第 30 卷第 3 期 中国有色金属学报 2020 年 3 月
Volume 30 Number 3 The Chinese Journal of Nonferrous Metals March 2020
DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37530

氰化尾渣中金铁梯级提取及铁精粉中杂质形成机理

傅平丰[1,2]，王化军[1,2]，胡文韬[1,2]，边振忠[1]，李振宇[1]

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083；
2. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘 要：采用“磁化焙烧−硫脲浸金−磁选−碱浸除杂”的金铁梯级提取法从焙烧氰化尾渣中浸出金，并制取铁精粉，通过物相转化、焙烧过程热力学计算和颗粒群结构分析，揭示铁精粉中杂质形成机理。结果表明：氰化尾渣添加8%焦粉于 700 ℃下磁化焙烧 60 min，焙烧样以硫脲法浸金，金浸出率达 65.87%；浸金渣经磨矿磁选得到 TFe 品位为 55.01%的初级铁精粉，再于 90 ℃的 10%NaOH 溶液中碱浸 8 h，可得 TFe 品位为 62.22%、回收率为 69.80%的合格铁精粉。物相转化和热力学计算表明，磁化焙烧过程中含铁矿物与 Si、Ca、Al 及重金属等杂质反应，生成铁橄榄石、钙铝榴石和铁钙辉石等新物相，与磁铁矿紧密共生，混入铁精粉中；微细粒磁铁矿存在严重磁团聚，石英等杂质会机械夹杂在磁团聚中，降低铁精粉质量。

关键词：焙烧氰化尾渣；梯级提取；磁化焙烧；铁精粉；碱浸；物相转化；热力学计算

文章编号：1004-0609(2020)-03-0666-09 **中图分类号：**X756 **文献标志码：**A

焙烧氰化尾渣是金精矿经硫酸化焙烧−氰化提金后产生的固体废物，由其粒度细、外观呈红褐色且为粉末状，俗称“红渣”。我国已连续 10 多年是全球最大黄金生产国，每年排放的焙烧氰化尾渣已达几百万吨。因含氰化物及砷、铅等重金属，堆存氰化尾渣不仅占用大量土地，还污染地表和地下水系，给生态环境和居民健康带来严重危害[1−2]。氰化尾渣已被列为危险废物(无机氰化固体废物，代码 092−003−33)，需严格按照危险废物处置要求进行管理和处置，因此，如何有效处理氰化尾渣，已成为各黄金冶炼企业亟需解决的问题。

焙烧氰化尾渣中主要有价金属为金、银和铁，金品位多为 1~3 g/t，部分尾渣金品位可达 7 g/t 以上，TFe 品位约 30%，主要为赤铁矿，含有少量磁铁矿和黄铁矿[2]。当前，对焙烧氰化尾渣中金银回用的研究较多，但缺少对含铁资源高效利用的研究[3−4]。利用氰化尾渣制备铁精粉或铁红颜料，可回收铁资源，降低二次尾渣量，消除氰化物危害。磁化焙烧法可将尾渣中赤铁矿还原成磁铁矿，磁选制取铁精粉，过程简单、易于工业化生产，已有不少此类报道[5−6]。但研究表明，由于焙烧氰化尾渣含有大量 Si、Ca、Al 及重金属等杂质，尾渣在磁化焙烧过程中，矿物的物相转化和反应过程远比天然赤褐铁矿复杂，铁精粉 TFe 品位低(约 52%~58%)，杂质含量高，难以达到炼铁工业标准[5−7]。添加钠盐或 CaO 的磁化焙烧，改变氰化尾渣组分，可提高铁精粉质量。ZHANG 等[8]添加 3%碳酸钠和 10%硫酸钠磁化焙烧，水浸后磁选，可得 TFe 品位 59.11%的铁精粉；张亚莉等[7]添加 CaO 使尾渣中 $n(CaO):n(SiO_2)$为 1:1，磁化焙烧−磁选后可得 TFe 品位 60%的铁精粉。但是添加大量无机盐或 CaO 进行磁化焙烧，增加处理成本及增大二次渣量，且铁精粉 TFe 品位提高幅度不大。目前，针对氰化尾渣磁化焙烧法制得的铁精粉 TFe 品位低、杂质多的问题，仍缺少系统性机理研究。

本研究采用“磁化焙烧−硫脲浸金−磁选−碱浸除杂”的梯级金铁提取工艺，以焙烧氰化尾渣为原料，通过磁化焙烧−硫脲浸出回收金，浸金渣经弱磁选制取 TFe 品位约 55%的初级铁精粉，再碱浸除杂，溶去铁精粉中 Si、Al 及重金属等杂质，最终获取 TFe 品位＞62%的合格铁精粉。以 SEM-EDS、XRD 和激光粒度法分析焙烧样和铁精粉的颗粒群结构、物相组成和粒度特性，计算磁化焙烧过程中主要矿物的反应热

基金项目：国家重点研究发展计划资助项目(2018YFC1900604)；国家自然科学基金资助项目(51674017，51874017)
收稿日期：2019-03-18；**修订日期：**2019-06-24
通信作者：傅平丰，副教授，博士；电话：13520202167；E-mail：pffu@ces.ustb.edu.cn

