利废工艺

某地废弃炉渣中有价元素的回收利用

张 渊，张俊辉，杨永涛
（中国地质科学院矿产综合利用研究所，四川 成都 610041）

摘要：针对某地废弃炉渣的矿石性质，进行了浮选、重选、磁选等多种选矿方案的试验研究。结果表明，浮选工艺较其他选矿工艺相对更优。在自然pH值条件下采用浮选可以获得含镍3.22%、含铜1.73%、含钴0.36%的混合精矿。

关键词：炉渣；细磨；玻璃质；浮选
中图分类号：TD982 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6532(2008)04-0030-05

1 前 言

矿产资源是国民经济持续增长的重要物质基础。我国矿产资源虽然种类较为齐全，但共生、伴生矿多，单一矿少；贫矿多、富矿少；难选矿多，易选矿少。随着矿石的不断开采和利用，我国的初级矿产资源日益枯竭，而固体废弃物是目前世界上唯一不断增长的潜在资源和财富，寻求有效的利用工艺和途径，开发利用这些固体废弃物，变废为宝，实现二次资源的再利用，不仅可以减少环境污染和资源浪费，还能在一定程度上缓解社会发展对矿产资源的大规模需求与矿产资源日益贫乏的尖锐矛盾。

目前，二次资源的再利用已引起人们的广泛重视，被人们提到前所未有的高度。开发利用二次资源（如各种冶炼渣）是实现可持续发展的一条重要途径。我国高炉渣产量非常大，如炼铜渣已堆存了1500多万吨（铜金属量达几十万吨），而且每年还在以150多万吨的速度不断增长[2]。这些长期堆存的高炉渣中含有一定数量有用元素和相当数量的贵金属及稀有金属，从中提取、回收这些有价组分具有重要的实际意义。

2 矿石性质

某地废弃炉渣外观呈粒状和条状，夹杂有少量的针片状，表面有金属光泽。颗粒形状不规则、棱角分明。渣中元素含量最多的是铁和硅，均以化合物形态存在于铁硅酸盐中，主要成分是铁橄榄石、磁铁矿。

该炉渣样品组成以玻璃质为主，玻璃质中包含有少量硫化物、似尖晶石族矿物，其中已很难见到天然矿物。包裹体可分为四个相别，都处于过渡态，其粒度普遍细小，大部分小于0.01mm，少量粒径约0.02mm。

2.1 炉渣的化学成分

该炉渣化学多项分析结果见表1。

由表1可知，该废渣的主要成分为$CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$四元系玻璃体。该废渣中可供综合回收利用的主要有价金属元素为铜、钴、镍和铁，其中铜品位为0.14%、钴品位为0.13%、镍品位为0.18%、铁品位为32.13%，铜、镍含量都很低，其综合

表1 炉渣化学多项分析结果/%

Cu	Co	Ni	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Au*	Ag*
0.14	0.13	0.18	32.13	1.83	33.95	3.89	2.80	5.82	0.05	6.70

* 单位为g/t

收稿日期：2008-01-07
作者简介：张渊（1963-），男，副研究员，主要从事矿产综合利用的研究工作。

万方数据

回收难度较大。主要脉石矿物为 CaO、SiO_2、Al_2O_3、MgO 等，硅铁比较高，给选矿综合回收铜、钴、镍带来很大的困难。

2.2 炉渣中有价元素的物相分析

炉渣中铜、钴、镍物相分析结果见表 2～4。

表 2 炉渣中铜物相分析结果

项　目	硫化铜	氧化铜	其他	合计
含量/%	0.045	0.087	0.008	0.14
占有率/%	32.14	62.14	5.72	100.00

表 3 炉渣中钴物相分析结果

项　目	硫化钴	氧化钴	其他	合计
含量/%	0.034	0.067	0.029	0.13
占有率/%	26.15	51.54	22.31	100.00

表 4 炉渣中镍物相分析结果

项　目	硫化镍	硅酸镍	其他	合计
含量/%	0.14	0.027	0.013	0.18
占有率/%	77.78	15.00	7.22	100.00

从表 2 可以看出，该炉渣硫化铜占有率仅为 32.14%，氧化铜占有率为 62.14%，氧化程度较高，进一步加大了该废弃炉渣铜的选别难度。这也是最终铜的回收率指标不高的原因之一。

