

锌窑渣中有价金属综合回收研究现状及展望*

李硕¹, 邵延海¹, 何浩¹, 张谦¹, 吴海祥¹, 杨森², 常军³, 蒋丰祥³

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093; 3. 马钢(集团)控股有限公司, 安徽 马鞍山 243003)

摘 要: 锌窑渣一般富含铜、银、铁、铅、锌、金、钨等多种有价金属, 是一种极具回收价值的二次资源。着重介绍了锌窑渣的资源现状以及处理工艺研究现状, 并指出了制约锌窑渣综合回收利用的关键所在。同时, 作者认为选冶联合工艺是今后锌窑渣处理的主要研究方向, 并提出了对综合回收锌窑渣中有价金属的展望。

关键词: 锌窑渣; 综合回收; 选冶联合; 二次资源

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)01-0138-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.025

Current Status and Prospects of Comprehensive Recovery of Valuable Metals in Zinc Kiln Slag

LI Shuo¹, SHAO Yanhai¹, HE Hao¹, ZHANG Qian¹, WU Haixiang¹, YANG Sen², CHANG Jun³, JIANG Fengxiang³

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Magang (Group) Holding Company Ltd, Ma'anshan 243003, China)

Abstract: Zinc kiln slag, as a secondary resource with great recovery value, is rich in various valuable metals such as copper, silver, iron, zinc, gold, and indium. This paper reviews the current status of zinc kiln slag resources and treatment technology, and points out the key to restricting the comprehensive recycling of zinc kiln slag. At the same time, the authors hold the opinion that the dressing-metallurgy combination method is the main research direction for the treatment of zinc kiln slag, and the prospect of comprehensive recovery of valuable metals in zinc kiln slag is proposed.

Key words: zinc kiln slag; comprehensive recovery; dressing-metallurgy combination method; secondary resource

前言

随着国家工业技术的不断进步, 我国已成为有色金属的生产和消费大国, 在消耗大量矿产资源和能源的同时也产生了大量的固体废弃物。这些废弃物不仅要占用大量的土地资源, 还会对环境造成破坏, 浪费社会资源。近年来, 资源的匮乏已成为限制我国有色金属工业发展的要素之一, 矿产资源的综合利用也已成为重点研究方向之一, 因此这些固体

废弃物也是一种宝贵的二次资源, 从节约资源、发展经济和保护环境等各方面考虑, 回收和再利用这些固体废弃物已显得尤为迫切。

锌窑渣是在向湿法炼锌的浸出渣中先配加约45%~55%的焦炭, 再采用威尔兹回转窑法在回转窑内经1100~1300℃高温还原, 将锌、铅等金属挥发之后水淬而成的残余物^[1,2]。由于配加的焦炭在回转窑内未能充分燃烧, 仍有部分焦炭残留在锌窑渣中, 同时窑渣中还富集了部分未挥发出来的锌、铅,

* 收稿日期: 2018-10-12

作者简介: 李硕(1992-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事资源综合利用方向的研究, E-mail: 805247344@qq.com。

通信作者: 邵延海(1978-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向资源综合利用, E-mail: csusyh@126.com。

以及浸出渣中所含的金、银、铜、镓、锗、铟等稀贵金属^[3-6]。因此,锌窑渣是一种综合回收价值极高的二次资源。

1 锌窑渣资源概况

锌窑渣属于炼锌工业中的冶炼废渣,其矿相组分复杂,金属矿物稠密浸染,且无定向分布,有用金属如铜、银、铁等呈固溶体及网状结构的细粒嵌布,单体解离度低,选矿方法难以实现其有用金属的有效分离。在上世纪90年代,锌窑渣主要用于铺设路面、作水泥填料、充填或回填采矿形成的采空区等^[7]。近年来,随着工业的飞速发展,全球每年锌金属的产量在1 300~1 400万t,约有80%~85%采用的湿法炼锌,使用湿法炼锌时按1t锌金属产生0.8t窑渣计算,全球每年新增的锌窑渣约为830~950万t。

目前全国大部分锌窑渣因未得到妥善、合理的使用而被堆放在各地的冶炼厂内,随着国家对环保重视程度的不断加深,这种处理方式不仅占用了大量的土地资源,而且窑渣中的Pb、Zn等重金属易随着雨水迁移或渗透到地下,对环境造成不良的影响^[8]。以云南某锌冶炼公司为例,其锌挥发系统每年产生约6.5万t锌窑渣,前些年由于堆存等问题被迫以极低的价钱出售给水泥厂作为水泥配料,导致约有605t铜、1 500t锌、1.6t银和1.8万t铁等有价金属因未得到有效回收而损失。湖南某公司旗下的炼锌系统每年挥发窑产出的窑渣达5.5万t,过去一直作为弃渣外销,既污染了环境,又浪费了大量的Fe、Cu、Pb、Zn、Ag、Au等多种有价金属和大量未燃烧完全的碳^[9,10]。

