

# 某金矿氰化尾渣氧化焙烧无害化处置及机理研究

宋岩<sup>1,2</sup>, 赵冰<sup>1,2</sup>, 李艳军<sup>1,2</sup>, 赵玲伯<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 难采选铁矿资源高效开发利用技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 针对某金矿氰化尾渣络合氰化物占比极高的特点, 采用氧化焙烧工艺处理氰化尾渣. 试验结果表明, 将氰化尾渣样品在焙烧温度 550 °C, 焙烧时间 30 min, O<sub>2</sub> 体积分数 20%, 总气量 600 mL/min 条件下进行氧化焙烧试验, 可将氰化尾渣中的总氰化物含量降至检出限 0.04 mg/kg 以下, 同时硫元素保留率达到 82.22%. 针对相应的铁氰络合物 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 进行热重分析, 结果表明 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 首先被氧化为 KCNO, 进而氧化为 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 两阶段均伴随有 CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, NO 等气态产物生成, 且第一阶段伴随有副反应发生. 该工艺不仅可以有效分解尾渣中的氰化物特别是络合氰化物, 同时可保证尾渣中硫元素不易被氧化, 大幅减少后续烟气脱硫成本, 具有广泛的应用前景.

**关键词:** 氰化尾渣; 焙烧; 络合氰化物; 氧化分解; 无害化处置

中图分类号: TF 532

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2024)02-0262-08

## Study on Harmless Disposal and Mechanism of Cyanide Tailings of a Gold Mine by Oxidation Roasting

SONG Yan<sup>1,2</sup>, ZHAO Bing<sup>1,2</sup>, LI Yan-jun<sup>1,2</sup>, ZHAO Ling-bo<sup>1,2</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. National and Local Joint Engineering Research Center for Efficient Development and Utilization of Refractory Iron Ore Resources, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHAO Bing, E-mail: zhaob@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** In view of the high complex cyanide ratio in cyanide tailings of a gold mine, the process of oxidation roasting was adopted to treat cyanide tailings. The results showed that the total cyanogen content in cyanidation tailings could be reduced below the detection limit 0.04 mg/kg when the samples were roasted at 550 °C for 30 min, at 20% O<sub>2</sub> volume fraction and a total gas of 600 mL/min, at the same time, the sulfur retention rate reached 82.22%. Thermogravimetric analysis of the corresponding ferricyanide complex K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> showed that K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> is first oxidized to KCNO, and then oxidized to K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Both stages are accompanied by gaseous compounds such as CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> and NO, and the first stage also involves sub-reactions. The process can not only effectively decompose cyanide, especially complex cyanide in the cyanide tailings, but also avoid the easy oxidation of sulfur element in the tailings, greatly reducing the cost of subsequent flue gas desulfurization, and has broad application prospects.

**Key words:** cyanide tailings; roasting; complex cyanide; oxidative decomposition; harmless disposal

由于氰化物具有溶金能力强、稳定性高、价格低廉等其他浸出药剂不可比拟的优势<sup>[1]</sup>, 且浸金工艺、设备、管理和操作都相对成熟, 氰化法是国内外处理金矿的最主要方法<sup>[2]</sup>, 世界上绝大多

数的金矿选冶厂均采用该方法提取金<sup>[3-4]</sup>. 但是, 氰化物均有剧毒, 浸出后的尾渣不仅存在毒害组分, 且粒度较细, 重金属含量较高, 难以降解, 污染土壤、水体, 危害人类健康<sup>[4-6]</sup>. 同时由于目前

收稿日期: 2022-05-03

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1907162); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2130001).

作者简介: 宋岩(1998-), 男, 山东临沂人, 东北大学硕士研究生; 李艳军(1972-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授.

开采利用的金矿品位逐年降低,且黄金产品市场需求量较高,黄金生产过程中产生的氰化尾渣年产量随之增加<sup>[7]</sup>,中国、南非和澳大利亚等主要黄金产地每年氰化尾渣产量约 5 亿 t,目前大部分仍采用堆存处理,占用了大量土地,且易造成塌方、滑坡甚至溃坝等重大事故,安全隐患较大。此外,尾渣中含有的氰化物属剧毒物质,0.02~0.03 g 氰化物便可在短时间内致人死亡。2016 年《国家危险废物名录》将“用氰化物进行黄金选矿过程中产生的氰化尾渣”定为危险废物<sup>[8]</sup>,2020 年自然资源部印发了《绿色矿山评价指标》<sup>[9]</sup>,要求成为绿色矿山的金矿选厂,其氰化尾渣必须进行无害化处理。《HJ943—2018 黄金行业氰渣污染控制技术规范》中利用氰化尾渣作为回填骨料的替代原料时,根据 HJ—299 制备的浸出液中氰化物含量应低于 GB/T14848 规定的回填所在地地下水质量分类的相应指标限制,二类及以下地下水中氰化物含量应低于 0.05 mg/L,无害化处置要求相当严苛。因此,研发氰化尾渣脱氰及无害化处置技术具有重要的科学与现实意义。

目前,国内外关于氰化尾渣的处理方法主要是因科法、亚铁盐沉淀-过氧化氢氧化法等常温

化学氧化法<sup>[10-14]</sup>,但是此类处理方法对于稳定常数更大、稳定性更高的络合氰化物难以实现有效分解,所以对于络合氰化物含量高的氰化尾渣处理效果较差。针对络合氰化物含量高的氰化尾渣,本文提出氧化焙烧无害化处置技术并开展相应基础研究,在氧化气氛下通过高温焙烧使氰化尾渣中的简单氰化物、络合氰化物氧化降解为氮氧化物和碳氧化物,同时控制氧化焙烧过程中的硫化矿物反应行为,有效降低尾气中 SO<sub>2</sub> 的释放,从而彻底实现氰化尾渣的无害化处置。

