

# 金川铜镍矿山尾矿砂酸溶性实验研究

王武名<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>1</sup>, 陶维东<sup>2</sup>, 张文琦<sup>1</sup>

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 甘肃金川集团有限公司, 甘肃 金川 737104)

**摘要:** 为研究金川铜镍矿山酸性废水溶解尾矿砂实现综合治理废液与废固的可能性, 进行了尾矿砂在硫酸中的溶解实验。结果表明, 尾矿砂在硫酸浓度大于 3 mol/L、温度保持 90 °C 以上并在液固比 6.0 下强力搅拌, 能够较好地溶解于硫酸中, 生成无定形二氧化硅; 300 °C 的马弗炉焙烧 4 h 有助于尾矿砂中绿泥石的溶解, 对透闪石的溶解影响不大。尾矿砂中橄榄石、蛇纹石和透辉石较容易被硫酸溶解, 透闪石、斜长石则比较难溶解, 这与尾矿砂中矿物性质有密切关系。

**关键词:** 金川铜镍矿山; 尾矿; 硫酸; 酸溶性; 酸性废水

**中图分类号:** P618.41; P618.63; X705

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2005)06-0633-05

## The dissolution of tailings in sulfuric acid in the Jinchuan copper and nickel mine

WANG Wu\_ming<sup>1</sup>, LU An\_huai<sup>1</sup>, TAO Wei\_dong<sup>2</sup> and ZHANG Wen\_qi<sup>1</sup>

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Jinchuan Group Ltd., Jinchuan 737104, China)

**Abstract:** In order to study the possibilities of applying tailings dissolved in acid mine drainage in the Jinchuan copper and nickel mine to the integrated treatment of mine tailings and acid mine drainage, the authors performed the dissolution experiments in sulfuric acid. It is found that tailings dissolve quickly under the following constant parameters: higher than 3 mol/L sulfuric acid concentration, above 90 °C temperature, a appropriate liquid/solid, and strong agitation. The dissolution can produce amorphous silicon dioxide. The pre-roasting of samples in a laboratory Muffle furnace at 300 °C for 4 hours would be of benefit to the dissolution of chlorite, but not beneficial to the dissolution of tremolite. Olivine, serpentine and diopside can dissolve easily while the dissolution of tremolite and plagioclase is rather difficult. Such phenomena are related to the properties of the tailing minerals.

**Key words:** Jinchuan copper and nickel mine; mine tailings; sulfuric acid; dissolution; acid mine drainage

金川集团公司位于甘肃省金昌市, 地处河西走廊东部, 依托多金属共生的硫化铜镍矿床, 是集采、选、冶、化为一体的特大型有色联合企业, 是中国的镍都和铂族金属提炼中心。主流程单位有龙首矿、二矿区、三矿区、选矿厂、冶炼厂、精炼厂和化工厂等, 公司目前年处理矿石 440 万吨。金川矿床中镍和铂族金属储量分别占全国已探明储量的 70% 和 80% 左右, 其中镍资源占世界镍储量的 4.0%, 列世界第 3 位; 铜金属储量仅次于江西德兴铜矿, 居全国第 2 位。矿物组成复杂, 嵌布致密, 难于分离, 综合利用难度大, 是国内著名的三大综合利用矿产资源之一。然而, 公司每年产生尾矿砂近 400 万吨, 同时年产酸性废水 150 万吨, 硫酸产量 120 万吨以上。目前在龙首矿和二矿区已建成尾矿膏体井下充填设施, 年利用仅 5 吨。对于产生如此巨大数量废固与废液的工矿企业, 减少废

固堆放和废液排放已成为企业发展中的瓶颈问题。尤其在当今倡导发展循环经济的形势下, 大力开展酸性废水及固体废弃物资源化技术方法研究甚为迫切和必要。

Schuiling 等(1986)曾设想, 利用碱性的橄榄石中和酸性废水是解决工业废酸问题的一种可能方案, 并将之命名为橄榄石流程(olivine process)。与中和废酸的常规方法相比, 使用橄榄石有其优势, 既可产生有价值的副产品, 如沉淀下来的无定形二氧化硅, 而且不产生新的废物流。Haruhiko 等(1996)和 Mayumiko 等(2001)也都进行过橄榄石与酸反应的研究。目前国内已有利用酸浸蛇纹石制取氧化镁的报道(吕宪俊, 1997; 杨保俊等, 2001, 2002), 其中的副产品也是无定形二氧化硅。金川公司矿山尾矿砂的主要成分是橄榄石和蛇纹石等, 研究尾矿砂酸溶性的目的是为了搞清尾矿砂在硫酸中

