

# 冶金废旧杂料回收 金属实用技术

谭宪章 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 冶金废旧杂料回收 金属实用技术

谭宪章 编著

北 京

冶金工业出版社

2010

## 内 容 简 介

本书分为两篇共 20 章。第一篇介绍的是重有色金属资源回收,内容包括概述、原料来源及其特性、物料中的金属形态及其性质、物料准备、砷的回收、锌的回收、铜的回收、铅的回收、自热风熔炼炉产物处理工艺、铋的回收、镍的回收、钴的回收、锡的回收、锑的回收和镉的回收;第二篇介绍的是稀散金属和贵金属资源回收,内容包括硒、碲回收、铟的回收、镓、锗回收、镧、铈回收和贵金属回收。

本书适合冶金企业,尤其民营企业的废渣、废液、废物回收和废旧物质回收企业以及投身金属回收制造创业人员及相关冶金科技人员阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

冶金废旧杂料回收金属实用技术/谭宪章编著. —北京:  
冶金工业出版社, 2010. 1  
ISBN 978-7-5024-5122-6

I. ①冶… II. ①谭… III. ①冶金工业废物—废物回收  
IV. ①X756

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 229657 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 钱文涛 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 王贺兰 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5122-6

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 1 月第 1 版, 2010 年 1 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16; 18.5 印张; 446 千字; 282 页; 1-2000 册

55.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



## 前 言

近几十年来,有色金属冶金及黑色金属冶金的发展非常迅速,由此所产生的各种烟尘、废渣以及中间产物随处可见;随着经济的发展、人民生活水平不断提高,家电、电子产品以及各种机械设备走进千家万户,随之而来的技术创新促进了产品新陈代谢的步伐明显加快,使得各种生活废旧杂物料层出不穷,这就为再生金属物质的综合回收、综合利用提供一个广阔的前景。事实上,近几十年来,广大的民营企业和一些白手起家的创业者,利用这个市场走上了富裕的道路,利用这些资源发展了一方经济,如我国南方的湘粤、东部的江浙和北方的冀豫陕等地区涌现出许多综合回收利用的企业和个人。经济的发展在一定程度上造成了环境的污染和资源的流失,使得人们感受到或更清楚地认识到粗放型经济造成的后果。众所周知,各种各样的矿产品,含有着各种各样的有价金属;各种各样的机械、电器和家电也含有着各种各样的金属材料,因此不仅要对这些资源正确有效地加以综合回收,还要开发出科学合理的综合利用技术。作者多年从事矿产品提取方面的研究工作,经常遇到一些从事金属物质综合回收的民营企业经营者或创业人员,因苦于对金属元素缺乏全面了解,因而在回收利用中顾此失彼,往往是在获得一种资源的同时却丢失了其他更有价值的伴生金属资源,造成了环境的污染和宝贵资源的浪费。这种现象令人为国痛惜,为环境惋惜,为业者怜惜。为此,作者一方面将自己多年从事对金属回收的经验和以往积累的知识加以总结,另一方面,又从故纸堆里将成千上万同行们用心血和智慧凝结成的熠熠发亮的成果挖掘出来,分门别类地整理、汇集后编撰成书,也许可为金属回收行业的从业者和青年朋友的创业提供一种既利国利民,又可勤劳致富的思路,并希望能起到抛砖引玉之目的。

编著者在此真诚地向为本书编写采集素材提供帮助的铜陵有色设计研究院情报室的同仁表示感谢,也对本书所引用的参考文献资料的作者表示敬意。并祝贺铜陵有色金属公司 60 周年建矿。

谨以本书献给昌盛的中华人民共和国 60 周年华诞。

由于作者水平所限,书中不妥或错误之处,敬请读者指教、斧正!

编著者  
2009 年 10 月

# 目 录

## 第一篇 重有色金属篇

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1 概述 .....                                  | 1  |
| 2 综合回收有价金属的原料来源及其特性 .....                   | 3  |
| 2.1 原料来源及其所含金属成分 .....                      | 3  |
| 2.1.1 原料来源 .....                            | 3  |
| 2.1.2 各种冶金废杂物料、污泥及家电、电子产品废杂物料的金属成分和含量 ..... | 5  |
| 2.2 原料特性 .....                              | 8  |
| 2.2.1 重有色金属冶炼烟尘及各种渣类特性 .....                | 8  |
| 2.2.2 黑色金属冶金——高炉炼铁、炼锰烟尘特性 .....             | 9  |
| 2.2.3 电化工、电子行业、电镀行业产生的污泥、滤渣特性 .....         | 9  |
| 2.2.4 家电、电子产品中的有价金属特性 .....                 | 9  |
| 3 物料中的金属形态及其性质 .....                        | 10 |
| 3.1 铜 .....                                 | 10 |
| 3.1.1 氧化铜 .....                             | 10 |
| 3.1.2 铜的硫酸盐 .....                           | 11 |
| 3.1.3 铜的碳酸盐 .....                           | 11 |
| 3.2 镍 .....                                 | 11 |
| 3.3 钴 .....                                 | 11 |
| 3.4 铅 .....                                 | 12 |
| 3.4.1 铅的氧化物 .....                           | 12 |
| 3.4.2 硫酸铅 .....                             | 12 |
| 3.4.3 硫化铅 .....                             | 12 |
| 3.5 锌 .....                                 | 12 |
| 3.5.1 氧化锌 .....                             | 12 |
| 3.5.2 锌的铁酸盐、硅酸盐 .....                       | 13 |
| 3.6 铋 .....                                 | 13 |
| 3.7 锑 .....                                 | 13 |
| 3.8 锡 .....                                 | 14 |
| 3.9 铟 .....                                 | 14 |
| 3.10 砷 .....                                | 15 |

