

氰化尾渣硫酸熟化焙烧中铁物相变化

蔡鑫, 杨天足, 陈霖, 刘志楼
(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 利用热重分析仪、X射线衍射仪、扫描电镜分析了高砷高硫难处理金矿二次焙砂氰化尾渣硫酸熟化焙烧中铁物相变化及其终始状态矿物学特征。得出铁物相转变过程为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。扫描电镜分析结果显示, 硫酸熟化焙烧破坏了原有矿物有序结构, 打开了包裹金的氧化铁, 从而提高金的氰化浸出率。

关键词: 有色金属冶金; 难处理金矿; 氰化尾渣; 硫酸熟化焙烧; 硫酸铁水合物
中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0022-06

Phase Transformation among Ferric Compounds in Cyanidation Tailing during Sulfatizing Roasting

CAI Xin, YANG Tianzu, CHEN Lin, LIU Zhilou
(Metallurgy and Environment School, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By using TG-DTA analyzer, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM), the phase transformation among ferric compounds in cyanidation tailing during sulfatizing roasting of refractory gold mineral with high sulfur and arsenic, along with mineralogical features of the beginning and ending state, were studied. The transformation can be presented as follows: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. SEM indicated that the well-ordered cyanidation tailing was destroyed and the envelop of hematite and matrix was opened by the sulfatizing roasting, thus boosted the cyanide leaching rate of gold was improved.

Key words: nonferrous metallurgy; refractory gold; cyanidation tailing; sulfatizing roasting; ferric sulfate hydrate

高砷高硫金精矿中金以显微、次显微形态包裹于黄铁矿和毒砂中, 直接氰化浸出率低, 张卿^[1]对四川某金矿浮选金精矿进行全泥氰化实验, 金浸出率仅 13.94%。目前国内普遍采用两段焙烧法处理高砷高硫金精矿, 从而除硫除砷、打开包裹^[2-7]。工业实践证明焙烧后的焙砂金浸出率大大提高, 但是仍没有达到充分提取焙砂中金的目的^[8-9], 本研究用氰化尾渣中金含量甚至高达 15 g/t, 造成了该企业经营的困难。

科研工作者通过考察二次焙砂的工艺矿物学特征研究了尾渣含金量高的原因。研究发现, 两段

焙烧过程中铁的硫化物、砷化物氧化生成氧化铁, 但由于局部温度较高, 造成了氧化铁的过烧烧结, 使焙烧过程中裸露出来的金颗粒被生成的氧化铁二次包裹, 导致无法氰化浸出^[10-17]。王力军等^[12]对二次焙砂进行扫描电镜分析发现, 在二次焙砂断面上可清晰分辨出氧化铁颗粒。袁朝新等^[15]研究发现多数氧化铁呈疏松多孔状态存在, 但部分有明显烧结现象, 说明硫化物内的部分不可见金被转化而来的氧化铁包裹, 致使金没有被充分浸出。

针对尾渣含金量高的问题, 王洪忠^[18]通过对氰化尾渣再次进行两段焙烧实验, 生成了更有利于

收稿日期: 2013-10-17

第一作者: 蔡鑫, 男, 硕士研究生, 研究方向: 难处理金矿。E-mail: 29127516@qq.com

*通讯作者: 杨天足, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: tianzuyang@163.com

金、银浸出的焙砂, 并通过添加混合药剂及助浸剂再磨, 使尾渣中金、银含量最终分别降至 0.55 g/t 和 30 g/t。薛光、于永江^[19]通过使用添加剂(代号 SC), 采用焙烧氰化浸出工艺回收尾渣中金、银, 回收率分别达到 60% 及 65% 以上。

本研究前期工作采用硫酸熟化+低温干燥+控温焙烧的工艺处理二次焙砂, 消除了氧化铁形成的二次包裹, 提高了二次焙砂的氰化浸出率, 氰化尾渣含金量由未处理前的 15.6 g/t 降低至 2.0 g/t。但是该工作仅探索了处理二次焙砂的工艺条件, 对该过程中二次焙砂的物相转化机理及二次包裹打开机制并没有进行深入研究。由于二次焙砂中未包裹的金已基本在氰化过程中浸出, 残留于氰化尾渣中的金基本存在于氧化铁二次包裹物相中, 因此通过考察氰化尾渣含铁物相在该工艺中的转变过程, 即可获得对该过程二次包裹打开机制的认识, 对该工艺的进一步优化及工业放大具有重要的意义。

