



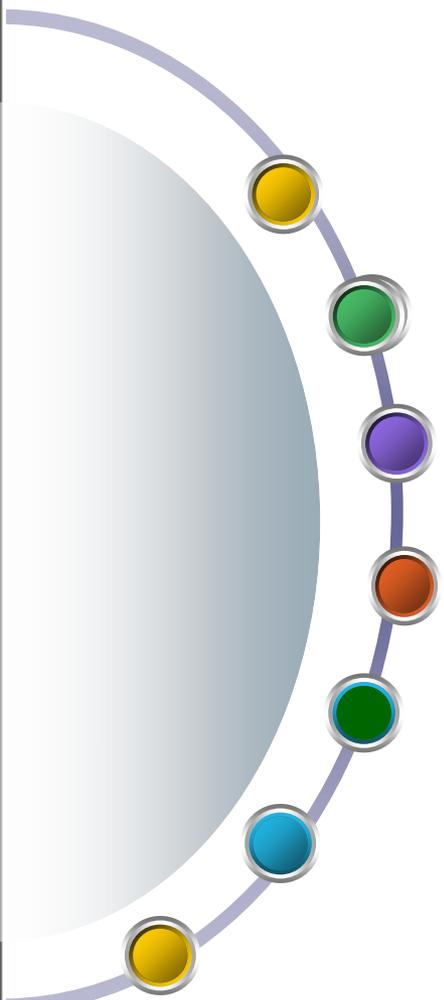
重金属废渣综合利用安全处置技术现状及发展趋势

杨晓松

北京矿冶研究总院

二〇一六年五月

提 纲

- 
1. 重金属废渣来源、分类与性质
 2. 重金属废渣综合利用技术及其要点
 3. 重金属废渣处理处置技术及其要点
 4. 重金属废渣治理技术发展方向

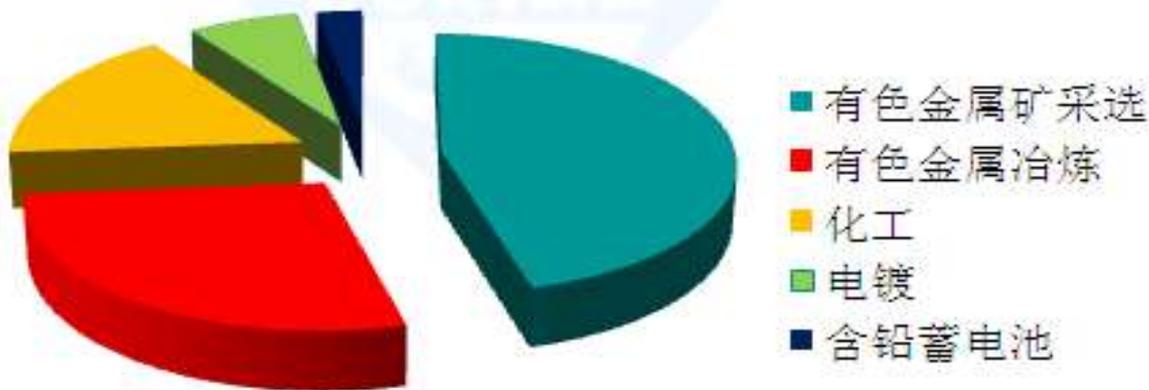
1. 重金属废渣来源、分类与性质

1.1 重金属废渣来源

- 我国的重金属污染事件处于高发期，重金属废渣没有得到安全处置是造成污染隐患的重要原因之一。
- 重金属废渣产生量大，堆存处置中存在严重的环境隐患。根据《2013年环境统计年报》，尾矿产生量为10.6亿吨，冶炼废渣产生量为3.7亿吨。
- 列入《国家危险废物名录》的含铅、汞、镉、铬、砷的危险废物产生量为298.3万吨（占重点调查工业企业的9.4%）。不少含重金属危险废物无害化处置率低，历史堆存数量较大，未得到有效处置。

1.1 重金属废渣来源

- 主要指含铜、铅、锌、镍、钴、锡、锑、砷、镉、汞等重金属的废石、尾砂、冶炼渣、浸出渣、污泥等。
- 按行业划分，重金属废渣主要来源于有色金属矿采选、有色金属冶炼、含铅蓄电池、化工、电镀等重金属污染防治重点防控行业。



