

锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展

王振银^{1,2,3,4)}, 高文成^{1,2,3,4)}✉, 温建康^{1,2,3,4)}, 甘永刚⁵⁾, 武彪^{1,2,3,4)}, 尚鹤^{1,2,3,4)}

1) 有研科技集团有限公司生物冶金国家工程实验室, 北京 100088 2) 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 101407 3) 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407 4) 北京有色金属研究总院, 北京 100088 5) 紫金矿业集团股份有限公司, 上杭 364200

✉通信作者, E-mail: gaowc1984@163.com

摘 要 锌浸出渣是一种具有较高综合利用价值的固废资源。本文针对锌浸出渣中有价金属的回收以及全质化利用的研究进展进行了归纳总结: 锌浸出渣中有价金属的种类多, 如锌、铅和银等具有较高的回收价值, 其回收工艺主要有火法工艺和湿法工艺。通过对多种典型锌浸出渣回收工艺的优缺点和适用性的详细比较分析, 提出了微生物浸出-氯盐浸出联合的方法, 该方法可高效浸出锌浸出渣中的锌、铅和银, 对不同类型的锌浸出渣具有良好的适用性, 展现出了良好的工业应用前景; 其次, 介绍了锌浸出渣全质化利用的进展, 展望了技术发展方向, 锌浸出渣全质化利用将朝着制备性能优异、精细化和绿色节能的高端材料方向发展, 在实现锌冶炼行业清洁生产的同时努力获得更大的经济效益。

关键词 锌浸出渣; 有价金属回收; 微生物法; 固废处理; 资源化利用

分类号 TF803.9

Research progress in the recovery of valuable metals from zinc leaching residue and its total material utilization

WANG Zhen-yin^{1,2,3,4)}, GAO Wen-cheng^{1,2,3,4)}✉, WEN Jian-kang^{1,2,3,4)}, GAN Yong-gang⁵⁾, WU Biao^{1,2,3,4)}, SHANG He^{1,2,3,4)}

1) National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China

2) GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd., Beijing 101407, China

3) GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China

4) General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China

5) Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, China

✉ Corresponding author, E-mail: gaowc1984@163.com

ABSTRACT China has maintained the world's highest zinc production for many years, which has generated a tremendous amount of zinc slag, and 60% of which has not been effectively treated. Most of this slag is zinc leaching residue produced by the hydrometallurgical processing of zinc. The accumulation and storage of zinc leaching residue requires large tracts of land and harmful elements like arsenic and cadmium in the residue contaminate the surrounding soil and groundwater. From another perspective, zinc leaching residue represents a solid waste resource with a very high comprehensive utilization value. For example, many valuable metals are present in zinc leaching residue, including zinc, lead, and silver, which have high recovery values. In addition, zinc leaching residue can be fully utilized to produce cement, glass, ceramics, and a range of chemical materials. The comprehensive recovery and total material utilization of zinc leaching residue would help to significantly reduce the burden of its storage. This paper summarized research progress on the recovery of valuable metals from and the total material utilization of zinc leaching residue. Two main methods were used to recover valuable metals from this residue: pyrometallurgical and hydrometallurgical processes. Based on a detailed comparative

收稿日期: 2020-03-16

基金项目: 国家重点研发专项计划资助项目(2018YFC1900403); 云南省科技计划资助项目(2018IB027)

analysis of the advantages, disadvantages, and feasibility of various typical recovery processes, this paper proposed a combined method of bioleaching and chloride leaching for the efficient extraction of zinc, lead, and silver from zinc leaching residue. This combined method has good applicability to different types of zinc leaching residue and good prospects for industrial application. In addition, this paper introduced the progress achieved in the total material utilization of zinc leaching residue and the future development prospects for utilization technologies. The total material utilization of zinc leach residue should be developed to product high-performance, sophisticated, environment-friendly and energy-efficient materials. Greater economic benefit can be gained while realizing clean production in the zinc industry.

KEY WORDS zinc leaching residue; recovery; bioleaching; solid waste treatment; resource utilization

锌具有良好的压延性、抗腐性和耐磨性,被广泛应用于镀层、合金、电池和涂料等领域,是一种重要的金属资源,在有色金属的消费中仅次于铜和铝。自然界中的锌矿物常常与铅矿物共伴生,主要用于工业生产的锌矿物有闪锌矿、菱锌矿、异极矿和纤维锌矿等,世界上锌资源主要分布在澳洲北部、亚洲东部、南美西部等,锌储量位居世界前三的国家为澳大利亚、中国和秘鲁,占据了世界锌储量的 58.18%^[1]。

我国锌产量已连续多年世界第一,2018 年我国锌产量更是达到了 568.1 万吨,其中湿法炼锌工艺的锌产量占总锌产量的 85% 以上,而每生产 1 t 锌就会产生 0.96 t 废渣^[2]。我国巨大锌产量的背后是堆积如山的锌废渣。在我国约有 60% 的锌渣没有被有效处理而堆积存放,这些废渣多为湿法炼锌工艺产生的锌浸出渣,占用了大量的土地,并存在垮塌溃坝等安全隐患,而且还有严重的环境问题^[3]。此外,锌浸出渣含有丰富的金属资源,比如锌、铅、银和铁等,回收利用价值比较大,如能充分回收渣中各类型金属,将会进一步缓解我国矿产资源紧张的状况,无害化处理后的锌浸出渣,也可用作建筑等材料,实现资源循环利用,释放面积巨大的渣场用地,改善环境污染问题。

新修订的《铅锌行业规范条件》明确要求锌冶炼企业必须建设配套的浸出渣无害化处理和有价金属回收系统,锌浸出渣、氧化烟尘等含锌二次资源中锌的回收率不得低于 88%,最终尾渣铅质量分数不得高于 2%。这对锌冶炼废渣的处理提出了更高的要求,对于锌冶炼企业而言既是挑战也是机遇。对锌冶炼废渣一方面进行有价金属的回收提取,另一方面探索其进一步全质化利用的途径,尽量避免废渣的排放堆存,无疑是当下锌冶炼废渣处理问题未来发展的趋势。

1 锌冶炼工艺及浸出渣特性

1.1 火法炼锌工艺

火法炼锌方法是利用锌的沸点较低(906 ℃),

先将锌精矿氧化焙烧,使锌精矿中的 ZnS 变为 ZnO,然后再用碳质还原剂将 Zn 从其氧化物中还原挥发,挥发的锌蒸气在冷凝系统中冷凝成金属锌。按冶炼设备不同,火法炼锌可分为竖罐炼锌法、密闭鼓风炉法和电炉炼锌法等。在火法炼锌工艺中,由于大量使用碳质还原剂,产生了大量的温室气体,在不同程度上对大气都有污染,且火法工艺能耗较高,工人劳动环境差、劳动强度大,由于这些环境及经济成本问题,火法炼锌工艺正逐步被湿法炼锌工艺取代^[4]。

1.2 湿法炼锌工艺

湿法炼锌是用稀硫酸作溶剂,控制适当的酸度、温度及压力等条件,将各种炼锌原料如锌焙砂、氧化锌矿、氧化锌烟尘、锌浸出渣中的锌化合物溶解成硫酸锌进入溶液。以硫化锌精矿为原料时,则需要先将其焙烧成锌焙砂,然后再使用稀硫酸浸出。浸出液经过净化沉积之后再进一步电积操作得到金属锌。传统的湿法炼锌工艺的焙烧工序往往存在着烟气处理系统成本高、环境污染风险大的问题,为了优化工艺和降低生产成本,加压酸浸技术逐渐被用于锌冶炼工业中。直接对锌精矿进行加压酸浸,并结合电积工艺,可将锌精矿中的硫转化为元素硫固定下来,避免了传统焙烧工序生成 SO₂,实现了硫酸生产与锌生产的相互分离,环保和经济效益明显^[5]。

二十世纪七十年代以来,由于黄钾铁矾法、针铁矿法等除铁技术的成功应用,促进了湿法炼锌的发展。湿法炼锌工艺具有产品质量好、回收率高、易于实现机械化自动化操作等优势,故世界各国湿法炼锌产量所占比例迅速提高,到 90 年代世界上新建的炼锌厂大都采用湿法炼锌工艺。

1.3 锌浸出渣特性

锌浸出渣是湿法炼锌浸出工序所产生的浸出渣,主要有以下特性:第一,锌浸出渣的粒度普遍较细,粒级大部分为-0.074 mm,其中-0.038 mm 占据一半以上;第二,锌浸出渣中有价金属种类多,

含量大, 回收利用价值高. 虽然各地锌冶炼厂原料来源不同, 但是锌浸出渣中有价金属成分较为相似, 表 1 为国内锌冶炼厂浸出渣中主要有价金属成分情况.