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.11 硫 .....                                                                                   | 15        |
| 3.12 金、银 .....                                                                                 | 16        |
| <b>4 物料处理准备 .....</b>                                                                          | <b>17</b> |
| 4.1 物料分类 .....                                                                                 | 17        |
| 4.1.1 烟尘类 .....                                                                                | 17        |
| 4.1.2 电镀、电子工业废液净化污泥、过滤渣类 .....                                                                 | 18        |
| 4.1.3 渣类 .....                                                                                 | 19        |
| 4.1.4 电子产品废弃物料、报废产品、边角料等类 .....                                                                | 19        |
| 4.2 物料处理准备技术条件及经济指标 .....                                                                      | 19        |
| 4.2.1 处理冶金废弃物料要考虑的因素 .....                                                                     | 19        |
| 4.2.2 技术条件及经济指标 .....                                                                          | 19        |
| 4.2.3 家电、电子产品废弃物的分离准备技术 .....                                                                  | 20        |
| <b>5 砷的回收 .....</b>                                                                            | <b>21</b> |
| 5.1 概述 .....                                                                                   | 21        |
| 5.2 砷的生产工艺 .....                                                                               | 21        |
| 5.2.1 白砷的火法生产工艺 .....                                                                          | 21        |
| 5.2.2 白砷的湿法生产工艺 .....                                                                          | 23        |
| 5.3 金属砷的生产 .....                                                                               | 27        |
| 5.3.1 金属砷的火法生产 .....                                                                           | 27        |
| 5.3.2 高纯砷的生产 .....                                                                             | 28        |
| 5.4 砷酸铜的生产 .....                                                                               | 29        |
| <b>6 锌的回收 .....</b>                                                                            | <b>31</b> |
| 6.1 概述 .....                                                                                   | 31        |
| 6.2 锌的提取工艺 .....                                                                               | 31        |
| 6.2.1 锌的湿法提取 .....                                                                             | 31        |
| 6.2.2 锌的火法富集 .....                                                                             | 38        |
| 6.3 回转窑或烟化炉产物处理 .....                                                                          | 47        |
| 6.3.1 烟尘处理 .....                                                                               | 47        |
| 6.3.2 炉渣处理 .....                                                                               | 63        |
| 6.3.3 烟气处理 .....                                                                               | 63        |
| 6.4 氧化锌(矿、泥、渣、烟尘)氨浸—铵盐体系电解金属锌 .....                                                            | 63        |
| 6.4.1 概述 .....                                                                                 | 63        |
| 6.4.2 氨浸及氨浸液直接在 $\text{Zn II}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中电解 ..... | 64        |
| 6.5 氧化锌(矿、泥、渣、烟尘)碱浸—电解生产金属锌粉 .....                                                             | 66        |
| 6.5.1 概述 .....                                                                                 | 66        |
| 6.5.2 碱性浸出氧化锌物料 .....                                                                          | 68        |

