



再生有色金属生产

乐颂光

鲁君林学武编著



内 容 提 要

《再生有色金属生产》主要介绍了铜、镍、钴、钨、铅、锌、锡、铝等九种再生金属工艺原理、流程、设备以及有关的三废处理。该书既反映了国内、外再生金属生产的先进技术,又总结了有关科研的新成果。既可供教学用,又可作参考资料。书共有图 198 幅,表 112 个,参考文献 219 篇。

前 言

再生有色金属冶金是一门新的学科,再生有色金属的生产各工业发达国家早已大力发展。但是,国内至今尚未见公开出版有再生有色金属冶金书籍。为此,我们在参阅国内、外有关书籍和文献资料的基础上,编写成此书,供有关生产、科研及学校等单位参考。

全书共分十章,较系统地介绍了再生有色金属冶金的基本原理及工艺,每章后附有参考文献。书中内容涉及有色金属废料冶炼前的预处理,介绍了铜、镍、钴、钨、钼、铅、锌、锡、铝等废料的火法、湿法冶金的原理、工艺、技术经济指标以及烟气净化和废水处理。内容较新颖。全书共有图 198 幅,表 112 个,参考文献 219 篇。此书可作为有色金属冶金专业的教学用书,也可作为生产、科研人员的参考资料。

本书编写较仓促,书中不当或错误之处,恳请读者不吝指正。在此并对本书所引用的参考书籍及文献资料的作者表示谢意。

在此,我们要特别地提一提本书的主要作者,乐颂光教授,他在编著这本书的过程中,含辛茹苦、呕心沥血,一直带病坚持工作,不知花费了他多少个日日夜夜,在该书编辑定稿之际,终于耗尽了必生的精力,把烛光最后耀眼的一闪毫不犹豫地献给了他毕业生奋斗的事业——有色金属冶金科研和教学。这本书成了他走完人生最后里程的最后一搏。人匆匆地走了,书永远地留下了。他的知识、他的精神永远永远地留在我们的心中,我们将永远地怀念他。

编者 著

1990 年于长沙

目 录

第1章 绪 论	(1)
第2章 再生有色金属原料特点及其预处理	(5)
2.1 再生有色金属原料的组成及其特点	(5)
2.2 再生有色金属原料的预处理	(6)
分类;废件的解体 and 捆扎打包;电磁分选和重介质分选;浮选 分离;废铅蓄电池的预处理。	
第3章 再生有色金属火法冶金中的炉渣和湿法冶金中的浸出及金属分离	(18)
3.1 再生有色金属火法冶金中的炉渣	(18)
3.2 再生有色金属湿法冶金中的浸出和金属分离	(26)
再生有色金属原料的浸出;含金属水溶液的化学沉淀法分离金属; 含金属水溶液的溶剂萃取和离子交换树脂分离金属。	
第4章 含铜废料的处理	(51)
4.1 概述	(52)
铜及其化合物的性质和用途;含铜废料及其组成;含铜废料的 处理方法。	
4.2 含铜废料的鼓风炉熔炼	(59)
铜废料鼓风炉熔炼基本原理;含铜废料鼓风炉熔炼的实践;铜矿 石和铜废料的混合熔炼。	
4.3 黑铜及铜废料的转炉吹炼	(74)
黑铜及铜废料吹炼的理论基础;黑铜吹炼的实践;黑铜、铜废 料和冰铜的联合吹炼;铜锌废料的吹炼。	
4.4 再生粗铜的火法精炼	(82)

再生粗铜火法精炼的基本原理;粗铜火法精炼的实践。

4.5 再生粗铜阳极的电解精炼..... (96)

再生粗铜电解精炼的一般原理;再生粗铜电解精炼的实践。

4.6 铜废料生产铜合金..... (103)

铜合金熔炼时的熔剂;铜合金生产的熔炼炉;铜合金的生产实践;

铜合金的精炼。

4.7 含铜废料的化学溶解法处理..... (113)

含铜废料的硫酸溶解回收铜;含铜废料的氨液溶解回收铜;

