

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.03.006

有色冶金废渣处理处置技术及发展趋势

杨晓松,陈国强,邵立南,孙超

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:我国有色冶金废渣年产生量大、综合回收率相对较低、安全处置存在较大环境隐患。首先分类阐述了国内外有色冶金废渣的综合利用技术(湿法浸出、选冶法、火法冶金、微生物浸出和生产建材)、风险防控技术(源头削减与生态恢复、稳定化、固定化)和安全处置技术,随后对上述主要技术的原理、特点、适用范围和优缺点等进行了详细总结分析。最后,对有色冶金废渣综合利用与安全处置技术的发展趋势进行展望。

关键词:有色冶金;废渣;综合利用;风险防控;安全处置

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)03-0031-05

Disposal Technology and Development Trend of Nonferrous Metallurgical Waste Slag

YANG Xiao-song, CHEN Guo-qiang, SHAO Li-nan, SUN Chao

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Nonferrous metallurgical waste slag in China has the characteristics of large annual production, relatively low comprehensive recovery rate and great environmental risks in safe disposal. Comprehensive utilization technologies (hydrometallurgical leaching, metallurgical dressing, pyrometallurgy, bioleaching and building materials production), risk prevention and control technologies (source reduction and ecological restoration, stabilization and immobilization), and safe disposal technologies of nonferrous metallurgical waste slag at home and abroad were elaborated. Principles, characteristics, application scope, advantages and disadvantages of the above technologies were summarized in detail. Based on that, development trend of comprehensive utilization and safety disposal technologies of nonferrous metallurgical waste slag was put forward.

Key words: nonferrous metallurgy; waste slag; comprehensive utilization; risk prevention and control; safe disposal

根据中国统计年鉴^[1],2017年,全国一般工业固体废物产生量331 592万t,综合利用量181 187万t,处置量79 789万t,贮存量78 397万t。全国危险废物产生量6 936.9万t,综合利用量4 043.42万t,处置量2 551.56万t,贮存量870.87万t。

据全国固体废物管理信息系统统计,2018年十大重点行业的危险废物产生量共约4 897万t,占当

年危险废物产生量的69%。其中产生量较大的行业是炼焦、常用有色金属冶炼、贵金属采选等,常用有色金属冶炼业产生量772万t,占当年危险废物产生量的15.76%。有色金属冶炼废渣是冶炼提取铜、铅、锌、锑、锡、汞等金属后排放的固体废物。按生产工艺可分为:有色金属矿物在火法冶炼中形成的熔融渣、在湿法冶炼中产生的浸出渣、冶炼过程中

收稿日期:2020-12-14

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0210500,2018YFC0406405)

作者简介:杨晓松(1965-),男,黑龙江齐齐哈尔人,博士,正高级工程师;通信作者:陈国强(1987-),男,山东青州人,硕士,高级工程师

排出的烟尘和水处理污泥等。产生数量与原矿的成分和加入的溶剂量有关,按质量计为金属产量的3~5倍,按体积计为金属的8~10倍。

2018年全国持证单位共利用处置危险废物2 640万 t。其中利用1 911万 t,占72%,处置729万 t,占28%。从利用和处置方式看,采用再循环/再利用金属和金属化合物的方式利用危废量794万 t,占总利用量的41.5%。采用焚烧处置181万 t,占处置总量的28.8%;填埋处置157万 t,占处置总量的25.8%;物理化学方式处置124万 t,占处置总量的19.7%;水泥窑共处置101万 t,占处置总量的16.2%。

经过多年的发展,我国有色冶金废渣综合回收和安全处置技术取得一定进步,但仍存在着政策法规及标准建设滞后、废渣综合利用工艺技术装备水平较低、关键技术亟待研发和推广、产业集中度低、资源综合利用水平低、在关键技术研发方面研发投入不足、无法实现对废渣的规模化和集约化利用等问题。

1 有色冶金废渣处理处置主要技术

目前,有色冶金废渣处理处置遵循减量化、资源化和无害化的原则,按照处理技术和废渣最终去向,作者将其分为综合利用、风险防控和安全处置三类技术。有色冶金废渣的利用和处置思路如图1所示。首先对废渣进行详细物相成分分析,弄清废渣性质,根据预期目标和处理处置要求,研究选择合适的处理处置技术,并进行多方案评估筛选,对实施效果进行评估。