在前期研究基础上, 本实验制备了氰化尾渣在硫酸熟化、低温干燥、控温焙烧工艺中各阶段的样品, 通过 XRD、TG-DTA、SEM 分析考察了含铁的物相变化过程, 分析了该过程中的包裹打开机制。

1 实验

1.1 实验物料

实验原料用某公司氰化尾渣, 成分分析见表 1。

表 1 氰化尾渣成分

Tab.1 Constituents of the cyanidation tailing

尾渣	Au*	O	Si	Al	Fe	Ca	K	S	As
含量(%)	15.66	37.0	16.79	7.53	30.25	1.06	1.83	1.57	0.99

*注: Au 单位为 g/t。

根据硫酸熟化焙烧最优实验条件, 选择二次焙砂氰化尾渣、蒸馏水、98%浓硫酸比例为: 100 g:100 mL:100 mL。实验在 2 L 大烧杯中进行: 首先加入 100 mL 蒸馏水, 然后缓慢倒入 100 mL 浓硫酸, 最后准确称量氰化尾渣 100 g, 一边加入尾渣一边搅拌。由于是放热反应, 一开始成溶液状, 3~5 min 内逐步凝固成固状。最后, 用小瓷舟取约 20 g 浆料置于焙烧炉中, 控制一定温度焙烧 3 h, 取出制样。

1.2 表征手段

使用日本株式会社理学公司的 Rigaku-TTRIII 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 光管类型为自转

阳极 Cu 靶, 扫描速率 10 °/min。

热重分析原料为熟化凝固浆料。使用 SDT Q600 V8.0 Build 95 型综合热分析仪, 采用 DTA 模式, 试样初始重 19.0020 mg, 在空气中加热, 测试温度范围为室温至 900°C, 升温速率 10 K/min。

扫描电镜原料为直接烘干的氰化尾渣及硫酸熟化焙烧后的焙砂。使用日本电子公司 JSM-6360 LV 进行扫描电镜分析, 采用美国 EDAX 公司 EDX-Genesis 60s 进行能谱分析。

2 实验结果与讨论

2.1 热重分析

在空气气氛下, 升温速度 10 K/min 条件下, 对熟化样品进行热重分析。TG-DTA 分析结果如图 1 所示。

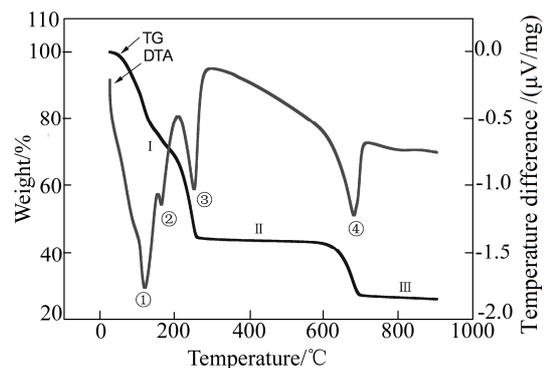


图 1 硫酸熟化料 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curve of sulfuric acid curing

由图 1 可以看出, 氰化尾渣硫酸熟化料在加热过程中的失重曲线存在一个倾斜度较大的平台 I 和 2 个明显的平台(II 和 III)。平台 I 倾斜度较大的原因, 一是低温下游离的水和硫酸持续蒸发; 二是从动力学上看, 较低温度下硫酸铁水合物脱水是一段短时间内连续过程; 三是由于形成的硫酸铝水合物同时处于失水过程^[20-21]。平台 II 从约 250°C 开始一直延续到 600°C 左右, 此平台对应的应该是完全脱去了水的硫酸铁, 同时此过程少量的硫酸铝水合物继续处于脱水过程, 所以平台 II 稍稍向下倾斜。平台 III 从 700°C 开始, 对应的应该是硫酸铁分解生成了氧化铁, 而氧化铁高温下是比较稳定的化合物。