力学，揭示以焙烧氰化尾渣为原料，磁化焙烧制取铁精粉杂质含量高的机理。

1　实验

1.1　实验原料

实验所用氰化尾渣来自河南某黄金冶炼厂排放的焙烧氰化尾渣，外观为红褐色，呈粉末状。氰化尾渣的化学组成见表 1，其 TFe 品位为 27.51%，金品位为 3.4 g/t，是可回收的有价金属；但尾渣中 Si、S 和 As 等有害杂质含量较高，且含少量 Pb、Zn 等重金属。图 1 所示的氰化尾渣物相组成表明，主要矿物为赤铁矿和石英，还有少量二水石膏和海蓝石(Gartrellite, $Pb(Cu,Fe)_2(AsO_4,SO_4)_2(CO_3,H_2O)_{0.7}$, PDF 46−1306)。尾渣的粒度组成如图 2 所示，其平均粒径为 7.91 μm，80%的颗粒小于 13.14 μm。以上分析表明，焙烧氰化尾渣具有粒度细、组成复杂、杂质含量高的特点，有价金属回收难度大。尾渣磁化焙烧的焦粉取自山东聊城，研细后其粒度为<0.074 mm 的占 76.10%(质量分数)，焦粉的干燥基工业分析结果见表 2，其固定碳含量达 83.82%(质量分数)。初级铁精粉碱浸除杂所用 NaOH 为分析纯，碱浸用水为去离子水。

表 1　焙烧氰化尾渣的化学组成

Table 1　Chemical composition of roasting cyanide tailings (mass fraction,%)

TFe	Si	K	Na	Ca	Al	Mg
27.51	15.41	0.48	0.27	1.95	1.36	0.47
S	Au*	Ag*	As	Zn	Cu	Pb
1.41	3.4	40.2	0.68	0.47	0.38	0.96

*: Unit of Au and Ag is g/t.

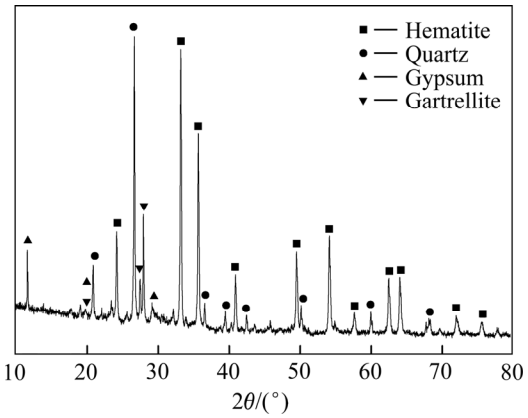

图 1　焙烧氰化尾渣的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of roasting cyanide tailings

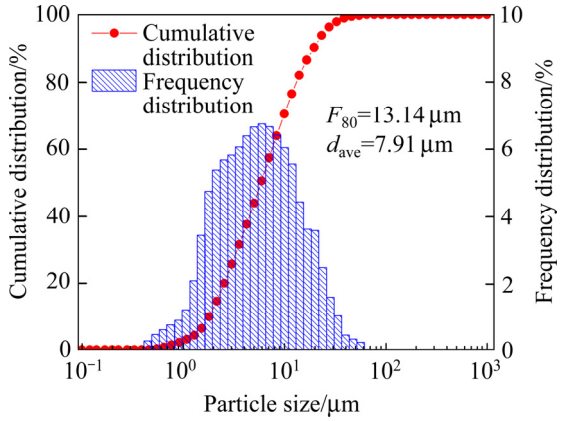

图 2　焙烧氰化尾渣的粒度组成分析

Fig. 2　Particle size distribution analysis of roasting cyanide tailings

表 2　焦粉的干燥基工业分析结果

Table 2　Drying proximate quality analysis of coke powders (mass fraction,%)

Ash	Volatiles	Fixed carbon	Water	Sulfur
14.39	2.09	83.82	2.29	0.41

1.2　磁化焙烧条件实验

焙烧氰化尾渣的磁化焙烧于 CD-1400X 型马弗炉中完成，将 30 g 氰化尾渣与焦粉按一定比例混匀，焦粉用量为 3%~20%(焦粉质量占氰化尾渣质量分数)，混合料置于石墨坩埚中，当炉内温度升高到设定值后，将石墨坩埚放入马弗炉中磁化焙烧，达到预定焙烧时间后，取出热焙烧样并迅速水淬冷却。焙烧样用自来水按 3:1 的液固比配制浸金矿浆，$FeCl_3$ 用量 25 kg/t，硫脲用量 30 kg/t，调整矿浆 pH 值到 1.5，用 JJ−1 型电动搅拌机搅拌浸出金，浸出温度 40 ℃，浸出时间 10 h，搅拌速率 400 r/min，硫脲浸出后过滤得到浸金渣和含金贵液。测定含金贵液中金和银含量，计算金和银的浸出率。将浸金渣配水调成矿浆，用 CXG−99 型磁选管进行一段磁选，磁场强度选为 79.6 kA/m，将磁选精矿和尾矿分别过滤、烘干、化验 TFe 品位，计算出精矿的铁回收率。

1.3　磁选流程优化实验

确定磁化焙烧条件后，将浸金渣按图 3 所示的磨矿和磁选流程优化选别工艺参数，因氰化尾渣经焙烧后有结块出现，采用一段磨矿、二段弱磁选流程制取铁精粉。磨矿细度为<0.038 mm 的占 87.66%，一、二段磁选的磁场强度分别为 218.8 kA/m 和 198.9 kA/m，获得初级铁精粉。

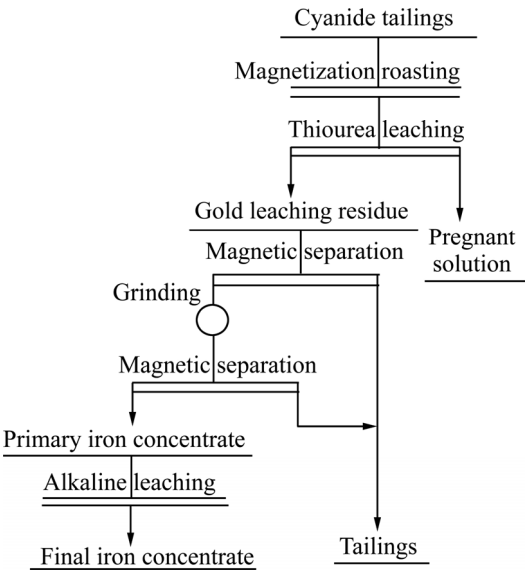

图 3 焙烧氰化尾渣梯级回收金铁的工艺流程图

Fig. 3 Flowsheet of cascading recovery of gold and iron from roasting cyanide tailings