1 试验原料

本次试验所用氰化尾渣取自内蒙古某金矿选厂,含水率 3.82%,呈灰色细粉状。粒度较细,<37 μm 质量分数为 75.96%。根据《HJ745—2015 土壤氰化物分析测定标准》测得试验用氰化尾渣样品中总氰化物质量比为 775.18 mg/kg,其中络合氰化物质量比为 749.16 mg/kg,络合氰化物含量占比高达 96.64%。为探究氰化尾渣样品的化学元素组成,将氰化尾渣样品在 80 ℃ 下进行低温烘干后,对样品进行化学多元素分析,结果如表 1 所示。

表 1 内蒙古某金矿氰化尾渣样品中主要元素质量分数

Table 1 Mass fraction of main elements in cyanide tailings sample of a gold mine in Inner Mongolia %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe	MgO	K	Na	含水	烧失量	C	S	Pb	As
55.42	13.08	6.65	5.17	3.60	2.16	1.795	3.88	4.67	1.30	1.18	0.001	<0.01

从表 1 可以看出该氰化尾渣样品质量分数最高的为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,质量分数分别为 55.42% 和 13.08%;CaO 和 MgO 质量分数分别为 6.65% 及 3.60%;有害元素 S 质量分数为 1.18%,属低硫氰化尾渣。

为探明氰化尾渣的矿物组成,采用 X 射线衍射技术(XRD)对氰化尾渣样品进行矿物组成分析,结果如图 1 所示。该氰化尾渣的主要矿物为石英、金红石、斜长石、白云母、绿泥石等。

为探明氰化尾渣样品中硫元素的赋存状态,对其进行硫元素化学物相分析,结果如表 2 所示。由表 2 可知,氰化尾渣中硫元素主要以硫化物形式存在,分布率为 83.05%。硫酸盐和自然硫含量较低,分布率分别为 16.10% 和 0.85%。

2 试验方法

本试验采用卧式管式炉焙烧系统(图 2)对氰

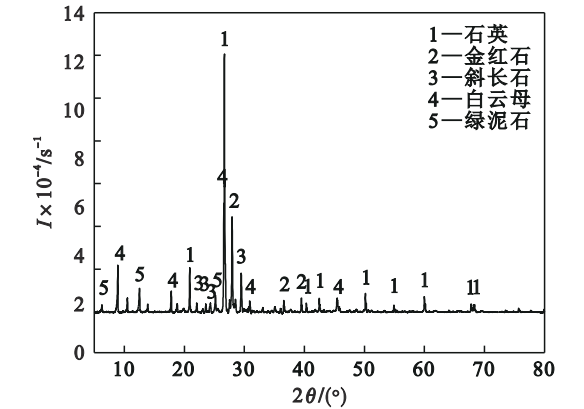


图 1 氰化尾渣样品 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD analysis results of cyanide tailings sample

化尾渣样品进行氧化焙烧。每次取 50g 氰化尾渣样品于焙烧炉中,在不同焙烧温度、焙烧时间、氧化气氛下进行氧化焙烧,焙烧前通入给定气氛排气 2 min,总气体流量 600 mL/min,通过调整 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的比例改变氧化气氛,达到预设焙烧时间后关掉氧气进气阀门,将焙烧管取出冷却后将焙烧产

表 2 氰化尾渣样品硫化学物相分析  
Table 2 Sulfur phase analysis of cyanide tailings sample

硫物相	硫化物 中硫	硫酸盐 中硫	自然硫	总硫
质量分数/%	0.98	0.19	0.01	1.18
分布率/%	83.05	16.10	0.85	100.00

品取出,然后测定不同条件下焙烧产品的总氰化物含量、硫元素含量,得出该条件下氧化样品的

总氰化物含量以及硫元素保留率.

3 结果与讨论

试验所用氰化尾渣样品中总氰化物质量比为 775.18 mg/kg,其中 96.64%为络合氰化物. 通过查阅文献结合热力学计算可知,无论是简单氰化物还是络合氰化物都可以在一定温度下与氧气发生反应而被氧化降解<sup>[15]</sup>. 以下进行氧化焙烧的各因素试验.

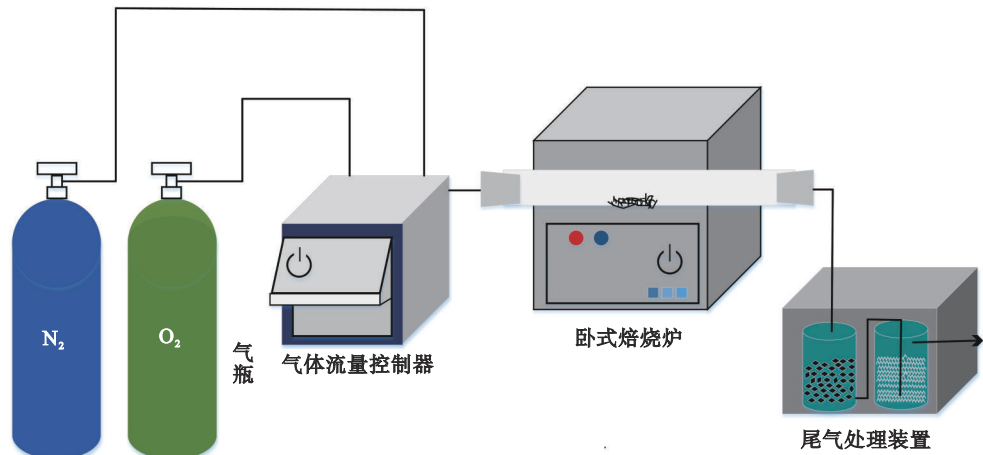


图 2 卧式管式焙烧炉焙烧系统示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of the roasting system of the horizontal tubular roaster

