

• 综合利用 •

# 用浸出工艺回收酸性矿山废水沉淀渣中金属元素

王晓亮<sup>1 2 3</sup> 麦戈<sup>1 2 3</sup> 陈涛<sup>1 2</sup> 晏波<sup>1 2</sup> 肖贤明<sup>1 2</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广东 广州 510640; 2. 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘 要** 酸性矿山废水沉淀渣的处置一直是废水处理工程面临的难题。以广东省大宝山矿槽对坑尾矿库外排废水处理厂产生的沉淀渣为例,开展沉淀渣中有价金属元素酸浸与回收试验。沉淀渣铁、锰、铜、锌、镍、铅品位分别为40 919.6, 14 320.6, 681.4, 7 557.4, 149.3, 360.9 g/t, 杂质成分主要为石英、方解石。在硫酸浓度为20%、固液比为0.33 g/mL、浸出时间为8 h、浸出温度为30 ℃条件下,铜、锌、镍、铅、锰和铁的浸出率分别为99.49%、21.41%、51.21%、4.45%、55.86%、34.25%。采用硫酸浸出工艺回收沉淀渣中有价金属元素在技术经济上可行,同时可缓解废水处理厂的环保压力。

**关键词** 酸性矿山废水 沉淀渣 有价金属 酸浸

中图分类号 TD926.4 文献标志码 A 文章编号 1001-1250(2016)-10-177-04

## Recovery of Valuable Metal Elements from Acid Mine Drainage Sludge

Wang Xiaoliang<sup>1 2 3</sup> Mai Ge<sup>1 2 3</sup> Chen Tao<sup>1 2</sup> Yan Bo<sup>1 2</sup> Xiao Xianming<sup>1 2</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The disposition of Acid Mine Drainage (AMD) sludge has become a serious problem in wastewater treatment industry for a long period. An AMD sludge sample was taken from the wastewater treatment plant of the Duikeng tailings reservoir, Dabaoshan Mine, Guangdong Province, and an experiment was conducted to recover valuable metals from the sludge by sulfuric acid leaching method. There is 40 919.6 g/t Fe, 14 320.6 g/t Mn, 681.4 g/t Cu, 7 557.4 g/t Zn, 149.3 g/t Ni, 360.9 g/t Pb, the impurity components are mainly quartz, calcite. In sulfuric acid concentration is 20%, solid-liquid ratio is 0.33 g/mL, the leaching time of 8 h, leaching temperature 30 ℃, the copper, zinc, nickel, lead, manganese and iron leaching rate were 99.49%, 21.41%, 51.21%, 4.45%, 55.86% and 34.25%. Using sulfuric acid leaching process recycling valuable metals element in precipitation slag economically feasible in technology, at the same time, the pressure of the wastewater treatment plant of environmental protection was alleviated.

**Keywords** Acid mine drainage, Sludge, Valuable metal, Acid leaching

目前酸性矿山废水一般采用沉淀工艺处理<sup>[1-5]</sup>, 其面临最大挑战是沉淀渣的处置。通常沉淀渣经过简单脱水后返回尾矿库堆存<sup>[6-9]</sup>, 由于酸性矿山废水pH值低,一般在2~4<sup>[10]</sup>,沉淀渣中富集的金属元素会在尾矿库中被再次溶解与析出<sup>[9]</sup>,导致酸性矿山废水中金属离子浓度不断增加,增大其后续处理设施的负载与处理成本,最终有可能导致废水难以达标排放或者产生新的环境污染问题。

酸性矿山废水中含有大量金属元素<sup>[9-11]</sup>,这些金属在酸性矿山废水化学沉淀处理过程中富集于沉淀

渣中,沉淀渣的高效利用与环保处置是矿山环境治理的难点之一。采用浸出一沉淀或浸出一萃取湿法冶炼技术,可从矿山酸性废水沉淀渣中回收有价金属元素<sup>[12-15]</sup>,其中浸出是第一步,也是技术关键<sup>[16-18]</sup>。本研究对广东大宝山矿槽对坑尾矿库外排废水处理厂的沉淀渣进行硫酸浸出试验,探讨回收沉淀渣中有价金属元素的技术可行性。