表 1 国内锌冶炼厂锌浸出渣中有价金属成分及含量

Table 1 Compositions and contents of valuable metals in zinc leaching residues of Chinese zinc plants

Factory address	Mass fraction of Zn / %	Mass fraction of Pb / %	Ag / (g·t ⁻¹)	Mass fraction of Fe / %	Mass fraction of Cu / %	Mass fraction of Mn / %	References
Hunan	35.99	1.73		15.93	0.52	0.74	[6]
Guangdong	19.88	3.77	550	24.72			[7]
Yunnan	24.75	0.099	97.2	25.68	1.12	0.13	[8]
Western Hunan	3.941	6.401		7.757		0.416	[9]
Shandong	7.85	5.20	350	9.51			[10]
Domestic somewhere	16.52	4.62	200.29	19.24	0.35		[11]
Inner Mongolia	3.34	6.81	600	17.04	0.18		[12]

由表 1 可见, 几乎所有锌冶炼厂的浸出渣中都有含量较高的锌、铅和铁, 贵金属银的含量也较为可观. 其中铅的质量分数, 大部分企业均高于 2%, 若不作处理就地堆存, 明显不符合《铅锌行业规范条件》的最新要求. 回收锌浸出渣中有价金属时既要考虑行业规范要求也要追求经济效益, 应做到综合全面回收锌铅银等各类有价金属.

2 锌浸出渣有价金属回收研究进展

2.1 火法回收

火法回收锌浸出渣中的锌铅的原理是利用锌铅的沸点较低, 在碳质还原剂作用下将锌铅从其氧化物中还原挥发, 挥发的金属蒸汽又被氧化为金属氧化物进入烟尘, 难挥发的银等金属进入渣中而得到回收. 传统的火法回收处理锌浸出渣的技术主要有回转窑法^[13]、烟化炉法^[14]、密闭鼓风炉法^[15]和奥斯麦特炉法^[16]等. 其中回转窑和烟化炉法可充分回收渣中较易挥发的锌和铅, 对渣中难挥发的金属如银、铜等回收效果较差. 密闭鼓风炉法和奥斯麦特炉法除了可以回收锌和铅之外, 对难挥发的金属也能有效回收. 密闭鼓风炉法在造钼过程中银、铜等富集在冰铜中得以回收, 奥斯麦特法还原熔炼时银与铜、铋生成铜黄渣而得以回收.

近年来, 除了传统火法还原挥发处理锌浸出渣之外, 学者们又研究提出了一些新的火法处理锌浸出渣的技术. 雷华志等^[17]在锌浸出渣还原熔炼时, 添加助熔剂使得锌渣的熔点低于锌的沸点, 渣中氧化锌被还原得到液态金属锌, 实现直接热力回收金属锌的目的. Ghayad 等^[18]通过控制一定

的还原气氛将锌浸出渣还原挥发然后冷凝得到粗锌, 粗锌再进一步电解精炼. Tang 等^[19]将锌浸出渣与含铅物料搭配进行造钼熔炼以回收铅, 含铁量高的锌浸出渣作为固硫剂, 同时提供造渣所需的铁、硅和钙, 熔炼时产出粗铅使铅得到回收. Steinlechner 和 Antrekowitsch^[20]首先将锌浸出渣加热, 锌浸出渣中的黄钾铁矾分解, 致使包裹于其中的锌铅银解离出来, 然后再将其还原挥发, 锌铅银以氧化物形式进入烟尘中, 向烟尘产物中加入镀锌渣作为含氯载体, 加热使得银生成易挥发的氯化银而得到回收. 这些新的工艺技术由于普遍存在成本高、操作复杂、对设备要求高等原因, 尚处于实验室研究阶段, 还不具备大规模推广应用的条件, 火法回收处理锌浸出渣技术革新较为困难.

目前在工业应用上对火法回收技术的提高改善主要聚焦在对炉型的改进方面, 主要有改变喷枪位置来增大喷枪喷入流速或者将氧化剂和还原剂分别喷入炉内, 使得炉内物料迅速充分反应, 强化对有价金属的回收. 例如顶燃侧吹熔炼炉技术^[21], 炉顶喷入富氧和粉煤, 炉侧向熔池内喷入粉煤, 使得炉内物料剧烈搅动; 富氧熔池熔炼炉技术^[22], 先向炉内喷入富氧和粉煤进行充分的氧化熔炼, 然后再向炉内喷入粉煤进行彻底的还原熔炼. 这两种改进技术更加充分回收了锌浸出渣中的各有价金属.

火法处理锌浸出渣, 具有处理量大、最终排放的渣比较稳定、易于达到环保要求、能够实现终渣较大幅度的无害化等优势, 但火法还普遍存在能耗较高、二次污染风险高、基建成本大等问题, 越来越不能适应社会经济可持续和节能减排的发

展趋势, 难有更大的发展空间。火法天然存在的弊端和难以攻克的技术壁垒使得越来越多的研究人员关注低能耗、环保的湿法和其他的处理技术。

2.2 湿法回收

2.2.1 锌回收

锌浸出渣中的锌主要以铁酸锌、硫化锌和部分氧化锌的形式存在, 其中铁酸锌具有尖晶石结构, 性质较为稳定, 难以被解离浸出。湿法回收锌浸出渣中锌的方法中, 应用最为广泛的是硫酸化焙烧-水浸或酸浸^[23], 这种方法浸出锌的同时, 大量高价铁也进入溶液中^[24], 不利于后续从浸出液回收锌^[25]。由于铁酸锌中的三价铁可以被还原为二价铁, 从而破坏其稳定结构, 可在实现锌高效浸出的同时避免大量高价铁生成。闵小波等^[6]以硫酸肼为还原剂对锌浸出渣进行了硫酸浸出, 在硫酸肼质量浓度为 $33.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸出时间为 120 min 、硫酸质量浓度为 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸出温度为 $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比为 10 的条件下, 锌浸出率达到了 95.83% , 比无还原剂时提高了 35% ; 铁的浸出率达到了 94.19% , 比无还原剂时提高了 86% 。张纯等^[12]将 SO_2 作为还原剂, 在密闭加压的还原气氛中对锌浸出渣进行了硫酸浸出, 在浸出温度 $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始硫酸质量浓度 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、二氧化硫分压 200 kPa 、液固比 10、转速 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下反应 120 min , 锌浸出率达到 99% 以上。Zhang 等^[26]在锌浸出渣的酸浸过程中使用锌精矿作为还原剂, 利用锌精矿中的 S^{2-} 来还原铁酸锌, 锌的浸出率高于 96% 。