3.1 O<sub>2</sub>体积分数的影响

在氧化焙烧破氰过程中,O<sub>2</sub>作为参与反应的氧化剂,其体积分数是影响氰化物氧化分解效果的重要因素. 为探究不同 O<sub>2</sub> 体积分数对氧化焙烧过程中氰化物氧化分解影响的情况,首先进行了不同氧气体积分数条件下的条件试验. 在总气量 600 mL/min,焙烧时间 30 min,O<sub>2</sub> 体积分数分别为 5%,10%,15%,20%,25%(其余气体为 N<sub>2</sub>),焙烧温度分别为 400,450,500,550,600 °C 条件下进行了焙烧破氰试验,结果如图 3~图 4 所示.

由图 3 可知,经过氧化焙烧后,氰化尾渣中的总氰化物含量大幅降低,氧化焙烧的氰化物分解效果非常好. 焙烧温度高于 400 °C 时,同一焙烧温度下随着 O<sub>2</sub> 体积分数的增加,总氰化物含量总体呈现逐渐减小的趋势,但是减小的速度逐渐放缓. 当焙烧温度为 450 °C,O<sub>2</sub> 体积分数为 25% 时总氰化物质量比为 0.03 mg/kg;当焙烧温度为 500 °C,O<sub>2</sub> 体积分数为 20% 时总氰化物质量比为 0.037 mg/kg;当焙烧温度为 550 °C,O<sub>2</sub> 体积分数为 10% 时总氰化物质量比为 0.033 mg/kg;当焙烧温度为 600 °C,O<sub>2</sub> 体积分数为 10% 时总氰化物

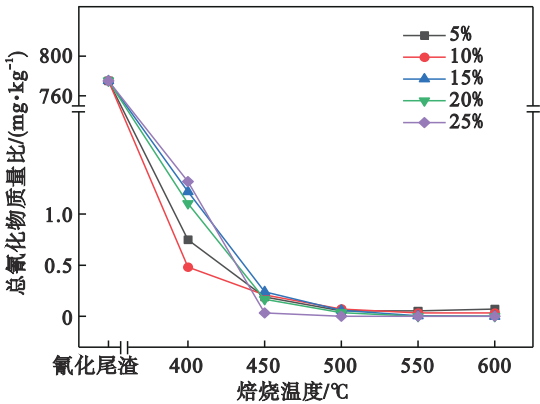
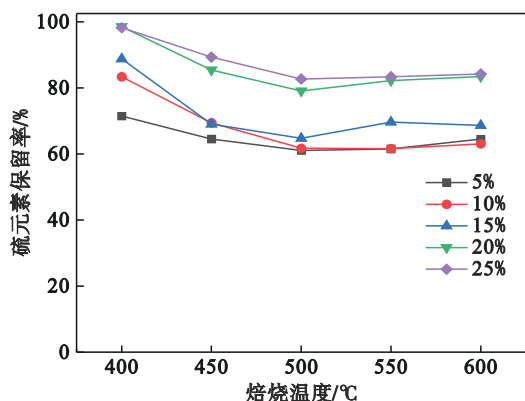


图 3 O<sub>2</sub>体积分对氰化物氧化分解的影响  
Fig. 3 Effect of O<sub>2</sub> volume fraction on oxidative decomposition of cyanide

质量比为 0.033 mg/kg. 综合考虑,20%O<sub>2</sub> 体积分数,即空气气氛下可实现总氰化物低于检出限,因此选定 O<sub>2</sub> 体积分数 20% 作为最佳的 O<sub>2</sub> 体积分数.

由图 4 可知,经过不同 O<sub>2</sub> 体积分数的氧化焙烧后,氰化尾渣中硫元素保留率有所降低. 随着氧化温度逐渐增加,氧化样品中硫元素保留率总体上呈现先降低后升高的趋势. 以 O<sub>2</sub> 体积分数 20% 为例,当氧化温度为 450 °C,硫元素保留

图4 O<sub>2</sub>体积分数对硫元素保留率的影响Fig. 4 Effect of O<sub>2</sub> volume fraction on sulfur retention rate

率降至85.42%;当氧化温度提升到500℃时,硫元素保留率继续降低至79.10%。随后继续提高氧化温度,硫元素保留率反而有所提升,氧化温度为550℃时,硫元素保留率为82.22%;氧化温度为600℃时,硫元素保留率提升至83.42%。综上所述,一定焙烧温度条件下继续提高氧化温度对氧化样品中硫元素保留率的提升具有明显的促进作用,可见氰化尾渣中碳酸盐矿物的分解反应随氧化温度增加会逐步启动,且氰化尾渣中硫化矿物中的硫元素氧化生成的SO<sub>2</sub>逐步与CaO等碳酸盐分解产物发生反应,实现固硫效果。

