

有色金属工业 固体废物的处理与利用

中国有色金属工业总公司环境保护情报网

有色金属工业 固体废物的处理与利用

孟繁杓 陈咏楨

中国有色金属工业总公司环境保护情报网

一九九一·五 北京

前 言

本文主要针对有色金属工业环境保护和综合利用中最紧迫的问题之一，固体废物的处理和综合回收利用技术进行了简要的论述。近年来有色金属工业在国内建成一批废水、废气治理工程，大量冶金废水、废气已经得到初步的治理，而固体废物的治理还处于开始阶段，为了堆存大量矿山废石、选矿尾矿、各种烟尘、赤泥、冶金渣建成一批废石场、尾矿坝（库）、冶炼渣场，这些坝场曾发生倒塌并产生一系列污染问题，开始引起人们的越来越多的注意。为了推动这方面工作，本文重点介绍有色金属工业主要固体废物的处理技术及综合回收利用方法，以供有关方面领导和同志们参考。由于水平所限，错误和不当之处请批评指正。

编 者

一九九一年一月

目 录

前言

一、固体废弃物的污染与治理·····	(1)
二、矿山废石的处理与利用·····	(3)
三、选矿尾矿的处理和综合回收利用技术·····	(7)
四、重有色金属冶炼废渣的处理技术·····	(29)
五、重有色金属冶炼烟尘的综合回收方法·····	(66)
六、重有色金属电解阳极泥综合利用方法·····	(87)
七、轻有色金属冶炼赤泥的处理及综合利用技术	(97)
八、炼钢烟尘的综合利用技术·····	(107)
九、废蓄电池的处理及综合利用方法·····	(118)
结 语·····	(127)
主要参考文献·····	(128)

一、固体废弃物的污染与治理

全国工业固体废物年产出量为5.6亿t, 综合利用率约26%, 未处理的工业废渣和城市垃圾累积堆存量达66亿t, 占地536平方公里, 据全国九大城市近几年不完全统计, 因排放, 泄漏有毒有害废物而发生的较大事故有150多起。由于各种废物污染环境每年造成的损失以及可回收利用而未回收利用的资源损失合计约90亿元。

我国有色金属工业1987年固体废物产出量为0.6281亿t, 其中有色总公司直属企业为0.5793亿t。

有色金属工业是污染大户, 也是环境治理的重点之一。有色总公司直属企业固体废物排放量很大, 每年达5793万t, 占全国10%, 其构成比例见表1—1。

表1—1 固体废物构成比例

固体废物总量	尾矿	赤泥	冶炼渣	煤灰渣	化工渣	其它渣
5793万t	5118	138	270	96	28.8	142
比例%	88.34	2.38	4.66	1.65	0.49	2.45

按其产量地区分布见表1-2。

表1-2 部分省产出的固体废物数量

省分	江西	云南	陕西	湖南	辽宁	甘肃	湖北	安徽	山西	广东	广西
合计(万t)	1442	1028	464	393	369	337	285	232	230	207	193
比例%	27.83	19.84	9.95	7.58	7.12	6.50	5.50	4.47	4.44	3.99	3.72

有色企业中排出固体废物较多的企业见表1-3。

表1-3 部分大型企业固体废物产出量

企 业	江西铜业公司	云锡公司	金堆城公司	大冶公司	金川公司	铜陵公司	中条山公司	东川矿务局	铜仁矿	易门矿
数量 (万t)	1049	535	455	285	265	232	230	213	162	157

1987年有色金属固体废物累计堆存量8.4763亿t，占地4792公顷，占农田289公顷，每年排入江河固体废物336万t，造成严重污染。

此外，有色金属工业废石量巨大，每年约有4000余万t，废石在堆放时自然滑落坍塌造成一些事故，风吹雨淋也出现有污染问题。

有色金属工业废物的治理及综合利用的目的主要有两个，一个是减轻或消除废物对周围环境的污染，一个是回收利用其有价成分，包括金属和非金属矿物。

有色金属工业固体废物年排放量约近一亿t。其中废石量约4000余万t，尾矿为5118万t，冶炼渣270万t，煤粉渣96万t，赤泥138万t，化工渣28.8万t，其它渣142万t，由于废石利用量无数据，废石以外渣利用量为307万t，占整个固体废物的3%。

