

金属二次资源循环利用意义、 现状及亟需关注的几个领域

王成彦¹, 邱定蕃^{1,2}, 徐盛明²

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100044; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘 要: 从节约资源、减少能耗和改善环境方面说明我国开展金属二次资源循环利用的迫切性及面临的问题。我国在有色金属资源循环利用方面虽然取得了很大的进展, 但总体的资源综合利用程度却依旧相当低下。炼钢锌灰、失效电池、废旧家电、印刷线路板、铜冶炼渣和电镀污泥的循环利用是很值得关注的金属二次资源循环利用领域。

关键词: 资源循环; 炼钢锌灰; 失效电池; 铜冶炼渣; 电镀污泥

中图分类号: TD 982

文献标识码: A

Significance, status and important issues for recycling utilization of metal secondary resource in China

WANG Cheng-yan¹, QIU Ding-fan^{1,2}, XU Sheng-ming²

1. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The urgency and problems for recycling utilization of metal secondary resource in China are highlighted in terms of resource saving, energy reduction and environment promotion. Although great progress has been achieved for recycling utilization of nonferrous metal resource, the overall resource utilization is still in low level. Zinc ash in steel industry, spent batteries, worn electrical devices, printing circuitry boards, copper smelt residues and electroplating sludge are key issues in recycling utilization of metal secondary resource.

Key words: recycling of resource; zinc ash in steel industry; spent batteries; copper smelt residues; electroplating sludge

1 金属二次资源循环利用的意义

1.1 金属二次资源循环利用的迫切性^[1-7]

矿产资源是保障国家经济健康发展的基础。随着我国经济的高速发展, 对金属材料的需求不断扩大。急速膨胀的消费给现有地、采、选、冶各个环节带来了不同程度的压力和影响, 进而引发了资源、能源、环境等方面的严重问题, 成为制约我国社会和经济可

持续发展的重要因素。

目前, 我国主要金属材料产量均居世界首位。2006 年我国钢产量已达到 4.2 亿 t, 10 种常用有色金属产量已由 1978 年的 99.63 万 t 提高到 2006 年的 1917 万 t (其中铜 300 万 t、电解铝 935 万 t、铅 274 万 t、锌 315 万 t), 连续数年位居世界第一。由于目前我国正处于工业化阶段, 为适应国民经济增长的需要, 近几年来金属材料需求量及产量以年均 20% 以上的速度增长。庞大的金属材料生产规模, 在满足旺盛的金属材料需求的同时, 也加速了不可再生性矿产资源的枯竭。

我国矿产资源的总量和品种在世界上居于前列,但按人均计算则处于非常落后的位置,主要大宗金属原材料人均储量占世界人均比例为:铁矿石 42.4%、锰矿石 86.2%、铬矿石 0.5%、铜 23.3%、铝土矿 6.7%、铅 51.4%、锌 52.4%、镍 28.6%、锡 57.6%。2006 年我国矿山自产的主要矿产品产量对国内金属消费的供应能力分别为钢(铁)53%、铜 24%、氧化铝 70%、锌 68%、铅 34%、镍 48%、钴 10%。在 45 种主要矿产资源中,到 2010 年有保证的 21 种,到 2020 年就只有 9 种,其中富铁矿石、富锰矿石、铬铁矿、铜矿、铝土矿、铅锌矿、钴矿等系国家经济和安全的大宗矿产,都属供应严重不足和长期短缺的矿种。与此同时,我国 2/3 的国有大、中型矿山骨干企业进入中晚期,1/3 的矿山资源面临枯竭的境地。自然矿产资源不足与金属材料需求增长的矛盾愈发突出,资源受制于人的情况已经严重地摆在面前,单纯依靠进口将难以解决资源严重短缺的问题。因此,如不妥善、及时地解决相关矛盾与问题,将会给我国带来可怕的资源安全隐患。

冶金工业是高耗能行业,仅钢铁工业的能耗,就约占全国工业总能耗的 10%。有色金属工业则由于矿石品位低、成分复杂、资源利用率及资源循环利用水平低下等原因,致使产品单位平均能耗比国际先进水平高 15%左右(其中氧化铝能耗为国际先进水平的 3 倍左右),平均每生产 1 t 有色金属约需消耗标准煤 4.75 t,远高于钢铁(1.7 t)和水泥(0.27 t)行业和国外先进水平。2006 年我国有色金属工业消费标准煤约 9 100 万 t,约占全国能源消费量的 3.6%以上。

能源消耗是增加大气、水等环境负荷的重要因素。我国目前金属材料产量的增加主要是靠扩大采、选、冶企业的规模。因此,尽管十多年来中国金属工业的环境保护和治理取得了很大进步,但排放污染物的总量持续上升则是不容置疑的现实。冶金工业也是二氧化碳等温室效应气体的排放大户。在我国平均每生产 1 t 粗钢要排放 2.9 t CO₂,每生产 1 t 精铝平均需要排放 44 t 以上的 CO₂和相当于 12 t CO₂的氟化碳(CF₄, C₂F₆)。此外,随工业废水外排的汞、镉、六价铬、铅、砷等有毒物数量也相当惊人。我国冶金工业的固体废物综合利用率不到 8%,大部分固体废物,尤其是有毒、有害废弃物,大都没有获得有效利用与无害化处理,大型企业在 5~20 km,中小型企业 1~5 km 范围内,人、畜、植被和土壤都会受到污染和影响。冶金工业也是固体废弃物的高产出行业,仅我国有色金属工业每年就要产生超过 7000 万 t 的固体废物,历年堆存的固体废物已高达 20 亿 t。

