doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.018

焙烧氰化尾渣综合利用与新工艺探讨

党晓娥,刘安全

(西安建筑科技大学 陕西省黄金与资源重点实验室,西安 710055)

摘要:氰化尾渣是难处理金矿经焙烧氰化浸出后的产物,含有金、银、铁等有价金属及微量氰,必须对其进行无害化处置和资源化利用。焙烧过程由于部分铁物相发生熔融或再结晶,导致部分金被致密赤铁矿二次包裹,要回收其中的金,最有效的途径是破坏包裹金的赤铁矿。在分析现有氰化尾渣无害化处置方法以及破坏包裹金赤铁矿方法研究与工艺应用现状的基础上,针对现有工艺将氰化尾渣无害化处置和除铁两工序分开的弊端,提出将氰化尾渣除铁和脱氰两过程合并进行以及浸出液光催化降解氰的新工艺,并对新工艺进行探索研究。

关键词:氰化尾渣;无害化;赤铁矿;综合利用;光催化

中图分类号:TF831,X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2020)09-0097-09

Comprehensive Utilization of Roasting Cyanide Tailings and Discussion on New Technology

DANG Xiao-e, LIU An-quan

(Key Laboratory for Gold and Resources of Shaanxi, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi' an 710055, China)

Abstract: Cyanide tailing is a product of the refractory gold ore roasted and leached with cyanide, which contains valuable metals such as gold, silver and iron, as well as trace cyanide. It is necessary to carry out harmless disposal and comprehensive utilization. Due to melting or recrystallization of some iron phases during roasting, some gold is wrapped by dense hematite for the second time. Hematite must be destroyed and the wrapped gold can be recycled. Based on analysis of the current research and application status of harmless disposal methods of cyanide tailings and methods of destroying hematite, and aiming to address disadvantages of individual processes of harmless disposal and iron removal of cyanide tailings, a new technology of combining the above mentioned two individual processes and photocatalytic degradation of cyanide by leachate is proposed and explored by experiment.

Key words: cyanide tailing; harmless; hematite; comprehensive utilization; photocatalysis

氰化尾渣是黄金冶炼行业采用氰化法提金过程产生的废渣。近年来,随着优质易处理金矿资源的日益枯竭,含砷、碳、锑等元素的难处理金矿已成为黄金生产的主要原料,此类金矿直接氰化金效果较差,一般采用焙烧—氰化浸出工艺[1-2]处理,金回收率一般在 90%以下。金回收率偏低的主要原因是难处理金矿焙烧过程中部分铁物相发生熔融或再结晶,导致部分金被致密赤铁矿二次包裹[3-4],氰化渣

收稿日期:2020-03-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974221)

作者简介:党晓娥(1971-),女,甘肃人,博士,副教授

含金过高,一般渣含金超过 4 g/t,有的超过 10 g/t。例如我国南方某冶炼厂和西北某冶炼厂,尾渣含金一直徘徊在 6~7 和 14~16 g/t[5]。除含金外,氰化尾渣还含有 25%~35%的铁以及 30~80 g/t 的银,具有非常高的综合利用价值。目前此类渣以堆存为主,不但占用大量土地资源,而且环境风险大。

氰化尾渣残留有氰化物,已被列入国家危险废弃物名录。因此,开展氰化尾渣的无害化处置及资源化利用已成为黄金生产企业可持续发展必须解决的问题。本文详细分析、对比氰化尾渣无害化处置方法和除铁方法相关技术指标以及工艺特点,分析现有处理工艺存在的弊端,并提出了将氰化尾渣除铁和脱氰两过程合并进行以及浸出液光催化降解氰的新工艺。

1 氰化尾渣无害化处置研究现状与分析

氰化尾渣中氰含量比较低,一般将其配浆后采用破坏法对其进行无害化处置。破坏法主要有臭氧氧化法、因科法(SO_2 空气催化氧化法)、双氧水氧化法、自然降解法、高温水解法等。自然降解法周期长,降氰速度慢;臭氧氧化法需要制备臭氧,生产成本高;高温水解法需要对矿浆加热,能耗及设备投资大。

工业上一般采用因科法对氰化尾渣进行无害化处置,该法是在一定 pH 范围内,在铜催化作用下,利用 SO_2 和空气的协同作用氧化降解废水中的 CN^-。长春黄金研究院在因科法的基础上开发出金矿焙烧氰化尾矿 WAST 非均相治理技术。该法充分利用难处理金矿焙烧过程产生的高浓度 SO_2 气体、氰化尾液中自身含有的铜离子和铁离子分别作为脱氰氧化剂与催化剂,对尾渣进行脱氰处理,最终实现烟气、有毒氰化尾液和氰渣的同时净化和综合利用。该法在潼关中金冶炼有限公司、辽宁新都公司、嵩县嵩原黄金冶炼有限责任公司、山东恒邦冶炼股份有限公司等厂家得到广泛应用,是我国氰化尾渣无害化处置主流方法。该法优点是 SO_2 气体无需购置,同时利用了矿浆中自身含有的铜和铁元素,缺点是工艺流程较复杂。因科法脱氰过程和一般冶金矿物的湿法浸出过程相似,都需要进行搅拌、过滤等一系列操作,处置过程能耗较大。另外,山东黄金精炼厂采用固液分离洗涤法脱氰,通过 0.7 倍水在线洗涤过滤,滤饼含水率为 11%,尾渣毒浸液总氰含量从 2 371 mg/L 降到 2.32 mg/L,达到一般固废排放标准,洗涤脱氰率达 99.5%,该法缺点是用水量大。