收稿日期: 2005-09-14; 修订日期: 2005-10-13

作者简介: 王武名(1977-), 男, 博士研究生, 研究方向为环境矿物学与环境矿物材料, E-mail: wmwang@pku.edu.cn; 联系作者: 鲁安怀, E-mail: ahlu@pku.edu.cn。

是如何分解的,以及溶解后得到什么副产品,从而通过酸溶性来评价矿山酸性废水溶解尾矿砂的可能性,并为矿山循环经济决策提供参考。尾矿砂也是一种新型矿物资源,对金川公司尾矿砂的酸溶性研究,将对开发新资源提供新思路。

## 1 实验方法

首先查明尾矿砂的矿物学特征,在此基础上考查尾矿砂的酸溶性。根据金川公司酸性废水以硫酸为主的实际情况,实验所用的酸为硫酸,整个反应在恒温水浴中进行。在实验中将一定量确定浓度的硫酸溶液置于搅拌反应器中,在恒温水浴( $\pm 0.5$  K)下投入计量的尾矿粉,于一定的实验条件下按时取出浸出液样品,用定量滤纸过滤,称其重量变化,并将反应残余物作X射线粉晶衍射检测,同时制作薄片用于显微镜下观测。尾矿砂在硫酸中的溶解情况以溶解率为定量表征,其计算方式为:溶解率=(反应初始尾矿的质量-反应物中滤渣的质量)/反应初始尾矿的质量 $\times 100\%$ 。可以看出,这里所用的溶解率仅是反应前后物料的质量变化比率,其中没有将反应的副产品排除在外,因此,它不是真正意义上的溶解率,只是为了便于实验对比而采用的一个表征量。

## 2 尾矿砂矿物组成

选矿采用浮选工艺,尾矿粒度较细,大多数颗粒粒径在140~50  $\mu\text{m}$ ,其中小于74  $\mu\text{m}$ (200目)的占60%。金川镍矿选矿尾矿中绝大部分为脉石矿物,少量的金属硫化物和金属氧化物以及微量的贵金属矿物。脉石矿物主要为橄榄石、辉石、蛇纹石、透闪石、绿泥石、棕闪石、滑石,其次为斜长石、云母、碳酸盐、磷灰石;金属硫化物主要有磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿,其次为马基诺矿、紫硫镍矿、古巴矿、墨铜矿、铜蓝、黄铁矿;金属氧化物主要为磁铁矿、铬铁矿、钛铁矿、赤铁矿;贵金属矿物主要有银金矿、金银矿、砷铂矿、铋碲钨矿(温德清等,2001)。

笔者通过现场取样,做了全岩X射线粉晶衍射分析,得出尾矿砂中矿物组成及其含量( $w_B/\%$ )为辉石31%,绿泥石21%,蛇纹石18%,橄榄石15%,伊利石9%,透闪石5%,滑石1%(图1)。分析单位为北京大学微构分析实验室,采用日本理学高功率旋转阳极X射线衍射仪RIGAKU\_RA,实验条件:CuK $\alpha$ ,衍射角 $5^\circ\sim 65^\circ$ ,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ ,步宽 $0.02^\circ$ ,管压=40 kV,管流=100 mA;发散狭缝DS=1 $^\circ$ ,散射狭缝SS=1 $^\circ$ ,接收狭缝RS=0.30 mm。由于此分析要求组分相对百分含量不能小于1%,故有些组分没有给出结果。薄片通过偏光显微镜下分析,尾矿砂中还有少量的斜长石、黄铁矿。

## 3 影响因素

影响尾矿砂在硫酸中溶解的因素较多,主要有硫酸浓度、

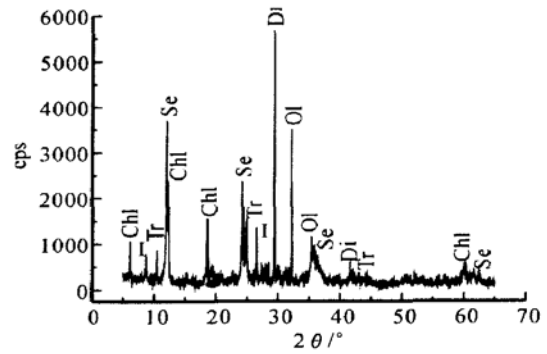


图1 尾矿X射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of tailings

Chl—绿泥石; I—伊利石; Tr—透闪石; Se—蛇纹石;  
Ol—橄榄石; Di—透辉石  
Chl—chlorite; I—illite; Se—serpentine; Ol—olivine;  
Tr—tremolite; Di—diopside