DTA 曲线表明焙烧过程中产生了明显的 4 个吸热反应。前 3 个吸热峰(①~③)对应是硫酸铁水合物的脱水过程及残留硫酸挥发分解的吸热峰, 700°C 左右的④号峰对应的应该是硫酸铁分解。

2.2 X 射线衍射分析

通过对 TG-DTA 曲线的初步分析, 大致掌握了硫酸铁水合物脱水及分解的温度, 但对于具体物相有待 XRD 检测证明, 特别是硫酸铁脱水过程能形成多种不同水合物^[22-26], 需通过 XRD 对其进行确认。

根据图 1 热重分析结果, 初步选定马弗炉焙烧温度为 120、160、250、700℃。焙烧后矿物制样送 XRD 检测, 采用 PDF2006 Jade 数据库比对, 结果如图 2 所示。

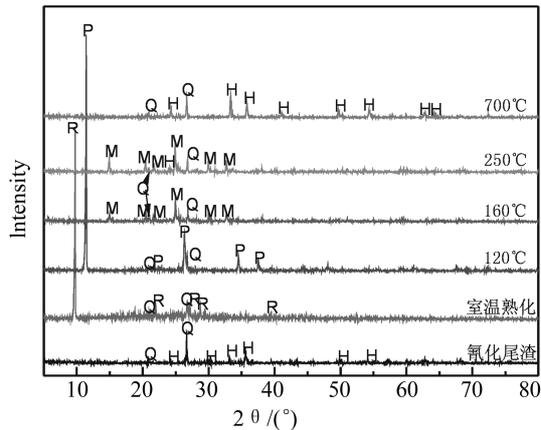


图 2 氰渣熟化焙烧初选温度的 XRD 图

(R. 板铁矿; P. 五水硫酸铁; Q. 石英; H. 氧化铁; M. 硫酸铁)

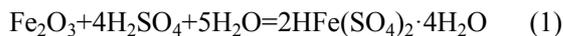
Fig.2 XRD patterns of sulfatized cyanidation tailing at first selected roasting temperatures

(R. Rhomboclase; P. Ferric sulfate pentahydrate; Q. Quartz;
H. Hematite; M. Mikasaite)

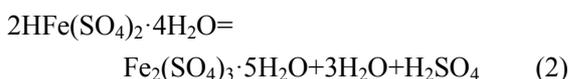
由图 2 可以看出:

(1) 二次焙砂氰化尾渣主要物相是氧化铁、二氧化硅。金精矿经过两段焙烧, 已经完成了脱硫脱砷过程, 铁充分氧化生成氧化铁, 而二氧化硅则不受影响。

(2) 室温熟化后氧化铁峰完全消失, 说明氧化铁和硫酸发生反应比较完全, 而二氧化硅峰不受太大影响。从图 2 可以看到, 氧化铁和硫酸反应生成产物板铁矿, 由于加入浓硫酸产生的酸性条件, 而生成带 H⁺的水合物。化学反应方程式为:



(3) 120℃下焙烧矿 XRD 显示发生明显物相转变: 板铁矿相完全消失, 取而代之是五水硫酸铁强峰。说明在 120℃下发生了板铁矿向五水硫酸铁的转变。对应 DTA 曲线上的吸热峰①, 化学反应方程式为:



(4) 160℃下焙烧矿 XRD 显示发生明显物相转变: 五水硫酸铁相完全消失, 取而代之是硫酸铁衍射峰。说明在 160℃下发生了五水硫酸铁向硫酸铁的转变。对应 DTA 曲线上的吸热峰②, 化学反应方程式为:



(5) 250℃下 XRD 显示, 焙烧矿物物相并没有发生明显的变化, 只是硫酸铁矿物峰有所增强, 说明此吸热峰可能是由于硫酸蒸发分解形成。在水分已经蒸干的情况下, 视浓硫酸浓度为 100%, 开始蒸发温度为 200℃^[27], 正好对应 DTA 曲线峰③起始温度, 由此判断此峰确为硫酸蒸发分解。

(6) 700℃下焙烧矿 XRD 显示发生明显物相转变: 硫酸铁相完全消失, 取而代之是氧化铁峰。说明 700℃下发生了硫酸铁向氧化铁的转变。对应 DTA 曲线上的吸热峰④, 化学反应方程式为:



由于低温段(室温~120℃)含有大量水的蒸发, 具有较强的吸热峰, 以及高温段(250℃~700℃)跨度较大, 且 DTA 曲线具有一定向下斜率, 故补充了区间温度 XRD 图, 以佐证上面得到的结论。如图 3、4 所示。

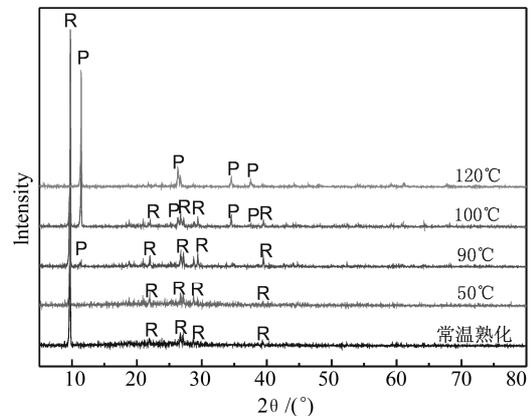


图 3 氰渣熟化焙烧低温段(室温~120℃)的 XRD 图

(R. 板铁矿; P. 五水硫酸铁)

Fig.3 XRD patterns of sulfatized cyanidation tailing at low temperature (room temperature ~ 120°C)

(R. Rhomboclase; P. Ferric sulfate pentahydrate)

由图 3 可以看出: 在低温段确实只发生了板铁矿向五水硫酸铁的转变, 特别是 90℃时, 刚刚开始可以看到五水硫酸铁的衍射峰, 恰好对应 DTA 曲线吸热峰②的拐点处, 随后随着温度升高, 板铁矿峰减弱直至没有, 五水硫酸铁峰逐步增强至最大。

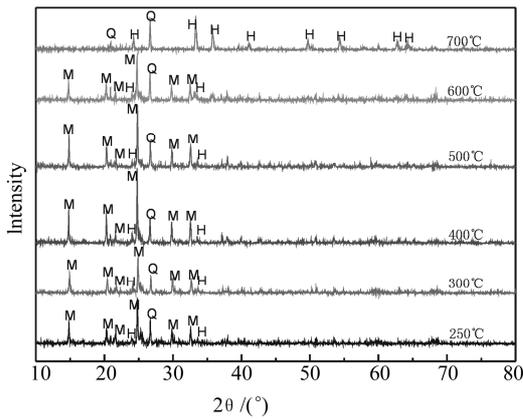


图 4 氰渣熟化焙烧高温段(250~750°C)的 XRD 图

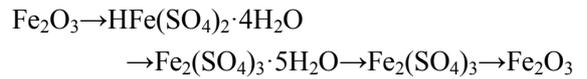
(Q. 石英; H. 氧化铁; M. 硫酸铁)

Fig.4 XRD patterns of sulfatized cyanidation tailing at high temperature (250~750°C)

(Q. Quartz; H. Hematite; M. Mikasaite)

由图 4 可以看出：在高温段，矿物物相基本没有发生变化。但在 400°C 时，硫酸铁衍射峰最强，说明此温度下硫酸铁结晶较好且比较稳定。

硫酸铁能与水形成多种含有不同水分子的水合物^[20-24]，其形成条件不仅与湿度、温度有关，并同物质所处环境的酸碱性关系很大。从以上分析可以得出，二次焙砂氰化尾渣硫酸熟化过程中仅出现了板铁矿和五水硫酸铁 2 种水合物。结合 TG-DTG 及 XRD 分析结果，推断氰化尾渣硫酸熟化焙烧过程铁物相转化过程如下：



2.3 扫描电镜分析

利用扫描电子显微镜考察硫酸化焙烧对二次焙砂氰化尾渣矿物形态的影响。结果如图 5~8 所示。

由图 5 看出，二次焙砂氰化尾渣矿物断面光滑平整，EDS 能谱显示为较纯净的二氧化硅。图 6 中，可以明显看出，硫酸化焙烧后的二氧化硅断面粗糙，凹凸不平，EDS 能谱显示此二氧化硅中含有较多的金属铝。说明在硫酸熟化焙烧过程中，硫酸不仅与氧化铁发生反应，同时也破坏了二氧化硅、氧化铝等矿物的原有结构。