近年来,光化学氧化技术在环境废水治理领域得到广泛研究,该法被誉为清洁、绿色的水处理技术。目前,在氰污染治理领域有用 TiO_2[6]、改进 TiO_2[7]等半导体材料光催化降解 CN^- 机理及动力学研究的报道。TiO_2 光催化过程产生羟基自由基,利用羟基自由基强的氧化性氧化降解水体中的 CN^- 为 CO_2 和 H_2O。但 TiO_2 光催化过程需要制备半导体材料 TiO_2,且 TiO_2 只吸收紫外光,不吸收可见光,需要配备专属紫外光源,光催化过程电耗大。同时大量研究表明,水体中某些羧酸铁配合物离子具有强的光敏特性,例如 ox-Fe(Ⅲ)、Cit-Fe(Ⅲ)配合物在日光或紫外光照射下均可分解成 H_2O_2 和羟基自由基等活性物质[8-11],这些活性物质对水体中各类有机物和农药的降解起重要作用。但该法需先制备羧酸类配合物光敏剂,在价格方面尚无法与常规水处理方法竞争,致使光催化技术商业化应用至今都不成功。如果能降低羧酸铁配合物制备成本,就可以发挥降解氰污染物的优势。

2 无害化焙烧尾渣资源化利用研究现状与分析

目前,国内外对无害化焙烧氰化尾渣资源化利用并不理想,大多数企业直接将其堆存处理,少数将其以廉价外销给水泥厂或其它建材厂,一些发达国家用无害化尾渣进行井下充填。无害化尾渣作为水泥添加剂或是作为矿井填充材料,其中的有价元素金、银、铁等均未得到回收。随着黄金矿产资源的日趋减少,氰化尾渣已成为可再生利用的二次宝贵资源,研究尾渣中金、银、铁等有价元素的资源化利用清洁生产技术,消减其堆存量,既可节约大量土地资源,又可实现黄金生产的无尾矿生产。

由于尾渣中金、银多以微细粒嵌布在铁矿物和脉石矿物中,常规细磨手段很难使金、银单体得到有效解离,导致其中的金、银回收比较困难[12]。尾渣粒度较细,泥化现象比较严重[13],长时间氰化使得矿物表面性质发生了变化,采用浮选法难以有效分离回收其中的金和银[14]。大量研究表明,要提高尾渣中金的浸出率,降低尾渣金品位,最有效的途径就是破坏包裹金的赤铁矿[15]。因此,氰化尾渣的资源化利用关键主要集中于如何经济有效地脱除尾渣中的铁以及低成本回收铁。氰化尾渣处理方法目前主要有湿法、火法以及火湿联合法等。

2.1 湿法

湿法处理焙烧氰化尾渣主要利用盐酸或硫酸单酸浸出、盐酸硫酸混酸浸出或者浸出过程加入添加剂强化酸浸。该法利用无机酸预处理破坏包裹金的赤铁矿，裸露并富集金、银和硅，利用酸浸液净化除杂制备铁盐、铁系颜料、铁氧体材料以及净水剂等铁化工产品。由于包裹金的赤铁矿是黄铁矿和砷黄铁矿高温氧化的产物，其活性大大降低，一般低浓度硫酸或者盐酸很难破坏其结构。要提高无机酸对赤铁矿的浸出率，则浸出过程必须采用高温高酸或者加入添加剂强化酸浸。

尚军刚等[16]研究了高温高酸浸出法，用 3.5 倍理论量的 H_2SO_4 于 90 ℃浸出尾渣 4 h，铁的浸出率高达 93.33%。浸出渣氰化浸出金银，金银浸出率分别达到 90%和 76.92%。河南省睿博环境工程技术有限公司采用高温高酸浸出氰化尾渣以及碱浸除铝硅工艺于 2016 年 8 月完成了 500 kg/d 规模中试，于 2017 年 10～12 月完成了 2 500 t/a 小型工业化试产验证，目前已发展成为成熟、可靠的工业化技术。王威等[17]研究了铜粉还原强化硫酸浸出，在添加矿重约 23.4%铜粉条件下，用 43.56%硫酸在 80 ℃浸出两段焙砂 2 h，金浸出率可达 89.0%以上，比未处理前提高了约 12%。铜粉还原强化硫酸浸出在三门峡黄金冶炼厂得到工业应用，但浸铁过程大量铜粉进入浸出液，浸出液后续处理过程比较复杂。另外，该技术对水质要求较高，同时尾渣中大量钠盐浸出后在形成硫酸钠，黏稠硫酸钠对浸出液制备铁红蒸发结晶过程影响很大，蒸发结晶能耗大。党晓娥等[15]用 75%的硫酸在 250 ℃熟化两段焙砂 90 min，熟料水浸出铁，铁浸出率达 91.69%，水浸渣氰化浸金率达 95.54%，比焙砂酸洗后直接氰化浸出提高了近 11%。该法除铁效果虽好，但熟化温度高达 250 ℃左右，且硫酸浓度高、酸耗大，设备酸腐蚀严重，熟化过程还需要配套烟气处理系统。师兆忠等[18]在沸腾回流状态下用 9.8 mol/L 的盐酸，采用水氯化法浸出氰化尾渣，金、铁、铅浸出率分别达到 89.32%、93.45%和 99.97%，同时实现多种有价金属的浸出。但浸出液中有价金属分离过程复杂，浸出温度高，盐酸介质严重腐蚀设备。水氯化法处理氰化尾渣于 2019 年在潼关一家固废处理中心开始试运行，其浸出介质为硫酸和氯化钠混合溶液，目前还未正常生产运行。

高温高酸预处理虽可破坏包裹金的铁氧化物，但存在以下问题：1)酸用量大，成本高，酸浸温度超过 80 ℃，设备腐蚀严重；2)选择性差，浸出液杂质含量高，纯化过程复杂；3)大量酸水需要中和处理。

2.2 火法

火法处理焙烧氰化尾渣主要有氯化法、磁化焙烧法以及熔炼法。根据氯化过程热量提供方式和氯化设备的不同，氯化法可分为氯化挥发法、熔盐氯化法以及微波氯化法。根据氯化温度的不同，分为高温氯化和中温氯化，高温氯化法有氯化挥发法、熔盐氯化法以及微波氯化法，离析氯化法属于中温氯化。