反应温度、物料的液固比、反应时间等。

### 3.1 硫酸浓度的影响

图2a显示,在硫酸浓度为1 mol/L时仅有20.6%的溶解率,当浓度为2 mol/L时,溶解率接近50%,随着浓度增大,溶解曲线平缓上升,没有突变;但是从图3中可以明显的看出,当硫酸的浓度为1 mol/L时,尾矿几乎不发生反应,各物相仍然存在;当硫酸浓度增大到3 mol/L时,可以看到XRD图上16~32 $^\circ$ 的范围内出现了一个弥散的峰,这是无定形二氧化硅所形成的。随着硫酸浓度的继续增大,能与酸反应的矿物逐渐溶解,体现在XRD图谱中是对应的特征峰变弱,半高宽变大,甚至消失;而弥散峰却越来越高,越来越尖锐,说明无定形二氧化硅的含量逐渐增大。图3所显示的情况正是图2a所显示情况的补充,因为在计算溶解率时仅以反应前后的尾矿量的差异来计算,而实际上在剩余的滤渣中还有副产品无定形二氧化硅的存在,因此XRD的结果才真正反应出酸的浓度对尾矿溶解程度的影响情况。Lieftink和Geus(1998)在利用橄榄石制取二氧化硅时用的硫酸浓度是3 mol/L。而杨保俊等(2002)研究蛇纹石的硫酸浸出工艺时用的硫酸浓度是质量浓度45%。

### 3.2 液固比的影响

液固比的大小直接影响到硫酸的用量和物料的粘稠情况,因此,合适的液固比是反应必须具备的。图2b显示出液固比对尾矿在硫酸中的溶解有重要影响。当液固比为4.0时,溶解率明显增大,随着液固比的继续增大,溶解率缓慢增大,但是变化不明显。综合考虑,液固比6.0为溶解反应的合适液固比。适宜的酸浓度及用量对酸浸工艺是十分重要的。浓度过低,浸取不完全,浓度过高,造成料浆粘度过大,出现“包团现象”,更重要的是矿石耗酸增加,提高了设备防腐费用。由实验结果知,硫酸浓度以7 mol/L、液固比以6.0为宜。这个液固比比杨保俊等(2002)用硫酸溶解蛇纹石的液固比