由此可以看出,我国冶金工业严重受制于资源、能源以及生态环境等方面的制约,为保证国家经济的可持续发展,缓解资源、能源及环境的压力,开展资源的循环利用是我国冶金工业发展的必然选择。

1.2 金属二次资源循环利用的意义^[4-8]

以有色金属工业为例,每生产 1 t 原生有色金属,平均需要开采 70 t 矿石,而利用再生有色金属,可节约能源 85%~95%,降低生产成本 70%~50%。以再生铝为例,其能耗仅为原铝生产能耗的 4%,再生铜的能耗也仅为原生铜生产能耗的 16%。没有任何一种新工艺、新设备能像资源循环利用这样,在节约资源、减少能耗和改善环境方面取得如此明显的效果。正是基于资源、能源、环境等方面的考虑,早期工业化国家已经初步构建了有色金属的资源循环体系。

经过多年努力,我国在有色金属资源循环利用方面虽然取得了很大的进展,但和国外先进水平相比较,总体的资源综合利用程度却相当低下。部分已经利用的资源,也仅局限在少数高附加值元素的利用方面。同时,我国许多金属资源的利用工艺不尽合理,为了获得某种金属,致使大量其它有价金属元素成为尾矿、炉渣以及尘泥的组元。以目前对这些金属的需求以及其市场价值来看,这是对相关资源的巨大浪费。

以攀西地区的钒钛磁铁矿为例,除铁外,钒的总利用率只有 20%、钛的利用率不到 5%,而与钒钛磁铁矿共(伴)生的钴、镍、钨、镓等共生有用组分基本未加利用。我国有开采价值的铬铁矿的储量只占世界的 0.2%,每年需进口铬铁矿超过 200 万 t,但我国的电镀和印刷线路板行业每年却同时需外排 300 万 t 以上的含铬 3%、含镍 1%左右的电镀污泥,而这部分潜在价值极高的污泥至今尚未实现无害化处理。我国约有 98%的铜由火法冶炼生产,年产冶炼炉渣超过 600 万 t,该类炉渣通常含有约 40%的铁、35%的 SiO₂、0.8%的铜和 1 350℃的高温热能,但至今该类高铁高能炉渣尚未实现综合利用。

以钢铁工业为例,统计数据表明,每生产 1 t 钢将副产 10~20 kg 含锌 10%~20%的烟灰,按我国 2006 年产钢 4.2 亿 t 计算,我国炼钢锌灰的年产产量估计在 500 万 t 以上,折合金属锌含量约 100 万 t,约相当于 1 500 万 t 锌矿石的开采量。

以钴为例,我国目前已探明的钴金属储量虽然有 58.3 万 t(未包括攀枝花钴资源),但多为含钴约 0.1%的黄铁矿以及铜镍矿伴生的钴。由于含钴黄铁矿几乎不可用,因而实际可利用的钴资源量估计只有约 4

万 t,是一个钴资源严重短缺的国家。我国单一钴土矿的储量只占全国总储量的 2%,平均品位只有约 0.3%;伴生钴矿的品位仅为 0.02%,每年依靠国内钴资源生产的钴不到 1 000 t,每年均需花费大量的外汇进口大量的含钴原料。与钴资源的严重短缺相反,我国在含钴二次资源的回收与循环利用方面却极为薄弱。我国是世界上电池的生产和消费大国,在以镍氢电池、锂离子电池为主导的二次充电电池的生产方面,2006 年我国的产量为 16.19 亿节(其中锂离子电池 4.5 亿节),出口 14.86 亿节(其中锂离子电池 3.14 亿节),进口 11.96 亿节(其中锂离子电池 3.54 亿节),消费 13.29 亿节,约折合 4 万 t。截至 2007 年 6 月底,我国手机用户已达到 5.01 亿户。由于锂离子电池的使用寿命一般为 2~3 年,以一部手机配 2 块电池计算,现有手机电池就超过 10 亿块。考虑到笔记本电脑、随身电子产品所用锂离子电池,我国每年仅失效锂离子电池的产出量就超过 2 万 t。如果再考虑失效的镍镉和镍氢电池以及历年的累积和生产废品,我国二次失效电池的总量极为惊人。

锂离子电池含有约 17%的 Co、15%的 Cu 和 0.5%的 Ni,其所含的钴几乎是我国矿产钴平均含量的 850 倍;镍氢电池含有约 30%的镍、4%的钴及 10%的轻稀土金属;镍镉电池含有约 20%的镍、1%的钴及 20%的镉。2006 年,我国用于小型二次充电电池生产方面所消耗的钴就高达 5 600 t、镍高达 3 万 t。这相当于 180 万 t 钴土矿的开采量或我国 5 年的自给矿产钴的产量以及我国 30%的镍产量。失效二次电池的回收利用相当于一座大型有色金属矿山的开发。