2.2.1 氯化法

2.2.1.1 高温氯化挥发法

高温氯化挥发法是由矿冶科技集团有限公司(原北京矿冶研究总院)、中国科学院以及招金矿业股份有限公司合作研发成功的。该法将氰化尾渣与 $CaCl_2$ 混合、造球，干燥后在 1 000～1 200 ℃进行氯化反应，Au、Ag、Cu、Pb、Zn 与 Cl_2 或 HCl 反应后生成易挥发的氯化物进入烟气中被洗涤收集。刘大学等[19]采用此法处理氰化尾渣，在渣中加入 5% $CaCl_2$ 后于 1 200 ℃氯化焙烧 1 h，金和银的挥发率分别达到 89.57%和 53.46%。氯化过程，铁基本不挥发，砷有少量挥发。孙留根等[20]将某氰化尾渣添加矿重 7%的 $CaCl_2$ 后于 1 100 ℃焙烧 2 h，Au、Ag、Cu、Pb、Zn 的挥发率分别达到 97.52%、71.78%、85.92%、98.59%、93.81%。

对于挥发法，氰化尾渣氯化过程 Ag 的挥发率普遍较低，这主要是因为 AgCl 的沸点高达 1 550 ℃，需高温和高氯气气氛才能有效挥发。对于氰化尾渣，工业上采用“尾渣润磨、配入氯化剂混料制粒、链篦机干燥、回转窑氯化挥发、烟气洗涤”工艺回收其中的有价金属，氯化过程以燃煤作为链篦机干燥和回转窑的热源，利用窑头烟气余热浓缩稀 $CaCl_2$ 溶液后循环利用，实现了热量及 $CaCl_2$ 的循环利用[21]。氯化过程产生的固废球团渣可销售到水泥厂等建材企业做填料使用。该技术的工业化应用可消除氰化尾渣长期堆存对环境造成污染，实现了尾渣中有价元素的综合回收。2014 年，新疆星塔矿业采用该技术建成了日处理量为 200 t/d 的工业生产线，处理后的尾渣金品位降至 1 g/t 以下，金和银的回收率可达 83%和 50%以上。招金集团也采用该技术使含砷两段焙砂冶炼尾渣金品位从 5 g/t 降到 0.7 g/t 以下，Au、Ag、Cu、Pb、Zn 的回收率达到 85%以上。该法虽可同时挥发回收 Au、Ag、Cu、Pb、Zn 等元素，但氯化温度高达 1 000～1 200 ℃，能耗高，烟气处理系统复杂，生产投资较大，适合大型企业采用。另

外,品位较高的硅铁球团销售给水泥厂、建材厂做填料,应用价值较低,降低了企业经济效益。

针对高温氯化挥发法产生的球团渣应用副价值低的问题,李正要等[22]在氯化过程添加还原剂烟煤,同时实现了金、银等金属的挥发和铁氧化物的还原,金的挥发率可达85.19%。焙砂经磨矿、磁选后得到铁品位74.16%、回收率87.75%的铁精粉,提高了氰化尾渣中铁的应用价值。

2.2.1.2 高温熔融氯化挥发法

该法是在高温氯化挥发法的基础上开发的,氯化过程采用高温电炉代替传统回转窑,提高了氯化温度,弥补回转窑氯化温度较低的缺陷,提高了氯化温度和氯化效率,拓宽了原料处理范围。

常耀超等[23]在广西某黄金冶炼厂进行了12~15 t/d氰化尾渣熔融氯化扩大试验,氯化挥发出的烟气从炉膛顶部的排烟口排出,依次通过文氏管、2台湍球塔洗涤、除雾器进行净化,最后经碱液洗涤塔脱硫后外排大气。文氏管循环槽底流由压滤泵送至压滤机过滤,滤饼为金泥,滤液回用。当添加$CaCl_2$量为尾渣重7%~10%时,炉渣含金、砷可分别降至0.6 g/t和0.25%以下,金挥发率达到96.21%,砷脱除率达到85%左右,铜、铅、锌含量均可降至0.05%以下。殷俊等[24]在2017年9月用直流电炉进行了5 t/d氰化尾渣和难处理金焙砂氯化熔融扩大试验,两种原料中Au、Ag、Cu等有价金属均得到有效回收,金回收率达到90%以上。赵玉龙等[25]采用熔融氯化法直接处理难处理金矿,发现在金矿中添加矿重8%$CaCl_2$后在1 250 ℃氯化2 h,金挥发率高达99.64%,渣含金可至0.16 g/t,其它金属的挥发率也相当高,可见该法可有效打开脉石对金矿中微细粒嵌布金的包裹,大大提高了金和其它有价金属的回收率,缩短金回收工艺流程。

目前,大量试验和生产数据表明,高温熔盐氯化法是比较有前途的一种提金方法,该法采用电炉作为氯化设备,根据渣型调整氯化温度,最高温度可达1 500 ℃,可处理复杂难处理金矿、金焙砂和焙烧氰化尾渣等,电耗比回转窑低。但对原料中水分要求较高,水分必须低于5%,否则导致石墨电极单耗及电耗偏高。为了降低电耗,可对原料预先进行干燥处理;为了降低氯化过程烟尘量,提高湿法洗涤系统得到的金泥品位,可预先对原料进行制团,防止其漂浮于渣面被烟气带走,影响下道工艺流程的收集。熔盐氯化提金扩大试验的实施为该技术的大型化、规模化应用提供了关键数据和生产经验。未来在扩大试验的基础上,尽快解决炉窑内衬腐蚀问题,提高电极和氯化炉使用寿命,降低电耗,提高烟气洗涤效率和金属回收率,加快其工业化应用进程,为难处理金矿中有价金属的回收开辟新的途径。

2.2.1.3 微波氯化焙烧法

新疆星塔矿业有限公司杨悦增等[26]开发了微波氯化法处理氰化尾渣,该法将配有氯化剂的氰化尾渣混合料先进行制球团,然后将生球团送入连续式立式工业微波炉或连续式水平带式工业微波炉中,设置温度和时间,依次进行烘干、预热和氯化挥发,其中烘干段微波频率2 450 MHz,微波源单管功率量级为200 W、500 W或1 kW,温度控制100~140 ℃,烘干时间30~60 min;预热段微波频率2 450 MHz,微波源单管功率量级为5 kW、10 kW,温度控制400~500 ℃,预热时间5~20min;焙烧段微波频率2 450 MHz,微波源单管功率量级为10 kW、20 kW,温度控制950~1 100 ℃,焙烧挥发时间1.5 h,工业微波炉压力0.105 MPa,连续得到挥发烟气和热球团。金、银、铜等有价金属挥发进入烟气,在湿法烟气洗涤系统回收,热球团降温后送至球团堆场外售。该法可大幅度降低尾渣中的金品位,且易于操作、工艺流程短,氯化温度低、氯化时间短,出炉烟气中金等有价金属的后续处理相对容易,生产效率高。但需在微波炉中进行,设备投资比较大。目前工业用微波炉还不成熟,该技术的产业化已于2019年8月在新疆立项。