重有色冶炼废渣的处理及综合利用，一般来讲要达到两个目的，一是减轻或消除环境污染，二是综合回收利用有价成分，包括各种金属、非金属元素的回收利用。

有色金属固体废物5793万t，已获得综合利用的有307万t，占5.3%，其中包括冶炼渣86万t，占产出量的31.8%；煤灰量22万t，占产出量22.9%；赤泥32万t，占产出量

3.2%，尾矿152万t，占其产出量3%。采取焚烧、填埋等方法处理的废物有185万t，占3.2%，暂堆存于渣场，尾矿坝的有4961万t，占85.6%。

二、矿山废石的处理与利用

矿山生产中所排弃的废石数量巨大，据统计全世界每年排弃的废石（包括尾矿）约300亿t。美国年废石量约有25亿t，到2000年预计达160亿t。苏联已堆存矿山废料41亿m³，每年又新产出2.2~2.5亿m³。我国有色金属矿山每年排出废石约4000万t，加上历年累计的有100亿t。大量的矿山废石不但占有大片土地，还通过大气、水及固体废物本身对周围环境进行污染。

国外对矿山废石的利用也很重视。如苏联开辟了多种利用途径，并进行了少废及无废工艺的研究，取得了一定效果，使废石利用率达到30%以上，见表2-1。

归纳起来废石利用途径有以下几个方面：

- 1) 回收废石中有价金属及元素。
- 2) 用作采矿工程的各种构筑物，作井下采场的充填料、铺路及作铁路道渣。
- 3) 作建筑材，包括水泥、建筑用石、砂、毛石、矿棉，玻璃等。
- 4) 制作各种装饰品和礼品等手工艺品。

苏联有色金属矿山每年销售各种废石获得很大收益。如巴什基利亚铜硫联合企业的碎石和石灰石收入达39.4万卢

表2-1 废石量/利用量及到2005年的预测(万m³原岩)

名称	1985	1990	1995	2000	万m ³ 原岩 2005
铝	4310/1800	4900/2500	5550/3080	6070/3270	6070/3270
铜	6770/980	6040/400	5280/330	5800/480	6000/550
铅、锌	1530/60	820/60	680/120	630/120	530/120
镍、钴	4210/700	3590/920	3630/920	3630/920	3630/920
萤石	230/4	30/6	60/16	80/18	130/15
稀有金属	2670/1980	3420/2740	3170/2740	4000/3380	4000/3760
钨、钼	4150/130	3990/150	3720/150	4280/150	3790/150
汞、铋	430/119	420/10	420/10	420/20	420/20
锡	60/8	60/15	70/15	70/15	70/158
合计	24360/5770	23270/6800	22580/7380	24980/8370	24640/802

布。土尔卡依铝土矿公司销售耐火粘土获利高达67.6万卢布。伏尔高夫矿每年生产6.7万m³筛分过的砂，掺合其它料一起去生产高强水泥，实践证明用废石生产建材比专门生产建材企业为好，具有投资省、成本低、效益高的特点。苏联具有加工废石作建筑材料的能力达590万m³，而且还将增加2000万m³。用废石等生产建材的指标对比，见表2-2。