我国是家用电器的生产和消费大国,2002 年,我国生产电冰箱 1 400 万台、洗衣机 1 400 万台、空调 2 000 万台,销售计算机 1 500 万台。我国目前电冰箱的社会保有量已达 1.2 亿台,洗衣机 1.7 亿台,电视机 4 亿台,电脑 1 600 万台。20 世纪 80 年代投入使用的电冰箱、洗衣机、电视机绝大多数到了报废期,每年需要报废的电冰箱超过 400 万台,洗衣机和电视机超过 500 万台。过去几年,我国电脑的拥有量不断增长,更新报废周期更短,并呈急速增长之势。在美国,每年仅需要处理的废旧电脑就超过 1 亿台,在欧洲,1980 年报废的电器总量是 576.9 万 t,1992 年是 988.2 万 t,1995 年是 1 114.7 万 t,到 2000 年达到了 1 274.6 万 t,平均每个家庭每年报废的电器达到 28 kg。

印刷线路板(PCB)是各类电器和电子产品的核心部件,含有大量的铜、锡、金、银有价金属和铅、隔、铬等有毒重金属以及难以降解的工程塑料等。研究表

明,家用电脑中 Cu 占 6%,Al 占 4%,Fe 占 17%,Pb、Zn 各占 1%,Ti、Ni、Cr、Mn、Sn、Ag、Au、Pd 等占 4%;PCB 中 Cu 占 13%,Al 占 7%,Fe 占 12%,Pb 占 1%,Zn 占 2%,Ti、Ni、Cr、Mn、Sn、Ag、Au、Pd 等占 5%。PCB 是从野外转移至城市的典型资源。

1.3 金属二次资源循环利用的复杂性

和一次矿产资源的开发利用相类似,二次资源的循环利用同样涉及到选矿、湿法冶金、电化学冶金以及高温冶金等多冶金过程。但和一次矿产资源不同,二次资源存在如下的特殊性:1) 原料来源的不确定性;2) 资源的丰富性和多样性;3) 组分的高度复杂性;4) 组元含量的高波动性;5) 材料的高致密性和复合性;6) 高毒和高污染性;7) 高的综合回收利用价值。正是由于这些特殊性,导致现有的经典选矿、湿法冶金、电化学冶金以及高温冶金等方法均无法满足处理此种物料所要求的经济性、生态性、高效性、综合性等方面的基本要求。

我国资源的短缺状况是客观存在的,未来经济社会发展同资源的矛盾会越来越突出。因此,我国不应该也不可能成为资源浪费型的社会,资源节约和资源的循环利用才是解决可持续发展问题和环境污染问题的最有效途径。因此,充分利用金属二次资源进行再资源化循环利用的研究,开发二次金属资源的高效分离技术以及循环利用技术,提升我国金属资源的综合利用水平,缓解资源、能源及环境的压力已经刻不容缓。这对促进固体废弃物资源化进程和节约型社会的建设、变废为宝、化害为利,具有重大的经济和社会意义。

2 国内外金属二次资源循环利用现状

2.1 国外金属二次资源循环利用现状^[2,8-16]

随着矿业开采、加工与利用规模的不断扩大,各国都不同程度地面临着资源与能源短缺以及环境的恶化。自 20 世纪 90 年代以来,世界各国都十分重视二次金属资源中有价金属的高效提取与综合利用问题。美国、日本和欧洲的发达国家将资源的高效一清洁生产技术研发列入国家战略性高技术发展日程,大力支持资源的高效一清洁生产技术的基础、应用与产业化相关研究,发布有关法律及相应的技术规范或技术准则,推动废弃物处置与综合利用及技术的发展,

普遍加强了二次金属资源高效提取与综合利用的基础理论研究与应用。如,日本法律规定生产商、销售商和消费者均必须交纳一定比例的回收处理费用,并联合多家公司成立了遍布全国的收集分支机构和网点,以方便失效电池的收集,同时由政府资助建成了数个失效电池的回收处理工厂,并享受许多优惠政策。

2.1.1 炼钢锌灰的循环利用

在炼钢锌灰的回收利用方面,日本居于世界领先水平,其炼钢锌灰的综合利用率高达75%,电炉蒸馏法、韦尔兹法和MF法等高炉锌灰的处理技术已实现大规模工业应用。目前的重点研究方向是一步实现金属铁、锌回收和分离,且基本无额外能量消耗的JRCM法(JRCM法原理:电炉炼钢产出的含锌废气温度高达1100℃,其中的锌以锌蒸汽的形态存在,铁以氧化亚铁和铁的形态存在,在通过焦炭过滤床时,铁被焦炭吸附还原并和锌蒸汽分离,锌蒸汽在随后的快速降温冷却过程以金属锌的形态被吸附回收)。