从表 3 可知，硫化钴的占有率为 26.15%，氧化钴的占有率为 51.54%，钴大部分也是以氧化物的形式存在。

炉渣镍物相分析结果表明，硫化镍占有率为 77.78%，硅酸镍占有率为 15.00%。镍大部分以硫化物的形式存在，镍硫化矿物是可浮性较好的矿物，通常采用浮选的方法便可回收利用。

总的来说，该废弃炉渣中铜、钴氧化程度都较高，而氧化矿的回收本身就是选矿的一大难题，因此从该废弃炉渣中回收这两种金属元素，难度更大。镍主要以硫化物形式存在，回收可能相对容易。

3 选矿试验研究

冶炼厂在生产过程中不可避免的要产生各种废弃炉渣。采用选矿方法处理冶炼渣不仅处理能力大，而且回收率高，成本低，富集效果好，是处理冶炼渣最经济有效的方法之一。目前炉渣的物理选矿方法主要有浮选法，有时也采用磁选法和重选法。此外，还有火法贫化及湿法浸出等化学选矿方法。这些方法各有其特点，需根据炉渣的具体性质来确定。

经冶炼后的炉渣与天然矿石的性质差别较大。高温熔炼后，矿物间结构演变为复杂的多元多相化合物体系，且相互交熔，紧密共生，而且由于炉渣的冷却条件千差万别，有价金属晶粒粒径多数微细，因此对炉渣中有价元素进行综合回收一般难度较大。工艺矿物学的初步判定结果也说明，该炉渣用选矿方法富集、分选比较困难。为此，笔者进行了不同选矿工艺流程试验对比，以寻求能最大限度综合回收该废弃炉渣中有价金属元素的技术路线。

3.1 磁选试验

对炉渣原矿在不同的磨矿细度及磁场强度下进行了磁选探索试验，其试验流程见图 1，试验结果见表 5。

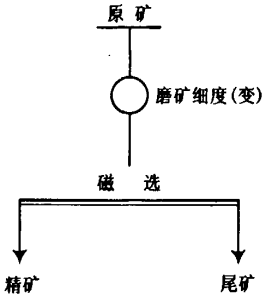

图 1 磁选试验流程

表 5 的试验结果表明，铁、钴矿物在精矿产品中基本没有富集，铜、镍有一定的富集，但富集比不高。可能是由于金属矿物在渣中分布复杂，常有连生交代，弱磁性铁橄榄石在渣中占的比例大，因而磁选效果不尽人意。用磁选的方法来选别该炉渣难度较大，无法获得理想的试验指标。

3.2 重选试验

在磨矿细度 -0.043mm 含量为 78.06% 的条件下，采用细泥摇床对炉渣进行了重选探索试验。试验流程见图 2，试验结果见表 6。

从表 6 的试验结果可以看出，重选对该炉渣的选别效果也不理想，摇床精、尾矿各元素含量几乎没有差别，炉渣中的有价元素铁、铜、钴、镍基本没有被富集。因此，采用重选的方法无法处理该炉渣。