矿山废石料用于各种采矿工程，如铺路，筑尾矿坝，填露天采场和沟谷，筑挡渣，碎石用于矿山运输铁路的道渣，每年废石料的消耗量为总废石料的产出量的20-30%。

我国矿山废石料还没有大规模的利用，只有少数矿山对废石进行一些处理和利用。

1) 江西德安铋矿废石浮选回收有价金属，该矿废石经多年风化氧化率达37.5%，采用两段一闭路破碎，一段磨矿二粗二精二扫浮选，两段脱水的工艺流程，选出铋精矿，品

表2-2 矿山废石料生产建材的指标

名 称		专门企业	用废石料生产企业
单位基建投资,	卢布/m ³	17.4	7.0
生产成本	卢布/m ³	3.2	1.5
一个工人的产量	m ³	2030	5740
生产千万m ³ 产品需要			
电 量	亿kW·h	1.52	1.18
柴 油	万t	0.5	0.2
汽 车	台	220	—
推土机和电铲	台	100	30
炸 药	万t	0.5	—
1km ³ 产品的年国民经济效益	万卢布	—	4970

位为40%，回收率83.1%，有时达90%以上，磨矿粒度-200目占68.5%，pH6.4，硫酸210g/t，丁基铍黑药140g/t，硝酸铅250g/t，松油80g/t，酸性介质，废石中砷为0.98%。如采用粗磨时铋精矿中含砷可降到0.42%，如细磨时-200目80%，铋精矿含砷将增至1.38%，具体选矿指标见表2-3。

2) 小龙铋矿每产出一吨铋精矿要排出废石和尾矿120m³，

表2-3 各项技术指标 (%)

年 月	铋废石品位	铋精矿品位	铋回收率
1985年8月	2.01	35.8	78.5
9月	1.82	41.0	83.1
10月	2.1	43.0	82.1
11月	1.55	38.7	90.4
12月	1.61	36.8	90.4
合 计	1.82	39.6	83.11

为了把废石用于井下充填，而对废石进行溜井格筛预选，选别率12.8%，三年来共选废石4万t，减少尾矿量和废石量2.1万m³，用预选废石充填到采空区，工艺简单，效率高。预选流程见图2-1。

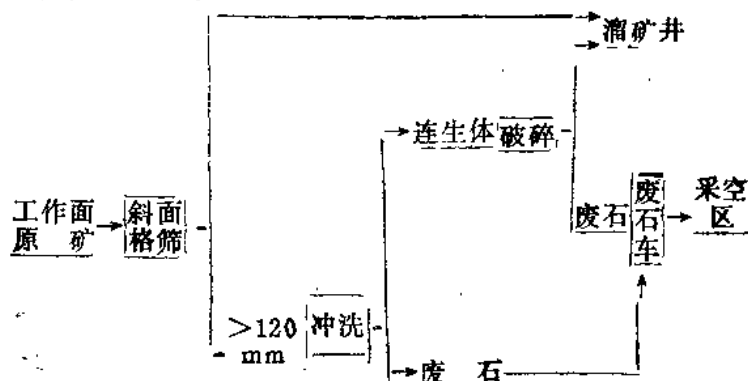


图2-1 废石利用工艺流程图

用废石进行井下采空区充填，可减少充填料运费，节省人力，保证环境是一种经济地充填方法，其成本为2.87元/m³。充填采空区见图2-2。

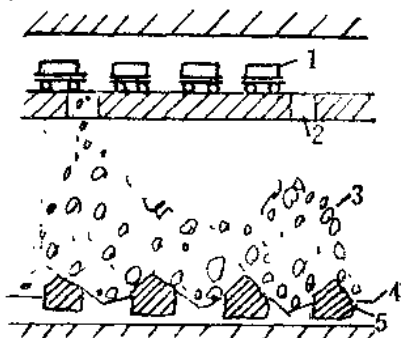


图2-2 矿石充填示意图

1. 废石车 2. 下料口 3. 废石 4. 漏斗口 5. 矿柱

我国用废石进行充填的还有黄沙坪铅锌矿，铜官山铜矿，7113矿和湘西钨矿，金州石棉矿，大姚铜矿等。

三、选矿尾矿的处理和综合利用技术

全世界每年开采的金属和非金属矿约90亿t，而排出的尾矿（包括废石）达300亿t。美国1965年选矿厂排出尾矿11亿t。我国有色金属矿山年排出尾矿为5110余万t，选矿尾矿粒度细，含水高且含有选矿药剂，为了存放尾矿，建有大规模尾矿坝（库），我国曾发生过尾矿坝倒塌事故，造成了很大危害，干尾矿被风扬起和雨水淋洗后渗透水流出都污染农田、牧场和水系，成为一个潜在的污染源，为此须进行处理和回收利用，分以下几个方面：

