

# 铜镍尾矿砂微波加热硫酸溶解实验研究

王武名, 鲁安怀, 王长秋

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 通过尾矿砂微波加热硫酸溶解新方法的实验, 研究了硫酸浓度、液固比及反应时间等因素对尾矿砂酸蚀率的影响。结果显示, 在无需搅拌的情况下, 微波加热实验的最佳条件酸浓度 5 mol/L, 液固比 5.0 mL/g 都较传统水热法有优势, 在反应时间上, 微波加热 15 min 就能达到传统水热法 2~3 h 的效果。在酸蚀率相同的情况下, 微波加热所用时间仅为传统水热法的 1/6, 而所用的酸浓度、液固比都较传统水热法小很多。先对尾矿砂直接微波辐照一段时间, 然后再加入硫酸进行微波辐照加热溶解, 能够促进尾矿砂的溶解, 提高尾矿砂的酸蚀率。微波加热条件下, 尾矿砂在硫酸浓度 8 mol/L, 液固比 5.0 mL/g 条件下无需搅拌, 反应 1 h 后, 除透闪石没有完全溶解外, 绝大部分的矿物被溶解。与传统加热方式相比, 微波加热可显著提高尾矿砂酸溶解速率。

**关键词:** 铜镍尾矿, 微波加热, 酸溶解, 金川

中图分类号: P579, X753

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0563-06

## Dissolution of copper and nickel mine tailings in sulfuric acid heated with microwave

WANG Wu-ming, LU An-huai and WANG Chang-qiu

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The sulfuric acid leaching process of tailings by using microwave was studied in this paper. The effects of sulfuric acid concentration, liquid to solid ratio and reaction time on the leaching ratio were also investigated. Without agitation, the optimum microwave heating conditions of sulfuric acid concentration 5.0 mol/L and liquid/solid ratio 5.0 mL/g are superior to those of water bathing heating. In addition, microwave heating for 15 min can yield the same effect as that of water bathing heating for 2~3 h. In addition, microwave heating for 1/6 reaction time of water bathing time can produce the same acid-leaching rate, with much lower sulfuric acid and liquid to solid ratio. The microwave heating of tailings for some time followed by addition of sulfuric acid for leaching can be helpful to the dissolution of tailings and enhance the acid-leaching rate. Under the conditions of microwave heating of 1 h, sulfuric acid concentration 8.0 mol/L and liquid/solid ratio 5.0 mL/g, most of the minerals in tailings can be dissolved except tremolite. The results indicate that, compared with the traditional heating methods, microwave heating could greatly improve the acid-leaching rate of tailings.

**Key words:** copper-nickel mine tailings; microwave heating; acid-leaching; Jinchuan

尾矿砂的酸溶解过程涉及到液固的多相复杂反应, 通常是一个较慢的反应过程, 因此, 改善酸溶解过程或探索新的酸溶解方法的关键均在于如何加速酸溶解反应( Fouda, 1996; Zhang, 1997)。提高化学反应速度的最常用方法是加热。微波加热技术是近年来发展起来的一种冶金新技术, 它不同于普通的传导和对流加热方式, 其特点是在微波场中整个介质

同时被加热, 并且加热速率快( Haque, 1999; 金钦汉, 1999; Al-Harashsheh *et al.*, 2005)。微波加热技术应用到矿物工程中, 不仅可以有效提高反应速度, 而且具有节能、环保等诸多优点, 作为 21 世纪节能降耗的手段之一而受到广泛重视( 谷晋川等, 2002; 李钊等, 2007), 并且在湿法冶金、矿物酸浸工艺中受到研究者的青睐( Liu Chunpeng *et al.*, 1990; Rowson

and Rice, 1990; Peng and Liu, 1992a, 1992b; Weian, 1997; 华一新等, 2000; 林祚彦等, 2003; 万勇等, 2004; Al-Harashsheh *et al.*, 2006; Jones *et al.*, 2007)。