1.2 重金属废渣分类、性质

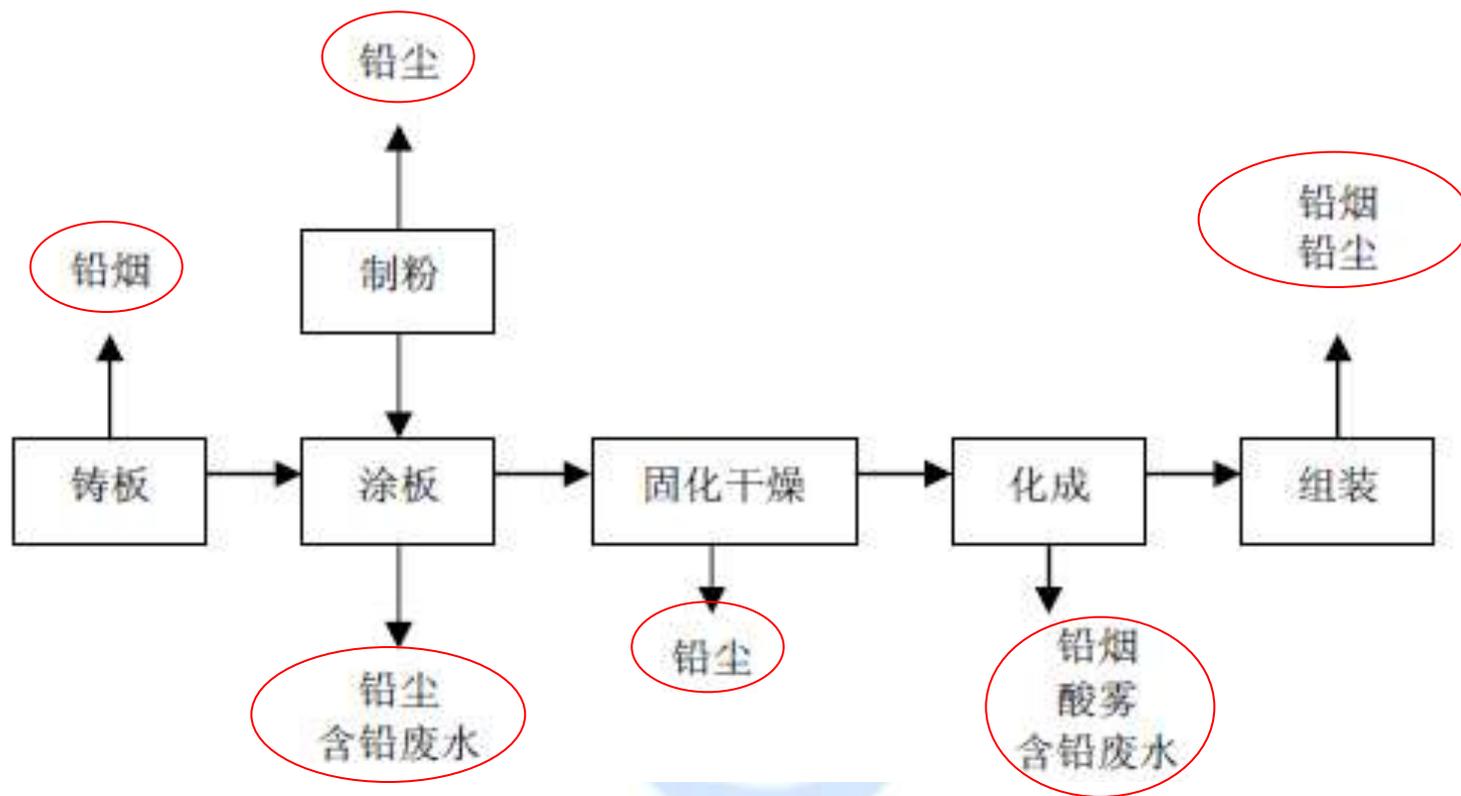
1.2.1 有色金属矿采选业

- 有色金属矿采选废渣是指有色金属在采矿、选矿生产过程中排出的固体或泥浆状废弃物，包括采矿废石和选矿尾矿。
- 根据《2013年环境统计年报》，我国有色金属矿采选固体废物产生量为3.9亿吨，综合利用量1.4亿吨（占35.9%）。平均1t有色金属产品要排出几百吨的废石，历年堆存量已达数十亿吨，占地约500km²。

1.2.2 有色金属冶炼业

- 有色金属冶炼废渣是冶炼提取铜、铅、锌、锑、锡、汞等金属后产生的固体废物。
- 按生产工艺可以分为：有色金属矿物在火法冶炼中形成的熔融渣；有色金属矿物在湿法冶炼中排出的浸出渣；冶炼过程中排出的烟尘和水处理污泥等。
- 废渣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。
- 根据《2013年环境统计年报》，有色金属冶炼危险废物产生量为298.3万吨。

1.2.3 铅蓄电池生产



铅酸蓄电池生产过程中污染物排放图

- 危险废物：废铅渣、废水处理污泥

1.2.4 化工行业

- 化学工业固体废物是指生产过程中产生的固体、半固体或浆状废弃物，按废物产生的行业和工艺过程分类。例如：铬盐生产产生的铬渣、氯碱行业产生的含汞盐泥、无机盐行业产生的废渣等。

化工行业典型固体废物

废渣名称	行业	主要污染物及含量	万吨/年
铬渣	铬盐	六价铬 (0.3%—2.9%)	10—12
含汞盐泥	氯碱工业	汞 (0.2%—0.3%)、汞触媒	0.78
无机盐废渣	无机盐	Zn ²⁺ (7%—25%) Cd ²⁺ (100—500mg/kg) Pb ²⁺ (0.3%—0.2%) As ³⁺ (40—100mg/kg)	0.2—1.2

1.2.5 电镀行业

- 电镀工艺：镀件处理—电镀—镀后处理三个工序。
- 废渣种类：废弃槽液、退镀液、槽液过滤废渣，污水处理的含重金属污泥（含铬、铜、镍、锌等）
- 废渣性质：使用锌、镉、镍等重金属电镀过程中产生的槽液、槽渣和废水处理污泥等为危险废物。
- 电镀污泥具有易积累、不稳定、易流失等特点，不规范存放会产生严重的环境污染。

