

# 酸性条件下高锰酸钾预处理氰化尾渣的试验研究<sup>①</sup>

翟毅杰, 李登新, 王 军, 鄢祖喜  
(东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

**摘 要:** 在酸性条件下采用高锰酸钾对氰化尾渣进行预处理, 分解载金黄铁矿。试验主要考察了反应时间和温度、矿浆浓度、高锰酸钾用量、硫酸初始浓度等因素对预处理效果的影响, 并确定了最佳反应条件。实验表明, 在固液比 1:20, 高锰酸钾用量 75 g/L, 反应时间 5 h, 反应温度 80 ℃, 硫酸初始浓度 1.3 mol/L, 对应的铁浸出率及矿样失重率分别为 92.82% 和 47.94%, 预处理效果较好。

**关键词:** 氰化尾渣; 高锰酸钾; 铁浸出率; 失重率; 预处理

**中图分类号:** TF111      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-6099(2010)03-0066-04

## Pretreatment of Cyanide Tailings with Potassium Permanganate in Acid Media

ZHAI Yi-jie, LI Deng-xin, WANG Jun, YAN Zu-xi

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Cyanide tailings were pretreated with potassium permanganate in acid media to decompose gold-bearing pyrite. The effects of reaction time and temperature, slurry density, the dosage of potassium permanganate and initial concentration of sulphuric acid on the effectiveness of pretreatment were investigated and the optimum reaction conditions were determined. The results showed that under the conditions that the solid-liquid ratio was 1:20, the dosage of potassium permanganate was 75 g/L, reaction time was 5 h, reaction temperature was 80 ℃ and initial concentration of sulphuric acid was 1.3 mol/L, the corresponding leaching rate of iron and weight-loss rate of ore samples were 92.82% and 47.94% respectively, and the pretreatment effectiveness was good.

**Key words:** cyanided tailings; potassium permanganate; leaching rate of iron; weight-loss rate; pretreatment

氰化尾渣是选金企业采用氰化法提金工艺产生的含酸性、碱性、毒性、放射性或重金属成分的废渣, 同时还常常含有一定量的有色金属和非金属矿, 具有潜在的利用价值, 可进一步回收利用<sup>[1]</sup>。然而, 目前国内大部分黄金企业产生的氰化尾渣都没有得到充分利用, 据不完全统计, 我国黄金矿山的尾矿排放量达 2 000 多万 t, 这些尾渣通常只经过简单的填埋堆放, 对环境造成潜在的影响和危害<sup>[2-3]</sup>。如能将这些尾渣作为二次资源回收利用, 可以给企业和社会带来巨大的经济效益和环境效益。

通常情况下, 金精矿通过前期氰化浸出, 大部分易浸金已得到回收, 但氰化尾渣金的品味有的高达 3~4 g/t<sup>[4]</sup>, 且大部分金以微细粒金的形式包裹于硫铁矿当中, 就算经过进一步细磨, 经过常规氰化, 金的浸出率仍

然不高。高锰酸钾是一种强氧化剂, 它能够加速浸出速度, 提高浸出率<sup>[5]</sup>。本文利用高锰酸钾作为氧化剂, 在酸性条件下对氰化尾渣的氧化预处理进行了研究。

### 1 试验原料与试验方法

#### 1.1 试样性质

所用矿样为河南三门峡中原黄金冶炼厂提供的高硫高砷难选冶金精矿氰化尾渣, 物相组成如图 1 所示。尾渣中金属矿物主要是黄铁矿, 脉石矿物主要以石英为主, 其次还有少量金云母和地开石。矿样又经 JSM-5600 扫描电镜及 Link 能谱仪进行二次电子图像分析, 发现在 Fe 和 S 的密集分布区, Au 有明显的密集分布, 说明金主要以微细颗粒分布于黄铁矿中, 黄铁矿是金的主要载体。

① 收稿日期: 2009-12-15

基金项目: 国家 863 科技攻关项目(2006AA06Z132); 教育部重点项目(107124); 上海市重点学科(B604)