2.2.1.4 氰化尾渣氯化离析-浮选法

李勇[27]研究了氯化离析-浮选工艺处理氰化尾渣。该法同氯化挥发法不同点在于,氯化焙烧过程在中性或热还原性气氛下进行,氯化温度较低,只有800 ℃。研究结果表明:在尾渣中添加矿重4% $CaCl_2$、0.3%CuO和6%焦炭后,在800 ℃氯化离析1.5 h,离析后的球团球磨配浆,控制矿浆pH=8,采用复配药剂异戊基黄药和丁铵黑药对其进行浮选,得到Au、Ag、Cu品位分别为18.23 g/t、129.32 g/t和3.43%的金精矿,三者回收率分别达到70.1%、82.9%和84.3%。采用该工艺处理氰化尾渣,虽然温度有所降低,但除银的回收率较高外,其它金属回收率都不如上述三种方法,而且对浮选产物多金属矿还需另行处理,工艺流程也比较长。

2.2.2 高温熔炼法

高温熔炼法是把焙烧氰化尾渣作为配料进入铜、铅熔炼炉,金银最终富集于阳极泥[20]。该法虽可有效回收金银多种有价金属,并综合利用硅,但尾

渣中铁含量高达 30%以上,不能大规模配入尾渣,否则影响熔炼炉的运行稳定性,并且大量铁进入炉渣未得到综合利用,生产投资大,金回收工艺流程长,金属损失也较大。这种方法适合自身有铜、铅冶炼系统的冶炼厂,不需要投资另建新的车间。陕西某公司采用此法处理氰化尾渣,在试运营期间,因相关污染指标一直未达标,被省环保厅禁止其生产。

2.2.3 磁化焙烧法

磁化焙烧法是回收焙烧氰化尾渣中铁的主要方法。磁化焙烧时,尾渣中的赤铁矿被还原成磁铁矿,有效破坏了金银与矿物间的相互包裹、镶嵌的复杂结构,裸露被包裹的金和银。根据焙烧料中金回收工艺的不同,磁化法可分为“磁化焙烧、氰化浸出、磁选分离铁”和“磁化焙烧、磁选分离铁、富金尾矿提金”工艺。

LIU 等[13]在氰化尾渣中添加 6%的煤粉后于 750 ℃下焙烧 85 min,铁的磁化率达到 85%。但氰化浸出率较低,仅有 46.14%。尚德兴等[28]以褐煤为还原剂,将氰化尾渣于 800 ℃焙烧 50 min,磁选得到铁品位 59%、回收率 80%的铁精粉。ZHANG 等[29]对含铝高硅氰化尾渣采用钠盐磁化焙烧、水浸、磁选工艺处理,焙烧过程钠盐与硅、铝反应生成水溶性盐,防止生成 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ 和 $2FeO \cdot SiO_2$,水浸除去水溶性盐。与氰化尾渣相比,水浸渣中硅和铝含量分别下降 31.5%和 70.6%,磁选后可获得铁品位 59.11%、回收率 76.12%的铁精粉。磁化焙烧法的优点在于可获得铁精矿,实现铁与部分杂质铝和硅的分离。缺点在于该法需在 750~850 ℃下焙烧,还原剂用量大,还原过程易致产物结构致密,加大了磁选产物铁金分离难度。另外也需配套烟气处理系统,工艺流程和设备较为复杂。

针对常规磁化焙烧-磁选法温度高的问题,张亚莉等[30]开发了利用生物质作为还原剂和主要蚀变剂,在 600 ℃左右进行磁化还原和蚀变,将非磁性铁转化成磁性铁的同时显著增强铁尾矿体系胶凝活性,磁化料磁选得到品位 55%左右的铁精粉,磁选尾渣具有高胶凝活性,可用于制备掺量高、性能好的生态建材。该法已于 2013 年在山东河西黄金集团得到推广应用。分析磁化磁选铁指标,该法很难获得 TFe>60%的铁精矿,主要原因是尾渣中 CaO 与 SiO_2 摩尔比不合适,磁化焙烧过程 Fe_2O_3 会与产物 $2CaO \cdot SiO_2$ 反应生成 $2Fe_2O_3 \cdot SiO_2$,且 CO 会促进还原产物 Fe_3O_4 与 SiO_2 反应生成 $2FeO \cdot SiO_2$,$FeO \cdot SiO_2$ 与磁铁矿一同被选出,从而降低了磁选铁精粉品位。

2.3 火湿法联合法

在氰化尾渣磁化焙烧过程,也可将 Fe_2O_3 深度还原成 Fe 或 FeO。郑雅杰等[31]在氰化尾渣中加入尾矿质量 13%煤粉后,于 850 ℃还原 100 min,还原料用 50%的硫酸在 105 ℃浸出 3 h,铁浸出率高达 93.66%,氰化浸金率高达 92.4%,尾渣减重率达到 38.8%。此法和硫酸熟化—水浸法相比,两种方法铁浸出率都很高,酸耗也大,但磁化焙烧过程还原剂用量大,还原过程能耗比熟化法高。

2.4 其他方法

也有研究采用碱法脱除尾渣中的硅,裸露被石英包裹的金,但包裹金的主要是赤铁矿,所以脱硅渣氰化浸金率总体不高。这类处理方法主要有水热法[32]、高温高压法[33]和熔盐法[34]。

3 新工艺的提出

综上分析,氰化尾渣综合利用过程两大关键问题就是尾渣脱氰无害化和破坏包裹金的赤铁矿。现有的处理方法都是先对氰化尾渣进行无害化处置,无害化后尾渣再破坏包裹金的赤铁矿,也就是说氰化尾渣无害化处置和无害化渣除铁两过程是分开进行的,而且现有脱氰和破坏包裹金赤铁矿方法成本高、工艺流程复杂。将氰化尾渣无害化和除铁两过程合并进行是氰化尾渣预处理研究的一个很重要方向。因此开发氰化尾渣低成本降氰除铁的短流程清洁生产技术显得尤为重要。