1.4 初级铁精粉碱浸除杂实验

将 15 g 初级铁精粉放入锥形瓶中，加入 10%~20%(质量分数)的 NaOH 溶液 60 mL，碱浸液固比为 4:1，将锥形瓶固定于水浴中，用 JJ−1 型电动搅拌机搅拌浸出，搅拌速率 400 r/min，碱浸时间 8 h，浸出温度 80~90 ℃，浸出后经过滤、烘干得到合格铁精粉。

1.5 检测分析

X 射线衍射(XRD)采用日本理学 Rigaku-RA 型 X 射线衍射仪测定，扫描范围 10°<2θ<90°，扫描速率 6 (°)/min。扫描电镜−能谱分析(SEM-EDS)采用德国卡尔蔡司 EVO18 型扫描电子显微镜，放大倍数 5~50 万倍，加速电压 200 V~30 kV，分析前将粉末样品固定于导电胶带上，再粘附于样品台，表面喷炭以增强其导电性。激光粒度分析采用日本株式会社清新企业生产的 LMS−30 型激光粒度仪，测定范围 0.1~1000 μm，颗粒样品分散介质为无水乙醇，分析前样品于超声波振荡分散器中分散 5 min。X 射线荧光分析(XRF)采用日本岛津公司的 EDX8000 型 X 射线荧光光谱仪做定量分析，配备硅漂移检测器(SDD)，检测元素含量范围为 0.0001%~99.99%。样品中 TFe 含量和氰化尾渣中 Au 品位由化学分析测得，浸金贵液中金含量采用 TAS−990 型原子吸收分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 磁化焙烧影响因素

2.1.1 焙烧温度的影响

当焦粉用量 10%、焙烧时间为 60 min 时，焙烧温度对焙烧样的金浸出率和铁精矿分选指标的影响如图 4 所示，当温度升高到 700~750 ℃时，焙烧样的金浸出率达 64%左右，说明在磁化焙烧过程中，随着赤铁矿的还原及其晶格受热应力作用，被包裹于赤铁矿晶格中的金已部分暴露，能被硫脲浸出；但当焙烧温度升高到 800 ℃以上，焙烧样变得结构致密，出现结块现象，降低金浸出率，此与生成低熔点的渣相有关[9]。随着焙烧温度升高，精矿的 TFe 回收率也增加，表明尾渣中赤铁矿已逐步还原成磁铁矿，700 ℃焙烧所得精矿的 TFe 品位达 52.36%。赤铁矿颗粒在磁化焙烧过程中由外及里按 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 顺序被还原，FeO 的生成与还原气氛中 CO 浓度相关，温度上升会提高气相中 CO 浓度，促进 FeO 相生成，故过高的焙烧温度会导致磁铁矿过还原[10−11]。磁选结果表明，当焙烧温度超过 750 ℃时，精矿 TFe 回收率大幅降低，与生成弱磁性 FeO 相物质有关。当焙烧温度从 600 ℃增加 900 ℃，精矿 TFe 品位不断降低，表明随着含铁矿物被还原，尾渣中 SiO_2、CaO、Al_2O_3 等杂质组分经固相反应生成了新杂质相，与磁铁矿紧密共生(或团聚)，磁选过程中被富集于精矿中。

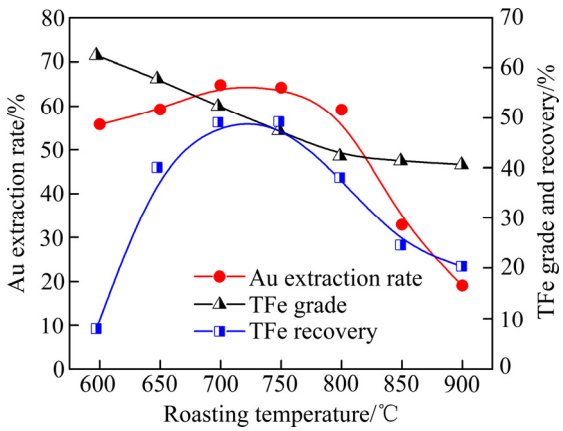

图 4 焙烧温度对金浸出率和精矿 TFe 品位与回收率的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on Au extraction rate, TFe grade and recovery of iron concentrates

2.1.2　焙烧时间的影响

当焦粉用量 10%、焙烧温度为 700 ℃时，焙烧时间对焙烧样的金浸出率和精矿分选指标的影响如图 5 所示，当焙烧时间从 15 min 增加到 60 min，金浸出率从 28.37%提高到 64.75%，延长焙烧时间促进尾渣中金的暴露，可提高金的浸出率。但是，当焙烧时间延长到 120 min 时，金浸出率却有所下降，此与长时间焙烧致使焙烧料的结构变得致密有关。当焙烧时间为 60 min 时，精矿的 TFe 回收率最高，表明 60 min 焙烧可使尾渣中赤铁矿基本被还原成磁铁矿。进一步延长焙烧时间导致 TFe 回收率下降，与含铁矿物的过还原有关，将磁铁矿还原成 FeO 相，降低磁性，并形成低熔点化合物[11−12]。

