

猫岭-王家崴子金矿采矿废料的酸化潜力研究

孙丽娜, 金成洙

(东北大学 资源土木工程学院, 沈阳 110006)

摘 要:为控制金矿开采废岩和选冶废料的酸化, 利用净产酸量、净产酸势实验和柱淋溶实验, 研究了猫岭-王家崴子金矿区采矿废石和尾矿的酸化情况。结果表明, 在废石和尾矿的堆放过程中会发生酸化, 且废石的产酸量远高于尾矿的产酸量, 氰化尾矿的产酸量高于浮选尾矿的产酸量。但是, 120 天的淋溶实验表明, 各种采选废物在短期内酸化现象不明显, 与本区采矿废石和尾矿低的含硫量和系统中的缓冲能力及其外部环境因素有关, 也反映了废物漫长的酸化过程。本研究结果为金矿开发废渣的环境管理和酸化控制提供了科学依据。

关 键 词:金矿尾矿和废石; 酸化; 产酸实验; 淋溶实验

中图分类号:TD982 **文献标识码:**B **文章编号:**1007-2802(2001)03-0203-05

猫岭-王家崴子金矿区位于辽东半岛北碧流河上游的卧龙泉河-矿洞沟河流域。在约 200 km 的距离内, 分布有猫岭、金厂沟、矿洞沟、王家崴子、三道沟、独甸和庙北沟等十余个金矿床(点)。金矿开发在给地方带来经济效益的同时, 也产生了大量的废石和尾矿等固体废物。据统计, 仅王家崴子、矿洞沟、独甸、金厂沟、三道沟和庙北沟等矿床(点)就有废石堆 20 多个, 尾矿坝 4 个, 占地面积约 67 690 m²。这些含有硫化物和重金属的废料, 在自然风化过程中释放出重金属和酸, 是矿区环境的主要污染源。本文从矿区的矿石类型、矿石、废石和尾矿的矿物学特性出发, 利用酸碱平衡和地球化学动力学实验, 对该区的采矿废石和尾矿的酸化问题进行预测和分析, 以便对矿业环境的治理提供科学的依据。

1 矿化类型和矿物学特征

金矿化赋存在早元古代辽河群的千枚岩、片岩和变粒岩中。地层的典型矿物组合为绢云母 + 绿泥

石 + 黑云母 + 石英, 其原岩为一套以水云母为主, 其次为高岭石和石英的陆源细屑岩-粘土建造。矿石类型主要为蚀变岩型和石英硫化物型。但不同矿床(点)的矿石矿物组合有差别: 猫岭金矿和三道河金矿区矿石矿物组合主要为毒砂、磁黄铁矿, 其次为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等多金属硫化物, 脉石矿物以绢云母、绿泥石、石英和黑云母为主; 而金厂沟金矿、王家崴子金矿、偏岭金矿和独甸金矿, 矿石矿物则以黄铁矿为主, 毒砂、磁黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿等多金属硫化物含量较少, 脉石矿物为石英、绢云母、电气石、绿泥石、长石、铁白云母和方解石等。

2 实验材料和方法

实验用的废石采自王家崴子金矿、金厂沟金矿、偏岭金矿、三道沟金矿、庙北沟金矿、独甸金矿和矿洞沟金矿区。根据每个矿区采矿废石的堆存量, 矿化类型, 蚀变类型和质地均匀情况, 按比例分别采取 5 ~ 10 个样品, 混合成一个废石样品。样品风干、磨

碎,过 1 mm 筛,一部分用于总硫的分析和原子荧光分析,一部分用于静态产酸势实验,另一部分用于地球化学动力学实验。由于该区以民采为主,各个矿点的矿石处理主要集中在卧龙泉河流域的几家小型氰化厂和浮选厂,为此实验用尾矿样品选自全金氰化尾矿和浮选尾矿两个样品。

2.1 酸碱平衡法测量净中和势

在 100 mL 烧杯中放入 1 g 样品,移入 25 mL 0.2 mol/L HCl,常温放置 24 h,然后用 0.2 mol/L NaOH 滴定过量的 HCl。则酸中和能力:

$$ANG(H_2SO_4, kg/t) = (25 - m) 0.2 \times 98 \times 10^{-6} / (2 \times w) \times 10^{-6},$$