韩国 Pohang 回收技术公司研究开发了锌灰的火法等离子体处理技术,其对锌灰的处理能力为10 000~50 000 t/a。Incheon 大学则针对锌灰中铁酸锌含量高,湿法冶金锌浸出率低,而火法处理通常只能产出粗氧化锌的缺点,进行了锌灰的火法和湿法联合处理流程的研究,生产高品质电锌产品,但锌灰中所含的Cl和F对电锌质量的影响尚没有很好解决。

2.1.2 失效电池的循环利用

对失效干电池的处理,西方国家大多采用岩洞封存待处理,或防渗水泥固化后填海造地的方法,绝大多数尚未实现无害化回收。只有少数(美、德、日、韩)国家开发出了较成熟的处理工艺和技术设备,如日本 SUMITOMO 重工发明的高温挥发和还原熔炼工艺。瑞士 BATREC 公司在 SOMITOMO 重工的技术基础上经进一步改进和完善,建立了年处理3 000 t失效干电池的生产线。韩国资源回收技术公司(R-tec)开发了采用等离子体技术处理失效锌锰电池回收铁锰合金和金属锌的生产线,年处理失效锌锰电池量达6 000 t。日本 ASK 理研工业株式会社开发的采用分选、预处理、焙烧、破碎、分级、再湿法处理生产金属化合物产品的技术,年处理失效锌锰电池量也达几千吨。此外,德国 ALD 公司也开发出了采用真空冶金的办法处理失效电池的应用技术。

由于失效二次电池的回收价值相对较高,人们对其回收利用的兴趣和重视程度也很大。对失效二次电池的处理,主要有化学法和机械法。化学法中比较典型的流程为:破碎、电解液处理、焙烧、磁选、细磨、

分类和筛分,经熔炼产出高品位的钴合金,再经湿法处理,产出金属钴或碳酸钴和碳酸锂。机械法(物理方法)比较典型的流程为:破碎、电解液处理、热处理、磁选、细磨,再经分类筛分和分离,产出含铜废料和精制钴料。韩国矿产资源科学研究院回收研究所研究开发了从失效锂离子电池中再生钴酸锂的湿法冶金方法—非晶型柠檬酸盐沉淀法。工艺流程为:失效锂离子电池—热预处理(电池解离、硬化塑料)—一次破碎—一次筛分—二次热处理—二次筛分—高温焙烧—硝酸介质还原浸出(H_2O_2 作还原剂)—净化除杂—柠檬酸沉淀—高温焙烧—钴酸锂。

日本索尼公司和住友金属矿山公司合作开发了从失效锂离子电池中回收钴等元素的技术。其工艺为先将电池焚烧,以除去有机物,再筛选去铁和铜,将残余的粉末溶于热的酸溶液中,再萃取提取钴。

由于锂离子电池的结构比较特殊,外壳为镀镍钢壳,内部为卷式结构,正负极之间有塑料薄膜,主要有价物质钴酸锂和铝箔集流体粘合紧密,不仅不易解体和破碎,而且在筛分和磁选时,钴酸锂的机械夹带损失严重,回收率很低,这是导致整个工艺钴、铜、锂综合回收率低的主要原因。以非晶型柠檬酸盐沉淀法为例,其有价金属钴、铜、锂的综合回收率只有约50%,且由于处理工序较多,所用的还原剂比较昂贵,生产成本较高。因此,研究开发少破碎、无分选、无筛分的处理工艺,就成了锂电池高效回收和无污染治理的关键。

2.1.3 废旧家电的循环利用

废旧家电主要指废弃的电视机、空调、洗衣机和冰箱,日本和我国台湾地区在这方面建立了一套很值得我们借鉴的回收处理系统。2001年4月日本新制定了一项法律,规定家电商品的生产商或销售商必须回收消费者的废旧家电,并予以相应的回收处理。我国台湾地区于10年前就制定了“pay-as-you-throw”、生产商负责、强制性分类等法规文件。目前除了包括电视、空调、洗衣机、冰箱等家用电器外,其它的诸如电池、汽车、电动自行车、轮胎、计算机、打印机和印刷线路板等也采用了类似的政策,由生产商向环保局设置的回收基金缴纳回收费,环保局再用回收基金进行回收处理,同时规定销售商必须回收经由他们销售的废旧家电和其它物品。对于消费者则规定,不许随便丢弃废旧家电和其它物品,否则予以罚款。2001年回收基金总额高达570亿新台币,有力地促进了新型环保技术的开发和废旧物品的利用。目前在岛内设立了60个废旧家电回收点,建成了6个回收处理厂,至2001

年 3 月底已回收了 330 万台废旧家电。

对废旧家电的处理, 其难点在于如何防止处理过程中二次污染的产生, 如噪音、粉尘和空气污染等。此外对于冰箱和空调的制冷剂、PUR 泡沫起泡剂和电视机中的荧光粉的处理是尤其要注意的, 制冷剂、PUR 泡沫起泡剂中所含的氟立昂对大气臭氧层破坏极大。在台湾地区, 有 3 个处理厂采用的是从德国引进的液氮超低温冷冻压缩处理技术, 也有的采用活性材料进行吸附回收处理。对电视机荧光屏和发射管中的荧光粉, 由于量少, 目前大多采用固化后再深埋的办法进行处理。对其他材质, 目前虽已有成熟的处理技术, 但处理成本普遍偏高。因此, 研究低成本和更安全的处理技术, 是废旧家电处理企业的研究重点。