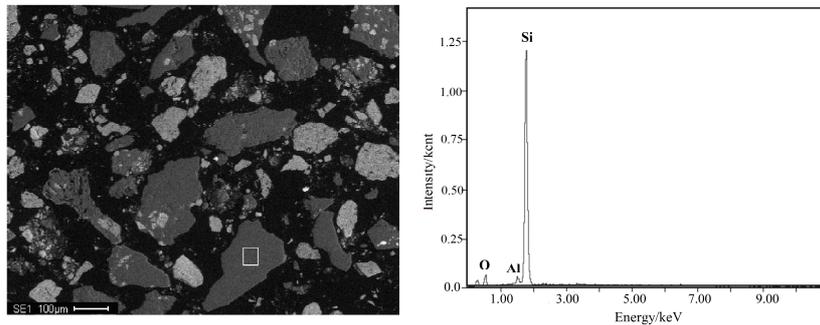


图 5 氧化尾渣断面电镜图和 EDS 能谱

Fig.5 Cross section SEM of cyanide tailing and EDS

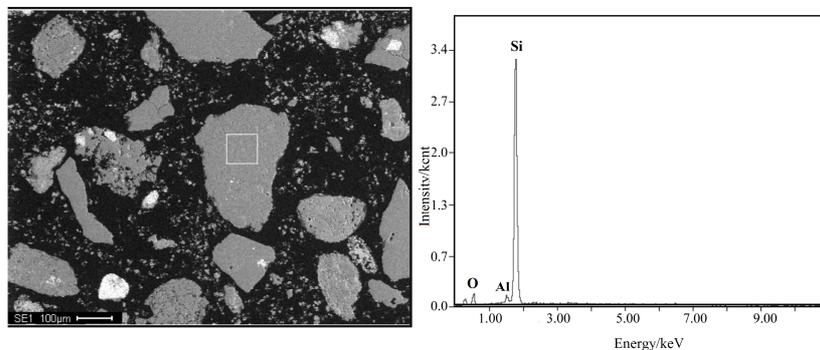


图 6 硫酸熟化焙烧料断面电镜图和 EDS 能谱

Fig.6 Cross section SEM of roasted sulfuric acid curing and EDS

对比图 7、8，两者成分均为氧化铁。图 7 为二次焙砂氰化尾渣，其断面疏松多孔，使氰化浸出时

氰化物能接触到裸露出来的金颗粒，正是两段焙烧提高浸金率的原因所在^[28]。但是很明显，颗粒依旧

清晰可辨,其焙烧过程中形成了氧化铁二次包裹,使被包裹住的小部分金无法与氰化物结合。而同样的放大倍数下观察硫酸熟化焙烧后的物料(图 8),氧化铁颗粒已无法分辨,形成一种较无序混乱的形态,形成的二次包裹被彻底打开,从而更加有利于氰化物与金的接触浸出。

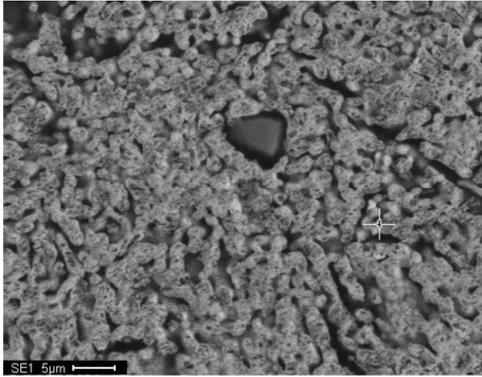


图 7 氰化尾渣中氧化铁断面电镜图

Fig.7 Cross section SEM of hematite in cyanide tailing

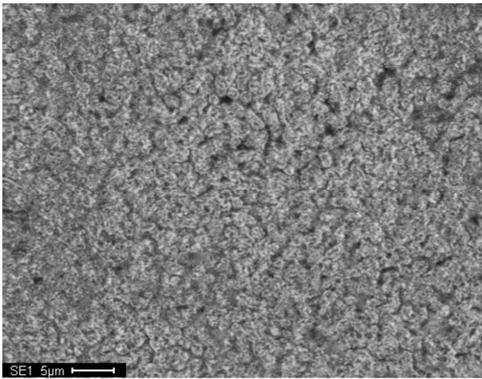
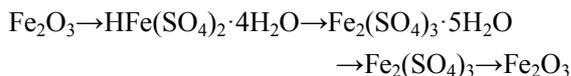


