

中和渣资源化利用研究进展

张艺婷^{1,2}, 尹少华^{1,2*}, 李浩宇^{1,2}, 朱 镕^{1,2}, 张利波^{1,2*}

¹昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明

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

Email: *yinsh@kust.edu.cn, *ZHANGlibo1977@126.com

收稿日期: 2020年5月31日; 录用日期: 2020年8月17日; 发布日期: 2020年8月24日

摘 要

中和渣通常含有锌、铜、镍、钴、锗等有价值元素, 是综合回收重要的二次资源。目前国内中和渣处理方法大致有三类: 1) 通过火法处理回收有价值元素; 2) 通过湿法处理回收有价值元素; 3) 替代水泥在建筑领域或作为辅料进行直接利用。本文总结归纳了以中和渣为研究对象, 针对不同有价值金属综合回收的工艺流程及过程参数等, 为冶金企业的工艺选择提供参考依据。

关键词

中和渣, 二次资源, 有价值元素, 资源化利用

Research Progress on Resource Utilization of Neutralization Slag

Yiting Zhang^{1,2}, Shaohua Yin^{1,2*}, Haoyu Li^{1,2}, Rong Zhu^{1,2}, Libo Zhang^{1,2*}

¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

Email: *yinsh@kust.edu.cn, *ZHANGlibo1977@126.com

Received: May 31st, 2020; accepted: Aug. 17th, 2020; published: Aug. 24th, 2020

Abstract

Neutralization slag usually contains some valuable elements, such as zinc, copper, nickel, cobalt and germanium, and it is an important secondary resource for comprehensive recovery. At present,

*通讯作者。

there are three kinds of methods for treating neutralization slag: 1) to recover valuable elements by fire treatment; 2) recovery of valuable elements through wet treatment; 3) in the field of construction instead of cement or as an auxiliary agent for direct use. This paper summarizes the process flow and process parameters of the comprehensive recovery of different valuable metals by taking neutralization slag as the research object, and provides reference for the process selection of metallurgical enterprises.

Keywords

Neutralization Slag, Secondary Resource, Valuable Elements, Resource Utilization

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

在有色冶金企业水处理工序一般采用石灰进行水处理,酸碱中和反应后产出外观呈黄色的半固态渣,其主要成分为硫酸钙[1],通常含有铜、铅、锌、钴、镍等有价值元素,以及砷、铬、镉、汞等有毒有害元素[2]。铜、镉、锌、铬、铅、砷等元素一旦与水接触将部分被浸出,将形成有毒液体,造成土壤、地下水的严重污染,威胁环境安全和人类身体健康,因此中和渣属于危险废物[3][4]。

目前国内大多数工厂采用堆存法处置中和渣,但面临成本高、用地紧张等棘手问题[5],若转运至第三方有资质的专业公司进行处置,需缴纳巨额的处置费。因此,临时堆存难解燃眉之急,转移处理不是根本之策,只有将中和渣资源化利用、变废为宝才是科学的发展方向[6]。

本文总结归纳了目前国内对中和渣资源化利用的各项工艺流程及过程参数等,为冶金企业的工艺选择提供参考依据。

2. 中和渣的资源化利用

目前国外对中和渣的处理研究较少,较多国家是采用堆存或填埋的方法[7]。但这种方法不适合长期储存,并且有害物质会渗入环境,因此也有国外研究者采用固化/稳定化的方法来处理中和渣,降低中和渣的溶解度、流动性和组分的毒性,经过研究发现在中和渣中加入适量的火山灰,可使含有大量重金属和砷的中和渣固化稳定[8]。

目前国内中和渣资源化利用的方法大致有以下三种:1)通过氧化焙烧、还原焙烧、真空焙烧等火法处理,回收其中的有价值金属;2)通过酸浸、碱浸等湿法处理回收其中的有价值金属;3)替代水泥在建筑领域或作为辅剂进行直接利用。

2.1. 中和渣的火法处理

中和渣的火法处理是通过焙烧等工艺,将其中的有价值元素还原成金属单质或转变为金属氧化物[9]。扬州宁达公司对含锆中和渣首先利用熔炼炉余热锅炉产生的蒸汽对含锆中和渣进行干燥处理,以此降低后续焙烧过程的能耗,并提高生产效率。干燥后的中和渣采用锆挥发氧化炉进行处置,在高温状态下锆挥发进入烟气,烟气经重力沉降、布袋收尘得到含锆烟尘,有价值元素锆的综合回收率大于85% [10]。