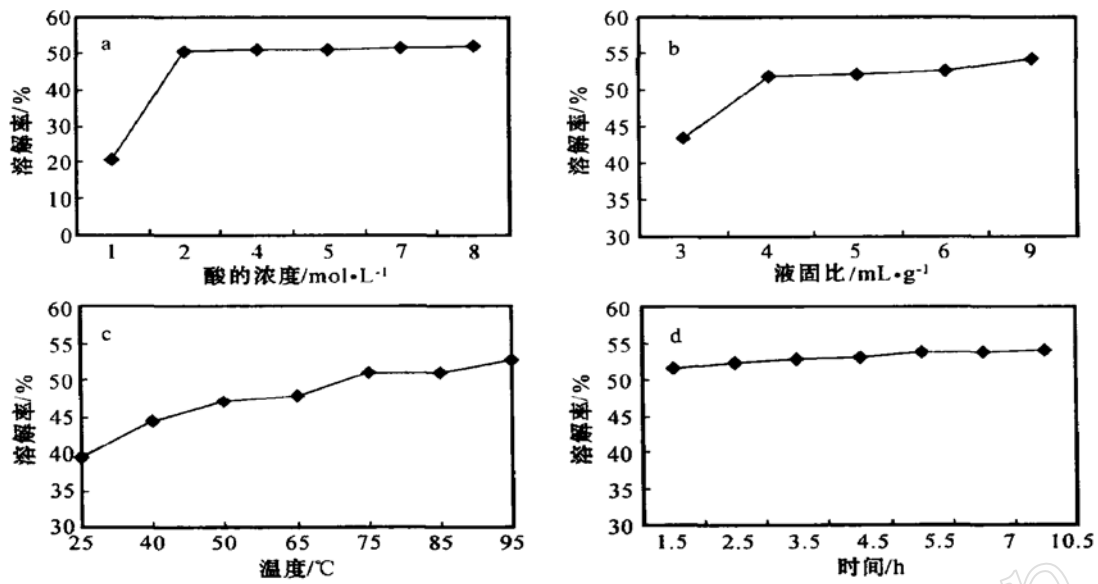


图 2 尾矿在硫酸中的溶解曲线  
Fig. 2 Dissolution of tailings in sulfuric acid

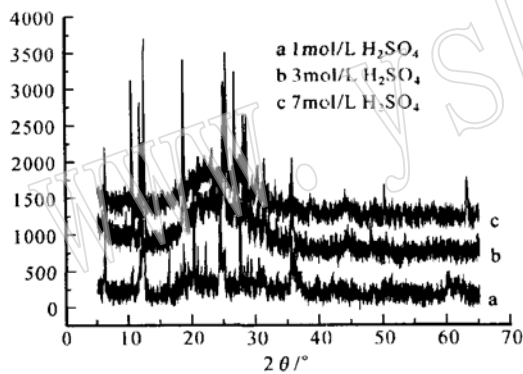


图 3 不同硫酸浓度下反应残余物的 X 射线衍射图  
Fig. 3 XRD pattern of remainders under different sulfuric acid concentrations

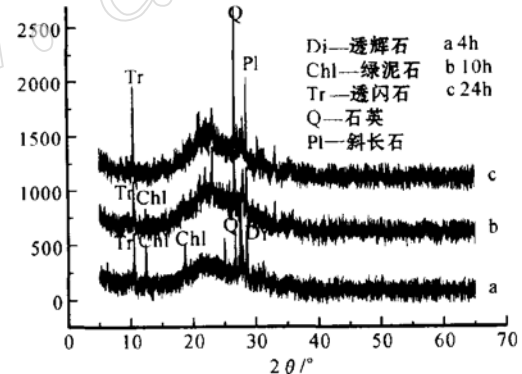


图 4 不同反应时间下反应残余物的 X 射线衍射图  
Fig. 4 XRD pattern of remainders under different lengths of reaction time

4.0 大, 也比吕宪俊等(1997)用硫酸溶解蛇纹石的液固比 3.0 大。

### 3.3 反应温度的影响

反应温度对尾矿砂在硫酸中的溶解率有较大影响。从图 2c 中可以看出, 在相同的反应条件及确定的反应时间内, 随着温度的上升, 溶解率逐渐增大。当到 95 °C 时溶解率达到 52.7%, 这时尾矿砂中的橄榄石、蛇纹石、透辉石基本溶解完全, 绿泥石、透闪石和斜长石则没有完全溶解。实验还发现, 反应温度在 40 °C 以下时, 尾矿砂溶解反应缓慢, 没有无定形二氧化硅产生; 在 40 °C 以上, 尾矿砂才发生比较快速的溶解。这与 Makarov 等(2003)用硫酸溶解橄榄石的研究所得结果一致, 而 Jonckbloedt (1998) 的研究认为橄榄石在 60 °C 才发生

快速溶解。

### 3.4 反应时间的影响

从图 2d 中可以看出, 溶解率随着时间的延长而增加。Makarov 等(2003)研究认为蛭石尾矿中的橄榄石在质量浓度 25% 的硫酸中 6 h 能完全溶解, Lieftink 等(1998)用 3 mol/L 的硫酸溶解粒径小于 90 μm 的橄榄石时 1.5 h pH 值即达到 1, 吕宪俊等(1997)认为 1~1.5 h 反应即可使蛇纹石溶解完全, 杨保俊等(2002)认为硫酸质量浓度为 45% 时 3 h 可使蛇纹石溶解完全。但是从图 4 谱线 a 可以看出, 透闪石、绿泥石的特征峰依然尖锐, 而且还有微弱的辉石特征峰, 说明在 4 h 的时候, 尾矿砂中透闪石、绿泥石溶解很少, 辉石也没有溶解完全。谱线 b 和谱线 c 是尾矿砂在 300 °C 的马弗炉中预先焙