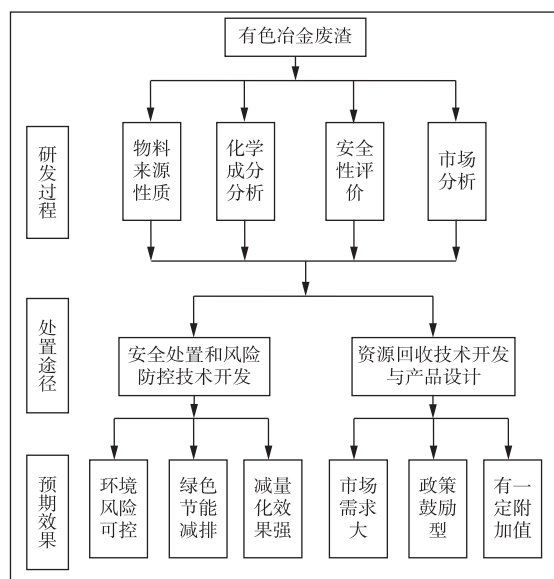


图1 有色冶金废渣利用处置技术路线

Fig. 1 Sketch diagram for utilization and disposal of nonferrous metallurgical waste slag

2 废渣综合利用技术

2.1 湿法浸出有价金属回收技术

常用湿法回收工艺^[2]主要有酸法和碱法两种。一般湿法浸出回收技术包括浸出、净化和金属沉积三个过程^[3]。

酸浸法是固体废物浸出应用最广泛的方法,对Cu、Zn、Ni等金属的浸出效果比较好,Fe和Cr等金属杂质的选择性较差^[4]。浸出剂主要是硫酸和盐酸,其中硫酸是目前最有效的浸出剂。

碱法常用的浸出剂是氨水或氨盐^[4]。氨浸法对Cu、Zn和Ni等的浸出率较低,但对Cr和Fe等具有较高选择性^[5]。

湿法浸出技术适用于冶炼渣、冶炼烟尘、电镀污泥等有色金属含量高的废渣。浸出液通常采用离子交换、分步沉淀、萃取等方法分离回收。

2.2 选冶法综合回收技术

将冶金渣破碎磨细后,根据渣的物化性质,分别采用浮选、重选、磁选等方法从冶金渣中回收有价金属,实现渣的综合回收利用^[2]。

2.2.1 浮选法回收有价金属

浮选法是利用渣中各种矿物原料颗粒表面对水的润湿性(疏水性或亲水性)的差异进行选别^[6],是一种用途最广泛的方法,废渣中有价金属以精矿形式分离出来。

浮选法有价金属回收技术适用于重金属废渣中有价矿物的含量达到相关金属矿物一般矿山边界工业品位,或重金属废渣中有价矿物与不可利用组分的亲疏水性存在显著差异^[7]。

2.2.2 重选法回收有价金属

重选法是利用矿物与脉石间较大的密度差来实现重金属废渣中有价金属的回收,特别适合处理粗粒(>25 mm)、中粒(25~2 mm)和细粒(2~0.1 mm)矿石,但对<0.1 mm的微细矿泥效率不高。根据作用原理的不同,重选法可以分为水力或风力分级、重介质选矿、溜槽选矿、跳汰选矿、摇床选矿^[8]。

重选法适合含有金、铂、钨、锡、锑、钽、钡等金属的废渣。

2.2.3 磁选法回收有价金属

利用渣中矿物颗粒磁性的不同,在不均匀磁场中进行选别。通常弱磁性矿物(赤铁矿、菱铁矿、钛铁矿、黑钨矿等)适合用强磁场磁选机进行选别,强磁性矿物(磁铁矿和磁黄铁矿等)一般采用弱磁场磁选机进行选别。磁选法适用于重金属废渣中有价矿