张军等[11]采用微波还原法处置中和渣,首先研究了中和渣在微波场中吸波性能,结果显示中和渣具有良好的吸波性。随着焙烧温度的升高,铅锌还原挥发至烟气中,随温度下降冷却后进行布袋收尘获得

氧化锌烟尘。在微波功率1 kW、焙烧温度1000℃条件下,微渣中锌挥发率为90.27%,铅挥发率高达98.63%,获得的氧化锌烟尘中锌铅含量分别为49.06%和8.54%,获得了较好的技术经济指标。

侯马北铜公司在奥斯麦特炉熔炼过程中添加中和渣,替代部分石灰石进行造渣,减少了石灰石的用量[12]。此外,在中和渣参与造渣过程中其中的铜被还原回收,硫进入烟气参与后续的硫酸生产,且从根本上消除了砷、铅等有害元素对环境的污染。

中和渣的火法处理普遍存在能耗高、环保压力大等问题,需要在设备选型和工艺设计等环节进行严格筛选和管控。

2.2. 中和渣的湿法处理

中和渣的湿法处理一般是通过酸浸碱浸等湿法处理回收其中的有价金属,也可回收其中的重金属有害物[13]。不同金属生产过程产生的中和渣成分存在较大差异,处置方法存在明显不同,因此下文将分类介绍。

1) 回收砷

铜冶炼厂产出的中和渣中通常含有砷,暴露在空气中长期堆积易被雨水溶出对环境造成严重的危害,因此须加以回收[14]。

蒋中国[15]在常温(20℃~25℃)下,首先用过量的浓度为300 g/L的硫酸溶液浸出中和渣,液固分离后获得浸出渣和一次浸出液,浸出渣水洗后检测发现砷浸出率接近99%,一次浸出液与过量的中和渣反应生成含砷高、含酸低的二次浸出液。二次浸出液在常温下用FeS沉淀砷,砷的沉淀率可达98.6%,获得为黄色的As₂S₃,达到分离中和渣中砷的目的。

2) 回收碲

王俐[16]针对铜、碲、铋等含量较高的中和渣进行了综合利用技术开发,首先采用硫酸对中和渣进行两次酸洗,二级浸出液返回一级浸出过程循环使用。一次浸出液采用铜粉还原碲后,采用将其碳酸钠中和,获得碱式碳酸铜。洗酸渣采用盐酸进行浸出,加入亚硫酸钠还原得到粗碲粉,还原液经碱石灰中和使pH值达到2.5~3后经过滤洗涤得到粗氢氧化铋。经上述流程处置,碲、铜和铋的回收率可分别达到92.8%、95.5%和97.2%,该工艺具有设备简单,操作条件温和等特点。

郑雅杰等[17]采用硫酸浸出二氧化硫还原方法从中和渣中制取单质碲。研究表明:采用硫酸浸出中和渣,当反应温度为30℃,反应时间为0.5 h,硫酸浓度为53.9 g/L,硫酸用量为理论用量的1.5倍时,碲浸出率为99.99%;采用亚硫酸钠还原酸浸液中碲时,碲(IV)发生水解生成二氧化碲;采用二氧化硫还原酸浸液中碲时,当反应温度为75℃,反应时间为2 h,盐酸浓度为3.2 mol/L,二氧化硫流量为0.4 L/min时,碲回收率达到99.84%。

3) 回收镍、钴、锌

王玮玮等[18]将红土镍矿冶炼中和渣与硫酸溶液进行反应,利用元素之间浸出反应热力学和动力学的差异,将镍、钴、铜、锌与杂质元素初步分离,得到含有目标元素的浸出液;利用各金属元素硫化物和氢氧化物沉淀溶解度常数的不同,将浸出液和碱金属硫化物、碱金属硫氢化物、硫化氢、碱金属氧化物及碱金属氢氧化物等一种或多种沉淀剂混合并进行沉淀反应,以将镍、钴、铜及锌转化为硫化物沉淀和/或氢氧化物沉淀进行回收,并对相关的技术进行了专利申报。

4) 回收锆

普世坤等[19]研究了提取氯化石灰中和渣中的锆的工艺,采用热水洗涤除钙、稀盐酸浸出锆除钙,洗涤浸出后的渣用两段逆流碱浸出锆。酸浸出液与一次碱浸出液混合并调节pH为2~2.5,用栲胶沉淀锆,焙烧沉淀渣得到锆精矿。采用此工艺从氯化石灰中和渣到锆精矿,锆的回收率可以达到90%以上。