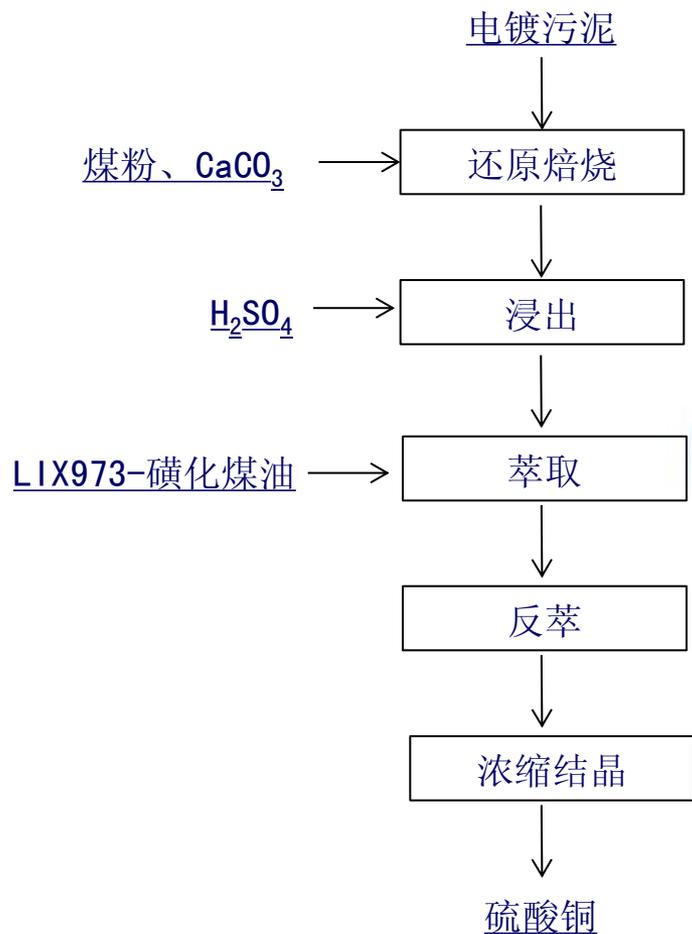
2. 重金属废渣综合利用技术及其要点

2.1 湿法浸出有价金属回收技术

- ✓ 通过对重金属废渣中的有价金属选择性浸出，回收废渣中有价金属。目前采用比较多的浸出方式有酸浸和氨浸两种。
- ✓ 酸浸法主要是以盐酸、硫酸等作浸出剂，是目前固体废物浸出应用最为广泛的一种方法。因为硫酸具有挥发性小、价格低廉、不易分解的优点，是目前最有效的浸出剂之一。
- ✓ 氨浸法主要采用氨或氨盐作为浸出剂。常用的浸出剂是氨水，它具有碱度适中、可回收使用等优点。
- ✓ 对于浸出过程中得到的含有价金属的浸出液，通常采用离子交换、分步沉淀、萃取等方法来分离回收。

2.1 湿法浸出有价金属回收技术

● 典型工艺流程:



电镀污泥综合利用典型工艺流程图

表 1 电镀污泥中主要金属含量分析 %

成分	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe	Ca
质量分数	10.05	3.42	3.56	2.56	0.45	10.32

- ✓ 电镀污泥经焙烧后所得底渣，以10%的硫酸溶液为浸出剂，按10：1的液固比，在常温下浸出80min时，Cu、Ni、Zn、Cr的浸出率分别为95.69%、15.34%、41.68%、0%，初步实现了目标金属Cu的选择性分离。
- ✓ 以LIX973-磺化煤油体系萃取酸浸液中的Cu，其工艺条件为：料液pH=1.5，O/A=1：1，萃取剂浓度30%，萃取时间2min；经二级逆流萃取，Cu萃取率可达99%以上，Ni、Zn损失率接近零。萃取液的反萃条件为：O/A=3：1，硫酸浓度2.5mol/L，反萃时间2min；Cu反萃率达99.07%。所得含Cu浓度为23.60g/L的硫酸铜溶液经浓缩结晶制得工业级硫酸铜。

2.2 选冶法综合回收技术

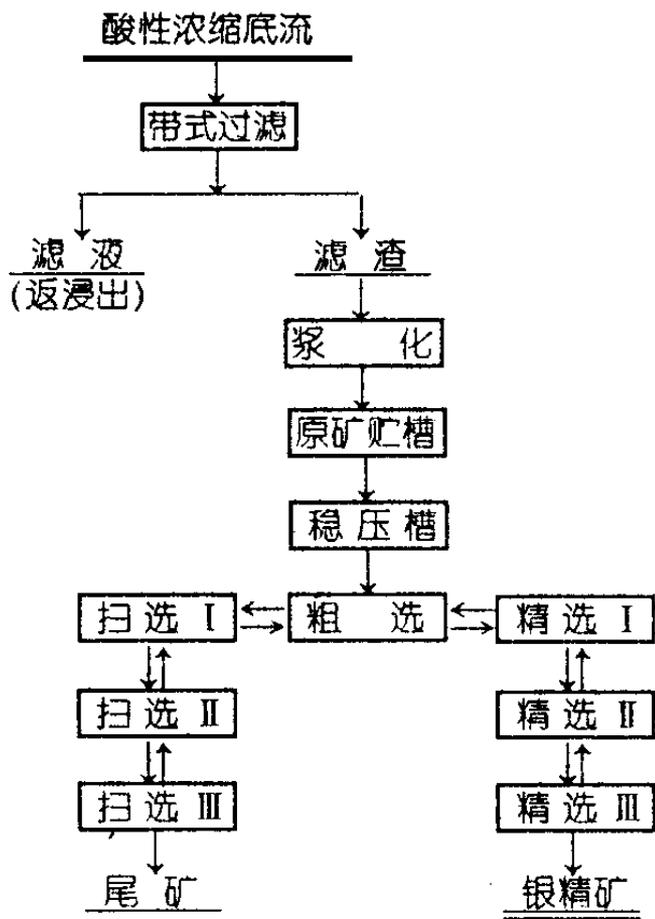
- ✓ 根据渣中不同矿物的物理、化学性质，将渣破碎磨细以后，采用重选法、浮选法、磁选法、电选法等，将含有价金属的矿物与脉石等价值较低的矿物分开，并使各种共生的有用矿物尽可能相互分离，除去或降低有害杂质，实现渣的综合回收利用。