|                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| 6.5.3 浸出液电积锌粉 .....                      | 68         |
| 6.5.4 用碱浸出—电积锌粉技术特点 .....                | 69         |
| <b>7 铜的回收 .....</b>                      | <b>70</b>  |
| 7.1 概述 .....                             | 70         |
| 7.2 铜的废杂物料来源 .....                       | 70         |
| 7.2.1 铜的废杂物料来源 .....                     | 70         |
| 7.2.2 铜的回收方法 .....                       | 71         |
| 7.3 含铜烟尘及其他物料处理回收铜 .....                 | 71         |
| 7.3.1 湿法回收工艺 .....                       | 72         |
| 7.3.2 低品位铜物料用离析法处理回收铜 .....              | 77         |
| 7.3.3 高砷冰铜、低品位铅冰铜、铅冰铜处理 .....            | 80         |
| 7.3.4 火法—湿法联合处理含贵金属高的冰铜 .....            | 84         |
| 7.4 废杂铜物料生产铜粉及氧化亚铜 .....                 | 84         |
| 7.4.1 电解法生产铜粉 .....                      | 84         |
| 7.4.2 用紫杂废铜料生产氧化亚铜 .....                 | 87         |
| <b>8 铅的回收 .....</b>                      | <b>90</b>  |
| 8.1 概述 .....                             | 90         |
| 8.2 含铅废杂物料来源及现状 .....                    | 91         |
| 8.3 废杂物料中铅的回收处理工艺 .....                  | 91         |
| 8.3.1 含铅废杂物料湿法处理 .....                   | 92         |
| 8.3.2 含铅废杂物料火法熔炼 .....                   | 95         |
| 8.4 自热热风熔炼炉 .....                        | 104        |
| 8.4.1 自热热风熔炼炉构造及附属设施 .....               | 104        |
| 8.4.2 自热热风熔炼炉工艺过程原理及炉料的适应性 .....         | 107        |
| 8.4.3 自热热风熔炼炉工艺参数控制及产物 .....             | 108        |
| 8.4.4 自热热风熔炼炉运行情况及经济技术指标 .....           | 113        |
| 8.4.5 自热热风熔炼炉处理废杂物料案例 .....              | 114        |
| <b>9 自热热风熔炼炉产物处理工艺 .....</b>             | <b>116</b> |
| 9.1 概述 .....                             | 116        |
| 9.2 铅合金处理工艺 .....                        | 116        |
| 9.2.1 铅合金火法精炼熔析除铜、铁、锑 .....              | 117        |
| 9.2.2 Pb-Bi 合金电解或 Pb-Bi-Sn 合金双金属电解 ..... | 120        |
| 9.3 铅电解阳极泥处理工艺 .....                     | 134        |
| 9.3.1 概述 .....                           | 134        |
| 9.3.2 电解铅阳极泥处理 .....                     | 134        |
| 9.4 自热热风熔炼炉产出铅冰铜处理(见第7章7.3.3节) .....     | 144        |

|                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.5 自热热风熔炼炉产出烟尘和炉渣处理(见第6章) .....                                 | 144        |
| 9.6 自热热风熔炼炉烟气处理 .....                                            | 144        |
| <b>10 铋的回收</b> .....                                             | <b>146</b> |
| 10.1 概述 .....                                                    | 146        |
| 10.2 硫化铋矿的处理工艺 .....                                             | 146        |
| 10.2.1 熔析熔炼 .....                                                | 146        |
| 10.2.2 还原熔炼 .....                                                | 146        |
| 10.2.3 沉淀熔炼 .....                                                | 146        |
| 10.2.4 碱性熔炼 .....                                                | 148        |
| 10.3 从低品位的含铋物料中回收铋 .....                                         | 148        |
| 10.3.1 从低品位复杂铋矿物中回收铋 .....                                       | 148        |
| 10.3.2 从低品位冶金烟尘中回收铋 .....                                        | 148        |
| 10.4 粗铋提炼精铋工艺 .....                                              | 150        |
| 10.4.1 湿法精炼 .....                                                | 150        |
| 10.4.2 火法精炼 .....                                                | 150        |
| 10.4.3 电解精炼 .....                                                | 151        |
| <b>11 镍的回收</b> .....                                             | <b>152</b> |
| 11.1 概述 .....                                                    | 152        |
| 11.2 从含镍渣和电镀液沉淀物中回收镍工艺技术 .....                                   | 152        |
| 11.3 从镍渣或净化硫酸镍渣中回收硫酸镍 .....                                      | 153        |
| 11.3.1 主要技术条件 .....                                              | 153        |
| 11.3.2 萃取分离铜 .....                                               | 154        |
| 11.4 从镍冰铜中提取硫酸镍 .....                                            | 154        |
| 11.5 含镍废杂物料生产高冰镍直接电解金属镍 .....                                    | 154        |
| 11.5.1 电解原理 .....                                                | 156        |
| 11.5.2 电解及作业工艺 .....                                             | 156        |
| 11.5.3 造液原理及鼓风造液脱铜 .....                                         | 157        |
| 11.6 精制硫酸镍的制造 .....                                              | 159        |
| 11.6.1 空气氧化除铁技术条件 .....                                          | 159        |
| 11.6.2 硫化除 Cu、Pb、Zn .....                                        | 160        |
| 11.6.3 加热溶液浓缩除钙镁 .....                                           | 160        |
| 11.6.4 氟化钠除钙镁 .....                                              | 161        |
| 11.6.5 质量 .....                                                  | 161        |
| 11.6.6 浓缩结晶 .....                                                | 161        |
| 11.6.7 结晶母液制取电镀级 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ..... | 161        |