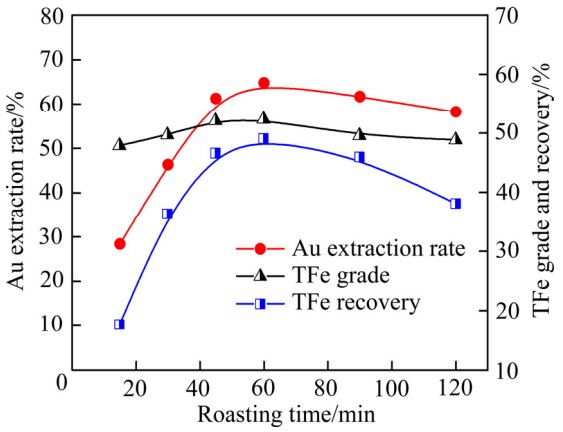

图 5　焙烧时间对金浸出率和精矿的 TFe 品位与回收率的影响

Fig. 5　Effect of roasting time on Au extraction rate, TFe grade and recovery of iron concentrates

2.1.3　焦粉用量的影响

当焙烧温度为 700 ℃、焙烧时间为 60 min 时，焦粉用量对焙烧样的金浸出率和精矿分选指标的影响如图 6 所示，随着焦粉用量从 3%增加到 8%，金浸出率从 54.12%提高 65.87%，说明尾渣中赤铁矿还原，增加包裹金的暴露率，提高金浸出率。但是，当焦粉用量增加至 20%时，金浸出率大幅下降至 25.31%。实验观察到残留有未反应的焦粉，因焦粉吸附浸出的金，导致很低的金浸出率。当焦粉用量增至 8%~10%时，TFe 回收率上升到 49%左右，精矿 TFe 品位约为 52%。当焦粉用量超过 10%，TFe 品位略有下降，还原剂过量会导致气相中 CO 浓度过高，磁铁矿会被过还原生成 FeO 相(见式(1))，降低 TFe 品位[10−11, 13]。综合考虑金浸出率和精矿的 TFe 品位及回收率，确定磁化焙烧

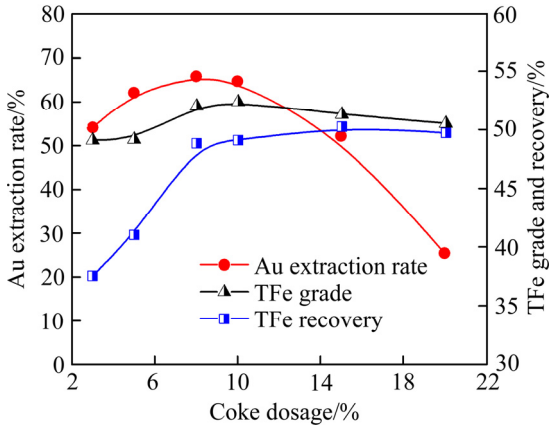

图 6　焦粉用量对金浸出率和精矿的 TFe 品位与回收率影响

Fig. 6　Effect of coke powder dosage on Au extraction rate, TFe grade and recovery of iron concentrates

条件为焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 60 min 和焦粉用量 8%。此条件下，焙烧样中银的浸出率达 54.27%。

$$Fe_3O_4+CO(g)=3FeO+CO_2(g) \quad (1)$$

2.2　磁选流程优化和铁精粉碱浸除杂

采用图 3 所示的一段磨矿、二段磁选流程，优化磨矿、磁选工艺参数，可得 TFe 品位 55.01%、回收率 72.49%的初级铁精粉，其化学组成如表 3 所列，可见，初级铁精粉的 Si、Ca、Al 及重金属等杂质含量较高。磁选尾矿的产率为 62.71%，因已经 700 ℃磁化焙烧，原始尾渣中残留的氰化浸出剂可被高温分解，所以与原始氰化尾渣相比，磁选尾矿的毒性降低，同时磁选尾矿的总量也大幅减小。

已有研究表明 NaOH 溶液可与 SiO_2[14]、Al_2O_3[14]、氧化砷[15]、铅锌氧化物[16−18]等杂质反应，将其转化成水溶性盐(见式(2)~(6))。因此，针对初级铁精粉中 Si、Al 及重金属等杂质含量较高的问题，采用 NaOH 碱浸法去除初级铁精粉中杂质，设计 4 组碱浸实验(条件 1：浸出温度 80 ℃+10%NaOH；条件 2：浸出温度 80 ℃+20%NaOH；条件 3：浸出温度 90 ℃+10%NaOH；条件 4：浸出温度 90 ℃+20%NaOH)，碱浸结果如图 7 所示。由图 7 可见，碱浸能使铁精粉 TFe 品位提高 5%以上，当浸出温度 90 ℃和 NaOH 浓度 10%时，碱浸所得的合格铁精粉 TFe 品位达 62.22%，碱浸过程 TFe 回收率为 96.29%，换算成全流程 TFe 回收率为 69.80%。合格铁精粉的化学组分如表 3 所列，与初级铁精粉相比，TFe 品位提高 7.21%，Si、Al、As、Pb 和 Zn 等杂质含量明显降低。

表 3 初级铁精粉和合格铁精粉的化学组成

Table 3 Chemical compositions of primary and qualified iron concentrates (ICs)

Types of ICs	Mass fraction/%								
	Fe	Si	Pb	Ca	As	S	Al	Cu	Zn
Primary ICs	55.01	4.87	0.98	0.56	0.69	0.64	0.91	0.11	0.53
Qualified ICs	62.22	2.89	0.071	0.64	0.023	0.14	0.14	0.13	0.21