由于氰化尾渣含有高含量的赤铁矿,而赤铁矿的存在又是影响尾渣中金、银等金属元素资源化利用的关键所在。如果能在氰化尾渣除铁过程同时得到具有光催化活性的羧酸铁配合物和含有氰污染物的浸出液,则可借用羧酸铁配合物自身的光催化性,在太阳光或紫外光作用下通过光催化降解浸出液中的氰污染物,并同时再生部分羧酸。该技术不但可脱除尾渣中的铁,也可解决光催化剂制备成本较高的问题。此新技术的研究成功,将会缩短现有氰化尾渣处理工艺流程,降低尾渣处理成本。

4 验证试验

4.1 铁物种的形态分布图

根据离子平衡原理和质量守恒原理,分别绘制了$[ox^{2-}]/[Fe^{3+}]=3$ 和 3.6 时 H_2ox 水溶液体系中铁物种的形态分布图,如图 1 所示(ox 表示有机酸)。图 1 表明,Fe^{3+} 和 ox^{2-} 可形成 $Fe(ox)^{+}$、$Fe(ox)_2^{-}$ 和

$Fe(ox)_3^{3-}$三种配离子，且都具有光化学活性，其中$Fe(ox)_3^{3-}$的光化学活性最强。Fe^{3+}在水溶液中全部要以$Fe(ox)_3^{3-}$形式存在，则$[ox^{2-}]/[Fe^{3+}]\geqslant 3$，且$[ox^{2-}]/[Fe^{3+}]$比值越大，$Fe(ox)_3^{3-}$稳定存在的pH范围越宽。当$[ox^{2-}]/[Fe^{3+}]=3.6$时，可发现pH在3～6范围内，$Fe(ox)_3^{3-}$都可稳定存在，所以$H_2ox$浸出氰化尾渣过程尽可能保持$[ox^{2-}]/[Fe^{3+}]>3$，这样浸出过程，pH容易控制，同时$Fe(ox)_3^{3-}$分布系数达到最大值1，可保证浸出过程，氰化尾渣中的Fe_2O_3都以$Fe(ox)_3^{3-}$形式浸出。

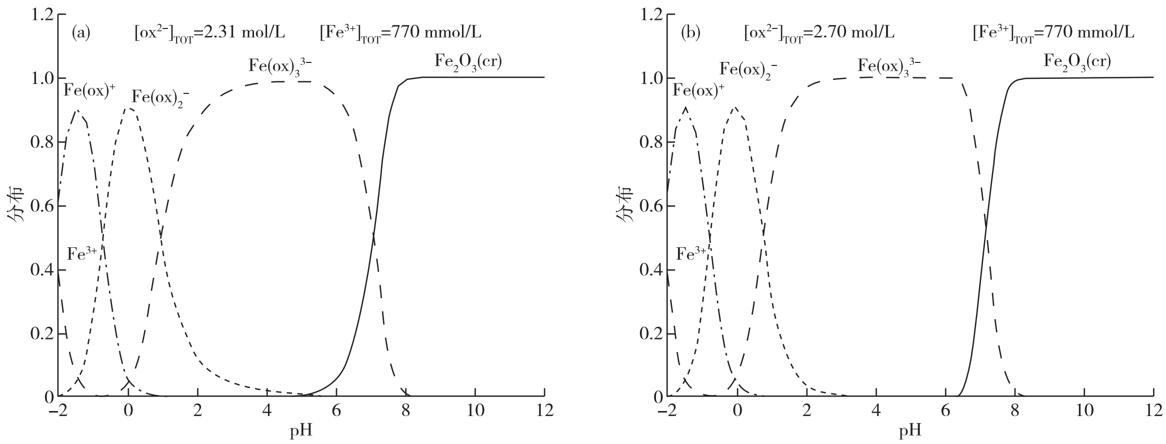

图1　Fe^{3+}-H_2ox-H_2O体系中铁物种的形态分布图

Fig. 1　Fe species distribution in Fe^{3+}-H_2ox-H_2O solution system

4.2　氰化尾渣浸铁试验

在前期试验的基础上，获得有机酸H_2ox浸铁较优条件为：ox^{2-}用量为理论用量的1.4倍、浸出温度90 ℃、浸出时间65 min。用此条件浸出潼关某公司含铁27.65%的氰化尾渣，3次试验平均结果见表1。表1表明，H_2ox浸出氰化尾渣中Fe_2O_3，铁浸出率平均96.63%。由于氰化尾渣中Fe_2O_3的大量浸出，尾渣减重率高达50%左右。3次试验混合后浸出渣中的金品位由除铁前的7.18 g/t提高到15.71 g/t，金得到有效富集，有利于后续浸出渣中金的浸出。因此，利用H_2ox浸出氰化尾渣中包裹金的Fe_2O_3是切实可行的。

表1　渣中铁含量及铁浸出率

Table 1　Iron contents in slag and iron leaching rate

编号	氰化尾渣/g	浸出渣/g	渣含铁/%	Fe浸出率/%
1	200	101.63	1.90	96.72
2	200	101.96	2.03	96.24
3	200	102.17	2.05	96.94

4.3　酸浸液的吸收光谱

H_2ox浸出氰化尾渣中的Fe_2O_3后，浸出液中的铁主要以$Fe(ox)_3^{3-}$形式存在。采用723PC分光光度计扫描浸出液吸收光谱如图2所示。从图2可知，浸出液可吸收可见光中波长小于500 nm的光波，说明H_2ox浸出液中的$Fe(ox)_3^{3-}$对可见光具有很强的吸收能力。因此，可利用$Fe(ox)_3^{3-}$配离子的吸光性进行光化学催化反应。