图 8 硫酸熟化焙烧氧化铁断面电镜图

Fig.8 Cross section SEM of hematite in roasted sulfuric acid curing

3 结论

(1) 通过 XRD、TG-DTG 分析了高砷高硫难处理金矿二次焙砂氰化尾渣硫酸熟化焙烧过程,其含铁物相转化过程如下:



(2) 通过扫描电子显微镜对二次焙砂氰化尾渣硫酸熟化焙烧终始状态研究发现,硫酸熟化焙烧打乱了原有矿物有序结构。对氧化铁包裹而言,即打开了二次包裹金的氧化铁包裹;对包裹金的二氧化硅等脉石而言,熟化焙烧后断面明显粗糙,凹凸不

平,矿物之间相互夹杂,说明部分被二氧化硅等脉石包裹的金颗粒也可以被打开包裹,裸露出来,从而提高金浸出率。

参考文献:

- [1] 张卿. 某含砷难处理金矿超声强化浸金试验研究[J]. 矿产综合利用, 2010(4): 12-14.
Zhang Q. The effect of ultrasonic intensifying processing on leaching of a refractory gold ore containing arsenic[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2010(4): 12-14.
- [2] 徐洁书. 两段焙烧技术处理高砷硫金精矿探讨[J]. 硫酸工业, 2009(3): 40-41.
- [3] 刘志楼, 杨天足. 难处理金矿的处理现状[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 79-83.
Liu Z, Yang T. Treatment status for refractory gold ores[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 79-83.
- [4] 唐道文, 杨聪, 王锐, 等. 贵州某难浸金矿的热解实验研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 51-54.
Tang D, Yang C, Wang R, et al. The study of pyrolysis experiment about some refractory gold mine in Guizhou province[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 51-54.
- [5] 申开榜. 谈谈两段焙烧法预处理高砷硫难浸金精矿[J]. 云南化工, 2007, 34(5): 26-29.
- [6] 李云, 王云, 袁朝新, 等. 提高含砷金精矿两段焙烧焙砂中金浸出率的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2010(6): 33-36.
Li Y, Wang Y, Yuan C, et al. Study on improving gold extraction of two-stage roasting calcine from arsenic-bearing gold concentrate[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2010(6): 33-36.
- [7] 杨天足, 宾万达, 卢宜源, 等. 含砷难处理金矿预处理研究-(II)加石灰焙烧法[J]. 黄金, 1994, 15(2): 31-34.
Yang T, Bing W, Lu Y, et al. Pretreatment of arsenical refractory gold concentrate-(II) roasting by addition of lime[J]. Gold, 1994, 15(2): 31-34.
- [8] 张永峰, 武鑫. 两段焙烧工艺在黄金生产中的应用[J]. 贵金属, 2010, 31(5): 37-40.
Zhang Y, Wu X. Application of two-stage roasting process in gold production[J]. Precious Metal, 2010, 31(5): 37-40.
- [9] 李云, 王云, 孙建伟, 等. 降低含砷金精矿两段焙烧提金过程中氰化物用量的途径[J]. 矿冶, 2010, 19(14): 45-48.
Li Y, Wang Y, Sun J, et al. Method for decreasing cyanide