|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| <b>12 钴的回收</b> .....            | 163 |
| 12.1 概述.....                    | 163 |
| 12.2 从镍-钴合金中回收镍、钴 .....         | 163 |
| 12.2.1 从镍-钴合金中回收镍钴的传统法.....     | 163 |
| 12.2.2 用硫酸、盐酸混合酸电溶-萃取分离镍、钴..... | 164 |
| 12.3 从铜-钴合金或铜钴土矿回收铜、钴 .....     | 167 |
| 12.3.1 铜-钴-铁合金处理工艺.....         | 168 |
| 12.3.2 铜-钴土矿处理工艺.....           | 169 |
| 12.4 从含钴黄铁矿烧渣中回收钴.....          | 169 |
| 12.4.1 含钴黄铁矿硫酸化焙烧与浸出.....       | 170 |
| 12.4.2 技术条件控制.....              | 171 |
| 12.4.3 从浸出液中萃取分离铜、钴 .....       | 171 |
| 12.5 从炼铜转炉吹炼渣中回收钴.....          | 171 |
| 12.5.1 含钴转炉吹炼渣造钨富集钴.....        | 171 |
| 12.5.2 钴冰铜硫酸化焙烧与浸出.....         | 171 |
| 12.5.3 浸出液电积脱铜.....             | 171 |
| 12.5.4 从脱铜液中提取硫酸镍.....          | 173 |
| 12.5.5 从脱镍余液中用草酸铵沉钴.....        | 173 |
| 12.6 从砷化矿物脱砷渣中回收钴.....          | 173 |
| 12.7 从锂离子电池中回收铜、钴 .....         | 173 |
| <b>13 锡的回收</b> .....            | 175 |
| 13.1 概述 .....                   | 175 |
| 13.2 冶金废杂物料中锡的回收工艺.....         | 175 |
| 13.2.1 火法熔炼回收锡.....             | 175 |
| 13.2.2 火法硫化挥发回收锡.....           | 176 |
| 13.3 从废电子产品及边角料回收锡.....         | 177 |
| 13.3.1 熔析法.....                 | 177 |
| 13.3.2 电解脱锡.....                | 178 |
| 13.3.3 碱性浸出-电积回收锡.....          | 180 |
| 13.4 废镀锡钢片连续脱锡技术.....           | 181 |
| 13.4.1 废锡钢片连续脱锡,制造锡酸钠 .....     | 182 |
| 13.4.2 废镀锡钢片连续电解脱锡制造海绵锡.....    | 183 |
| <b>14 铈的回收</b> .....            | 186 |
| 14.1 概述.....                    | 186 |
| 14.2 铈品生产.....                  | 186 |
| 14.3 冶金废杂物料中回收铈工艺.....          | 187 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 14.4 湿法回收铈             | 188 |
| 14.4.1 氯化—水解法处理        | 188 |
| 14.4.2 硫化法—电积处理        | 189 |
| 15 镉的回收                | 194 |
| 15.1 概述                | 194 |
| 15.2 从镉渣中回收镉           | 194 |
| 15.3 镉的生产方法            | 195 |
| 15.3.1 浸出              | 195 |
| 15.3.2 溶液净化和用锌粉置换沉淀海绵镉 | 195 |
| 15.3.3 镉的电积            | 195 |
| 15.3.4 镉的真空蒸馏精炼        | 196 |
| 15.3.5 关于镉电积杂质讨论       | 197 |
| 15.4 含镉烟尘、合金、镉—镍电池中回收镉 | 198 |
| 15.4.1 含镉烟尘中回收镉        | 198 |
| 15.4.2 含镉合金、镉—镍电池中回收镉  | 198 |