2.1.4 印刷线路板的循环利用

针对 PCB 的回收处理, 西方发达国家的研究较多, 主要以物理分离为主, 采用机械破碎、风选、化学分离等手段处理, 包括: 1) 电路板上电子元器件的拆卸; 2) 拆卸后废板的机械处理等。日本 NEC 公司和德国的 FAPS 研究了采用红外线或热流体分离电子元件和基板的自动拆卸技术。德国 Famet Recycling Cmbb 公司采用破碎、重选、磁选、涡流分离的方法实现金属和有机物的初步分离, 90% 的金属和塑料得以回收。德国 DaimlerBenz Ulm Research Centre 开发了预破碎、液氮冷冻后粉碎、分类、静电分选的处理工艺和设备, 可以分离小于 0.1 mm 的细粒, 甚至可以从粉尘中回收贵金属。日本 NEC 公司开发的两段破碎工艺, 可以回收 94% 以上的重金属。

2.2 国内金属二次资源循环利用现状

2.2.1 炼钢锌灰的循环利用

炼钢锌灰的循环利用我国目前尚未取得实质性的进展, 造成了锌资源的极大浪费和对环境的极大污染。值得欣慰的是, 我国有关部门对此问题已经有所重视, 有些单位如重庆大学、北京科技大学、宝钢和北京矿冶研究总院等开展了一些相关的前期研究工作。

鉴于国外目前的锌灰回收处理工艺一般都是让锌、铅同时挥发, 再分别提取利用锌、铅, 流程较繁杂的缺点, 重庆大学利用锌、铅及其氧化物的物理化学性质的差异, 研究开发了铝浴法熔融还原工艺, 通过对粉尘进行一次性处理, 得到较高品位氧化锌粉和富铅铁渣, 实现了锌、铅的一次分离。其原理是利用铝熔点低、粉尘熔点较低、铝传热传质条件优良等特点, 进行低温熔融还原, 很好地解决了低温与快速反应的矛盾。

北京矿冶研究总院借鉴国外的有关处理工艺, 针对锌灰火法处理工艺经济性能较差的缺点, 提出了锌灰还原焙烧—粗氧化锌生产高附加值活性氧化锌, 焙砂磁选生产铁精矿的工艺流程。研究表明, 锌灰经回转窑还原焙烧所得到的粗氧化锌, 经硫酸浸出、净化除杂、碳铵转化、煅烧, 可以得到氧化锌含量 97%、比表面积大于 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒度约 $1 \mu\text{m}$ 的酸法活性氧化锌; 经氨—碳铵浸出、净化除杂、蒸氨、煅烧, 可以得到氧化锌含量 97%、比表面积大于 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒度约 $1 \mu\text{m}$ 的氨法活性氧化锌; 磁选生产的铁精矿含铁大于 60%, 实现了锌、铁的综合回收和产品价值的提升。

2.2.2 失效电池的循环利用

国内许多科研机构在 20 世纪 80 年代初就开展了失效干电池湿法冶炼综合回收的研究工作。北京矿冶研究总院于 1984 年和天津市有色金属工业公司合作, 进行了失效锌锰干电池综合回收工艺研究, 开发出了在国内具有代表性的全湿法回收处理工艺技术方案: 还原浸出—锌锰同时电解工艺, 项目进行了日处理 0.5~0.8 t 的半工业试验, 并在武昌炼锌厂的改扩建工程中进行了工业试验, 其锌、锰回收率达 95% 以上, 主要产品为 2 号电锌和电解二氧化锰。该冶炼工艺的缺点是工艺流程复杂, 废水处理困难, 废水中的铵盐、 BOD_5 (生化需氧量)、 COD_{Cr} (化学需氧量) 等项目难以达标, 造成富营养化, 易形成废水的二次污染。

针对目前国内外失效干电池回收处理技术普遍存在的操作费用和运行费用偏高、经济上不合理的缺点, 北京矿冶研究总院在吸收有关工艺精髓的基础上, 提出了失效干电池无害化处理的“一步法”工艺技术方案。失效电池经一步高温还原挥发, 使电池中的锌、汞、镉及有机物在高温下分解或还原挥发, 然后分步冷凝回收锌、汞、镉等, 电池中的铁和 MnO_2 则被熔炼成锰铁合金, 取消了 BATREC 工艺中电耗高的感应炉还原熔炼工艺, 只保留一套辅助烟尘、废气、废水的处理系统, 具有投资省、操作成本和运行成本低、经济效益较好的特点。初步试验表明, 该工艺技术经济可行。此外, 北京科技大学、西安冶金建筑大学、武汉大学、物资再生利用研究所、中南大学等单位也开展了失效电池处理的研究工作, 并取得了一定的进展。

自 2001 年以来, 关于废旧锂离子二次电池回收国内也陆续有些报道。北京矿冶研究总院提出的火法、湿法联合工艺流程, 由于取消了筛分和分选步骤, Cu、Co、Ni、Li 的综合回收率均达到 95% 以上, 并可进一步生产电池级氧化亚钴、四氧化三钴和氢氧化