### 3.2 气体流量的影响

为验证气体流量对氰化尾渣氧化焙烧过程中氰化物氧化分解以及硫元素保留率的影响,在焙烧温度为550℃,O<sub>2</sub>体积分数为20%,焙烧时间为30 min条件下进行不同气体流量的条件试验,结果如图5和图6所示。

由图5可知,随气体流量的增加,氧化样品中总氰化物含量呈下降趋势,当气体流量为300 mL/min时,氧化样品中总氰化物质量比为0.234 mg/kg;当气体流量为400 mL/min时,氧化样品中的总氰化物质量比为0.101 mg/kg;继续增加气体流量至600 mL/min时,氧化样品中的总氰化物低于检出限。

由图6可知,当气体流量为300 mL/min时,氧化样品中的硫元素保留率为87.98%;当气体流量为600 mL/min时,硫元素保留率为82.22%。综合考虑,选定最佳气体流量为600 mL/min。

### 3.3 焙烧温度的影响

焙烧温度是影响氰化尾渣中简单、络合氰化物氧化降解的重要因素之一,为验证焙烧温度对氧化焙烧过程中简单、络合氰化物的氧化分解以

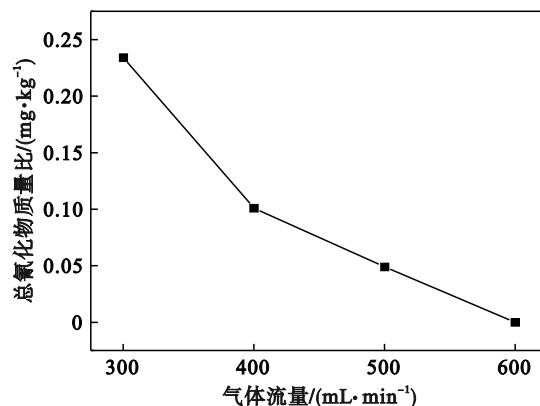


图5 气体流量对氰化物氧化分解的影响

Fig. 5 Effect of gas flow on oxidative decomposition of cyanide

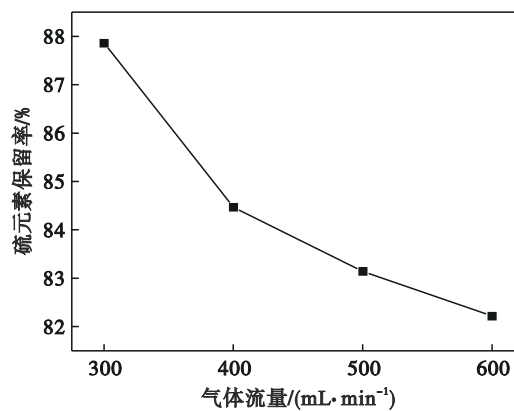


图6 气体流量对硫元素保留率的影响

Fig. 6 Effect of gas flow on sulfur retention rate

及氰化尾渣中硫元素保留率的影响。分别在O<sub>2</sub>体积分数为20%,焙烧时间为30 min,总气体流量为600 mL/min(即O<sub>2</sub> 120 mL/min;N<sub>2</sub> 480 mL/min)条件下进行了更窄温度区间的氧化焙烧试验,结果如图7所示。

由图7可知,在同一焙烧时间条件下,随着焙烧温度的提高,氧化样品中的总氰化物质量比呈

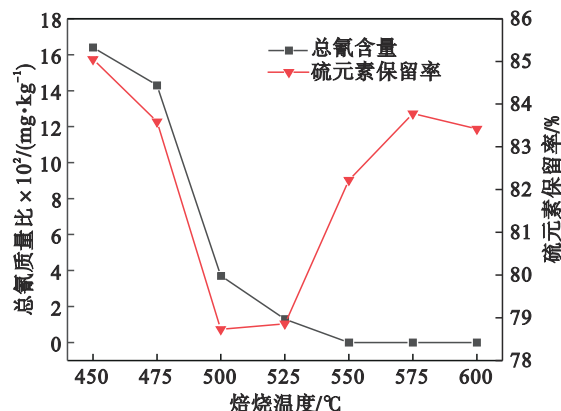


图7 焙烧温度对氰化物氧化分解及硫元素保留率的影响

Fig. 7 Effects of calcination temperature on oxidative decomposition of cyanide and sulfur retention rate



明显的下降趋势,说明焙烧温度对氰化尾渣中各种氰化物尤其络合氰化物的氧化分解起到重要的正向作用. 焙烧温度为 450 °C 时,氧化样品中总氰化物质量比 0.164 mg/kg;焙烧温度为 475 °C 时,氧化样品中总氰化物质量比为 0.143 mg/kg,虽相较 450 °C 时有所下降,但仍高于 0.04 mg/kg;直至焙烧温度提高至 550 °C 时,氧化样品中总氰化物降至检出限以下;继续提高焙烧温度,氧化样品中的总氰化物依然低于检出限. 综上所述,选取 550 °C 为最佳的焙烧温度.