（一）从尾矿中回收金属

由于选矿技术的单一和综合回收观念不强，一些铜矿在选铜时对矿石中伴生元素没有专门回收方案，使钨、铋、铅、锌、金、银等大量进入尾矿，含上述金属的尾矿以前都未再进行回收，近几年来各矿都重视了综合回收利用工作，进行了从尾矿中回收有价金属和元素的试验，在工业实践中得以应用。

1. 锡尾矿再选

云锡公司有28个尾矿库、35座尾矿坝。现有累计尾矿达亿多吨，其中含锡达20多万吨，此外还伴生有Pb、Zn、In、Bi、Cu、Fe、As等。该公司从1971年至1985年对尾矿进行了再选，共处理尾矿112万t，回收了Sn 1286t，选出铜精矿

含Cu 443t。建有一50t/d处理能力的试验车间和老选厂的一工段、二冶选矿车间两个专门处理尾矿的选矿厂，老厂一工段采用如下流程，见图3-1。浮选的各项指标见表3-1。

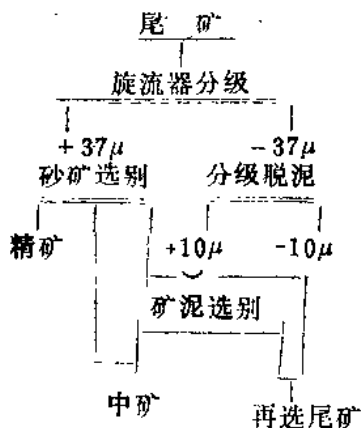


图3-1 尾矿再选工艺流程

表3-1 老选厂选矿指标

指 标 年份	处理量 (t/d)	入选品位 (%)	产品品位(%)		回收率(%)		
			精矿	富中矿	精矿	富中矿	合计
1982	821	0.458	40.98	3.77	19.81	6.28	26.09
1983	1150	0.339	41.14	4.00	29.78	7.9	37.67
1984	1070	0.413	40.08	3.60	16.01	12.54	28.55
1985	869	0.374	38.81	3.61	16.81	12.81	29.62

二冶选矿车间从1981年开始采用泥砂分选工艺处理尾矿，指标见表3-2。1980年以前曾用还原焙烧-氨浸法处理尾矿，因成本高而被迫停止。

表3-2 二冶选矿指标 (%)

时 间 项 目	1981	1982	1983	1984	1985	1986 一季度
给矿品位	0.245	0.311	0.333	0.37	0.429	0.741
富中矿品位	4.103	4.126	4.048	4.054	4.057	4.078
富矿比	16.75	13.27	12.17	10.93	9.44	5.50
尾矿品位	0.226	0.227	0.224	0.252	0.314	0.629
理论回收率	8.21	28.58	34.65	34.016	29.055	17.87
实际回收率	8.10	29.64	34.32	34.72	28.2	15.865

黄茅山和古山老尾矿也进行了回收金属，中间试验进行了两个流程对比，一个是不产合格精矿，少产富中矿，多产贫中矿以满足氯化的重选-磁选流程需要；一个是产出部分合格精矿和较少富中矿、贫中矿的重选-浮选-磁选流程，给矿品位 Sn 0.184—0.195%，两个流程的锡精矿品位 Sn 2.3—2.65%，回收率为57.52—60.3%。

东坡矿野鸡尾选厂，从尾矿中回收锡精矿，该厂建有300t/d规模的重选车间，从尾矿中回收锡石，尾砂含 Sn 0.2—0.25%，锡回收率18.66%。精矿品位 Sn 42.93%，每年回收精矿锡含量40—50t。

