

铅锌尾矿的资源化利用

易龙生,何磊,王泽祥

(中南大学资源加工与生物工程学院,湖南长沙 410083)

摘要:评述了铅锌尾矿各利用途径的优势、缺陷和研究进展,介绍了免烧陶粒的性能及研究现状,提出了一种利用铅锌尾矿制备免烧陶粒的新思路。由于铅锌尾矿没有活性,直接用作原料制备免烧陶粒不可行。考虑先将其煅烧至熔融态,然后在空气中急速冷却。铅锌尾矿经过处理后,其中的 SiO_2 、 Al_2O_3 从晶体矿物形式转化为无定形的玻璃体,再添加激发剂,激发尾矿的活性。最后,指出了目前我国铅锌尾矿利用所面临的问题。

关键词:铅锌尾矿;利用;免烧陶粒;问题

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.01.003

中图分类号:TD926.4 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)01-0012-04

铅、锌的成矿地质条件和地球化学性质没有差别或差别较小,因此它们常共生在一起^[1]。铅锌尾矿是铅锌原矿石在分选出铅、锌精矿后残余的一种固体废弃物。我国铅锌矿的原矿品位不高,选矿厂尾矿产率超过70%,尾矿年均排放量1000万t以上,但尾矿利用率仅7%左右^[2]。铅锌尾矿的总量已达到1.6~2亿t^[3]。当前,处理铅锌尾矿的首要方式是修建尾矿库堆存尾矿。尾矿库是一种人造泥石流危险源,易发生安全事故,它的基建投资与维护费用较高。尾矿堆存会引起资源浪费、环境污染。即使在尾矿库闭库100多年后,库中的尾矿仍然会污染环境^[4]。我国铅、锌矿产资源的储量很丰富,

但人均占有量低,铅、锌消费量大,资源相对紧缺。解决资源、环境、成本三大挑战的根本途径是资源化利用铅锌尾矿。

1 铅锌尾矿的组成

铅锌尾矿是复合矿物原料,表1是一些铅锌矿山选厂尾矿的主要化学成分。从表1中可以看出,不同产地的铅锌尾矿,其化学组成和含量不一样。铅锌尾矿的主要成分是硅、铝、铁、钙的氧化物,适合做建筑材料;部分铅锌尾矿的有用组分品位较高,具备回收价值。这些为铅锌尾矿的利用提供了依据。

表1 部分铅锌矿山尾矿主要化学组分/%

Table 1 Main chemical components of tailings in some lead-zinc ores

尾矿来源	Pb	Zn	Cu	S	Ag [*]	Fe	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO	MgO	SiO ₂
龙泉铅锌矿 ^[5]	0.26	0.26	0.04	4.42		16.28		8.50		9.93	3.29	40.88
云南某铅锌矿 ^[6]	0.28	0.10		0.15	10.70			5.45	45.49	3.32	1.17	19.84
包德温铅锌矿 ^[7]	4.03	11.38		7.17	165.0	3.88		4.18		2.93	1.48	59.92
乐昌锌矿 ^[8]							8.75	7.21		4.85	3.96	45.48
桥口铅锌矿 ^[9]							11.90	11.60		14.57	3.04	49.18
丙村铅锌矿 ^[10]							11.56	6.94		11.05	2.10	54.24
银山铅锌矿 ^[10]							9.22	12.00		1.46	1.64	65.36

* 单位为g/t。

2 铅锌尾矿的利用途径

尾矿是放错地方的宝贵资源,尾矿资源化不仅

可以缓解资源日益紧缺的局面,同时可以增加企业的经济效益,是发展循环经济的有效途径。国内外有许多专家学者研究了铅锌尾矿的资源化利用,并

收稿日期:2015-11-24

作者简介:易龙生(1964-),男,教授,博士,主要研究方向为固体废弃物处理。

取得了一定成果。

2.1 尾矿二次回收

随着矿产资源逐渐枯竭和环保呼声益发强烈,各国政府和矿山企业越来越重视从选矿厂尾矿中二次回收矿产资源。从铅锌尾矿中回收利用多种有用组分,可以极大地提升铅锌多金属矿综合回收水平。

伊朗 Kooshk 铅锌尾矿坝含有约 500 万 t 的闪锌矿尾矿,其中锌品位为 3.64%,使用浮选工艺只能回收不到 50% 的锌。J. V. MEHRABANI 等^[11]使用生物浸出方法提取,初始 pH 值为 2,矿浆浓度 10%,在 30℃ 温度下,利用嗜温菌浸出,14 d 后锌的浸出率超过 90%。在 45℃ 温度下,只有中等嗜热菌存在时,8 d 内锌的浸出率约 89%。

事实证明,从铅锌尾矿中回收有用矿物,经济、资源和环境效益非常明显。然而,尾矿中残留的多为难选或极难选矿物,对这些矿物的回收在技术上存在较大难度。尾矿再选依旧会产生尾矿,通过回收有用组分除去尾矿的量有限。

2.2 尾矿建材化

对于经过再选或回收价值不高的尾矿,则考虑将其用作建材原料。

2.2.1 生产胶凝材料

铅锌尾矿的成分近似水泥生料,可部分代替粘土、铁粉和铝质原料掺进水泥配料。尾矿中包含的微量元素,对生料煅烧有很好的矿化、助熔作用,能使生料易烧性变好。铅锌尾矿粒度较细,用作混合材可以降低水泥粉磨电耗,节约能源。但是,将铅锌尾矿用作水泥原料,其中含有的挥发性重金属在煅烧时会随烟气排放而污染环境。

地聚合物是一种近似水泥的新型胶凝材料,孙双月等^[12]利用铅锌尾矿和冶炼废渣研制地聚合物。尾矿和冶炼废渣的掺量分别为 10% 和 68%,它们预粉磨至一定细度后,掺入 14% 的水玻璃和 8% 的脱石膏,继续粉磨,当物料的比表面积为 330 ~ 700 m²/kg 时制得地聚合物,该地聚合物 28 d 抗压强度为 32.81 MPa。然而,目前利用铅锌尾矿大规模生产地聚合物的技术并不成熟。

Zhang Dan 等^[13]利用铅锌尾矿、铅锌冶炼渣和水泥熟料制备复合胶凝材料,实验发现,尾矿掺量增加时,胶凝材料的机械性能会变差,为满足强度要求,尾矿掺量应控制在 10% 以内。

2.2.2 尾矿制砖

砖是非常重要的建筑材料,利用尾矿制砖,不仅能够消耗大量尾矿,而且可以保护土地资源。有学

者^[14-15]以铅锌尾矿为原料制备烧结砖和免烧砖,工艺简单,制品满足国家相关标准。随着“禁粘”政策的出台,利用尾矿生产砖将越来越普遍。

尾矿制砖实质上是固化尾矿的过程,为保证产品的安全无害,需要检测砖体的浸出毒性。

2.3 尾矿复垦

尾矿复垦有利于恢复矿区生态环境和缓解我国土地资源紧张的局面,方法主要有两类:1、直接在尾矿上面载种植物;2、将泥土覆盖在铅锌尾矿表层,在泥土上面栽培植物。Xiang Shi 等^[16]评估了五种木本植物和一种草本植物恢复铜铅锌尾矿区域植被的可行性。试验发现,紫穗槐对尾矿的耐性最强,田菁在尾矿中的生物质产量最高,它们用来恢复植被的潜力最大。S. N. Jordan 等^[17]发现,向铅锌尾矿中掺入蘑菇渣,可提供植物养分,降低金属浓度。B. Yang 等^[18]证明在铅锌尾矿中加入生活垃圾有助于植物生长,若同时加入生活垃圾和无机肥,植物长势更好。张富运^[19]发现,与直接在铅锌尾矿上载种植物相比,在尾矿中掺加泥炭土与菌肥能显著改善植物的生长,更利于恢复植被。

在铅锌尾矿中,重金属毒性强、养分含量低,因此,尾矿复垦难度大、成本高,企业动力不足。我国矿区复垦率仅 15%,与 50% ~ 70% 的国际平均水平差距太大^[20]。

3 铅锌尾矿利用新工艺

陶粒是一种高性能的人造轻骨料,按照制备工艺,陶粒分为免烧陶粒和焙烧陶粒。与传统的焙烧陶粒相比较,免烧陶粒拥有如下优点:

(1) 强度较高。通过调整原料配方和改变养护方式,免烧工艺能够制备高强陶粒。(2) 耐久性好。焙烧陶粒结束焙烧后,强度停止增长。免烧陶粒完成养护后,内部仍在进行水化反应,强度继续增加。所以,用免烧陶粒修建的建筑物使用时间更长。(3) 耐酸碱腐蚀。酸、碱性条件会腐蚀焙烧陶粒,但可以激发免烧陶粒的活性。

免烧陶粒的缺点主要是比表面积较小、密度大,这在一定程度上限制了它的应用。

近年来,很多学者对利用钢渣和粉煤灰制备免烧陶粒进行了研究^[21-29]。钢渣是炼钢过程中排出的废渣,粉煤灰是火电厂燃烧煤粉后排放的固体废弃物,它们在形成时都经历了高温-急冷过程,内部含有玻璃体,因而潜在化学活性较强。掺加激发剂后可以激发粉煤灰和钢渣的活性,制得具有一定强

度的免烧陶粒。目前,陶粒在建材和水处理领域应用比较广泛。

免烧陶粒用作建材时,强度是其重要指标之一。易龙生等^[30]以钢渣为主要原料制备免烧陶粒,并研究了激发剂的影响。钢渣粉磨后与水泥、激发剂和水等搅拌均匀,利用模具压制成型,自然养护一定时间后测试抗压强度。试验发现,未掺加激发剂的陶粒,3 d 抗压强度低于 5 MPa;当 NaOH 和二水石膏的掺量各为 5% 时,陶粒的抗压强度最高,可达 19.49 MPa。

陶粒用作水处理滤料时,对比表面积的要求较高。邱珊等^[31]根据秸秆灰比表面积大、密度小、活性高的特点,以粉煤灰为原料,掺加 29.05% 的水泥、8% 的秸秆灰和 5% 的 NaOH 溶液,自然养护 20 d,制得免烧陶粒,堆积密度仅 785 kg/m³,比表面积超过 11 m²/g,可用来处理污水。

免烧陶粒的养护方式除自然养护外,还有蒸汽养护。李猛^[32]以粉煤灰为主要原料制备免烧陶粒,掺加 10% 的水泥,以生石灰和石膏作激发剂,添加 2% 的成孔剂,并掺入适量轻质材料和水玻璃,造粒后在 100 ℃ 下蒸汽养护 10 h。检测发现,陶粒的比表面积为 12.74 m²/g,抗压强度接近 4 MPa。

由于免烧陶粒的优点非常突出,根据铅锌尾矿中 SiO₂、Al₂O₃ 含量较高的特点,考虑以铅锌尾矿为原料制备免烧陶粒。

参考粉煤灰和钢渣的形成过程,将铅锌尾矿在高温下煅烧至熔融态,然后置于空气中急速冷却,尾矿中的 SiO₂、Al₂O₃ 转变为无定形的玻璃体形式。向尾矿中掺入水泥和激发剂,激发剂破坏颗粒表面的 Si-O 键和 Al-O 键,使得可溶性 SiO₂、Al₂O₃ 溶出,生成铝硅酸盐。水泥熟料水化,释放 Ca(OH)₂,同时,尾矿本身含有的 Ca²⁺ 在激发剂作用下也会溶出。铝硅酸盐与 Ca²⁺ 反应,生成水化硅酸钙和水化铝酸钙等凝胶产物。另一方面,水泥颗粒水化后得到水硬性凝胶。凝胶产物逐渐沉积,陶粒主体结构的密实度逐步提高,产品强度不断增大。由于铅锌尾矿密度较大,免烧陶粒的密度将偏大。为降低产品密度可从两方面着手:(1)配料中掺入轻质填料,如粉煤灰、秸秆灰等;(2)添加能增大制品孔隙率的外加剂,如能使陶粒内部形成密闭气泡的引气剂、在碱性条件下能产生气体的铝粉。但密度的降低会导致强度一定程度的下降。粉磨尾矿可以破碎尾矿中的玻璃体,释放出封闭在玻璃体中的 SiO₂、Al₂O₃,有助于水化反应的进行。由于铅锌尾矿粒度较细,实际生

产时可根据需要决定是否需要粉磨。图 1 是生产免烧陶粒的工艺流程。此工艺的缺点是原料需要高温改性,能耗、成本较高。然而,高温-急冷工艺将极大地改善铅锌尾矿的活性,适当工艺条件下可以生产高强陶粒,高强陶粒的价格远高于普通陶粒,大规模生产时能够实现盈利。



图 1 免烧陶粒生产工艺流程

Fig. 1 Production process of unburned ceramsite

4 结 语

尾矿的资源化利用可以缓解资源紧缺的局面、保护生态环境,意义重大,是目前的研究热点。我国在利用铅锌尾矿方面还存在利用率低、尾矿产品附加值和市场占有率不高的问题,有待于解决。利用铅锌尾矿生产免烧陶粒,具有十分广阔的前景,其具体工艺条件需要进一步研究后才能确定。根据经验,研制的免烧陶粒,有时候其强度和密度虽然满足国家相关标准,但密度不符合实际应用要求。因此,免烧陶粒的工业化应用所面临的主要问题仍然是在保证强度的前提下,尽可能地降低密度。

参考文献:

- [1]周源,陈安江. 铅锌矿选矿技术[M]. 北京:化学工业出版社,2012. 2.
- [2]万慧茹. 我国典型铅锌选矿企业尾矿产生及综合利用分析[J]. 环境保护与循环经济,2012(9):40-43.
- [3]Lei C, Yan B, Chen T, et al. Comprehensive utilization of lead-zinc tailings, part 1: Pollution characteristics and resource recovery of sulfur[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 862-869.
- [4]Palumbo-Roe B, Klinck B, Banks V, et al. Prediction of the long-term performance of abandoned lead zinc mine tailings in a Welsh catchment[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2009, 100(2-3): 169-181.
- [5]雷力. 从铅锌尾矿中回收磁黄铁矿选矿试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2008.
- [6]王成行,童雄,胡真,等. 云南某铅锌尾矿伴生萤石综合回收的工艺研究[J]. 有色金属:选矿部分,2014(1):43-45,73.
- [7]简胜,杨玉珠,张旭东,等. 缅甸包德温铅锌矿旧尾矿开发利用[J]. 矿冶工程,2012,32(2):52-54,61.
- [8]钟高辉,郭艳平,区雪连,等. CaO/SiO₂ 质量比对铅锌尾矿微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 中国陶瓷,2014

- (12):71-74.
- [9]周喜艳. 利用铅锌尾矿作掺料制备水泥研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
- [10]林细光. 铜铅锌尾矿应用于水泥原料的试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.
- [11]MEHRABANI J V, SHAFAEI S Z, NOAPARAST M, et al. Bioleaching of sphalerite sample from Kooshk lead - zinc tailing dam[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12):3763-3769.
- [12]孙双月, 牛丽红, 王聪. 铅锌冶炼废渣和尾矿制备地聚合物的研究[J]. 中国矿业, 2015, 24(7):48-52.
- [13]Zhang D, Shi S, Wang C, et al. Preparation of Cementitious Material Using Smelting Slag and Tailings and the Solidification and Leaching of Pb^{2+} [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015:1-7.
- [14]赵新科, 郭雯. 南沙沟铅锌尾矿综合利用试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2010(1):52-54.
- [15]冯启明, 王维清, 张博廉, 等. 利用青海某铅锌矿尾矿制作轻质免烧砖的工艺研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(3):6-8.
- [16]Shi X, Zhang X, Chen G, et al. Seedling growth and metal accumulation of selected woody species in copper and lead/zinc mine tailings [J]. J Environ Sci (China), 2011, 23(2):266-274.
- [17]Jordan S N, Mullen G J, Courtney R G. Utilization of spent mushroom compost for the revegetation of lead-zinc tailings: Effects on physico-chemical properties of tailings and growth of *Lolium perenne* [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):8125-8129.
- [18]Wang B, Xie Z, Chen J, et al. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil [J]. J Environ Sci (China), 2008, 20(9):1109-1117.
- [19]张富运. 铅锌尾矿库耐性植物的筛选及其耐性机理初步研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2014.
- [20]张进. 我国矿区复垦率15%远低于国际水平[J]. 西部资源, 2014(5):54-54.
- [21]任万福. 缓释微量金属污泥陶粒的制备及应用研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学环境工程, 2014.
- [22]刘芷华, 高明磊, 高明磊, 等. 利用钢渣制备免烧陶粒的研究: 2014 中国环境科学学会学术年会 [C], 成都, 2014.
- [23]邹正禹, 刘阳生. 粉煤灰免烧陶粒制备及其重金属废水净化性能[J]. 环境工程学报, 2013(10):4054-4060.
- [24]于森. 缓释型生物陶粒的研制及其废水生物处理应用研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学, 2013.
- [25]刘子述, 黄旭, 马放, 等. 适用于 BAF 的粉煤灰免烧陶粒的制备[J]. 环境工程, 2012(S2):262-266.
- [26]黄旭. 新型粉煤灰免烧陶粒的制备及其在 BAF 中的应用研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012.
- [27]彭位华, 桂和荣, 向贤, 等. 免烧粉煤灰陶粒作为 BAF 填料处理城市污水[J]. 环境科学与技术, 2011(08):156-159.
- [28]何文丽. 粉煤灰纤维陶粒的制备及其在生物接触氧化池中的应用[D]. 淮南:安徽理工大学, 2010.
- [29]高明磊. 利用钢渣制备陶粒的实验研究[D]. 沈阳:东北大学, 2010.
- [30]易龙生, 康路良, 齐丽娜, 等. 不同激发剂对免烧钢渣陶粒抗压强度的影响[J]. 金属矿山, 2015(01):166-170.
- [31]邱珊, 黄旭, 刘子述, 等. 秸秆灰为添加剂的粉煤灰免烧陶粒的试制[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013(02):36-40.
- [32]李猛. 新型免烧陶粒的制备及其对生活污水处理的研究[D]. 青岛:青岛理工大学, 2010.

Resource Utilization of Lead-zinc Tailings

Yi Longsheng, He Lei, Wang Zexiang

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Advantages, shortcomings and current research progress of different utilization ways of lead-zinc tailings are reviewed. Properties and research status of unburned ceramsite are introduced. A new thought for production of unburned ceramsite by using lead-zinc tailings is put forward. Because lead-zinc tailings have no activity, it is unfeasible to produce unburned ceramsite using them directly as raw materials. First, lead-zinc tailings are calcined to the molten state, and then rapidly cooled in the air. After lead-zinc tailings were dealt with, Al_2O_3 and SiO_2 in them are transformed from the crystalline mineral form into vitreous body. Activator is added to stimulate the activity of tailings. At last, the problems existing in utilization of lead-zinc tailings in China are pointed out.

Keywords: Lead-zinc tailings; Utilization; Unburned ceramsite; Problems