亚镍。较之其它回收技术,不仅工艺流程大大缩短、回收率得到大幅度的提高,而且实现了有价金属的综合回收。但总体来说,与国外的研究工作相比,国内尚缺乏详细的、系统性的研究成果报道。

2.2.3 PCB 的循环利用

国内对 PCB 的处理分为火法冶金和湿法冶金。PCB 的火法冶金始于 20 世纪 70 年代,当时电器中贵金属含量高且难于拆卸,直接熔炼回收贵金属在经济上是合理的。其缺点是气体排放物中含有二噁英和呋喃,严重污染环境;陶瓷与玻璃增加了造渣量,造成金属回收的损失;不能回收铝和锌;不能回收非金属。湿法冶金对环境的影响相对于火法冶金要小一些,化学试剂可部分回收利用,灵活性大,其缺点是处理步骤复杂,成本较高,且不能处理复杂的电子器件。总体来讲,火法冶金和湿法冶金都是以回收贵金属为主要目的,且均会对环境造成一定影响。随着技术的进步,电器中贵金属含量越来越低,比如引线接合技术已广泛用于集成电路生产,金引线逐步被铝引线所代替,各种连接件、插座表面的金或银镀层越来越薄。采用火法冶金和湿法冶金来处理废旧电器在经济上和技术上均出现了较大困难。

国内在金属二次资源的循环利用方面和日本、韩国和我国台湾地区等存在较大的差距,尤其是在环保意识方面。日本、韩国和我国台湾地区大都制定了比较严格的法律法规来控制废物的废弃和处理,尤其是在废旧家电等方面。而我国目前虽然也面临着巨大的废旧家电和废电池的处理压力,但由于人们的环保意识相对落后,加之政府的重视程度不够,这方面的工作尚十分落后。日本、韩国和我国台湾地区在废旧锌锰电池、镍氢电池、锂离子电池的回收,废旧家电的回收,废线路板的回收等技术与方法,及与之配套制定的法律法规,对我国在类似物料的回收利用方面有很大的借鉴作用。

3 几个亟需关注的金属二次资源循环利用新领域

3.1 炼铜炉渣的循环利用

我国是铜的生产和消费大国,2004 年金属铜生产量首次超过 200 万 t,达到 204 万 t,表观消费量更高达 350 万 t。和美国、智利等国家不同,我国主要铜冶炼厂家大都采用火法冶炼工艺生产,火法炼铜约占我国铜生产总量的 98%。近年来,随着闪速熔炼、澳斯麦特/艾萨熔炼等强化熔炼工艺在我国的兴起,铜精矿

的火法熔炼在我国更显示出了不可替代的优势和地位。

在铜精矿的强化熔炼过程中,由于技术本身的原因,不可避免地将产出大量的高铜炉渣。以云南铜业股份有限公司为例,其澳斯麦特熔炼炉产出的炉渣含铜高达 8%~12%。为了降低渣含铜量,铜冶炼企业或采用高铜炉渣电炉贫化或采用二次吹炼的办法,控制高铜炉渣的贫化温度在 1 250~1 350 ℃,使渣含铜降低至 0.8%左右,炉渣经水淬处理后送至渣场堆存。这种工艺不仅使高温贫化炉渣中的热能和贵金属铁没能得以利用,消耗大量的水资源,而且炉渣堆存占用了大量的土地,并给当地的环境带来了严重的潜在污染。

根据云南铜业股份有限公司提供的生产数据,每生产 1 t 粗铜,将产出 3 t 以上的铜冶炼贫化炉渣,其贫化炉渣的年产出货量高达 60 万 t 以上,历年堆存的炉渣更高达数千万吨。如果考虑国内其他铜冶炼企业的炉渣年产出量和历年的堆存量,其数量更为惊人。

由于行业划分和生产侧重点的不同等原因,目前铜冶炼企业对其所产出的铜冶炼炉渣,大都采用水淬处理后送渣场堆存的办法处理,仅有少数铜炉渣作为打磨料外售处理,但消纳量有限。

如果抛弃行业的划分,从资源的角度考虑,高温贫化铜炉渣是一种非常难得的炼铁原料。贫化炉渣通常含有约 45%的铁、约 40%的 SiO₂、约 5%的 CaO 和约 0.8%的铜。如果能充分利用铜贫化炉渣的高温热能(1 250~1 350 ℃)和其本身高含量的铁来直接冶炼含铜的耐磨铸铁或高硅铸铁,并利用炼铁后的高硅炉渣生产硅酸盐水泥,从而实现炼铜炉渣的零排放,无论对铜冶炼企业本身的减耗增效还是对环境保护来说,无疑是极具吸引力的。

按国内铜冶炼企业年产贫化铜炉渣 600 万 t 计算,可以副产耐磨铸铁或高硅铸铁约 300 万 t(减少铜使用量约 5 万 t)、硅酸盐水泥 300 万 t,潜在价值超过 70 亿元。更为重要的是解决了铜冶炼渣的排放和堆存问题,其社会价值更为可观。因此,开展铜冶炼渣综合利用的研究,尤其是含铜耐磨铸铁或高硅铸铁合金中硫的脱除技术,对能源的合理利用、变废为宝、化害为利,具有重大的经济和社会意义。

