铜尾矿资源化利用与处置新工艺

田　键[1,2]，申盛伟[2]，叶　斌[2]，潘皇宇[2]，周　昱[2]
（1. 湖北湖大天沐新能源材料工业研究设计院，湖北　武汉　430062；
2. 湖北大学材料科学与工程学院，湖北　武汉　430062）

摘要：综合介绍了铜尾矿的主要性质及利用现状，对比现有铜尾矿处置技术及存在问题，提出一种能实现铜尾矿高效资源化的新工艺，并分析其作为硅质原料的应用性能。结果表明，通过新工艺处理的铜尾矿微粉，活性组分和颗粒特性均得到优化，能够高掺量地应用于新型建筑材料中，从而实现铜尾矿的高附加值利用。

关键词：铜尾矿；矿物组分；资源化；处置工艺；应用
doi：10.3969/j.issn.1000-6532.2016.03.002
中图分类号：TD926　**文献标志码**：A　**文章编号**：1000-6532(2016)03-0005-05

铜尾矿作为选矿工业废渣中的主要组成部分，仅次于铁尾矿总量[1]，截至2013年，我国累积堆存铜尾矿高达数十亿t[2]，已给周边生态环境，乃至生产及生活安全带来严重威胁[3]。近几年，各相关部门均加大了尾矿资源化利用的政策力度，在铜尾矿有价金属组分再选，铜尾矿制备新型建筑材料等方面已取得较多成果[4]，但在铜尾矿整体利用上仍存在产品附加值低，资源化利用水平不高等诸多问题，尤其在新型节能建筑材料中的利用规模较小[2]，不足以解决铜尾矿严重的堆存现状。此外，对于提取铜尾矿中残留的有色金属组分，由于工艺复杂，投资大，二次污染等原因，技术应用规模与实施水平仍十分有限[5-6]。因此，研究铜尾矿的高效资源化利用新技术，开发尾矿处置新工艺，对实现尾矿库安全减灾，降低尾矿库维护管理成本，同时提高矿产资源利用水平具有重要意义。

1　铜尾矿基本性质

铜尾矿是铜矿选矿过程中产生的固体废渣（浆）[7]，含有大量的有用成分，具有明显的资源属性和利用价值[8]。不同地区铜尾矿的化学成分及主要矿物组成见表1。

表1　不同地区铜尾矿的化学成分与矿物组成[9-10]

Table 1　Chemical and mineral composition of the copper tailings in different regions

地区	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	R_2O	CuO	TiO_2	Au*	Ag*
东北	35.67	5.13	16.1	15.52	12.81	1.24	1.34	2.46	0.19	0.33	6.96
湖北	38.82	4.28	26.06	14.97	3.08	0.45	3.14	0.033	\	0.375	4.25
云南	42.97	10.98	6.87	21.37	4.69	0.055	4.36	0.022	2.68	\	\
江西	31.46	4.8	23.56	16.89	2.38	11.71	4.58	0.01	0.23	0.167	7.68
河北	43.97	3.35	15.49	3.21	23.2	0.23	1.47	5.37	\	\	\
东北	石英、高岭土、方解石、斑铜矿、磁铁矿、黄铁矿、褐铁矿、辉银矿										
湖北	石英、石榴子石、白云石、方解石、透辉石、黄铜矿、黄铁矿、孔雀石										
云南	石英、高岭土、长石、云母、赤铁矿、绿泥石										
江西	石英、方解石、钙铁榴石、微斜长石、黄铜矿、黄铁矿、金红石										
河北	辉石、白云石、云母、滑石、蛇纹石、绿泥石、方解石、长石										

* 单位为g/t。

收稿日期：2015-07-25
作者简介：田健(1967-)，男，教授，从事工业固废处置与资源化利用。

万方数据

从表1可以看出，铜尾矿中的化学成分以SiO_2、Fe_2O_3、CaO为主，少量Al_2O_3、MgO，同时含有微量的Cu、Ti、Au、Ag等有色金属元素；主要矿物相包括金属矿物和非金属矿物，非金属矿物主要包括石英、云母、透辉石、绿泥石、方解石等；铜矿物有黄铜矿、辉铜矿、黝铜矿和孔雀石；铁矿物为菱铁矿、磁铁矿、赤铁矿及少量磁黄铁矿；其他金属矿物有辉银矿和金红石等[10]。其中，非金属矿物相含量较高，金属矿物相呈细粒状离散分布于非金属矿物中，嵌布关系十分密切，单体解离困难[6,11]，导致整体化学活性较低，进而影响其综合利用水平。