### 1 试样性质

大宝山矿槽对坑尾矿库外排废水建设处理规模为2万m<sup>3</sup>/d。该外排废水为典型的酸性废水,pH值

收稿日期 2016-07-12

基金项目 广东省科技计划项目(编号:2014B090901040,2014B030301060) 广东省省级环保专项资金项目(编号:粤财工2014-176)。

作者简介 王晓亮(1973—),男,博士研究生。通讯作者 肖贤明(1962—),男,研究员,博士。

在 3.2 左右,且含有大量金属元素。废水处理流程采用石灰 + 重金属离子捕获剂 + 混凝剂/絮凝剂的组合沉淀工艺。经过处理后的废水,可达到《GB 25467—2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准》的要求,其沉淀渣脱水后再返回尾矿库,本研究所用试样即为该部分返回尾矿库的沉淀渣。对试样进行化学成分分析和 XRD 分析,结果分别见表 1 和图 1。

表 1 试样化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition analysis results of the sample g/t

元素	V	Cr	Co	Ni	Ga	Ge	As	Sr
含量	34.5	30.6	160.9	149.3	23.7	14.0	45.9	52.1
元素	Y	Nb	Cd	Rb	W	Pb	Cu	Zn
含量	762.7	0.0	75.0	10.8	6.5	360.9	4 681.4	7 557.4
元素	Gd	Zr	Mn	Sb	La	Pr	Nd	Fe
含量	11.4	1 340.0	14 320.6	2.3	83.4	30.1	92.7	40 919.6

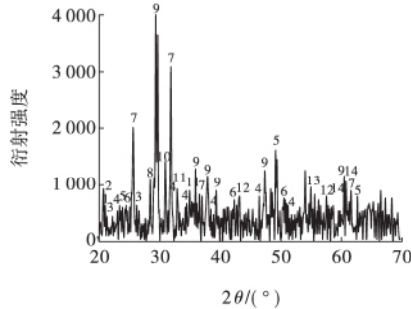


图 1 试样 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD spectrum of the sample

- 1—石英; 2—菱沸石; 3—针铁矿; 4—Zn(OH)<sub>2</sub>; 5—赤铁矿;
- 6—Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; 7—CaO; 8—方晶石; 9—方解石; 10—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;
- 11—霏石; 12—CuCO<sub>3</sub>; 13—Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14—FeO

由表 1 和图 1 可知:试样含有多种金属元素,铁、锰、铜、锌、镍、铅含量分别达 40 919.6 g/t, 14 320.6 g/t, 4 681.4 g/t, 7 557.4 g/t, 149.3 g/t, 360.9 g/t; 杂质成分主要为 SiO<sub>2</sub>、石英、方晶石,金属元素多以水合氧化物形式存在;沉淀渣中方解石 XRD 衍射峰强度高,主要为废水沉淀过程加入的石灰发生化学反应产生。

对试样进行粒度分析,结果见图 2。

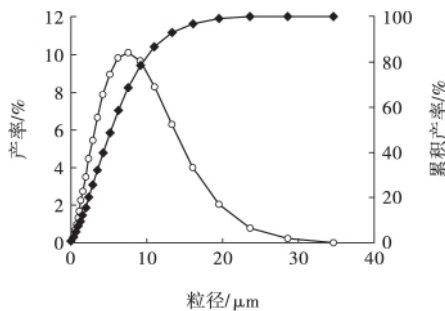


图 2 试样粒度分析结果

Fig. 2 Particle size distribution of the AMD sludge sample

○—产率; ◆—累积产率

图 2 表明,试样颗粒粒度主要分布在 1~13 μm,  $d_{50} = 5.24 \mu\text{m}$ 。因此,试样适合采用酸浸工艺提取有价金属元素。

## 2 试验方法

以分析纯浓度为 98% 的浓硫酸配置不同浓度硫酸浸出剂。准确称取一定量试样于三角瓶中,按一定固液比添加硫酸溶液后置于 HJ-6D 恒温水浴磁力搅拌器中,调节至设定温度进行浸出反应,浸出反应结束后以 L2540B 台式低速离心机对浸液进行离心分离,计算浸出率。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 液酸浓度对金属浸出率的影响