物的含量达到相关金属矿物一般矿山的边界工业品味,或者重金属废渣中有价矿物与不可利用组分的磁性等存在显著差异。

2.3 火法冶金综合回收技术

火法冶金主要用于有色金属造钨熔炼、钢铁冶炼和熔盐电解以及铁合金生产等。典型工艺过程有矿石准备、冶炼、精炼三个步骤。其主要反应是还原氧化反应。单独采用火法冶金容易产生环境污染,因此常采用火法冶炼技术与湿法技术相结合回收冶金废渣中的有价金属。

由于火法冶金过程需要消耗大量能源,运行成本相对较高,该技术适用于有价金属含量较高的重金属废渣。渣中所要提取的金属与杂质能够在高温下能通过挥发、造渣等方式分离。

火法冶金过程会产生含重金属烟粉尘,应综合考虑经济成本问题,避免产生二次污染。

2.4 微生物浸出有价金属综合回收技术

利用微生物自身的氧化和还原特性,氧化或还原资源中的有用成分,以水溶液中离子态或沉淀的形式与原物质分离^[9]。郭朝晖等^[10]采用微生物浸出法处理铅锌冶炼废渣,在废渣浓度5%、pH=1.5、温度65℃的优化条件下生物浸出4d,锌、铜、镓和铟的浸出率分别达到93.5%、95.5%、80.2%和85%,铅和银主要以硫酸铅、黄钾铁矾类物质或硫化银形式富集在渣中。

2.5 生产建材综合利用技术

利用渣中SiO₂、CaCO₃等矿物,制取玻璃、硅酸盐水泥、砖、陶粒等建筑材料^[11]。

含铁高的重金属废渣可作为矿化剂辅料生产水泥,代替水泥配方中的铁粉(用量<5%)。含硅、铝重金属废渣可作为生产免烧砖和耐火材料的辅料^[12-15]。

水淬渣等二氧化硅、碳酸钙、氧化铁含量较高的废渣可用于生产建材。但是需关注重金属废渣中有毒有害物质的含量,避免二次污染。

3 风险防控技术

3.1 废渣堆场污染源削减与生态恢复技术

重金属废渣堆场污染主要以堆场为中心,通过地表径流和渗滤液向下游及周边扩散,造成下游水体和土壤受到污染,且随距离的加大,水体或土壤中重金属的含量逐渐降低,其含量和形态分布特征受其废弃物堆场中释放率的影响。图2是废渣源头削减与生态恢复技术路线,采用的主要工程措施为密闭覆盖与生态恢复。

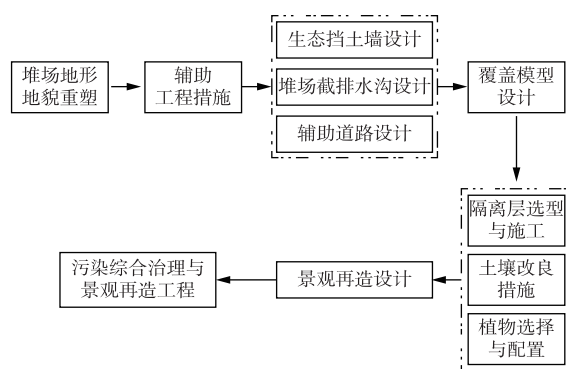


图2 废渣源头削减与生态恢复技术流程

Fig. 2 Technical procedures for waste slag source reduction and ecological restoration

某金属矿废石场采用“岩土植生基材防侵蚀—高效吸收特征重金属耐性植物生态修复—坡面生态防排渗”三位一体耦合的集成技术治理。通过建设截排水设施进行生态防排渗,废石堆场改良后构建复合隔离层以隔绝堆渣与水接触,结合生态治理辅助工程,实现岩土植生基材防侵蚀和植物修复的目的,从而有效阻止废石场渗滤液及重金属的溶出,减少重金属污染排放负荷,源通过头削减防控废石场对环境的污染。

