

尾矿资源的综合开发与利用^①

李章大

周秋兰

(中国地质科学院)

(北京矿产地质研究所)

摘 要

有色金属矿山排出的巨量尾矿,是一种以铝硅酸盐为主的复合矿物原料资源,可以做为建材、轻工和化工原料。其中具有多种微量金属组份和适量硅、铝组份的尾矿,可成为微晶玻璃等新材料的原料。将其开发利用,能为有色金属工业充分利用资源、改善国土环境治理、提高综合经济效益开辟广阔途径,是值得开拓的科技新领域。

关键词: 有色金属矿山, 尾矿, 综合开发与利用

面对现代生产力的迅猛发展和人民生活的需求提高,全球性矿产资源供不应求的严峻形势已为科技界和各国政府所确认。开发新资源,发展新材料已成为当代重大科技课题和工业发达国家的关注重点,它将成为廿一世纪社会发展的重要支柱之一。积30多年矿产地质工作体会和近10年矿产资源综合利用研究经验,我们认为有色金属矿山尾矿是一种经济实用的复合矿物原料资源,可以成为建材、轻工、化工、以至新材料的优良原料。如果发挥有色金属工业的人才、设施及专业优势,组织矿产地质-选冶-材料科技力量联合攻关,很可能在新资源与新材料科技前缘结合点上,开拓出新的科技领域,为迎接廿一世纪和发展有色金属工业开辟更加广阔的途径。

1 有色金属矿山尾矿资源的特点

我国成千上万个国营和集体矿山所排出的大量尾矿,不仅占用大量土地,污染环境卫生和耗费巨额治理费用,而且尾矿坝险情常现,成为亟待治理的难题。但是,实际上绝大多数

尾矿都是可以利用的复合矿物原料。

据统计有色金属矿山的尾矿排出量占入选矿石的60~96%,数量非常巨大。虽然随着矿床类型及围岩条件不同在组份种类和含量上各具特色,但基本上都是以铝硅酸盐为主的复合矿物原料。其矿物成分通常以石英,长石,绢云母类,碳酸盐类,粘土类,辉石,角闪石,石榴石,硅灰石,绿泥石及残留金属矿物为主;其化学成分为高硅铝($\text{SiO}_2 > 60\%$ 、 Al_2O_3 8~18%),高钙镁(SiO_2 40%左右、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 21~31%),高铁或多种微量金属组分(Fe_2O_3 8~14%, Cu、Mo、Ti、Ni、W、Sn、Pb、Zn、Au、Ag等)三大类,并常含不等量K、Na、S,微量Mn及P。而且多数为-200目(0.074 mm)占60%以上的细颗粒。其组分及工艺性能均适合于工业利用,可作为新型建材、化工、轻工及部分新材料的原料。

迄今,我国有色金属矿山的尾矿利用基本上停留在回收金属组份上,只有个别矿山用尾矿制砖、砌块,或卖作玻璃原料。据56个有色金属矿山于1985年的不完全统计,年产尾矿

^①于1991年10月24日收到

(含赤泥) 4 900 多万吨, 只有 6 个矿山已开始开发利用, 利用量仅占 8.23%, 堆存废渣超过 7.8 亿吨, 占地 7 万亩以上。实际上尾矿数量远远不止此数, 而且排出量逐年增加, 仅德兴铜矿每年就排出 1 000 万吨左右, 一般中型矿山也在几十万吨以上, 亟待开发利用。

2 尾矿是经济实用的复合矿物原料

尾矿中除残留的微量金属及硫外, 主要是石英、长石、辉石、角闪石、石榴石、云母及它们的蚀变矿物绢云母(水云母、伊利石), 高岭土、粘土、绿泥石等铝硅酸盐矿物和方解石、白云石等钙、镁碳酸盐矿物。化学成分主要是 Si、Al、Ca、Mg、Fe 及少量 K、Na、Ti、S 的氧化物, (见表 1), 成分与广泛应用的建材、轻工、无机化工原料(填料、涂料)十分接近。如陶瓷原料主要是长石、石英、粘土、高岭土、钙镁碳酸盐矿物; 釉料则加石灰石(方解石)、白云石、氧化锌、碳酸钠(钾)、硼酸; 玻璃的主要原料是石英、长石、纯碱、方解石、白云石、萤石; 水泥的主要原料是方解石、粘土、石英、铁粉、石膏; 着色

