



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

铅锌冶炼固体废物高效 硫化处理技术

EFFICIENT SUFIDATION TREATMENT FOR ZINC AND LEAD SMELTING SOLID WASTE

梁彦杰 柴立元 闵小波 柯 勇 著

Liang Yanjie Chai Liyuan Min Xiaobo Ke Yong



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

铅锌冶炼固体废物高效 硫化处理技术

EFFICIENT SUFIDATION TREATMENT FOR ZINC AND LEAD
SMELTING SOLID WASTE

梁彦杰 柴立元 闵小波 柯勇 著
Liang Yanjie Chai Liyuan Min Xiaobo Ke Yong



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

铅锌冶炼固体废物高效硫化处理技术/梁彦杰等著.
—长沙:中南大学出版社,2016.1
ISBN 978-7-5487-2300-4

I. 铅... II. 梁... III. ①炼铅-固体废物处理②炼锌-固体废物处理 IV. X756

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 117956 号

铅锌冶炼固体废物高效硫化处理技术

QIANXIN YELIAN GUTI FEIWU GAOXIAO LIUHUA CHULI JISHU

梁彦杰 柴立元 闵小波 柯 勇 著

☐责任编辑 刘小沛 史海燕

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙超峰印刷有限公司

☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 12 ☐字数 237 千字

☐版 次 2016 年 1 月第 1 版 ☐印次 2016 年 1 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-2300-4

☐定 价 60.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书主要介绍著者研究团队在重金属固体废物无害化及资源化处理方面的相关研究成果。主要涉及铅锌冶炼固体废物的硫化处理，其中包括干式球磨硫化和硫固定技术、湿式球磨硫化技术、水热硫化-浮选回收技术等，本书系统描述了各硫化反应机制及过程特征，并介绍了重金属固体废物硫化浮选处理的工程实施案例。

本书可供从事重金属固体废弃物处理的科研工作者使用，也可供高等工业学校冶金、环保、材料方面的教师、研究生和高年级学生参考。

作者简介

About the Author

梁彦杰，男，1982年生。2012年12月获中南大学冶金环境工程学博士，日本名古屋大学博士后。主要研究领域为重金属固体废弃物的无害化处理与资源化利用，包括重金属固体废物硫化浮选回收硫化物精矿及其清洁工艺、冶金化工固体废物资源安全大宗利用技术、重金属冶炼含砷固体废物治理与资源化利用技术等研发。参与了国家高技术研究发展计划(863计划)、水体污染控制与治理科技重大专项(水专项)等多项课题的研究。发表学术论文20余篇，授权发明专利7项，获国家科技进步二等奖1项、湖南省科技进步一等奖1项、其他省部级奖1项。

柴立元，男，1966年生，博士，教授，博士生导师。教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，国家杰出青年基金获得者，国家863计划资源环境技术领域主题专家。长期致力于重金属污染防治技术的开发、团队建设以及产业化。主持完成了国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金重点项目、水体污染控制与治理国家重大专项子课题、国家科技支撑计划重点项目、国家863重点项目、国家环保公益科研专项、教育部新世纪优秀人才基金、教育部科研重大项目、湖南省科技重大专项等科研课题50余项。以第一完成人获得国家技术发明二等奖1项、国家科技进步二等奖1项、何梁何利基金科技创新奖1项。发表SCI/EI收录论文200多篇，获国家授权发明专利66项，出版教材专著4部、国际会议论文集2部。

闵小波，男，1973 年生，博士，教授，博士生导师，研究领域涉及有色金属工业废水处理与回用、工业固体废物资源化与污染控制、有色冶金清洁生产工艺等。教育部“新世纪优秀人才支持计划”获得者，湖南省科技计划重大专项首席专家，湖南省普通高校学科带头人培养对象，日本秋田大学外国人研究员。主持国家 863 计划重点项目课题、国家自然科学基金、环保公益性行业科研专项、湖南省科技计划重大专项等 10 余项。获得国家技术发明二等奖 1 项、科技进步二等奖 1 项，省部级科技进步一等奖 4 项、三等奖 1 项。发表学术论文 51 篇，其中 SCI 收录 9 篇、EI 收录 16 篇。