烧4 h再与硫酸反应的结果,从中可以看出在10 h以上时溶解效果比较理想,XRD图谱中显示只有透闪石和斜长石没有完全溶解,其他矿物溶解完全。

#### 4 溶解机理

Jonckbloedt(1998)曾对橄榄石在硫酸中溶解的动力学做过研究,认为为了防止在酸中溶解的橄榄石表面发生二氧化硅沉淀,需要强力搅动反应混合物,在这些条件下溶解反应在动力学上是受表面控制的。从本文实验来看,尾矿在硫酸中的溶解也需要强力搅拌,否则生成的无定形二氧化硅将沉淀

在尾矿砂颗粒表面,阻碍硫酸与矿物颗粒的进一步反应。图5是部分溶解的尾矿砂颗粒的电镜照片,从中可以看出,在强力搅拌下尾矿砂颗粒表面没有被生成的无定形二氧化硅覆盖,而是形成了凹坑和裂隙,颗粒边缘因为硫酸的溶解而形成不规则的凹坑。

实验中发现,尾矿砂在硫酸中表现出较大的溶解潜力,有的矿物很容易被硫酸溶解,如橄榄石,而有的矿物却比较难溶解,如透闪石、斜长石。这与矿物在天然条件下的风化有相似之处,橄榄石是最容易被风化的矿物,而岩浆晚期形成的斜长石很难发生风化作用。由此可见尾矿砂溶解特点与其矿物性质有密切关系。

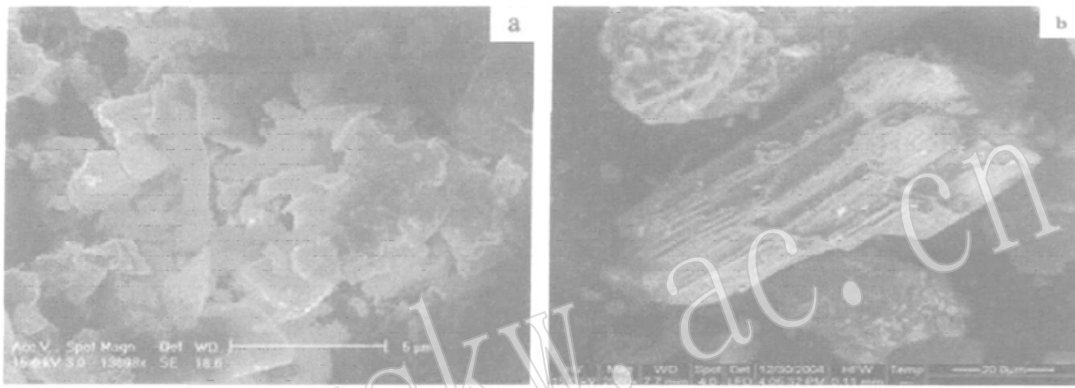


图5 部分溶解的尾矿砂颗粒有侵蚀坑和裂隙

Fig. 5 Partly dissolved tailing grains, showing etch pits and dissolution cracks

a—XL30 SFEG 高分辨扫描电镜,北京大学信息学院,2004; b—Quanta 200FEG 场发射环境扫描电镜,北京大学电镜中心,2004

从矿物结构的角度来讲,由于 $\text{SiO}_4^{4-}$ 四面体不是通过 $\text{Si-O-Si}$ 强键互联的,所以橄榄石是一种风化得最快的硅酸盐矿物。在酸中溶解时, $\text{Mg}^{2+}$ 被 $\text{H}^+$ 置换,同时在溶液中产生 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 单体和 $\text{Mg}^{2+}$ 。蛇纹石是混层的含水硅酸盐,结构单元层是由一层硅氧四面体片通过离子键与氢氧镁石层 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 连接在一起,很容易在高温下被酸分离而得到 $\text{MgO}$ 和 $\text{SiO}_2$ (Velinskii, 2002)。辉石结构中的离子键较容易在高温酸浸下断裂,致使晶体结构破坏。透闪石很难溶解是因为结构中硅氧链的坚固性和链间的强结合力。

前人研究(Bain, 1977; Proust 等, 1986; Camicelli 等, 1997)表明,绿泥石在表生化学风化过程中会释放出大量的铁离子和镁离子。然而,实验中发现绿泥石要在300℃的马弗炉中预先焙烧4 h,并反应10 h以上才能完全溶解。这是因为绿泥石的结构是由一个氢氧镁石层连结上下两个TOT结构单元层,氢氧镁石层通过OH与上下两个活性氧连结,连结力较强,不易分解。焙烧使绿泥石失去层间水,结构破坏而溶解。Brandt等(2003)研究了绿泥石在低pH值条件下的酸浸反应,证实晶格缺陷控制了绿泥石微形貌晶胞表面的溶解。