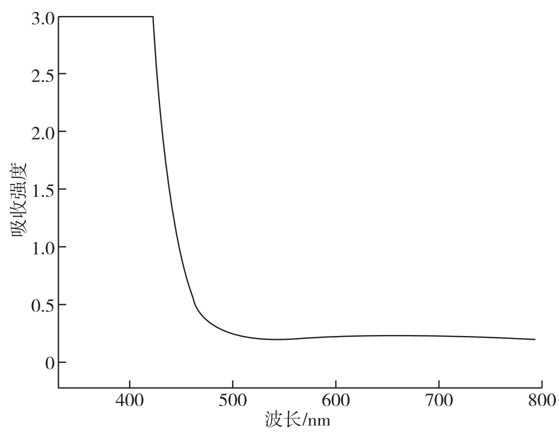

图2　酸浸液的吸收光谱

Fig. 2　Absorption spectrum of leaching solution

4.4　酸浸液的光催化试验

取上述浸出液100 mL稀释3倍后置于3个100 mL比色管中，在太阳光下进行光催化反应(12点开始，18点结束)，观察并记录光催化过程浸出液颜色变化及其他试验现象，光催化反应结束后分析催化后液中铁和ox^{2-}浓度。光催化过程得到的沉淀物微观形貌及X衍射图光谱如图3和4所示。

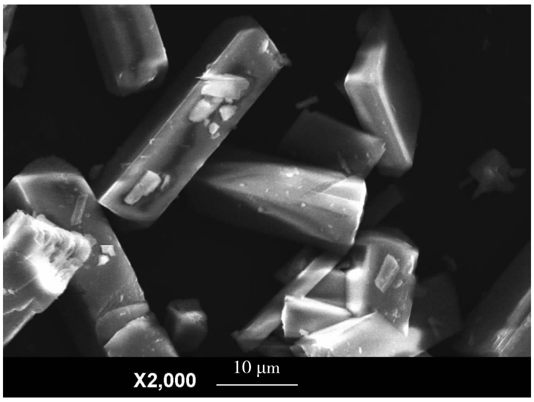

图 3　光催化产物微观结构

Fig. 3　Microstructures of photocatalytic products

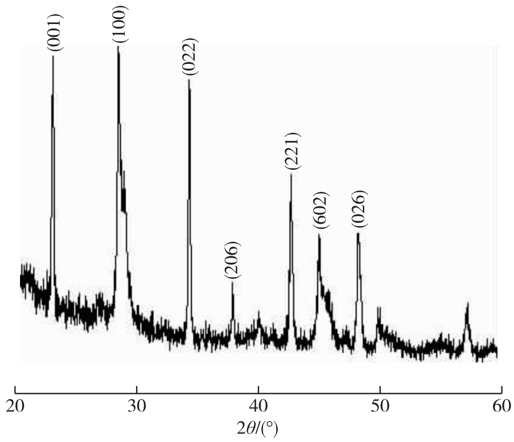

图 4　铁沉淀物的 XRD 谱

Fig. 4　XRD pattern of iron precipitate

浸出液光照射过程发现，浸出液颜色逐渐由翠绿色变成红棕色，继续延长光照时间，红棕色逐渐变浅，直至最后溶液呈无色透明(第 2 天继续光催化结束，溶液呈无色)。浸出液颜色变成红棕色的同时逐渐产生淡黄色沉淀，同时光催化过程不断有气泡冒出。

$Fe(ox)_3^{3-}$ 光催化机理[35]如下：

$$Fe(ox)_3^{3-}+h\upsilon \rightarrow Fe^{2+}+2ox^{2-}+ox^{-}\cdot \tag{1}$$

$$ox^{-}\cdot+Fe(ox)_3^{3-}\rightarrow Fe^{2+}+3ox^{2-}+2CO_2 \tag{2}$$

反应(1)产生的 $ox^{-}\cdot$ 离子自由基经过歧化反应得以清除：

$$2ox^{-}\cdot\rightarrow 2CO_2+2CO_2^{-}\cdot \tag{3a}$$

$$2CO_2^{-}\cdot\rightarrow ox^{2-} \tag{3b}$$

$$2ox^{-}\cdot\rightarrow ox^{2-}+CO_2 \tag{3c}$$

$$Fe^{2+}+ox^{2-}\rightarrow Feox\downarrow \tag{4}$$

在空气饱和的水溶液中，$ox^{-}\cdot$ 进一步与水中溶解的 O_2 反应，最终形成 H_2O_2。

$$ox^{-}\cdot+O_2\rightarrow O_2^{-}\cdot+CO_2 \tag{5}$$

$$2O_2^{-}\cdot+2H^{+}\rightarrow H_2O_2+O_2 \tag{6}$$

$$Fe^{2+}+H_2O_2\rightarrow Fe^{3+}+OH^{-}+\cdot OH \tag{7}$$

$Fe(ox)_3^{3-}$ 光催化过程中，在 O_2 的参与下生成 $ox^{-}\cdot$、$CO_2^{-}\cdot$、$O_2^{-}\cdot$ 以及羟基自由基 $\cdot OH$ 活性物质，其中 $\varphi(H_2O_2/\cdot OH)=2.8$ V，而 $\varphi(CNO^{-}/CN^{-})=-0.97$ V，所以可利用羟基自由基 $\cdot OH$ 强的氧化性氧化水体中 CN^{-} 为低毒 CNO^{-}，CNO^{-} 进一步被氧化成 CO_2 和 N_2。浸出液光催化氧化 6 h 后，经分析铁的沉淀率达到 80.37%，而 ox^{2-} 的氧化率达到 42.62%，主要是因为光催化过程，$ox^{-}\cdot$ 具有活性，继续反应生成 CO_2，导致溶液中 ox^{2-} 浓度降低，同时有条状 $Feox\cdot 2H_2O$ 生成。

综上分析，$Fe(ox)_3^{3-}$ 光催化过程可破坏 $Fe(ox)_3^{3-}$ 结构，释放部分 ox^{2-} 和 CO_2，同时会产生羟基自由基 $\cdot OH$ 等活性物质和 $Feox\cdot 2H_2O$ 沉淀。光催化后液的主要成分为 H_2ox，可返回用于浸出氰化尾渣中的赤铁矿，解决了溶铁过程 H_2ox 用量过大的问题，实现系统水的循环。由于此浸出液中氰分析方法目前还不完善，对于氰污染物光催化降解试验有待进一步的研究。