剂为氧化铁、氧化铜、氧化锰、氧化钛、氧化钴等。例如著名瓷厂的瓷坯化学成分为(wt.-%): SiO_2 59.57~72.40, Al_2O_3 21.5~32.53, CaO 0.18~1.98, MgO 0.19~1.89, K_2O 1.21~3.78, Na_2O 0.47~2.04; 一般玻璃的化学成分为(wt.-%): SiO_2 66.00~72.19, Al_2O_3 1.81~3.60, CaO 2.50~10.44, MgO 0.60~2.30, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 13.21~15.70。可见从原料组分上对比, 尾矿是可以取代传统原料的。

从工艺上考察, 传统工艺产品是用提纯后的矿物原料按产品配料制作的。我们对前列各类尾矿进行的工艺试验表明, 已被加工成微细颗粒的尾矿, 往往具有传统配料的同样工艺性能, 只需根据尾矿特点, 调整尾矿用量, 即可制出同样产品。实际上, 尾矿就是一种不完备的天然混合料。试验研究表明, 在陶瓷产品(含建筑陶瓷制品)中尾矿用量可占原料总量的 35~77%, 在瓶罐玻璃产品中, 尾矿用量可达 75%; 在制 425 号高标号水泥中, 有些尾矿可取代粘土、铁粉和部分石灰石及石膏, 用量可在 49% 以上。由于尾矿已被加工成微细颗粒, 并具一定粒度级配, 能提高矿物交代、熔结或熔化的工艺性能及制品的密实性;

表 1 几种有色金属矿山尾矿的化学成分 (wt.-%)

样号	尾矿类型	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	P_2O_5	MnO	烧失	备 注
N1-2	岩浆型镍矿	36.67	3.89	4.29	27.25	0.31	0.41	14.06	0.26	2.138	0.064	0.157	9.92	Cu 0.237 Ni 0.211
D3	斑岩型铜矿	61.99	17.89	1.48	1.71	4.88	0.13	4.48	0.74				5.94	Cu 0.10
M3	斑岩型铅矿	65.29	1.13	3.35	2.34	4.62	0.60	2.86	0.843	1.10	0.278	0.174	2.83	FeO 3.12
M2	斑岩型铜铅矿	72.21	11.19	2.33	1.14	4.65	2.14	1.858	0.376	2.07	0.106	0.028	2.34	
M1	矽卡岩型铅矿	47.51	8.04	19.77	4.71	2.10	0.55	8.57	0.547	1.55	0.098	0.648	6.46	
A1	矽卡岩型金矿	47.94	5.78	20.22	7.97	1.78	0.90	5.74	0.24			0.17	6.42	-Cu 0.10
S1-1	脉型钨锡矿	61.15	8.50	7.85	2.01	1.98	0.02	4.38	0.336	2.38	0.14	0.262	6.87	
P2	热液型铅锌矿	71.36	7.17	5.94	2.30	3.10	0.10	Fe 2.29		S 0.007	P 0.036		FCa 7.71	Pb 0.07 Zn 0.075
S1-2	花岗岩型铌钽矿	81.13	8.79	0.12	0.01	3.62	0.21	1.73	0.12	0.16	0.016	0.017	2.02	
Fb-6	长石石英矿	85.86	6.40	1.38	0.34	2.26	0.996	0.375						FeO 0.427

