

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.03.013

硫化技术在重金属固废综合利用方面的研究进展

贺壮志^{1,2,3,4}, 何晓娟^{2,3,4}, 陈志强^{2,3,4}, 刘勇^{2,3,4}, 饶金山^{2,3,4}, 吕昊子^{2,3,4}

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
2. 广东省资源综合利用研究所, 广州 510650;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650;
4. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650)

摘要: 重金属固废的综合利用价值较高, 但是当前综合利用技术多处于实验室水平, 工业可行性较低; 参考矿物加工领域的“硫化-浮选”工艺, 重金属的硫化技术成为该工艺研究的重点。在介绍了表面硫化技术、机械硫化技术、水热硫化技术、硫化沉淀技术和硫化焙烧技术及其在天然矿物方面应用的基础上, 总结硫化技术在重金属固废(废渣、飞灰和污泥为主)综合利用方面的适用性和研究进展; 进一步讨论五种硫化技术在重金属固废综合利用方面的优缺点, 指出针对不同理化性质的固废应选择不同的硫化技术; 最后得出硫化技术的发展方向为明确硫化物的晶体和表面性质等与可浮性之间的关系, 明确硫化率的影响因素, 掌握硫化物晶体结构和表面性质的调控技术。

关键词: 固体废弃物; 重金属; 综合利用; 硫化技术

中图分类号: X705; X758 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1744(2020)03-0077-09

Research Progress on Sulfidation Technology in Comprehensive Utilization of Heavy Metal Solid Waste

HE Zhuangzhi^{1,2,3,4}, HE Xiaojuan^{2,3,4}, CHEN Zhiqiang^{2,3,4}, LIU Yong^{2,3,4},
RAO Jinshan^{2,3,4}, LYU Haozi^{2,3,4}

1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Guangdong Institute of Resource Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
3. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
4. Guangdong Province Key Laboratory of Mineral Resource and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The comprehensive utilization value of heavy metal solid waste is relatively high, but the industrialization feasibility of comprehensive utilization technologies developed in laboratory is relatively low. Referring to the “sulfidation-flotation” process in the mineral processing, the sulfidation technology of heavy metals is the key of this process research. Based on the introduction of surface sulfidation, mechanical sulfidation, hydrothermal sulfidation,

收稿日期: 2019-02-19

基金项目: 广东省公益研究与能力建设专项(2017A070702011, 2017A070701020); 广东省科学院创新能力建设专项(2017GDASCX-0109); 广东省协同创新与平台环境建设专项(2017B090904035)

Fund: Supported by Research and Capacity of Public Welfare of Building Project of Guangdong Province(2017A070702011, 2017A070701020); Innovation Capacity of Building Project of Guangdong Academy of Science(2017GDASCX-0109); Collaborative Innovation and Platform Atmosphere of Building Project of Guangdong Province(2017B090904035)

作者简介: 贺壮志(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为二次资源循环利用与清洁生产。

通信作者: 何晓娟(1961—), 女, 硕士, 教授, 研究方向为复杂有色金属和稀有金属分离与综合利用。

引用格式: 贺壮志, 何晓娟, 陈志强, 等. 硫化技术在重金属固废综合利用方面的研究进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(3): 77-85.

HE Zhuangzhi, HE Xiaojuan, CHEN Zhiqiang, et al. Research Progress on Sulfidation Technology in Comprehensive Utilization of Heavy Metal Solid Waste[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(3): 77-85.

sulfidation precipitation, sulfidation roasting technology and their application in natural minerals, this paper summaries the applicability and research status of the five sulfidation technologies in the comprehensive utilization of heavy metal solid waste (mainly including waste residue, fly ash and plating sludge). Further, the article discusses the advantages and disadvantages of the five sulfidation technologies, and points out that different sulfidation technologies should be selected for solid waste with different physical and chemical properties; Finally, the article concludes that the development direction of sulfidation technology is to clarify the relationship between the sulfide properties and floatability, determine the influencing factors of sulfidation rate, and master the control technology of sulfide crystal structure and surface properties.

Key words: solid waste; heavy metal resources; comprehensive utilization; sulfidation technology

重金属固废综合利用价值较高^[1-3],但由于固废的理化性质较复杂,重金属一般以氧化物或氢氧化物形式分散赋存于固废的复杂多相中,导致重金属资源的富集难度大,实验室条件下的处理技术弊端较多,难以实现工业化。根据重金属硫化物溶解度低、稳定性强、疏水可浮性好的特点,可采用矿物加工领域中的“硫化—浮选”工艺来处理重金属固废^[4]。

“硫化—浮选”工艺是将固废中重金属硫化,再通过浮选技术将重金属硫化物进行富集。工艺中浮选技术主要参考硫化物的浮选技术,自 20 世纪初黄药、黑药作为捕收剂的应用,到如今技术和理论的不断发展和完善,浮选技术有着成熟的技术工艺和完善的基础理论^[5-6]。因此“硫化—浮选”工艺的研究重点为重金属的硫化技术。本文在介绍硫化技术及其在天然矿物应用的基础上,以废渣、飞灰和污泥为主,总结硫化技术在重金属固废综合利用方面的适用性和研究进展;进一步讨论五种硫化技术在重金属固废综合利用方面的优缺点和发展方向。