2 铜尾矿利用现状与问题

基于铜尾矿的主要成分与矿物组成，现有铜尾矿的利用方式主要集中在有价金属及无机矿物回选[12-17]、采空区回填[18]、制备路基材料[19]、土壤改良[20-21]以及用作水泥[22]、陶瓷[23]、节能墙体砖[24]等建筑原材料几个方面。然而，尽管现有尾矿利用途径与方法较多，但在整体资源化利用结构上还存在较多问题，主要体现在以下几方面[25]：

(1)由于选矿技术的原因，我国能够直接用于有价金属回选的铜尾矿只有25%左右，且在多金属元素综合回收与无废排放技术方面存在不足，有价金属提取率较低，还会造成二次污染等问题。

(2)对于铜尾矿采空区充填技术，最大的问题是高浓度尾矿制备所需的脱水和搅拌工艺要求较高，且需要额外添加胶结剂[26]，导致企业投入成本较大，应用范围受到限制。

(3)在建筑材料领域，由于铜尾矿成分复杂及反应活性较差的特点，只能以辅助原料或细掺合料的形式掺入，且较大掺入量还会导致产品综合性能降低，整体资源化利用水平不高。

由于上述问题的存在，目前铜尾矿的实际利用率不足10%，大量铜尾矿仍以含水量较高的浆体形式贮存在尾矿库中，造成资源的严重浪费，并给企业以及社会带来巨大的经济压力和安全隐患。因此，如何根据铜尾矿特性进行资源化处置，并明确铜尾矿的较佳应用途径，提高其大规模综合利用水平，成为目前解决铜尾矿弃置堆存问题的关键所在。

3 铜尾矿矿物组分调整与颗粒活化新工艺

为解决现有尾矿处置技术的不足，促进铜尾矿高效资源化利用，湖北大学天沐研究院在自主核心专利“一种尾矿高效回收处理的方法”基础上[27]，结合铜尾矿中有价金属矿物赋存形式及其颗粒特性，设计了一套用于铜尾矿高效处置的新工艺，其目的在于通过富集铜尾矿中有价及有色金属矿物，调整铜尾矿中的矿物组成，并对铜尾矿进行深度机械与化学活化，优化微粉颗粒特性，进而提高其整体反应活性，促进铜尾矿在新型建筑材料领域的广泛应用。

尾矿资源化利用与处置新工艺见图1，主要分为三部分：预粉磨与在线干燥系统、高效分级与选粉系统、球磨机活化系统。物料首先进行在线干燥，然后利用辊压机闭路循环系统优化物料颗粒特性与机械能、表面能的匹配关系，实现物料细化，并保证各矿物相单体间的高度解离；通过分级式选粉机对合格细粉进行分散，分离不同粒径大小的微粉颗粒。其中，粒径满足要求的微粉颗粒由进料装置送入干式选粉机分级室进行分散，然后利用不同矿物相的颗粒特性及重力、惯性力作用进行分别沉降，实现有价金属矿物组分的分离和富集。最后，由袋式收尘器收集经多级分选后的铜尾矿微粉，其中所含金属矿物组分较低，通过球磨机系统的机械与化学活化，制备出具有较高反应活性的改性铜尾矿微粉。

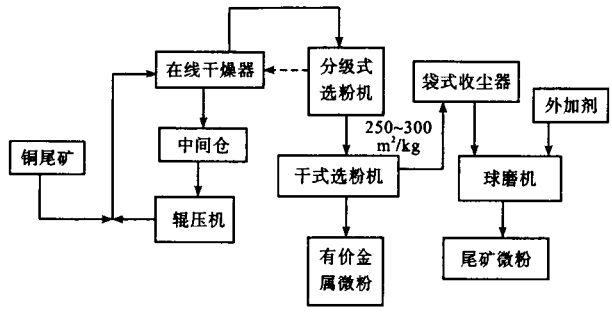

图1 铜尾矿高效资源化处置新工艺

Fig. 1 New technology of high-efficient recycling copper tailings

相比传统铜尾矿处置技术，新工艺的主要优势在于通过简单高效的新型粉磨工艺以及精细化分级和干选技术，解决了传统铜尾矿处置工艺中工艺复杂、能耗成本高、二次污染严重、资源化不彻底、综合利用率较低的问题，不仅高效提取了铜尾矿中的有价金属组分，还将尾矿微粉转化为活性较高、具有良好颗粒特性的硅质矿物原材料，从而使其在新型建筑材料中得到整体高效资源化利用。