微波的“热效应”和“非热效应”可以加快尾矿砂在固液浸取时的反应速度,微波技术有利于尾矿砂中 Fe、Mg 的溶出。利用微波炉进行酸溶实验,即在恒定微波功率下,反应体系吸收微波能后,既有微波的“热效应”,同时又有反应过程自发放出的反应热,导致体系的温度始终处于升高趋势,这是一种非稳态作用下的溶解情况。

前期的研究(王武名等, 2005)表明尾矿砂在硫酸中具有较好的溶解性,溶解反应得到无定形二氧化硅,并有 Fe、Mg 的溶出。但是传统水热法反应缓慢,时间较长。本文尝试将微波辐射加热技术应用于尾矿砂的酸溶实验中,通过实验提出了微波辐照尾矿砂硫酸溶解新方法,探索了硫酸浓度、液固比及加热时间等因素对尾矿砂酸溶性的影响。结果表明,与传统加热方式相比,微波辐照加热可显著提高尾矿砂酸溶速率,取得了较好效果。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验用尾矿砂为取自金川集团公司的铜镍尾矿砂,矿物组成及其含量( $w_B/\%$ )为:透辉石 31%,绿泥石 21%,蛇纹石 18%,橄榄石 15%,伊利石 9%,透闪石 5%,滑石 1%(王武名等, 2005),其主要化学成分见表 1。表 1 显示金川铜镍尾矿砂的主要化学成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ ,三者的总量近 80%。

表 1 尾矿砂主要化学组成  $w_B/\%$

Table 1 Main chemical compositions of tailings

成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
含量	35.36	3.23	14.08	30.37	2.71	0.501	0.261	0.241
测试单位	北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室。							

### 1.2 实验仪器

微波加热所用的频率一般被限定为 915 MHz 和 2 450 MHz,微波装置的输出功率一般为 500~5 000 W,单模腔体的微波能量比较集中,输出功率在 1 000 W 左右(李建保等, 1996)。本实验采用的微波加热器为美的 KD21B-A2 型家用微波炉,额定电压 220 V,功率 50 Hz,额定输入功率 1 200 W,额定输出功率 800 W,微波工作频率 2 450 Hz,生产厂家为广东省顺德美的微波炉制造有限公司。

化学成分测试仪器为美国 Thermo electron corporation 生产扫描型波长色散 X 射线荧光光谱仪,仪器型号 ARL ADVANT XP+,测试参数:高频 X 射线发生器及 75  $\mu\text{m}$  超薄端窗 X 光管,最大激发功率 4 200 W,最大激发电压 70 kV,最大激发电流 140 mA。

X 射线粉末衍射仪器为日本理学高功率旋转阳极 X 射

线衍射仪,型号 RIGAKU-RA,测试条件为  $\text{CuK}\alpha$ ,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  $\text{DS}=1^\circ$ ,散射狭缝  $\text{SS}=1^\circ$ ,接收狭缝  $\text{RS}=0.30 \text{ mm}$ 。

### 1.3 实验方法

在烧杯中加入一定量尾矿砂,用少量去离子水润湿,然后加入一定浓度的硫酸溶液,将烧杯放入微波炉腔。由于微波炉的封闭性没有安装搅拌装置,按设计的试验方案,在微波作用下将物料非稳态处理一定时间后过滤,将滤渣洗至近中性,烘干,称重计算酸蚀率,并将反应残余物做 X 射线粉晶衍射检测。尾矿砂在硫酸中的溶解情况以酸蚀率为定量表征,其计算公式为:酸蚀率=(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  $\times 100\%$ 。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 硫酸浓度对酸蚀率的影响

硫酸浓度与酸蚀率的关系见图 1。图 1 显示微波加热下,硫酸浓度为 1 mol/L 时酸蚀率达到 35%,随着硫酸浓度的增大,酸蚀率逐渐升高,硫酸浓度 3 mol/L 时,酸蚀率就达到 57.5%,而硫酸浓度 8 mol/L 时,酸蚀率更是提高到了 69%。这是由于硫酸浓度增加,溶液的电导率增加,增加了溶液分子之间的碰撞和接触机会的缘故。但是,硫酸浓度过高对后续处理不利,因此,浓度以 5 mol/L(约为 40%)为宜。谷晋川等(2005)在用微波辐照硫酸提纯硅藻土时得出硫酸浓度大于 40%时 Fe 的浸出趋势变缓。万勇等(2004)在利用微波辐照浸出蛇纹石的实验中得出的最佳硫酸浓度为 50%。