柯勇，男，1987 年 6 月出生，中南大学冶金环境工程专业博士。主要研究领域为重金属固体废物的资源化、无害化处理，包括重金属固体废物回收硫化物精矿清洁工艺研发、有色重金属冶炼固体废物硫化法回收过程特征研究、有色冶炼减排与重金属污染物资源循环研究等，参与了国家 863 计划项目(课题)、国家自然科学基金面上项目等多个课题的研究。近五年，发表学术论文 15 篇，其中第一作者或通讯作者 SCI 论文 6 篇。申请国家发明专利 6 项，其中授权 4 项。获研究生国家奖学金 1 项、湖南省研究生科研创新项目资助 1 项、中南大学拔尖创新博士研究生奖学金等各类校级奖励 8 项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学省委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础,是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国,我国在有色金属研究领域,特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速,产量连年来居世界首位,有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时,有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出,对国外资源的依赖程度逐年增加,严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展,已探明的优质矿产资源接近枯竭,不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机,而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后,对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的金属科技图书的出版,对于提高我国有色金属工业的自主创新能力,促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用,确保我国有色金属产业的可持续发展,具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目,“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版 100 种图书,涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立,用于鼓励和支持优秀公益性出版项目,代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿,把握国内外有色金属学科的最新动态,全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用,发掘与采集极富价值的研究成果,具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版,在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作,大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版,对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010 年 12 月

前言

Foreword

近年来,我国铅锌冶炼行业快速发展,铅锌产量占世界总产量的40%左右,连续多年位居世界第一。在铅锌产能飞速发展的同时,严防重金属污染已成为铅锌行业不可逾越的红线。铅锌冶炼固体废物是该行业最主要的重金属污染源之一,此类固体废物的无害化与资源化不仅是铅锌冶炼企业发展的必由之路,也是保持其可持续发展的基础。

硫化技术处理铅锌冶炼固体废物能将其中的重金属转化为硫化物,进而通过浮选的方式加以回收;同时处理后的固体废物还具有良好的环境稳定性,是重金属固体废弃物处理的一种新思路。本书主要介绍干式球磨硫化和硫固定技术、湿式球磨硫化技术、水热硫化-浮选回收技术等新型硫化技术在铅锌冶炼固体废物治理当中的应用,系统描述了各反应机制及过程特征,并介绍了重金属固体废物硫化浮选处理的工程实施案例。

本书共分5章,包括绪论、干式球磨硫化和硫固定技术、湿式球磨硫化技术、水热硫化-浮选回收技术、案例分析。第1、3、5章由梁彦杰、柴立元撰写,第2章由梁彦杰、闵小波撰写,第4章由梁彦杰、柯勇撰写,全书由梁彦杰统稿。

本书的研究成果得益于国家863计划、国家自然科学基金等相关项目的支持,著者在此表示感谢。

书中所引用文献资料都尽量注明了出处,便于读者检索查阅,部分做了取舍、补充和变动,对于没有说明之处,望原作者或原资料提供者谅解,笔者在此表示感谢。

本书的出版得到了中南大学冶金与环境学院多位老师和研究生的协助,在此表示由衷的感谢。

由于重金属固体废弃物的多样性，以及环境学科的快速发展，著者虽力求全面阐述，但限于个人研究的深度和广度，书中还存在一些不妥之处，恳请专家和读者批评指正。

本书可供从事重金属固体废弃物处理的科研工作者使用，也可供高等工业学校冶金、环保、材料方面的教师、研究生和高年级学生参考。

目录

Contents

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 铅锌冶炼工艺	1
1.1.2 铅锌冶炼渣的产生	1
1.1.3 铅锌冶炼渣的种类	4
1.1.4 冶炼废渣的危害	6
1.2 铅锌冶炼废渣的资源化及无害化技术	7
1.2.1 铅锌冶炼废渣的资源化技术	7
1.2.2 铅锌冶炼废渣的稳定技术	9
1.3 重金属硫化技术	11
1.3.1 表面硫化技术	11
1.3.2 机械力硫化技术	12
1.3.3 水热硫化技术	15
1.3.4 硫磺固化技术	15
1.3.5 其他硫化技术	16
1.4 人造硫化物浮选回收及稳定性评价研究现状	16
1.4.1 人造硫化物的浮选回收	17
1.4.2 尾渣的重金属环境活性的评价	19
1.5 本书的研究内容及意义	20
1.5.1 本书研究的意义	20
1.5.2 本书的研究思路和内容	21
第2章 干式球磨硫化和硫固定技术	22
2.1 引言	22

2 / 铅锌冶炼固体废物高效硫化处理技术

2.2 废渣性质及实验过程	22
2.2.1 废渣性质	22
2.2.2 实验方法	25
2.3 干式球磨硫化技术	28
2.3.1 干式球磨硫化影响因素	28
2.3.2 机械干磨硫化的机理及过程特征	32
2.3.3 球磨中金属氧化物晶体微观性质的变化	35
2.4 硫固定技术	42
2.4.1 石膏渣硫固定影响因素	42
2.4.2 挥发窑渣硫固定影响因素	50
2.5 小结	54

