

# 有色金属冶炼废渣有价金属湿法回收技术及现状

赵金艳<sup>1,2</sup>, 王金生<sup>1</sup>, 郑 骥<sup>2</sup>

(1. 北京师范大学 水科学研究院, 北京 100875; 2. 北京机电院高技术股份有限公司, 北京 100027)

**摘要:**随着有色冶炼行业的迅猛发展,导致了大量的有色冶炼废渣堆置,对土壤、地下水等生态环境造成污染和危害,严重威胁着人类健康。综合评述了湿法冶金技术回收有色金属冶炼废渣中有价金属的应用研究现状,湿法冶金包括金属浸出、净化和提取过程。其中浸出技术主要包括酸性浸出、碱性浸出和微生物浸出,但目前浸出技术仍停留在探索浸出条件,尚未出现高效、低耗和专属的浸出剂;净化过程包括溶剂萃取、离子交换、沉淀和还原等,净化过程的关键取决于高效、易得、成本低、损耗少的萃取剂和离子交换剂的研制成功 and 合理使用;电解法是工业上大规模提取和精炼金属的主要方法,该法可以直接制取纯净的金属;湿法冶金与其他方法联用技术是未来的发展方向。

**关键词:**湿法冶金;有色金属;冶炼废渣;有价金属;回收

**中图分类号:**TF111 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)04-0007-06

随着国民经济的快速发展,有色冶炼行业发展迅猛。我国有色冶炼技术主要以火法为主,在有色冶炼过程中产生了大量冶炼废渣。由于缺乏高效、经济、环境友好的有价金属回收技术,导致大量有色冶炼废渣堆置。这些堆置的有色冶炼废渣中含有大量 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 等具有高度迁移性的重金属和有毒元素,长期堆置不仅导致大量有价金属的流失,而且对土壤、地下水等生态环境造成潜在污染和危害<sup>[1]</sup>。

传统的有色冶炼废渣处理方法主要有填埋、堆置储存和做建筑材料、再选、焙烧和湿法浸提等技术。其中湿法工艺可回收复杂物料中的多种金属,具有回收率高、环境友好等优点,因此受到广泛的关注,特别是从低品位矿产资源中提取贵金属,能得到很高的回收率。常用的湿法回收工艺主要有酸法和碱法<sup>[2]</sup>。一般湿法冶金大致包括三个过程,即:浸出过程、净化过程、金属沉积过程<sup>[3]</sup>。

## 1 原料浸出

### 1.1 原料的工艺矿物学研究

由于冶炼废渣中重金属含量并不能直接反应其

潜在的环境效应,重金属的释放速度和环境活性取决于重金属的矿物组成、存在形态、包裹程度、蚀变结构和粒度大小等因素。因此冶炼废渣的工艺矿物学研究是地质、选矿、冶炼以及资源再利用技术的基础。工艺矿物学性质主要有:组成矿物的类别和含量、元素的赋存状态、矿物嵌布特征、流程产品的矿物单体解离度等。

郭朝晖等<sup>[4]</sup>通过扫描电镜和 X 射线衍射仪对某铅锌冶炼废渣进行矿物物相特征分析,结合 BCR 法连续提取废渣中重金属组分的赋存状态,阐明废渣中重金属在复杂环境体系中的环境化学行为、迁移能力等过程特征。唐爱东<sup>[5]</sup>研究了含钢矿渣显微岩相分析,经显微岩相分析,结合 ISP 及原子发射光谱分析确定了四种含钢矿渣样品中的钢含量及可能的赋存状态。结果表明,钢主要以类质同相形式存在与矿物的晶格中,在锌矿渣中因含量高达 0.55%,有较高的综合利用价值。朱方志<sup>[6]</sup>以云南某冶炼厂的冶炼废渣为研究对象,对样品进行了全量、浸出毒性和形态分析,开展了电动去除试验,为冶炼废渣的污染治理和综合利用提供了理论基础。

收稿日期:2011-11-02;改回日期:2011-12-19

基金项目:环保公益性行业科研基金重大项目(201009009)