1 硫化技术及应用基础

“硫化—浮选”工艺中硫化技术是指在一定条件下,通过硫化剂的作用将重金属硫化,一般以相应的重金属硫化矿物为目的硫化物,以便于后续的浮选富集。当前在矿物加工领域得到广泛应用的硫化技术分为五类:表面硫化技术、机械硫化技术、水热硫化技术、硫化沉淀技术和硫化焙烧技术^[7-8]。

1.1 表面硫化技术

表面硫化技术^[9]是在硫化剂的作用下,物料(氧化矿)表面晶格阴离子与 S^{2-} 发生置换反应,使物料表面生成金属硫化物薄膜提高表面可浮性,从而有利于黄药类捕收剂的吸附。

表面硫化技术在矿物加工领域的应用较广泛,例如半氧化硫化矿在浮选之前,加入 Na_2S 可提高其可浮性。FENG 等^[10-12]研究在不同硫化条件下,

孔雀石、白铅矿和菱锌矿的表面硫化和浮选效果。宋凯伟等^[13]指出硫化过程分为化学吸附和化学反应两个阶段,系统总结硫化条件和表面硫化、添加剂和强化硫化之间的关系,指出应加强表面硫化机理层面的研究。

1.2 机械硫化技术

机械硫化技术^[14]在机械力的作用下,使用硫化剂将重金属硫化的一种技术;机械硫化技术分为干式和湿式,一般认为干式反应机制为自蔓延反应机制,湿式反应机制为液相沉淀反应机制或液固界面反应机制,或者两种机制共存^[4]。

机械硫化技术一般用于粉体制备领域,在矿物加工领域也有应用。BANZA 等^[15]将 Na_2S 和硅孔雀石和孔雀石在湿式条件下共磨,硫化率分别可达到 90% 和 70%。CHAI 等^[16]研究添加还原剂对氧化锌机械硫化率的影响,其中在添加还原剂镁和铝时,硫化率分别达到了 92.6% 和 96.7%。YUAN 等^[17]基于热力学角度来解释氧化铅的硫化反应。

1.3 水热硫化技术

水热硫化技术^[18]是模拟天然金属硫化矿的水热生成过程^[19],在高温高压环境下使元素硫与水发生歧化反应(式 1、2)^[7]和重金属化合物溶解(式 3),然后重金属离子与硫离子发生用硫化反应(式 4)生成硫化物的过程。



水热硫化技术被广泛应用于材料制备领域,在矿物加工领域也有应用。LI 等^[20-22]采用水热硫化技术处理氧化铅锌矿时,锌和铅的硫化率分别达到 73% 和 86%;异极矿的硫化率可以达到 76%,通过动力学分析计算出总反应活化能为 28.96 kJ/mol。李勇等^[23]通过设计正交试验探究最优的水热硫化条件,低品位氧化锌矿的硫化率达到 68.34%。

1.4 硫化沉淀技术

硫化沉淀技术^[24]是利用重金属硫化物溶度积较小的原则,加入硫化剂 Na_2S 调节溶液中硫离子浓度使重金属以硫化物形式沉淀,降低溶液中重金属离子浓度。

硫化沉淀技术在矿物加工领域被用于矿物或物料的浸出液固液分离作业。LI 等^[25]采用“硫化沉淀—浮选”工艺来回收废水中的汞和铅,处理后的废水中 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度分别降低到 0.03 mg/L 和 0.16 mg/L。YE 等^[26]采用生物浸出和硫化沉淀来综合回收尾矿中的锌和铁,当浸出液中 Na_2S 浓度达到 25 g/L 时,锌和铁的沉淀率分别达到 99% 和 75%。

1.5 硫化焙烧技术

硫化焙烧技术^[27]是将硫化剂(硫磺/黄铁矿)与物料在一定环境下进行焙烧,使物料中重金属氧化物转化为相应硫化物的技术,可以理解为还原焙烧的逆过程。

硫化焙烧技术在矿物加工领域多用于处理低品位氧化矿。LI 等^[28]使用元素硫作为硫化剂来处理低品位氧化铅锌矿,铅和锌的硫化率分别为 98%、95%。MIN 等^[29]则使用黄铁矿作为硫化剂来焙烧异极矿,铅和锌的硫化率分别超过 98.08%、90.55%。ZHENG 等^[30]采用温度梯度的方法,指出提高保温阶段的温度有利于形成晶体结构较完整的铅锌硫化物。