式中: m 为 NaOH 用量, w 为样品重量;净产酸势:

$$NAPP(H_2SO_4, kg/t) = M - ANG,$$

M 为样品中总含硫量(%) $\times 98.22 \times 10 \div 32.06$ 。

2.2 净产酸量测定

在 500 mL 锥形瓶内放入 2.5 g 样品,再加入 250 mL 150 g/L H₂O₂,在通风橱内放置 24 h,测定溶液的 pH(NAGpH),再用 0.2 mol/L NaOH 滴定至 pH = 8.3,则净产酸量为:

$$NAG(H_2SO_4, kg/t) = 0.2 \times m \times 98 \times 10^3 / (2 \times w)。$$

2.3 柱淋滤实验

取一定重量的 40~200 目的废石样品和氰化尾矿样品,用 pH = 6.5 的淋滤液浸湿,移入 $\Phi = 10$ cm, $L = 700$ mm 的玻璃交换柱中。为了更接近自然状况,淋滤方式采用间歇式,淋滤速度为 4 mL/h。淋滤液用 400 mL 锥形瓶承接,除第一天,第四天各取一个淋滤样品外,以后每周取一次样。每次取出的淋出液,一部分立即用于精确测定滤液的 pH 值、Eh 值、电导率值和 SO₄²⁻,另一部分酸化用于测定滤液的 Cu、Pb、Zn、Cd、As、Hg、Cr。pH 值和 Eh 值用 P-3 型 pH/Eh 仪测定;电导率值用电导率仪测定;SO₄²⁻ 采用硫酸钡-分光光度计法用 721 分光光度计测定;Cd 用石墨炉原子吸收测定,其余用火焰原子吸收法测定。淋溶时间为 120 d。

3 结果与讨论

3.1 不同废料的酸化情况

各种样品的 NAG、ANG、NAPP、NAGpH 和总硫

含量见表 1^[1,2]。

表 1 几种矿业废料的产酸参数
Table 1 The acid-yielding parameters of mining wasters

样品	ANG	NAPP	NAG	NAGpH	总硫量/%
氰化尾矿	- 79.14	170.51	7.35	4.63	2.85
浮选尾矿	- 35.77	85.463	4.90	8.22	1.55
废石	- 63.46	133.99	35.77	2.61	2.20

从表 1 可以看出,虽然浮选尾矿,采矿废石和氰化尾矿的总含硫量较低,但 3 种废料的 ANG 值较低,净产酸势和净产酸量值均大于零,表明三种废料均处于产酸范围,与实际监测结果相符。王家崴子浮选尾矿坝侧渗液中 SO₄²⁻ 实测浓度为 340.12 mg/L,卧龙泉氰化尾矿池下游受下渗尾矿废水影响的民井水实测的 SO₄²⁻ 浓度为 240 mg/L,废石堆下渗液中 SO₄²⁻ 的实测浓度为 280.32 mg/L。从浮选尾矿 → 采矿废石 → 氰化尾矿,ANG 值从 - 35.77 → - 63.46 → - 79.14 依次降低,NAPP 值从 85.463 → 133.99 → 170.51 递增,表明其酸化潜力依次增大。NAG 和 NAGpH 值表明,浮选尾矿和氰化尾矿的 NAG 值较小,分别为 4.9 t 和 7.35 t。NAGpH 值较高,为 8.22 和 4.63,为低度产酸。采矿废石的 NAG 值为 35.77t,NAGpH 值 2.61,属于中高度产酸废料。

废石和尾矿废水的质量与废料中可酸化的物质硫的含量和废料本身中和酸的能力有关,但更大程度上取决于产酸氧化反应速度和岩石内部中和缓冲反应速度的动态平衡。在繁多而又复杂的影响因素中,岩石的矿物学特征和外部环境因素尤其重要。

在自然界中,各种各样的矿物都能中和酸性废水,包括 Ca、Mg 的碳酸岩,Ca、Mg、Al 的氢氧化物和氧化物,易风化的硅酸盐和磷酸盐矿物。其中,硅酸盐的缓冲强度和中和能力大于碳酸盐,这一点已经得到热力学的证明(R. W. Lawrence 和 R. Poulin, 1995)。但是,硅酸盐的天然稳定性使其反应速度远远小于活泼的碳酸盐的反应速度和硫化物的氧化速度,从而使碳酸盐成为天然环境中主要的缓冲成分。自然界中,方解石的风化溶解速度与采矿废料中产酸硫化物的氧化速度相近,而其他碳酸盐和硅酸盐等矿物的风化速度通常小于黄铁矿氧化速度的几个数量级。因此,短期内应以方解石缓冲中和为主^[3,4]。

浮选尾矿的相对高的中和势,低的净产酸势和低的净产酸量与其尾矿低的含硫量和较高的 CaO 残留量有关。具有中等硫含量,中等净产酸势,中等净中和势的采矿废石具有高的净产酸量和低的 NAGpH 值,而高硫含量,低净中和势和高净产酸势的氰化尾矿却具有相对低的净产酸量和中等 NAGpH 值,可能与废料中含硫化化合物的存在形式和实验方法有关。净产酸势是在测定样品总硫含量和酸中和能力的基础上推导的理论值。该方法假定样品中