在当前资源匮乏日益严重的环境下,开展对锌窑渣中的碳及有价金属的综合回收利用技术,不仅能缓解当前资源匮乏的现状,还能获得较好的经济效益,更重要的是能减轻企业对环保的压力,实现节能减排,做到绿色发展和可持续发展。

2 工艺研究现状

2.1 选矿工艺

选矿工艺是指利用锌窑渣中各金属元素的赋存矿物物理化学性质的差异,采用传统的选矿方法(浮选、磁选和重选等)将各有用金属分离出来的方法,选矿工艺适合回收锌窑渣中的碳、铁、铜、银等大量元素,且无污染性气体产生,所得废弃物易于统一

堆放。

武易平^[11]采用“一次粗选浮碳——粗两扫三精选铜、银”的浮选流程,,综合回收某锌窑渣中的C、Ag、Cu、Fe等有价元素,在最佳闭路浮选条件下,获得的碳精矿中含碳70.2%、碳回收率为88.26%,银铜精矿中含银1 458 g/t,含铜5.24%,含铁36.47%,银的回收率为73.72%,铜的回收率为71.71%,铁的回收率为42.24%。刘霞^[12]在处理湖南某高碳锌窑渣时先采用优先浮碳,浮碳尾矿经再磨后使用一粗一扫两精浮银的浮选流程。闭路试验得到碳精矿和银精矿两种产品,碳和银的回收率分别达到了86.20%和71.38%。欧也裴^[13]采用“一粗两扫优先浮碳——粗两扫一精浮银”的浮选流程综合回收了锌窑渣中的C、Ag、Au、Cu、Zn、Pb等有价元素。这几种方法虽取得了良好的选矿指标,但银在碳精矿中的品位和回收率较高,仍具有一定的回收再利用价值,而且银矿物在尾矿中的损失也较大。

蒋丰祥^[14]在处理国内某锌厂的锌窑渣时,先采用“一粗一精一扫”的浮选流程将铜银选出,所得的铜银混合精矿中铜、银的品位和回收率分别为6.00%、1 111.3 g/t和73.84%、76.41%,再采用磁选法回收浮选尾矿中的铁矿物,得到铁的品位和回收率为82.61%和63.91%的铁精矿。但铁精矿中S、As的含量超标,难以脱除。

董方等^[6]采用“一段预先浮碳——粗两扫两精选铜银——粗一精磁选铁”的选矿工艺流程,对云南某高碳锌窑渣进行了试验研究。在最优选别条件下所得的碳精矿中碳的品位达到78.55%、回收率为92.6%,铜精矿中铜的品位为8.13%、回收率为78.61%,银的品位为1 890 g/t、回收率为82.67%,铁精矿中铁品位为66.02%、回收率达76.33%。该工艺较好的实现了锌窑渣中碳、铜、银、铁的综合回收,并提出将富集了大部分硅酸盐矿物的尾矿作为水泥配料的建议,但锌窑渣中的锌、铅等金属未得到回收,大部分都赋存到了尾矿中,将含重金属铅的尾矿作为水泥配料,可能会带来二次污染。

陈鸽翔等^[9]采用先磁选后浮选的方法处理锌窑渣,所得铁精矿和碳银精矿经处理后,分别返回到粗铜系统和铅系统进行循环再利用。该工艺虽提高了企业的经济效益,但也存在水煤渣选矿指标不稳定和选矿废水处理困难等难题。

马娇^[15]在详细研究了陕西某锌窑渣的结晶特性后,制定了“预除炭——阶段碎磨——阶段选铁”的干

法磁选工艺流程,其自主发明的 CG2 型干法永磁辊式磁选机成功解决了物料分散困难、分选效率低、处理量小等选别技术难题。使用该设备不仅获得 TFe 品位为 62%、回收率为 75% 的铁精矿,还回收了 61.9% 的焦炭,减少了 43% 的固体废弃物的排放。该方法虽能有效地回收锌窑渣中的铁和部分焦炭,但窑渣中锌、铜、银等有价值金属未得到回收,造成了有价值金属的浪费。

彭金辉等^[16]发明了一种硫化—浮选联合处理锌窑渣的方法,该方法是在磨过的窑渣中加入适当的硫,混匀后经微波加热,再采用磨矿浮选工艺,最终得到铜铅混合精矿、锌精矿和铁精矿。该技术的创新点在于采用低温微波硫化可以减少单质硫挥发对环境的污染,硫在微波的作用下使锌窑渣矿物表面的活性得到提高,使得硫化后的矿物较原来的氧化矿易于浮选分离。该发明采用低温硫化和浮选工艺相结合的方式,改变了矿物表面的活性和降低了能耗,具有浮选性能好和节能等优势。