2 硫化技术的适用性

硫化技术的适用性较强,在处理废渣、飞灰、污泥等重金属固废时,硫化效果好,硫化物的浮选指标高。

2.1 废渣方面的研究

本文涉及到的废渣主要为冶金渣。冶金行业产生的固体废弃物有很多种,例如冶金渣、废屑、粉尘等,其中排放量较大、综合利用价值较高的主要是冶金渣。

MIN 等^[31]采用湿式机械硫化的方法来固化废渣中的锌和镉,采用毒性浸出试验鉴定固化效果,两种金属离子在浸出液中的浓度分别从 1 547 和 104.4 mg/L 下降到 2.85 和 0.77 mg/L。KE 等^[32]同样采用湿式机械硫化的方法来硫化废渣中的铅,铅的硫化率可以达到 73.2%,同时指出该技术硫化物粒度较小,应加强细粒浮选的研究。HAN 等^[33-34]采用硫化焙烧技术来处理铅冶炼废渣,分别使用黄铁矿和硫磺作为硫化剂,锌的硫化率分别可以达到 91.56% 和 96%。YUAN 等^[35]采用机械硫

化技术来硫化阴极射线管漏斗玻璃中的铅,硫化过程中玻璃中 Si—O—Pb 键和元素硫中 S—S 键断裂生成 PbS ,铅的硫化率达到 96.7%。

2.2 飞灰方面的研究

飞灰主要由焚烧行业产生,例如垃圾焚烧行业,垃圾分类制度的不完善使焚烧的垃圾(电池、电器等)中含有大量的重金属,因此导致飞灰中重金属(铜、铅、锌、镉、铬等)含量较高。

LIU 等^[36-37]采用“酸浸—硫化沉淀—浮选”的工艺来回收医疗垃圾焚烧飞灰中的重金属,浸出液中铜、铅和锌离子的硫化沉淀率分别可以达到 77.56%、72.78% 和 85.47%,再通过两段浮选回收,铜、铅和锌的回收率分别可以达到 48.7%、42.0% 和 49.9%。JAYARANJAN 等^[38]使用烟气脱硫过程中产生的硫化氢作为硫化剂,来沉淀粉煤灰浸出液中的重金属,硫化氢废水与浸出液混合沉淀,在实验室条件下重金属的沉淀率达到 40%~100%。ROSTAMNEZHAD 等^[39]使用重油飞灰作为硫化剂沉淀水溶液中的 Cu^{2+} ,研究发现溶液 pH 是影响重金属沉淀的重要因素。

2.3 污泥方面的研究

污泥是在污水处理过程中产生的固体废弃物。在污水处理过程中,污水中 50%~80% 以上的重金属通过细菌吸收、表面吸附和无机盐沉淀等多种途径富集浓缩在污泥中,因此污泥中重金属含量较高。

LIANG^[40]在水热硫化重金属污泥的试验中,锌和铅的硫化率分别可以达到 85.0% 和 75.4%,锌、铅和铜的浮选回收率分别可以达到 72.8%、58.9% 和 68.8%。MIN 等^[41]在水热硫化处理含锌污泥的试验中,锌的硫化率可以达到 92%,浮选回收率可以达到 45.34%,尾渣的毒性浸出试验同时证明了重金属经过硫化后,稳定性提高。KE 等^[42]利用锌的浸出渣作为硫化剂来水热硫化重金属污泥,锌和铅的硫化率分别可以达到 82.6% 和 95.6%,浮选回收率分别可以达到 21.3% 和 3.4%,尾渣浸出液锌和铅离子浓度分别仅为 0.913 和 0.055 mg/L,远低于相关国家标准的要求。刘牡丹等^[43-44]对含铜镍工业污泥进行加入添加剂还原焙烧+浮选工艺进行处理,可获得铜、镍精矿,铜、镍回收率分别达到 87.63% 和 88.64%。

3 硫化技术的研究进展

3.1 硫化机理、硫化速率和硫化率

掌握硫化过程的机理和重金属硫化速率的特

点,并且研究固废中重金属的硫化率及其影响条件,是硫化技术研究的重点。

3.1.1 硫化机理的研究

当前,可以采用现代分析检测手段,对硫化过程的机理进行研究,其中机械硫化技术的机理研究成果较完整。WANG等^[45]研究发现,在机械力的作用下硫磺通过S—O键和S—Cu键化学吸附在氧化铜表面,使其浮选可浮性提高。LI等^[46]通过CuO、PbO和ZnO分别与元素硫共磨试验探究其浮选可浮性,发现CuO可浮性的提高是由于表面Cu—S键的形成,PbO可浮性的降低是由于歧化反应(式5)生成PbS和PbSO₄,ZnO共磨后化学组成和浮选回收率均无明显变化。TAKACS^[47]认为重金属和能否在共磨条件下发生硫化反应主要取决于两个因素,第一是反应的绝热温度必须大于1300K,第二是共磨产生的局部温度必须大于硫化反应所需的燃烧温度。WANG等^[48-49]发现,在硫化过程中添加金属还原剂(铁和铝),认为硫化过程发生如下反应(式6、7),使硫化过程不会产生二次污染。



除机械硫化技术外,MIN等^[29,50]同样对硫化焙烧技术的机理进行探索,认为在使用黄铁矿作为硫化剂焙烧异极矿时,硫化过程分为碳酸盐分解、黄铁矿分解和异极矿脱水、异极矿脱羟基和氧化物硫化、异极矿和碳酸钙硫化四个阶段;对锌铁尖晶石进行硫化焙烧时,硫化过程分为黄铁矿的分解、缺氧环境的形成、气态硫的诱导尖晶石中氧的迁移、ZnFe₂O₄的形成、Fe²⁺的迁移和ZnO的沉淀、硫氧的界面交换六个阶段。