为便于后续从浸出液中回收锌, 除了使铁酸锌中的铁以低价态形式溶出, 还可以设法避免铁的溶出。有学者使用 CO ^[27] 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^[28] 等将锌浸出渣还原焙烧, 通过热力学分析计算来控制一定焙烧条件, 使得锌浸出渣中的铁酸锌还原分解为 ZnO 和 Fe_3O_4 , 然后再进行酸浸或水浸操作, 锌的浸出率都在 60% 以上, 铁的浸出率都小于 20% 。对于铁含量较低的锌浸出渣, 胡亚莉等^[9]在硫酸浸出时添加氧化剂, 使得溶液氧化还原电位升高以促进锌的浸出并抑制铁的浸出, 在锌的浸出率高于 90% 的情况下, 铁的浸出率低于 5% 。此外, 石振武等^[29]利用锌易与 NH_3 发生配合反应生成可溶物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 而铁铅钙等不与 NH_3 发生反应的性质, 来实现锌浸出渣的氨法浸锌抑铁, 锌的浸出率高于 80% , 铁几乎未被浸出。

2.2.2 铅银回收

锌浸出渣中的银主要以氧化银、硫化银和自然银的形态存在^[30], 这些形态的银具有良好的天然

可浮性^[31-32], 可用浮选的方法进行回收富集。近年来有关浮选回收锌浸出渣中银的研究进展主要聚焦在药剂制度及浮选工艺的优化探索^[33]、对浮选原料锌浸出渣进行预先除锌或除铁等预处理^[34]、对浮选设备进行改造^[35]等方面, 但还未能大幅提高银的回收率, 绝大多数的研究结果中银的回收率都低于 80% 。铅在锌浸出渣中存在形式大多为硫酸铅, 不易被浸出, 其可浮性不是很好, 针对硫酸铅的捕收剂种类少^[36], 直接对锌浸出渣中铅的浮选回收研究不常见, 往往都是通过浮选分离锌等其他金属成分, 使铅在不溶物中富集得以回收^[37]。近年来有学者探索使用水杨基氧肟酸作为捕收剂, 以硅酸钠为抑制剂, 直接对锌浸出渣中的硫酸铅进行浮选回收^[38], 经一粗一扫三精的浮选流程, 获得了品位为 47.18% 的铅精矿, 铅回收率达到 76.39% 。浮选法回收铅银主要存在着回收率低的问题, 且浮选产物还需进一步通过火法或湿法方法提纯分离, 增加了实际的生产流程, 因此研究人员们又探索了直接化学浸出铅和银的方法。

根据铅和银的化学性质, 自然银、银的硫化物以及银的硫酸盐均不溶于水; 在酸性环境下, Pb^{2+} 易与 SO_4^{2-} 形成 PbSO_4 沉淀。但是铅和银的硫酸盐或硫化物可转换成 PbCl_2 和 AgCl , 当氯离子达到一定浓度时, 难溶于水的 PbCl_2 和 AgCl 可与游离的 Cl^- 络合生成可溶的络合物^[39], 使得铅和银的溶解度大幅提高, 可利用这一性质实现铅和银的浸出。氯盐浸出技术已被应用于铅阳极泥^[40]、卡尔多炉熔炼渣^[41]、废弃电池^[42]等各种含铅银的废弃物回收利用中, 对铅和银的浸出率普遍高于 85% 。氯盐浸出技术在回收锌浸出渣中铅和银的研究也受到了众多学者的关注。表 2 为近年来部分氯盐浸出锌浸出渣中铅和银的研究结果, 铅银浸出率普遍高于 90% 。

在高含铅银物料的回收处理中, 相比于其他的化学浸出法仅能浸出锌、铜等常规金属, 氯盐浸出技术可以同时高效浸出重金属铅和贵金属银, 对于火法冶炼无法有效处理的品位较低的硫化矿物、铅锌冶炼烟尘以及浮选尾渣等是一种理想的回收铅银的方法, 尤其对于含铅银高的湿法炼锌浸出渣而言较为高效可靠。但是, 氯盐浸出需要消耗大量的氯盐, 对设备耐腐蚀性要求较高, 且产生的高盐废水易造成二次污染, 为了克服这些缺陷, 研究人员们探索了诸多解决办法。针对试剂耗量大的问题, 氯盐浸出技术可与高温酸浸^[49]、石灰转换^[50]、氧化焙烧^[51]等预处理相结合, 一方面预先

表 2 氯盐浸出锌浸出渣中铅和银的部分研究结果

Table 2 Analyses of the lead and silver leached from zinc residue by chloride leaching

Material types	Chloride systems	Technological conditions	Contents of Pb and Ag		Leaching rate/%		References
			Mass fraction of Pb / %	Contents of Ag / (g·t ⁻¹)	Pb	Ag	
Zinc leaching residue	NaCl+CaCl ₂ +HCl	NaCl 300 g·L ⁻¹ , CaCl ₂ 50 g·L ⁻¹ , L/S 8 : 1, leaching temperature 85 °C, leaching time 2.5 h	10.51	644	94.43	91.48	[43]
Zinc leaching residue	NaCl+HCl	NaCl 350 g·L ⁻¹ , L/S 15 : 1, leaching temperature 95 °C, leaching time 2 h	12.26	651	96.6	82.1	[44]
Zinc leaching residue	NaCl+H ₂ SO ₄	NaCl 300 g·L ⁻¹ , L/S 5 : 1, leaching temperature 90 °C, leaching time 3 h	4.44	187.9	91	97	[45]
Zinc leaching residue	CaCl ₂ +NaCl+HCl	NaCl 300 g·L ⁻¹ , CaCl ₂ 25 g·L ⁻¹ , L/S 20 : 3, leaching temperature 80 °C, leaching time 2 h	31.33	219.69	95.01	95.05	[46]
Silver flotation concentrate of zinc leaching residue	NaCl+CaCl ₂ +HCl	NaCl 300 g·L ⁻¹ , CaCl ₂ 18 g·L ⁻¹ , L/S 4 : 1, leaching temperature 85 °C, leaching time 1 h	1.86	5500	96	97	[47]
Zinc leaching residue	NaCl+H ₂ SO ₄	NaCl 300 g·L ⁻¹ , L/S 5 : 1, initial acid concentration 200 g·L ⁻¹ , leaching temperature 90 °C, leaching time 2 h	5.41	297	94.88	93.24	[48]

脱除无关金属成分以提高试剂的利用效率, 另一方面使得铅银转变成氧化态等更易溶出的状态, 从而达到减少试剂耗量的目的; 针对氯盐浸出产生高盐浸出液易造成二次污染的问题, 高丽霞等^[52]尝试循环使用高盐浸出液, 循环使用三次后, 铅的浸出率仍可达 81.23%, 银的浸出率仍可达 93.84%。研究人员们还对氯盐浸出锌浸出渣进行了半工业规模 25 m³ 或 30 m³ 的扩大试验^[45, 50, 53], 均取得了较好的试验效果, 铅银浸出率大多高于 90%。

除氯盐浸出技术之外, 近年来还有国外学者尝试使用新兴的溶剂冶金^[54](Solvometallurgy)方法来同步回收锌浸出渣中的锌铅银, 这种溶剂冶金方法使用非水溶剂例如有机溶剂、离子液体、深共晶溶剂, 或无机溶剂如液态氨和超临界二氧化碳等, 直接对矿石、工业废弃物和城市垃圾等物料中的有价金属进行浸出。Palden 等^[55]分别使用代号为 [A336][Cl] 和 [C101][Cl] 的离子液体, 在反应温度为 45 °C、液固比为 15、搅拌速度 1500 r·min⁻¹ 的条件下对锌浸出渣中的锌和铅进行了浸出, 铅的浸出率分别为 62% 和 73%, 锌的浸出率分别为 27% 和 31%。Rodriguez 等^[56]使用甲磺酸对碳酸化预处理后的锌浸出渣进行了浸出铅和银的实验, 铅和银的浸出率将近 80%。