由于锌窑渣中残余的铁质(Ag、Zn、Cu 等有价值金属大部分赋存在铁质中)和碳质在磁性与密度存在很明显差异。株洲冶炼集团^[8]则利用该差异,使用水力冲洗先分离出部分焦炭,再采用先破碎再磁选的方法进行铁渣与焦粉的分离,然后采用球磨磁选法生产铁粉,最后采用重选法对非磁性产品进行选碳。有研究^[17]采用磁选法分离富含 Fe、Ag 的磁性铁质和富含碳的非磁性碳质,所得磁性铁银精矿和非磁性碳泥分别用于铅冶金和制砖生产。这两种磁选工艺虽都已应用于工业生产,但存在有价值金属损失大、回收元素单一且品位低等缺点。

综上所述,利用传统的单一选矿工艺处理锌窑渣大多采用的浮选和磁选的方法,浮选法主要用于碳、铜、银的回收,对于铁的回收则主要采用磁选的方法。此外,在采用浮选法时,由于锌窑渣中含有大量残余焦炭,焦炭具有很好的可浮性和吸附性,必须考虑先采用浮选脱除,以防止焦炭对铜银的选别带来不利影响。

2.2 火法工艺

熔融氯化挥发法、鼓风炉熔炼法、旋涡炉强化熔炼法、熔池熔炼法、浸没熔炼法、高温熔炼法和还原硫化熔炼法是目前采用火法工艺处理锌窑渣的几种主要方法。火法工艺不仅能回收锌窑渣中的铁、铜、铅、锌、银等大量金属,还能回收选矿工艺无法回收的镓、锗、铟、镉等稀贵金属。

刘志宏^[18]采用熔融氯化挥发法处理凡口窑渣时,研究了不同氯化剂种类及加入量、气体及加入量和挥发时间对有价值金属挥发率的影响。在最适条件下,锗、铅、铜、锌的挥发率分别达到了 91.78%、96.79%~97.36%、82.71%、67.73%~79.79%,虽然尾矿中还含有 100 g/t 左右的银,但银的挥发率也达到了 87%~88.24%。该方法是一种回收锌窑渣中锗、铅、铜、银的良好方法,但在该研究中锌的挥发率较低,若能对该方法进行进一步改进,以提高锌、银和铜的挥发率,则可降低这些金属在尾矿中的损失。

吕萍等^[19]发明了一种使用鼓风炉熔炼处理锌窑渣的新方法,窑渣经鼓风炉熔炼后得到含金银冰铜、氧化锌烟尘和水淬渣,铜、金、银等有价值元素主要富集在作为后续炼铜原料的冰铜中,采用常规的炼铜流程即可回收;铅、锌主要富集在氧化锌烟尘中,可采用布袋回收并作为炼铅、锌的原料;水淬渣中富集了绝大部分的铁、硅、钙等元素,可直接作为水泥原料。该工艺炉料中铜、银、金的回收率和铅、锌的挥发率都达到 96% 以上,实现了锌冶炼体系的冶金废渣的变废为宝目的。同时,该工艺还具备流程短、设备简单实用、对环境友好等优点,是一种综合回收锌窑渣中有价值元素的一种好方法。

刘国鼎^[20]在处理株洲冶炼厂的锌窑渣时,使用旋涡炉在 1 300~1 400 ℃、140~160 m/s 的高温高速下,采用旋涡炉强化熔炼法将锌窑渣中的 Cu、Pb、Zn、Ag、In、Ge 等有价值金属分别富集到氧化锌烟尘和冰铜中加以回收。窑渣中所剩余的焦炭可在旋涡炉中充当还原剂和燃料,可减少熔炼过程中燃料的消耗,但该工艺也存在着火法工艺能耗大的通病。

熔池熔炼法是在苏联发展起来的^[21],它是将炉料直接加入鼓风翻腾的熔池中迅速完成气、液、固三相之间的主要反应的一种熔炼方法,该方法技术成熟具有原料适应性强、燃料消耗低、烟气含硫浓度高、投资低等特点。周洪武等^[22]在采用该法处理株洲冶炼厂的窑渣时加入了银的捕收剂来强化银的捕收,使窑渣中银、铅的回收率超过了 90%,而铜、锌的回收率也达到了 80% 以上。但该方法的缺点是稀散金属的挥发率较低,同时随着反熔次数的增加,铜的回收率虽基本没变化而银的回收率却在降低,还存在后续处理和二氧化硫污染等问题。