2.2.1 浮选法有价金属回收

- ✓ 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。通常指泡沫浮选。天然疏水性矿物较少，常向矿浆中添加捕收剂，以增强欲浮出矿物的疏水性；加入各种调整剂，以提高选择性；加入起泡剂并充气，产生气泡，使疏水性矿物颗粒附于气泡，上浮分离。浮选原则上能选别各种矿物原料，是一种用途最广泛的方法。渣中有价金属以精矿的形式分离出来。

2.2.1 浮选法有价金属回收

● 典型工艺流程



锌浸出渣浮选回收银工艺流程图

表 1 湿法炼锌渣的化学元素分析结果 %

Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	S
3.60×10^{-2}	2.72	3.78	0.32	27.06	9.39
K	Na	Ca	Mg	Al	Si
0.19	0.36	0.39	0.25	0.24	2.22

- ✓ 以丁基铵黑药为捕收剂，2号油为起泡剂，自然pH4~5，矿浆浓度40%~50%条件下采用一粗、三精、三扫工艺流程浮选浸出渣。技术经济指标为：精矿2%~3%、尾矿97%~98%、银回收率55%~75%。浸出渣含银200~400g/t，精矿含银6000~15000g/t，尾矿含银50~120g/t。

2.2.2 重选法有价金属回收

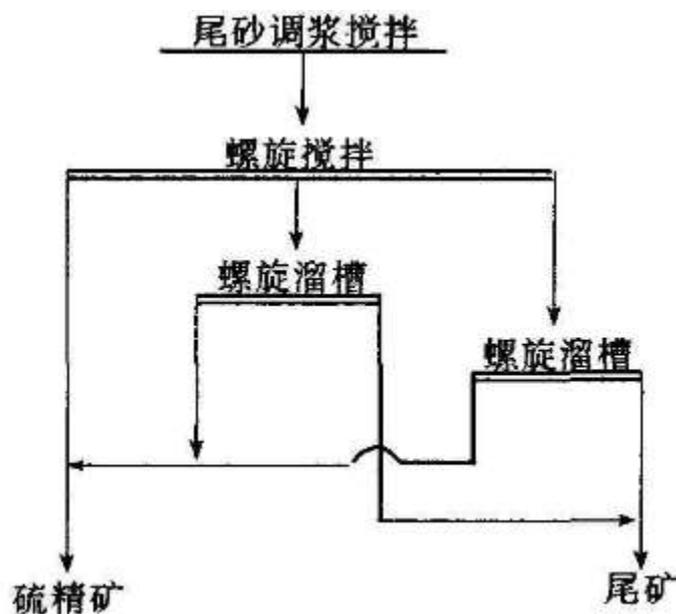
- ✓ 重选适于处理重金属废渣中 useful 矿物与脉石间具有较大密度差的矿石或其他原料。它是处理粗粒、中粒和细粒(大致界限是大于25毫米、25 ~ 2毫米、2~0.1毫米)矿石的有效方法。在处理微细矿泥(小于0.1毫米)时效率不高, 现代的流膜选矿设备有效回收粒级可以到20 ~ 30微米, 离心选矿机可以到10微米。
- ✓ 重选法根据作用原理的不同, 可以分为水力或风力分级、选矿、重介质选矿、跳汰选矿、溜槽选矿、摇床选矿。
- **适用范围**
- ✓ 渣中含有金、铂、钨、锡、锆、钛、钡等金属的矿物。

2.2.2 重选法有价金属回收

某铅锌浮选尾矿主要组分

项目	S	CaO	SiO ₂	TFe	As	Hg	F
含量/%	28.95	7.47	9.91	29.03	0.15	0.0008	0.004

● 典型工艺流程



铅锌浮选尾矿重选回收硫 (FeS) 工艺流程图

- ✓ 某铅锌浮选尾砂中仍含有较高含量的硫铁矿物。铅锌选矿厂回收硫的工艺普遍采用较为成熟的浮选工艺，但浮硫前的铅锌循环通常采用碱性介质工艺条件，浮硫时必须添加大量硫酸调整介质pH值，浮硫后废水用碱中和才能达标排放，大量消耗酸碱和选矿药剂，增加运行成本。
- ✓ 重选法回收硫，不仅适用于铅锌浮选后的新尾矿，也适用于堆积于尾矿库中含硫低的老尾矿。这一工艺应用于乐昌铅锌矿等选矿厂。
- ✓ 某铅锌选矿厂采用该方法回收尾砂中硫，得到的硫精矿中硫品位47.7%，硫回收率为82.5%，具有良好的经济与环境效益。