3.2 废渣稳定化技术

稳定化是指从污染物的有效性出发,通过形态转化,将废渣转化为不易溶解、迁移能力或毒性更小的形式来实现无害化,以降低其对生态系统的危害风险。例如,镁系稳定化晶格封装技术是以镁系列为主要原料,添加多种天然无机矿物调和而成稳定剂。遇水发生离子交换、吸附反应,将重金属等污染物固化到层状结晶中,形成坚固的金属错体结晶。把重金属废渣与稳定剂、水混合在一起,能够固定废渣和排水中溶出的有害物质,抑制它们溶出、扩散,其含量减低到环境基准值以下,处理后产物作为可再生资源使用。

通过利用镁系稳定剂对冶炼渣转稳定化,降低其环境风险。该技术能快速控制污染物,可以进行原位修复。具有对多重金属污染(Cd、Pb、As等)协同稳定、处理费用低、工艺过程简单、养护周期短等优点。

3.3 废渣固定化技术

固定化技术是将污染物囊封入惰性基材中,或在污染物外面加上低渗透性材料,通过减少污染物暴露的淋滤面积达到限制污染物迁移的目的。固化过程有的是将有害废物通过化学转变或引入某种稳定的晶格中的过程;有的是将有害废物用惰性材料加以包容的过程;有的兼有上述两种过程。固化技

术按固化剂可以分为沥青固化、水泥固化、玻璃固化、塑料固化、石灰固化等。

许多物质会干扰水泥固化过程。例如,锰、锡、铜、氯离子等可溶性盐类会延长水泥的凝固时间,降低固化体的物理强度。此外,有机物、淤泥、黏土等杂质也会延缓凝固时间。这些因素会影响固化后重金属离子浸出等问题,提高了对废渣处置场建设和运行的要求,造成成本增加。

某铅锌冶炼废水处理污泥采用固化稳定化技术处理,铅冶炼废水处理污泥含砷约2%,锌冶炼废水处理污泥含砷约0.027%,当铅锌混合污泥的混合比例为1.5:1,KY-ZW稳定化剂成分为5%组分Z、0.5%组分W,稳定化剂与污泥投加比例1.5:1,搅拌时间30 min,放置时间10 d的条件下,As的浸出浓度为0.79 mg/L,稳定化率达到90%以上。

4 安全填埋处置技术

填埋法是广泛采用的处置方法。填埋场地尽量利用人工开发过的废矿坑,因为这些废矿坑被废物充填后,可以恢复地貌,有利生态平衡。

填埋场要防止填埋废物的溶出液、滤液及雨水径流对土壤、水体的污染。对于含有有机成分,回填地段还应能排放有机废物厌氧分解产生的气体。要从区域总体的角度,规划废渣安全处置项目。废渣贮存场和填埋场的选址,以及防渗要求要满足相关填埋污染控制标准要求。还要注重暴雨季节施工的二次污染问题。

5 发展趋势及建议

1)贯彻国家产业发展政策,加快产业结构调整,促进产业结构优化升级,合理布局,集约发展。

2)技术创新,提高技术和装备水平。进行跨行业的联合创新研发,大力构建产学研深度合作的长效机制。

3)制定和完善有色冶金废渣综合利用行业产业政策和标准体系。进一步加强和规范重金属废渣综合利用和安全处置全过程管理和污染防控。

4)把握技术发展趋势,实现绿色高端发展。把握国内外冶金废渣治理向技术水平高、操作过程自动化和综合利用的发展趋势,实现从低端加工转向高端制造和服务转变,打造产品绿色产业链,由单纯金属生产向高端合金和高附加值材料延伸。