3.2 电镀污泥的循环利用

近年来,随着电子工业和信息产业的兴起和国外厂商向我国转移生产线,或委托我国厂家贴牌生产这一趋势的加剧,我国印刷线路板的生产呈急剧增长之

势。到目前为止, 全球约 35% 的印刷线路板都在中国生产, 我国已成为全球第二大线路板生产国。

印刷线路板生产需消耗大量的铬、镍、铜、锌等金属材料和光亮剂等有机物, 同时, 不可避免地也将产生大量的含镍含铬电镀废水。此外, 在金属表面电镀处理过程中, 也将产生大量的电镀废水。我国的有关部门从环境保护的角度出发, 大都采用电镀生产厂集中生产的管理办法, 并集中处理电镀生产厂产出的含镍含铬电镀废水。在这些废水的中和处理过程中, 产生了大量的含镍含铬电镀污泥。初步调查表明, 仅在珠江三角洲的广东东莞一带, 含镍含铬电镀污泥的日产出量就高达 1 000 t 左右, 若再考虑珠三角其它地区、长江三角洲的浙江和上海以及华北地区印刷线路板厂和金属表面电镀厂产出的电镀污泥, 我国含镍含铬电镀污泥的年产出量估计不会低于 300 万 t。

电镀污泥中含有大量的铬、镍、铜、锌等重金属和多种有机废物, 属有毒危险固体废物, 尤其是电镀污泥中所含的铬和有机废物, 其毒害性很大, 若直接堆存, 将会严重污染土壤、地表水和地下水。

另一方面, 从资源的角度考虑, 电镀污泥中又是一个潜在的巨大的二次资源。对广东东莞一带所产的电镀污泥的取样分析表明, 该类电镀污泥通常含有约 1% 的镍、2%~3% 的铜、约 4% 的铬、约 3% 的锌和约 80% 的水, 若按国内电镀污泥的年产出量 300 万 t 计算, 废渣中所含的镍、铜、铬、锌金属量分别高达 30 000 t、60 000~90 000 t、120 000 t 和 90 000 t, 具有很高的回收利用价值, 按目前的市场价值计算, 其潜在价值高达 150 亿元以上。值得注意的是我国铬用量的 98% 需要从国外进口铬铁矿来解决。

在电镀污泥的回收处理方面, 由于印刷线路板的生产是近十多年来新形成的一个新兴产业, 加之早些年国家和地方政府对环境问题的重视不够, 因此, 在电镀污泥回收处理工艺方面的研究较少, 科研经费投入不足, 在技术、经济上较为合理的回收工艺还不完全成熟。目前, 我国电镀污泥的回收处理基本处于小作坊式的简单处理状态, 大都采用酸浸—中和沉淀—萃取回收铜—碳酸钠沉淀生产粗制碳酸镍的办法, 大部分铬被中和沉淀入渣而无法回收, 不仅固体废渣的产出量没有减少, 而且存在着铬的二次污染, 电镀污泥的无害化处理率几乎为零, 导致大量的电镀污泥未经无害化处理就直接排放到环境中。

西方发达国家从 20 世纪 70 年代就开始了电镀污泥的无害化处理研究工作。美国国家环保局所属的 Baffele Columbus 实验室开展了电镀污泥的氨浸工艺

研究, 但金属回收率低, 铬分离效果和回收不理想; 瑞典 Chalmers 大学开发了基于氨浸为基础的 Am—MAR 工艺, 并完成了工业试验, 其铜、镍、锌的氨浸浸出率分别为 80%、70%、70%, 铬则没能回收利用; 20 世纪 80 年代日本相继开发了多种湿法、火法技术, 如酸浸、氨浸、氯化挥发等, 但工艺和设备复杂, 生产成本低, 工业化应用存在很大的难度。在国内, 自 20 世纪 80 年代后期以来先后开展了氨浸工艺、酸浸工艺和电炉还原熔炼等工艺的研究, 虽然取得了一定的进展, 但实质性的成果尚未见诸报道, 大量的污泥则仅限于烧砖、填充料等简单处理, 消纳量有限, 未能从根本上解决电镀污泥的二次污染问题, 导致大量的电镀污泥未经无害化处理就直接排放到环境中。

电镀污泥无害化处理的关键在于铬的合理回收和利用。由于电镀污泥的化学成分复杂、多种有价金属共存, 造成了多金属分离与提取技术的难度很大。由于铬的部分溶出, 传统的氨浸工艺造成了铜、镍、锌、铬的分离不完全和铬的分散。传统的硫酸浸出由于不能回收铬而存在着铬的二次污染。火法熔炼则由于电镀污泥含水高和不能回收铬而存在着生产成本高和铬的二次污染。因此, 研究开发电镀污泥的无害化和减量化、资源的最大化综合利用、以及处理量大、铬及其它有价金属回收率高、分离效果好、操作费用和运行费用低、经济合理新工艺, 如直接生产高纯超细 Cr_2O_3 的制备工艺等是电镀污泥处理技术的发展方向。

4 结语

金属二次资源的循环利用在节约资源、减少能耗和改善环境方面效果明显。我国在有色金属资源循环利用方面虽然取得了很大的进展, 但和国外先进水平相比较, 总体的资源综合利用程度却依旧相当低下, 尤其是在炼钢锌灰、失效电池、废旧家电和印刷线路板的循环利用方面。铜冶炼渣和电镀污泥的循环利用是很值得关注的金属二次资源循环利用新领域。

REFERENCES

- [1] QIU Ding-fan, WANG Cheng-yan, JIANG Pei-hai. Secondary nonferrous metals industry in China: Present situation and development tread [C]// The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology. Gyeongju, Korea, 2001: 23–25.