5) 回收银

余秋雁等[20]发明了一种从碱中和含银废液产出的中和渣中回收银、铜的方法, 工艺步骤为: 1) 采用硫酸浸出后进行液固分离获得浸出液和净化渣; 2) 向浸出液中加入净化剂进行一次净化; 3) 浸出液采用石灰浆二次净化; 4) 将二次净化浸出液浓缩结晶, 产出一级品五水硫酸铜晶体; 5) 将净化渣用氨浸-水合肼回收银, 实现 Cu 和 Ag 的综合回收。

6) 回收铟

刘伟[21]针对铟反萃液中和渣中铟含量高同时杂质元素砷含量也高的特点, 提出了采用两次碱浸分离铟和砷的新工艺。一段碱浸出的反应条件为: 液固比 4:1, 温度 80℃, 反应时间 1 h, 浸出终点 pH 为 11 左右; 二段碱浸出的反应条件为: 液固比 4:1, 温度 80℃, 反应时间 2 h, 加片碱调节终点碱度为 30 g/L 左右。通过两次碱浸后中和渣中 In: 22.06%, As: 0.64%, 砷的脱除率在 96% 以上。相比原有工艺, 铟回收率从 40% 提高至 90% 以上, 反萃液中和渣中铟含量从 7.011% 提升至 20.06%, 砷含量从原有的 9.40% 降低至 0.64%。

上述工艺显示, 湿法处置中和渣可实现有价元素的综合回收, 效果良好。与火法处理中和渣的工艺相比, 湿法处置的设备投资要小的多, 但是湿法处置工艺存在流程长、废水量大等缺点, 因此在湿法工艺设计过程中应加以重视和优化。

2.3. 中和渣的直接利用

当有价元素含量不高, 没有很大的利用价值的中和渣, 通常经过简单处理后制成建筑材料、代替建筑用的辅助添加剂等。

有研究证明中和渣直接烘干研磨成粉末可以替代部分水泥制备胶结材和混凝土及砖块等建筑材料。

戴慧敏[22]通过多组实验得出最优试验条件: 生石灰用量在 12%、电石渣用量为 15%~25%, 中和渣用量在 3%~5%, 水灰比在 0.54~0.56 时制备的高性能建筑胶凝材料具有最高的强度且质量较好并且复合行业标准。

李伟光等[23]以某铅锌冶炼废水中和渣资源化综合利用制备免烧免蒸砖, 研究出最佳实验配方为: 中和渣 31.43%, 水泥 14.29%, 水渣微粉 31.43%, 粉煤灰 13.33%, 石屑 9.5%, 最佳水灰比 0.14, 成型压力 20 MPa, 最终制备的免烧免蒸砖 28d 抗压强度为 27.7 MPa, 吸水率为 11.5%, 软化系数为 0.89, 抗冻指标为 F25, 可达到《非烧结垃圾尾矿砖》(JC422-2007) 的标准要求。

董高峰等[24]通过实验证明了以锌冶炼厂产出的中和渣为原料, 经过干燥, 粉磨至 200 目, 可替代部分水泥制备胶结材和混凝土。研究发现: 中和渣粉替代质量分数 30% 水泥配制的胶结材能够满足普通水泥的强度要求; 当中和渣掺量质量分数小于或等于 20% 时, 配制的混凝土能够达到 C30 混凝土强度要求。该工艺降低了水泥的用量, 经济效益良好。

李帅等[25]以轧钢厂中和渣为原料, 采用水热法制备半水硫酸钙晶须, 查明最佳制备条件为: 料浆质量分数为 5%, 反应温度为 120℃, 反应时间为 20 min, 硫酸镁质量分数低于 4%。该工艺可实现中和渣的深加工, 为轧钢厂酸性废水的综合治理提供了新思路。

将中和渣作为辅剂进行使用的方法虽然简单高效, 但是对中和渣的要求较高, 特别是重金属含量要求严格。

通过对比中和渣的三种处理方法, 可以看出含有的有价元素能在高温中挥发的中和渣适合火法处理, 含有的有价元素易浸出后提取的中和渣适合湿法处理, 含有有价元素低的中和渣适合直接利用。

3. 结论与展望

大部分有色冶炼企业产出的中和渣中重金属铅、锌等都会超标,且含有砷、汞等有毒有害元素,因此是常见的危险废物。同时,铅、锌是重要的有色金属,用途广泛,在我国工业领域发挥着不可替代的作用,加之当今资源匮乏,因此中和渣是潜在的二次资源,对其进行资源化利用不仅可以解决冶炼企业堆存场地紧张、填埋处置费用高等问题,还具有一定的经济效益。