栗木锡矿从旧尾矿中回收锡采用重-浮流程。该矿积存1万多吨尾矿，其成分为 SnO_2 1.08%， SnS_2 0.58%， WO_3 0.853%， $(\text{Ta} + \text{Nb})_2\text{O}_5$ 0.158%， SiO_2 41.83%， As 0.112%， P_2O_5 0.77%， CaO 7.129%，重-浮流程包括三部分，即重选、硫化矿浮选和锡石浮选。重选部分尾矿经螺旋溜槽粗选，其粗精矿摇床精选，溜槽尾矿进入 $\phi 1500 \times 1500$ mm 球磨机磨矿再进入摇床。重选精矿品位 SnO_2 26.849%

WO₃ 9.6%, Ta₂O₅ 2.7%, Nb₂O₅ 2.04%, 重选回收率 SnO₂ 32.99%, WO₃ 24.05%, Ta₂O₅ 42.47%, Nb₂O₅ 24.77%、其选矿指标见表3-3。

表3-3 尾矿重-浮选矿指标 (%)

产物	产率	品 位				回 收 率			
		SnO ₂	WO ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	WO ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
精 矿	1.27	26.849	9.6	2.7	2.4	31.5	23.11	39.44	22.63
次精矿	0.15	10.78	3.3	1.77	1.9	1.49	0.94	3.04	2.11
溢 流	1.87	1.22	0.74	0.766	0.176	2.1	2.62	2.26	2.43
尾 矿	94.71	0.73	0.4	0.05	0.102	64.92	73.23	55.28	72.8
合 计	100	1.0859	0.5276	0.087	0.1347	100	100	100	100

硫化矿物浮选流程为：一次粗选、二次扫选，精矿品位 Cu 10.8%，SnS₂ 6.57%，回收率Cu78%，硫化物52.66% 指标见表3-4，硫化矿物经抑砷浮铜产出含Cu>20%，Sn>18%，As<1.5%的铜-锡精矿。锡石浮选用苯基砷酸、油酸作捕收剂，氟硅酸钠抑制石英等脉石矿物，浮选流程为一次精选，二次扫选，二次精选，产生精矿品位SnO₂6.107% 锡石回收率63.11%，指标见表3-5。

表3-4 硫化矿浮选指标 (%)

名 称	品 位			回 收 率		
	SnS ₂	SnO ₂	Cu	SnS ₂	SnO ₂	Cu
精 矿	6.57	1.656	10.8	52.66	12.85	78.01
尾 矿	0.312	0.522	0.15	47.34	87.15	21.99
给 矿	0.626	0.511	0.65	—	—	—

表3-5 锡石浮选指标 (%)

名 称	品 位			回 收 率		
	SnO ₂	SnS ₂	Sn全	SnO ₂	SnS ₂	Sn全
锡 精 矿	6.107	1.886	7.99	63.11	44.34	55.83
尾 矿	0.24	0.21	0.483	36.89	55.66	44.62
给 矿	0.6145	0.394	1.007	—	—	—

个旧某老尾矿使用选矿与冶金联合流程，进行处理残留含Sn 0.16~0.18%的尾矿，先对尾矿进行分级，+19 μ 用磁-重流程处理，锡回收率65—70%；-19 μ 用选择性絮凝脱泥，脱除-5 μ m粒级，-19+5 μ m粒级经浮选回收锡，锡回收率55—60%，所得精矿品位控制在Sn1.2—4%，选矿总回收率60%左右，精矿经硫化挥发及高温氯化挥发处理，选冶总回收率>50%。

大义山矿尾矿含锡0.297%，1982年建成日处理70—100 t的选厂，一年回收锡31.254t，现有可利用的老尾矿3.3万t，尾矿先经脱泥、分级、螺旋溜槽、预先富集，用摇床粗选一次、扫选一次，产出平均品位20%的锡毛精矿，回收率36.78%，锡毛精矿再经浮选脱硫。药剂制度为：H₂SO₄ 2500g/t，丁黄药650g/t，柴油450g/t，新醇油100g/t，精选后得到品位为55—61%的锡或成品锡精矿，回收率34—35%。