作者简介:赵金艳(1976-),女,博士研究生,主要从事环境科学研究。

## 1.2 浸出过程

浸出过程是湿法冶金中最重要的单元过程。浸出过程是选择适当的溶剂,使矿石、精矿或冶炼中间产品的有价成分或有害杂质选择性溶解,使其转入溶液,达到有价成分与有害杂质或与脉石分离的目的。有色冶金废渣中通常都含有一系列的矿物组成,成分十分复杂,有价矿物常呈氧化物、硫化物、碳酸盐、硫酸盐、砷化物、磷酸盐等化合物存在。必须根据原料的特点选用适当的溶剂和浸出方法。工业上常用的浸出剂及其应用范围见表 1。

表 1 常用浸出剂及其应用

Table 1 Common leaching agent and its application

浸出剂	浸出矿物类型	适用范围
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	铜、镍、钴、锌的氧化物	处理含酸性脉石的矿石
HCl	黄铜矿	
NH <sub>3</sub>	铜、镍、钴的硫化物	处理含碱性脉石的矿石
Na <sub>2</sub> S	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、HgS 等	处理硫化锑、汞矿
NaCN	Au、Ag	处理金、银矿石
NaCl	PbSO <sub>4</sub> 、PbCl <sub>2</sub>	处理含铅半产品
高铁盐: Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 、FeCl <sub>3</sub>	硫化铜矿、黄铜矿	做氧化剂使用
细菌浸出	铜、钴等矿	
H <sub>2</sub> O	直接溶于水的硫酸盐、氯化物等	水溶性物料

浸出方法按浸出剂特点可分为水浸出、酸浸出、碱浸出、盐浸出、氯化浸出、氧化浸出、还原浸出、细菌浸出等;根据浸出原料一般分为金属浸出、氧化物浸出、硫化物浸出和其他盐类浸出;依浸出温度和压力条件可分为高温高压和常温常压浸出;在步骤上有一段、二段、三段浸出之分。浸出方式取决于原料的物理状态。如果是粗粒可进行渗滤浸出和堆浸。在大多数情况下原料是粉状,必须进行搅拌浸出。浸出可采用机械搅拌或空气搅拌<sup>[7]</sup>。

### 1.2.1 酸性浸出

张勇等<sup>[8]</sup>采用酸浸回收某厂炉渣中 Cu、Ni 和 Co 等。Cu、Ni 浸出率达 99% 以上,有很好的浸出效果。戴艳阳等<sup>[9]</sup>采用酸浸优化处理工艺从钨渣中回收铈、钼、钨,在 40℃ 条件下,分别用 HCl(15%) 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(30%) 处理钨渣,均得到了较好的浸出效果。魏昶等<sup>[10]</sup>采用加压酸浸法回收硫化铜精矿中的铜和锌,考察了精矿粒度、温度、总压力、添加剂(木质磺酸钠)、液固比、硫酸酸度、浸出时间等各种

因素对铜、锌浸出率的影响。王智友<sup>[11]</sup>研究炼铜烟尘湿法处理回收有价金属的新工艺,试验处理流程的主要环节包括中性浸出、酸性浸出、酸性浸出液脱锡、硫化物沉淀和沉淀转化。酸性浸出探索硫酸酸度、浸出温度、液固比和浸出时间对铜、锌浸出率的影响,结果表明在硫酸酸度为 1mol/L、浸出温度为 50℃、液固比为 5:1,浸出时间为 2h 的条件下铜、锌和锡的浸出率分别为 97.33%、79.36%、9.83%。梁艳辉等<sup>[12]</sup>对某炼锌厂产出的硬锌渣进行提取锌、铜等有价金属的技术和工艺条件的探索性试验研究。采用两端常压氧化酸浸的方法,将锌在 I 段浸出、铜在 II 段浸出。锌的浸出率大 95%,铜的浸出率可达 91.56%。

在理论研究方面,酸法浸出主要集中在浸出过程的热力学<sup>[13]</sup>、动力学<sup>[14]</sup>研究。浸出工艺主要有高压浸出、流态化浸出、管道浸出、活化浸出、细菌浸出等。理论上,凡能使有色金属废料中的有价组分溶解而达到分离的溶剂均可作为浸出剂。就目前研究来看,酸浸法是应用较多的有效方法。从浸出技术现状而言,研究仍停留在探索浸出条件,尚未出现高效、低耗和专属的浸出剂<sup>[3]</sup>。

