

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.016

黄金冶炼氰渣火法处理研究现状及展望

刘志建¹,金哲男¹,王保仁¹,杨洪英¹,董准勤²,陈涛²

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,沈阳 110819;

2. 山东恒邦冶炼股份有限公司,山东 烟台 264109)

摘要:焙烧氰化尾渣是含金硫化矿氰化法提金产生的固废,占氰渣总量的50%以上。其中的金被铁矿石和脉石包裹,采用火法回收工艺才可有效回收金和铁。目前的火法回收工艺有氯化挥发焙烧法回收金银、还原焙烧—磁选法回收铁、氰渣-铜精矿协同冶炼同时回收金和铁。氰渣-铜精矿协同冶炼法具有高效性、经济性和环保性,前景更加广阔。

关键词:氰化尾渣;火法工艺;氯化焙烧;焙烧—磁选;协同冶炼

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)01-0084-05

Research Status and Prospect of Pyrometallurgical Treatment of Cyanide Residue from Gold Smelting

LIU Zhi-jian¹, JIN Zhe-nan¹, WANG Bao-ren¹, YANG Hong-ying¹,
DONG Zhun-qin², CHEN Tao²(1. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Minerals, Ministry of Education,
Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, Shandong, China)

Abstract: Calcined cyaniding tailings are solid wastes produced by cyaniding of gold bearing sulfide ore, accounting for more than 50% of total cyanide slag. Gold is wrapped by iron ore and vein stone, which can be recovered effectively only by pyrometallurgical process. Current pyrometallurgical processes include gold and silver recovery by chlorination volatilization roasting, iron recovery by reduction roasting and magnetic separation, and gold and iron recovery by cyanide slag-copper concentrate combined smelting. The cooperative cyanide residue-copper concentrate smelting method has the advantages of high efficiency, economy and environmental protection, and has a broad prospect.

Key words: cyanidation slag; pyrometallurgical process; chloridizing roasting; roasting-magnetic separation; collaborative smelting

1 氰化尾渣

1.1 氰化尾渣的来源

金精矿经过氰化浸出后得到的残渣即为氰

化尾渣。就浸出金的工艺而言,有硫代硫酸盐法、硫脲法、石硫合剂法、溴化法、氯化法、碘化法、类氰化物法等^[1-2]。其中氰化提金法具有工艺成熟、成本低廉、回收率高、对矿石适应性较

收稿日期:2020-09-26

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902004)

作者简介:刘志建(1992-),男,河南人,硕士研究生;通信作者:金哲男(1970-),男,黑龙江人,博士,副教授,硕士生导师

强、可以就地产金等优点,在当前的黄金提取工业中具有支配地位。在世界范围内,90%以上的黄金是通过氰化工艺从矿石中提取的^[3]。我国使用氰化提金法的选金厂达到 80%以上^[4]。而我国每年黄金矿山的氰化尾渣排放量已经超过

2 000 万 t^[5]。

1.2 氰化尾渣的分类

根据生产工艺的不同,氰渣主要可分为焙烧氰化尾渣、全泥氰化尾渣和金精矿氰化尾渣。不同工艺产生的氰渣成分和工艺来源见表 1。

表 1 氰化尾渣分类
Table 1 Classification of cyaniding tailings

分类	工艺来源	物相成分
焙烧氰化尾渣	高硫难处理金矿—焙烧—氰化	渣中总铁含量一般大于 30%,以赤铁矿形式存在;含 Au 1~7 g/t,Ag 25~90 g/t ^[6] ,金银被赤铁矿和脉石包裹,其它金属以氧化物存在
全泥氰化尾渣	含泥氧化金矿氰化;硫化矿浮选—氰化	氧化金矿氰化法处理产生的氰渣以金属氧化性矿物为主;硫化矿浮选—氰化法处理产生的氰渣中金属以硫化物形式存在,铜、铅、锌含量较高 ^[7]
金精矿氰化尾渣	含金硫化矿—浮选—氰化	铁主要以黄铁矿形式存在,其他金属以硫化物形式存在 ^[6] ,金银含量较高