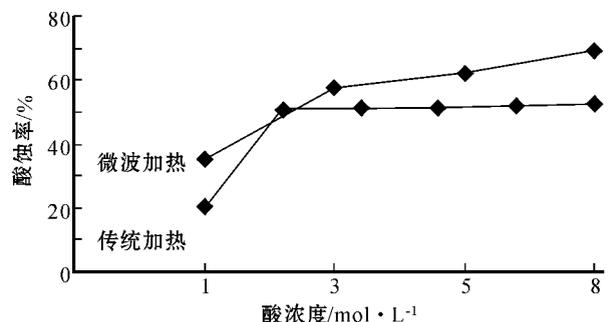


图 1 酸蚀率与硫酸浓度的关系

Fig. 1 Effect of sulfuric acid concentration on leaching rate of tailings

对比传统水热法的结果(王武名, 2005)可知,同样浓度下的硫酸,微波加热的酸蚀率要远大于传统水热法(图 1)。在传统水热法加热下,硫酸浓度 1 mol/L 的条件下酸蚀率为 20.6%,当硫酸浓度增加到 8 mol/L 时,酸蚀率增大到 52%,分别低于微波加热情况下的条件下酸蚀率 35%和 69%。

### 2.2 液固比对酸蚀率的影响

液固比与酸蚀率的关系见图 2。图 2 显示微波加热下,液

固比小于 5.0 mL/g 时,酸蚀率随着液固比的增加而增大,这是因为液固比增加,反应的液相体积加大,溶液中  $H^+$  量增加,加快了浸出反应速度,液固比为 5.0 mL/g 时,酸蚀率达到最大;液固比为 6.0 mL/g 时,酸蚀率不再升高。另外,液固比的增大对后续处理不利,因此,实验中取 5.0 mL/g 的液固比为最佳。万勇等(2004)认为膨润土的微波酸浸实验中液固比 4.0 mL/g 较为适宜,比本实验的 5.0 mL/g 略小。然而,谷晋川等(2005)认为液固比对硅藻土微波辐照浸出的影响较小。

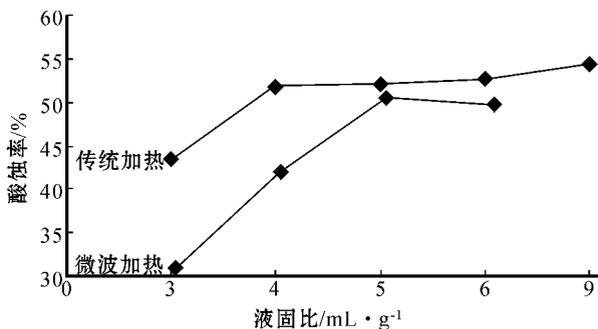


图2 酸蚀率与液固比的关系

Fig. 2 Effect of different liquid/solid ratios on leaching rate of tailings

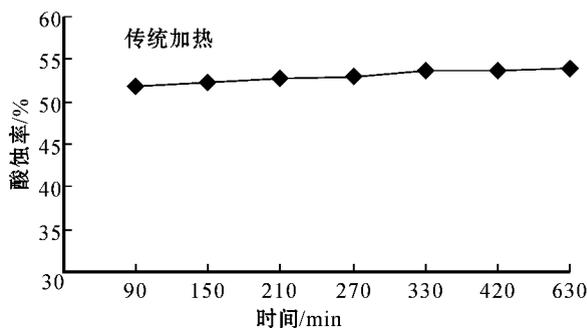
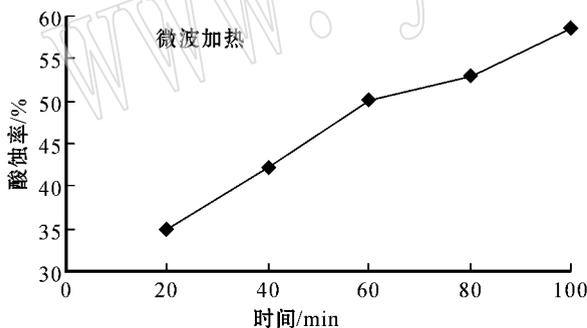