### 1.2.2 碱性浸出

苛性钠、碳酸钠、氨水、硫化钠等是碱性浸出时常用的试剂。碱性试剂一般比酸性试剂反应能力弱,而浸出选择性比酸浸出高。浸出液中杂质少,对设备腐蚀小。杨新生等<sup>[15]</sup>采用碱性氨浸—置换沉铜—热分解沉锌工艺处理低品位铜锌中和渣,生产海绵铜和氧化锌,铜、锌的浸出率均大于 93%,总回收率大于 90%。赵由才等<sup>[16]</sup>系统研究了碱介质的铅、锌、锡、铬、锑、镓、钨、钼、硒与碲等金属的湿法冶金技术。开发了碱法生产金属锌粉的工艺及设备,在国内已有工程应用。房祥华<sup>[17]</sup>研究了湖北某地冶炼工业废渣中铜、锌的浸出及分离提纯工艺,分别对酸性浸出和氨性浸出两种方法进行研究比较,试验结果表明:酸性浸出的酸消耗量大,浸出液中杂质离子多,氨性浸出中的氨可以循环利用,同时浸出液中的杂质离子少,有利于铜和锌的进一步分离提纯,并且方便废渣中金和银的回收。

### 1.2.3 微生物浸出

细菌浸出机理是利用细菌自身的氧化或还原性使矿物中某些组分得到氧化或还原,进而以可溶或沉淀形式与原物质分离(细菌浸出的直接作用);或

者依靠细菌的代谢产物(有机酸、无机酸和三价铁离子)与矿物发生反应,使有用组分进入溶液(细菌浸出的间接作用)。细菌浸出过程中,起关键作用的是细菌。目前发现和使用的浸矿细菌见表2。

表2 浸矿细菌种类

Table 2 Types of leaching bacteria

种类	名称
中温菌	氧化亚铁硫杆菌
	氧化硫硫杆菌
	氧化亚铁微螺菌
中等嗜热菌	Thiobacillus Caldus
	嗜热氧化钩端罗菌
高温菌	Sulfobacillum Thermosulfidooxidans
	硫化叶菌
	氨基酸变性菌

这些浸矿细菌远远满足不了浸矿的要求,寻找和培养耐高温、低温,适应温度变化,浸矿速度快,易得到、易培养的细菌是细菌浸矿研究的关键<sup>[18]</sup>。

有色冶炼废渣成分复杂,但渣中通常含有大量铁和金属硫化物,为利用具有氧化低价硫、铁的嗜酸菌回收废渣中有价金属,实现废渣资源化和无害化提供了可能<sup>[19]</sup>。目前,利用微生物技术对有色冶炼废渣进行资源化和无害化的研究报道并不多。Gupta等<sup>[20]</sup>研究了氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans)处理经焙烧—浸出—电积工艺过程中产生的浸出渣,在pH值为1.2,温度为35℃,矿浆浓度为1%的条件下浸出30d,Zn的浸出率可高达27.5%,表明氧化亚铁硫杆菌能促进渣中Zn的浸出。利用高温下均有高生物活性和抗毒性的中温嗜热菌则可大大提高金属的浸出率,但不同温度、pH值、矿浆浓度和浸出时间等对其中金属的浸出率影响明显<sup>[19,21]</sup>。由于微生物对反应条件的要求比较苛刻,浸出率低、浸出时间长<sup>[22]</sup>,目前难以对渣中的有价金属进行综合回收,工程应用也很少。

## 2 净化过程

矿物在浸出过程中,欲提取的有价金属从原料中溶浸出来时,原料中有些杂质也伴随着进入溶液。为了便于沉积欲提取的有价主体金属,在沉积前必须将某些金属杂质除去,以获得合乎从其中提取有价成分要求的溶液。要使主体金属与杂质分离,一般有两种方法:一种是使主体金属首先从溶液中析出;另一种是让杂质析出后,主体金属留在溶液中。