1.3 氰化尾渣特点及危害

经过不同工艺得到的氰渣,其物相成分虽有很大差别,但都有共同特点:1)成分复杂,金一般被铁矿石和脉石包裹,其中金含量一般在 2~10 g/t;2)粒径细小,泥化现象严重;3)有氰化物、浮选药剂和重金属残留^[8];4)矿物表面可浮性差异小^[9]。

大型的黄金矿厂一般将氰渣堆存或填埋处理,氰渣中的氰化物、硫化物、浮选剂长期堆存,不仅会产生有毒气体,粒径细小的氰渣还会形成飘尘,污染空气;小型黄金矿厂则将氰渣直接排入低洼河沟,大大污染了水体和土壤;此外,氰渣中的金、银、铁等金属元素得不到有效利用,造成资源的浪费^[10-11]。

1.4 氰渣再回收

随着国家政策完善和相关企业环保意识的增强,相关企业加大对氰渣再回收利用的投入,氰渣回收成为近年来的热点。目前,氰渣再回收处理应用较广的有浮选回收法和预处理—氰化法。

全泥氰化尾渣中铜、铅、锌含量较高,一般采用浮选与重选相结合的方法综合回收氰渣中的铜、铅、锌等有价值金属元素。为减少氰化物对铜、铅、锌的抑制作用,工业上大多采用酸化法去除氰化物,但是会产生 HCN,存在很大安全隐患。

金精矿氰化尾渣金银相对含量较高的,一般采用预处理—氰化法处理,但是该氰渣中的其他有价值金属元素无法得到有效利用,而且会产生二次氰化尾渣,增加处理危废的负担。

焙烧氰化尾渣中的金在硫化矿焙烧过程中,被赤铁矿和脉石矿物再次包裹^[6],后续氰化浸出时,仍很难被打开,所以焙烧氰化尾渣中的金含量较高,一般在 1~7 g/t,具有高的再回收价值。而且焙烧氰

化尾渣在氰渣中占比 50%以上,如何充分利用焙烧氰化尾渣中的有价金属元素,不仅可以减少氰渣的堆存,而且对实现资源的综合利用具有重大意义。本文将围绕焙烧氰化尾渣的火法处理工艺进行综述,为焙烧氰化尾渣的综合利用提供参考。

2 焙烧氰化尾渣的火法回收

焙烧氰化尾渣中含有大量被包裹在赤铁矿和脉石中的金,采用普通的浮选法无法使金得到充分回收。目前,针对焙烧氰化尾矿的火法回收主要有氯化挥发焙烧法回收金银、还原焙烧—磁选法回收铁、氰渣-铜精矿协同冶炼同时回收金和铁。

2.1 氯化挥发焙烧法

氯化挥发焙烧法回收金的原理是:CaCl₂ 在 1 000 ℃ 以上会分解生成 Cl₂,Cl₂ 与氰化尾渣中的 Au、Ag 等发生氯化反应生成可挥发的金属氯化物^[12-13],从而达到与氧化铁和脉石矿物的分离,氧化铁的氯化反应在热力学上难以实现^[14],铁则留在焙烧渣中得以回收。用收尘器捕集金属氯化物^[15],即可综合回收氰化尾渣中的有价金属元素。氯化挥发焙烧自 19 世纪末兴起以来,被广泛应用于冶炼各种工业废渣和烟灰^[16]。李磊等^[17]对铜渣进行氯化挥发焙烧,实现铜与铁的有效分离;车欣^[18]对浸锌渣进行氯化挥发焙烧,实现锌和铜的高效回收;LEE 等^[19]对电炉灰进行氯化挥发焙烧,实现锌、铅和镉的高效回收。氯化挥发焙烧对焙烧氰化尾渣的应用还处在实验室研究阶段。