图3 酸蚀率与反应时间的关系

Fig. 3 Effect of reaction time on leaching rate of tailings

#### 2.4 微波预处理对酸蚀率的影响

微波预处理是在向反应容器中加入硫酸前,先将尾矿砂在微波炉中辐照一段时间。尾矿砂预处理与酸蚀率的关系见图4。由图4可知,预处理后的酸蚀率明显升高,而且预处理20 min的效果优于预处理10 min。

传统水热法中,尾矿砂在300℃的马弗炉中预热4 h后再进行酸溶解反应有助于酸蚀率的提高(王武名等,2005)。图4表明,在微波加热中对尾矿砂进行微波预处理10~20 min,同样能起到提高酸蚀率的作用。究其原因,是因为微波辐射能改变矿物表面结构及电荷性质,使矿物颗粒表面产生空穴、缺陷(王怀法等,2000)。缺陷的形成加剧了矿物表面的不均

匀性,改变了矿物的表面能量状态,从而加速了矿物在硫酸中的溶解,提高了溶解速度和酸蚀率。

#### 2.3 反应时间对酸蚀率的影响

反应时间与酸蚀率的关系见图3。图3表明微波加热下,反应时间对酸蚀率的影响比较明显,酸蚀率随着反应时间的增加而增大。这与前人(万勇等,2004;谷晋川等,2005)的研究结果一致。而传统加热法中,反应时间对于酸蚀率的影响较小(图3)(王武名等,2005)。

微波辐射加热酸溶解反应时间短,仅20 min就可使酸蚀率达到35%,15 min就能使尾矿砂中的橄榄石完全溶解(图3),而传统水热需要至少1.5 h(王武名等,2005)。Makarov等(2003)研究得出蛭石尾矿中的橄榄石在质量分数25%的硫酸中6 h才能完全溶解,Lieftink等(1998)用3 mol/L的硫酸溶解粒径小于90 μm的橄榄石1.5 h后,pH值达到1,吕俊等(1997)认为1~1.5 h的反应时间可溶解完全蛇纹石,杨保俊等(2002)认为硫酸质量分数为45%时3 h可溶解完全蛇纹石。笔者前期的研究(王武名等,2005)需要2~3 h才能完全溶解橄榄石和蛇纹石。

匀性,改变了矿物的表面能量状态,从而加速了矿物在硫酸中的溶解,提高了溶解速度和酸蚀率。

Walkiewicz等(1988)研究证实,快速加热时矿物能吸收微波能而产生热应力,这种热应力能够使矿物颗粒沿其边缘产生裂隙。Marland等(2000)认为微波作用后,在一定的压力和脉石矿物不同膨胀力的作用下,矿物结构内的固有水分改变了界面,产生了裂纹。裂纹的产生大大加快了矿物在硫酸中的溶解,提高了酸蚀率,减少了反应时间。