含铜废料的氯盐溶解回收铜。

4.8 含铜废料的电化学溶解法处理..... (127)

硫酸盐溶液中电化学溶解回收铜;铵盐溶液电化学溶解回收铜。

4.9 含铜废料熔炼和吹炼时所产烟尘的处理..... (132)

烟尘的硫酸浸出法处理;烟尘的盐酸浸出法处理。

4.10 从含铜废料生产铜化工产品..... (135)

第5章 含镍钴(钨钼)合金废料的处理..... (139)

5.1 概述..... (139)

镍、钴、钨、钼及其化合物的性质和用途;含镍、钴(钨、钼)

废料的组成;含镍、钴(钨、钼)废料的处理方法。

5.2 镍钴合金废料在氯盐溶液中的电化学溶解法处理..... (145)

从镍钴合金废料中生产特号镍;从高磷镍铁、钴铁及其他镍废

料提取钴;从镍钴合金废料中隔膜电解回收铁、钴、镍。

5.3 镍、钴合金废料在硫酸盐溶液中的电化学溶解法处理..... (157)

5.4 镍、钴合金废料的化学溶解法处理..... (160)

镍钴合金废料在氯化物溶液中的溶解;镍钴合金废料在硫酸溶

液中的溶解;镍钴合金废料在混合酸溶液中的溶解。

5.5 废高温合金火法分离镍钴..... (172)

5.6 硬质合金废料的处理..... (176)

硝石法处理度硬质合金;锌焙法处理度硬质合金;氧化法处理

度硬质合金;硫酸法处理度硬质合金;磷酸法处理度硬质合金;

电化学溶解法处理废硬质合金。

5.7 废催化剂的处理	(190)
-------------------	-------

第6章 含铅废料的处理	(198)
-------------------	-------

6.1 概述	(198)
--------------	-------

铅及其化合物的性质和用途;含铅废料的组成;

含铅废料的处理方法。

6.2 含铅废料的反射炉熔炼	(202)
----------------------	-------

炉料组分在熔炼过程中的行为;反射炉熔炼废料的实践。

6.3 含铅废料的电炉熔炼	(213)
---------------------	-------

6.4 含铅废料的回转窑熔炼	(215)
----------------------	-------

短回转窑熔炼;长回转窑熔炼。

6.5 含铅废料的鼓风炉及 SB 炉熔炼	(217)
----------------------------	-------

细粒含铅物料的烧结;传统的鼓风炉熔炼;SB 炉熔炼。

6.6 含铅废料熔炼所得粗铅的处理	(227)
-------------------------	-------

粗铅加工成硬铅;粗铅的火法精炼。

6.7 含铅废料工厂处理流程示例	(232)
------------------------	-------

美国 RSR 公司反射炉—鼓风炉熔炼流程;西德的长、短型旋转炉熔炼流程;国内矿铅与废铅搭配熔炼流程;含铅废料的综合处理流程。

6.8 含铅废料生产铅合金	(242)
---------------------	-------

铅巴比合金的生产;钙巴比合金的生产。

6.9 含铅废料的湿法冶金处理	(246)
-----------------------	-------

含铅废料所得高纯粗铅的电解精炼;含铅废料的电积;含铅废料的阴极固相电解还原回收铅;含铅废料硝酸浸取法制取硝酸铅;含铅废料石灰转化还原法制取金属铅;含铅废料生产三盐基硫酸铅。

第7章 含锌废料的处理	(263)
-------------------	-------

7.1 概述	(263)
--------------	-------

锌及其化合物的性质用途;含锌废料的组成;含锌废料的处理方法。

7.2 低品位锌废料的火法富集及其产物的处理	(268)
------------------------------	-------

含锌废料的回转窑处理;含锌废料的半鼓风炉处理;含锌废料的等离子法处理;含锌废料的悉罗熔炼法处理;垂直喷射火焰炉处理。

7.3 含锌废料的电炉处理	(284)
---------------------	-------

7.4 含锌废料的湿法冶金处理 (287)