浮选法回收锌浸出渣中的银和铅的工艺成熟, 成本较低, 容易推广到工业应用, 但还是存在着回收率较低的问题, 并且浮选得到的精矿还需要进一步的提取处理, 相比其他直接浸出方法而言, 其实际生产的流程较长; 溶剂冶金法为处理锌浸出

渣提供了新的思路, 但是目前还处于实验室研究阶段, 尚存在浸出率偏低、浸出试剂较难选择、成本较高等不足, 大规模应用还有很长路要走。因此, 目前氯盐浸出仍是比较容易实现工业规模应用的从锌浸出渣中高效同步回收铅和银的方法。

2.2.3 微生物浸出法回收

微生物浸出是借助自然界中某些微生物代谢活动或代谢产物的氧化和酸化作用, 使得金属矿物加速分解, 从而将矿物中有价金属浸出, 主要用于处理金属硫化矿和氧化物^[57]。目前微生物浸出技术已广泛用于低品位硫化铜矿的生产^[58], 近年来越来越多被用于其他金属矿物和固体废物尤其是含锌废弃物的处理研究中。表 3 为文献报道的微生物浸出技术处理含锌物料的研究结果。

由表 3 可以看出, 微生物浸出技术虽然反应周期较长, 并且浸出金属种类较为单一, 但是微生物浸出反应是在弱酸性条件下进行, 反应的温度适宜, 相比化学浸出消耗更少的化学试剂, 相比火法冶金技术能耗更低, 对环境造成的污染小, 具有绿色环保、工艺简单、成本低廉等优势。微生物浸出技术为回收锌浸出渣中的有价金属提供了新的思路, 尤其是对于锌的硫化物和氧化物含量较高的锌浸出渣, 是一种前景广阔的提取锌的方法。李勇等^[64]分别使用根瘤菌和氧化亚铁硫杆菌对锌浸出渣进行了 100 g 规模的堆浸实验, 该锌浸出渣含锌为 6.79%, 使用根瘤菌的锌浸出率为 24.12%, 使用氧化铁硫杆菌的锌浸出率为 33.86%。该实验说明使用常温自养菌对锌浸出渣进行堆浸具有一定的

表3 微生物浸出含锌物料的研究结果

Table 3 Analyses of the bioleaching of zinc-containing materials

Zinc-containing materials	Bacteria species	Technological conditions	Zinc leaching rate / %	References
Waste Zn-Mn battery	Thiobacillus thiooxidans, Leptospirillum ferrophilum	Leaching temperature 33 ℃, pH 1.9, pulp density 5%, leaching time 13 days	85.1	[59]
Lead and zinc sulfide ore tailings	Thiobacillus ferrooxidans	Leaching temperature 30 ℃, pH 2.0, pulp density 5%, leaching time 50 days	97.85	[60]
Zinc leaching residue	Thiobacillus thiooxidans	Leaching temperature 30 ℃, pH 3.3, pulp density 2%, leaching time 45 days	79	[61]
Zinc-containing copper ore	Thiobacillus thiooxidans, Leptospirillum ferrophilum	Leaching temperature 30 ℃, pH 1.5, pulp density 10%, leaching time 6 days	74.35	[62]
Waste brake pad	Thiobacillus thiooxidans, Thiobacillus ferrooxidans	Leaching temperature 30 ℃, pH 1.0, pulp density 4%, leaching time 9 days	72	[63]

可行性,但还存在着锌的浸出率不高的问题,进一步的微生物浸出锌浸出渣的研究应着重加强浸矿细菌的驯化培养、浸出工艺参数的优化设计,以提高锌的浸出率,为推广工业规模应用奠定基础。

2.3 微生物-氯盐联合浸出法回收

锌浸出渣中有价金属种类较多,且在渣中的赋存状态和性质不同,很难有一步到位的方法做到全面回收,往往需要两步或多步方法联合。未来锌浸出渣有价金属回收应朝着经济高效、绿色环保和综合回收的方向发展。微生物浸出技术具备火法和化学浸出法难以企及的绿色环保、成本低廉等优势,尤其是在含锌废料的回收研究中取得较好的效果,但微生物浸出技术目前还存在专属浸矿菌活性低、浸出周期长、浸出金属种类少等缺陷;氯盐浸出技术可高效快速浸出锌浸出渣中的铅和银,但是还存在药剂耗量大、易腐蚀设备等不足的问题。可考虑将微生物浸出和氯盐浸出联合起来处理锌浸出渣,发挥二者各自优势,扬长避短,第一步微生物浸出渣中的锌等,第二步再用氯盐法浸出剩余渣中的铅和银。

近年来,微生物-化学联合浸出技术在原矿浸出和固废回收领域已有相关研究。张婧等^[65]使用“细菌浸出+硫酸高铁浸出”的方法浸出次生硫化铜精矿,浸出 8 d,铜浸出率达 98.26%,比单独微生物浸出高 41.92%,比单独化学浸出高 27.31%。王莉莉等^[66]采用“钢铁酸洗废水浸出+细菌浸出”的方法回收废弃线路板中有价金属,含量较高的金属锌、铅、铝、锡和铜等几乎被完全浸出。葛忠英^[67]使用“硝酸浸出+细菌浸出”的方法回收废弃线路板中的金,金的浸出率达到 66.62%,高于直接使用细菌浸出时的浸出率。

微生物-化学联合浸出法比单纯微生物浸出的周期要短,浸出效率高,且回收的金属种类更多;比单纯化学浸出法的污染更小更环保,试剂消

耗更少,避免了化学浸出成本高、二次污染风险大的劣势。微生物-氯盐联合浸出法或许可以实现经济高效、绿色环保和综合回收锌浸出渣中有价金属的目的。

3 锌浸出渣全质化利用研究进展

锌浸出渣的有价金属回收之后,若继续堆积存放不仅会占用大量土地,还会造成资源浪费,因此锌浸出渣还面临着进一步全质化利用的问题,将锌浸出渣整体作为原材料生产制备出新的产品以避免其继续堆积存放。目前锌矿冶行业的固废如锌尾矿和锌窑渣等,已被用于制备胶凝材料、多孔材料、墙体材料和化学材料等,为锌浸出渣的全质化利用提供了借鉴,主要有以下研究进展:

(1)胶凝材料。

水泥:铅锌尾矿的化学成分与水泥生料如黏土等相似,可用作水泥生产的原料,研究表明添加了铅锌尾矿的水泥生料更易烧,熟料强度也有较大提高^[68]。目前国内的福建西陂水泥厂、浙江金圆水泥公司和广西环江水泥厂等将铅锌尾矿用作水泥生产原料,产品质量高,且取得了一定的经济效益。

混凝土:铅锌尾矿还可代替水泥制备混凝土。范定强等^[69]用铅锌尾矿替代超高性能混凝土(UHPC)中的适量水泥,其力学性能未发生较大变化,并且其自收缩量出现下降的趋势。陈振富等^[70]研究了不同铅锌尾矿替代河沙的比例对于制备的混凝土屏蔽伽马射线能力的影响,发现制备的混凝土具备较好防辐射性能,且尾矿掺入量越高对于伽马射线的屏蔽性越好。陈智华等^[71]将铅锌尾矿与高硅含量的硅质材料复掺,用以代替石英砂,成功制备出了符合 A3.5 和 B06 级别要求的加气混凝土。

地聚合物:地聚合物是一种无需烧制的绿色胶凝材料,通过碱激发促进铝硅原料缩聚反应而

得,近年来制备地聚合物的铝硅原料逐渐拓宽到工业固废上.刘清等^[72]以配比为45%碱浸铅锌渣和55%偏高岭土为铝硅原料,以水玻璃和氢氧化钠为激发剂,制备出的地聚合物28 d抗压强度为49.6 MPa.