#### 2.5 酸溶解渣的X射线线晶衍射分析

实验中测试了若干条件下酸溶解渣的X射线衍射图谱,结果见图5,对应的实验条件列于表2。微波加热由于瞬间达

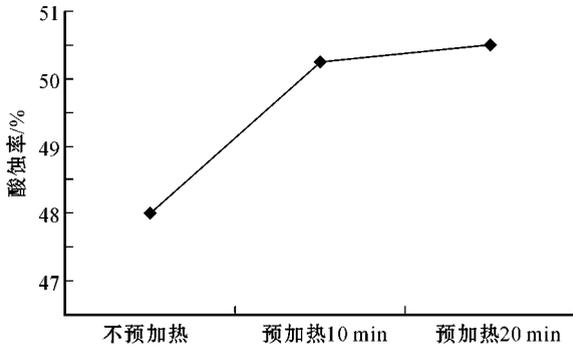


图 4 微波预处理与酸蚀率的关系

Fig. 4 Effect of microwave pretreatment on leaching rate of tailings

到高温,而且温度一直在上升,所以既便是在短短的 15 min 内,尾矿砂就有溶解发生,生成了无定形  $\text{SiO}_2$ ,体现在图 5 中 WB2 图谱背底高,具有弥散的  $\text{SiO}_2$  的特征峰。随着微波照射时间的增长,溶解的矿物越来越多(WB4、WB7)。对比传统水热实验(王武名等,2005)可知,没有溶解完全的矿物相似,同样是少量的绿泥石、辉石和角闪石。而在 8 mol/L 的硫酸下微波加热 1 h 的(WB8)溶解渣 XRD 结果显示,溶解的物越来越多,图谱中只有角闪石的峰尖锐,说明其他的矿物都基本溶解完全。

## 2.6 微波加热与传统水热酸溶解结果对比

前面的讨论分析表明,微波加热下的尾矿砂酸溶解实验中酸的浓度、液固比和反应时间都较传统水热法有优势。此

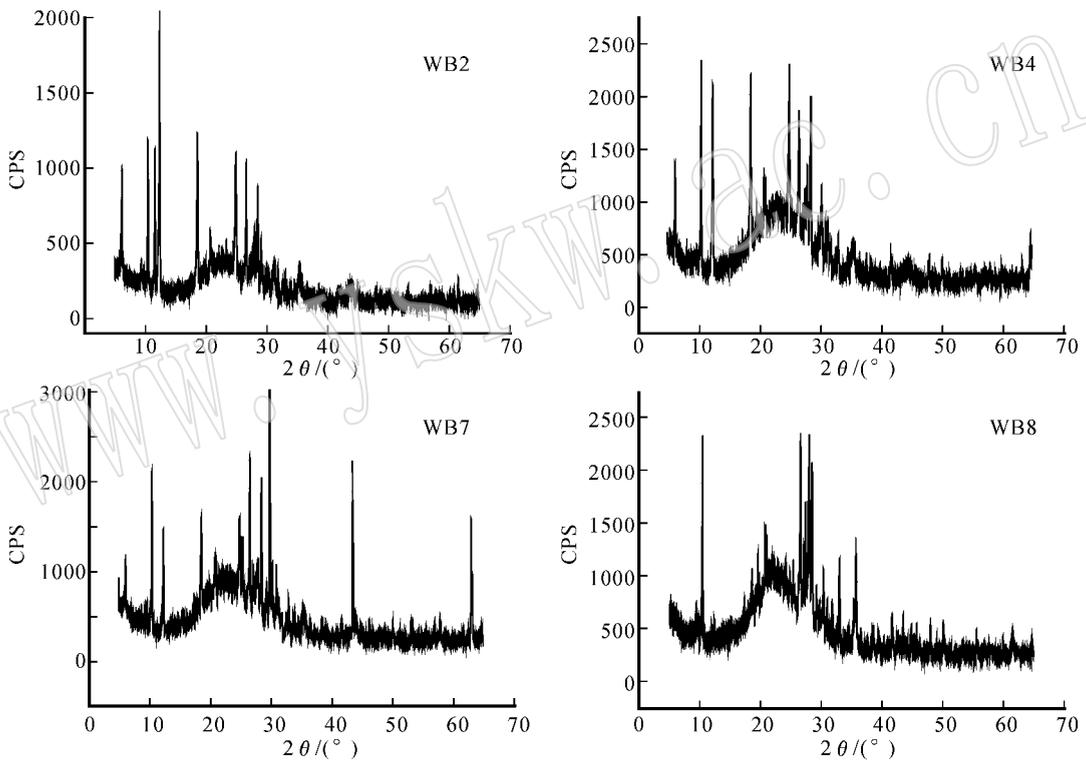


图 5 微波加热酸溶解渣的 X 射线衍射谱图

Fig. 5 XRD patterns of different acid leaching remainders under microwave heating

表 2 各酸溶样品的实验条件及尾矿砂酸蚀率

Table 2 Acid-leaching conditions and tailings leaching ratios of the samples

编号	酸浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	液固比/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	反应时间 /min	酸蚀率/%
WB2	3	3	15	31.25
WB4	3	4	45	53
WB7	5	3	60	57.5
WB8	8	3	60	69