#### 4 结论

(1) 尾矿砂溶解程度随硫酸浓度的增大而增加,在大于3

mol/L时反应可以生成无定形二氧化硅;在反应温度高于40℃时,尾矿砂能够较快溶解;尾矿砂中橄榄石、蛇纹石较容易被硫酸溶解,透闪石、斜长石比较难溶解,尾矿砂在300℃的马弗炉焙烧4 h能促进绿泥石的溶解。

(2) 300℃的马弗炉预先加热4 h的尾矿砂在浓硫酸度7 mol/L,温度保持90℃以上并在液固比6.0下强力搅拌,反应时间10 h仅有透闪石和斜长石没有完全溶解。

(3) 实验结果说明,利用矿山酸性废水溶解尾矿砂并制备出具有高附加值的二氧化硅,实现矿山以废治废、废物资源化利用是切实可行的。

#### References

- Bain D C. 1977. The weathering of chlorite minerals in some Scottish soils[J]. *J. Soil Sci.* 28: 144~164.
- Brandt F, Bosbach D, *et al.* 2003. Chlorite dissolution in the acid pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1451~1461.
- Camicelli S, Mirabella A and Ceochini G, *et al.* 1997. Weathering of chlorite to a low-charge expendable mineral in a Spodosol on the Apennine mountains[J]. *Clays and Clay Minerals*, 45: 28~41.
- Haruhiko S, Mitsuyuki S and Araushi T. 1997. Surface characterization

- of acid-leached olivines by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 129: 209~ 216.
- Jonckbloedt R C L. 1998. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures—implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 62: 337~ 346.
- Lieftink D J and Geus J W. 1998. The preparation of silica from the olivine process and its possible use as a catalyst support [J]. *Journal of Geochemical Exploration*. 62: 347~ 350.
- Lü Xianjun and Tang Jianying. 1997. Extracting magnesium oxide and white carbon from taxoite [J]. *Chemical Mine Technology*. 26(1): 40~ 42 (in Chinese).
- Makarov V N, Manakova N K, Vasil'eva T N, *et al.* 2003. Optimization of Olivine Processing To Obtain Magnesium Meliorant [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76: 171~ 174. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 76: 181~ 184.
- Mayumiko B, Akira A, *et al.* 2001. Acid dissolution of olivines, feldspars and Dunite [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 13: 757~ 762.
- Proust D, Eymerv J and Beaufort D. 1986. Supergene vermiculitization of a magnesian chlorite: iron and magnesium removal processes [J]. *Clays and Clay Minerals*. 34: 572~ 580.
- Schuilng R D, van Herk J and Pietersen H S. 1986. A potential process from the neutralization of industrial waste acids by reaction with olivine [J]. *Geol. Mijibouw*, 65: 243~ 246.
- Velinskii V V and Gusev G M. 2002. Production of extra pure silica from serpentinites [J]. *Journal of Mining Science*, 38: 402~ 404.
- Wen Deqing, Wang Zhenhui and Wang Yushan. 2001. Substance component and exploiting studies of dressing tailings in the Jinchuan nickel ore deposit [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(3): 198~ 202.
- Yang Baojun, Yu Shaoming, Hou Li and Shan Chengxiang. 2001. Effects of sulfuric acid concentration on the leaching rate of MgO from serpentine [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 18(3): 196~ 199 (in Chinese).
- Yang Baojun, Yu Shaoming and Shan Chengxiang. 2002. Optimum technological conditions of serpentine leaching in sulfuric acid [J]. *Journal of HeFei University of Technology (Acta Scientiarum Naturalium)*, 25(4): 501~ 504 (in Chinese).

### 附中文参考文献

- 吕宪俊, 唐建英. 1997. 利用蛇纹石制取氧化镁和白炭黑 [J]. *化工矿山技术*, 26(1): 40~ 42.
- 温德清, 王正辉, 王玉山. 2001. 金川镍矿浮选尾砂的物质组成及开发应用研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 20(3): 198~ 202.
- 杨保俊, 于少明, 侯莉, 单承湘. 2001. 硫酸浓度对蛇纹石中氧化镁浸出反应速率的影响 [J]. *应用化学*, 18(3): 196~ 199.
- 杨保俊, 于少明, 单承湘. 2002. 蛇纹石硫酸浸出过程工艺条件的优化研究 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 25(4): 501~ 504.