同样由图 7 可知,在同一焙烧时间条件下,随着焙烧温度的提高,氧化样品中的硫元素保留率总体上随焙烧温度的提高呈先降低后升高的趋势. 焙烧温度为 450 °C,500 °C 时,氧化样品中的硫元素保留率分别为 85.05%,78.73%;此后继续提高焙烧温度,氧化样品中的硫元素保留率不再降低反而升高,焙烧温度为 550 °C 时,氧化样品中的硫元素保留率升至 82.22%;当焙烧温度为 600 °C 时,氧化样品中的硫元素保留率进一步提高至 83.42%. 综上所述,存在于氰化尾渣硫化矿物中的硫元素,在氧化焙烧的条件下会被氧化成  $\text{SO}_2$ ,进而释放到尾气中,从而造成氧化样品中硫元素保留率下降,而硫元素的氧化进程与焙烧温度呈正相关关系,但是在温度达到一定程度时,氰化尾渣中的碳酸钙等碳酸盐矿物开始分解为  $\text{CaO}$  等,分解产物  $\text{CaO}$  等与硫元素的氧化产物  $\text{SO}_2$  发生反应,从而达到固硫的效果,焙烧温度为 450 ~ 600 °C 的氧化样品中的硫元素保留率的变化恰好说明了这一点.

### 3.4 焙烧时间对试验的影响

焙烧时间亦是影响氰化尾渣中氰化物氧化降解的最重要因素之一,为验证焙烧时间对氧化焙烧过程中氰化物氧化降解以及氰化尾渣中硫元素保留率的影响,在  $\text{O}_2$  体积分数为 20%,总气体流量 600 mL/min 条件下进行了更窄温度区间的不同焙烧时间的条件试验. 结果如图 8 和图 9 所示.

由图 8 可知,在同一焙烧温度条件下,随着焙烧时间的增加,氧化样品中的总氰化物含量呈明显的下降趋势;且焙烧时间相同时,焙烧温度越高总氰化物含量越低,说明焙烧时间和焙烧温度均对氰化尾渣中氰化物尤其络合氰化物的氧化分解起到重要的正向作用. 当焙烧温度为 525 °C,焙烧时间为 60 min 时,氧化样品中的总氰化物质量分数降至检出限以下;焙烧温度为

550 °C 时,焙烧 30 min,氧化样品中的总氰化物就已低于检出限;继续提高焙烧温度至 600 °C,焙烧 15 min,氧化样品中的总氰化物已低于检出限. 综上所述,选定焙烧时间 30 min 为最佳焙烧时间.

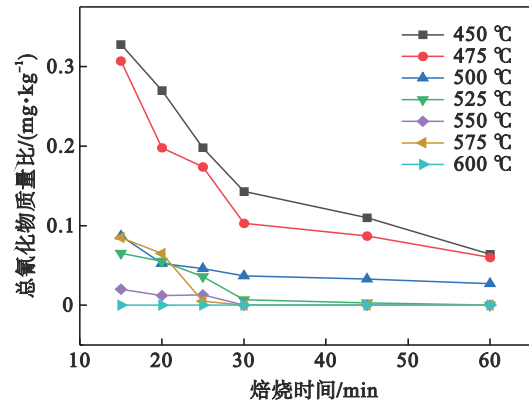


图 8 焙烧时间对不同焙烧温度条件下氰化物脱出的影响  
Fig. 8 Effects of calcination time on cyanide release under different calcination temperatures

由图 9 可知,当焙烧温度为 450,475 °C 时,随着焙烧温度的提高,氧化样品中的硫元素保留率总体呈逐步降低的趋势. 当焙烧温度为 500 °C 及更高温度时,氧化样品中的硫元素保留率随焙烧时间的增加总体呈先降低后升高的趋势. 且当焙烧温度从 500 ~ 600 °C 提高时,硫元素保留率变化曲线的拐点是逐步前移的;焙烧温度为 500 °C 时,拐点出现在 25 min 时,继续提高焙烧温度至 575 °C,此时拐点出现在 20 min. 综上所述,氰化尾渣中的碳酸盐矿物在提高焙烧温度及增加焙烧时间后,其热分解明显加快,导致了氰化尾渣中硫元素固定化反应的发生,进而提高了氧化样品中硫元素保留率,增强了固硫效果.

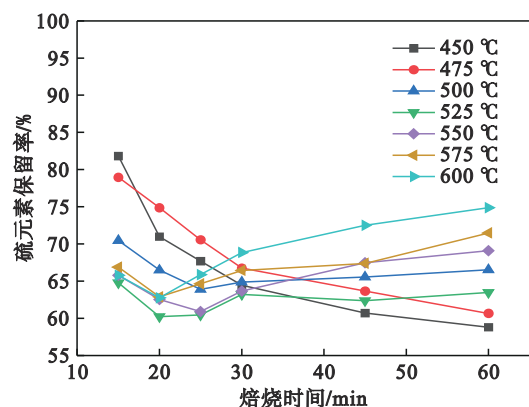


图 9 焙烧时间对不同焙烧温度条件下硫元素保留率的影响  
Fig. 9 Effects of calcination time on sulfur retention rate under different calcination temperatures

4 产品参数分析

为确定氰化尾渣氧化焙烧各阶段氧化样品的矿物组成及固硫效果,采用XRD及硫元素化学物相最佳条件(焙烧温度为550℃;焙烧时间为30 min;O<sub>2</sub>体积分数为20%;总气体流量为600 mL/min)下的氧化样品进行物相分析,结果如图10和表3所示。