的硫全部氧化成硫酸,而实际上只有硫化物中的硫和有机硫等低价硫才参加产酸反应;净产酸量是通过加过氧化氢使样品中的低价硫氧化,并与样品中的碱性物质中和反应后剩余的酸量。氰化尾矿中已存在的 Zn、Cu、Fe、Ca 的硫酸盐是使氰化尾矿的净产酸势的计算值偏高的原因;同时也反映了采矿废石是极大的潜在的环境污染源。

废石和氰化尾矿淋滤液 的物理化学参数见表 2、3 和图 1。

表 2 废石淋滤液的理化参数

Table 2 The physi-chemical parameters of leachate of discarded rocks

参数	1	5	10	16	23	30	37	44	51	58
pH	6.96	6.91	8.30	7.95	8.44	8.45	6.47	7.54	7.51	7.73
SO ₄ ²⁻	85.0	150.2	81.17	61.34	97.50	152.5	219.0	42.00	26.00	50.50
参数	65	72	79	86	93	100	107	114	125	
pH	7.68	7.70	7.63	7.71	7.66	7.73	7.45	7.60	7.59	
SO ₄ ²⁻	55.00	57.00	61.00	87.75	52.00	4.60	5.80	29.00	26.00	

表 3 氰化尾矿淋滤液的理化参数

Table 3 The physi-chemical parameters of leachate of discarded tailings

参数	1	5	10	16	23	30	37	44	51	58
pH	7.77	7.43	7.78	7.79	8.40	7.94	7.31	7.91	8.16	8.07
SO ₄ ²⁻	1.00	2.25	7.70	6.70	7.40	6.50	9.70	4.20	7.30	8.30
参数	65	72	79	86	93	100	107	114	125	
pH	7.93	7.98	7.95	7.85	7.72	7.70	7.71	7.69	7.72	
SO ₄ ²⁻	8.20	9.50	29.00	37.00	36.40	37.50	27.00	26.00	26.0	

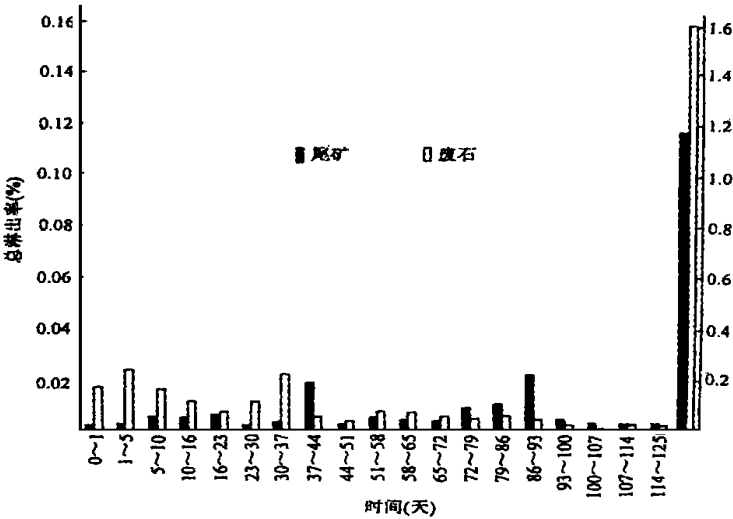


图 1 废石和尾矿中硫的淋出率(天)

Fig. 1 The leaching ratio of sulphur from discarded rocks and tailings

从表 2、表 3 和图 1 可以看出,废石渗滤液和氰化尾矿渗滤液的 pH 值基本一致,但废石渗滤液中 SO_4^{2-} 的浓度明显高于氰化尾矿渗滤液中 SO_4^{2-} 的浓度,是由于废岩样品的粒度较粗,湿度低,粒间空隙氧浓度高,有利于废石中硫化物的生物化学氧化。