3.1.2 硫化速率的特点

重金属普遍具有硫化速率快的特点,但同时也存在硫化剂对各重金属的硫化能力不同的情况,因此不同重金属的硫化速率不同。KUCCHAR等^[51-52]采用表面硫化技术,使用Na₂S来硫化熔融飞灰中的铜、铅和锌,通过对五种不同成分的熔融飞灰硫化试验;在相同的硫化周期下,以重金属硫化物为主的飞灰硫化率达到79%,而以重金属氧化物为主的飞灰硫化率仅为34%,氧化物中ZnO最难硫化。在电镀污泥的表面硫化试验中,Cu(OH)₂在10min内完成硫化,ZnO的硫化受pH影响较大,但是Ni(OH)₂硫化率较低,仅为10%~20%。

针对不同重金属硫化速率不同,可以进行重金

属选择性分离的试验研究。对于多金属废水的选择性沉淀回收,硫化沉淀技术可以通过调节pH来实现,GHARABAGHI等^[53]使用硫代乙酰胺为硫化剂来选择性沉淀废水中的铜、镉、锌和镍离子,四种金属离子沉淀的最适pH分别为2.5、3.5、5和7.5。

3.1.3 硫化率与浮选

在“硫化—浮选”工艺中,提高固废中重金属的硫化率至关重要,通过试验探究最佳硫化条件,可以大幅提高重金属的硫化率。FANG^[54]采用“硫基生物浸出一硫化沉淀”的工艺来去除土壤中的重金属,在硫化剂用量为重金属量的3倍时,铜、铅和锌的硫化沉淀率分别达到100%、95%和88%。LIANG等^[55]采用水热硫化技术,在实验室条件下中和渣中锌的硫化率可以达到85%,尾渣浸出液中Cd和As的浓度分别为0.050和0.006mg/L。闵小波等^[56]通过正交试验,得出温度是影响水热硫化的主要因素,在200℃、硫化4h的情况下,废渣中锌的硫化率达到90%以上。

重金属硫化率的提高可以促进重金属的浮选回收,但同时重金属硫化率和浮选指标之间存在复杂的关系。

在表面硫化试验研究中,KUCCHAR等^[57-58]使用Na₂S分别硫化含锌和含铜电镀污泥,在锌的硫化试验中,在硫化剂用量仅使锌硫化率为80.9%时,浮选指标仍较高,通过XRD技术鉴定和分析发现生成的硫化锌会包裹未反应的锌,有利于浮选;在铜的硫化试验中,利用模拟含铜污泥来研究不同摩尔比(S²⁻/Cu²⁺)对硫化物的影响,其中在摩尔比为1.00时,主要硫化物为CuS,在摩尔比为1.25和1.50时,硫化物为Cu₂S、Cu₇S₄、Cu₈S₅、Cu₃₁S₁₆。VANTHUYNE等^[59]在对污染土壤进行表面硫化试验时发现,过量的Na₂S会提高重金属的硫化率,但是溶液中多余的HS⁻会吸附在重金属硫化物表面,导致其可选性降低。同时FENG等^[10]通过检测手段证明过量Na₂S会使溶液中S²⁻增多,S²⁻在气泡表面和硫化物形成竞争吸附,不利于浮选。

3.2 硫化物的晶体结构和表面性质

传统浮选的主要影响因素是矿物的晶体结构和表面性质,因此,对硫化过程中硫化物的晶体结构与表面性质及其影响因素进行研究,才能进一步实现对重金属硫化物的浮选回收。

3.2.1 晶体结构与表面性质的调控研究

水热硫化和硫化焙烧的结晶矿化能力较强,因此,在水热硫化和硫化焙烧过程中,对硫化物晶体结

构和表面性质的调控研究较多。

在水热硫化技术方面,KE等^[60]研究中和渣中钙离子对水热硫化和浮选的影响,发现CaSO₄的生成可以加速金属的硫化,但是微细粒的ZnS会吸附在CaSO₄晶体表面,影响ZnS晶体的生长和浮选指标。CHAI等^[61]研究发现,将水热硫化过程中生成的CaSO₄调整为形状规则、结晶度更高的CaSO₄·2H₂O时,微细粒ZnS吸附减少,浮选指标提高。MIN等^[62]研究不同硫化条件对ZnS的晶体结构和表面性质的影响,通过水热调整晶体结构的完整性促进浮选。张海静等^[63]还研究了不同水热条件下ZnS的浮选行为,通过晶体结构和表面性质等微观分析来调整水热条件以促进浮选。

在硫化焙烧技术方面,HAN等^[33-34]在使用黄铁矿/硫磺作为硫化剂对铅冶炼废渣硫化焙烧的试验中发现,焙烧产物ZnS的粒度取决于焙烧温度,尤其是当温度超过1100℃时,粒度明显增加,主要是因为熔融相的形成和铁离子自ZnS晶格间距间的释放,浮选回收率可以达到88.34%。LIU等^[64]通过热力学计算和ZnO的硫化焙烧试验来研究其硫化机制,研究发现,ZnO主要是通过和黄铁矿分解产生的气态硫磺发生硫化反应,硫化过程包括ZnO的表面硫化和ZnO内部氧的外迁;添加剂中碳