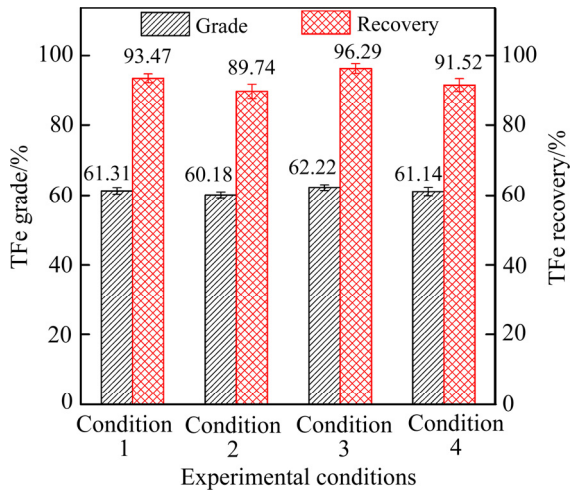

图 7 初级铁精粉 NaOH 碱浸试验结果

Fig. 7 Alkaline leaching of primary iron concentrates in NaOH solutions

$$nSiO_2+2NaOH=Na_2O\cdot nSiO_2+H_2O \quad (2)$$

$$Al_2O_3+2NaOH+3H_2O=2NaAl(OH)_4 \quad (3)$$

$$As_2O_3+2NaOH=2NaAsO_2+H_2O \quad (4)$$

$$ZnO+2NaOH=Na_2ZnO_2+H_2O \quad (5)$$

$$PbO+2NaOH=Na_2PbO_2+H_2O \quad (6)$$

以上结果表明，焙烧氰化尾渣经“磁化焙烧−硫脲浸金−磁选−碱浸除杂”的梯级金铁提取工艺处理，金和银的浸出率分别达 65.87%和 54.27%，获得的合格铁精粉 TFe 品位 62.22%、铁回收率达 69.80%，实现了氰化尾渣的资源化利用，并同步达到危险固废的无害化和减量化的目的。与国内以磁铁矿为主的 C60 级铁精矿质量标准相比，以焙烧氰化尾渣制取的铁精粉，其 TFe 品位和 SiO_2、S、Cu、Pb、Zn 和 As 等有害杂质含量均能满足 C60 级铁精矿的质量要求，由于其粒度较细，可用作生产球团矿的原料，为焙烧氰化尾渣中铁资源的规模化利用提供了新途径。

2.3 铁精粉中杂质形成的机理分析

2.3.1 焙烧过程中物相转化分析

图 8 所示为不同温度下磁化焙烧样的 XRD 谱。与图 1 对比可见，当焙烧温度为 600 ℃时，部分赤铁矿已被还原成磁铁矿。随着焙烧温度升高，赤铁矿被还原的速率增加，当焙烧温度为 700 ℃时，赤铁矿基本被还原成磁铁矿，与较高 TFe 回收率(见图 4)相一致。当焙烧温度升高到 800 ℃时，焙烧样 XRD 谱虽未出现 FeO 相的衍射峰，但精矿 TFe 回收率却下降到 38.05%(见图 4)，表明磁铁矿颗粒表层或有部分区域被还原成 FeO，形成 Fe_3O_4+FeO 的 Fe-O 平衡体系[19]。当温度继续升高到 900 ℃时，磁铁矿的衍射峰强度已很低，出现大量铁橄榄石(Fe_2SiO_4)衍射峰，说明高温还原时氰化尾渣中 SiO_2 与含铁矿物反应生成了铁橄榄石，同时，尾渣中 CaO、Al_2O_3、SiO_2 会与 FeO 相反应，生成了钙铝榴石($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$)、铁钙辉石($CaFeSi_2O_6$)，特别是铁钙辉石在 800 ℃焙烧时已有明显衍射峰。可见，在磁化焙烧过程中，因焙烧氰化尾

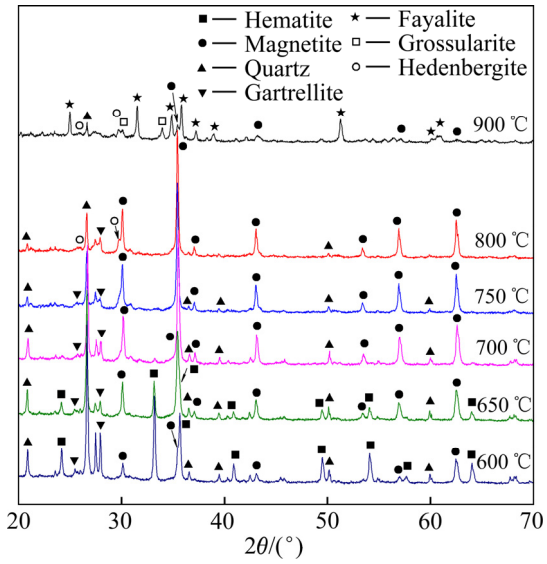

图 8 不同温度下磁化焙烧样的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of magnetization roasting samples obtained at different temperatures

渣含有大量 CaO、Al_2O_3 和 SiO_2 等杂质，当还原体系中有 FeO 相生成时，生成了弱磁性的铁橄榄石、铁钙辉石等新杂质相，此类物质与磁铁矿紧密共生，磁选过程中被富集于精矿中，造成初级铁精粉 TFe 品位低、杂质含量高。