(2)多孔材料.

发泡陶瓷:区雪莲^[73]利用铅锌尾矿、废玻璃和废陶瓷浆为原料,以碳化硅为发泡剂,在25℃至960℃的优化烧结制度下制备出的发泡陶瓷显微硬度达到10.05 GPa,具有良好的抗压抗折性,耐酸碱腐蚀,导热系数仅为 $0.078 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

泡沫微晶玻璃:Liu等^[74]使用铅锌尾矿、赤泥和石英砂等在970℃烧结温度下制备出了以赤铁矿为主要晶相的泡沫微晶玻璃,其体积密度为 $0.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,抗弯强度为5.3 MPa,孔隙率为76.2%,热导率为 $0.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(3)墙体材料.

免烧砖:李冲等^[75]将配比为铅锌尾矿70%、硅微粉20%和水泥10%的原料制成免烧砖,抗压强度达到23.8 MPa,符合MU20等级.此外,此种配方制成的免烧砖还对重金属 Pb^{2+} 具有一定的吸附性能.

铅锌尾矿由于有含量较高的硅、铝和钙等,化学成分与制备水泥及混凝土等胶凝材料、多孔材料和墙体材料的原料相似,目前多被用于生产这些基础建材的领域中,虽然减少了铅锌尾矿的堆存量、实现了一定的全质化利用,但还应该看到如果直接将铅锌尾矿制备成普通的建筑材料如水泥等,则会造成铅锌尾矿中其他的高价值成分如锌、铁和碳等未被有效利用,导致创造的经济效益有限,且造成一定的资源浪费.

为了更高效利用铅锌尾矿和锌渣等锌冶炼固废资源来生产高附加值产品,一方面研究人员们尝试使用锌冶炼固废制备了性能优异的特种建筑材料,诸如防辐射和加气混凝土、地聚合物和泡沫微晶玻璃等;另一方面,除制备特种建筑材料之外,近年来研究人员们也开始探索制备附加值更高的精细化的化学材料,以实现锌冶炼固废中高价值成分的充分利用,提高全质化利用的质量.

(4)化学材料.

聚硅酸硫酸铁锌:吴素彬等^[76]以锌窑渣为原料,制备了一种净水絮凝剂产品,成分为聚硅酸硫酸铁锌.首先将锌窑渣进行酸浸以得到聚合硫酸铁锌溶液,然后再进行碱浸,碱浸出液调节pH至4.0,调节二氧化硅质量分数至2.8%,再按照摩尔

比为30的铁硅比例加入聚合硫酸铁锌溶液,反应得到聚硅酸硫酸铁锌.对试验废水进行净化后,水质达到了国家污水一级排放标准.

聚硫酸铁锌:左豪恩^[77]预先对锌氧压浸出渣的酸浸液脱除 As^{3+} 和 Cd^{2+} 等毒重金属离子,然后再加入锌粉、铁粉和氧化剂,在pH值2.0、 SO_4^{2-} 与 $[\text{Zn}+\text{Fe}]$ 摩尔比1.35的条件下制备了一种成分为聚硫酸铁锌的净水絮凝剂产品,对造纸厂废水的净化效果好于同类型的市售产品.

复合氨基酸螯合锌:王艳君等^[78]利用毛发、皮革边角料等动物蛋白废弃物降解制成的膏状复合氨基酸和锌渣为原料,首先对锌渣进行硫酸浸出,浸出液除杂得到硫酸锌溶液,滴加到复合氨基酸水溶液中,反应3 h后蒸发浓缩,然后加入乙醇冷却结晶,制备出了复合氨基酸螯合锌产品,产品中复合氨基酸螯合锌质量分数高于95%,可用于饲料添加剂,环保和经济优势明显.

氧化铁红:郝晓平等^[79]对锌渣进行水浸处理之后,在635℃下煅烧1.25 h制备氧化铁红,然后使用氢氧化钠溶液对煅烧产物进行碱浸脱硅进一步提纯,最终产品氧化铁红质量分数为82.61%,各项性能符合国家标准要求.

还原铁粉和碳粉:李永华等^[80]对锌窑渣进行细磨后,通过两段磁选得到了品位为89.23%的优质还原铁粉,一段磁选尾矿通过浮选得到了品位为82.34%的碳粉,可用作化工和冶炼等领域的高品质还原剂和燃料.

除以上常见的应用领域之外,有色冶炼行业固废还被用于生产矿物棉和沸石等一些化工产品,以及用作填充地下采井的回填材料,而且有色冶炼固废中含有Zn, Cu, Mg, Mn等,这些元素也正是农作物维持正常的生长发育所需要的,因此还可考虑将锌浸出渣中的毒重金属去除后制作化肥,这些也为锌浸出渣全质化利用提供了思路.

锌浸出渣和铅锌尾矿等锌冶炼固废的全质化利用的目的,都是为了实现锌冶炼固废的零堆存,将固废资源彻底变废为宝.在锌浸出渣全质化利用的进一步研究中,应当着眼于提高经济效益和充分利用渣中的高价值成分,积极探索制备具有高附加值的性能优异、精细化的高端材料.还应该注意,锌浸出渣本身作为一种危废二次资源再利用,制备新产品的生产过程中应尽量降低能耗,同时还要做好渣中毒重金属的固化和防渗漏工作,以避免毒重金属渗漏导致的二次污染,因此产品也应该是绿色环保和节能的.

4 结论

(1) 锌浸出渣中有价金属成分种类多, 含量高, 回收利用价值大。火法回收方法的处理量较大, 终渣稳定, 但存在能耗高、基建成本高和二次污染风险大等不足, 且技术革新较为困难, 未来发展潜力不足; 湿法中的化学浸出法可高效浸出渣中的有价金属, 但存在着反应试剂耗量大, 易腐蚀设备等不足; 浮选法回收银铅虽然成本低廉、工艺成熟, 但是回收率较低, 而且浮选得到的精矿还需进一步冶炼处理, 工艺复杂, 流程长。未来回收锌浸出渣中有价金属的技术方法必将朝着综合回收高效、清洁绿色环保和经济效益最优的方向发展。

(2) 微生物-氯盐联合浸出方法, 首先微生物浸出锌, 然后氯盐浸出铅银, 为回收锌浸出渣中锌铅银提供了新思路, 能够充分发挥微生物浸出绿色环保、成本低廉和化学浸出高效快速的优势, 符合未来发展的趋势。未来研究重点应继续加强对锌浸出渣性质的分析研究、选育驯化适应锌浸出渣特性的高效专属浸锌菌种和氯盐浸出体系优化联合研究。

(3) 锌浸出渣进一步全质化利用的研究应着重探索制备性能优异、精细化和绿色节能的具有高附加值的高端材料。由于各厂炼锌原料来源不同, 导致各地锌浸出渣成分性质不同, 还需要加大科研投入, 对不同产地、不同类别的锌浸出渣特性及全质化利用新技术新工艺的研究, 为早日实现锌冶炼行业的高效绿色清洁生产及锌冶炼固废的彻底资源化利用提供技术支撑。