可以吸收SO₂和降低黄铁矿的分解温度,Na₂CO₃可以降低ZnO的硫化温度和ZnS晶体的生长温度。

3.2.2 硫化物的晶体结构和表面性质与浮选

矿物晶体化学的相关研究证明,只有当硫化物的晶体结构完整,表面性质才越接近于天然硫化矿,浮选指标才会提高。

当前,硫化物的晶体化学与浮选的研究较少,ZHENG等^[65-66]采用“硫化焙烧—浮选”技术来处理铅冶炼渣,在焙烧过程中加入碳和Na₂CO₃来改善焙烧环境,通过调节硫化参数可以使生成的ZnS晶体粒度达到2.63 μm,锌的浮选回收率达到88.17%。LIANG等^[40]在水热硫化重金属污泥的试验中,锌的硫化率可以达到85.0%,但是锌的浮选回收率仅为33.3%,通过提高水热硫化温度和硫化时间,ZnS的粒度从7.95 nm增大到44.28 nm,浮选回收率也从33.3%提高到72.8%。

综合废渣、飞灰和污泥的物化性质和硫化技术的研究进展,不同重金属固废的适用硫化技术及技术优势和不足如表1所示。

4 硫化技术对比总结

总结当前的研究进展,总结五种硫化技术的优缺点及发展方向,结果见表2。

表1 重金属固废在硫化方面的研究总结

Table 1 Summary of research on heavy metal solid waste using sulfidation technology

| Heavy metal solid waste | Suitable technologies | Summary of technologies |
|-------------------------|--|--|
| Waste Residue | Mechanical sulfidation, Hydrothermal sulfidation, Sulfidation roasting | The efficiency of mechanical sulfidation is high, but it is necessary to pay attention to the high energy consumption of grinding and fine grain size of product. The sulfide products of hydrothermal sulfidation and sulfidation roasting are close to natural sulfide minerals, there is also a problem of high energy consumption. |
| Fly Ash | Surface sulfidation, Sulfidation precipitation | Surface sulfidation and sulfidation precipitation are carried out in the liquid, and suitable for fine-grained materials, but it should pay attention to the dosage of sulfidating agent. |
| Plating Sludge | Hydrothermal sulfidation, Sulfidation roasting | Hydrothermal sulfidation and sulfidation roasting can improve the crystallinity and crystal grain size, and are suitable for the plating sludge that is low crystallinity and difficulty in flotation recovery. |

5 结语

重金属固体废弃物综合利用技术发展的一个重要思路就是利用已有的稳定成熟的技术工艺,以提高综合利用技术的工业可行性。在浮选技术较成熟的背景下,加强重金属硫化技术方面的研究,成为“硫化—浮选”工艺能否在固废综合利用方面应用的关键。

根据五种硫化技术的特点,针对不同的理化性质

的重金属固废,应选择不同的硫化技术进行预处理,例如在处理结晶度较低的重金属污泥时,应采用具有结晶矿化作用的水热硫化技术或硫化焙烧技术。

总结当前硫化技术的研究进展和优缺点,得出硫化技术总体的发展方向分为两个:一是硫化物晶体结构方面,对比天然硫化矿,明确硫化物的晶体结构、表面性质等与可浮性之间的关系;二是硫化技术方面,明确硫化率的影响因素,掌握硫化过程中硫化物晶体结构和表面性质的调控技术。

表 2 五种硫化的技术对比

Table 2 Comparison of five sulfidation technologies

| Sulfidation technologies | Advantages | Disadvantages | Direction of development |
|---------------------------|---|---|--|
| Surface sulfidation | It only sulfidates the surface of the materials and does not require a high temperature and pressure sulfidation conditions, saving chemicals and energy consumption. | The sulfidation rate is low, the sulfidated surface is unstable and easy to fall off, which is not conducive to the flotation and solidification of heavy metals. | Determining the effect of sulfidation conditions (the dosage of sulfidating agent) on sulfidation rate and flotation. |
| Mechanical sulfidation | The sulfidation efficiency is high, and the use of a reducing agent can achieve no secondary pollution. | The energy consumption of mill is high, and the mechanical force causes the lattice defects and fineness of the sulfide to be unfavorable for flotation. | Strengthening the research on fine particle flotation. |
| Hydrothermal sulfidation | It simulates the natural sulfidation process, the crystal structure and surface properties of the sulfide are similar to natural sulfide ore. | The excess disproportionation reaction produces sulfate ion and the technical level of the high temperature and pressure is high. | Controlling of disproportionation reaction, strengthening the research on the regulation of the structure and surface properties of sulfide crystals. |
| Sulfidation precipitation | Heavy metal ions precipitate thoroughly, the precipitation is stable, and multi-metal selective precipitation can be achieved. | The H ₂ S that is produced under acidic conditions pollutes the environment, and the sulfidation process requires an excess of sulfidating agent. | Improving the research on wastewater treatment and solid-liquid separation of leachate to reduce secondary pollution. |
| Sulfidation roasting | The sulfidation efficiency is high, the crystal structure of the sulfide is relatively complete, and the surface property is favorable for flotation. | The high-temperature sulfidation conditions produces problems of gas pollution and high energy consumption. | Using of additives to achieve the purpose of reducing polluting gases and lowering the reaction temperature, and strengthening the research on crystal regulation. |