工业上使用的净化方法包括有机溶剂萃取法、离子交换法、离子沉淀法和还原法等<sup>[7]</sup>。

### 2.1 溶剂萃取

溶剂萃取法主要利用金属离子在有机试剂中分配不同,同时水溶液与有机液形成两层液体相,再用稀释剂从有机相中将金属离子分离出来。萃取广泛用于从浸取液中提取金属和从浸出液中去除有害杂质。萃取剂提取金属的过程实质是属离子和萃取剂的质子交换。

溶剂萃取技术一般包括萃取与反萃取。在已有的200多种萃取剂中,得到工业规模应用的仅有几十种<sup>[23]</sup>。近年来,英国及澳大利亚等国家的科学家已研究合成了一类全新的双端配体作为金属盐溶剂萃取剂。该萃取剂可同时萃取金属阳离子和其相随的阴离子基团,因此,可充分的保护物料平衡<sup>[24]</sup>。曾冬铭等<sup>[25]</sup>采用低酸浸出—溶剂萃取法从含钒渣中回收钒,采用3级逆流萃取,钒的萃取率达98%以上,用30g/L草酸溶液2次洗脱负载有机相中的钒,脱除率99%。用2mol/LHCl溶液3级逆流反萃钒,钒的反萃率在99%以上。徐徽等<sup>[26]</sup>用溶剂萃取法从碱浸液中回收钼,试验结果表明,在最佳条件下,萃取率达到100%,反萃率为99.5%。溶剂萃取技术中的电泳萃取、磁场协助溶剂萃取、非平衡溶剂萃取等成为新的发展方向<sup>[27]</sup>。

溶剂萃取技术由于具有选择性高、分离效果好、易于实现大规模连续化生产的优点,已在有色金属湿法冶金中得到大规模应用。对于传统的溶剂萃取,还应该不断的筛选及合成高效价廉的萃取剂;完善现有萃取工艺,扩大应用范围;开拓新设备;深化萃取理论研究。与国外相比,我国的金属溶剂萃取在浸出理论、萃取剂的合成、工艺技术水平及生产规模上都有很大差距。

### 2.2 离子交换

离子交换树脂是离子交换工艺中的重要物质。其合成简便,不溶于一般的酸碱溶液及有机溶剂。由于其交换容量大、性能稳定、易再生可重复使用等特点,逐渐应用于金属回收中。与沉淀法、电解法、溶剂萃取法相比,离子交换树脂技术具有选择性好、操作方便和工艺流程设备简单等优点,所以在金属回收中应用越来越收到重视。随着新型树脂和改性树脂的研制,淋洗方法的改进,以及中间工厂试验取得的成功,离子交换树脂回收金属的技术将得到更

广泛的应用。目前离子交换树脂回收金属方面的研究有很多报道,阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、螯合树脂等不同种类的树脂均可用于回收金属。干树才等<sup>[28]</sup>对 DT-1016 型阴离子交换树脂吸附衡量 Au、Pt、Pd 的性能及条件进行了研究,发现在 0.025mol/L 的 HCl 介质中,树脂对 Au、Pt 和 Pd 的富集效果最佳,吸附率分别为 99.72%、99.60% 和 97.95%,且共存离子无显著影响。

### 2.3 沉淀法

沉淀法就是溶液中某种离子在沉淀剂的作用下,形成难溶化合物形态而沉淀的过程。为了达到主体有价金属和杂质分离的目的,工业生产中有两种不同的做法:一种是使杂质呈难溶化合物形态沉淀,而有价金属留在溶液中;二是相反的使有价金属呈难溶化合物沉淀,而杂质留在溶液中,这个过程为制备纯化合物的沉淀法。沉淀方法有水解沉淀法、硫化物沉淀法以及共沉淀法等。

沉淀法是最常用的净化提纯技术,也可用于获得氧化物、盐类或金属产品。黎林根<sup>[29]</sup>采用氧化沉钴方法回收酸浸后的炼锌高钴锌渣中的钴,试验采用 MgO 选择性分布沉淀,可以得到含钴约 40% 的钴渣和含铜约 36% 的铜渣,钴总计沉淀约 94%。