- consumption of calcine by using two-stages roasting arsenic-bearing gold concentrate process[J]. *Mining & Metallurgy*, 2010, 19(4): 45-48.
- [10] 杨洪英, 巩恩普, 杨立. 低品位双重难处理金矿石工艺矿物学及浸金影响因素[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2008, 29(12): 1742-1745.
- Yang H, Gong E, Yang L. Process mineralogy of low-grade double refractory gold ore and influencing factor on gold leaching[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2008, 29(12): 1742-1745.
- [11] 杨洪英, 杨立, 魏绪钧, 等. 高砷金精矿工艺矿物学和细菌氧化[J]. *有色金属*, 2000, 52(4): 64-67.
- Yang H, Yang L, Wei X, et al. Process mineralogy and bacteria oxidation of high arsenic gold concentrates[J]. *Nonferrous Metals*, 2000, 52(4): 64-67.
- [12] 杨洪英, 杨立, 佟琳琳, 等. 广西金牙难浸金矿的工艺矿物学研究[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2007, 28(8): 1156-1158.
- Yang H, Yang L, Tong L, et al. Process mineralogy of refractory gold ore in Jinya, Guangxi province[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2007, 28(8): 1156-1158.
- [13] 杨洪英, 杨立, 范有静, 等. 广西某难处理金矿金的赋存状态研究[J]. *贵金属*, 2003, 24(4): 32-35.
- Yang H, Yang L, Fan Y, et al. Study on gold occurrence state of refractory gold concentrates in Guangxi[J]. *Precious Metals*, 2003, 24(4): 32-35.
- [14] 王力军, 罗远辉, 高洪山, 等. 难处理金矿二次包裹现象研究[J]. *稀有金属*, 2005, 29(4): 424-428.
- Wang L, Luo Y, Gao H, et al. Research on encapsulation of roasted refractory gold concentrate[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005, 29(4): 424-428.
- [15] 袁朝新, 汤集刚. 含砷金精矿的焙烧和氰化浸出试验及焙砂和浸渣的矿物学研究[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2006(5): 28-30.
- Yuan C, Tang J. Roasting and cyaniding of arsenic-bearing gold concentrate and mineralogical study on calcine and residue[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2006(5): 28-30.
- [16] 郑存江, 熊英, 胡建平. 微细粒包裹型金矿中金的赋存状态扫描电镜分析[J]. *理化检验: 物理分册*, 2006, 42(4): 184-186.
- Zheng C, Xiong Y, Hu J. Analysis of the occurrence in micrea for wrap type gold mine by SEM[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 2006, 42(4): 184-186.
- [17] 马驰, 卞孝东, 王守敬. 影响难处理金矿选冶的工艺矿物学因素[J]. *现代矿业*, 2012(5): 17-20.
- Ma C, Bian X, Wang S. Influence factors of refractory gold ore dressing and smelting in the process mineralogy [J]. *Morden Mining*, 2012(5): 17-20.
- [18] 王洪忠. 氧化尾渣综合利用工艺分析与探讨[J]. *金属矿山*, 2010(9): 173-176.
- Wang H. Analysis and discussion on the complex utilization technology of cyanide tailing[J]. *Metal Mine*, 2010(9): 173-176.
- [19] 薛光, 于永江. 从焙烧氧化尾渣中回收金、银[J]. *矿产综合利用*, 2002 (2): 46-48.
- [20] 吴艳, 李来时, 翟玉春. 硫酸铝晶体热分解行为及分解反应动力学研究[J]. *分子科学学报*, 2007, 23(6): 380-384.
- Wu Y, Li L, Zhai Y. Thermal behavior and decomposition kinetics of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [J]. *Journal of Molecular Science*, 2007, 23(6): 380-384.
- [21] 朱福良, 高云涛, 华一新. 水合硫酸铝的微波脱水研究[J]. *无机盐工业*, 2004, 36(5): 24-25.
- [22] Ling Z C, Wang A. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to mars[J]. *Icarus*, 2010, 209(2): 422-433.
- [23] Kong W G, Wang A, Chou I. Experimental determination of the phase boundary between kornelite and pentahydrated ferric sulfate at 0.1 MPa[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3): 333-338.
- [24] Chipera S J, Vaniman D T, Bish D L. The effect of temperature and water on ferric-sulfates[C]//Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts. 2007, 38: 1409-1410.
- [25] Xu W, Parise J B. Temperature and humidity effects on ferric sulfate stability and phase transformation[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(2/3): 378-383.
- [26] Majzlan J, Botez C, Stephens P W. The crystal structures of synthetic $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (H_2O)_5$ and the type specimen of lausenite[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(2/3): 411-416.
- [27] 刘少武, 齐焉, 赵树起, 等. 硫酸生产技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 1993.
- [28] 杨天足. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.