参考文献:

- [1] 孙坚, 耿春雷, 张作泰, 等. 工业固体废弃物资源综合利用技术现状[J]. 材料导报, 2012, 26(11): 105-109.
SUN Jian, GENG Chunlei, ZHUANG Zuotai, et al. Present situation of comprehensive utilization technology of industrial solid waste[J]. Materials Review, 2012, 26(11): 105-109.
- [2] WU H X, LU C, KANG K, et al. Electroplating sludge metal recovery technology resources research [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 443: 684-688.
- [3] MEER I, NAZIR R. Removal techniques for heavy metals from fly ash[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2017(10): 1-20.
- [4] 周波生, 闵小波, 柯勇. 硫化法回收金属研究现状及前景展望[C]//中国环境科学学会. “第五届重金属污染防治及风险评估研讨会”暨重金属污染防治专业委员会 2015 年学术年会论文集, 北京, 2015.
ZHOU Bosheng, MIN Xiaobo, KE Yong. Research status of sulfidation of heavy-metal-containing slags for heavy metals recovery [C]//Chinese Society for Environmental Sciences. The 5th Heavy Metal Pollution Prevention and Risk Assessment Seminar, Beijing, 2015.
- [5] 王淀佐, 邱冠周, 胡岳华. 资源加工学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1-14.
- WANG Dianzuo, QIU Guanzhou, HU Yuehua. Resource processing[M]. Beijing: Science Press, 2005: 1-14.
- [6] 邱冠周, 伍喜庆, 王毓华, 等. 近年浮选进展[J]. 金属矿山, 2006(1): 41-52.
QIU Guanzhou, WU Xiqing, WANG Yuhua, et al. Advance in flotation in recent years[J]. Metal Mine, 2006(1): 41-52.
- [7] 张海静. 含锌中和渣的水热硫化及可浮性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
ZHUANG Haijing. Study on hydrothermal sulfidation and flotability of zinc-containing neutralization sludge[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [8] 梁彦杰. 铅锌冶炼渣硫化处理新方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
LIANG Yanjie. Study on novel sulfidation technologies in managing Zn & Pb smelting waste[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [9] 张国范, 蒋世鹏, 冯其明, 等. 溶液体系中含锌矿物表面硫化研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(4): 851-859.
ZHANG Guofan, JIANG Shipeng, FENG Qiming, et al. Surface sulfidation of zinc minerals in solution system[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2017, 48(4): 851-859.
- [10] FENG Q C, WEN S M. Formation of zinc sulfide