2.2.3 磁选法有价金属回收

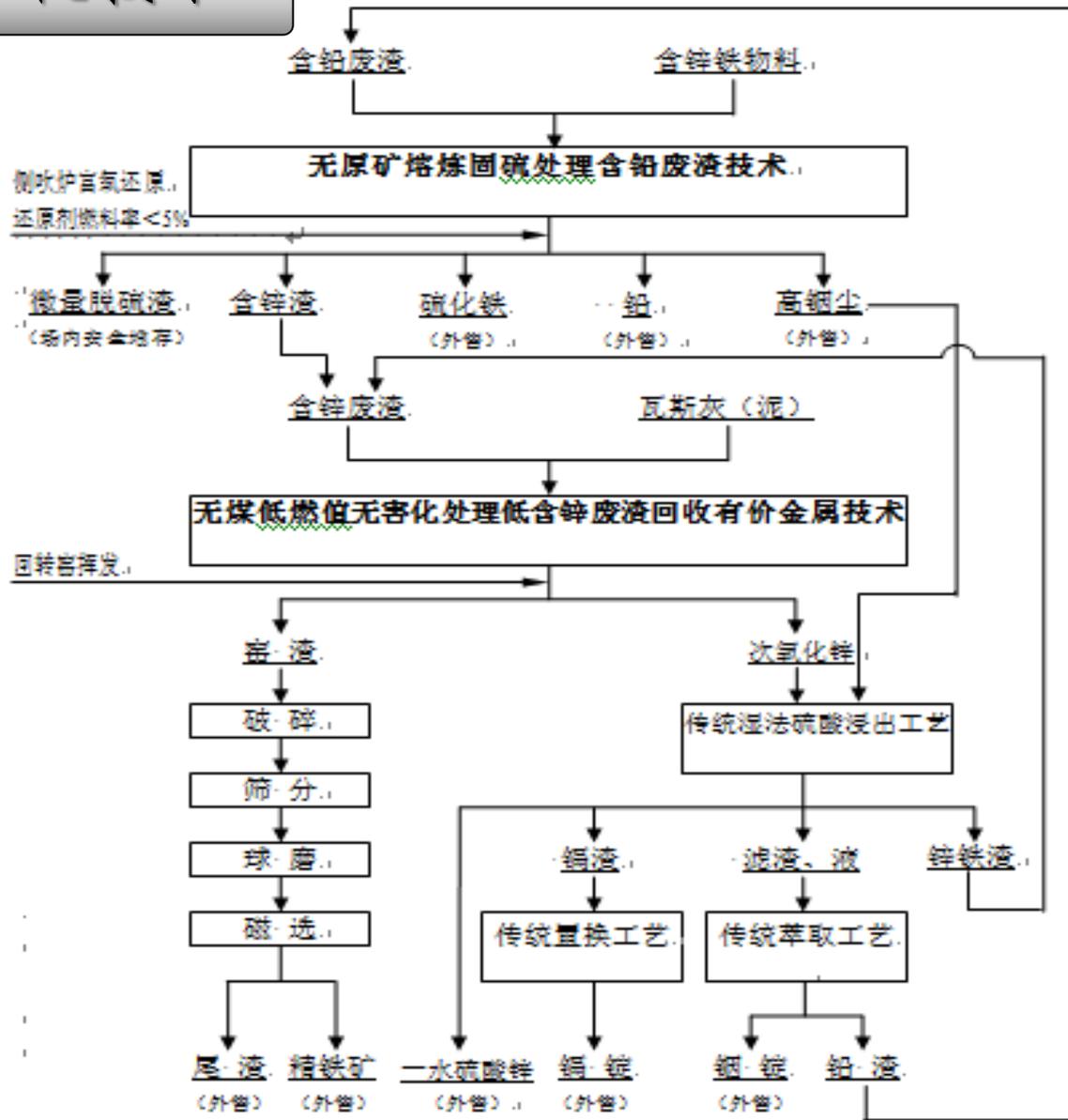
- ✓ 磁选利用渣中矿物颗粒磁性的不同，在不均匀磁场中进行选别。强磁性矿物（磁铁矿和磁黄铁矿等）用弱磁场磁选机选别；弱磁性矿物（赤铁矿、菱铁矿、钛铁矿、黑钨矿等）用强磁场磁选机选别。弱磁场磁选机主要为开路磁系，多由永久磁铁构成，强磁场磁选机为闭路磁系，多用电磁磁系。
- **技术要点**
 - ✓ （1）重金属废渣中有价矿物的含量达到相关金属矿物一般矿山的边界工业；
 - ✓ （2）重金属废渣中有价矿物与不可利用组分的磁性等存在显著差异。

2.3 火法冶金综合回收技术

- ✓ 利用高温从重金属废渣中提取金属或金属化合物的冶金过程，是提取冶金的主要方法。此过程没有水溶液参与反应，所以又称干法冶金。主要用于钢铁冶炼、有色金属造钨熔炼和熔盐电解以及铁合金生产等。火法冶金的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。
- ✓ 火法冶金因为其环境污染，目前多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。
- **适用范围**
- ✓ 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。

2.3 火法冶金综合回收技术

含锌废渣与瓦斯灰（泥）混合配料，利用回转窑挥发处理，产出窑渣经破碎、磁选可得到质量较高的铁粉，尾渣可用于制砖。产出的次氧化锌通过衔接传统工艺分别产出一水硫酸锌、粗钢，生产粗钢过程产生的铅泥又作为原料进行资源化回收并循环再利用。



含铅锌废渣火法冶金综合利用工艺流程图

2.3 火法冶金综合回收技术

● 技术要点

- ✓ (1) 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；
- ✓ (2) 渣在高温条件下不会发生化学反应产生大量水蒸气；
- ✓ (3) 渣中钙、镁含量不能过高；
- ✓ (4) 火法冶金过程需要消耗大量能源，并且会产生含重金属废气，应综合考虑经济成本问题，避免产生二次污染。