外,微波加热无需搅拌,而传统水热硫酸溶解必须强力搅拌才能保证溶解反应的持续进行。

表 3 列出了微波加热和传统水热尾矿砂酸溶解实验结果。在酸蚀率相同的情况下,微波加热所用时间仅用传统水热的 1/6,而所用的酸浓度、液固比都较传统水热法小很多,这表明尾矿砂微波加热酸溶解速率比传统水热溶解速率要快得多。微波加热因为是在非稳态条件下进行,其反应温度是不恒定的,这与传统水热是有差别的。

表3 微波加热与传统水热酸溶解结果对比

Table 3 Comparison of the acid-leaching results of tailings using microwave radiation and traditional heating methods

	温度 /°C	液固比 /mL·g <sup>-1</sup>	酸浓度 /mol·L <sup>-1</sup>	时间 /min	搅拌	酸蚀率 /%
微波加热	不恒定	4.0	3	45	无需搅拌	53
传统水热	95~100	6.0	8	270	强力搅拌	53

### 3 结论

(1) 采用微波加热硫酸溶解,可使尾矿砂的溶解速率明显提高,较好地克服了传统加热方式所存在的不足。在酸蚀率相同的情况下,微波加热所用时间仅用传统水热法的1/6,而所用的酸浓度、液固比都较传统水热法小很多。

(2) 先对尾矿砂直接微波辐照一段时间,然后再加入硫酸进行微波辐照加热溶解,能够促进尾矿砂的溶解,提高尾矿砂的酸蚀率,这与传统水热法中尾矿砂的加热预处理有助于绿泥石溶解的结果相似。

(3) 微波加热条件下,尾矿砂在硫酸浓度8 mol/L、液固比5.0 mL·g<sup>-1</sup>下无需搅拌,反应时间1 h,除透闪石没有完全溶解外,绝大部分的矿物被溶解,说明透闪石耐酸性非常强,与传统水热法得出的结果一致。

### References

Al-Harashsheh M, Kingman S and Bradshaw S. 2006. The reality of non-thermal effects in microwave assisted leaching systems? [J]. Hydrometallurgy, 84: 1~13.

Al-Harashsheh M, Kingman S, Hankins N, et al. 2005. The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite [J]. Minerals Engineering, 18: 1 259~1 268.

Fouda M F R, Amin R E S and Mohamed M. 1996. Extraction of magnesia from Egyptian serpentine ore via reaction with different acids: I. Reaction with sulfuric acid [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 69 (7): 1 907~1 912.

Gu Jinchuan, Ao Ning, Liu Yachuan, et al. 2002. The application and development of microwave on mineral treatment [J]. Mining & Metallurgy, 11 (supplement): 139~146 (in Chinese).

Gu Jinchuan, Lü Li, Zhang Yunxiang, et al. 2005. Research on isothermal stable state acid leaching purification of diatomite ore by microwaves [J]. Metal Mine, (10): 47~50 (in Chinese).

Haque Kazi E. 1999. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review [J]. Int. J. Miner. Process, 57: 1~24.

Hua Yixin, Tan Chun'e, Xie Aijun, et al. 2000. Microwave-aided chloridizing of nickel-bearing garnierite ore with FeCl<sub>3</sub> [J]. Nonferrous Metals, 52 (1): 59~61 (in Chinese).

Jin Qinhan. 1999. Microwave Chemistry [M]. Beijing: Science Press,

282~318 (in Chinese).

Jones D A, Kingman S W, Whittles D N, et al. 2007. The influence of microwave energy delivery method on strength reduction in ore samples [J]. Chemical Engineering and Processing, 46: 291~299.

Li Fan, Zhang Mei and Wang Xidong. 2007. Applications of microwave in metallurgical processes [J]. The Chinese Journal of Processing Engineering, 7 (1): 186~193 (in Chinese).

Li Jianbao, Xie Zhipeng and Huang Yong. 1996. Microwave application on heat-treatment of ceramic materials [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 4 (1): 45~57 (in Chinese).

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.