且尾矿是多矿物均匀混合的复合原料,有置换及共熔优势,加上钾、钠碱金属和其他微量金属的催化和熔剂作用,用尾矿取代传统原料后的产品物理性能一般都比传统产品优良,陶瓷制品的烧成温度和玻璃制品的熔融温度均比传统配料降低 100 至几十摄氏度,是节能原料。而且不同矿山的尾矿有不同的特色,如斑岩型铜矿尾矿的陶瓷制品显紫砂型;矽卡岩型尾矿为炉器型,含铁高的尾矿为黑瓷型,含硫高的尾矿为黄绿色瓷和釉。不利的方面是由于尾矿组分较复杂,对烧制气氛及温度比传统原料反应更灵敏,工艺要求比较严格。如烧制陶瓷品的温差范围较窄 (20°C),需要改进传统工艺和炉窑。

采用尾矿作主要原料,可以免除采矿、破碎、细磨及提纯等费用,可以大大降低原料成本。例如传统工艺所用的长石、石英、粘土原料每吨价达几十元以上,而利用尾矿只需几元或十几元;且可省去相应的碎磨设施、能耗和环境保护措施,减少投资和费用。据初步测算,利用尾矿为主要原料的产品,生产成本一般比采用传统原料降低 20% 以上,加上产品的质量、生产效率高,能享受三废利用的减税待遇,经济效益相当突出。

开发利用尾矿,还可使矿山同时变成建材、轻工、甚至化工原料基地,开辟企业综合经营途径,延长矿山寿命,增加就业机会和产品,发挥设备利用潜力,提高矿山直接和间接经济效益。还可消除尾矿占地、污染水土大气,改善国土环境,具有巨大的社会效益。

3 尾矿可以成为新材料的原料

具有新性能、新用途的新材料普遍受到各国人民的重视,很有希望成为廿一世纪科技发展的一个重大目标和标志。非金属矿物原料的优越性能和非金属与金属相结合的新材料同样

具有广阔的发展前景,吸引着科技界的巨大热情。以非金属矿物为主而又含有多种微量金属组分的有色金属矿山尾矿具有复合矿物原料的特征,很可能成为新材料的原料资源。

我们的试验发现,以铝硅酸盐矿物为主的尾矿中所含的微量金属组分,对制品性能和生产工艺起着良好的作用。例如用尾矿生产水泥时,Mo、Cu、Au、S 等微量组分可在水泥熟料煅烧过程中促进碳酸钙分解,使生料提前出现液相、降低液相粘度和表面张力,改善生料易烧性;促进硅酸二钙吸收游离氧化钙而形成硅酸三钙和有利于铝酸三钙的形成,可以提高水泥的早期、晚期强度及抗蚀性,提高水泥质量和生产效率。又据潘一舟的试验^①,在石灰饱和系数、硅酸率和铝酸根相同的条件下,掺含钼尾矿试料比传统生料内 CaCO_3 的开始分解温度提前 10°C ,产生游离氧化钙高峰提早 100°C (900°C 时达最高值),显示了易烧性(见试验曲线图)。据水泥厂工业性试生产资料,窑面上火快、底火均匀,落窑平稳,块料松散,易煅烧性提高,显著改善了立窑的操作及劳动条件。如 $d 2 \times 8$ 和 $d 1.8 \times 8 \text{ m}$ 立窑生产中的熟料台时产量提高 13%,游离氧化钙 (f_{CaO}) 下降 0.6—0.88,3 天强度增长 6.25%,28 天强度提高 7.2%,熟料烧成煤耗下降 50 kCal/kg ,表明含钼尾矿可以代替部分石灰、粘土,全部铁粉以及作为矿化剂的外掺石膏。

我们还用不同矿床类型的尾矿试制出多种花色的微晶玻璃花岗岩,其制品性能远比天然石材优越(见表 2)。微晶玻璃花岗岩是将特殊玻璃经晶化工艺处理形成的新型人造建筑石材,含针状 β 硅灰石,具有自然色泽及纹理,颜色纯正,质地均匀,物化性能优于天然石材。抗腐蚀性极强,长期风吹雨打不减光泽,反光细致,坚硬、耐磨,内附力比天然石材高出两倍,不产生裂缝,可制成比天然花岗岩薄