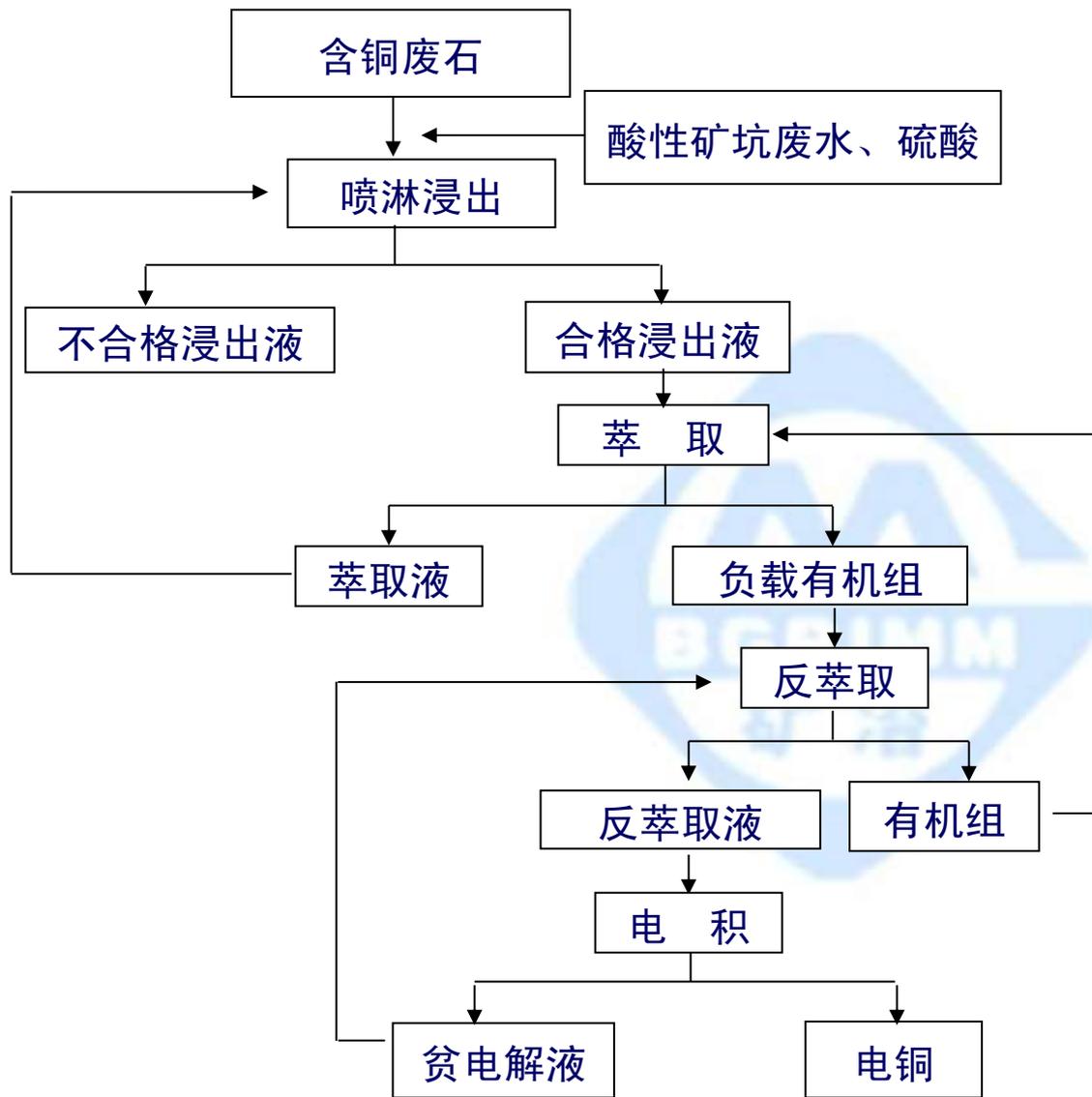


2.4 微生物浸出有价金属综合回收技术

■ 案例分析-铜矿采矿废石有价金属回收工程

- ✓ 露天铜矿在多年的开采过程中,已产生铜质量分数在0.25%以下的废石共9.7亿t,均堆积在废石场。其中的金属铜约80万t。这些废石中的铜目前无法用常规选、冶工艺经济回收。根据国外的先进经验,采用堆浸—萃取—电积工艺至少可从中回收20%~30%的铜。
- ✓ 铜矿建设的堆浸厂已于1997年10月正式投产,设计规模为年产电铜2000t,采用堆浸—萃取—电积工艺,是目前我国最大的采用堆浸—萃取—电积工艺回收铜的堆浸厂。

● 工艺流程



✓ 生产实践表明, 采用此工艺从废石中回收铜, 投资少, 且无二次污染。

微生物浸出-萃取-电积法工艺流程图

■ 案例分析-铜矿采矿废石有价金属回收工程



酸性水输送管道



废石场酸性水库及泵站



废石场进行喷淋作业



集液库喷淋、浸出水系统

2.5 重金属废渣生产建材技术

- ✓ 利用渣中 SiO_2 、 CaCO_3 等矿物，制取玻璃、硅酸盐水泥、砖、陶粒等建筑材料。
- ✓ **作为水泥生产辅料。** 重金属废渣的主要作用：作为矿化剂加入，利用渣含铁量高的特点代替水泥配方中的铁粉，一般用量 $<5\%$ ；作为水泥主要原料，用量大，但一般需要另外配入一些成分才能符合水泥的要求。
- ✓ **作为生产免烧砖的辅料。** 将胶凝材料、含硅、铝废渣按一定颗粒级配均匀掺合，压制成型，并进行蒸压或蒸养而成的一种以水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化硅铝酸钙等多种水化产物为一体的建筑制品。
- ✓ **作为耐火材料生产的辅料。** 以铁尾矿与轻烧镁粉为原料，通过二步烧结法可以合成镁橄榄石耐火材料，其使用性能符合耐火材料要求。