## 第二篇 稀散金属和贵金属篇

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 绪言                 | 199 |
| 16 硒、碲回收           | 200 |
| 16.1 硒的回收          | 200 |
| 16.1.1 硒的资源与性质、用途  | 200 |
| 16.1.2 硒的回收方法      | 200 |
| 16.1.3 粗硒制取精硒      | 205 |
| 16.2 碲的回收          | 208 |
| 16.2.1 碲的资源与性质、用途  | 208 |
| 16.2.2 碲的回收工艺      | 208 |
| 16.2.3 溶剂萃取分离硒、碲   | 218 |
| 16.2.4 碲的精炼提纯      | 220 |
| 16.2.5 从废渣中回收硒、碲案例 | 222 |
| 17 铟的回收            | 224 |
| 17.1 铟的资源及性质、用途    | 224 |
| 17.2 从含铟物料中回收铟     | 224 |
| 17.2.1 含铟物料浸出前的准备  | 224 |
| 17.2.2 浸出          | 226 |
| 17.2.3 从浸出溶液中回收铟   | 226 |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 17.2.4 萃取设备                 | 229        |
| 17.2.5 操作描述                 | 230        |
| 17.3 传统工艺回收镉                | 231        |
| 17.3.1 概述                   | 231        |
| 17.3.2 浸出液用传统方法处理           | 231        |
| 17.4 传统工艺与萃取法比较             | 234        |
| <b>18 镓、锗回收</b>             | <b>235</b> |
| 18.1 镓的回收                   | 235        |
| 18.1.1 镓的资源及性质、用途           | 235        |
| 18.1.2 从铝土矿中回收镓             | 235        |
| 18.1.3 从湿法炼锌浸出渣中回收镓         | 236        |
| 18.1.4 镓的高纯精炼               | 240        |
| 18.2 锗的回收                   | 242        |
| 18.2.1 锗的资源及性质、用途           | 242        |
| 18.2.2 从锗石精选矿或铅、锌氧化矿中回收锗    | 243        |
| 18.2.3 从湿法炼锌渣及含锗渣(泥)中回收锗    | 245        |
| 18.2.4 用氯化钙从高砷锗渣中生产二氧化锗     | 249        |
| 18.2.5 制取高纯二氧化锗             | 251        |
| <b>19 铟、铊回收</b>             | <b>253</b> |
| 19.1 铟的回收                   | 253        |
| 19.1.1 铟的资源及性质、用途           | 253        |
| 19.1.2 从炼铜烟气洗涤净化溶液中回收铟      | 254        |
| 19.1.3 从烟气净化溶液硫化沉淀物中回收铟     | 255        |
| 19.1.4 从钼精矿氧化焙烧烟尘或烟气淋洗液中回收铟 | 256        |
| 19.1.5 氧压浸出含铟物料、萃取、离子交换回收铟  | 256        |
| 19.1.6 炼铜含铟烟尘回收铟            | 258        |
| 19.1.7 从钨铟、钼铟、铜铟合金中回收铟      | 259        |
| 19.1.8 金属铟的制备及提纯            | 261        |
| 19.1.9 制取高纯铟                | 261        |
| 19.2 铊的回收                   | 262        |
| 19.2.1 铊的资源及性质、用途           | 262        |
| 19.2.2 从冶炼烟尘、残渣、浮渣中回收铊      | 262        |
| 19.2.3 从炼铜烟尘浸渣生产电铅的溶液中回收铊   | 263        |
| 19.2.4 从铜镉渣除铊渣中回收铊          | 264        |
| 19.2.5 高纯铊的制备               | 266        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 20 贵金属的回收                     | 267 |
| 20.1 概述                       | 267 |
| 20.2 卡尔多(KALDO)炉处理铜阳极泥回收稀贵金属  | 267 |
| 20.2.1 浸出脱铜碲                  | 268 |
| 20.2.2 熔炼                     | 268 |
| 20.2.3 烟气净化                   | 268 |
| 20.2.4 硒的回收                   | 269 |
| 20.2.5 金银合金电解                 | 269 |
| 20.2.6 铂钯精炼                   | 269 |
| 20.2.7 通过常压、高压溶浸处理隆斯卡尔冶炼厂铜阳极泥 | 269 |
| 20.3 银锌渣回收金、银工艺               | 270 |
| 20.3.1 熔析                     | 271 |
| 20.3.2 用 $\text{FeCl}_3$ 浸出   | 271 |
| 20.3.3 硫酸化焙烧提银                | 271 |
| 20.3.4 氯化提金                   | 272 |
| 20.4 用硫脲、尿素浸出回收贵金属            | 272 |
| 20.4.1 工艺技术条件及试验结果验证          | 273 |
| 20.4.2 硫脲、尿素浸出案例              | 274 |
| 20.5 从废定影液中回收银及粗银提纯           | 274 |
| 20.5.1 硫化钠沉淀法                 | 275 |
| 20.5.2 四氢硼钠还原沉淀法              | 276 |
| 20.5.3 粗银提纯                   | 276 |
| 20.6 从镀金复铜板中回收金               | 278 |
| 20.6.1 金铜分离回收金                | 278 |
| 20.6.2 母液制造硝酸铜                | 278 |
| 20.6.3 废气吸收制取硝酸钠              | 279 |
| 参考文献                          | 280 |

# 第一篇 重有色金属篇

## 1 概 述

近几十年来,随着改革开放,国民经济建设和科学技术的发展,无论是有色金属冶金,还是黑色金属,其冶炼、初级产品的生产规模都日益扩大,随之而来的各种金属加工行业、电子产品、电化学工程也蓬勃发展,因而所产生的各种烟尘、冶金渣、净化液渣等废杂物料比比皆是。

在有色金属冶炼过程中,无论是火法还是湿法,都会产生各种烟尘、污泥和滤渣等废杂物质,产生的量成千上万吨,有部分在熔炼过程中返回处理,但其废杂物质积累到一定量时,就要开路另行处理。在电化学工程生产过程中,大量的污水要净化处理,污水中含有各种重金属离子,经净化,这些重金属离子沉淀于污泥中而得到富集,经过滤得到滤渣成为有用资源。黑色金属冶金的高炉炼铁,由于铁矿石中,往往会不同程度伴生有色金属元素,如铅、锌、金、银、铋、铟、铜等,随着高炉高温熔炼,各种金属元素在高温下,有些易于挥发的金属,如铅、锌、铋、铟等,进入烟尘,特别是锌,有些高炉的白烟尘含锌高达8%~12%,这些烟尘是提取硫酸锌的好原料,提锌后,铅、铋、铟留在提锌后的残渣中,还可进一步回收其中的有价元素。