^①潘一舟. 钼铁矿尾矿烧制水泥, 见: 冶金工业部科学技术司、冶金部情报标准研究所 (编), 铁尾矿综合利用现状与对策, 1991, 11, P57

一半的薄板，热处理时可塑成弧状组成圆柱，广泛用于高档建筑装饰，尤其适用于地下和水下建筑，为当前用量较大的微晶玻璃的一种，被誉为 21 世纪建筑材料。

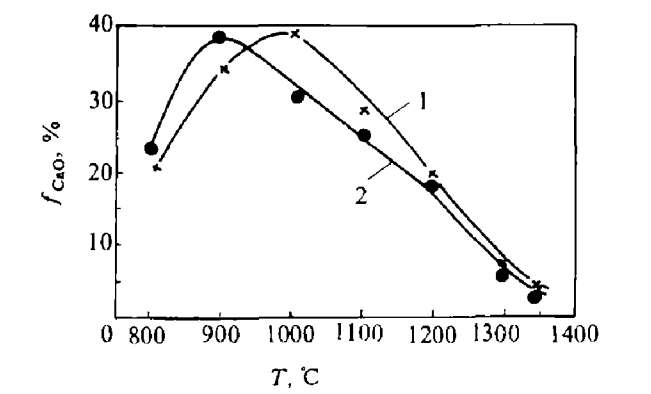


图 1 掺含钼尾矿生料烧制水泥时的燃烧温度(T)与游离氧化钙(f_{CaO})的关系
1—不掺含钼尾矿；2—掺含钼尾矿

微晶玻璃或称玻璃陶瓷，为 70 年代发展起来的多晶陶瓷新型材料，是无机材料和金属材料的结合，兼有玻璃和陶瓷的优点，具有常规材料难以达到的物理性能。如耐高温、膨胀

系数低、化学稳定性高、抗氧化、耐腐蚀、机械强度高、有良好的电绝缘及介电击穿性能。可广泛用于制造高级建筑台板、水下结构材料及深水容器、化学和食品工业大型金属器皿内衬、泥浆输送泵、阀门、管道、热液输送管道、高温条件下长期使用的热交换器、耐火砖接缝密封、特殊用途轴承，还可与铜、镍、低碳钢等金属焊接成电子、微电子、真空管组件；制造微晶玻璃印刷电路板，高电容率电容器和电光材料，飞机及宇宙飞船的热保护层，宇宙飞行器等。总之，它开辟了一个传统材料无法满足其技术要求的全新领域。

目前研究较多的有 CaO-Al₂O₃-SiO₂，Li₂O-Al₂O₃-SiO₂，MgO-Al₂O₃-SiO₂ 以及 K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 等微晶玻璃系统。对于具有多种组分的有色金属矿山尾矿来说，开发这类新型材料，条件是十分有利的，它将是有色金属工业资源综合开发的重要方向，是一个有待开拓的科技新领域，值得认真加以研究。

表 2 微晶玻璃花岗岩与天然石材的性能对比				
性 能	微晶玻璃花岗岩	人造大理石	天然大理石	天然花岗岩
莫氏硬度	7-9	<3	3-5	5-7
耐压强度 (MPa)	57.2	88.3	88.3-225.6	58.8-294.2
抗折强度 (MPa)	47.8-131.3	21.3-31.4	12.7-16.7	14.7
抗冲击强度 (J / cm ²)	24.5-37.3		20.6	19.6
抗膨胀系数 (× 10 ⁻⁷ / cm)	61-77		80-260	50-150
吸水率 (%)	<0.07	0.1	0.3	0.35
光泽度	>110	85-90	90	1 000
比重 (g / cm ³)	2.7	2.2	2.7	2.7
耐酸性	3% 盐酸、室温、7 天 无变化	差	1% 硫酸，25℃ 10.3	650 小时后重量损失 1.0
耐碱性	3% Na(OH)、室温、7 天 无变化	差	1% Na(OH)，25℃ 0.3	650 小时后重量损失 0.1
抗冻性 (-20℃ 及 20℃ 各 4 小时)	25 次循环后 无变化	差	25 次循环后 0.23	重量损失 0.25