开始时,废石渗滤液 pH 值略微偏低,随后就长期保持在 7~8 之间。淋滤液中 SO_4^{2-} 的浓度和淋出率也随时间的延续出现由高—低—高—低的不稳定波动的趋势,但总的趋势是趋于平衡。这种变化规律与废石中可溶性硫酸盐的存在和碳酸盐矿物缓冲作用以及 Fe、Cu、Zn、Pb、Ca 的次生硫酸盐相沉淀有关,氰化尾矿渗滤液的 pH 值基本保持在 7~8 之间, SO_4^{2-} 的淋出浓度和淋出率为由低到高再到基本平衡的状态。尾矿渗滤液的这种变化特征,说明选矿时加入的氧化钙足以中和尾矿中可溶性硫酸盐所产生的酸,生成石膏等沉淀下来,使滤液中 SO_4^{2-} 浓度开始时就很低,随着 CaO 和尾矿中碳酸盐的消耗,硫化物氧化产酸的速率与碳酸岩溶解速率之间达到了平衡,从而使 pH 值始终保持在 7~8 之间,滤液中 SO_4^{2-} 保持一定的平衡浓度。在大气条件下,废石和尾矿的酸化过程以依赖时间的风化顺序为特征 (Schopel 和 Thein, 1991)。120 d 的淋溶实验结果并没有明显的酸化现象,滤液中 SO_4^{2-} 浓度较低和废石与尾矿低的硫的淋出率 (1.556 % 和 0.100 3 %), 说明了废石和尾矿在堆放过程发生酸化的时间较长。胡宏伟等人在淋溶乐昌铅锌尾矿时指出,高硫尾矿 (总硫为 15.9~20.4 %) 在堆放过程中发生酸化的时间在 51 周以后,低硫尾矿 (有效硫为 7.2 %) 在短期内不会发生酸化,这与天然条件下岩石长的风化间隔 ($10^{-3} \sim 10^7$ a, Colman 和 Dethier, 1986) 和硫化物的氧化速率很慢有关。Nicholson (1994) 指出,25 时,黄铁矿的氧化速度是 $5.0 \pm 2.1 \times 10^{-10} \text{ mm}^2 \text{ SCE}^{-1}$, 其半衰期为 $150 \sim 300 \text{ d}^{[5-7]}$ 。

4 结 论

在对猫岭-王家崴子金矿田的采矿废石和不同

尾矿的酸化预测研究表明,废岩和尾矿均具有酸化风险,而且废石的物理特性决定了其酸化的程度明显高于尾矿。各个矿区随意堆放的采矿废石和沿河分布的多个渗漏的尾矿池成为矿山的主要污染源,因此,应重视规范和加强矿区采矿废岩和尾矿环境管理问题。

NAG 和 NAPP 综合运用于矿业废物的酸化预测,既能较好的预测酸化情况,又可分析酸化的原因。

在大气条件下,废石和尾矿的酸化过程以依赖时间的风化顺序为特征 (Schopel 和 Thein, 1991), 酸化程度取决于还原硫的含量和氧化速率,并受氧化剂的可利用性和系统缓冲能力以及外界环境因素的影响。低硫废物的酸化时间较长,一般来讲短期内不会酸化,但高硫废物的酸化时间要快于低硫废物的酸化时间。

参考文献:

- [1] Lawrence R W, Poling G W, Ritcey G M, Marchant P B. Assessment of predictive methods for the determination of AMD potential in mine tailing and waste rock [A]. 28th Annual conference of metallurgists of cim. Tailings and Effluent Management [C], 1989, 317 - 330.
- [2] 束文圣, 黄立南, 张志权, 等. 几种矿业废物的酸化潜力 [J]. 中国环境科学, 1999, 19 (5): 402 - 405.
- [3] Shaw L A, Goat J L J. Mineralogical study of base metal tailing with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters [J]. Environmental Geology, 1998, 33 (2/3): 209 - 217.
- [4] Sherlock J W, Lawrence R W, Poulin R. In the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals [J]. Environment Geology, 1995, 25: 43 - 54.
- [5] Schuring J, Kolling M, Schulz H D. The potential formation of acid mine drainage in pyrite-bearing hard-coal tailing under water-saturated condition: an experimental approach [J]. Environmental Geology, 1997, 31 (1/2): 59 - 65.
- [6] Lin Z. Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden [J]. Environmental Geology, 1997, 30 (3/4): 152 - 162.
- [7] 胡宏伟, 束文圣, 蓝崇钰, 等. 乐昌铅锌尾矿的酸化及重金属溶出的淋溶实验研究 [J]. 环境科学与技术, 1999, 3: 1 - 3.

Study on Acid-yielding Potential of the Discarded Rocks and Tailings in Maoling-Wangjiawaizi Gold Deposits

SUN Li-na , JIN Cheng-zhu

(Sources and Civil Engineering Collegy of Northeastern University , Liaoning , Shenyang 110006)

Abstract : For the purpose of controlling acidation of discard rocks and tailing of mining gold deposits ,the acid-generating characteristic of discarded rocks and tailing in Maoling-Wangjiawaizi gold deposits are studied by acid production potential test ,net acid production test and column leaching experiment . The results showed that discards rocks and tailing would produce acid during piling. The net production by discarded rocks is more than that by cyaniding tailing ,the later is more than that by mill tailing. The column leaching experiment indicated that acidation of discarded rocks and tailings was not obvious ,which is relative to low sulphur and buffer capacity of discarded rocks and tailings and external environmental factors , showing that weathering characteristics of sulphide are long drawn process. Those results provided scientific basis for environmental managements and remediation on gold-mining discarded rocks and tailings.

Key words : discarded rocks and tailings ; acidation test ; leaching experiment ; gold deposits