第3章 湿式球磨硫化技术 56

3.1 引言	56
3.2 废渣性质及实验过程	56
3.2.1 废渣性质	56
3.2.2 实验过程及方法	60
3.3 湿式球磨硫化-浮选法处理浸锌渣	62
3.3.1 湿式球磨硫化的影响因素	62
3.3.2 硫化产物可浮性	68
3.3.3 环境稳定性	72
3.4 湿式球磨硫化法处理污酸渣	74
3.4.1 硫化剂的影响	74
3.4.2 硫化钠浓度的影响	75
3.4.3 球料比的影响	76
3.4.4 液固比的影响	77
3.4.5 时间的影响	77
3.5 小结	79

第4章 水热硫化-浮选回收技术 80

4.1 引言	80
4.2 废渣性质及实验过程	80
4.2.1 废渣性质	80
4.2.2 实验过程及方法	82

4.3 水热硫化的热力学基础	83
4.3.1 高温水溶液体系热力学数据的计算	84
4.3.2 S-H ₂ O 体系热力学分析	86
4.3.3 Zn(OH) ₂ /ZnO-H ₂ O 体系热力学分析	91
4.3.4 Pb(OH) ₂ /PbO-H ₂ O 体系热力学分析	95
4.3.5 Pb(II)-H ₂ O 体系离子平衡	99
4.3.6 Zn/Pb-S-H ₂ O 体系热力学分析	101
4.4 水热硫化工艺影响因素及过程特征	107
4.4.1 中和渣水热硫化	107
4.4.2 中和渣-浸锌渣协同水热硫化	110
4.4.3 水热硫化反应过程特征	115
4.5 人工硫化物的浮选处理及水热晶型调控	123
4.5.1 水热硫化产物的浮选处理回收	123
4.5.2 人工合成硫化物的可浮性及微观性质	124
4.5.3 ZnS 晶体调控技术及其对浮选行为的影响	127
4.5.4 ZnS 水热晶体生长机理	131
4.5.5 晶型调控技术对废渣硫化后 ZnS 晶体性质及可浮性的影响	133
4.5.6 硫酸钙水化转化促进硫化物分离技术	134
4.6 水热硫化浮选处理后尾矿的稳定性	145
4.6.1 浸出毒性检测	145
4.6.2 浮选尾矿的连续浸提实验	146
4.7 小结	147
第 5 章 案例分析——中和渣水热硫化浮选处理中试	149
5.1 中试工艺流程	149
5.2 中试设备的选型及安装调试	150
5.2.1 中试设备连接	150
5.2.2 中试设备的选型	151
5.2.3 移动式中试系统的集成与加工	152
5.3 中试现场工艺运行	154
5.3.1 原料的预处理及消耗量	154
5.3.2 现场运行情况	155
5.3.3 中试现场工艺运行情况	156

4 /	铅锌冶炼固体废物高效硫化处理技术	
5.4	1000 t/a 硫化浮选处理中和渣投资与运行费用估算	159
5.4.1	固定资产投资估算	159
5.4.2	1000 t/a 硫化浮选系统运行费用估算	160
5.4.3	社会经济效益分析	161
5.5	小结	161
	参考文献	163

第1章 绪论

1.1 引言

近年来,我国铅锌冶炼行业快速发展,铅锌产量占世界总产量的40%左右,连续多年位居世界第一。然而,在铅锌产能飞速发展的同时,严防重金属污染已成为铅锌行业不可逾越的红线,铅锌冶炼废渣的处理问题逐步凸显。因此,冶炼废渣的资源化不仅是铅锌冶炼企业发展的必由之路,也是保持其可持续发展的基础。

1.1.1 铅锌冶炼工艺

我国铅锌冶炼行业生产工艺繁多,据不完全统计,至2009年,全国有将近300家铅锌冶炼企业。但是,我国冶炼企业的集中度不高,规模达到年产10万吨以上的企业仅20余家。同时,我国铅锌冶炼企业的工艺技术及装备水平也参差不齐,有些企业已经跨入国际先进行列,但也有相当多的铅锌冶炼企业工艺落后、生产装备简单。目前,我国的铅冶炼普遍以火法为主,火法炼铅通常采用烧结焙烧—鼓风机熔炼的生产工艺,该工艺占铅产量的85%左右,其工艺原则流程图如图1-1所示。锌冶炼方法有火法冶炼和湿法冶炼两种,其原则工艺流程如图1-2所示。锌冶炼工艺大多用焙烧—浸出—电积的工艺。

1.1.2 铅锌冶炼渣的产生

据估算,铅冶炼系统每生产1 t铅需排放0.71 t废渣,锌冶炼系统每生产1 t锌排放0.96 t渣,按此计算,2010年铅锌冶炼企业产生废渣超过800万吨,历史堆存量过亿吨(图1-3)。

以典型的年产10万吨铅锌冶炼厂为例,铅锌冶炼废渣的产生环节及产生量如表1-1所示。