3.3 浮选试验

万方数据

表 5　磁选试验结果

磨矿细度 /-0.043mm%	磁场强度 /kA·m^{-1}	产品名称	产率 /%	品位/%				回收率/%			
				Fe	Cu	Co	Ni	Fe	Cu	Co	Ni
		精矿	10.63	34.40	0.26	0.19	0.55	11.35	21.94	15.85	33.48
78.06	120	尾矿	89.37	31.96	0.11	0.12	0.13	88.65	78.06	84.15	66.52
		原矿	100.00	32.21	0.13	0.13	0.17	100.00	100.00	100.00	100.00
		精矿	12.10	34.39	0.24	0.18	0.48	12.90	23.10	17.11	33.70
92.62	120	尾矿	87.90	31.96	0.11	0.12	0.13	87.10	76.90	82.89	66.30
		原矿	100.00	32.25	0.13	0.13	0.17	100.00	100.00	100.00	100.00
		精矿	10.89	33.52	0.24	0.18	0.53	11.15	19.64	15.49	31.63
	120	尾矿	89.11	32.64	0.12	0.12	0.14	88.85	80.36	84.51	68.37
		原矿	100.00	32.74	0.13	0.13	0.18	100.00	100.00	100.00	100.00
		精矿	20.32	33.08	0.20	0.16	0.38	20.83	31.68	25.37	42.71
98.11	200	尾矿	79.68	32.06	0.11	0.12	0.13	79.17	68.32	74.63	57.29
		原矿	100.00	32.27	0.13	0.13	0.18	100.00	100.00	100.00	100.00
		精矿	30.12	34.00	0.18	0.15	0.31	31.42	41.36	37.02	52.68
	240	尾矿	69.88	31.99	0.11	0.11	0.12	68.58	58.64	62.98	47.32
		原矿	100.00	32.60	0.13	0.12	0.18	100.00	100.00	100.00	100.00

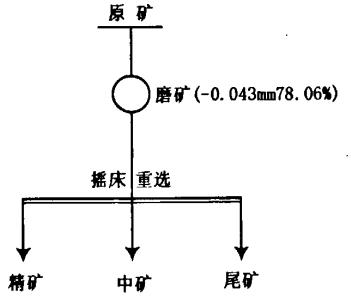

图 2　重选试验流程

3.3.1　浮选条件试验

试验中,分别采用硫酸、碳酸钠、石灰、氢氧化钠作为酸碱度调整剂。研究发现,矿浆在酸性介质条件下,有价金属镍的回收效果最差,碱性介质条件与中性介质条件下浮选该炉渣所获得的精矿指标相当。

以硫酸铜、硫酸铵、硝酸铅等作为活化剂进行试验,结果表明采用硫酸铜作为活化剂不仅获得的镍回收率最高,而且精矿镍品位也比采用其他几种活化剂高。

表 6　摇床重选试验结果

产品名称	产率 /%	品位/%				回收率/%			
		Fe	Cu	Co	Ni	Fe	Cu	Co	Ni
精矿	2.82	33.66	0.15	0.13	0.25	2.96	3.26	3.03	3.87
中矿	9.62	32.02	0.12	0.13	0.18	9.61	8.91	10.31	9.52
尾矿	87.56	32.00	0.13	0.12	0.18	87.43	87.83	86.66	86.61
原矿	100.00	32.04	0.13	0.12	0.18	100.00	100.00	100.00	100.00

采用聚丙烯酰胺、淀粉、羧甲基纤维素等作为絮凝剂,发现添加絮凝剂后对提高精矿品位和回收率基本没有效果。所以,确定浮选时不添加絮凝剂,只适当加入矿泥分散剂。

捕收剂采用丁黄与乙黄(1:1)、丁黄与丁铵(1:1)进行对比试验研究,结果表明黄药和黑药类捕收剂混合用药,对炉渣中有用矿物的捕收能力更强,在精矿品位相差不大的情况下,比丁黄与乙黄混合用药所获得的精矿产品回收率高出 7.67 个百分点,且用量也相对较少。

通过上述条件试验,最终确定的粗选最佳浮选条件为:磨矿粒度 -0.043mm78.06%、水玻璃用量 1000g/t、硫酸铜用量 500g/t、丁黄药用量 75g/t、丁胺黑药用量 75g/t。