2. 铅锌矿尾矿再选

从铅锌矿尾矿中综合回收铅、锌、钨、银等矿物。

八家子铅锌矿从1969年投产至今堆存尾矿260万t，尾矿含Ag69.94g/t，S₂3.35%，Pb0.19%，Zn0.187，Cu0.027%，银矿物以自然银、辉银矿，金属银矿及黑硫锡-银矿为主，嵌布粒度很细，平均为0.038mm以下，其中0.0114mm以下

的银矿物占31.56%，为了回收尾矿中银，将尾矿再磨至 -0.053mm 91.6%，用磷酸钠3000g/t调浆，以丁基胺黑药53g/t，丁基黄药63g/t为捕收剂，2^o油8g/t为起泡剂，栲胶100g/t，银回收率63.74%，拟建800t/d处理尾矿能力的车间，每年可回收银8.63t，产值223万元，其工艺流程见图3-2。

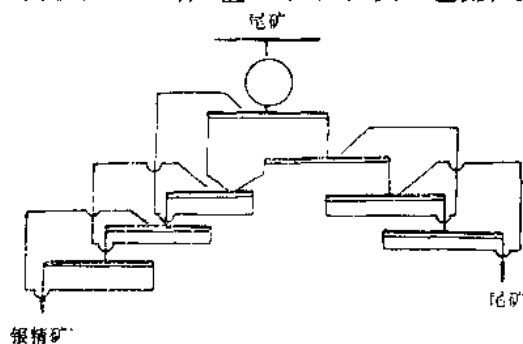


图3-2 八家子铅锌矿尾矿再选流程图

柴河铅锌矿投产以来尾矿堆存363万t，该矿用尾矿重-浮流程，先进行螺旋溜槽重选，再浮选处理，以获得合格锌、铅、硫精矿，并可综合回收银，药剂用量和指标见表3-6，工艺流程见图3-3。

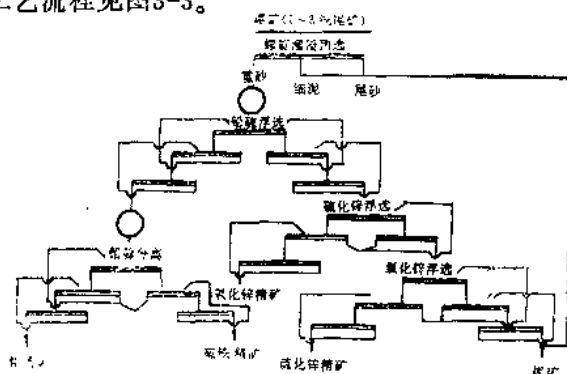


图3-3 柴河铅锌矿尾矿再选工艺流程图

表3-6 重—浮流程选矿指标 (%)

回 路	产 率	品 位						回 收 率			
		Pb	Zn	Fe	Ag g/t	Pb	Zn	Fe	Ag g/t	Fe	Ag g/t
重 选	重砂	17.84	7.44	4.55	70	54.8	62.6	54.16	53.06		
	尾矿	82.16	0.964	0.837	13.01	41.19	37.37	41.84	46.94		
	给矿	100	2.12	1.5	23.5	100	100	100	100		
浮 选	铅精矿	0.24	6.77	14.96	177.4	48.36	1.25	4.5	34.72		
	锌精矿	2.59	42.67	4.756	173.3	14.59	83.09	15.13	35.87		
	硫化铁精矿	1.16	8.22	37.82	150	22.12	7.19	54.07	13.95		
	尾矿	13.85	0.22	1.54	14	14.93	8.77	26.3	15.46		
	给矿	17.84	7.44	4.55	70	100	100	100	100		
合 计		96.01	0.94	0.979	13.5						