万方数据

4　具体实施效果

试样选自云南某铜矿选矿尾矿,筛析结果表明,-0.45 mm 98%,-0.074 mm 36%,主要矿物相为石英、长石、云母、赤铁矿、绿泥石等,其中在-0.074 mm 粒级的中,含 Fe 20.93%,含 Cu 0.03%。尾矿中各组成矿物相理化性质稳定,各矿物相间嵌布关系密切,反应活性较低。

通过新工艺对该铜尾矿进行资源化处置与活化改性。首先,将含湿量较高的物料通过干燥器进行充分热交换和初级打散,经辊压机闭路循环粉磨,进一步提高金属矿物单体的解离度,并通过风选将合格粒径微粉送入分级式选粉机;通过调节风压与分级式选粉机转笼转速,对尾矿微粉进行精细分级,进一步优化颗粒级配,分选出特定粒径区间的颗粒,送入干式选粉机,较细微粉直接由收尘器富集;根据尾矿中不同矿物相的物理特性,运用颗粒流体力学,计算出干式选粉机的风压及风量,对比重及粒径差异性较大的矿物颗粒进行分离和富集;由收尘器回收的尾矿微粉进入球磨机活化系统进行二次活化,通过碱性激发剂与机械研磨能的共激发作用,进一步提高微粉反应活性,同时优化颗粒级配与形貌,得到具有较高活性的改性铜尾矿微粉。处理前后微粉的化学成分对比结果见表2。

表2　处理前后微粉化学成分对比/%

Table 2　Contrast of micro-powder composition before and after processing

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	MgO	TiO_2	MnO	Ag_2O
原铜尾矿	3.85	44.22	11.95	20.93	0.03	4.69	2.68	1.35	0.01
改性微粉	5.43	56.96	13.36	11.66	0.01	5.85	1.06	0.93	-

通过表2可以看出,改性前后铜尾矿中金属矿物组分减少,钙硅质组分提高。这是由于原铜尾矿中与脉石结合的金属矿物,通过循环粉磨实现更好的单体解离,并通过多级选粉实现逐步分离,特别是粒径与比重差异性较大的单体金属矿物,能够有效从原尾矿中富集出来,从而降低最终改性微粉中的金属元素含量。此外,在球磨机活化阶段,由于加入了硅质及钙质调节剂,所以使改性微粉中钙硅质组分的显著提高。

5　改性微粉应用与效益

目前,我国新型节能建筑材料发展迅速,其中加气混凝土以其质轻、保温、隔音等优异特性,在当前建筑墙体材料中得到广泛使用。同时,加气混凝土原料适应范围广,目前除了传统的水泥-石灰-砂加气混凝土,还出现大量工业废渣取代硅钙质原料的产品,从而使加气混凝土在工业固体废弃物利用方面有较大的优势[28-29]。

为了验证上述改性铜尾矿微粉的具体反应活性及应用水平,现结合铜尾矿的化学组成及微粉颗粒特性,将改性微粉用于取代部分加气混凝土硅质原料,按照铜尾矿-砂-石灰-水泥的钙硅质体系进行配料,在压力1.1 MPa、恒温时间8 h 的蒸压制度下,制备不同改性铜尾矿微粉掺量的加气混凝土砌块,并按 GB/T 11969-200《蒸压加气混凝土性能试验方法》测试制品强度及相关性能。具体配方、检测性能及相关标准见表3。

由试验结果可知,当制备容重级别 B06 的砌块时,随着铜尾矿微粉掺量的提高,试块抗压强度呈降低趋势,这是由于尾矿掺量的增加导致活性硅质成分降低,从而使起强度作用的水化产物减少;当制备容重级别 B07 的砌块时,砌块强度整体仍随尾矿掺量增加而降低,但当铜尾矿微粉掺量在40%时,试块抗压强度出现最高值,这可能与混合料整体颗粒级配有关,即在该配比下,加气混凝土成型后孔壁更加致密,从而使强度较高。根据 GB/T 11968—2006《蒸压加气混凝土砌块》的要求,主要指标抗压强度及干密度均符合 A3.5、B06 级与 A5.0、B07 级加气混凝土合格品要求。因此,新工艺处置后的铜尾矿微粉能够在加气混凝土生产中得到高效大规模利用,这不仅为铜尾矿整体资源化利用提供一条有效途径,同时进一步提高了铜尾矿的产品附加值,应用前景十分广阔。