2.3.2　焙烧过程中主要反应的热力学分析

焙烧氰化尾渣中赤铁矿在含 CO 的气氛中被还原时，可与石英反应生成 Fe_2SiO_4(见式(7))，随反应温度升高，此反应的 ΔG_T^{Θ} 负值的绝对值不断增大(见图 9)，说明升高温度能促进铁橄榄石生成。工业氰化浸金需加入 CaO 调整矿浆 pH 值，故尾渣中 CaO 含量较高，CaO 与 Fe_2SiO_4 生成 $CaSiO_3$(见式(8))，能将铁橄榄石中 FeO 置换出来。因此，若提高 CaO 含量，可抑制铁橄榄石生成，张亚莉等[7]发现将氰化尾渣中 $m(CaO):m(SiO_2)$提高到 1:1，可提高铁精粉 TFe 品位与回收率，但本研究中氰化尾渣的 Ca 含量只有 1.95%，远低于 Si 含量(15.14%)，不足以抑制铁橄榄石的生成。氰化尾渣中 CaO 还能与 FeO、SiO_2 和 Al_2O_3 反应，生成 $CaFeSi_2O_6$(见式(9))和 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$(见式(10))，此二种物质已出现在焙烧样中(见图 8)[20]。此外，焙烧过程中 CaO 易与 SiO_2 生成 Ca_2SiO_4(见式(11))，Ca_2SiO_4 再与 Fe_2O_3 反应可生成 $CaFe_2O_4$(见式(12))，此反应的 ΔG_T^{Θ} 随焙烧温度升高负值绝对值不断增大，说明高温还原焙烧易生成 $CaFe_2O_4$。另外，焙烧氰化尾渣中含有一定量 ZnO、CuO 和 MgO，此类氧化物与 Fe_2O_3 反应可生成类 Fe_3O_4 结构的尖晶石(XFe_2O_4)，由图 9 可见，式(13)~(15)的 ΔG_T^{Θ} 在磁化焙烧温度范围内均＜0 kJ/mol，说明能生成含 Mg、Zn 和 Cu 的尖晶石。其实，XFe_2O_4 尖晶石中 X 所代表的 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+} 和 Cu^{2+}离子半径相近(见表 4)，固相反应过程中可取代 Fe_3O_4 中 Fe^{2+}离子，产生类质同象效应，生成结构与 Fe_3O_4 相似的尖晶石[21]。通过热力学分析可知，焙烧氰化尾渣中 Si、Ca、Al 及重金属等杂质在焙烧过程中能生成新杂质相，与 Fe_3O_4 紧密共生，磁选时混入精矿，降低初级铁精粉质量。

$$Fe_2O_3+SiO_2+CO=Fe_2SiO_4+CO_2 \quad (7)$$

$$CaO+Fe_2SiO_4=CaSiO_3+2FeO \quad (8)$$

$$CaO+FeO+2SiO_2=CaFeSi_2O_6 \quad (9)$$

$$3CaO+Al_2O_3+3SiO_2=Ca_3Al_2Si_3O_{12} \quad (10)$$

$$SiO_2+2CaO=Ca_2SiO_4 \quad (11)$$

$$Ca_2SiO_4+2Fe_2O_3=2CaFe_2O_4+SiO_2 \quad (12)$$

$$ZnO+Fe_2O_3=ZnFe_2O_4 \quad (13)$$

$$CuO+Fe_2O_3=CuFe_2O_4 \quad (14)$$

$$MgO+Fe_2O_3=MgFe_2O_4 \quad (15)$$

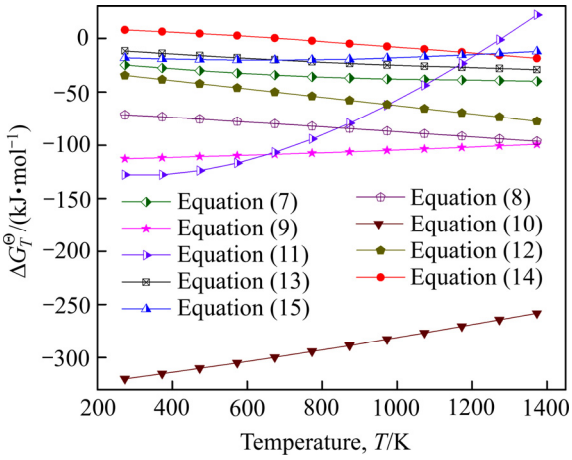

图 9　式(7)~(15)的标准自由能变化 ΔG_T^{Θ} 与温度 T 的关系

Fig. 9 Relationship of Gibbs free energy changes ΔG_T^{Θ} with temperature T for equations (7)−(15)

表 4　Fe^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}和 Cu^{2+}的离子半径

Table 4　Ionic radius of Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} and Cu^{2+} ions (Å)

Fe^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
0.74	0.78	0.74	0.73

2.3.3　初级铁精粉的颗粒群结构分析

图 10 所示为初级铁精粉的 SEM 像，由图 10(a)可见，铁精粉中有大量结构疏松、直径＞20 μm 的团聚体，增加放大倍数(见图 10(b))，团聚体主要由直径 5~10 μm 的大颗粒和大量＜2 μm 的微细颗粒组成，微细颗粒附着于大颗粒表面或填充于大颗粒之间的空隙中，形成较为稳定的团聚体。初级铁精粉的粒度组成如图 11 所示，其平均粒径达 23.05 μm，与图 10(a) 中观察到的团聚体直径＞20 μm 相一致，但远高于焙烧氰化尾渣的平均粒径 7.91 μm(见图 2)，表明微细粒磁铁矿颗粒在磁选过程被磁化，因受颗粒间磁力作用，产生严重的磁团聚。磁团聚的形成增加了微细粒磁铁矿被弱磁选回收的可能，但细粒石英、铁橄榄石和铁钙辉石等杂质能以机械夹杂的形式混入磁团聚中，增加铁精粉杂质含量。图 10(c)的能谱分析表明，图 10 (b)中沉积于大颗粒表面的小颗粒(“＋”)主要由 Si、Ca、O 组成，说明有细粒杂质矿物粘附于磁铁矿颗粒表面，夹杂于磁团聚体中。