万方数据

3.3.2　浮选开路试验

试验流程及试验条件见图3，试验结果见表7。

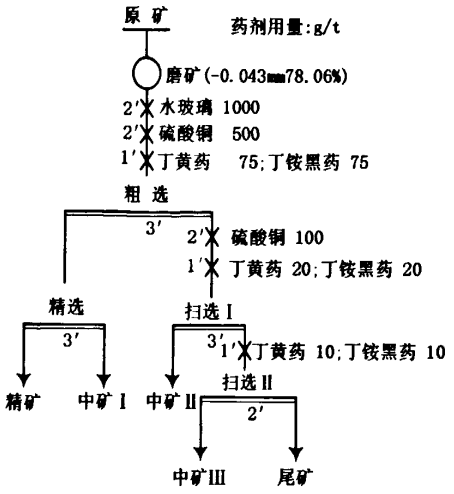

图3　浮选开路试验流程

表7　浮选开路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
精矿	1.43	2.05	0.42	4.07	20.87	5.15	33.01
中矿Ⅰ	3.37	0.41	0.16	0.61	9.84	4.62	11.66
中矿Ⅱ	0.76	0.39	0.14	0.42	2.11	0.91	1.81
中矿Ⅲ	1.59	0.27	0.13	0.27	3.06	1.77	2.44
尾矿	92.85	0.097	0.11	0.097	64.12	87.55	51.08
原矿	100.00	0.14	0.12	0.18	100.00	100.00	100.00

从表7的试验结果可知，废弃炉渣在磨矿细度为-0.043mm占78.06%的条件下，采用该药剂制度，经一粗一精二扫流程，可以获得镍品位4.07%、回收率33.01%、含铜2.05%、含钴0.42%的精矿产品。

3.3.3　浮选闭路试验

在条件试验及开路试验的基础上，进行了废弃炉渣浮选闭路试验。闭路试验流程及试验条件见图4，试验结果见表8。

从表8的闭路试验结果可知，该炉渣采用单一浮选工艺，最终获得了含镍3.22%、含铜1.73%、镍回收率43.00%、铜回收率26.92%的精矿产品。

从本研究进行的多种选矿方案的对比试验结果可知，处理该炉渣采用浮选的工艺技术路线，所获得的精矿指标要比采用其他选矿工艺更优。针对该废弃炉渣中所含的有价元素的价值，综合考虑磨矿、浮选药剂成本以及选矿技术指标，认为采用浮选工艺回收该废弃炉渣中的有价元素，技术上可行，但经济上不合理。

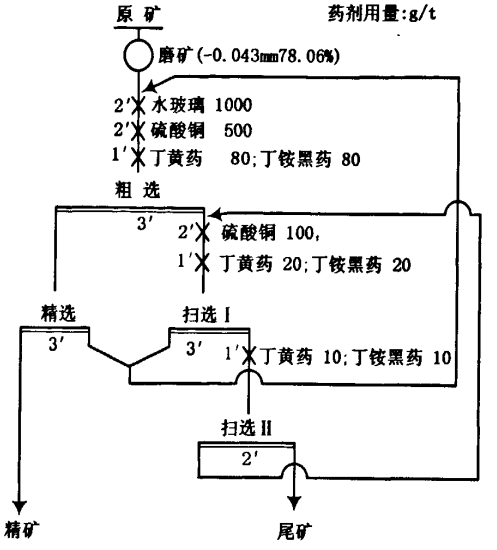

图4　浮选闭路试验流程

表8　浮选闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
精矿	2.29	1.73	0.36	3.22	26.92	7.09	43.00
尾矿	97.71	0.11	0.11	0.10	73.08	92.91	57.00
原矿	100.00	0.15	0.12	0.17	100.00	100.00	100.00