株洲冶炼厂为综合回收锌窑渣和锌浸渣的有价值金属,与北京有色金属研究总院、澳大利亚澳冶公司

联合开发了浸没熔炼法^[23]。研究者使用此方法在坩埚中经过多次试验后,获得了渣相、烟尘相、金属相(冰铜)三相产物。锌窑渣的试验结果表明:银在烟尘和冰铜中的总回收率为71.6%~95.28%,铅、锌、镉、锗的挥发率分别达到了78.8%~90.83%、52.1%~91.57%、63.63%~83.8%、70%,其中镉的回收率达到了80%(按渣计),约有80%的砷富集在烟尘中,而绝大部分的镓留在了渣相中。但该工艺也存在以下问题:一是经济效益还需经过半工业试验证实;二是窑渣中硫、砷会对环境造成一定的污染,其治理问题需进行进一步研究;三是高回收价值的镓在渣中的损失很大,应考虑采用氯化挥发的方案提高镓的挥发率。

魏昶等^[24]采用高温熔炼的原理发明了一种从锌窑渣中回收有价元素的新方法,物料使用该方法经熔炼后可得到金属相、烟尘相和渣相。铜、铁富集在金属相中,可通过分层回收得到金属铁和金属铜;铅、锌则主要富集在烟尘相中,通过回收含铅锌的烟尘可实现铅、锌的回收;富集了硅、钙等元素的渣相中可做为良好的水泥材料。小型试验结果显示,金属相中铜、铁的回收率分别达到88.5%~92.5%和98.5%~99.5%,烟尘中铅、锌的回收率达到89%~91%和90%~92%。该方法原料适应性强、还原剂用量少、工艺流程简单,不仅实现了锌窑渣中的有价元素铜、铁、铅、锌的高效分离与预富集,也对熔炼尾渣提出了较为合理的处理方案,但该方法所需熔炼温度较高,能耗较大,其次窑渣中具有高回收价值的银及其他稀贵金属因未得到有效回收而损失。

凡口金狮冶金化工厂的锌窑渣含有大量的镓、锗、银、锌以及约15%的残留碳属于高镓、锗锌窑渣,具有较高的利用价值^[25]。针对该凡口窑渣的特性,张登凯^[26]在对比了熔融氯化挥发法和还原硫化熔炼法的优劣之后,制定了“还原硫化熔炼金属化冰铜—冰铜选矿—尾矿返回熔炼流程”的提取镓锗铁合金粉的冶炼方案。试验结果显示,绝大部分的镓、锗和银进入冰铜,而绝大部分的锌则挥发进入烟尘中,通过回收烟尘可实现锌的回收。金属化的冰铜通过磁选法可将91%的镓和96.5%的锗富集在合金粉中,原渣中85%以上的Cu、Ag、Pb进入了非磁性产品中。合金中镓、锗的回收率可达87%和95%。该方法的特点在于采用了还原硫化法和利用金属铁的磁性来捕收分散金属,通过控制硫化剂的用量,将熔炼的最高温度从1600℃降到了1250~

1300℃,使熔炼时的能耗明显降低,缓解了产物排除困难和炉内衬板腐蚀强等问题。

利用火法工艺处理锌窑渣的研究较多,该工艺可以很好的再利用锌窑渣中残余的焦炭,能同时实现对锌窑渣中的大量金属元素和部分的稀贵金属元素的回收,火法工艺普遍具有原料适应性强、回收元素种类多等优点。但由于火法工艺是利用各金属元素的熔沸点不同,在较高的熔炼温度下实现对不同金属元素的分离与富集,因此该工艺的能耗太大,对设备的要求也较高,且在使用火法工艺时大多会有烟尘相及有害气体产生,若处理不当很容易污染环境。此外,稀散金属的挥发率较低,损失较大。

2.3 湿法工艺

酸浸是化学选矿中常见的浸出方法,它是用硫酸、盐酸、硝酸等无机酸的水溶液作浸出剂的矿物浸出工艺。迄今为止,在采用酸浸工艺处理锌窑渣研究中所使用的浸出剂主要为硫酸和盐酸。

云南某铅锌冶炼厂的高硅炼锌渣中富含锗、铜、铅、锌,袁华玮^[27]以硫酸为酸浸工艺的浸出剂使渣中的锗和铜得到高效低耗的回收。该试验结果表明,在最优浸出条件下,锗和铜的浸出率分别达到了87.9%和89.88%。该方法虽回收了原渣中大部分的锗和铜,但具有回收价值的铅却未得到有效回收。