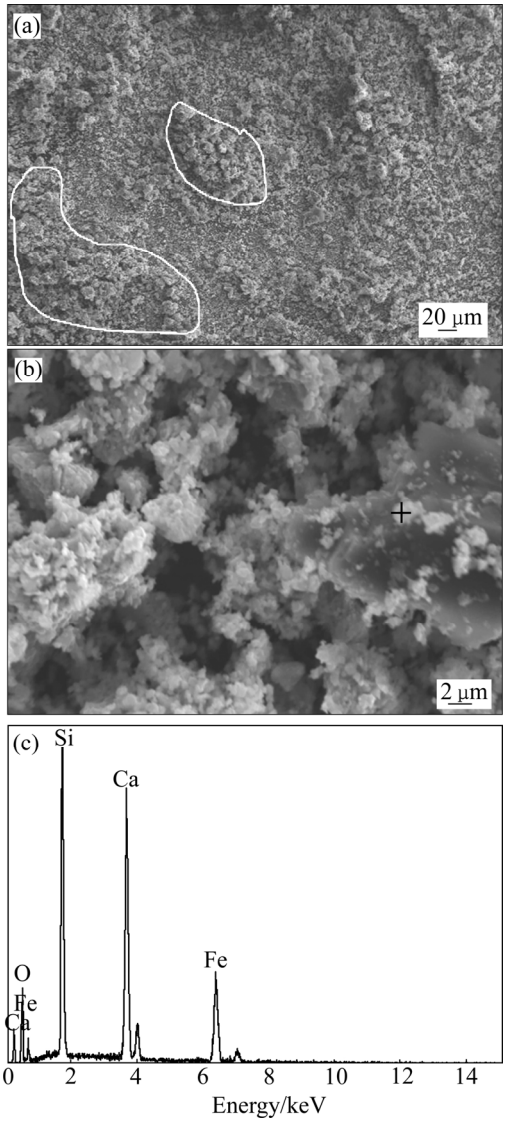

图 10 初级铁精粉的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 10 SEM images((a), (b)) and EDS spectrum(c) of primary iron concentrates

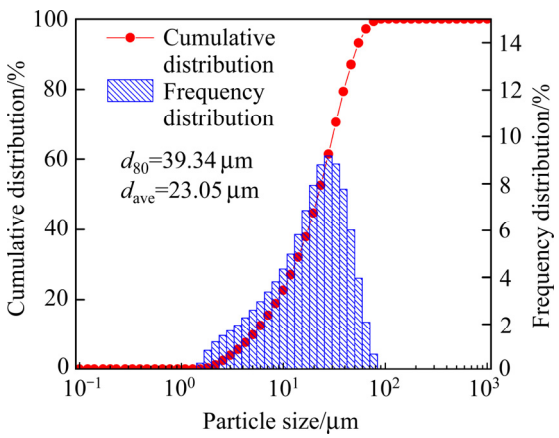

图 11 初级铁精粉的粒度组成分析

Fig. 11 Particle size distribution of primary iron concentrates

3 结论

1) 以微细粒焙烧氰化尾渣为原料，采用“磁化焙烧−硫脲浸金−磁选−碱浸除杂”的梯级金铁提取工艺浸出金及制取铁精粉，添加 8%焦粉后，混合料于 700 ℃下磁化焙烧 60 min，焙烧样用硫脲法浸金，金和银的浸出率分别达 65.87%和 54.27%；浸金渣经一段磨矿、二段弱磁选，得到 TFe 品位 55.01%、回收率 72.49%的初级铁精粉；初级铁精粉以 NaOH 碱浸除杂，得到 TFe 品位 62.22%、回收率 69.80%的合格铁精粉，碱浸能大幅降低铁精粉中 Si、Al、As、Pb 和 Zn 等杂质含量。

2) 物相转化分析和热力学计算表明，焙烧氰化尾渣中 Si、Ca、Al 及重金属等杂质在磁化焙烧过程中易生成铁橄榄石、钙铝榴石、铁钙辉石等新杂质相，因新生杂质与磁铁矿紧密共生，磁选时混入精矿，降低初级铁精粉质量。

3) 还原生成的磁铁矿在磁选时形成磁团聚，虽能提高微细粒磁铁矿被弱磁选回收的可能性，但细粒石英、铁钙辉石等杂质能以机械夹杂的形式混入磁团聚中，增加铁精粉杂质含量。

REFERENCES

[1] DONATO D B, NICHOLS O, POSSINGHAM H, MOORE M, RICCI P F, NOLLER B N. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife[J]. Environment International, 2007, 33(7): 974−984.

[2] 边振忠, 傅平丰, 李振宇. 焙烧氰化尾渣中金、银和铁的回收利用研究进展[J]. 贵金属, 2017, 38(3): 88−92.
BIAN Zhen-zhong, FU Ping-feng, LI Zhen-yu. Research progress of recycling gold, silver and iron from roasted cyanide tailings[J]. Precious Metals, 2017, 38(3): 88−92.

[3] 郑雅杰, 龚 昶, 孙召明. 氰化尾渣还原焙烧酸浸提铁及氰化浸金新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2426−2433.
ZHENG Ya-jie, GONG Chang, SUN Zhao-ming. New technology of iron extraction and gold recovery from cyanide tailings by cyanide process after reduction roasting and acid leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2426−2433.

[4] FU Ping-feng, LI Zhen-yu, FENG Jie, BIAN Zhen-zheng. Recovery of gold and iron from cyanide tailings with a combined direct reduction roasting and leaching process[J]. Metals, 2018, 8(7): 561.

[5] 谢建宏, 张崇辉, 李　慧, 刘思伟, 王　素. 某焙烧氰化尾渣综合利用试验研究[J]. 金属矿山, 2011(1): 150−152.
XIE Jian-hong, ZHANG Chong-hui, LI Hui, LIU Si-wei, WANG Su. Experimental researches on comprehensive utilization of roasting cyanided tailings[J]. Metal Mine, 2011(1): 150−152.

[6] 尚德兴, 陈芳芳, 张亦飞, 曾　鸣. 还原焙烧−磁选回收氰化尾渣中铁的试验研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(5): 35−38.
SHANG De-xing, CHEN Fang-fang, ZHANG Yi-fei, ZENG Ming. Recovery of iron from gold-cyanide residue by reduction roasting and magnetic separation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(5): 35−38.