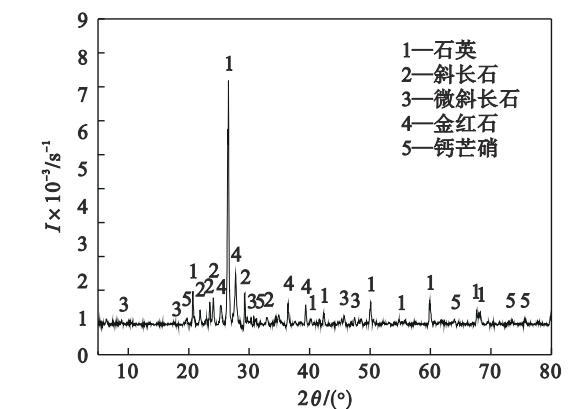


图 10 氧化样品 XRD 分析结果  
Fig. 10 XRD analysis results of oxidized samples

表 3 样品中硫元素化学物相分析  
Table 3 Chemical phase analysis of sulfur element in samples

硫物相	硫化物	硫酸盐	自然硫	总硫
质量分数/%	0.13	0.83	0.01	0.97
分布率/%	13.48	85.39	1.13	100

由图10可知,氧化样品中主要矿物石英、金红石、斜长石、微斜长石、钙芒硝等。经对比图1可知,氰化尾渣经氧化焙烧后,部分白云母、斜绿泥石转化为斜长石、微斜长石。氧化样品中硫元素被氧化生成的SO<sub>2</sub>与CaO等组分反应生成硫酸盐,因此氧化样品中有少量钙芒硝存在。

由表3可知,氧化样品中的硫元素质量分数仅为1.11%,因此XRD图谱中未能检测出硫元素存在的物相。为进一步明确氰化尾渣中硫元素的赋存状态及含量,对氧化样品进行了硫化学物相分析。与氰化尾渣中硫的化学物相分析(表2)对比可知,氧化样品中硫元素经氧气氧化后,生成的SO<sub>2</sub>与CaO等组分反应生成亚硫酸盐,随后被空气进一步氧化为硫酸盐,硫酸盐分布率达到了85.39%,相较氰化尾渣中硫酸盐分布率大幅增加。部分赋存于微细粒黄铁矿中的硫元素被其他非金属矿物包裹而未被氧化,因此氧化样品中有少量的硫依然保留在硫化物中,分布率为

13.48%,较氰化尾渣中硫化物分布率大幅降低。

5 络合氰化物氧化焙烧机理分析

针对该金矿氰化尾渣络合氰含量占比高的特点(络合氰化物的质量分数为96.67%),分析该金矿氰化尾渣氧化焙烧过程中氰化物的氧化降解机理。查阅文献得知,氰根易与氰化尾渣中的金属离子以络合形式构成稳定的金属氰络合物<sup>[16]</sup>,参考氰化尾渣化学多元素分析、硫物相分析结果,故判断该氰化尾渣中络合氰化物主要为亚铁氰络合物。对络合物纯药剂亚铁氰化钾进行了TG-DTG-DSC-MS分析,起始温度为25℃,终止温度为900℃,升温速率为10℃/min,反应气氛为空气,结果如图11和12所示。

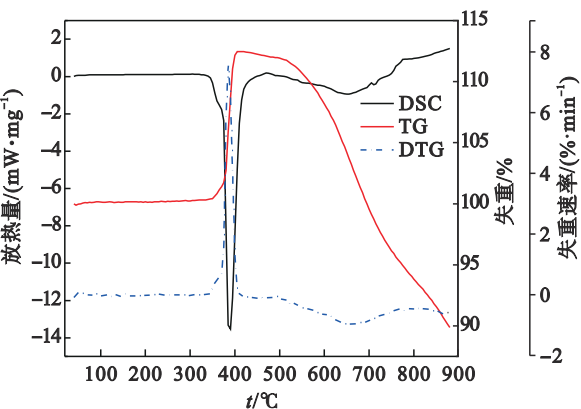


图 11 亚铁氰化铁 TG-DTG-DSC 热重分析结果  
Fig. 11 TG-DTG-DSC thermogravimetric analysis results of ferric ferrocyanide

由图11的TG曲线可以明显看到,在温度为377.2℃时,质量保留率开始显著增加,说明亚铁氰化钾在此温度时发生了显著的吸氧增重反应,该增重反应的终点温度为419.5℃,反应的增重率为11.96%。

对应的DSC曲线,在377.2~419.5℃温度区间出现明显的放热峰,说明该吸氧增重反应为放热反应;同样相对应的DTG曲线在该温度区间内出现明显的峰值。DTG曲线在385.3℃时达到峰值7.56%/min,DSC曲线在387.9℃时达到峰值-13.73 mW/mg,两曲线的峰值温度基本吻合。结合图12的MS质谱分析,亚铁氰化钾在氧化分解阶段共生成CO<sub>2</sub>,CO,NO<sub>2</sub>,NO,KCNO,(CN)<sub>2</sub>等6种气态产物。根据其生成情况,可分为三类:第一类为CO<sub>2</sub>,CO,NO<sub>2</sub>,NO,在温度区间为377.2~419.5℃及500~800℃下均有4种产物生成;第二类为KCNO,主要生成温度为377.2~419.5℃,说明在此温度区间下,

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  首先氧化为  $\text{KCNO}$ , 并生成相应的碳氧化物和氮氧化物; 第三类为  $(\text{CN})_2$ , 该产物全部在温度区间  $377.2 \sim 419.5^\circ\text{C}$  下生成, 说明在该

温度区间, 同样伴随着产物含有  $(\text{CN})_2$  的副反应发生.