4　结　　语

1. 由于该废弃炉渣在冶炼、冷却及堆放过程中发生了诸多的物理化学变化，因此有价元素在炉渣中的赋存状态及共生关系复杂，嵌布粒度极细，且相当分散，选矿回收难度较大。

2. 本研究针对该废弃炉渣的性质，分别进行了浮选、重选、磁选等多种选矿方案的探索试验研究。试验结果表明，采用浮选可以获得含镍3.22%、含铜1.73%、镍回收率43.00%、铜回收率26.92%的精矿，较其他选矿工艺所获得的精矿指标好。

3. 从浮选试验结果可以看出，铜、镍的回收率较低，大部分损失在尾矿中。这主要是由于有价金属以微细粒包裹体或连生体存在，即使磨矿细度已达到-0.043mm78.06%，仍未获得理想的选矿技术指标。若继续增加磨矿细度，将导致炉渣因过磨而恶

万方数据

白云鄂博稀土浮选尾矿选铁试验研究

赵瑞超，张邦文，李保卫
（内蒙古科技大学材料与冶金学院白云鄂博矿稀土
及铌资源高效利用省部共建教育部重点实验室，内蒙古　包头　014010）

摘要：利用高梯度磁选装置对白云鄂博稀土浮选尾矿（TFe＝18%）进行了选铁试验研究，并分析了磁场强度、矿浆流速、矿浆浓度对选别效果的影响。结果表明，在粗选磁场强度0.8T、精选磁场强度0.3T、矿浆流速4.167cm/s、矿浆浓度20%的条件下，获得的铁精矿品位为46.06%、回收率为53.8%。

关键词：稀土浮选尾矿；高梯度磁选；铁精矿
中图分类号：TD926.4；TD924.1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1000-6532(2008)04-0034-05

1 前　言

包钢选矿厂利用白云鄂博矿浮选稀土时，产生了大量的尾矿，其中铁、稀土、铌的含量较高，回收这些有用矿物，对节约生产成本、提高综合利用率非常必要。过去，国内一些学者和科研单位，对包钢选矿厂浮选稀土尾矿中稀土、铌的回收进行了研究[1-5]，并取得了一定的成果，但在回收铁矿物方面，相关研究报道还不多见。

高梯度磁选是分选微细赤铁矿、褐铁矿等弱磁性矿物的重要手段[6-8]。在我国，以SHP、SLON、SSS等为代表的高梯度磁选机已经获得推广应用[9-15]，并产生了极大的经济和社会效益。本文针对白云鄂博稀土浮选尾矿，在自制的高梯度磁选装

化浮选，因此这部分金属很难回收。

4. 建议加强炉渣有价元素在炉渣冷却过程中的物理、化学性质的研究，以及物理化学变化与有价元素晶粒大小变化关系的研究，使炉渣排放过程中能够保持有利于有价元素晶粒长大的条件，力求使有价元素晶粒在炉渣冷却过程中尽可能长大，以便于二次资源能通过成本较低的选矿工艺实现综合利用，达到节能减排、保护生态环境和扩大资源储量的目的。

参考文献：

[1]张渊. 某地废弃炉渣开发利用试验研究[R]. 成都：中国地质科学院矿产综合利用研究所，2007.
[2]宁模功. 我国铜冶炼渣的现状及其综合利用[J]. 重有色金属，1994(1).

Recovery and Utilization of Valuable Elements from a Waste Slag

ZHANG Yuan, ZHANG Jun-hui, YANG Yong-tao
(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: According to the ore properties of a waste slag, an experimental research on mineral processing technological schemes of flotation, gravity separation, magnetic separation, etc. have been performed. Research results showed that the flotation separation technology is superior to other separation technologies. Under the natural pH value, a bulk concentrate containing 3.22% Ni, 1.73% Cu and 0.36% Co can be produced by using the flotation separation technology.

Key words: Slag; Fine grinding; Glassy; Flotation

收稿日期：2008-01-10
基金项目：内蒙古科技厅资助项目(0050802)；　包头市重大科技项目(2006Z1004)
作者简介：赵瑞超(1980－)，男，硕士研究生，主要从事矿产资源利用及磁选工艺的研究。

万方数据