何仕超^[28]针对锌窑渣磁选铁精矿的化学及物相组成特性,提出了一种基于盐酸浸出和氯化亚铁喷雾热解技术的综合处理新工艺,并指出在浸出过程中SiO₂的部分溶解会阻碍其他元素的浸出。王红军^[29-31]在该研究的基础上通过热力学计算和机理分析,研究了炼锌窑渣铁精矿盐酸浸出过程中硅的行为。研究结果表明,硅和有价金属的浸出率会随着浸出温度和盐酸浓度增加而逐渐增加,而浸出体系中的硅的析出会降低窑渣铁精矿中有价组分的浸出率。他还在该研究的基础上进行了磁选铁精矿的盐酸浸出机理研究,提出并研究了“盐酸浸出—铁粉置换—硫化沉淀—喷雾热解”综合利用窑渣铁精矿的新工艺。在最优浸出条件下,Ag、Pb、Cu、Fe、As和Zn的浸出率分别为99.91%、99.25%、95.12%、90.15%、7.58%和58.15%,浸出渣则返回到焙烧系统;向置换后液加入适当的硫化亚铁可实现其的深度净化,铅锌的脱除率可达96%以上。该研究将浸出过程可分为硅酸铁溶解和硅酸聚合两个阶段,实现了湿法冶炼锌窑炉渣的铁精矿中Ag、Pb、Cu、Fe的高效回收,锌的浸出率虽不高却可

以通过再焙烧回收。但由于 As 的浸出率很低,浸出渣返回焙烧系统时 As 会大量富集,后续需考虑采用其他方法脱 As。

张珑^[32]在使用细菌浸出锌冶炼废渣时,研究了中等嗜热菌在浸出体系中的生长条件和利用该细菌从锌冶炼废渣回收 As、Cu、Zn、Pb 的工艺条件。该研究发现,在生物浸出中菌种、接种量、pH、废渣浓度、酵母膏浓度是影响 As、Cu、Zn、Pb 浸出率的主要因素。同时该研究发现微生物与废渣发生了一系列生物化学反应,促进了废渣中有价金属的溶出。有文献^[33]对生物浸出体系和空白体系的循环伏安曲线和塔菲尔曲线特性进行了研究,也证明了生物浸出体系中细菌能促进锌冶炼废渣中有价金属的溶出。该方法虽很好地回收了锌冶炼废渣中的 As、Cu、Zn,但 Pb 的浸出率较低,浸出渣中铅的危害仍较大。

针对该问题,蒋凯琦^[34]再将该生物浸渣通过 EDTA - Na₂ 浸出连续提取工艺,在最适浸出条件下 Pb 的浸出率达到了 67.9%。该连续浸出工艺的最终浸出渣中 As、Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 的酸溶态含量均在 1% 以下,残渣态含量均在 82.8% 以上,实现了安全无毒的浸出标准。由此可见,锌冶炼废渣在经过生物浸出和 EDTA - Na₂ 连续浸出不仅可以实现部分有价金属的回收,还可使其浸出毒性得到彻底的清除。

湿法浸出工艺可以更高效地回收选矿和火法工艺无法或难以回收的金属,是一种从锌窑渣中回收稀贵金属的良好方法,但浸出工艺的需要消耗大量的酸,对设备的抗腐蚀性提出了更高的要求,同时浸出废渣废液的无害化处理也需要大量资金的投入,生产投资成本较高。

2.4 联合工艺

利用联合工艺处理锌窑渣主要是把传统选矿方法与冶金方法结合起来,通过选冶联合的方式从锌窑渣中回收有价元素,该工艺具有有价金属损失少、综合回收性强、原料适应性强等优点。

陈龙^[35]采用“脱碳浮选—铜浮选—铜精矿浸出”的联合工艺流程回收云南某高碳锌窑渣的 Cu、Ag,最终获得了 Cu、Ag 品位分别为 11.83% 和 2 616.00 g/t, Cu、Ag 对原矿回收率分别为 72.03% 和 75.06% 的铜精矿。

陈国兰^[36]在对锌窑渣磁选铁精矿进行处理时,采用了“水蒸气—空气两段焙烧脱砷硫、硫酸预

浸—酸性硫脲浸银”的新工艺,该工艺使铁精矿中硫和砷的总脱除率分别达到 85.56% 和 93.56%,铁精矿 TFe 品位在 62% 以上,硫和砷的含量仅为 0.47% 和 0.065%,银的浸出率达到 85.23%。该工艺中砷的脱除率比现行工艺提高 30%,砷硫以硫化砷形式被脱除,减轻了对环境的污染。此外,王立丽^[37]采用浮选脱碳—脱炭尾矿氰化浸银的联合工艺流程回收锌窑渣中的碳和银,所得碳精矿中碳品位和回收率为 64.35% 和 95.07%,窑渣中银的浸出率达 86.39%。