### 2.4 还原法

湿法冶金中的还原净化法是指利用还原剂将水溶液中的金属离子(或其络离子)由高价还原成低价或金属,从而实现除杂或提纯的过程。还原剂的种类繁多,目前比较常见的还原剂是单质金属和氢气。近年来,高压氢还原法得到较快发展,这是因为它可以直接适合于粉末冶金需要的金属粉末。

## 3 金属的制取

电解法是工业上大规模提取和精炼金属的主要方法之一。该法可以直接制取纯净的金属,是湿法冶金法的最后一道工序。D. S. Baik 等<sup>[30]</sup>用盐酸浸出电炉炉烟尘并用置换沉淀法年规划的溶液进行电解。阴极电流密度为 300 ~ 2000A/m<sup>2</sup>,能耗为 2.7 ~ 4.9kWh/kgZn,电流效率高,HCl 损失 < 2%。

## 4 联用技术

有色金属废料种类繁多,物理性状多变,化学组成差异很大。显然,用一种或一类技术处理难达到预期目的。为此,必须采用联用技术。图 1 为从废

料中回收 Pb、Sn 和 In 的流程<sup>[3]</sup>。

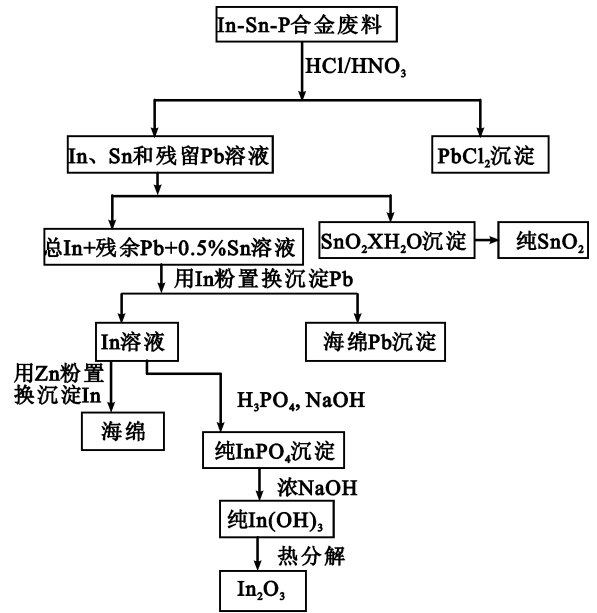


图 1 Pb-Sn-In 废合金丝回收 Pb、Sn 和 In 的流程

Fig. 1 Flowsheet of recovery of Pb, Sn and In from Pb-Sn-In waste alloy

## 5 结 论

1. 湿法冶金技术可回收有色冶炼废渣中的有价金属,具有回收率高、环境友好等优点,因此受到广泛的关注。

2. 理论上,凡能使有色金属废料中的有价组分溶解而达到分离的溶剂均可作为浸出剂。就目前研究来看,酸浸与碱浸法是应用较多的有效方法。从浸出技术现状而言,研究仍停留在探索浸出条件,尚未出现高效、低耗和专属的浸出剂。在净化过程的成败取决于高效、易得、成本低、损耗少的萃取剂和离子交换剂的研制成功和合理使用。因此研发优良的浸出剂、萃取剂和离子交换剂,是废有色金属回收利用技术发展的关键。

3. 有色金属废料种类繁多,物理性状多变,化学组成差异很大。显然,用一种或一类技术处理难达到预期目的,必须采用联用技术。可发展以湿法为主,联用其他方法的综合工艺流程。根据废料复杂情况,采用综合回收利用的工艺流程。要有多样化的产品,不强求制取纯金属。