WANG 等^[20]在河南某焙烧氰化渣中加入 6% 的 CaCl₂,在 1 200 ℃ 条件下焙烧 90 min,金的挥发率能达到 83.1%。焙烧渣细磨后磁选,铁回收率达

到 84.9%。LI 等^[21]在烟台某氰化尾渣中加入 4% 的 CaCl_2 , 在 1 050 °C 焙烧 120 min, 金的挥发率能达到 91.6%, 银的挥发率为 54.7%。郭持皓等^[22]在青海某焙烧氰化尾渣中加入 5% 的 CaCl_2 , 在 1 200 °C 焙烧 60 min, 金挥发率为 89.57%, 银挥发率为 53.46%, 铁基本不挥发, 砷有少量挥发。李大江等^[23]在南方某焙烧氰化尾渣中加入 6% CaCl_2 , 在 1 050 °C 焙烧 90 min, 金挥发率为 97.4%, 银挥发率 63%, 且该法在氰化尾渣中金品位高于 2.3 g/t 时即可实现盈利。刘洪晓等^[24]在新疆某焙烧氰化尾渣中加入 7% CaCl_2 , 在 1 100 °C 焙烧 60 min, 金、银挥发率分别为 98%、62%, 铜、铅、锌的挥发率达到 80% 以上。

氯化焙烧虽然可以综合回收多种有价金属元素, 金回收率可达 90% 以上, 银回收率可达 50% 以上, 对不同成分的焙烧氰化尾渣适应性强, 但是流程长、能耗高、基建和维护费用高, 从而极大地限制了其在工业上的推广。

2.2 还原焙烧—磁选法

还原焙烧—磁选法回收铁的原理是: 焙烧氰化尾渣经过还原焙烧, 赤铁矿被还原成单质铁或磁铁矿^[25], 经弱磁选, 即可得铁精矿或铁粉。被包裹在赤铁矿中的金得以暴露出来, 进入到磁选尾矿中, 用于后续提金^[21,26]。

刘娜^[27]在山东某氰化尾渣中加入 20% 烟煤作还原剂, 在 1 150 °C 还原焙烧 40 min, 在 87.56 kA/m 的磁场强度下弱磁选得铁粉, 铁回收率为 90.14%。马强等^[28]在国内某氰化尾渣中加入 15% 焦煤作还原剂, 在 1 150 °C 还原焙烧 60 min, 在 60 kA/m 的磁场强度下弱磁选得铁粉, 铁回收率为 82.75%。ZHANG 等^[29]在国内某氰化尾渣中加入 6% 煤粉作还原剂, 750 °C 还原焙烧 60 min, 经低强度磁选后, 铁回收率为 84.67%。傅平丰等^[30]对河南某氰化尾渣先强磁预选, 后加入 10% 焦粉作还原剂, 在 750 °C 焙烧 45 min, 赤铁矿全部被还原成磁铁矿, 经两段磁选得铁精矿, 铁回收率为 68.66%。李正要等^[31]在河南某氰化尾渣中加入 10% 氯化剂, 18% 烟煤作还原剂, 在 1 000 °C 进行氯化挥发和还原焙烧, 在 106 kA/m 的磁场强度下弱磁选得铁精矿, 金挥发率为 85.19%, 铁回收率为 87.75%。

还原焙烧—磁选法回收铁被广泛应用于处理难处理赤铁矿和褐铁矿中铁的回收, 在焙烧氰化尾渣中的应用还处于实验室研究阶段。因为该法焙烧温度很高, 存在一定量的铁损失, 造成铁的回收率不

高, 还使金再次被包裹, 其它有价金属元素也无法得以有效利用, 磁选尾矿仍属于危险固废。还原焙烧—磁选法若想得以广泛应用, 还需对该工艺进行优化, 正如李正要等^[31]结合氯化挥发与还原焙烧—磁选法, 就一步实现了焙烧氰化尾渣中金和铁的回收。