现代电子工业发展迅速,无论是产品的加工生产,还是这些电子产品的用后废弃,均会产生大量的边角料、废料以及废弃或淘汰的电子设备,这些物料中也均含有重金属、稀贵金属等,是一个不可忽视的再生资源领域,现在已经引起了政府相关部门的高度重视。上述各种废杂物料就目前而言,均采取分散处理,大部分是以低廉价格出售给小型民办企业,这些民办企业由于技术低下的原因,只能提取其中的一种主要金属,而其余元素随二次渣流失了。如含铜物料,小型民办企业用其生产铜冰铜来回收其中的铜,而其余的元素一部分进入铜冰铜,一部分进入炉渣流失了。进入铜冰铜的其他元素,随着粗铜的生产,又进入渣中或烟尘中,这样就导致循环流失、环境污染。因为分散式的小作坊处理,必然带来多个污染源,它不但造成了有限资源的浪费,而且经济上也极不合算,还增加了往返运输量,同时,由于废弃物转移扩散还造成对环境生态的污染。

因此,对上述冶金烟尘、电化工污泥、各种冶金滤渣、废旧电子产品等可利用资源,采用合理的先进技术,集中处理,综合回收,对于节约资源,保护环境,减少污染治理投入以及对有价金属的再利用都是有重要意义的,其重要性无论如何评价都不会过分:

(1) 每年将成千上万吨的冶金废杂物料综合回收,并利用其中的有价金属,就等于少开发几个矿山,可以推迟金属矿山的开拓,惠及子孙。

(2) 由于从冶金废杂物料中回收有价金属,因而可省去开拓矿山经营费用等各项消耗,可大大降低金属产品的生产成本。

(3) 相对集中处理冶金废杂物料,综合回收各种有色金属和稀贵、稀散金属,不但为国家节约资源,为市场提供有用产品,而且有利于生态环境保护和综合治理,可大大地减少污染源。

(4) 近几十年来,我国家电、电子产品制造业十分发达,而且迅速成倍地增长。由于科学技术不断更新,各种家电、电子产品技术性能也不断升级,产品新陈代谢加快。如中国每年将至少有 500 万台电视机、400 万台冰箱、600 万台洗衣机以及成千上万台电脑、手机、千千万万只各种电池等报废,这为综合回收有价金属和非金属物质提供了一个不可估量的资源市场。如 2007 年我国铜、铝、铅、锌四种再生金属约 500 万吨(2006 年为 453 万吨),因而全年可减少固体排放物 10 亿吨,二氧化硫 48 万吨,节约煤 2912 万吨,节水 18 万吨,这是一组多么惊人的数字。

(5) 综合回收冶金废杂物料及废弃家电、电子产品中的有色金属,不但为社会开辟了新的就业门路,而且增加社会财富,是一举多得、利国利民的千秋大计。

(6) 综合回收有价金属,只要做到相对集中处理,规模可大可小。即使采用一般传统工艺,只要在关键的过程中利用先进技术,也能达到综合利用、综合治理,清洁生产的目的,并且投资省,上马快,同一地区集中处理,还可减少运输量,不仅降低运输成本,而且减小了废弃物运输造成的污染扩散,既灵活,又可靠,非常利于地方经济的发展。



## 2 综合回收有价金属的原料来源及其特性

### 2.1 原料来源及其所含金属成分

#### 2.1.1 原料来源

##### 2.1.1.1 有色金属冶金产生的烟尘及各种炉渣

有色金属冶金近年来发展非常迅速,至2007年末,铜、铝、铅、锌等10种有色金属产量已达到1900多万吨。冶金过程中要产生大量的烟尘和各种炉渣,一般约占炉料量的5%~8%,这些烟尘和冶金渣有些要返回熔炼。由于有色金属矿物中,一种主金属常伴生多种有害元素,为在熔炼过程中保证主金属的产品质量,一些次要元素就被认定成了有害杂质,烟尘和各种冶金渣中的有害元素积累到一定量的时候,部分物料就要开路处理,不能再返回主产品原料中,这些物料就成了冶金废杂物料,其处理废杂物料量,根据工艺流程和矿物伴生元素含量不同而有所不同,通常占烟尘量的0.5%~1.5%,即每年要产出有色金属冶金废杂物料达1000万~3000余万吨,这些物料就成为了要综合回收有价金属的原料。

##### 2.1.1.2 黑色金属冶金产生的烟尘——瓦斯灰

铁矿石中含有钒、铈、镓,有些铁矿石还含有钴、铜等。铁矿石在烧结过程中,大部分钒进入烧结块中,高炉炼铁时,烧结块中的钒挥发进入高炉煤气,进行湿式或干式除尘净化过程中,钒和锌、铅、铋、铈、镓等一起进入高炉烟尘,因而高炉烟尘成为提取这些金属的原料。由于高炉烟尘(瓦斯灰)产量占钢产量的1%~2%,每产1万吨钢,产出高炉烟尘约100~150t,我国钢产量有几亿吨之多,所以烟尘数量相当可观。矿石成分不同的地区其烟尘成分也有差别,但均为综合回收其中的有价金属,提供了可靠的原料。至于铁矿石中存在的钴元素可在焙烧渣中或钴硫精矿中回收钴之后再作为炼铁原料。