Lin Zuoyan and Hua Yixin. 2003. Technology and mechanism study on leaching high silicon zinc oxide ore with sulfuric acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), (5): 9~12 (in Chinese).

Liu Chunpeng, X Yousheng and Hua Yixin. 1990. Application of microwave radiation to extractive metallurgy [J]. Chin. J. Met. Sci. Technol., 62: 121~124.

Lü Xianjun and Tang Jiaying. 1997. Extracting magnesium oxide and white carbon from taxoit [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.

Marland S, Han B and Merchant A. 2000. The effect of microwave irradiation on coal grindability [J]. Fuel, 79: 1 283~1 288.

Peng J and Liu C. 1992a. The kinetics of ferric chloride leaching of sphalerite in the microwave field [J]. Transc. of Nonferrous Metals Soc. of China, 2 (1): 53~57.

Peng J and Liu C. 1992b. Rate of temperature increase of PbS and PbO and their reaction kinetics [J]. J. of China Non-ferrous Metals, 2 (1): 46~49.

Rowson N A and Rice N M. 1990. Magnetic enhancement of pyrite by caustic microwave treatment [J]. Minerals Engineering, 3 (3~4): 363~368.

Walkiewicz J W, Kazonich G and McGill S L. 1988. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds [J]. Miner. Metall. Process., 5 (1): 39~42.

Wan Yong, Yu Shaoming and Lu Yaling. 2004. Study of sulfuric acid leaching of bentonite by microwave irradiation [J]. Industrial Minerals and Processing, (2): 18~20 (in Chinese).

Wang Huaifa, Cui Shufeng, Tang Weidong, et al. 2000. Radiative modification of inorganic compounds particle materials [J]. China Powder Science and Technology, 6: 235~238 (in Chinese).

Wang Wuming, Lu Anhuai, Tao Weidong, et al. 2005. Dissolution of tailings in sulphuric acid in Jinchuan Copper and Nickel Mine [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 24 (6): 633~637 (in Chinese with English abstract).

Weian D. 1997. Leaching behaviour of complex sulphide concentrate with ferric chloride by microwave irradiation [J]. Rare Metals, 16

(2):152~155.

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).

Zhang Qiwu, Kazumasa Sugiyama and Fumio Saito. 1997. Enhancement of acid extraction of magnesium and silicon from serpentine by mechanochemical treatment[J]. Hydrometallurgy, 45(3):323~331.

#### 附中文参考文献

谷晋川,敖宁,刘亚川,等. 2002. 矿物处理过程中微波技术的应用与发展方向[J]. 矿冶, 11(增刊):139~146.

谷晋川,吕莉,张允湘,等. 2005. 微波作用下的硅藻土稳态酸浸提纯研究[J]. 金属矿山, (10):47~50.

华一新,谭春娥,谢爱军,等. 2000. 微波加热低品位氧化镍矿石的 $FeCl_3$ 氯化[J]. 有色金属, 52(1):59~62.

金钦汉. 1999. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 282~318.

李钊,张梅,王习东. 2007. 微波在冶金过程中应用的现状与前景[J]. 过程工程学报, 7(1):186~193.

李建保,谢志鹏,黄勇. 1996. 微波在无机材料热处理中的应用[J]. 应用基础与工程科学学报, 4(1):45~57.

林祚彦,华一新. 2003. 高硅氧化锌矿硫酸浸出的工艺及机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), (5):9~12.

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.

万勇,于少明,陆亚玲. 2004. 膨润土微波辐照酸浸的研究[J]. 化工矿物与加工, (2):18~20.

王怀法,崔淑风,唐卫东,等. 2000. 无机颗粒材料的辐射改性[J]. 中国粉体技术, 6:235~238.

王武名,鲁安怀,陶维东,等. 2005. 金川铜镍矿床尾矿硫酸溶性实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6):633~637.

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.

#### ·更正·

应作者要求,本刊2007年第4期刘云、董元华、马毅杰的《坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素》中第352页1.1和1.1.1标题中的“矿物组分”改为“矿物化学组成”,特此更正,并向读者致歉。

《岩石矿物学杂志》编辑部