2.5 重金属废渣生产建材技术

- 适用范围

- ✓ 废石、尾矿、水淬渣等二氧化硅、碳酸钙、氧化铁含量较高的废渣。

- 技术要点

- ✓ 应关注重金属废渣中其他有毒有害物质的含量，避免应用过程中带来二次污染问题。（例如，湖南省某一种石煤，含镭 $0.1 \sim 10.7 \times 10^{-8} \text{Ci/kg}$ ，若利用这种石煤渣制砖，建成的房屋，居室内氡气的浓度可达 $4.59 \sim 8.95 \text{PCi/L}$ ，超过国家标准5-9倍）。

2.6 重金属废渣尾砂充填技术

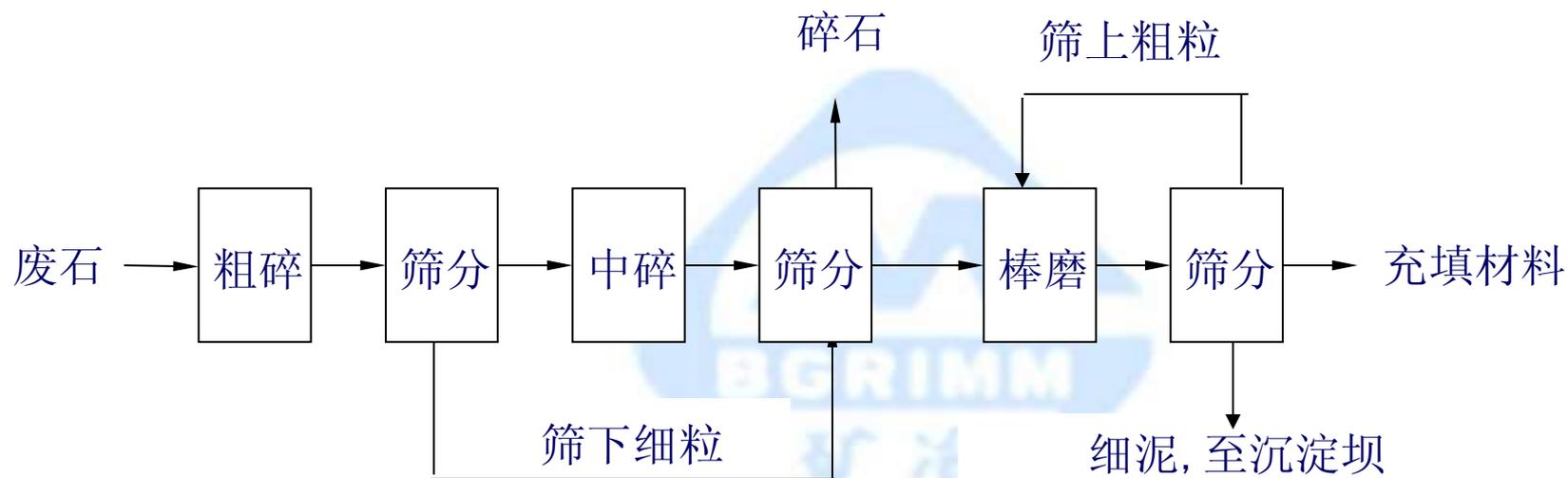
尾矿胶结充填:

- ✓ 尾矿水力充填工艺和设备简单、输送范围广、充填成本低，基建投资省，但建成的充填体是松散的，为了使松散的尾矿凝聚成具有一定强度的整体，常在尾矿水力充填料中加入适量的水泥或其他胶凝材料。