2.3 氰渣-铜精矿协同冶炼法

我国已建立了完善的有色金属工业体系, 产量已连续 18 年稳居世界第一, 但部分金属产能过剩, 开工率只有 80%~85%, 而二次资源再生建成一个独立工业体系的难度较大。其次, 原生矿冶炼厂也大多面临转型升级问题, 可将其逐步过渡到协同处理二次资源, 这也是大势所趋。原生资源和二次资源的协同处理, 不仅可以消化现有过剩产能, 还可以避免重复建设, 从而减少更多污染点和污染源的产生^[32-33]。

氰渣-铜精矿协同冶炼法的原理是: 将氰化尾渣配入铜冶炼过程中, 实现氰渣和铜精矿的协同冶炼。氰渣在铜精矿造钼熔炼阶段加入, 以生石灰和石英石作溶剂, 该阶段的反应温度约为 1 200 °C, 氰渣中的有毒氰化物在高温下会转化为无毒的产物^[34]; 氰渣中的赤铁矿可与溶剂形成 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元渣系, 放出大量热可减少造钼熔炼能量消耗, 铁进入炉渣后可用于高炉炼铁; 由于铜钼是贵金属的良好捕获剂, 氰渣中的金银在铜精矿造钼熔炼过程中裸露出来, 会富集在铜钼中, 后续随着铜钼吹炼, 在粗铜中富集, 粗铜经精炼后得到电解铜, 金银会富集在阳极泥中。该法工艺流程如图 1 所示。

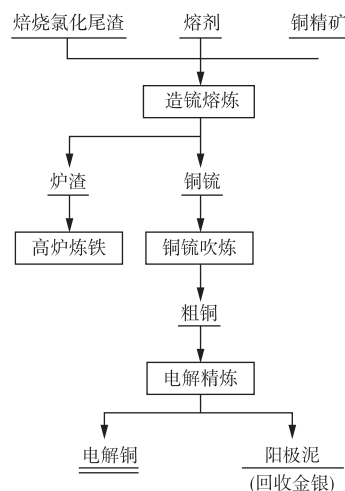


图 1 氰渣-铜精矿协同冶炼工艺流程

Fig. 1 Cyanide slag-copper concentrate co-smelting process flow

焙烧氰化尾渣和铜精矿协同冶炼,不仅可以降低铜精矿造钼熔炼过程的能量消耗,还可以有效回收氰渣中的金和铁,同时也有效转化了氰渣中的有毒氰化物,使得氰渣实现了危险固废的有效转化。原生资源和二次资源的协同利用,将有效解决金资源循环利用难的问题。目前氰渣-铜精矿协同冶炼正处于实验室阶段。

3 结论

1)我国大多数氰渣都是焙烧氰化尾渣,采用氯化挥发回收金,金回收率高,对不同成分焙烧氰化尾渣适应性强,但是能耗高,设备复杂、基建成本高。

2)采用还原焙烧—磁选回收铁,因焙烧温度过高,会造成大量铁损,而且部分金也会被再次包裹,使得铁和金的回收率较低,且尾矿仍属于危险固废。

3)氰渣-铜精矿协同冶炼可以转化氰渣中的有毒氰化物,还实现了金铁等有用金属的有效回收,同时又大大降低铜精矿铜钼熔炼的能量消耗。协同冶炼的高效性、经济性和环保性,使其前景更加开阔和光明。