参 考 文 献

- [1] Liu Y T, Xu L, Du Q S. Distribution of lead-zinc resources and proposals for Chinese mining companies. *Resour Ind*, 2017, 19(5): 71
(刘永团, 许磊, 杜青松. 铅锌矿资源分布现状及中资企业开发建议. 资源与产业, 2017, 19(5): 71)
- [2] Li H W, An J J, Yuan H X, et al. Study on comprehensive utilization of historical left lead and zinc smelting slag. *Environ Eng*, 2016, 34(Suppl 1): 661
(李洪伟, 安俊菁, 袁红欣, 等. 历史遗留铅锌冶炼废渣的综合利用技术研究. 环境工程, 2016, 34(增刊1): 661)
- [3] Du Z H, Zhu G X, Zhou K Q, et al. Heavy metal pollution of soils and crops in one zinc smelting slag field in northwestern Guizhou Province. *J Green Sci Technol*, 2016(20): 61
(杜志会, 朱光旭, 周开群, 等. 黔西北某炼锌渣堆场周边土壤及农产品重金属污染研究. 绿色科技, 2016(20): 61)
- [4] Yang J L, Xiao H X, Luo M X, et al. Overview of zinc smelting method. *Met Mater Metall Eng*, 2016, 44(3): 41
(杨金林, 肖汉新, 罗美秀, 等. 锌的冶炼方法概述. 金属材料与冶金工程, 2016, 44(3): 41)
- [5] Wang Y. Application of pressure hydrometallurgical technology in zinc smelting. *Metall Mater*, 2018, 38(4): 91
(王亚. 锌冶炼上加压湿法冶金技术的运用. 冶金与材料, 2018, 38(4): 91)
- [6] Min X B, Zhang J Q, Zhang C, et al. Reductive leaching behavior of zinc from neutral leaching residue in zinc smelting. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2015, 6(5): 1
(闵小波, 张建强, 张纯, 等. 锌冶炼中浸渣锌还原浸出行为研究. 有色金属科学与工程, 2015, 6(5): 1)
- [7] Yin Z H. Comprehensive recovery of Ga and Ge Ag from leaching residue of Danxia Zinc Smelter. *Nonferrous Met*, 2009, 61(4): 94
(尹朝晖. 从丹霞冶炼厂锌浸出渣中综合回收镓和锗. 有色金属, 2009, 61(4): 94)
- [8] Zhu B P, Deng Z G, Zhang F, et al. Reducing ferric and leaching of zinc and indium from residue bearing indium-zinc-ferric. *Min Metall*, 2016, 25(4): 36
(朱北平, 邓志敢, 张帆, 等. 富铜锌铁渣中锌和铜的浸出与铁的同步还原. 矿冶, 2016, 25(4): 36)
- [9] Hu Y L, Yan W B, Gao F, et al. Study on oxidizing leaching zinc and cadmium from neutral residue in zinc smelting. *Appl Chem Ind*, 2016, 45(3): 441
(胡亚莉, 颜文斌, 高峰, 等. 锌冶炼中浸渣氧化浸出锌和镉的研究. 应用化工, 2016, 45(3): 441)
- [10] Guo X N, Zhang Y L, Yu X J, et al. Recovery zinc from zinc leaching residues by hydrometallurgical process. *Hydrometall China*, 2012, 31(1): 33
(郭晓娜, 张亚莉, 于先进, 等. 从锌浸出渣中湿法回收锌. 湿法冶金, 2012, 31(1): 33)
- [11] Lu Z, Cheng Q Y, Pan L H. Silver recovery from hydro-metallurgical zinc residue. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2015(4): 51
(陆智, 程秦豫, 潘莲辉. 从锌冶炼酸浸渣中回收银. 有色金属(选矿部分), 2015(4): 51)
- [12] Zhang C, Min X B, Zhang J Q, et al. Mechanisms and kinetics on reductive leaching of zinc from zinc neutral leaching residue. *Chin J Nonferrous Met*, 2016, 26(1): 197
(张纯, 闵小波, 张建强, 等. 锌冶炼中浸渣锌还原浸出机制与动力学. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 197)
- [13] Di J H, Pan C C, Pang J M, et al. Technology and application of cooperative disposal of zinc solid waste by direct reduction rotary kiln. *China Metall*, 2019, 29(10): 71
(邸久海, 潘聪超, 庞建明, 等. 直接还原回转窑协同处理含锌固废技术及应用. 中国冶金, 2019, 29(10): 71)
- [14] Chen C. Current situation and development of fuming converting technology. *China Nonferrous Metall*, 2017, 46(1): 23
(陈萃. 烟化吹炼技术的现状和发展. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 23)
- [15] Lu Y F, Xiong G H, He Y M. Analysis on resource utilization of