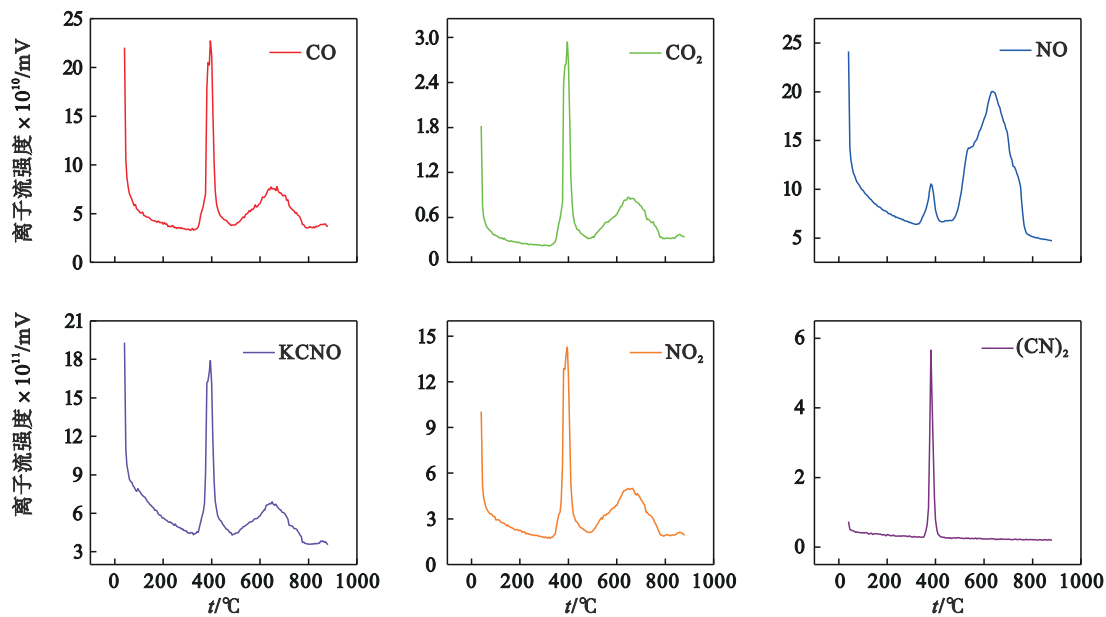
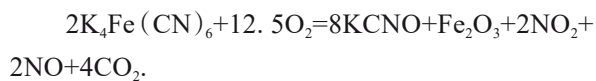
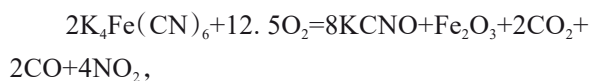
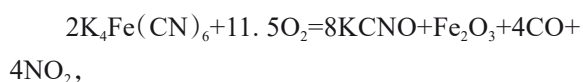
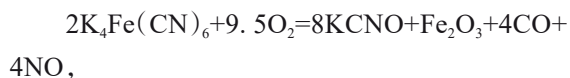
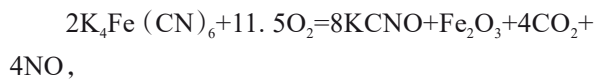
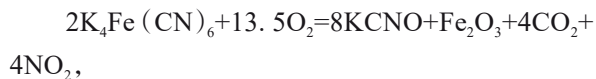


图 12 亚铁氰化铁 MS 质谱分析结果

Fig. 12 Results of MS mass spectrometry analysis of ferric ferricyanide

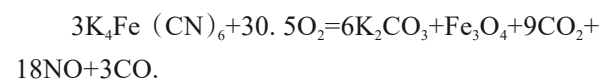
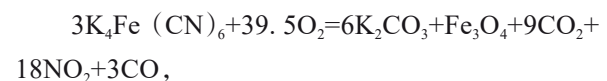
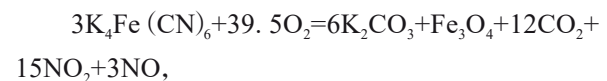
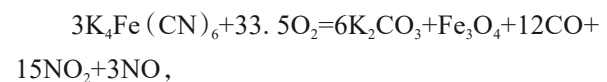
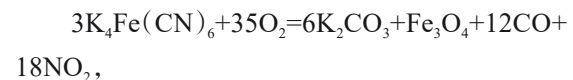
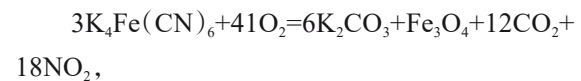
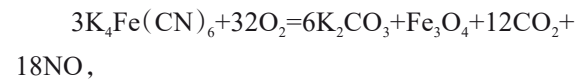
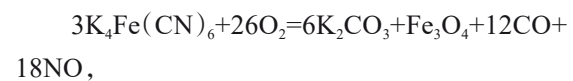
综合上述分析表明, 该阶段发生的主要系列反应为



继续升高温度, TG 曲线呈现一直下降的趋势, 最终质量分数为 89.70%; 同时 DSC 曲线有一个起始温度为  $480^\circ\text{C}$ , 峰值温度为  $620^\circ\text{C}$  左右的放热峰, 相对应的 DTG 曲线在该温度区间同样有一衍射峰, 且峰值温度基本吻合; 说明中间产物  $\text{KCNO}$  继续发生反应, 最终亚铁氰化钾的失重率为 10.30%; 对应 MS 曲线上,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  等离子流强度曲线依然有较大波动, 说明依然有上述气态产物生成; 同时可以看到  $(\text{CN})_2$  的离子流强度在此时已无波动, 说明没有副反应发生.