## 参考文献:

[1] MANZ M, CASTRO L J. The environmental hazard caused

- by smelter slags from the STA. Maria De La PAZ mining district in Mexico [J]. *Environmental Pollution*, 1997, 98(1):7-13.
- [2] 郭翠香, 赵由才. 从含铅锌烟尘中综合回收铅和锌[J]. *化工环保*, 2008, 28(1):77-80.
- [3] 许孙曲, 许菱, 秦晓海. 非有色金属湿法回收利用技术评述[J]. *中国资源综合利用*, 2003, 7:7-10.
- [4] 郭朝晖, 程义, 柴立元, 等. 有色冶炼废渣的矿物学特征与环境活性[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2007, 38(6):1100-1105.
- [5] 唐爱东. 含铜矿渣显微岩相分析[J]. *矿产综合利用*, 2002(1):24-26.
- [6] 朱方志. 铅锌冶炼废渣重金属污染特性及电动去除技术研究[D]. 重庆大学硕士论文, 2010.
- [7] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社, 2004.
- [8] 张勇, 杨建. 酸浸法回收废炉渣中的铜, 镍, 钴[J]. *矿产综合利用*, 1996(5):45-47.
- [9] 戴艳阳, 钟晖, 钟海云. 酸浸法从钨渣中回收铋钨钨[J]. *桂林工学院学报*, 2008(2):193-195.
- [10] 魏昶, 梁艳辉, 李存兄, 等. 加压酸浸法回收硫化铜精矿中的铜和锌[C]. *全国冶金物理化学学术会议专辑(下册)*, 2008.
- [11] 王智友. 炼铜烟尘湿法处理回收有价金属的新工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2009.
- [12] 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(5):54-58.
- [13] 梁杰. 锗烟尘浸出过程热力学分析[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2004(2):69-72.
- [14] 刘大春. 从含铜镍复杂物料中提取金属铜锌工艺的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2008.
- [15] 杨新生, 许秀莲, 唐冠中. 碱性氨浸法从低品位铜渣渣中回收铜锌[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1993(2).
- [16] 赵由才, 张承龙, 蒋家超. 碱介质湿法冶金技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009.
- [17] 房祥华. 湖北某地冶炼工业废渣中铜、锌的浸出及分离提纯工艺的研究[D]. 成都:成都理工大学硕士论文, 2009.
- [18] 马荣骏. 湿法冶金锌发展[J]. *湿法冶金*, 2007, 26(1):1-12.
- [19] 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.
- [20] GUPTA A, BIRENDRA K, MISHRA R. Study on the recovery of zinc from Moore cake: a biotechnological approach[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(1):41-43.
- [21] LIU Yun-guo, ZHOU Ming, ZENG Guang-ming, LI Xin, XU Wei-hua, FAN Ting. Effect of solids concentration on removal of heavy metals from mine tailings via bioleaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1):202-208.
- [22] 杨红英, 杨立. 细菌冶金学[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 111-112.
- [23] 王树楷. 铜冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007. 192-193.
- [24] 袁继文, 高巍. 湿法冶金中的溶剂萃取剂[J]. *广州化工*, 2010, 38(12):69-71.
- [25] 曾东铭, 舒万良. 低酸浸出溶剂萃取法从含铜烟尘中回收铜[J]. *有色金属*, 2002(3):41-44.
- [26] 徐徽, 皮关华, 陈白珍. 用溶剂萃取剂从碱浸液中回收铜的研究[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2007(1):43-46.
- [27] 马荣骏, 罗电宏. 溶剂萃取的新进展及其在新世纪中的发展方向[J]. *矿冶工程*, 2001(9):6-11.
- [28] 甘树才, 来雅文, 赵炳南. DT-1016 型阴离子交换树脂分离富集金铂钯[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(2):113-116.
- [29] 黎林根. 湿法净化钴渣中金属回收[J]. *科技创新导报*, 2009(36).
- [30] D. S. Baik, et al. *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 2000, 109(9-10):121-128.

## Technology and Current Situation of Hydrometallurgical Recovery Valuable Metal from Nonferrous Metallurgical Waste Slag

ZHAO Jin-yan<sup>1,2</sup>, WANG Jin-sheng<sup>1</sup>, ZHENG Ji<sup>2</sup>

(1. College of Water Research, Beijing Normal University Beijing, China;

2. Institute of Advanced Technology BMEI Co., Ltd. Beijing, China)

**Abstract:** The rapid development of nonferrous smelting industry leads to the pile of a large number of nonferrous smelting slag, which brings pollution and harm to soil and groundwater and seriously threatens human health. The status of the application of the valuable metals in the non-ferrous metal smelting slag recovered by hydrometallurgy