在浸出温度为 50 °C,浸出时间为 8 h,固液比为 0.2 g/mL,硫酸浓度分别为 4.8%、9.1%、14.3%、16.7%、20%、33.3% 和 98% 条件下,考察硫酸浓度对金属浸出率的影响,结果如图 3 所示。

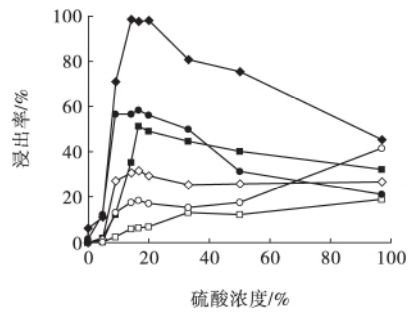


图 3 硫酸浓度对金属浸出率的影响

Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on leaching rate of some metals from the AMD sludge sample

◆—Cu; □—Pb; ◇—Zn; ●—Mn; ○—Fe; ■—Ni

图 3 表明:随着硫酸浓度的提高,铜、锰、镍和锌浸出率均先提高后降低;当硫酸浓度为 20% 时,铜、锰、镍和锌的浸出率均较高;由于硫酸铅本身为难溶物,铅的浸出率较低;铁的浸出率也较低,硫酸浓度小于 50% 时,铁的浸出率小于 20%,当硫酸浓度为 98% 时,铁的浸出率也仅为 41%。综合考虑,确定硫酸浓度为 20%。

### 3.2 浸出温度对金属浸出率的影响

在硫酸浓度为 20%,浸出时间为 8 h,固液比为 0.2 g/mL,浸出液温度分别为 30、40、50、60 和 80 °C 条件下,考察浸出温度对金属浸出率的影响,结果如图 4 所示。

图 4 表明,浸出温度对各金属浸出率影响很小。因此,选择浸出温度为室温(30 °C)。

### 3.3 浸出时间对金属浸出率的影响

在室温,硫酸浓度为 20%,固液比为 0.2 g/mL,浸出时间分别为 2、4、8、15、24 h 条件下,考察浸出时间对金属浸出率的影响,结果如图 5 所示。

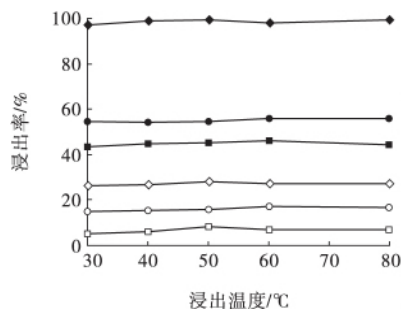


图 4 浸出温度对重金属浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on leaching rate of some metals from the AMD sludge sample

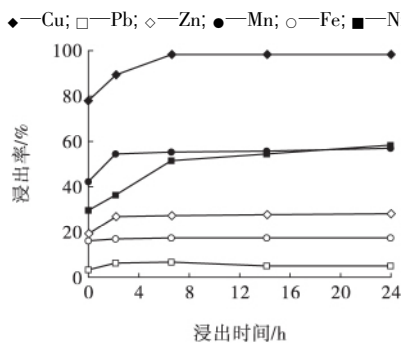


图 5 浸出时间对金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching duration on leaching rate of some metals from the AMD sludge sample

图 5 表明: 随着浸出时间的延长, 各金属浸出率均先逐渐提高后趋于稳定。综合考虑, 确定浸出时间为 8 h。

### 3.4 固液比对金属浸出率的影响

在硫酸浓度为 20%, 浸出温度为 30 °C, 浸出时间为 8 h, 固液比分别为 0.11、0.20、0.33、0.50、0.67、1 g/mL 条件下, 考察固液比对金属浸出率的影响, 结果如图 6 所示。

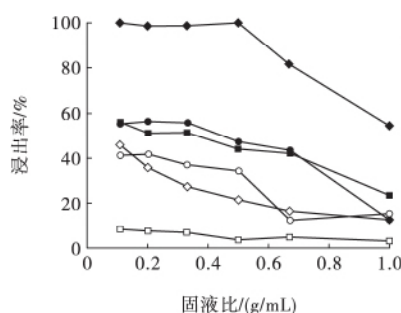


图 6 固液比对金属浸出率的影响

Fig. 6 Effect of solid to liquid ratio on leaching rate of some metals from the AMD sludge sample