- [2] QIU Ding-fan, WANG Cheng-yan, JIANG Pei-hai. Status of scrap copper in China's copper industry [C]// The 7th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology. Tainan, Taiwan: 2003: 10-14.
- [3] 诸大建. 从可持续发展到循环型经济[J]. 世界环境, 2000, 3: 6-12.
CHU Da-jian. From sustainable development to circular economy [J]. World Environment, 2000, 3: 6-12.
- [4] 余德辉, 王金南. 循环经济 21 世纪的战略选择[J]. 再生资源研究, 2001(5): 1-5.
YU De-hui, WANG Jin-nan. Circular economy strategic selection of the 21 century [J]. Recycling Research, 2001(5): 1-5.
- [5] 邱定蕃. 资源循环与有色金属工业发展关系[J]. 有色金属再生利用, 2004(7): 11-12.
QIU Ding-fan. Relation between resource and development of nonferrous metals industry [J]. Nonferrous Metals Recycling and Utilization, 2004(7): 11-12.
- [6] 邱定蕃. 资源循环型社会的建立是历史的必然[J]. 有色金属再生利用, 2004(5): 11-12.
QIU Ding-fan. Construct a resource recycling society: Historical trend [J]. Nonferrous Metals Recycling and Utilization, 2004(5): 11-12.
- [7] 康 义. 我国有色金属工业全面协调可持续发展值得重视的若干问题[J]. 中国钨业, 2004, 19(5): 15-17.
KANG Yi. Some problem in the sustainable development of the Chinese nonferrous metals industry [J]. China Tungsten Industry, 2004, 19(5): 15-17.
- [8] 陈从喜, 曹苏扬, 王静波. 矿产资源综合利用与发展循环经济[J]. 中国工程科学, 2005, 7(S): 143-146.
CHEN Cong-xi, CAO Su-yang, WANG Jing-bo. Rational utilization of mineral resources and development of recycling economy [J]. Engineering Science, 2005, 7(S): 143-146.
- [9] 徐盛明, 刘晓步, 徐 刚, 吴 芳, 陈崧哲, 李林艳. 二次电池及其材料循环利用的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(S2): 20-24.
XU Sheng-ming, LIU Xiao-bu, XU Gang, WU Fang, CHEN Song-zhe, LI Lin-yan. Progress in recycling technology of secondary battery of their electrode material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(S2): 20-24.
- [10] WU Fang, XU Sheng-ming, LIU Xiao-bu, XU Gang, CHEN Song-zhe, LI Lin-yan. Hydrometallurgical process of waste cathodic materials from lithium ion battery plants [C]// Proceedings of EARTH 2005 Symposium. Beijing: International Academic Publisher, 2005: 386-389.
- [11] WU Fang, XU Sheng-ming, LI Lin-yan, XU Gang, CHEN Song-zhe, XU Jing-ming. Hydrometallurgical process of waste cadmium-nickel cells and cathodic materials from battery plants [C]// Proceedings of EARTH 2005 Symposium. Beijing: International Academic Publisher, 2005: 407-410.
- [12] XU Sheng-ming, XU Gang, CHEN Song-zhe, LI Lin-yan, WU Fang. Secondary Batteries Revolution in China [C]// Abstract Compile of ICHM'2004. The Nonferrous Metals Society of China, Xi'an, China, 2004.10.18-21: 139.
- [13] LI Li, WU Feng, CHEN Shi, WANG Guo-qing. Recycling and reusing of used nickel metal hydride batteries [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(7): 47-50.
- [14] 吴 芳. 废旧二次电池及其生产废料资源化利用研究[R]. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院, 2006.
WU Fang. Study on resource recycling technology of spent secondary batteries and their production waste [R]. Beijing: Tsinghua University, 2006.
- [15] 刘晓步. 废锂离子电池和镍氢电池电极材料中有价金属回收工艺研究[D]. 北京: 清华大学, 2005.
LIU Xiao-bu. Recovery of metal values from spent lithium-ion and nickel-metal hydride rechargeable batteries and electrode materials [D]. Beijing: Tsinghua University, 2005.
- [16] 徐盛明, 王成彦, 张立峰. 先进电池材料循环利用现状及其存在的问题 [J]. 合成化学, 2007(s): 11-12.
XU Sheng-ming, WANG Cheng-yan, ZHANG Li-feng. Present status and problem of recycling utilization for advanced battery materials [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2007(s): 11-12.

(编辑 袁赛前)