综合以上分析, 亚铁氰化钾氧化分解的整体

反应为



## 6 结 论

1) 内蒙古某金矿氰化尾渣主要矿物为石英、金红石、斜长石等, 总氰化物质量比为 775.18 mg/kg, 其中络合氰化物质量比为 749.16 mg/kg, 占比高达 96.67%, 采用氧化焙烧的高温氧化方式可以有效分解铁氰化物等络合氰化物, 破氰效果

显著.

2) 将氰化尾渣在 $O_2$  120 mL/min,  $N_2$  480 mL/min 气氛下, 焙烧温度 550 °C 条件下焙烧 30 min, 经检测氧化样品中的总氰化物含量已降至检出限以下, 同时氧化样品中的硫元素保留率达到了 82.22%, 破氰固硫指标优异.

3) 氰化尾渣中总氰化物的氧化分解与焙烧时间、焙烧温度呈正相关关系, 焙烧温度越高、焙烧时间越长, 氰化物氧化分解效果越好. 以亚铁氰化钾为例, 分析络合氰化物的氧化降解过程, 在温度 377.2 °C 时开始发生氧化反应, 第一阶段吸氧氧化为中间产物 KCNO 并释放出  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  等气态产物, 并伴随有产物含有  $(CN)_2$  的副反应发生; 继续增加温度, 第二阶段中间产物继续氧化为  $K_2CO_3$  及碳氧化物和氮氧化物. 整体上看, 络合氰化物在氧化焙烧过程中被氧化为相应的碳酸盐、铁氧化物以及气态产物(碳氧化物、氮氧化物), 从而完成彻底的氧化分解.

4) 焙烧温度低于 500 °C, 随着焙烧温度提高, 氰化尾渣中更多的硫化矿物被氧化, 因此氧化样品中的硫元素保留率逐渐降低; 500 °C 以后, 随着焙烧温度的增加, 氰化尾渣中的碳酸盐矿物逐渐分解, 产生的  $CaO$  等与  $SO_2$  发生反应生成  $CaSO_3$ , 进而被氧化为  $CaSO_4$ , 促进了硫元素的固定化进程, 从而增加了氧化样品中的硫元素保留率.

#### 参考文献:

- [1] Hijosa-Valsero M, Molina R, Schikora H, et al. Removal of cyanide from water by means of plasma discharge technology[J]. *Water Research*, 2013, 47(4): 1701-1707.
- [2] Li H Y, Wang J, Zhu X J, et al. Evaluation of a green-sustainable industrialized cleaner utilization for refractory cyanide tailings containing sulfur[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 154359.
- [3] Kuyucak N, Akcil A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 50: 13-29.
- [4] Liu Q, Luo Y T, Shi J Y, et al. Reagent elution combined with positive pressure filtration: a zero-discharge method for cyanide tailings remediation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 376-384.
- [5] 袁嘉声, 畅永峰, 郑春龙, 等. 氰化尾渣脱氰技术综述[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1568-1581. (Yuan Jia-sheng, Chang Yong-feng, Zheng Chun-long, et al. Review of cyanide tail removal technology [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(6): 1568-1581.)
- [6] Liu Q, Luo Y T, Shi J Y, et al. Synergistic detoxification by combined reagents and safe filling utilization of cyanide tailings[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137157.
- [7] Duan Y T, Wu Y M, Huang Y, et al. Harmless treatment of cyanide tailings by a bifunctional strain JK-1 based on biodegradation and biomineralization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127757.
- [8] 邵思跃. 自然资源部发布绿色矿山评价指标[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 105. (Shao Si-yue. Ministry of Natural Resources released green mine evaluation index [J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2020, 40(3): 105.)
- [9] 董煜, 柳晓娟, 侯华丽, 等. 绿色矿山评价指标解析[J]. 中国矿业, 2020, 29(12): 68-74. (Dong Yu, Liu Xiao-juan, Hou Hua-li, et al. Analysis on evaluation index of green mine [J]. *China Mining*, 2020, 29(12): 68-74.)
- [10] 刘影, 王莹, 郭雪婷, 等. 因科法-亚铁盐联合处理某黄金矿山含氰尾矿试验研究[J]. 黄金, 2019, 40(9): 71-74. (Liu Ying, Wang Ying, Guo Xue-ting, et al. Experimental study on the combined treatment of cyanide tailings from a gold mine by Inkofa-ferrite salt [J]. *Gold*, 2019, 40(9): 71-74.)
- [11] Brüger A, Faflek G, Rojas-Mendoza L, et al. On the volatilization and decomposition of cyanide contaminations from gold mining[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1167-1173.
- [12] Kitis M, Akcil A, Karakaya E, et al. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(3): 353-362.
- [13] Gonzalez-Merchan C, Genty T, Bussière B, et al. Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 95: 124-130.
- [14] Tu Y B, Han P W, Wei L Q, et al. Removal of cyanide adsorbed on pyrite by  $H_2O_2$  oxidation under alkaline conditions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 78: 287-292.
- [15] Wei Y M, Wang F, Liu X, et al. Thermal remediation of cyanide-contaminated soils: process optimization and mechanistic study[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124707.
- [16] Au W Y, Yu X Z, Gu J D, et al. Phytoremediation of cyanide and iron cyanide complexes and the mechanisms involved[J]. *Applied Environmental Biotechnology*, 2018, 3(1): 53-60.