图 6 表明: 随着固液比的提高, 铜、镍、锰、锌、铁浸出率均逐渐降低; 铅浸出率随固液比变化不明显。

提高固液比意味着硫酸用量降低, 浸出成本降低, 金属元素浸出率也降低。因此, 确定固液比为 0.33 g/mL, 此时获得的铜、锌、镍、铅、锰和铁的浸出率分别为 99.49%、21.41%、51.21%、4.45%、55.86%、34.25%。

## 4 结论

(1) 大宝山矿槽对坑尾矿库酸性矿山废水处理厂产生的沉淀渣铁、锰、铜、锌、镍、铅品位分别为 40 919.6 g/t, 14 320.6 g/t, 4 681.4 g/t, 7 557.4 g/t, 149.3 g/t, 360.9 g/t, 杂质成分主要为石英、方解石。

(2) 在硫酸浓度为 20%、固液比为 0.33 g/mL、浸出时间为 8 h、浸出温度为 30 °C 条件下, 铜、锌、镍、铅、锰和铁的浸出率分别为 99.49%、21.41%、51.21%、4.45%、55.86%、34.25%。

## 参 考 文 献

- [1] Matlock M M, Howerton B S, Atwood D A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage [J]. Water Research, 2002, 36 (19): 4757-4764.
- [2] 李学金, 钱显文, 郑乐平, 等. 某铁矿尾矿库酸性废水处理试验研究 [J]. 金属矿山, 2006(9): 73-77.  
Li Xuejin, Qian Xianwen, Zheng Leping, et al. Treatment of acid mine drainage from an iron ore tailing [J]. Metal Mine, 2006(9): 73-77.
- [3] 严群, 黄俊文, 唐美香, 等. 矿山废水的危害及治理技术研究进展 [J]. 金属矿山, 2010(8): 183-186.  
Yan Qun, Huang Junwen, Tang Meixiang, et al. Progress of damage and control technique of mining waste water [J]. Metal Mine, 2010(8): 183-186.
- [4] 左莉娜, 贺前锋. 酸性矿山废水的治理技术现状及进展 [J]. 环境工程, 2013, 31(5): 35-38.  
Zuo Lina, He Qianfeng. Status and progress of treatment technology of acid mine drainage [J]. Environmental Engineering, 2013, 31(5): 35-38.
- [5] 田丰, 夏文喜, 李飞飞, 等. 镍矿山废水治理技术研究进展 [J]. 中国矿业, 2014, 23(增2): 85-88.  
Tian Feng, Xia Wenxi, Li Feifei, et al. Advances in treatment technology of nickel mine wastewater [J]. China Mining Magazine, 2014, 23(S2): 85-88.
- [6] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展 [J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 9-13.  
Guo Yanni, Fang Zengkun, Hu Jiehua, et al. Progress of heavy metal-containing wastewater treatment by chemical precipitation [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(12): 9-13.
- [7] Cui M C, Jang M, Cho S H, et al. A continuous pilot-scale system using coal-mine drainage sludge to treat acid mine drainage contaminated with high concentrations of Pb, Zn, and other heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215/216: 122-128.
- [8] 万金保, 刘秀梅, 王榕. DTCR-2 处理低浓度矿山废水 [J]. 南昌大学学报: 工科版, 2013, 35(3): 236-240.