##### 2.1.1.3 可再生回收利用的有色金属

据有关资料统计,我国1953~2005年原生矿有色金属的产量为12898万吨,占有色金属总产量的89.84%,利用再生金属(含进口废金属)获得的产量为1516.14万吨,占总产量的10.52%,而铜、铝、铅、锌在10种有色金属产量中占90%以上。我国是一个有色金属生产大国,也是一个消费大国,因此,更应该是一个再生有色金属资源回收利用大国,可截至目前,我国再生有色金属回收利用率仍然比较低,从1999年我国铜、铝、铅、锌四种金属的原生与再生金属产量情况(见表2-1)可以看出,再生金属的比重还很低。

表2-1 1999年原生与再生金属产量情况

| 金 属 | 原生金属量/kt | 再生金属量/kt | 再生/原生 |
|-----|----------|----------|-------|
| 铜   | 836.1    | 338.1    | 0.4   |
| 铝   | 2598.4   | 210.4    | 0.08  |
| 铅   | 821.6    | 97.4     | 0.12  |
| 锌   | 1684.6   | 18.6     | 0.011 |

我国消费四种有色金属,在 1999 ~ 2002 年 4 年中,消费铜 815 万吨,铝 1435 万吨,铅 282 万吨,锌 599 万吨。从再生的金属量与消费的金属量比较可以看出:在国内众多的领域、行业乃至城乡的千家万户,几十年来积存下来含有各种有色金属的装备、设施、建材、居家生活用品等,再生资源非常丰富,这就意味着我国再生有色金属资源回收产业的发展存在着很大的空间,前景可观。尽管近几年来,再生金属回收利用有了长足的发展,但到目前为止,其回收利用率约为 25% 左右,远比工业发达国家再生金属利用率的 45% 少了 20 个百分点。据专家测算:再生金属回收利用意义是非常重大的,以 2006 年生产再生铝为 235 万吨,若与开发原生矿资源同样数量的铝相比,可节约 1927 万吨标准煤和 1.6 亿吨水,减少 SO<sub>2</sub> 排放 14.1 万吨及固体废物排放 6800 万吨。

2.1.1.4 电子产品废弃物中的有价金属

我国家用电器和计算机的社会总拥有量已超过 100 亿台,这些产品中,存在大量的有色金属和稀贵金属以及非金属材料,据统计部门的统计,“十一五”期间全国家电基础数据如表 2-2 所示。

表 2-2 “十一五”期间全国家电基础数据

| 家电名称 | “十一五”期间报废量/台        | 平均年报废量/台           | 至 2005 年拥有量/台       |
|------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 电视机  | $12651 \times 10^4$ | $2536 \times 10^4$ | $36755 \times 10^4$ |
| 洗衣机  | $4835 \times 10^4$  | $967 \times 10^4$  | $22684 \times 10^4$ |
| 电冰箱  | $2986 \times 10^4$  | $597 \times 10^4$  | $17679 \times 10^4$ |
| 空调   | $395 \times 10^4$   | $79 \times 10^4$   | —                   |
| 电脑   | $13300 \times 10^4$ | $2660 \times 10^4$ | $6341 \times 10^4$  |
| 合计   | —                   | —                  | $83459 \times 10^4$ |

另外还有各种普通电池、镍 - 氢电池和锂离子电池等不计其数,单就锂离子电池而言,目前以 8% 的速度增长,至 2010 年将达到 32.5 亿只,废弃的电池中含有大量的钴、锂、镍等有价金属。上述资料表明,报废家电及其他电子产品和各种电池是一个重要的再生有色金属、稀贵金属资源,它不但数量多,产生速度快,且分散在千家万户,它的构成复杂细微,如一块手机电路板可拆出 100 多个可再生利用的电子元器件,所以也带来处理困难等问题。一方面,由于废弃家电产品中,含有约 40% 的金属,30% 的塑料以及 30% 的各种氧化物,其中可供回收利用的有色金属、稀贵金属,如铜、铅、锡、镉、铬、镍、钴、金、银、铂、钯等的价值可观;另一方面,这些废弃物中含有六价铬、镉、汞、聚氯乙烯塑料、溴化阻燃剂等大量有毒、有害物质,采用简单的焚烧法,会产生二恶英和呋喃,污染环境,而采用先进的热裂解法或超临界流体法等技术,投资大,能量消耗多,带来经济上的困惑。目前全球每小时就会产生 4000 t 电子废弃物,联合国环境署报告显示,全球每年约产生 2000 万 ~ 5000 万吨电子垃圾,并且以每年 5% ~ 10% 的速度逐年上升,这是一个惊人的数字,如果不加以回收利用,化害为利,对人类生存环境将是一个严重的威胁。