万方数据

表3　铜尾矿加气混凝土性能对比

Table 3　Contrast of the different performance of aerated concrete of copper tailings

容重级别	主要原料配比/%				实测结果		GB/T11968-2006要求	
	尾矿	砂	石灰	水泥	干密度/(kg·m^{-3})	抗压强度/MPa	干密度/(kg·m^{-3})	抗压强度/MPa
B06	35	40	15	10	616.2	4.2	≤625	平均值≥3.5 最小值2.8
	40	35	15	10	611.8	3.9		
	50	25	15	10	610.9	3.6		
	60	15	15	10	612.6	3.2		
B07	35	40	15	10	712.1	5.4	≤725	平均值≥5.0 最小值4.0
	40	35	15	10	709.6	5.7		
	50	25	15	10	715.2	5.3		
	60	15	15	10	712.4	4.8		

6　结　　语

通过铜尾矿高效资源化处置新工艺的应用，尾矿中的有价金属矿物组分得到综合回收，改性后尾矿微粉则能够很好的应用于新型节能墙体材料中，使铜尾矿的潜在利用价值得到明显发挥，并进一步优化了我国新型节能建筑材料的多元化结构，同时对促进我国资源与环境的相互协调，推动经济社会的可持续发展具有重要作用。

参考文献：

[1]刘恋，郝情情，郝梓国，等. 中国金属尾矿资源综合利用现状研究[J]. 地质与勘探，2013，49(3)：437-443.

[2] 国家发展改革委. 中国资源综合利用年度报告[J]. 中国经贸导刊，2014(30)：49-56.

[3]陈宇峰，陆晓燕. 铜尾矿资源化的现状和展望[J]. 南通工学院学报：自然科学版，2004，3(4)：60-62.

[4]关红艳，徐利华，周冰，等. 我国铜尾矿二次资源再利用技术现状[J]. 金属矿山，2010(10)：185-188.

[5]王玲，王明燕. 某铜矿山老尾矿中铜的赋存状态研究[J]. 有色金属：选矿部分，2012(6)：1-4，15.

[6] 宋磊，周少珍. 铜尾矿中铜矿物综合回收影响因素分析[J]. 中国矿业，2014(Z1)：178-180.

[7]余良晖，贾文龙，薛亚洲. 我国铜尾矿资源调查分析[J]. 金属矿山，2009(8)：179-181.

[8]陈甲斌，王海军，余良晖. 铜矿尾矿资源调查评价、利用现状、问题与政策[J]. 国土资源情报，2011(12)：14-20.

[9]钱嘉伟，倪文，李德忠，等. 利用低硅铜尾矿生产加气混凝土的试验研究[J]. 新型建筑材料，2011，38(3)：20-24.

[10]何锦龙，陈健，吴启明，等. 某选铜尾矿的工艺矿物学研究[J]. 中国矿业，2014(10)：121-124.

[11]金云虹. 铜绿山尾矿(I号坝)再利用的工艺矿物学研究[J]. 矿冶，1996，5(2)：57-59，56.

[12]Tao Chen，Chang Lei，Bo Yan，et al. Metal recovery from the copper sulfide tailing with leaching and fractional precipitation technology[J]. Hydrometallurgy，2014(147-148)：178-182.

[13]王立刚，陈金中，李成必，等. 浮铜尾矿回收铁的试验研究[J]. 有色金属：选矿部分，2011，01(4)：16-18.

[14]陈金中，王立刚，李成必，等. 铜矿山老尾矿综合回收铜金银浮选技术研究[J]. 有色金属：选矿部分，2011(3)：1-4.

[15]宋磊，周少珍，戴新宇. 从铜老尾矿中综合回收有价元素的研究[J]. 有色金属：选矿部分：，2014(6)：9-12.

[16]戴玉华，肖英，尹艳芬，等. 铜尾矿中磷灰石的回收工艺研究[J]. 有色金属：选矿部分，2004(5)：10-12，9.

[17]蓝丽红，杨卓，蓝平，等. 微生物在矿物浮选分离领域应用进展[J]. 大众科技，2015(1)：61-65.

[18]黄绪泉，侯浩波，周旻，等. 钢渣-矿渣-氟石膏基胶结材固结铜尾矿性能[J]. 土木建筑与环境工程，2014(1)：138-142.

[19]Ebenezer Akin Oluwasola，Mohd Rosli Hainin，M. M. A. Aziz. Evaluation of asphalt mixtures incorporating electric arc furnace steel slag and copper mine tailings for road construction[J]. Transportation Geotechnics，2015(2)：47-55.

[20]吴锦标，刁增辉. 矿山尾矿处理技术及资源化利用的进展[J]. 环境，2014(Z1)：29-32.

[21]卢颖，孙胜义. 我国矿山尾矿生产现状及综合治理利用[J]. 矿业工程，2007，5(2)：53-55.

[22]Qiu Guohua，Luo Zhongyang，Shi Zhenglun，et al. Utilization of Coal Gangue and Copper Tailingsas Clay for Cement Clinker Calcinations[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater，2011，26(6)：1205-1210.

[23]王苹，董风芝. 铜尾矿的综合利用[J]. 金属矿山，2010(3)：171-173.

[24]Saeed Ahmari，Lianyang Zhang. Production of eco-friendly

万方数据

bricks from copper mine tailings through geo-polymerization [J]. Construction and Building Materials,2012(29):323-331.
[25]李牟,唐小萍,李萍军,等.江西省矿山尾矿(砂)综合利用研究现状[J].科技视界,2013(35):352-353.
[26]李克中,朱永恒.复垦铜尾矿地不同植被恢复下的土壤养分特征——以铜陵市林冲尾矿地为例[J].长江流域资源与环境,2014,23(6):833-838.
[27]田键.一种尾矿高效处理回收的方法[P].中国:201110432856.2.2011-12-21.
[28]徐洛屹.加快新型墙体材料产业发展为改善人类居住环境做出新贡献[J].中国建材,2014(1):25-26.
[29]彭军芝,彭小芹.加气混凝土的结构与性能研究进展[J].材料导报,2011,25(1):89-93.

New Disposal Process and Resource Recovery of Copper Tailings

Tian Jian[1,2],Shen Shengwei[2],Ye Bin[2],Pan Huangyu[2],Zhou Yu[2]
(1. Tianshu New Energy Materials Industry Research & Development Institute,Hubei University,Wuhan,Hubei,china;
2. College of Materials Science and Engineering,Hubei University,Wuhan,Hubei,China)

Abstract:The properties and the recycling situation of copper tailings were introduced in this paper. Compared with existing disposal process for the copper tailings and its problems,a kind of new technology was put forward to realize the high-efficient utilization of copper tailings,and the comprehensive performance are analyzed for its using as the siliceous raw material. Results showed that through the processing of new technology,the active component and particle characteristics of copper tailings were optimized,which makes the copper tailings widely applied in new building materials,and realizes the high additive value of copper tailings.

Keywords:Copper tailings;Mineral composition;Recycling;Treating technology;Application

(上接4页)

[29]孔德顺.劣质煤矸石合成4A沸石分子筛[J].中国陶瓷,2013(6):37-43.
[30]Slangen PM,Jansen JC,BekkunH. The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA[J]. Microporous Material,1997(9):507-521.
[31]胡秋玮,周志辉.煤系高岭土微波合成NaA分子筛膜及性能与表征[J].科学与技术,2012(3):34-38,43.
[32]吴其胜,黎水平.徐州地区煤系高岭土合成4A沸石分子筛[J].化工进展,2009(1):130-134.
[33]Cohandrasekhar S,Pramada PN. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin[J]. Mesoporous Material,2007,1-10.
[34]李永峰.煤矸石热活化及影响因素[J].煤炭转化,2007(1):52-56.
[35]雷保义,杨效益.利用煤矸石分步溶出硅铝连续化合成纯4A沸石[J].石油化工,2009(9):1009-1015.
[36]陈立军,张心亚.无磷洗涤剂助剂4A沸石的新进展[J].化工矿物与加工,2005(5):8-13.

Synthesis Methods of 4A-Zeolite from Coal Gangue

Sun jianling[1,2],Fan wenyang[1],Li xia[1]
(1. Mining Engineering Institute of Inner Mongolia Science and Technology University,
Inner Mongolia Engineering Technology Research Center of Coal Safety Mining and Use,Baotou,Inner Mongolia,China;
2. Shenhua Bayannaoer Energy Co.,Ltd.,Baotou,Inner Mongolia,China.)

Abstract:This paper summarizes the chemical composition of coal gangue and the crystal structure of 4A-zeolite,mainly introduces the traditional method and the new techology of using coal gangue to synthesize 4A-zeolite. And the traditional method and the new process were compared and the existing problems in current research and the direction of development were discussed.

Keywords:Coal gangue;4A-zeolite;Hydrothermal synthesis;New process

万方数据