热镀锌灰、锌渣和铜熔炼炉烟灰的硫酸浸出法处理;废干电池硫酸浸出法处理;银-锌蓄电池酸浸法处理;高炉烟尘的碱浸法处理;从含锌废料中主产七水硫酸锌及氯化锌。

第8章 含锡废料的处理 (299)

8.1 概述 (299)

锡及其化合物的性质用途;含锡废料的组成;含锡废料的处理方法。

8.2 马口铁废料氯化法生产氯化锡 (303)

8.3 马口铁废料碱性溶液浸出回收锡 (305)

8.4 马口铁废料碱性溶液电解法回收锡 (307)

电解法制取海绵锡;电解法制取致密阴极锡。

8.5 从含锡低于5%的铅锡合金废料中回收锡 (317)

氧化法回收锡;碱法回收锡

8.6 从含锡高于5%的铅锡合金废料中火法冶炼回收锡 (319)

砷析法及氟析法除砷;磷;加硫除铜;加铝除磷、锡

8.7 铅锡合金废料的结晶分离回收锡 (325)

8.8 铅锡合金废料的真空蒸馏回收锡 (329)

8.9 铅锡合金废料的电解精炼回收锡 (334)

铅锡合金的双金属电解;铅锡合金废料的电解分离;

其他含锡废料的电解。

8.10 从含铜合金中回收锡及其合金 (336)

8.11 热镀锌残渣的处理 (337)

湿法-干法联合处理;电炉熔炼。

8.12 从含锡废料中主产锡化工产品 (341)

第9章 含铝废料的处理 (346)

9.1 概述 (346)

铝及其合金的性质和用途;含铝废料的组成及预处理;

含铝废料的处理方法。

9.2 含铝废料的反射炉熔炼 (350)

熔炼铝废料及废铝合金时熔剂的作用;含铝废料的反

射炉熔炼;含铝废料的其它火焰炉熔炼。

9.3 含铝废料的感应电炉熔炼 (357)

9.4 熔炼铝废料炉渣的处理 (359)

9.5 再生铝合金的精炼 (360)

脱除非金属杂质的精炼;脱除金属杂质的精炼。

9.6 用含铝废料生产其他铝产品 (365)

硫酸铝的生产;铝粉的生产;碱式氯化铝的生产;

再生铝生产实例。

第10章 有色金属废料处理时气体净化和废水处理 (374)

10.1 铜、铅、铝熔炼时的气体净化 (375)

火法处理含铜废料时的三种气体净化系统;铅废料熔炼时的
净化;铝废料炉气净化。

10.2 有色金属废料处理时的废水净化 (379)

第 1 章

绪 论

有色金属是国民经济和国防建设的重要原材料,也是高、精、尖技术的支撑材料。随着国民经济建设和科学技术的发展,有色金属的应用范围日益扩大,用量相应增加,但原生有色金属已不能满足需要,因而有效地回收和利用有色金属废料(有色金属冶炼、加工和消费过程中所产生的含有有价金属的废料及次残品)和废件(报废的设备、仪器、仪表及其他零件等)就显得特别重要。

有色金属废料和废件经过冶炼,所产出的有色金属或合金叫做再生有色金属(二次有色金属)或再生有色金属合金(二次有色金属合金)。有时也将有色金属废料、废件统称为废料。

原生金属(含金属的矿石或精矿经冶炼后产出的金属)的再生有色金属冶金学是一门新的学科。它是以现有的火法冶金和湿法冶金原理和过程为基础的,但与原生金属冶金不完全相同,而具有其独特性。例如生产原生金属时,金属是从复杂的含金属化合物的矿石或精矿中冶炼出来的,而生产再生金属或合金时,金属或合金是从废旧金属、废旧合金或含金属的各种渣、粉尘冶炼出来的。虽然两者在冶金原理上相同,但在工艺流程及生产设备上都有不同的地方,因而再生有色金属冶金学就成了有色金属冶金学的独立分支。

发展再生有色金属的生产具有如下重要意义,并早已为各工业发达国家所重视。^[1-3]