参考文献

- [1] KONYRATBEKOVA S S, BAIKONUROVA A, USSOLTSEVA G A, et al. Thermodynamic and kinetic of iodide leaching in gold hydrometallurgy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3774-3783.
- [2] DONATO D B, NICHOLS O, POSSINGHAM H, et al. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife[J]. Environment International, 2007, 33(7): 974-984.
- [3] ELLIS S, SENANAYAKE G. The effects of dissolved oxygen and cyanide dosage on gold extraction from a pyrrhotite-rich ore[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(1): 39-50.
- [4] 郭振杰. 提金新工艺——氰化法[J]. 内蒙古科技与经济, 2007(24): 75-77.
GUO Z J. New technology for gold extraction: Cyanidation [J]. Inner Mongolia Science, Technology and Economy, 2007(24): 75-77
- [5] 李婷, 尹艳芬, 方夕辉, 等. 从金氰化尾渣中回收铜、铅、锌、硫的工艺现状[J]. 现代矿业, 2011, 27(4): 28-29.
LI T, YIN Y F, FANG X H, et al. Technological status of recovering copper, lead, zinc, sulfur from gold cyaniding tailings [J]. Modern Mining, 2011, 27(4): 28-29.
- [6] 王君, 陈为亮, 焦志良, 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 of gold and silver from cyanide tailings [J]. Conservation and Utilization of Mineral, 2014(4): 54-58.
- [7] 吕翠翠, 丁剑, 付国燕, 等. 氰化尾渣中有价元素回收现状与展望[J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1079-1089.
LU C C, DING J, FU G Y, et al. Present situation and prospect of recovering valuable elements from cyanidation tailing [J]. CIESC Journal, 2016, 67(4): 1079-1089.
- [8] EDINGER E N, AZMY K, DIEGORW, et al. Heavy metal contamination from gold mining recorded in Porites lobata skeletons, Buyat-Ratototok district, North Sulawesi, Indonesia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 56(9): 1553-1569.
- [9] 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. Study on the chlorination segregation of cyanide tailings-flotation process [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [10] LIU J, JIAO B Q, LI D W. Study on the toxicity of cyanogen-containing industrial waste residues [J]. Advanced Materials Research, 2011, 160-162: 927-932.
- [11] LICSKO I, LOIS L, SZEBENYI G. Tailings as a source of environmental pollution [J]. Water Science & Technology, 1999, 39(10/11): 333-336.
- [12] BROCCHI E A, MOURA F J. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags [J]. Minerals Engineering, 2008, 21(2): 150-156.
- [13] KANARI N, ALLAIN E, JOUSSE-MET R, et al. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents [J]. Thermochemical Acta, 2009, 495(1/2): 42-50.
- [14] MANUKYAN N V, MARTIROSYANV H. Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 35(13): 192-201.
- [15] 韦其晋, 袁朝新, 徐晓辉. 贵州某金矿氰化尾渣氯化挥发回收金试验[J]. 有色金属工程, 2014, 4(3): 45-47.
WEI Q J, YUAN C X, XU X H. Test of gold recovery by chlorination volatilization from cyanide tailings of a gold mine in Guizhou province [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(3): 45-47.
- [16] FUMIATSU SATO, HIROYUKI SANO, TOSHIHARU FUJISAWA. Lead removal from contaminated soil by