2.1.1.5 电子工业、电镀工业、黄金生产、有色金属湿法冶金产生的污泥和净化渣

我国电子工业十分发达,例如印刷线路板,世界平均年增长率为 8.7%,而我国平均年增长率为 14.4%。据相关部门报道,到目前为止,全球约 40% 的印刷线路板都在中国生产,因而会产生大量的废水净化所产生的污泥中含有铜等有价金属。我国电镀工业也十分发

达,电镀工业产生的废水含有镍、铬及贵金属等物质,经净化产生大量的污泥,有价金属沉淀于污泥中。再如黄金生产厂三大废水经环保段处理后,产生出复杂的含金污泥,除金外,还有铜等有价金属。有色金属湿法冶金过程也有各种净化过滤渣产生,其中含有各种有价金属和有毒、有害成分,如对黄金生产厂废水净化所产生的污泥含金和铜,经火法处理炼成铜铈,铜铈中含金可达 2462 g/t,含银 729 g/t,含铜达 43.14%,因此,各种污泥是回收有价金属的一项重要资源。

2.1.1.6 催化剂中的有价金属

化工行业,石化工业等常用各种金属、金属氧化物作为催化剂,这些催化剂当使用一个周期后,会老化或毒化而失去活性,因而需要更换,更换下来的催化剂因失效而要另作处理。废催化剂中含有铜、镍、钴、锌、钒、钨或其氧化物,这些催化剂中的金属或氧化物可用酸溶液和铵溶液处理回收,对于钨、钼、钒等氧化物则可采用碳酸钠焙烧法,使其转化成可溶于水的盐类,然后进一步回收。

2.1.2 各种冶金废杂物料、污泥及家电、电子产品废杂物料的金属成分和含量

2.1.2.1 有色金属冶金烟尘、渣类、污泥、滤饼成分及含量

表 2-3 所示为各种冶金及加工过程产生的渣类的有价物质成分,表 2-4 所示为有色金属冶金烟尘成分,表 2-5 所示为污泥滤饼成分。

表 2-3 各种冶金及加工过程产生的渣类有价物质成分

| 类 别            | 含量 $w(B)/\%$ |       |       |         |         |       |     |           |          |       |       |      |      |
|----------------|--------------|-------|-------|---------|---------|-------|-----|-----------|----------|-------|-------|------|------|
|                | Cu           | Pb    | Zn    | Sn      | Sb      | As    | Cd  | In        | Bi       | Fe    | S     | Cl   | F    |
| 锌浸出渣           |              | 5~7   | 15~20 |         | 0.4~0.8 | 0.05  | 0.3 | 0.02~0.05 | —        | 8~10  |       |      |      |
| 铅精炼浮渣          | 0.2~4        | 28    | —     | 0.5~0.6 | 36      | 4     |     | 0.38      | 0.5~1.5  | 11.4  | 1.68  |      |      |
| 铅鼓风炉渣          | 0.8~1.2      | 0.8~2 | 12~15 | 0.5~1.2 | —       | 1~2.6 | —   |           | 0.02~0.2 | 30~35 | 0.8~1 |      |      |
| 铜材加工屑<br>Cu-Zn | 10           |       | 60    |         |         |       |     |           |          |       |       | 0.83 | 0.15 |

表 2-4 有色金属冶金烟尘成分

| 厂 家     | 含量 $w(B)/\%$ |        |         |         |         |           |         |          |       |         |         |           |         |
|---------|--------------|--------|---------|---------|---------|-----------|---------|----------|-------|---------|---------|-----------|---------|
|         | Cu           | Pb     | Zn      | Sn      | Bi      | In        | Cd      | Sb       | As    | S       | Au      | Ag        | Fe      |
| 铜冶炼 1 厂 | 4~4.5        | 8.4~12 | 8.4~12  | 0.5~12  | 3~4.5   | 40~90 g/t | 0.3~0.6 | 0.26~1.5 | 5~10  | 8~9     | 2~3 g/t | 35~60 g/t | 3.1~5.2 |
| 2 厂     | 4            | 11.8   | 15.8    | 0.15~2  | 2.1~3.5 | 20~50 g/t | 0.99    | 0.63     | 32    | 5~7     | 1~2 g/t | 30~50 g/t | 1.3     |
| 某冶炼尾渣   | 1.2          |        | 3.2     |         |         |           |         |          |       |         | 3.6 g/t | 60 g/t    |         |
| 铅冶炼 1 厂 | 0.14         | 55     | 4.12    | —       | 2~3.5   | 440 g/t   | 2.32    | 1.8      | 15.6  |         | —       | 50 g/t    | 0.6     |
| 2 厂     | —            | 38.41  | 3.95    | 13.2    | 1.5~2   | 10~20 g/t | 0.89    | —        | 11.10 | 4.30    |         |           | 3.18    |
| 3 厂     | 0.3~1.5      | 15~30  | 1.2~9.6 | 1.3~1.4 | —       | 12~40 g/t | —       | 30~35    | 5~8.6 | 0.3~0.5 |         |           | 0.4~2.8 |