1、扩大有色金属资源 全世界有色金属矿产资源难以满足人类的需求,而且矿石品位也越来越低。美国内务部矿业局曾公布了世界主要有色金属的储量,并按照现有的消耗水平,估计了其可供使用年限如表 1-1 所示。

由表可见,大多数有色金属到 21 世纪都可能遇到资源危机。因而,美、苏、英、日等工业发达国家早在 40 年代就重视再生有色金属资源的利用。据统计世界工业发达国家利用再生有色金属的比重在有色金属总产量中约占 30%,最高可达 52%。因此,有色金属废料,废件的利用扩大了有色金属的资源。

表 1-1 世界有色金属储量及可供使用的年限

金 属 名 称	金属储量(万吨)	可供使用年限(年)
铜	49000	53.1
铝	500000	334.2
铅	12000	21.4
锌	15000	23
锡	1000	41.7
镍	54000	79.6
钴	148	67.3
钨	191	42.4
钼	785	89.2
钽	26000	76.5

2、降低生产能耗 有色冶金工业是能耗高的生产部门。目前原生金属生产的能源费用占金属生产总费用的比例日渐增大。美国原生金属能源费用占金属生产总费用的比例为:铜约为 15%、铅 17%、锌 20%、铝 28—35%,而某些镍矿则高达 50%。但生产再生有色金属时,其能耗大为降低,如表 1-2 所示。

生产再生金属电耗与生产原生金属电耗的百分比为:铝 3—8%,镍 10%,铜 13—16%,锌 28—40%,铅 35—40%。因此生产再生金属的电耗大为减少。

表 1-2 再生有色金属比原生金属能耗节约数(%)：

再生金属	铜	铅	锌	铝	镍
美国统计的节约数字(%)	83.3	67	75	95	89
苏联统计的节约数字(%)	83.9	57	72	95	89
我国统计的节约数字(%)	82	72	62	95.5	

* 比较基础为生产一吨金属

由此可见,生产再生有色金属的能耗比生产原生有色金属的能耗有大幅度降低。

3、节约基建投资,降低生产成本 原生金属生产所用原料是低品位矿石,如生产1吨铜需要开采120—150吨或更多矿石,生产1吨镓、铟、钨需要矿石量为1700—2500吨,而铝和铅锌则分别超过20、30吨。同时生产原生金属时还消耗大量燃料及其他原材料,因而生产原生金属的费用是高的。据国外统计,再生有色金属的生产费用约为原生有色金属生产费用的一半。美国再生有色金属生产费用占原生有色金属生产费用的比例为:铜35—40%,铝40—50%,锌25—30%。我国生产1吨再生铝与生产1吨原生铝相比可节约投资87%,降低生产费用40—50%。由此可见,发展再生有色金属生产的经济效益是很显著的。还应该指出,处理再生金属原料,可以直接生产各种化工产品,从而使经济效益更为提高^[9]。

4、减少环境污染,增加社会效益 原生有色金属的生产,由于原料品位较低,成分复杂,因而生产流程长,工序多,工艺复杂,生产过程中的废水、废气、废渣导致环境污染严重。美国用于有色金属的环境保护设施费用占有色金属工业总投资的20—30%。反之,再生有色金属的生产,由于原料品位高且成分较单纯,因而流程短,工序较少,致使用于三废治理费用少。美国用于再生有色金属生产的设备更新和环保补充费用比用于原生有色金属生产的相应费用分别低:铅91%,铝50%,铜42%,其他金属71%。因此,发

展再生有色金属的生产,可减少环境污染,增加社会效益。

长期以来,西方国家再生金属的产量逐年增加。国外再生有色金属的生产发展很快,废杂金属的回收利用率将达到 90%,其原因是把开发利用再生有色金属资源视为国家的重大发展战略和国策,并保证发展再生有色金属生产的投资,使再生有色金属生产向高度专业化、大型化发展。同时还制订了废杂有色金属的标准,广泛设立回收网点,特别重视再生有色金属冶金的科研工作,有的国家还在高等院校中设立了再生有色金属冶炼专业等。