- zinc leaching residue. *Yunnan Metall*, 2014, 43(1): 93
(卢宇飞, 熊国煊, 何艳明. 锌冶炼浸出渣资源化利用技术分析. 云南冶金, 2014, 43(1): 93)
- [16] Xu W G, Li W L, Wang P F. Commercial production practice of zinc leaching residue treatment process by top-blowing furnace. *China Nonferrous Metall*, 2018, 47(5): 6
(徐万刚, 李文龙, 王鹏飞. 顶吹炉处理锌浸出渣工艺技术产业化实践. 中国有色冶金, 2018, 47(5): 6)
- [17] Lei H Z, Yang G C, Li Y G, et al. Study on technology of metallic zinc recovery from zinc slag direct thermal processing. *Yunnan Metall*, 2018, 47(4): 63
(雷华志, 杨光灿, 李雨耕, 等. 从锌渣中直接热力回收金属锌的工艺研究. 云南冶金, 2018, 47(4): 63)
- [18] Ghayad I M, El-Ansary A L, Aziz Z A A, et al. Recovery of zinc from zinc dross using pyrometallurgical and electrochemical methods. *Egypt J Chem*, 2019, 62(2): 373
- [19] Tang L, Tang C B, Xiao J, et al. A cleaner process for lead recovery from lead-containing hazardous solid waste and zinc leaching residue via reducing-matting smelting. *J Cleaner Prod*, 2019, 241: 118328
- [20] Steinlechner S, Antrekowitsch J. Extraction of zinc, silver and indium via vaporization from jarosite residue // Gaustad G, Fleurial C, Göknel M, et al. *REWAS 2019: Manufacturing the Circular Materials Economy*. Switzerland: Springer, 2019
- [21] Huang W H, Liu T. Side blowing furnace application situation and development prospect. *Copper Eng*, 2017(3): 54
(黄文华, 刘涛. 侧吹炉的应用现状和发展前景. 铜业工程, 2017(3): 54)
- [22] Li Y B. The smelting process of sulfur residue and zinc residues mixture treatment. *Copper Eng*, 2014(1): 14
(李允斌. 氧浸渣搭配处理锌浸出渣的冶炼方法. 铜业工程, 2014(1): 14)
- [23] Rao S, Wang D X, Liu Z Q, et al. Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching. *Hydrometallurgy*, 2019, 183: 38
- [24] Guan Y J. Study on iron leaching and pH value of Fe^{3+} hydrolysis in zinc hydrometallurgy. *Chin J Rare Met*, 2006, 30(3): 419
(关亚君. 湿法炼锌常规工艺铁的浸出及沉铁pH值的研究. 稀有金属, 2006, 30(3): 419)
- [25] Lu X W, Cheng L, Li Y L, et al. Experimental research on optimization and improvement of iron removal process for zinc hydrometallurgy. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2018(11): 7
(鲁兴武, 程亮, 李俞良, 等. 锌冶炼除铁工艺优化改进试验研究. 有色金属(冶炼部分), 2018(11): 7)
- [26] Zhang F, Wei C, Deng Z G, et al. Reductive leaching of zinc and indium from industrial zinc ferrite particulates in sulphuric acid media. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2016, 26(9): 2495
- [27] Yu G, Peng N, Zhou L, et al. Selective reduction process of zinc ferrite and its application in treatment of zinc leaching residues. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2015, 25(8): 2744
- [28] Li Y C, Liu H, Peng B, et al. Study on separating of zinc and iron from zinc leaching residues by roasting with ammonium sulphate. *Hydrometallurgy*, 2015, 158: 42
- [29] Shi Z W, Yang S J, Xue Q H. Recovery of zinc from lead-zinc slag using ammonia. *Hydrometall China*, 2019, 38(4): 271
(石振武, 杨守洁, 薛群虎. 从铅锌废渣中氨浸锌试验研究. 湿法冶金, 2019, 38(4): 271)
- [30] Wang H W, Du X L, He Y, et al. Industrial test on process optimization for silver flotation from zinc-leached residues. *Precious Met*, 2018, 39(2): 13
(王红伟, 杜新玲, 何意, 等. 锌浸出渣中银浮选工艺优化工业试验. 贵金属, 2018, 39(2): 13)
- [31] Song B X, Qiu X Y, Ran J C, et al. Behavior of argentite in the sulphide flotation system. *Precious Met*, 2018, 39(2): 24
(宋宝旭, 邱显扬, 冉金城, 等. 硫化矿浮选体系中辉银矿的浮选行为研究. 贵金属, 2018, 39(2): 24)
- [32] Lan Z Q. *Study on Flotation Behavior and Mechanism of Galena Containing Silver*[Dissertation]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017
(兰志强. 含银方铅矿的浮选行为及机理研究[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2017)
- [33] Zhang R, Li H J. Research and practice of reducing silver in zinc tailings of conventional hydrometallurgy. *World Nonferrous Met*, 2019(23): 7
(张蕊, 李恒江. 降低常规湿法炼锌尾渣银的研究与实践. 世界有色金属, 2019(23): 7)
- [34] Liu A R, Wang Z Q, Yao H L, et al. Optimization of Ag/Fe separation flowsheet for reclamation of hydrometallurgical zinc residue. *Min Metall Eng*, 2016, 36(3): 51
(刘安荣, 王在谦, 姚华龙, 等. 锌浸渣中银铁分离富集试验研究. 矿冶工程, 2016, 36(3): 51)
- [35] Wang X M, Wang G P. Industrial reform practices for silver flotation of zinc conventional process leaching residues. *Hunan Nonferrous Met*, 2016, 32(4): 46
(王学猛, 王桂萍. 常规流程中锌浸出渣浮选银的工业改造实践. 湖南有色金属, 2016, 32(4): 46)
- [36] Li G D. *Study on the Process and Mechanism for Comprehensive Recovery of Gold, Silver, Lead and Zinc from Pb-Ag Residue*[Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
(李国栋. 从铅银渣中综合回收金银铅锌的工艺和机理研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2017)
- [37] Yang J L, Liao S Z, Liu J G, et al. Experimental research on flotation of zinc leaching residue. *J Guangxi Univ (Nat Sci Ed)*, 2019, 44(5): 1399
(杨金林, 廖仕臻, 刘继光, 等. 锌浸出渣浮选试验研究. 广西大学学报: 自然科学版, 2019, 44(5): 1399)
- [38] Yao W, Li M L, Zhang M, et al. Lead recovery from zinc leaching residue by flotation. *JOM*, 2019, 71(12): 4588
- [39] Zhang Y H, Jin B J, Song Q H, et al. Leaching behavior of lead and silver from lead sulfate hazardous residues in $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-NaClO}_3$ media. *JOM*, 2019, 71(7): 2388

- [40] Ouyang H C. Lead anode slime pretreatment test. *Hunan Nonferrous Met*, 2016, 32(4): 33
(欧阳洪川. 铅阳极泥湿法预处理试验研究. 湖南有色金属, 2016, 32(4): 33)
- [41] Zhang Y F, Zhang H R, Zhong S P, et al. Study on extraction of lead & bismuth from Kaldos furnace smelting slag. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2017(11): 21
(张永锋, 张焕然, 衷水平, 等. 卡尔多炉熔炼渣提取铅铋工艺研究. 有色金属(冶炼部分), 2017(11): 21)
- [42] Xing P, Wang C Y, Wang L, et al. Hydrometallurgical recovery of lead from spent lead-acid battery paste via leaching and electrowinning in chloride solution. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105134
- [43] Zhou Q F, Jiang K X, Wang H B, et al. Study on hydrometallurgical extraction of lead-silver residue from zinc industry. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2018(6): 1
(周起帆, 蒋开喜, 王海北, 等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 1)
- [44] Zhang Y L, Yu X J, Li X B. Kinetics of simultaneous leaching of Ag and Pb from hydrometallurgical zinc residues by chloride. *Rare Met*, 2012, 31(4): 402
- [45] Gao L X, Dai Z L, Li G Y, et al. High efficiency recovery of silver from slag of zinc hydrometallurgy. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2016(4): 45
(高丽霞, 戴子林, 李桂英, 等. 从湿法锌冶炼废渣中高效回收银的研究. 有色金属(冶炼部分), 2016(4): 45)
- [46] Zhou C C, Hou J, Guo N, et al. Research of high lead residue treatment with chlorine salt hydrometallurgical process. *China Nonferrous Metall*, 2017, 46(5): 72
(周冲冲, 侯剑, 郭宁, 等. 氯盐湿法处理高铅渣的研究. 中国有色冶金, 2017, 46(5): 72)
- [47] Niu Q X, Zhou C C, Guo N. Test on treatment of flotation silver concentrate from zinc hydrometallurgy with chloride system. *China Nonferrous Metall*, 2018, 47(3): 38
(牛勤学, 周冲冲, 郭宁. 氯盐体系处理湿法炼锌浮选银精矿试验研究. 中国有色冶金, 2018, 47(3): 38)
- [48] Li G D, Lin H, Dong Y B, et al. Hydrometallurgy asynchronous recovery of zinc, lead and silver from Pb-Ag residue. *Chin J Rare Met*, 2017, 41(10): 1143
(李国栋, 林海, 董颖博, 等. 湿法冶金法从铅银渣中异步回收锌、铅银的试验研究. 稀有金属, 2017, 41(10): 1143)
- [49] Xing P, Ma B Z, Zeng P, et al. Deep cleaning of a metallurgical zinc leaching residue and recovery of valuable metals. *Int J Miner Metall Mater*, 2017, 24(11): 1217
- [50] Ren J, Shen K B, Liu L, et al. Treatment of lead and silver residue in zinc hydrometallurgy and its recovery process. *China Nonferrous Metall*, 2019, 48(1): 39
(任杰, 申开榜, 刘乐, 等. 湿法炼锌铅银渣深度处理及回收工艺. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 39)
- [51] Lei C, Yan B, Chen T, et al. Silver leaching and recovery of valuable metals from magnetic tailings using chloride leaching. *J Cleaner Prod*, 2018, 181: 408
- [52] Gao L X, Dai Z L, Zhang K F, et al. Extraction of silver and lead from slag of zinc hydrometallurgy. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2018(5): 29
(高丽霞, 戴子林, 张魁芳, 等. 从湿法锌冶炼废渣中提取银和铅. 有色金属(冶炼部分), 2018(5): 29)
- [53] Sun H Y, Sen W, Kong X, et al. Leaching of lead from lead-silver slag in chloride system. *Hydrometall China*, 2016, 35(2): 110
(孙红燕, 森维, 孔馨, 等. 用氯盐从铅银渣中浸出铅. 湿法冶金, 2016, 35(2): 110)
- [54] Binnemans K, Jones P T. Solvometallurgy: An emerging branch of extractive metallurgy. *J Sustainable Metall*, 2017, 3(3): 570
- [55] Palden T, Regadio M, Onghena B, et al. Selective metal recovery from jarosite residue by leaching with acid-equilibrated ionic liquids and precipitation-stripping. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(4): 4239
- [56] Rodriguez N R, Onghena B, Binnemans K. Recovery of lead and silver from zinc leaching residue using methanesulfonic acid. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(24): 19807
- [57] Li X, Gao W C, Wen J K, et al. Technology status and research progress of zinc bioleaching. *Chin J Eng*, 2020, 42(6): 693
(李旭, 高文成, 温建康, 等. 锌的生物浸出技术现状及研究进展. 工程科学学报, 2020, 42(6): 693)
- [58] Yin S H, Wang L M, Wu A X, et al. Progress of research in copper bioleaching technology in China. *Chin J Eng*, 2019, 41(2): 143
(尹升华, 王雷鸣, 吴爱祥, 等. 我国铜矿微生物浸出技术的研究进展. 工程科学学报, 2019, 41(2): 143)
- [59] Niu Z R. *Characteristics and Mechanism of the Bioleaching of the Spent Zn-Mn Batteries at High Pulp Density and Its Resource Utilization*[Dissertation]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016
(牛志睿. 高固液比下废旧锌锰电池生物淋沥的特性、机理和资源化利用[学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2016)
- [60] Ye M Y. *Studies on Bioleaching of Metals and Leaching Mechanism from Lead-Zinc Sulfide Mine Tailings*[Dissertation]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017
(叶茂友. 铅锌硫化尾矿中金属的生物浸出行为及浸出机理的研究[学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2017)
- [61] Sethurajan M, Lens P N L, Rene E R, et al. Bioleaching and selective biorecovery of zinc from zinc metallurgical leach residues from the Três Marias zinc plant (Minas Gerais, Brazil). *J Chem Technol Biotechnol*, 2017, 92(3): 512
- [62] Sajjad J, Zheng G D, Zhang G S, et al. Bioleaching of copper and zinc bearing ore using consortia of indigenous iron oxidizing bacteria. *Extremophiles*, 2018, 22: 851
- [63] Zhang M, Guo X M, Tian B Y, et al. Improved bioleaching of copper and zinc from brake pad waste by low-temperature thermal pretreatment and its mechanisms. *Waste Manage*, 2019, 87: 629
- [64] Li Y, Deng X, Jin K S, et al. Experimental study of the rhizobium and iron oxide thiobacillus for heap leaching of zinc leaching slag. *Guizhou Sci*, 2012, 30(4): 47