2.5 其他研究

随着人们对锌窑渣综合回收利用课题研究的不断深入,有研究者对锌窑渣的其他有关性质也做了相应的研究。卢安贤等^[7]利用宽视域金相显微镜和紫外—可见光谱仪对锌窑渣进行研究后发现,锌窑渣经加工后可作为平板玻璃工业中的着色剂和澄清剂;牛皓等^[38]在微波场中使用微波谐振腔微扰法研究了对锌窑渣在不同配碳量下的吸波特性;李永祥等^[39]通过 Matlab 软件构建了一种在锌窑渣、水解渣共同熔炼时,用于预测冰铜、烟尘和水淬渣成分的 BP 神经网络训练模型;杨建军^[40]等则通过测试锌窑渣的热失重曲线,研究了锌窑渣在不同温度下的受热行为特性;戴兴征等^[2]研究了锌窑渣在氧化脱硫过程中, Cu、Zn、Fe 在不同温度范围内的氧化行为和反应机制。

3 结语

近年来,随着人们对环保和资源再利用重视程度的不断加深,锌窑渣作为一种极具价值的二次资源,已逐渐成为部分科研工作者的研究重点之一,回收其中的有价元素不仅可以降低环境的污染,实现资源的再利用,还可以推动国家的科研能力的进步,提高企业的环保能力和创新精神,同时还能带来一定的经济效益。从现有的研究可以看出,人们对于锌窑渣的研究取得了一定的成果,通过各种选冶工艺锌窑渣中的碳、锌、铜、铅、铁等主要元素,以及银、锗、镓、铟等稀有元素,虽得到了综合回收利用,但也存在着一定的问题:

(1) 渣中各金属元素赋存状态复杂,难以实现目的组分的单体解离,综合回收利用困难。

目前,人们对锌窑渣这种富含铁、铜、银、锌等元素的冶金渣在工艺矿物学方面的研究较少,这些元素在渣中的载体矿物的结晶过程不同于天然矿物。

以云南某锌挥发窑产生的水淬渣为例,这些元素在炼锌流程中经过酸浸、高温焙烧等连续工艺流程之后,再冷却重结晶,赋存在新的物相中,且嵌布粒度较细,同种元素有多种赋存相,各物相共生、连生关系紧密,绝大部分被铁相层层包裹,给破碎和磨矿带来极大的困难,很难有效地实现目的组分的单体解离,故难以采用选矿的方法实现有价元素的综合回收。而通过火法或湿法冶金的方法也存在能耗及投资成本高、部分有价金属损失大、污染环境等问题。

(2) 工艺流程设计单一,系统回收性差。

锌窑渣现有的处理工艺大多是单一的选矿或冶金工艺,选冶联合工艺较少,使得资源不能被全面的综合回收。单一选矿工艺虽能在一定程度上降低能耗及成本,却只能回收碳、铜、银、铁等大量元素,且铜、铁、银的高效分离与富集仍较难实现,而镓、锗、铟、金稀贵金属却只能用能耗及成本较高的冶金工艺进行回收。选矿工艺与冶金工艺都有各自的优缺点,但都很难实现有价元素的高效回收。

因此,系统地了解清楚锌窑渣的矿物学特性,对其所含的有价金属元素针对性地采用有效的回收方式,是实现锌窑渣综合回收利用的先决条件。为了高效地实现锌窑渣中有价元素的综合利用,应当本着“回收系统化、三废零排放”的原则,在优化现有工艺的基础上,将具有环境友好、节能减排优势的选矿工艺与具备有效回收稀贵金属、降低尾矿毒害的冶金工艺相结合,加强选冶联合回收工艺研究,以实现资源节约和环境友好的目的。

参考文献:

- [1] 李静,牛皓,彭金辉,等. 锌窑渣综合回收利用研究现状及展望[J]. 矿产综合利用,2008(6):44-48.
- [2] 戴兴征,曾鹏,任锐,等. 锌窑渣氧化气固相反应过程分析[J]. 四川冶金,2011,33(4):36-39.
- [3] 陈荣驾. 炼锌窑渣的综合利用[J]. 环境工程,1985(2):26-29,47.
- [4] 王辉. 湿法炼锌工业挥发窑渣资源化综合循环利用[J]. 中国有色冶金,2007(6):46-50.
- [5] 冯忠伟,陆爱民. 锌挥发窑渣综合回收煤、银、铁工艺研究与实践[J]. 资源再生,2009(9):56-57.
- [6] 董方,高利坤,陈龙,等. 锌窑渣中碳铜银铁综合回收试验研究[J]. 黄金,2016,37(6):53-57.
- [7] 卢安贤,黎文献,谢佑卿,等. 锌挥发窑渣在玻璃工业中的应用[J]. 中国有色金属学报,1994(3):48-51.
- [8] 王辉. 锌挥发窑渣物理分选回收工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2007(1):31-35.
- [9] 陈鸽翔. 锌窑渣处理工艺实践[J]. 科技创新导报,2010(23):56.
- [10] 李永祥,戴兴征,曾鹏,等. 锌窑渣产业化中铜的回收和走向的分析[C]//全国“十二五”铅锌冶金技术发展论坛暨驰宏公司六十周年大庆学术交流论文集. 曲靖:出版社不详,2010:250-256.
- [11] 易武平. 从锌窑渣中综合回收 C、Ag、Cu、Fe 等有价元素的研究[D]. 沈阳:东北大学,2010.
- [12] 刘霞. 某锌窑渣回收银、碳选矿试验研究[J]. 湖南有色金属,2015,31(1):16-19,50.
- [13] 欧也斐. 锌冶炼窑渣综合回收试验研究[J]. 矿冶,2014,23(6):59-62.
- [14] 蒋丰祥. 锌窑渣中有价矿物资源物理分选工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
- [15] 马娇. 锌挥发窑渣干法磁选的应用研究[D]. 焦作:河南理工大学,2010.
- [16] 彭金辉,黄孟阳,李静,等. 一种硫化-浮选联合处理锌窑渣的方法:CN101125311[P]. 2008-02-20.
- [17] 冯忠伟,陆爱民. 锌挥发窑渣综合回收煤、银、铁工艺研究与实践[J]. 资源再生,2009(9):56-57.
- [18] 刘志宏,文剑,李玉虎,等. 熔融氯化挥发工艺处理凡口窑渣综合回收有价金属的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2005(3):14-15,19.
- [19] 牛皓,张放,戴兴征,等. 一种用鼓风机同时熔炼水解渣、硫铁矿和锌窑渣的方法:CN101812594A[P]. 2010-08-25.
- [20] 刘国鼎. 旋涡炉处理炼锌窑渣和浸出渣的可行性探讨[J]. 湖南冶金,1983(5):27-30.
- [21] 傅作健. 湿法炼锌挥发窑渣处理方法的讨论[J]. 有色金属(冶炼部分),1988(1):41-46.
- [22] 周洪武,徐子平. 熔池熔炼法从锌窑渣中回收银[J]. 有色金属(冶炼部分),1991(6):18-20,23.
- [23] 陈炳炎. 简述我厂锌挥发窑渣的浸没熔炼技术处理[J]. 株冶科技,1993(4):60-66.
- [24] 魏昶,黄孟阳,彭金辉,等. 一种从锌窑渣中回收有价元素的方法:CN101126133[P]. 2008-02-20.
- [25] 李昌福. 凡口窑渣冶炼工艺试验研究[J]. 矿冶,2002,11(3):56-59,62.
- [26] 张登凯. 锌挥发窑渣综合利用研究[D]. 长沙:中南大学,2004.
- [27] 袁华玮,刘全军,张治国. 云南某炼锌渣中锗铟的硫酸浸出[J]. 金属矿山,2016(7):189-192.
- [28] 何仕超. 湿法炼锌窑渣铁精矿综合利用研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
- [29] 王红军,刘志宏,张文海,等. 炼锌窑渣铁精矿 HCl 浸出过程中硅的行为研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),2016,47(12):3982-3988.
- [30] 王红军,张文海,刘志宏,等. 窑渣铁精矿综合利用新工艺[J]. 中国有色金属学报,2016,26(3):673-680.
- [31] WANG Hongjun, LIU Zhiyong, LIU Zhihong, et al. Leaching of iron concentrate separated from kiln slag in zinc hydrometallurgy with hydrochloric acid and its mechanism[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2017, 27(4):901-907.
- [32] 张珑. 中等嗜热菌群浸提锌冶炼渣的基本特性及其浸出条件研究[D]. 长沙:中南大学,2011.