5)因地制宜选取综合利用和安全处置工艺技术,将资源利用和污染防治统一考虑,力求工艺环保

一体化,实现三效统一,协调持续发展。

参考文献

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
National Bureau of Statistics of China. China Statistical Yearbook 2019 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2019.
- [2] 杨晓松, 胡建龙, 邵立南. 重金属废渣综合利用技术现状及发展趋势[C]//第十届环境与发展论坛论文集, 北京, 2014.
YANG X S, HU J L, SHAO L N. Current situation and development trend of comprehensive utilization technology of heavy metal waste residue [C]// Proceedings of the 10th Environment and Development Forum, Beijing, 2014.
- [3] 梁艳辉, 魏昶, 蒋鹏飞, 等. 从硬锌渣中提取锌铜的工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2009, 29(5): 54-58.
LIANG Y H, WEI C, JIANG P F, et al. Study on technology of extracting zinc and indium from the hard-zinc slag[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2009, 29(5): 54-58.
- [4] 孙小刚. 电镀废水污泥中有价金属回收工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
SUN X G. Research on recovery technology of valuable metals from sludge of electroplating wastewater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012.
- [5] 黎林根. 湿锌法净化钴渣中金属回收[J]. 科技创新导报, 2009(36): 99-100.
LI L G. Purification of metal recovery in cobalt slag by wet zinc method[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2009(36): 99-100.
- [6] 徐立中. 羟基丙二酸的相转移催化合成及其浮选应用研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2011.
XU L Z. Study on phase transfer catalysis synthesis and flotation application of hydrocarbon malonic acid[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2011.
- [7] 王珩. 从炼铜厂炉渣中回收铜铁的研究[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(2): 83-88.
WANG H. Recovery of copper and iron in the converter slag from a copper smelter[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2003, 13(2): 83-88.
- [8] 郑贺. CO 喷吹还原铜转炉渣及其动力学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
ZHENG H. Study on the kinetics of CO-injection reduction copper converter slag [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.

- [9] 杨显万,沈庆峰,郭玉霞. 微生物湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社,2003.
YANG X W, SHEN Q F, GUO Y X. Microbial Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2003.
- [10] 郭朝晖,程义,邱冠周,等. Pb/Zn 冶炼废渣中有价金属生物浸出条件优化[J]. 中国有色金属学报,2008,18(5):923-928.
GUO C H, CHENG Y, QIU G Z, et al. Optimization on bioleaching of valuable metals from Pb/Zn smelting slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008,18(5):923-928.
- [11] 梁忠友,廉荣. 利用冶金工业废渣制备建材玻璃[J]. 应用科技,1998(2):7-8.
LIANG Z Y, LIAN R. Building materials glass synthesized from metallurgical industry waste [J]. Applied Science and Technology,1998(2):7-8.
- [12] 何小芳,张义顺,廖建国. 利用锌渣配料生产硅酸盐水泥[J]. 西部探矿工程,2005,17(1):147-148.
HE X F, ZHANG Y S, LIAO J G. Production of portland cement with zinc slag ingredients[J]. West-China Exploration Engineering,2005,17(1):147-148.
- [13] 赵海晋,李辉. 镁渣代替部分石灰石生产熟料及水泥的实践[J]. 新世纪水泥导报,2007,13(6):9-12.
ZHAO H J, LI H. Experience of clinker and cement production using magnesia slag instead of partial limestone[J]. Cement Guide for New Epoch, 2007,13(6):9-12.
- [14] 陈茂红. 利用锡锑渣替代萤石生产硅酸盐水泥熟料[J]. 水泥,2002(5):10-11.
CHEN M H. Utilization of tin stibium slag in stead of fluorite to produce Portland cement clinker [J]. Cement,2002(5):10-11.
- [15] 周端倪. 冶炼铅渣在水泥工业中的应用[J]. 广西冶金,1992(2):46-50.
ZHOU D N. Application of lead smelting slag in cement industries[J]. Guangxi Metallurgy, 1992(2):46-50.

(上接第 21 页)

- [4] 许永,宋文涛. 氮氧化物(NO_x)治理技术研究[J]. 矿冶,2017,26(1):79-82.
XU Y, SONG W T. Study on the treatment technology of nitrogen oxides(NO_x)[J]. Mining and Metallurgy, 2017,26(1):79-82.
- [5] 王芳. 氮氧化物干法吸附治理技术研究[C]//2018 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷),合肥:中国环境科学学会,2018.
WANG F. Study on dry adsorption treatment technology of nitrogen oxides [C]//Proceedings of Science and Technology Annual Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences in 2018: Volume 2. Hefei: Chinese Society of Environmental Sciences, 2018.
- [6] 张虎,佟会玲,陈昌和. 燃煤烟气同时脱硫脱硝机理概述[J]. 环境科学与技术,2006,29(7):103-105.
ZHANG H, TONG H L, CHEN C H. Mechanism of simultaneous desulfurization and denitriton for flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(7):103-105.