上述文献资料显示,未来通过湿法处置将中和渣中的铅、锌、铜、锗等有价元素,以及砷、氟等有害元素进行提取,将净化后的中和渣替代水泥等实现再利用是提高其经济价值的有效途径。

基金项目

云南省“万人计划”青年拔尖人才项目(YNWR-QNBJ-2018-112)。

参考文献

- [1] 廖天鹏. 铜冶炼污泥资源化利用基础研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [2] 周振联. 石灰-铁盐法除砷中和渣的处置[J]. 硫酸工业, 2003(1): 48-49.
- [3] 严铮. 废酸中和副产物石膏替代天然石膏在水泥中的应用[J]. 自然科学(文摘版), 2016(1): 204-205.
- [4] 李方鸿. 硫酸废渣中有害重金属的浸出毒性研究及综合利用建议[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.
- [5] 冉洲, 刘文礼, 潘永泰, 刘文昌, 高自然, 赵英霄. 温度对煤矸石动态淋溶特性的影响[J]. 煤炭学报, 2019, 44(4): 1239-1246.
- [6] 荆巨峰. 中和渣在澳斯麦特熔炼炉回收利用的生产实践[J]. 山西冶金, 2015, 38(6): 57-59.
- [7] Dohnáková, B., Drochytka, R. and Hodul, J. (2018) New Possibilities of Neutralisation Sludge Solidification Technology. *Journal of Cleaner Production*, **204**, 1097-1107. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.095>
- [8] Ivšić-Bajčeta, D., Kambervić, Ž., Korać, M. and Gavrilovski, M. (2013) A Solidification/Stabilization Process for Wastewater Treatment Sludge from a Primary Copper Smelter. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **78**, 725-739. <https://doi.org/10.2298/JSC120716125I>
- [9] 李卫清, 金述宝. 浅谈火法工艺回收再生金属的节能减排[J]. 中国科技博览, 2009(21): 135-136.
- [10] 李庆九. 浅谈氯化蒸馏法产生含锗中和渣进行综合利用的必要性[J]. 内蒙古科技与经济, 2016(8): 100-101.
- [11] 张军, 谢容生, 冯辉. 微波还原焙烧中和渣制备氧化锌烟尘的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2019(7): 25-29.
- [12] 武战强. 澳斯麦特炉处理中和渣的生产试验[J]. 铜业工程, 2018, 149(1): 83-86.
- [13] 李维平, 南君芳, 张克荣, 薛建森, 冯圣君, 冯杰, 杨林丰. 有色冶炼废酸废水减量化和资源化处理的研究[J]. 硫酸工业, 2019(7): 11-16.
- [14] 朱继民. 铜镍砷渣综合利用的研究[J]. 湖南有色金属, 1989(2): 34-38.
- [15] 蒋中国. 从铜中和渣中回收砷的试验研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(1): 41-43.
- [16] 王俐. 高铜高砷高碲中和渣综合利用新技术研究[J]. 矿产综合利用, 2011(3): 33-36.
- [17] 郑雅杰, 乐红春, 孙召明. 铜阳极泥处理过程中中和渣中碲的提取与制备[J]. 中国有色金属学报, 2012(8): 2360-2365.
- [18] 王玮玮, 唐建文, 刘国, 等. 红土镍矿冶炼中和渣中镍元素、钴元素、铜元素及锌元素的回收方法[P]. 201710911218.6, 2017.
- [19] 普世坤, 董汝昆, 许悦. 湿法回收氯化石灰中和渣中的锗[J]. 材料研究与应用, 2009(2): 74-77.
- [20] 余秋雁, 丁旭, 裴启飞, 等. 一种从碱中和含银废液产出的中和渣中回收银、铜的方法[P]. 201410548899.0, 2014.
- [21] 刘伟. 铜反萃液中和渣回收铜的工艺改进实践[J]. 四川冶金, 2019, 41(3): 23-28.
- [22] 戴慧敏. 污酸中和渣制备高性能建筑胶凝材料的研究[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(2): 48-51.
- [23] 李伟光, 杨航, 李崇智, 申士富, 叶力佳, 骆有发. 铅锌冶炼废水中和渣制备免蒸免烧砖试验研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(2): 141-146.

- [24] 董高峰, 杨腾蛟, 孔金换. 锌冶炼污酸中和渣高效处理与研究[J]. 硫酸工业, 2019, 294(3): 48-50.
- [25] 李帅, 何廷树, 王宇斌, 等. 以中和渣为原料制备半水硫酸钙晶须实验研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(9): 62-64.