- (李勇, 邓兴, 金开胜, 等. 根瘤菌与氧化铁硫杆菌堆浸锌浸出渣的试验研究. 贵州科学, 2012, 30(4): 47)
- [65] Zhang J, Zou P, Sun P S, et al. A combined chemical and biological leaching process for secondary copper sulfide concentrate. *Min Metall Eng*, 2015, 35(6): 122
(张婧, 邹平, 孙珮石, 等. 化学-生物联合浸出次生硫化铜精矿的研究. 矿冶工程, 2015, 35(6): 122)
- [66] Wang L L, Sun X Y, Li Q, et al. Optimization of two-step leaching of copper from waste printed circuit board. *Chin J Environ Eng*, 2018, 12(1): 250
(王莉莉, 孙秀云, 李桥, 等. 废弃印刷线路板中铜的两步浸出工艺优化. 环境工程学报, 2018, 12(1): 250)
- [67] Ge Z Y. *Study on Gold Leaching from the Waste Printed Circuit Boards by Pseudomonas Fluorescens*[Dissertation]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017
(葛忠英. 荧光假单胞菌从废弃线路板中浸金的实验研究[学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2017)
- [68] Shi Z W, Xue Q H. Progress on domestic investigation of building materials conversion from lead-zinc tailing. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, 37(2): 508
(石振武, 薛群虎. 国内铅锌尾矿建材化研究进展. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 508)
- [69] Fan D Q, Shui Z H, Yu R, et al. Preparation of eco-friendly ultra-high performance concrete by lead-zinc tailings. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, 37(7): 2231
(范定强, 水中和, 余睿, 等. 铅锌尾矿回收制备环保型超高性能混凝土研究. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2231)
- [70] Chen Z F, Xiao L F, Tao Q W, et al. Research on the effect of lead-zinc tailings sand on the shielding performance of concrete to gamma ray. *Ind Construct*, 2019, 49(12): 133
(陈振富, 肖莉芳, 陶秋旺, 等. 铅锌尾矿砂混凝土对伽马射线屏蔽性能影响的研究. 工业建筑, 2019, 49(12): 133)
- [71] Chen Z H, Qin Z H. Experimental research on aerated concrete with lead-zinc tailings. *World Build Mater*, 2018, 39(6): 9
(陈智华, 秦哲焕. 铅锌尾矿制备加气混凝土的试验研究. 建材世界, 2018, 39(6): 9)
- [72] Liu Q, Tang W B, Zhao G D. Preparation and mechanical properties of alkali leaching of lead zinc slag geopolymer. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, 37(8): 2650
(刘清, 唐卫兵, 招国栋. 碱浸铅锌渣地聚物的制备及其力学性能研究. 硅酸盐通报, 2018, 37(8): 2650)
- [73] Qu X L. Research on porosity ceramics prepared from ceramic slurry and heavy metal tailings. *Ceramics*, 2018(9): 17
(区雪连. 重金属尾矿与陶瓷浆制备发泡陶瓷的工艺研究. 陶瓷, 2018(9): 17)
- [74] Liu T Y, Li X Y, Guan L M, et al. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 1733
- [75] Li C, Xu Y L, Yu Y, et al. The preparation and research of unburned and absorptive bricks of Pb-Zn mine tailings. *Mater Sci Technol*, 2016, 24(4): 46
(李冲, 许亚丽, 于岩, 等. 铅锌尾矿免烧吸附砖的制备与研究. 材料科学与工艺, 2016, 24(4): 46)
- [76] Wu S B, Li Y, Ding Y F, et al. Study on preparation of polyferric zinc silicate sulfate flocculant by zinc kiln slag. *Ind Miner Process*, 2019, 48(7): 60
(吴素彬, 李勇, 丁元法, 等. 利用锌窑渣直接制备聚硅酸硫酸铁锌絮凝剂的研究. 化工矿物与加工, 2019, 48(7): 60)
- [77] Zuo H E. *Study on the Purification of Arsenic Wastewater with High Iron Concentration and the Preparation of Composite Salt Flocculant*[Dissertation]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019
(左豪恩. 锌冶炼高铁含砷废水净化及制备铁锌复盐絮凝剂研究[学位论文]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019)
- [78] Wang Y J, Pan M Y, Zhang Z R, et al. Comprehensive utilization of zinc slag and paste-like amino acids for producing complex chelated amino acidic zinc (II) compounds. *Guangzhou Chem Ind*, 2019, 47(16): 71
(王艳君, 潘梦雅, 张择瑞, 等. 锌渣与膏状氨基酸应用于生产复合螯合氨基酸锌的综合利用. 广州化工, 2019, 47(16): 71)
- [79] Hao X P, Han J W, Gao Z Q, et al. Comprehensive utilization of zinc smelting slag. *Inorg Chem Ind*, 2017, 49(7): 55
(郝晓平, 韩进文, 高志强, 等. 锌冶炼废渣的综合利用. 无机盐工业, 2017, 49(7): 55)
- [80] Li Y H, Cao M F, Cao S H, et al. Study on extraction of high quality reduced iron powder and carbon powder from zinc volatile kiln slag. *World Nonferrous Met*, 2019(8): 149
(李永华, 曹明锋, 曹树华, 等. 锌挥发窑渣提取优质还原铁粉和碳粉的工艺研究. 世界有色金属, 2019(8): 149)