- [38] Anon. Raw material for silicate phosphate fertilizer and method for production thereof; WO03037824[P]. 2003-05-08.
- [39] Anon. Raw material for silicate fertilizer and method for production thereof; WO03037825[P]. 2003-05-08.
- [40] Takahashi Ttsuto, Kato makoto, Matsubara Kenji, et al. Slow-release potassium fertilizer; JP11060359[P]. 1999-03-02.
- [41] Kawashima takeshi, Watanabe Keiji. Production of slowly available potash fertilizer; JP2000226283[P]. 2000-08-15.
- [42] Kawashima takeshi, Watanabe Keiji, Isoo Norio, et al. Production of citric soluble potash fertilizer; JP2000226284[P]. 2000-08-15.
- [43] 任玉森,张宏伟,顾德仁,等. 钢渣在农业领域的应用研究(一)[J]. 宝钢技术,2005(3):61-63.
- [44] 范立瑛,王志. 高岭土对脱硫石膏-钢渣复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2010,29(4):784-788.
- [45] 邵建华. 综合利用废弃资源联产超细氧化铁和中微量元素复合肥;CN1386709[P]. 2002-12-25.
- [46] 王岐山,马同生,黄胜海,等. 多效硅肥及生产工艺;CN1112536[P]. 1995-11-29.
- [47] 李荣田. 一种复混肥及其制备方法;CN1229070A[P]. 1999-09-22.
- [48] Taniguchi hidemi, Maekawa Takaharu, Inazu asamu. High silica fertilizer; JP2000264768[P]. 2000-09-26.
- [49] 薛向欣,张悦,杨合,等. 用含钛高炉渣制备固态钛钙硫酸铁氮硅复合肥料的方法;CN101125772[P]. 2008-02-20.
- [50] 东北大学. 用水淬含钛高炉渣制备固态钙镁钛铁硫氮硅复合肥的方法;CN200810011305.7[P]. 2008-05-08.
- [51] 廖宗文,刘辉,毛小云,等. 一种富硅矿物硅肥的理化综合促释制备方法;CN102757274A[P]. 2012-10-31.
- [52] 薛向欣,张悦,杨合,等. 用含钛高炉渣制钾氮硫镁钛铁硅叶面肥和钙硫硅肥的方法;CN101429068A[P]. 2009-05-13.
- [53] Hirano takahiro, Yaegashi Kiso, Sawada Tsutomu, et al. Method of producing iron-and-steel slag fertilizer; JP2008247665[P]. 2008-10-16.
- [54] Tano Shigeo, Fukudo hajime. Calcium silicate fertilizer composition; JP01226785[P]. 1989-09-11.
- [55] Higgins D. Soil stabilisation with ground granulated blastfurnace slag[J]. UK cementitious slag makers association, 2005, 27(5):801-809.
- [56] Tasong WA, Wild S, Tilley RJD. Mechanisms by which ground granulated blastfurnace slag prevents sulphate attack of lime-stabilised kaolinite[J]. Cement and concrete research, 1999, 29(7):975-982.
- [57] Haynes J R, Belyaeva ON, Kingston G. Evaluation of industrial wastes as sources of fertilizer silicon using chemical extractions and plant uptake[J]. J. plant nutr. soil sci. 2013, 176(2):238-248.
- [58] Sebastian Dennis, Rodrigues Hugh, Kinsey Charles, et al. A 5-day method for determination of soluble silicon concentrations in nonliquid fertilizer materials using a sodium carbonate-ammonium nitrate extractant followed by visible spectroscopy with heteropoly blue analysis: single-laboratory validation[J]. Journal of aoac international, 2013, 96(2):251-259.

引用格式:刘洋,张春霞. 钢铁渣制备硅肥过程中硅的活化技术评述[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):144-149.

LIU Yang, ZHANG Chunxia. The review of activation techniques of silicon in iron and steel slag silicon fertilizer preparation process [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):144-149.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn

(上接第143页)

- [33] JIANG Kaiqi, GUO Zhaohui, XIAO Xiyan, et al. Effect of moderately thermophilic bacteria on metal extraction and electrochemical characteristics for zinc smelting slag in bioleaching system[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(12):3120-3125.
- [34] 蒋凯琦. 锌冶炼渣的生物浸出特性及残渣无害化研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- [35] 陈龙,高利坤,董方,等. 高含碳锌窑渣中Cu和Ag的综合回收[J]. 武汉工程大学学报,2016,38(4):329-332,342.
- [36] 陈国兰. 锌窑渣磁选铁精矿脱砷硫与提银新工艺[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.
- [37] 王立丽,李正要,林蜀勇,等. 某锌挥发窑渣银回收试验[J]. 现代矿业,2015,31(2):54-57.
- [38] 牛皓,彭金辉,魏昶,等. 微波场中不同配碳量锌窑渣吸波特性的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版),2007,39(6):96-101.
- [39] 李永祥,牛皓,黄孟阳,等. 基于BP网络锌窑渣、水解渣共同熔炼预测系统的研究[J]. 四川冶金,2010,32(6):28-34,42.
- [40] 杨建军,李永祥,任锐,等. 锌窑渣受热行为特性研究[J]. 有色金属工程,2011,1(5):45-47.

引用格式:李硕,邵延海,何浩,等. 锌窑渣中有价金属综合回收研究现状及展望[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):138-143,149.

LI Shuo, SHAO Yanhai, HE Hao, et al. Current status and prospects of comprehensive recovery of valuable metals in zinc kiln slag [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):138-143, 149.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn