

攀西地区某典型铜矿尾矿资源化技术研究

毛益林, 杨进忠, 刘小府

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要:为解决攀西地区某典型尾矿资源化利用问题, 对该低品位尾矿进行了综合回收利用研究。基于尾矿工艺矿物学研究结果, 研发了适合该尾矿性质的“浮磁重梯次回收有用矿物—尾矿制硅肥”的工艺技术路线, 在回收利用有价元素基础上, 使难利用的尾矿资源变成了产率 11.78%、 K_2O 品位 7.77%、回收率 25.92% 的云母精矿和有效硅含量 40% 以上的硅肥产品, 尾矿减少 64.66%, 实现了尾矿资源化及减量化。

关键词: 浮磁重; 梯次回收; 云母精矿; 多功能矿物硅肥

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.015

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0084-05

尾矿是对原矿进行开采、加工等技术生产流程后, 剩余有用目标组分含量较低而无法用于生产的部分, 尾矿是选矿厂在特定经济技术条件下将矿石磨细选取有用组分后所排放的固体废料, 是矿业开发特别是金属矿开发造成环境污染的重要来源^[1]。尾矿的产生量较大, 约占整个矿山固体废弃物(主要包括废石、尾矿、煤矸石和粉煤灰等)排放总量的 22%^[2]。一般而言, 化工、黑色金属矿山, 尾矿量占矿石总量的 50%~80%; 有色金属矿山, 尾矿量则占到 70%~95%; 而黄金、铝、钨、钼和铌等稀有金属矿山, 尾矿量则占到 99% 以上^[3]。

截止到 2019 年, 我国尾矿总产生量余约为 12.72 亿 t, 其中, 铁矿尾矿产生量最大, 约为 5.2 亿 t, 占总量 40.9%; 其次为铜矿尾矿, 约为 3.25 亿 t, 占总量 25.6%; 黄金尾矿 1.98 亿 t, 占总量 15.6%; 其他有色金属尾矿约为 1.19 亿 t, 非金属尾矿约为 1.1 亿 t^[4]。

目前我国大量堆存的尾矿对环境造成较大的负面影响, 主要表现在以下几个方面: 一是占用大量土地, 减少了今后开垦耕种的后备土地资源; 二是造成了资源的严重浪费。由于尾矿中不

仅含有可再选的金属矿和非金属矿等有用组分, 而且就是不可再选的最终尾矿也有作为建材、矿区充填等不少用途, 因此浪费于尾矿中的有用组分数是相当可观的^[5]; 三是造成严重的环境污染。尾矿自身带有超标污染物或有害组分, 在选矿过程中又加入的各种化学药剂残存在尾矿当中, 在没有经过处理情况下, 直接堆放在地表, 易严重污染周围环境。流经尾矿堆放场所的地表水, 通过与尾矿相互作用, 溶解某些有害组分, 并携带转移, 扩大了污染面, 甚至有些矿山的尾矿直接排入湖泊河流中, 直接造成水体污染, 河道堵塞, 造成大面积的生态破坏和环境污染^[6]; 四是造成严重的安全隐患。尾矿在选矿过程中经受了研磨, 密度减小, 比表面积增大, 堆存时易流动和塌漏, 造成植被破坏和伤人事故, 尤其在雨季极易引起塌陷和滑坡。而随着尾矿量的不断增加, 尾矿库坝体高度也随之增加, 安全隐患增大。

因此, 对尾矿的资源化利用不仅能提高矿山的经济效益, 也是资源开发可持续发展的需要, 对提高资源利用率和减少环境污染、避免重大灾害事故、保护土地资源有重要的现实意义。

收稿日期: 2022-06-07

基金项目: 四川省重点研发项目“攀西地区典型铜矿尾矿资源化技术研究(2020YFG0068)”

作者简介: 毛益林(1983-), 男, 副研究员, 硕士研究生, 主要从事矿物加工工程的研究工作。

1 尾矿性质

1.1 尾矿化学组成

尾矿化学多项分析结果见表1。

1.2 尾矿矿物组成

尾矿矿物组成如下：

(1) 主要金属硫化物为黄铁矿，其次为黄铜矿和斑铜矿，总量 0.65%；

(2) 金属氧化物主要为磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿，其次为金红石和锐钛矿，总量 5.26%；

(3) 硅酸盐矿物主要为石英、长石、云母、

粘土矿物，总量 86.64%；

(4) 其他含氧盐主要为方解石和白云石，其次为磷灰石，总量 6.45%；

(5) 微量矿物为透闪石、滑石、普通角闪石、石榴石、楣石、铅钒、重晶石、独居石、萤石、毒砂，总量为 1%。

1.3 元素赋存状态

Cu 主要赋存于黄铜矿中，其次赋存于斑铜矿，极少量赋存于辉铜矿中；Na 主要赋存于钠长石，其次在角闪石中；K、Mg 主要赋存于黑云母中。

表1 尾矿主要元素化学分析结果/%

Table 1 Chemical analysis results of the main elements of tailings

Cu	S	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TFe	P ₂ O ₅	TREO	烧失
0.040	0.20	3.06	3.05	13.42	50.12	5.93	2.05	8.10	0.73	0.154	6.32

2 选矿工艺技术研究

根据工艺矿物学性质，针对攀西地区该低品位铜尾矿资源，分别进行了探索实验，确定了适合该矿石性质的“浮选回收铜—磁重联合回收云母—尾矿制硅肥”的工艺路线，在回收利用有价元素基础上，获得了云母精矿和硅肥产品。

2.1 铜矿物回收

由工艺矿物学分析结果可知，Cu 主要赋存于黄铜矿中，其次赋存于斑铜矿，极少量赋存于辉铜矿中。由于尾矿样品中 Cu 含量极低，可先将铜矿物进行富集，产出一个铜硫精矿产品（该产品可后续铜硫分离得到铜精矿），避免后续有用矿物资源化利用过程中铜杂质超标。

实验采用碳酸钠作为 pH 值调整剂，丁基黄药及 Z200 为捕收剂，2#油为起泡剂。经过一次铜粗选、四次精选、两次扫选，得到铜硫精矿及浮选尾矿。实验流程见图1，铜浮选闭路实验结果见表2。

由铜浮选闭路实验结果可知，经过四次精选的铜硫精矿 Cu 品位为 1.13%，回收率为 24.71%。后续可考虑对其进行铜硫分离对铜进行进一步富集回收利用，产出一个合格的铜精矿产品。

2.2 铁矿物回收

尾矿样品中含有磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿等含铁氧化物，矿物含量为 5.10%。由于磁铁矿具有强磁性，可考虑通过弱磁选工艺对其进行回收。以铜浮选后的尾矿作为原料，进行弱磁选铁实验，实验结果见表3。

从铁矿物回收实验结果可知，随着磁场强度

从 800 Oe 增加到 1400 Oe 时，铁精矿 TFe 品位及作业回收率均变化不大，800 Oe 与 1000 Oe 条件下 TFe 品位与回收率相当。

2.3 云母矿物回收

尾矿样品中含有大量的云母矿物，占样品总矿物量的约 14.75%，主要以黑云母为主，可对其进行回收利用，实现有用矿物的资源化。

目前云母回收主要是浮选工艺，少数采用诸如“重选-浮选”、“磁选-浮选”等以浮选为主的联合工艺，而浮选工艺主要有两种：一种是在酸性矿浆（pH 值 2~4）条件下，用阳离子捕收剂浮选云母；另一种是在中性或弱碱性矿浆条件下，用阴离子捕收剂浮选云母，该方法云母精矿产品质量及回收率均不及酸性矿浆浮选法。同时，两种浮选工艺均使用大量化学药剂，生产成本较高，且浮选环境恶劣，对环境污染严重，安全和环保很难达到国家相关标准^[7]。

本研究旨在探索一种经济合理且无化学污染的选矿回收工艺途径，实现对云母矿物的回收利用，避免利用过程中的再度污染。由于云母矿物具有弱磁性，可考虑采用强磁选工艺对其进行初步富集回收，然后对富集的粗精矿进行重选精选，得到优质的云母精矿。

(1) 磁选粗选实验

黑云母矿物比磁化系数为 $(57.81 \sim 52.60) \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ ，具有弱磁性，可采用强磁工艺对其进行富集，抛除大量尾矿，减少下一步精选作业入选量。以选铁后的尾矿为原料，进行磁选粗选实验，磁选粗选实验结果见图2。

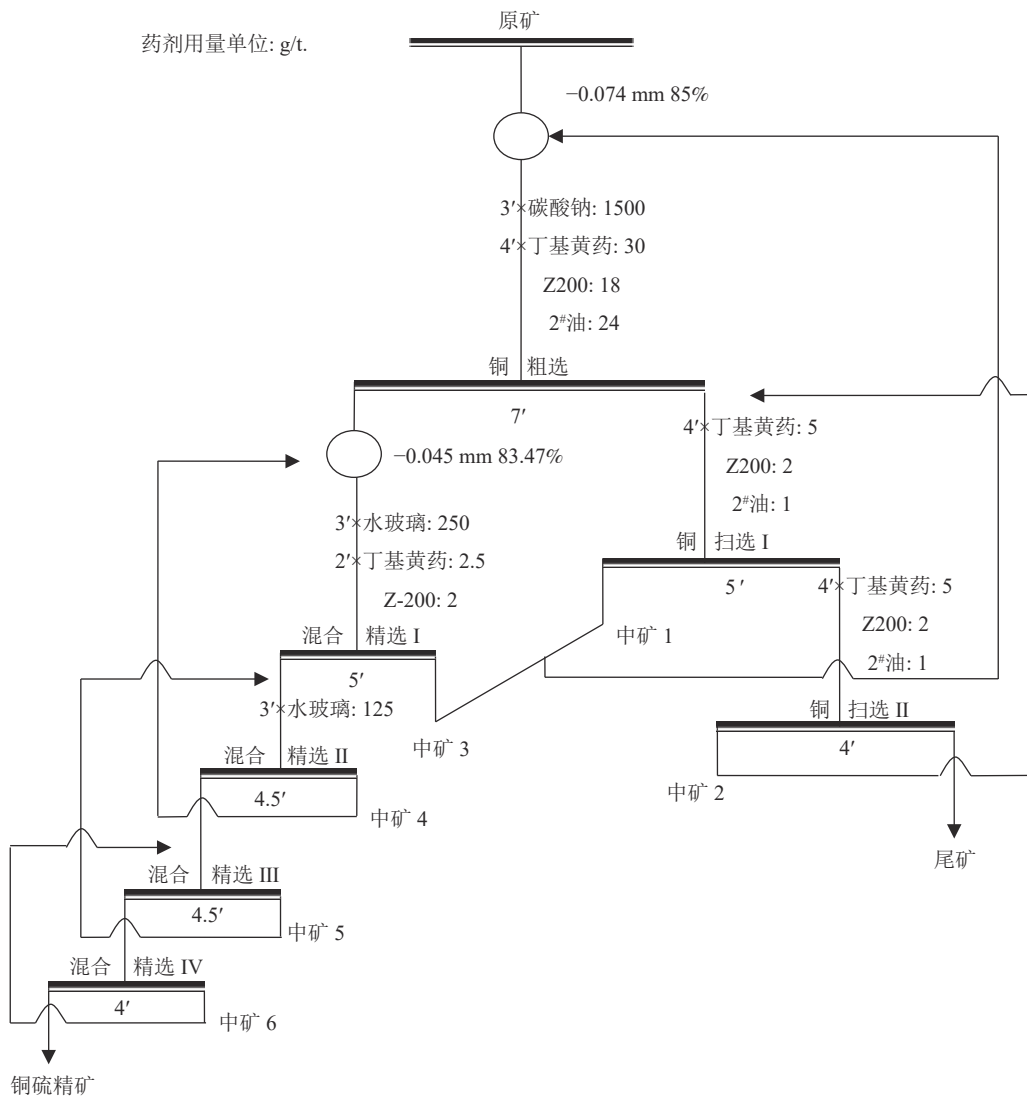


图 1 铜浮选闭路实验流程

Fig.1 Flowsheet of copper flotation closed-circuit test

表 2 铜浮选闭路实验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	S	Cu	S
铜硫精矿	0.86	1.13	18.31	24.71	71.37
尾矿	99.14	0.030	0.0064	75.29	28.63
原矿	100.000	0.040	0.22	100.00	100.00

从磁选粗选实验结果可知，随着磁场强度的增加，K₂O 品位呈先增加后减小的趋势，作业回收率呈现先快速增加后趋于平缓的趋势。综合考虑云母矿物 K₂O 品位及作业回收率，确定磁场强度为 11000 Oe (1.1 T)。

(2) 重选精选实验

以磁选粗选精矿为原料进行摇床分级重选实验，先将磁选粗选精矿分级，-0.074 mm 粒级由于粒度细且品位低，直接作为尾矿；+0.074 mm

表 3 铁矿物回收实验结果

磁场强度 /Oe	产品名称	产率/%		TFE品位/%	回收率/%	
		作业	对原矿		作业	对原矿
800	铁精矿	1.23	1.22	54.22	9.80	9.72
	尾矿	98.77	98.78	6.21	90.20	
	给矿	100.00	100.00	6.80	100.00	
1000	铁精矿	1.27	1.26	54.61	9.64	9.56
	尾矿	98.73	98.74	6.60	90.36	
	给矿	100.00	100.00	7.21	100.00	
1200	铁精矿	1.31	1.30	53.15	9.91	9.82
	尾矿	98.69	98.70	6.42	90.09	
	给矿	100.00	100.00	7.04	100.00	
1400	铁精矿	1.29	1.28	53.53	9.67	9.59
	尾矿	98.71	98.72	6.56	90.33	
	给矿	100.00	100.00	7.17	100.00	

粒级矿物进行摇床重选，产出云母精矿与中矿，实验结果见表 4。

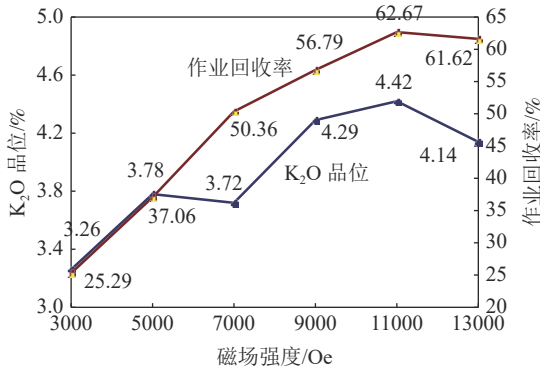


图2 强磁粗选实验结果

Fig.2 Test results of high-intensity magnetic roughing

表4 重选精选实验结果

Table 4 Test results of gravity and cleaning separation

产品名称	作业产率/%	K ₂ O品位/%	K ₂ O作业回收率/%
云母精矿	26.17	7.77	42.26
中矿	18.25	4.37	16.58
尾矿	55.58	3.56	41.46
给矿	100.00	4.38	100.00

从重选精选实验结果可知，直接抛除-0.074 mm 粒级产品作为尾矿，剩余+0.074 mm 粒级进入摇床重选，可获得 K₂O 品位 7.77%，作业回收率 42.26% 的云母精矿。

2.4 多功能矿物硅肥的制备技术研究

硅肥是一种以硅元素为主或含有硅元素的微碱性枸溶性矿物肥料，是指以有效硅为主要标志量的各种肥料。它具有无毒、无臭、无腐蚀、不吸潮、不结块、不变质、不易流失等特点^[8]。硅肥能提供一种硅禾本科植物生长需要的大量元素，能有效促进植物光合作用，使植物表皮形成硅化细胞，茎叶挺拔，减少遮阴，叶片光合作用增强。同时，施用硅肥以后可以调节土壤酸碱度，增加土壤盐基，改良红壤基盐碱地，有效治理土壤板结，促进有机质分解，遏制土壤病原菌，克服作物重茬问题^[9]。

目前，国内硅肥生产工艺主要有两种方法：一是人工合成的水溶性硅肥，以泡花碱等为原料经过结晶造粒或喷雾干燥等方法制成，如硅酸钠、硅酸钾、过二硅酸钠、偏硅酸钠和主要成分为硅酸钠和偏硅酸钠的高效硅肥等，有效硅含量高，总硅含量在 50% 左右；二是利用炼铁厂、发电厂、磷酸厂等厂家生产加工过程中产生的固体废物加入一定量的添加剂，利用机械磨细加工而成的硅肥。

该铜矿尾矿样品中 SiO₂ 品位 50.12%，如能将

其制成多功能矿物硅肥，可实现大量尾矿的资源化及减尾化，变废为宝，化害为利，为该类型尾矿资源化及企业绿色矿山建设提供技术支撑。

(1) 助剂种类实验

以云母强磁粗选后的尾矿为原料进行多功能硅肥制备实验，实验条件：焙烧温度 1200℃，焙烧时间 2 h。实验原则流程见图 3，实验结果见表 5。



图3 硅肥制备原则流程

Fig.3 Principle process of Silicon fertilizer preparation

表5 助剂种类实验结果

Table 5 Test results of fertilizer kinds

助剂种类	样品:助剂	烧失率/%	产品有效硅含量/(以SiO ₂ 计, %)
碳酸钠	30:6	3.7	0.23
氢氧化钠	30:3	2.2	0.15
生石灰	20:10	3.2	37.26
碳酸钙	20:10	5.2	35.17
碳酸钾	30:6	3.1	1.40

从表 5 实验结果可知，采用碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾作为助剂时，所制备硅肥产品有效硅含量（以 SiO₂ 计）均较低；采用生石灰与碳酸钙作为助剂时，所制备硅肥产品有效硅含量（以 SiO₂ 计）较高，分别达到 37.26% 和 35.17%，远超过国家硅肥标准中合格硅肥有效硅（以 SiO₂ 计）≥20% 的要求。因碳酸钙较易获取且价格相对较低，确定助剂采用碳酸钙。

(2) 助剂用量实验

以云母强磁粗选后的尾矿为原料进行多功能硅肥制备实验，实验条件：焙烧温度 1200℃，焙烧时间 2 h。实验原则流程见图 3，实验结果见表 6。

表6 助剂用量实验结果

Table 6 Test results of fertilizer dosage

助剂碳酸钙用量/g	样品:助剂	烧失率/%	产品有效硅含量/(以SiO ₂ 计, %)
5.0	20:5	3.4	1.27
7.5	20:7.5	4.6	14.02
10	20:10	5.7	35.72
15	20:15	8.0	46.79
20	20:20	10.2	42.31

从表 6 实验结果可知，随着碳酸钙用量的增加，产品有效硅含量（以 SiO₂ 计）基本呈现逐渐

增加后减小的趋势，当样品与碳酸钙用量达到 20:15 时，有效硅含量为 46.79%，因此确定采用样品与助剂比为 20:15 作为硅肥制备的碳酸钙用量。

(3) 焙烧温度实验

以云母强磁粗选后的尾矿为原料进行多功能硅肥制备实验，实验条件：样品:碳酸钙用量为 20:15，焙烧时间 2 h。实验原则流程见图 3，实验结果见表 7。

表 7 焙烧温度实验结果

Table 7 Test results of calcination temperature

样品:碳酸钙	焙烧温度/ ℃	焙烧时间/ h	烧失率/ %	产品有效硅含量/ (以SiO ₂ 计, %)
20:15	900	2	5.5	11.94
20:15	1000	2	5.6	14.65
20:15	1100	2	5.6	26.00
20:15	1200	2	5.6	45.38

从表 7 实验结果可知，随着焙烧温度的增加，产品有效硅含量（以 SiO₂ 计）呈逐渐增加的趋势；当焙烧温度达到 1100℃ 与 1200℃ 时，有效硅含量达到 26.00% 和 45.38%，均超过国家硅肥标准。

3 结 论

(1) 该尾矿资源有价元素含量极低，嵌布粒度较细，回收存在较大困难。根据矿石工艺特性及技术难点，提出“浮磁重梯次回收有用矿物—尾矿制硅肥”工艺技术路线，可得到铜硫混合精矿、云母精矿、硅肥产品，使攀西地区该典型铜矿尾矿资源得到回收利用。

(2) 研发的“浮磁重梯次回收有用矿物—尾矿制硅肥”的工艺技术方案可使该尾矿减量 64.66%

（云母 11.78%+硅肥 52.88%）以上，实现了该典型铜尾矿资源的减量化。

参考文献：

[1] 刘洋, 张春霞. 钢铁渣的综合利用现状及发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):21-25.

LIU Y, ZHANG C X. Comprehensive utilization situation and

development trend of iron and steel slag in China and abroad[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):21-25.

[2] 李福来, 胡克, 等. 我国矿山固体废弃物现状与对策分析[J]. *国土资源科技管理*, 2005, 22(3):66-70.

LI F L, HU K, et al. Mining solid waste in China: present conditions and countermeasures[J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 2005, 22(3):66-70.

[3] 颜学军. 矿山尾矿资源的综合利用和环境保护[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2005, 33(3):23-25.

YAN X J. Comprehensive utilization and environmental protection of Mine tailing resource[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2005, 33(3):23-25.

[4] 中国工业固废网. 2019—2020 年度中国大宗工业固体废弃物综合利用产业发展报告 [M]. 北京, 2021.

China Industrial Solid Waste Network. Industrial development report of comprehensive utilization of bulk industrial solid waste in China 2019—2020[M]. Beijing, 2021.

[5] 秦玉芳, 马莹, 李娜. 白云鄂博尾矿库及其资源利用研究概况[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):100-109.

QIN Y F, MA Y, LI N. Research overview of Bayan Obo tailings pond and its resource utilization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):100-109.

[6] 杨进忠, 毛益林, 等. 某尾矿资源化处置与综合利用[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):117-122.

YANG J Z, MAO Y L, et al. Study on resource disposal and comprehensive utilization of tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):117-122.

[7] 席晓光, 张金良, 顾晨, 等. 钼尾矿中回收铁和云母选矿实验研究[J]. *矿业工程*, 2015(5):22-24.

XI X G, ZHANG J L, et al. Mineral processing experimental study on recovery of Fe and mica from molybdenum tailings[J]. *Mining Engineering*, 2015(5):22-24.

[8] 刘洋, 张春霞. 水淬高炉渣制备硅肥的研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):116-120.

LIU Y, ZHANG C X. Study on preparation of silicon fertilizer from water-quenched blast furnace slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):116-120.

[9] 王敬伟, 纪发达. 硅肥制备工艺及发展现状[J]. *中国高科技*, 2021, 18(9):109-110.

WANG J W, JI F D. Preparation technology and present situation of silicon fertilizer[J]. *China High-Tech*, 2021, 18(9):109-110.