5　结论

现有氰化尾渣综合利用过程中氰化尾渣无害化处置和无害化渣除铁两过程是分开进行的，脱氰和破坏包裹金赤铁矿的成本高、工艺流程复杂。将氰化尾渣无害化和除铁两过程合并进行是未来氰化尾渣预处理研究的方向，开发氰化尾渣低成本降氰除铁的短流程清洁生产技术尤为重要。

探索试验结果表明，在氰化尾渣除铁过程同时得到具有光催化活性的羧酸铁配合物和含有氰污染物的浸出液，则可借用羧酸铁配合物自身的光催化，在太阳光和紫外光作用下光催化降解浸出液中的氰污染物，并同时再生部分羧酸。该技术不但可脱除尾渣中的铁，也可解决光催化剂制备成本较高的问题，缩短现有氰化尾渣处理工艺流程，降低尾渣处理成本。

参考文献

[1]　王威，高照国，曹耀华，等. 提高含砷金精矿二段焙砂金浸出率的研究[J]. 中国矿业，2015，24(7)：104-107.
WANG W，GAO Z G，CAO Y H，et al. The research on enhancing gold leaching rate from a arsenic-containing gold concentrate with two-stage roasting

calcine[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(7): 104-107.

[2] 杨永斌,曾冠武,李骞,等.高硫砷金矿焙砂的硫酸熟化法预处理[J].中国有色金属学报,2014,24(9):2380-2385.
YANG Y B, ZENG G W, LI Q. Pretreatment by sulfuric acid-curing of calcine roasting for gold ores with high sulfur and arsenic contents[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2014,24(9):2380-2385.

[3] DE MICHELIS I, OLIVIERI A, UBALDINI S, et al. Roasting and chlorine leaching of gold-bearing refractory concentrate: Experimental and process analysis[J]. International Journal of Mining Science and Technology,2013,23(5):709-715.

[4] 寇文胜,陈国民.提高难浸金精矿两段焙烧工艺金氰化浸出率的研究与实践[J].黄金,2012,33(5):47-49.
KOU W S, CHEN G M. Research and practice on improving cyanidation recovery of the refractory gold bearing sulfide concentrate from a two-stage roasting process[J]. Gold,2012,33(5):47-49.

[5] LI Z Y, WANG W W, YUE K, et al. High-temperature chlorination of gold with transformation of iron phase[J]. Rare Metals,2016,35(11):881-886.

[6] 韩选利,郑红霞,周新文. TiO_2 光催化降解含氰废水的影响因素的研究[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2005,37(4):569-572.
HAN X L, ZHENG H X, ZHOU X W. Study of photocatalytic effect of TiO_2 on the degradation of cyanide[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology,2005,37(4):569-572.

[7] 吴雅睿,陈秋计,郭斌. ILs-TiO_2 光催化性能及其降解含氰废水动力学研究[J].环境科学与技术,2013,36(9):118-121.
WU Y R, CHEN Q J, GUO B. Photocatalyticproperty of ILs-TiO_2 and degradation kinetics of CN^- [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(9): 118-121.

[8] 李洪斌.草酸铁/过氧化氢体系光催化降解染料和农药的研究[D].昆明:云南师范大学,2003.
LI H B. Study on tphotoca talystic degradation of dyes pestide in ferri oxalate-hydrogen peroxide system[D]. Kunming: Yunnan Normal University,2003.

[9] 陈延民,沈春华,卓兴良. Fe_3O_4/柠檬酸盐/H_2O_2 体系中染料废水的太阳光催化降解[J].泉州师范学院学报,2008,26(4):54-57.
CHEN Y M, SHEN C H, ZHUO X L. Solarphotocatalytic degradation of dye wastewater by Fe_3O_4-citrate-H_2O_2 system[J]. Journal of Quanzhou Normal University (Natural Science), 2008, 26(4): 54-57.

[10] 杨新慧,胡振宇.光催化Fe(Ⅲ)/柠檬酸降解诺氟沙星[J].应用化工,2012,43(1):21-27.
YANG X H, HU Z Y. Photodegradation of norfloxacin catalyzed by Fe(Ⅲ) and citric acid[J]. Applied Chemical Industry,2012,43(1):21-27.

[11] 张婷,吴少林,朱振兴. Fe-草酸盐络合物的光化学性质及其应用[J].江西化工,2008(1):26-28.
ZHANG T, WU S L, ZHU Z X. Photochemical properties and application of ferric-ocalate complexes[J]. Jiangxi Chemical Industry,2008(1):26-28.

[12] 薛光,李先恩.从焙烧氰化尾渣中回收金、银的试验研究[J].黄金,2012,33(8):41-42.
XUE G, LI X E. Experimental research on gold and silver recovery from roasted cyanidation slags[J]. Gold,2012,33(8):41-42.

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

[14] 王君,陈为亮,焦志亮,等.从氰化尾渣中回收金、银的研究进展[J].矿产保护与利用,2014(4):54-58.
WANG J, CHEN W L, JIAO Z L, et al. Research progress on recovering gold and silver fromcyanide residues[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2014(4):54-58.

[15] 党晓娥,孟裕松,王璐,等.两段脱砷金焙砂的硫酸熟化酸解对氰化浸金过程的影响[J].有色金属工程,2017,7(3):36-41.
DANG X E, MENG Y S, WANG L, et al. Influenceof sulfuric acid curing of two-stage calcine on the process of cyanide gold leaching[J]. Nonferrous Metals Engineering,2017,7(3):36-41.

[16] 尚军刚,李林波,刘佰龙,等.高酸浸出处理氰化尾渣的试验研究[J].金属材料与冶金工程,2012,40(1):30-32.
SHANG J G, LI L B, LIU B L, et al. Experiments on cyanide tailing by superacid leaching[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2012, 40(1): 30-32.

[17] 王威,高照国,曹耀华,等.提高含砷金精矿二段焙砂金浸出率的研究[J].中国矿业,2015,24(7):30-32.
WANG W, GAO Z G, CAO Y H, et al. The research on enhancing gold leaching rate from a arsenic-containing gold concentrate with two-stage roasting calcine[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(7): 30-32.