- species on smithsonite surfaces and its response to flotation performance [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 709: 602-608.
- [11] FENG Q C, WEN S M, ZHAO W J, et al. Adsorption of sulfide ions on cerussite surfaces and implications for flotation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 365-372.
- [12] FENG Q C, ZHAO W J, WEN S M, et al. Copper sulfide species formed on malachite surfaces in relation to flotation [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2017, 48: 125-132.
- [13] 宋凯伟, 李佳磊, 蔡锦鹏, 等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选的表面硫化研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3618-3628.
- SONG Kaiwei, LI Jialei, CAI Jinpeng, et al. A review on surface sulfidation of typical copper/lead/zinc oxide minerals flotation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(9): 3618-3628.
- [14] GUO X Y, XIANG D, DUAN G H, et al. A review of mechanochemistry applications in waste management [J]. *Waste Management*, 2010, 30(1): 4-10.
- [15] BANZA A N, GOCK E. Mechanochemical processing of chrysocolla with sodium sulphide [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(12): 1349-1354.
- [16] CHAI L Y, LIANG Y J, KE Y, et al. Mechano-chemical sulfidation of zinc oxide by grinding with sulfur and reductive additives [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1129-1138.
- [17] YUAN W Y, LI J H, ZHANG Q W, et al. Mechanochemical sulfidation of lead oxides by grinding with sulfur [J]. *Powder Technology*, 2012, 230: 63-66.
- [18] 施尔畏. 水热结晶学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 36-78.
- SHI Erwei. *Hydrothermal crystallography* [M]. Beijing: Science Press, 2004: 36-78.
- [19] MARQUES A F A, BARRIGA F J A S, SCOTT S D. Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu-Zn-(Co)-rich massive sulfides [J]. *Marine Geology*, 2007, 245(1): 20-39.
- [20] LI C X, WEI C, DENG Z G, et al. Hydrothermal sulfidation and flotation of oxidized zinc-lead ore [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2014, 45(3): 833-838.
- [21] LI C X, WEI C, DENG Z G, et al. Hydrothermal sulfidation of hemimorphite with elemental sulfur [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 634-638 (6): 106-111.
- [22] LI C X, WEI C, DENG Z G, et al. Kinetics of hydrothermal sulfidation of synthetic hemimorphite with elemental sulfur [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1815-1821.
- [23] 李勇, 王吉坤, 魏昶, 等. 水热法硫化低品位氧化锌矿的正交试验研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2009(5): 6-9.
- LI Yong, WANG Jikun, WEI Chang, et al. Orthogonal test of hydrothermal vulcanization on low-grade lead-zinc oxide ore [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2009(5): 6-9.
- [24] 赵盈利, 谢洪勇, 陈卫东. 硫化钠沉淀法处理含镍废水 [J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(4): 94-97.
- ZHAO Yingli, XIE Hongyong, CHEN Weidong. Experimental study on treatment of nickel wastewater with sodium sulfide [J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, 23(4): 94-97.
- [25] LI Q, LIU T, DENG P. Recovery of mercury and lead from wastewater by sulfide precipitation-flotation [J]. *Characterization of Minerals Metals & Materials*, 2015: 667-674.
- [26] YE M Y, LI G J, YAN P F, et al. Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 1189-1196.
- [27] 王聪兵, 郑永兴, 陈禄政, 等. 难选氧化锌矿硫化焙烧—浮选试验 [J]. *矿物学报*, 2018, 38(5): 557-562.
- WANG Congbing, ZHENG Yongxing, CHEN Luzheng, et al. Experimental study on processing of zinc oxide ore by sulfurization roasting-flotation method [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2018, 38(5): 557-562.
- [28] LI Y, WANG J K, WEI C, et al. Sulfidation roasting of low grade lead-zinc oxide ore with elemental sulfur [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(7): 563-566.
- [29] MIN X B, XUE K, KE Y, et al. Sulfidation roasting of hemimorphite with pyrite for the enrichment of Zn and Pb [J]. *JOM*, 2016, 68(9): 1-8.
- [30] ZHENG Y X, LIU W, QIN W Q, et al. Sulfidation roasting of lead and zinc carbonate with sulphur by temperature gradient method [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(5): 1635-1642.
- [31] MIN X B, YANG S H, CHAI L Y, et al. Mechanochemical sulfidation of heavy-metal containing waste residue for stabilization [C] // Chinese Society for Environmental Sciences, Tsinghua University. The Fifth International Conference on Waste Management and Technology, Beijing, 2010: 555-558.
- [32] KE Y, CHAI L Y, LIANG Y J, et al. Sulfidation of

- heavy-metal-containing metallurgical residue in wet-milling processing[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 53(6):136-143.
- [33] HAN J W, LIU W, WANG D W, et al. Selective sulfidation of lead smelter slag with pyrite and flotation behavior of synthetic ZnS[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2016, 47(4):2400-2410.
- [34] HAN J W, LIU W, WANG D W, et al. Selective sulfidation of lead smelter slag with sulfur[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2015, 47(4):1-11.
- [35] YUAN W Y, LI J H, ZHANG Q W, et al. A novel process utilizing mechanochemical sulfidization to remove lead from cathode ray tube funnel glass[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2013, 63(4):418-423.
- [36] LIU H Q, LIU F, WEI G X, et al. Two-step flotation treatment for removal of toxic matter from hospital solid waste incinerator fly ash [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2017, 17(5):1329-1340.
- [37] 刘汉桥, 武振华, 徐 仙, 等. 医疗垃圾焚烧飞灰的酸浸及硫化[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(9):88-92.
LIU Hanqiao, WU Zhenhua, XU Xian, et al. Acid leaching and sulfide precipitation of heavy metals from hospital waste incinerator fly ash [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(9):88-92.
- [38] JAYARANJAN M L, ANNACHHATRE A P. Precipitation of heavy metals from coal ash leachate using biogenic hydrogen sulfide generated from FGD gypsum[J]. *Water Science & Technology*, 2013, 67(2):311-318.
- [39] ROSTAMNEZHAD N, KAHFORUSHAN D, SAHRAEI E, et al. A method for the removal of Cu(II) from aqueous solutions by sulfide precipitation employing heavy oil fly ash[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 57(37):1-10.
- [40] LIANG Y J, CHAI L Y, MIN X B, et al. Hydrothermal sulfidation and floatation treatment of heavy-metal-containing sludge for recovery and stabilization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217-218(3):307-314.
- [41] MIN X B, YUAN C Y, LIANG Y J, et al. Metal recovery from sludge through the combination of hydrothermal sulfidation and flotation [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16(4):401-408.
- [42] KE Y, CHAI L Y, MIN X B, et al. Sulfidation of heavy-metal-containing neutralization sludge using zinc leaching residue as the sulfur source for metal recovery and stabilization[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 61(6):105-112.
- [43] 刘牡丹, 刘 勇, 陈志强, 等. 含铜镍工业污泥性质及矿化工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(12):58-62.
LIU Mudan, LIU Yong, CHEN Zhiqiang, et al. Study on properties and mineralization process of Cu-Ni bearing industry sludge[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2018(12):58-62.
- [44] 刘牡丹, 刘 勇, 陈志强, 等. 添加剂对工业重金属污泥矿化过程微观粒度的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(7):11-16.
LIU Mudan, LIU Yong, CHEN Zhiqiang, et al. Effect of additives on micro particle size of industrial heavy metal sludge in mineralization process [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(7):11-16.
- [45] WANG J, ZHANG Q W, SAITO F. Improvement in the floatability of CuO by dry grinding with sulphur[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 302(1/2/3):494-497.
- [46] LI Z, CHEN M, HUANG P W, et al. Effect of grinding with sulfur on surface properties and floatability of three nonferrous metal oxides[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(11):2474-2480.
- [47] TAKACS L. Self-sustaining reactions induced by ball milling[J]. *Progress in Materials Science*, 2002, 47:355-414.
- [48] WANG J, LU J F, ZHANG Q W, SAITO F. Mechanochemical sulfidization of nonferrous metal oxides by grinding with sulfur and Iron[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 23(42):5813-5818.
- [49] ZHANG Q W, WANG J, SAITO F, et al. Sulphidization of metal oxides by means of mechanochemical solid reaction[J]. *Chemistry Letters*, 2002, 11:1094-1095.
- [50] MIN X B, ZHOU B S, KE Y, et al. Sulfidation behavior of ZnFe₂O₄ roasted with pyrite: Sulfur inducing and sulfur-oxygen interface exchange mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371:67-73.
- [51] KUCHAR D, FUKUTA T, ONYANGO M S, et al. Sulfidation treatment of molten incineration fly ashes with Na₂S for zinc, lead and copper resource recovery[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(8):1518-1525.
- [52] KUCHAR D, FUKUTA T, KOJIMA Y, et al. Sulfuration treatment of plating sludges for recovery of metal resource[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*,