- application of chlorination volatilization by mixed salt[J]. Journal of MMIJ, 2008, 124(8): 536-542.
- [17] 李磊, 王飞, 蔚俊强, 等. 铜渣氯化焙烧脱铜机理和动力学研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2016, 53(4): 875-882.
- LI L, WANG F, WEI J Q, et al. Study on mechanism and kinetics of copper removal by chlorination roasting of copper slag[J]. Journal of Sichuan University(Natural Science edition), 2016, 53(4): 875-882.
- [18] 车欣. 浸锌渣氯化焙烧工艺实验研究[D]. 河北唐山: 河北理工大学, 2010.
- CHE X. Experimental study on chlorination roasting technology of zinc leaching residue[D]. Tangshan: Hebei University of Science and Technology, 2010.
- [19] LEE G S, SONG Y J. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(8): 739-746.
- [20] WANG W W, LI Z Y. Recovery and kinetics of gold and iron from cyanide tailings by one-step chlorination reduction roasting [J]. Minerals Engineering, 2015, 44(10): 173-177.
- [21] LI H Y, MA A Y, SRINIVASAKANNAN C, et al. Investigation on the recovery of gold and silver from cyanide tailings using chlorination roasting process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 763: 241-249.
- [22] 郭持皓, 王云, 袁朝新. 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.
- GUO C H, WANG Y, YUAN C X. Gold and silver recovery from residue of roasting-cyaniding process in Tanjianshan of Qinghai[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2011(8): 32-35.
- [23] 李大江, 郭持皓, 袁朝新, 等. 氰化尾渣氯化焙烧提金工艺及经济性研究[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(8): 45-46, 49.
- LI D J, GUO C H, YUAN C X, et al. Study on gold extraction process and economy by chlorination roasting of cyanide tailings [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(8): 45-46, 49.
- [24] 刘洪晓, 王为振, 杨兴庆, 等. 氰化尾渣氯化焙烧工艺研究[J]. 矿冶, 2016, 25(1): 75-77.
- LIU H X, WANG W Z, YANG X Q, et al. Research on the chlorination roasting process of cyanide tailings[J]. Mining & Metallurgy, 2016, 25(1): 75-77.
- [25] LI G H, RAO M J, JIANG T, et al. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickelferous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274-280.
- [26] BAS A D, SAFIZADEH F, GHALI E, et al. Leaching and electrochemical dissolution of gold in the presence of iron oxide minerals associated with roasted gold ore[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 143-153.
- [27] 刘娜. 某氰化尾渣直接还原焙烧—磁选铁试验[J]. 金属矿山, 2012, 41(11): 145-147.
- LIU N. Experiment of iron concentration from a cyanided tailing with the process of direct reduction roast-magnetic separation[J]. Metal Mine, 2012, 41(11): 145-147.
- [28] 马强, 和少龙. 还原焙烧—磁选在黄金冶炼渣中的应用[J]. 世界有色金属, 2020(3): 6-7.
- MA Q, HE S L. Application of reduction roasting and magnetic separation in gold smelting slag [J]. World Nonferrous Metals, 2020(3): 6-7.
- [29] ZHANG H Q, ZHANG Z Q, LUO L Q, et al. Behavior of Fe and P during reduction magnetic roasting-separation of phosphorus-rich oolitic hematite[J]. Energy Sources, 2019, 41(1): 47-64.
- [30] 傅平丰, 李振宇, 边振忠. 基于强磁预选的某氰化尾渣磁化焙烧—磁选工艺[J]. 过程工程学报, 2018, 18(4): 774-778.
- FU P F, LI Z Y, BIAN Z Z. Magnetization roasting-magnetic separation of cyanide tailings based on high intensity magnetic preconcentration [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(4): 774-778.
- [31] 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, 44(10): 173-177.
- LI Z Y, WANG W W, LE K. One step recovery of gold and iron by chlorination volatilization and reduction roasting of cyanide tailings [J]. Metal Mine, 2015, 44(10): 173-177.
- [32] 王海北. 我国二次资源循环利用技术现状与发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 1-11, 17.
- WANG H B. Current situation and development trend of secondary resource recycling technology in China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(9): 1-11, 17.
- [33] 顾一帆, 吴玉锋, 穆献中, 等. 原生资源与再生资源的耦合配置[J]. 中国工业经济, 2016(5): 22-39.
- GU Y F, WU Y F, MU X Z, et al. Coupling allocation of primary resources and renewable resources [J]. China Industrial Economy, 2016(5): 22-39.
- [34] 丛忠奎, 迟崇哲, 邱陆明, 等. 某黄金冶炼公司氰化尾矿无害化处理技术研究[J]. 黄金, 2017, 38(7): 59-62.
- CONG Z K, CHI C Z, QIU L M, et al. Research on harmless treatment technology of cyanidation tailings in a gold smelting company [J]. Gold, 2017, 38(7): 59-62.