我国应努力学习国外成功经验,结合国情,加速培养有关专业人员。有领导、有组织、有计划地迅速发展我国再生有色金属的科研和生产,以充分利用我国丰富的再生有色金属资源。

第一章 参考文献

1. И. Ф. 胡加科夫,再生有色金属工艺学,冶金部情报研究总所等合译,1983年6月。
2. И. Ф. Худяков Идр, Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов, М. М. 1987.
3. J. J. Moore, Recycling of nonferrous metals, International metals Review, 1978, №5, 241—264(原文有参考文献 150 篇)
4. Ramana G. Reddy, 矿物废料处理与二次金属回收,有色冶炼,1987, №5, 10—21, (原文参考文献 177 篇)
5. M. Shamsuddin, 从废金属和废物中回收金属,金属再生,1986, №6, 37—48, (原文有参考文献 68 篇)。
6. 洪丕基,发展再生有色金属生产具有重要意义,有色金属(冶炼), №5, 1983, 7—12。
7. 石家瑞,美国废金属再生利用概况,金属再生信息,1988, №1, 8—12
8. International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals (1985, Fort Lunderdale, Fla.) Recycle and Secondary recovery of Metals.
9. 唐谟堂,有色冶金化工,中南工业大学教材科,1988 年。

第 2 章

再生有色金属原料及其预处理

2·1 再生有色金属原料的组成及其特点

2·1·1 再生有色金属原料的组成

再生有色金属生产的原料是有色金属废料、主要包括如下几方面。

1) 工业部门中损坏了的机器、设备、金属构件及零部件等有色金属废件。

2) 金属机械加工时产生的废料：如有色金属、加工时产生的切屑、丝带和刨花、边角废料；压力加工时产生的金属细碎物料。

3) 交通及国防部门淘汰下来的旧运输装载工具、武器、弹丸等有色金属废料，如废旧的汽车和飞机，退役船舶、军舰，废旧蓄电池以及军用的废有色金属物料等。

4) 日常生活用具、工具制品以及其他金属用品的废旧有色金属物料。

5) 有色金属冶炼过程中产生的废料。如金属铸锭时产生的溅渣、飞沫、氧化皮；冶炼过程中产生出的含金属的炉渣、烟尘等。

2·1·2 再生有色金属废料的特点

再生有色金属原料与原生有色金属原料在性质上有很大差别,其特点可归纳如下。

1)再生有色金属原料的物理形态因来源不一相差很大。根据其物理规格可分成如下类型:①金属废件和板、块状废料;②刨屑、带条和丝线状废料;③粉末、渣灰等细粒废料。

2)再生有色金属原料的化学成分变化也较大。例如紫杂铜含铜 $\geq 95\%$,黄杂铜含铜 $60-70\%$,而黄铜屑含铜量只有 60% 左右;铜灰的含铜量变化更大而为 $6-30\%$ 之间,废杂铅物料中含锑、锡、铜等杂质的量为铅精矿中这些杂质量的 $5-10$ 倍。

3)许多有色金属废料表面常粘附或涂有油脂。

因此在再生有色金属生产时,必须根据不同的原料和特点,采用不同的工艺流程,以求达到最好的技术,经济效益。

2·2 再生有色金属原料的预处理

再生有色金属原料由于其物理规格及化学成分相差很大,为了适应冶金处理过程的需要,并提高其技术经济效益,在冶金处理前必须进行严格的备料和预处理。

废旧原料的预处理主要有如下工序:废料的分类、解体、捆扎、打包、压块、破碎、脱油、电磁分选、重选以及浮选分离等。根据不同的原料情况,采用机械方法或手工处理进行上述某一或几个工序的原料准备。

2·2·1 分类

有色金属废料的分类,是再生有色金属生产前原料准备的第一个也是很重要的工序,其目的首先是将原料分成单一种类的金

属或合金,并清除黑色金属和非金属物料;其次是进行防爆处理,清除易爆的物件和材料。分类最好在废料产生的地方进行,因为此时分类容易。分类的原则是按各种再生有色金属原料标准进行分别堆放。分类主要用手工进行,分类方法可按外观标志分类和用化学分析法或用仪器分析法分类。