- Wan Jinbao ,Liu Xiumei ,Wang Rong. Treatment of low-concentration mine wastewater by DTCC-2 [J]. Journal of Nanchang University: Engineering Edition 2013 35(3) : 236-240.
- [9] Chen Tao ,Yan Bo ,Lei Chang ,et al. Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage [J]. Hydrometallurgy 2014 , 147/148: 112-119.
- [10] 张武刚 ,王兆慧 ,王焕丽 ,等. Fenton 氧化/高浓度泥浆法处理矿山废水 [J]. 环境工程学报 2012 6(4) : 1117-1120.  
Zhang Wugang ,Wang Zhaohui ,Wang Huanli ,et al. Treatment of mine wastewater by Fenton oxidation/ high-concentration slurry [J]. Journal of Environmental Engineering ,2012 ,6(4) : 1117-1120.
- [11] 郑雅杰 ,彭映林 ,乐红春 ,等. 酸性矿山废水中锌铁锰的分离及回收 [J]. 中南大学学报: 自然科学版 2011 42(7) : 1858-1864.  
Zheng Yajie ,Peng Yinglin ,Yue Hongchun ,et al. Separation and recovery of zinc ,iron and manganese in acid mine drainage [J]. Journal of Central South University: Natural Science Edition ,2011 42(7) : 1858-1864.
- [12] 李晓伟. 湿法冶金中锌的萃取工艺研究进展 [J]. 化学工程与装备 2012(9) : 143-148.  
Li Xiaowei. Research progress on hydrometallurgical extraction of zinc in China [J]. Chemical Engineering and Equipment ,2012 (9) : 143-148.
- [13] 邱海浪 ,余 静 ,夏 雪 ,等. 从含镍二壬基萘磺酸-煤油溶液中反萃取镍 [J]. 化工环保 2013 33(6) : 527-530.  
Qiu Hailang ,Yu Jing ,Xia Xue ,et al. Stripping of nickel from nickel-containing dinonyl naphthalene sulfonic acid-kerosene solution [J]. Chemical Industry Environmental Protection ,2013 33(6) : 527-530.
- [14] 赵金艳 ,王金生 ,郑 骥. 有色金属冶炼废渣有价金属湿法回收技术及现状 [J]. 矿产综合利用 2012(4) : 7-11.  
Zhao Jinyan ,Wang Jinsheng ,Zheng Ji. Technology and current situation of hydrometallurgical recovery valuable metal from nonferrous metallurgical waste slag [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources 2012(4) : 7-11.
- [15] Chen Tao ,Chang Lei ,Bo Yan ,et al. Metal recovery from the copper sulfide tailing with leaching and fractional precipitation technology [J]. Hydrometallurgy 2014 ,147/148: 178-182.
- [16] Gok O ,Anderson C G. Dissolution of low-grade chalcopyrite concentrate in acidified nitrite electrolyte [J]. Hydrometallurgy 2013 , 134/135: 40-48.
- [17] 徐艳娥 ,谢克强 ,邢 鹏. 湿法冶金中钴锰分离方法综评 [J]. 矿冶 2014 23(1) : 55-56.  
Xu Yan'e ,Xie Keqiang ,Xing Peng. Co/Mn separation in hydrometallurgical process: an overview [J]. Mining and Metallurgy ,2014 , 23(1) : 55-56.
- [18] 于 聪 ,董 霏 ,王慧慧 ,等. 炼锡废渣中锡的湿法富集工艺研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分 2015(7) : 17-20.  
Yu Cong ,Tong Fei ,Wang Huihui ,et al. Study on tin enrichment by wet process from tin-smelting waste slag [J]. Non-Ferrous Metal: Extractive Metallurgy 2015(7) : 17-20.
- [19] 赵剑波 ,王成彦 ,尹 飞 ,等. 铜溶液萃取分离及锌的回收研究 [J]. 矿冶 2014 23(5) : 35-39.  
Zhao Jianbo ,Wang Chengyan ,Yin Fei ,et al. Copper solvent extraction separation and recovery of zinc [J]. Mining and Metallurgy , 2014 23(5) : 35-39.
- [20] 王卓亚. 含重金属废水处理站污泥资源化研究 [D]. 兰州: 兰州大学 2013.  
Wang Zhuoya. Study on Resource Treatment of Sludge Containing Heavy Metals from Waste Water Plant [D]. Lanzhou: Lanzhou University 2013.
- [21] 崔小震 ,陈月华 ,任 萍 ,等. 独居石酸溶渣资源综合回收绿色循环工艺 [J]. 稀土 2015 36(3) : 61-66.  
Cui Xiaozhen ,Chen Yuehua ,Ren Ping ,et al. Resource comprehensive recycling and green cyclic process of monazite acid-soluble slag [J]. Rare Earth 2015 36(3) : 61-66.

(责任编辑 王亚琴)