[18] 师兆忠,占桂荣,韩艳霞.一步法浸取氰化尾渣中金、铁、铅的试验研究[J].环境科学与技术,2016,39(9):56-60.
SHI Z Z,ZHAN G R,HAN Y X. Experimental study of leaching of Au,Fe and Pb from gold cyanidation tailings using one-step process[J]. Environmental Science & Technology,2016,39(9):56-60.
[19] 刘大学,郭持皓,王云,等.青海滩涧山焙烧氰化尾渣回收金银[J].有色金属(冶炼部分),2011(8):32-35.
LIU D X,GUO C H,WANG Y,et al. Gold and silver recovery from residue of roasting-cyaniding process in Tanjianshan of Qinghai[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2011(8):32-35.
[20] 孙留根,黄海辉,徐晓辉,等.焙烧氰化尾渣回收有价金属试验[J].有色金属(冶炼部分),2017(2):15-18.
SUN L G,HUANG H H,XU X H,et al. Study on recovery of valuable metals from roasting cyanidation residue[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2017(2):15-18.
[21] 李正要,邓文翔,王维维,等.氯化挥发法回收氰化尾渣中的金银[J].金属矿山,2015(8):173-177.
LI Z Y,DENG W X,WANG W W,et al. Gold and silver recovering from cyanide tailings by chloridizing volatilization method[J]. Metal Mine,2015(8):173-177.
[22] 李正要,王维维,乐坤.氰化尾渣氯化挥发-还原焙烧一步法回收金铁[J].金属矿山,2015(10):173-177.
LIZ Y,WANG W W,YUE K. Recovering gold and iron from cyanide tailing by one-step process of chloridizing volatilization and reduction roasting[J]. Metal Mine,2015(10):173-177.
[23] 常耀超,王云,刘大学.氰化尾渣熔融氯化提金扩大试验[J].有色金属(冶炼部分),2016(2):43-45.
CHANG Y C,WANG Y,LIU D X. Expandingtest on gold recovery from cyanide residue by molten chlorination [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(2):43-45.
[24] 殷俊,刘仕会,熊家政.高温熔融氯化提取有价金属直流电炉设备研究[J].中国矿业,2018,27(增刊2):207-209.
YIN J,LIU S H,XIONG J Z. Research on the equipment of DC electric furnace for high temperature melt chlorination extracting valuable metals[J]. China Mining Magazine,2018,27(S2):207-209.
[25] 赵玉龙,袁朝新,郭持皓,等.熔融氯化法处理难处理金矿[J].矿冶,2016,25(6):32-34,54.
ZHAO Y L,YUAN C X,GUO C H,et al. Processing of refractory gold ores by molten chlorination[J]. Mining and Metallurgy,2016,25(6):32-34,54.
[26] 杨悦增,刘洪晓,宋裕华,等.一种用微波氯化焙烧挥发处理复杂金精矿氰化尾渣的方法:CN105969979B[P].2018-07-27.
YANG Y Z,LIU H X,SONG Y H,et al. A method of treating cyanide tailing of complex gold concentrate by microwave chlorination roasting:CN105969979B[P].2018-07-27.
[27] 李勇.氰化尾渣氯化离析-浮选工艺研究[D].长沙:中南大学,2013.
LI Y. Research on chloridizing segregation-flotation technology for cyanide tailings[M]. Changsha:Central South University,2013.
[28] 尚德兴,陈芳芳,张亦飞,等.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):35-39.
SHANG D X,CHEN F F,ZHANG Y F,et al. Recovery of iron from gold-cyanide residue by reduction roasting and magnetic separation[J]. Mining and Metallurgy Engineering,2011,31(5):35-39.
[29] ZHANG Y L,LI H M,YU X J. Fe extraction from high-silicon and aluminum cyanide tailings by pretreatment of water leaching before magnetic separation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2013,23(4):1165-1173.
[30] 张亚莉,于先进,李小斌,等.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 Y L,YU X J,LI X B,et al. Thermodynamics analysis of ferric compound during roasting-preparing process of cyanide tailings[J]. Journal of Central South University(Natural Science Edition),2011,42(12):3623-3629.
[31] 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.
ZHENGY J,GONG X,SUN Z M. 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.
[32] 何超然,丁冲,王晓辉,等.氰化尾渣碱法水热浸出脱石英试验[J].金属矿山,2018(3):192-195.
HE C R,DING C,WANG X H,et al. Research on desilicication of cyanide tailings via alkalinehydrothermal process[J]. Metals Mine,2018(3):192-195.

(下转第114页)

fume[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.

[13] 曲超,王永梅,李照. 碱性氧压体系下高砷铅阳极泥预脱砷工艺研究[J]. 世界有色金属,2020(4):6-8.
QU C, WANG Y M, LI Z Q. Study on arsenic removal from arsenic lead anode slime by alkaline pressure oxidation leaching[J]. World Nonferrous Metals, 2020(4): 6-8.

[14] 符斌. 有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.
FU B. Handbook of Nonferrous Metallurgy Analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

(上接第105页)

[33] 王维大,冯雅丽,李浩然,等. 采用碱浸预脱硅-氰化工艺从氰化尾渣中回收金[J]. 中国有色金属学报,2015,25(1):233-240.
WANG W D, FENG Y L, LI H R, et al. Recovering gold from cyanide residue by alkaline predesilication-cyanide leaching technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 233-240.

[34] 张朝晖,江汉龙,刘佰龙,等. 焙烧氰化尾渣熔盐处理金、银回收的研究[J]. 硅酸盐通报,2016,35(2):582-586.
ZHANG Z H, JIANG H L, LIU B L, et al. Recovery of gold and silver from roasted cyanide tailings by molten salts[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(2): 582-586.

[35] 查意扬,郑丽平,颜桂炀,等. Fe-草酸盐络合物光解水溶性染料的作用机制研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2011,50(增刊1):149-151.
ZHA Y Y, ZHENG L P, YAN G Y, et al. Research process on the mechanism of photodegradation water-soluble dyes by Fe-oxalate coordination compound[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science Edition), 2011, 50(S1): 149-151.