按外观标志分类是根据再生原料的组分不同则具有不同的颜色、密度、硬度、记号及磁性等。例如按颜色可区别铁、铜和铝合金。白色金属可按其清洗表面或新鲜的断口具有不同的颜色而相互分开,用此法可将铝、镁、锌、铅、白铜和锡分开;利用不同金属和合金制造出的尺寸基本相同的零件但密度不同的特点而将零件相互分开,如镁制零件比铝零件轻,而铝制零件又比其它金属制件轻。

利用磁铁可确定钢制的包铝或渗铝零件,包含在有色金属制品中的钢制零件也可用磁铁检测出来。

当按外观特征鉴别有色金属和合金困难时,可采用液滴分析法、光谱分析以及电器仪表检测法进行分类。

废件液滴分析法的实质是:在金属或合金的光洁表面上滴上一滴化学试剂,此时试剂与某一元素反应而显示某种颜色,即可判断该元素的存在,依次滴上不同试剂可确定某一合金的成分。例如用含 5gCdSO_4 , 10gNaCl 和 20ml 盐酸配成的水溶液 100ml ,将这种溶液用液滴法作用于零件的光洁表面上,则在 $10-20$ 秒后呈现黑色,说明该零件用镁合金制成。液滴在铝锌合金上则呈深灰色、在铝及其他铝合金上呈透明颜色。同时还可根据颜色的深浅粗略估计某元素含量。液滴法简单易行,应用方便。

对于某些特殊零件,若需确定其全部化学成分,则需采用光谱分析。

在大的再生有色金属生产厂,用于分类的设备是拣选台和传送带。而废件的解体、切割、破碎、细磨都采用机械设备,有关设备可参阅文献[1-2]。

颗粒、块状、粉状原料可用人工筛分机来进行分类。

2·2·2 废件的解体和捆扎打包

进行冶金处理前,对废旧设备、零件的组合物要进行解体作业,其目的是分离黑色金属和非金属的镶嵌物,或回收珍贵的零部件。解体的另一目的是将废件破碎成适合于下一工序的块度。

解体分拆卸法和破坏法两种,前者适用于需要回收珍贵零件和制品(如滚珠轴承、紧固件)的废件,后者适用于一般废件的解体,通常采用各种剪切、切割、破碎、细磨等方法。用破碎和细磨法方法的解体,适用于铅蓄电池、废电缆、导体、定子绕组、金属屑尘等。所用的破碎机分粗、中、细三种。我国目前大都采用通用设备,例如颚式、锤式、转子式破碎机以及用棒磨机和碾碎机等进行细碎及研磨。

废电缆的处理,最复杂的工序就是除去绝缘包裹层。工业上电缆、电线的解体方法有机械法和燃烧法。采用机械方法设备简单,不污染环境。图 2-1 所示为丹麦 SICO 公司的电缆剥离机,可用于解体直径 11-152mm 电缆,生产能力最大可达每小时一吨。燃烧法是将电缆、电线在炉中通过燃烧脱除绝缘包裹层的方法。

对于轻的和松装的废料,通常用打包和捆扎方法来压实,使其具有一定重量、密度、块度。这样既有利于减少运输过程中的损耗,提高运输能力,又有利于冶炼过程中的进料和减少金属机械损失。对于废金属条、切边定子绕组、废电缆、以及已破碎成块状废料、废棒管头、汽车水箱和日常生活器皿、工具等废杂料也需进行打包和扎捆,其外形尺寸通常根据冶炼设备和加料方式来确定。

打包机结构和牌号的选择必须考虑被打包的合金的牌号,金属废件的厚度和需要者对包块质量的要求。产出包块的密度与所用打包机压力和物料厚度有关,一般铝包块重 $1400-2400\text{kg/m}^3$,铜包为 $2000-4500\text{kg/m}^3$ 。

根据压力大小,液压打包机分为小功率(压力达 2500kN)打包机,中功率(压力 $2500-500\text{kN}$)打包机和大功率(压力大于