- 2005,61(3):344-50.
- [53] GHARABAGHI M, IRANNAJAD M, AZADMEHR A R. Selective sulphide precipitation of heavy metals from acidic polymetallic aqueous solution by thioacetamide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2012,51(2):954-963.
- [54] FANG D, LIU X, ZHANG R C, et al. Removal of contaminating metals from soil by sulfur-based bioleaching and biogenic sulfide-based precipitation[J]. *Geomicrobiology Journal*,2013,30(6):473-478.
- [55] LIANG Y J, CHAI L Y, LIU H, et al. Hydrothermal sulfidation of zinc-containing neutralization sludge for zinc recovery and stabilization[J]. *Minerals Engineering*, 2012,25(1):14-19.
- [56] 闵小波,陈杰,梁彦杰,等.含锌废渣水热硫化浮选回收的工艺研究[J].*有色金属科学与工程*,2013,4(6):1-7.
- MIN Xiaobo, CHEN Jie, LIANG Yanjie, et al. Recovery of zinc from sludge by a combination of hydrothermal sulfidation and flotation[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*,2013,4(6):1-7.
- [57] KUCHAR D, FUKUTA T, ONYANGO M S, et al. Sulfidation of zinc plating sludge with Na_2S for zinc resource recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,137(1):185-191.
- [58] KUCHAR D, FUKUTA T, ONYANGO M S, et al. Sulfidation treatment of copper-containing plating sludge towards copper resource recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2006,138(1):86-94.
- [59] VANTHUYNE M, MAES A. The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidation and flotation[J]. *Science of the Total Environment*,2002,290(1):69-80.
- [60] KE Y, CHAI L Y, MIN X B, et al. Behavior and effect of calcium during hydrothermal sulfidation and flotation of zinc-calcium-based neutralization sludge [J]. *Minerals Engineering*,2015,74(3):68-78.
- [61] CHAI L Y, KE Y, MIN X B, et al. Separation and recovery of ZnS from sulfidized neutralization sludge via the hydration conversion of CaSO_4 into bulk $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals [J]. *Separation & Purification Technology*, 2015,154:76-81.
- [62] MIN X B, YUAN C Y, CHAI L Y, et al. Hydrothermal modification to improve the floatability of ZnS crystals[J]. *Minerals Engineering*,2013,40:16-23.
- [63] 张海静,闵小波,柴立元,等.水热合成金属硫化物的浮选行为及微观性质分析[J].*中南大学学报(自然科学版)*,2012,43(9):12-18.
- ZHANG Haijing, MIN Xiaobo, CHAI Liyuan, et al. Hydrothermal synthesis and flotation performance and microscopic properties of metal sulfides[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012,43(9):12-18.
- [64] LIU W, ZHU L, HAN J W, et al. Sulfidation mechanism of ZnO roasted with pyrite[J]. *Scientific Reports*,2018,8(1):9516-9527.
- [65] ZHENG Y X, LIU W, QIN W Q, et al. Improvement for sulphidation roasting and its application to treat lead smelter slag and zinc recovery [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*,2015,54(1):92-100.
- [66] ZHENG Y X, LIU W, QIN W Q, et al. Mineralogical reconstruction of lead smelter slag for zinc recovery[J]. *Separation Science & Technology*, 2014, 49 (5): 783-791.