[7] 张亚莉, 于先进, 李小斌, 张丽鹏, 李德刚. 氰化渣磁化焙烧过程中铁化合物反应行为的热力学分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(12): 3623−3629.
ZHANG Ya-li, YU Xian-jin, LI Xiao-bin, ZHANG Li-peng, LI De-gang. Thermodynamics analysis of ferric compound during roasting-preparing process of cyanide tailings[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12): 3623−3629.

[8] ZHANG Y L, LI H M, YU X J. Recovery of iron from cyanide tailings with reduction roasting-water leaching followed by magnetic separation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213/214: 167−174.

[9] LIU B L, ZHANG Z H, LI L B, WANG Y J. Recovery of gold and iron from the cyanide tailings by magnetic roasting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(9): 1805−1809.

[10] GUO X, SASAKI Y, KASHIWAYA Y, ISHII K. Microreaction mechanism in reduction of magnetite to wustite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(3): 517−522.

[11] LEI C, YAN B, CHEN T, XIAO X M. Recovery of metals from the roasted lead-zinc tailings by magnetizing roasting followed by magnetic separation[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 158: 73−80.

[12] PENG T F, GAO X C, LI Q B, XU L J, LUO L Q, XU L H. Phase transformation during roasting process and magnetic beneficiation of oolitic-iron ores[J]. Vacuum, 2017, 146: 63−73.

[13] 耿　超, 孙体昌, 杨慧芬, 马友文, 胡天洋. 添加剂对海滨钛磁铁矿直接还原磁选钛铁分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1720−1728.
GENG Chao, SUN Ti-chang, YANG Hui-feng, MA You-wen, HU Tian-yang. Effect of additives on titanium and iron separation from beach titanomagnetite by direct reduction followed by magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1720−1728.

[14] WANG R C, ZHAI Y C, NING Z Q, MA P H. Kinetics of SiO_2 leaching from Al_2O_3 extracted slag of fly ash with sodium hydroxide solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1928−1936.

[15] 吴玉林, 徐志峰, 郝士涛. 炼铜烟灰碱浸脱砷的热力学及动力学[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(4): 3−7.
WU Yu-lin, XU Zhi-feng, HAO Shi-tao. Thermodynamics and kinetics of alkaline leaching of arsenic in copper smelting slags[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(4): 3−7.

[16] ORHAN G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium[J]. Hydrometallurgy, 2005, 78: 236−245.

[17] 乔晋玺, 龙　双, 马雅琳, 邱　洋, 陈敬阳, 苗华磊, 陈爱良. 空气氧化碱浸含砷钴镍渣[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(11): 2358−2365.
QIAO Jin-xi, LONG Shuang, MA Ya-lin, QIU Yang, CHEN Jing-yang, MIAO Hua-lei, CHEN Ai-liang. Alkali leaching of cobalt/nickel residue containing arsenic using air[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11): 2358−2365.

[18] 郭学益, 江晓健, 刘静欣, 刘　旸, 刘子康. 梯级碱溶分步提取废弃电路板中有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(2): 406−413.
GUO Xue-yi, JIANG Xiao-jian, LIU Jing-xin, LIU Yang, LIU Zi-kang. Recovery of metal values from waste printed circuit boards using a cascading alkali leaching process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 406−413.

[19] LI J, LI B, HAN J, GAO Z, WANG J. A comparative study on the reduction mechanism of Fe_2O_3 under different heating methods[J]. JOM, 2014, 66(8): 1529−1536.

[20] 张林楠, 张　力, 王明玉. 高铁 $CaO\text{-}FeO_x\text{-}SiO_2$ 三元体系氧化过程相变热力学分析[J]. 物理化学学报, 2008, 24(9): 1540−1546.
ZHANG Lin-nan, ZHANG Li, WANG Ming-yu. Thermodynamics of phase transformations in oxidation process of $CaO\text{-}FeO_x\text{-}SiO_2$ system with high iron content[J].

Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(9): 1540−1546.

[21] COSTA R, LELIS M, OLIVEIRA L, FABRIS J, ARDISSON J, RIOS R, SILVA C. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$(Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1/3): 171−178.

Cascading recovery of gold and iron from cyanide tailing and formation mechanisms of impurities in iron concentrates

FU Ping-feng[1, 2], WANG Hua-jun[1, 2], HU Wen-tao[1, 2], BIAN Zhen-zhong[1], LI Zhen-yu[1]

(1. School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: A cascading process, namely, magnetization roasting-thiourea leaching-magnetic separation-alkaline leaching, was developed to extract gold and prepare iron concentrates (ICs) from roasting cyanide tailing (RCT). The formation mechanisms of impurities in ICs were revealed by phase transformation, thermodynamics calculation and structure analysis. The results show that, after magnetization roasting of RCT by adding 8% coke powders at 700 ℃ for 60 min, Au extraction rate of 65.87% is achieved by thiourea leaching. Rough ICs with TFe grade of 55.01% are obtained by grinding and magnetic separation of leaching residue. By further leached in 10% NaOH solution, qualified ICs with TFe grade of 62.22% and recovery of 69.80% are prepared. The phase transformation and thermodynamics calculation reveal that fayalite, grossular and hedenbergite, tightly combing with magnetite, are generated by reacting iron oxides with Si, Al, Ca and heavy metals. Structural analysis exhibits that the impurity minerals are mechanically mixed into formed magnetic agglomerates, resulting in low quality of ICs.

Key words: roasting cyanide tailing; cascading recovery; magnetization roasting; iron concentrates; alkaline leaching; phase transformation; thermodynamics calculations

Foundation item: Project(2018YFC1900604) supported by National Key Research and Development Program of China; Projects(51674017, 51874017) supported by National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-03-18; **Accepted date:** 2019-06-24

Corresponding author: FU Ping-feng; Tel: +86-13520202167; E-mail: pffu@ces.ustb.edu.cn

(编辑　李艳红)