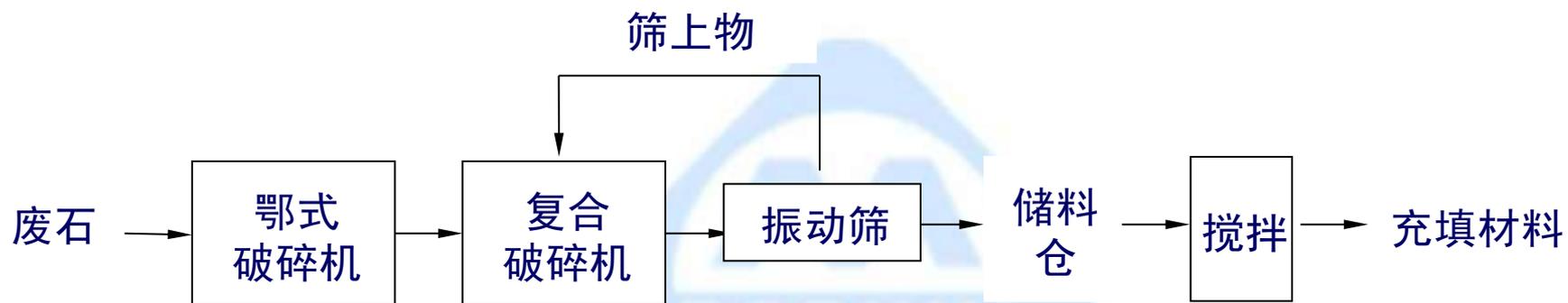
尾矿胶结充填工艺流程

废石生产充填材料



凡口铅锌矿利用废石做井下胶结充填骨料的工艺流程

废石生产充填材料



红透山铜矿的井下废石破碎充填系统

充填技术与装备发展趋势

- ✓ 无废开采是一种理想的生态采矿模式，膏体全尾砂充填技术及废石胶结充填技术或将成为无废开采的核心技术载体。高浓度/膏体全尾砂充填技术与废石胶结充填技术互相结合、协同处理地表尾矿与井下废物的可持续性融合技术。将成为最大限度减少废物、资源和能源极致利用、环境污染与破坏最小的可持续采矿范例。
- ✓ 低成本、环保的新型胶结材料的创新研究与开发或将越来越受到重视。随着新型胶凝材料制备技术研究的不断深入，能更多消纳矿业废物、具备更低成本的新型复合胶结材料（炉渣胶结剂和地聚物胶凝剂）的强度性能将能得到显著改善，推动高浓度/膏体全尾砂胶结充填技术在更广范围的矿山推广应用。
- ✓ 更具成本效率并能适应更极端环境的尾矿膏体浓缩设备、泵送设备的研究开发将不断得到创新发展；更精准、更智能的充填参数自动检测仪表与自控系统、通信系统将能达到同步协调。

3. 重金属废渣处理处置技术及其要点

3.1 重金属废渣堆场污染源削减与生态恢复技术

酸性和重金属污染源协同控制技术

- 重金属废渣堆场的污染特征

堆场污染的范围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污染下游水体和土壤，在土壤中的含量和形态分布特征受其废弃物堆场中释放率的影响，且随距离的加大重金属的含量逐渐降低。

- 源头控制的基本思路

一是通过隔离、封存等物理方法和碱性化等化学方法使其稳定和固定；二是通过减少雨水或其它地表径流下渗总量，以此降低淋溶导致的重金属污染物的对外迁移。

主要工程措施为密闭覆盖与生态恢复。

3.1 重金属废渣堆场污染源头削减与生态恢复技术

● 技术路线



3.1 重金属废渣堆场污染源削减与生态恢复技术

● 案例分析-德兴铜矿酸性废石堆场酸性和重金属污染源头协同控制工程



工程实施前



工程实施后

该技术已在江西铜业股份集团公司德兴铜矿累计完成1.0hm²的酸性废石堆场酸性和重金属污染源头协同控制技术示范基地，污染控制与生态恢复效果良好。

3.2 重金属废渣稳定化技术

- ✓ 稳定化是指从污染物的有效性出发，通过形态转化，将污染物转化为不易溶解、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。

镁系稳定化晶格封装技术

- ✓ 稳定剂以镁系列为主要原料，添加多种天然无机矿物调和而成。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。
- ✓ 只需把重金属废渣与稳定剂、水混合在一起，就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，将其含量减低到环境基准值以下。并且处理物作为可再生资源使用。

3.3 重金属废渣固化技术

- ✓ 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所用的惰性材料称为固化剂。有害废物经过固化处理所形成的固化产物称为固化体。固化技术可按固化剂分为水泥固化、沥青固化、塑料固化、玻璃固化、石灰固化等。

3.3 重金属废渣固化技术

● 技术要点

- ✓ (1) 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, 并大大降低固化体的物理强度。此外, 有机物、淤泥、粘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, 限制了该方法的应用;
- ✓ (2) 固化成本(不含固化后处置成本)约为150-200元/吨, 随渣的性质差异有一定变化;
- ✓ (3) 水泥固化的增容比达1.5-2, 如果采用土地填埋作为最终处置手段, 则势必要增加土地占用面积, 进一步提高废物处置的费用。

3.4 安全填埋处置

- ✓ 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、皮粘土坑等。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。如果回境海湾、山谷等，则需考虑对自然环境的影响，避免破坏生态平衡。
- ✓ 填埋场要防止填埋废物的溶出液、滤液及雨水径流对土壤、水源等的污染。回填地段还应能排放有机废物厌氧分解产生的气体，防止发生爆炸、火灾或窒息性死亡等。

3.4 安全填埋处置

● 技术要点

- ✓ (1) 应进行废渣的浸出实验，确定废渣的性质，根据废渣性质，确定安全处置方案。
- ✓ (2) 要从区域总体的角度，规划废渣安全处置项目。
- ✓ (3) 废渣贮存场和填埋场的选址，以及防渗要求要满足《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准（GB18599）》、或《危险废物贮存场污染控制标准（GB18597）》、危险废物填埋污染控制标准（GB18598）》的要求。
- ✓ (4) 要注重施工期（施工作业），特别是暴雨季节施工二次污染问题

4. 重金属废渣治理技术发展方向



坚持全过程控制，根据实际情况选用合适的处理处置技术，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。

根据重金属废渣的性质特点，开展高能球磨、纳米零价铁稳定化等废渣综合利用与处置新技术的研发，通过自主研发或消化吸收再创新，使先进技术装备用于废渣治理，实现增产减污。

大多数新技术处于实验室研究阶段，应用研究相对缺乏，影响了新技术的推广应用进程。国内外对重金属废渣治理趋向于高、新、综合，即技术水平高、操作过程自动化和废渣综合利用成都高的总发展趋势，这一目标需要研究与应用协调发展来实现。

欢迎批评指正！

杨晓松（副所长/研究员）

北京矿冶研究总院环境工程研究设计所

Email: yxsok@sina.com