作者简介: 翟毅杰(1984-), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化。

通讯作者: 李登新(1965-), 男, 山东人, 教授, 博士, 主要研究方向为固体废物资源化。

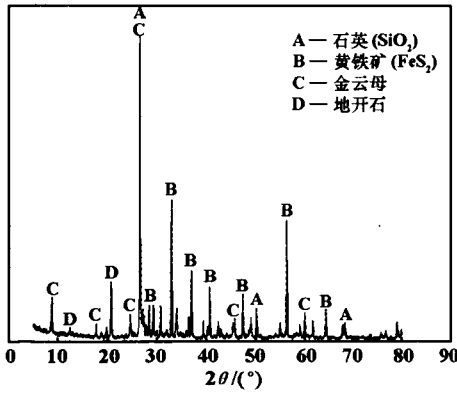


图1 氰化尾渣 X 射线衍射图

氰化尾渣的主要元素组成由 X 射线荧光法测得, 如表 1 所示。

表 1 氰化尾渣的元素组成(质量分数)/%

Au <sup>(1)</sup>	Ag <sup>(1)</sup>	Cu	Fe	Pb	S
2.21	40.4	3.84	22.91	3.84	25.14

1) 单位为 g/t。

### 1.2 试验方法

试验所用尾渣经过氰化后粒度已经很小, 绝大部分可过 300 目(50 μm)筛, 无须再次破碎细磨, 只须烘干后待用。将计量高锰酸钾粉末加入一定量水中, 配成溶液, 再加以计量的浓硫酸, 搅拌均匀后倒入 500 mL 三颈瓶中, 将反应器置于带有搅拌装置的恒温油浴加热器中, 采用磁力加热搅拌的方式实现反应过程中的恒温与搅拌。待加热到指定温度以下 20 °C 左右时, 缓慢加入矿粉, 进行反应, 反应一段时间后降温过滤得到残渣和滤液。

化学氧化预处理可以打破硫化矿物对金的包裹, 使包裹金的金属矿物质氧化溶解于溶液中, 从而使金变得易浸, 且达到了富集的作用。本实验以铁的浸出率以及矿样的失重率这两个指标作为预处理效果的评价指标。矿样失重率、铁的浸出率越高, 预处理效果越好, 后续氰化效果也好。溶液中的铁的含量由 EDTA 络合滴定法测定, 残渣经烘干后称重。

失重率 X(WL) 和铁的浸出率 E(Fe) 分别采用式(1)和式(2)计算:

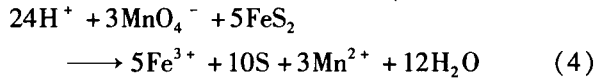
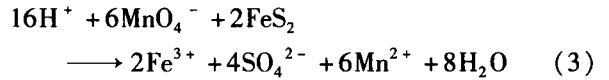
$$X(WL) = \frac{\text{试验原有矿样质量} - \text{预氧化后矿样质量}}{\text{试验原有矿样质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$E(Fe) = \frac{\text{浸出溶液中铁的质量}}{\text{试验原有铁的质量}} \times 100\% \quad (2)$$

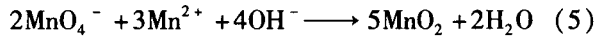
### 1.3 反应原理

高锰酸钾在酸性条件下具有强氧化性, 其强氧化能力可以氧化各种金属和硫化物。酸性条件下高锰酸

钾的还原产物通常为稳定的  $Mn^{2+}$ ,  $E_{\phi}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 V$ , 高于黄铁矿的氧化还原电位, 理论上可以氧化黄铁矿, 打破黄铁矿对金的包裹。可能发生的氧化还原反应方程式为:



高锰酸钾溶液在与矿样反应过程中会不断生成二价锰离子, 酸度不够的情况下, 生成的二价锰离子可能会与高锰酸钾发生归一反应, 生成副产物二氧化锰。



二氧化锰的生成对反应是不利的, 它不仅消耗了高锰酸钾, 而且会包裹于矿样表面, 阻碍了高锰酸钾对矿样的进一步氧化, 因此该反应过程应该保持足够的酸度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 固液比对预处理效果的影响

反应时间 5 h, 搅拌速率 700 r/min, 高锰酸钾用量 70 g/L, 反应温度 80 °C, 硫酸初始浓度 1.3 mol/L, 固液比对矿样失重率及铁的浸出率影响如图 2 所示。

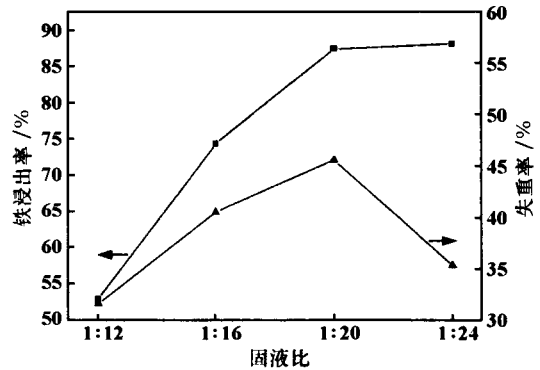


图 2 固液比对预处理效果的影响

由图 2 可以看出, 固液比对预处理的效果有较大的影响, 随着固液比的减小, 铁的浸出率逐渐增大, 失重率的变化与浸出率保持相同的趋势, 当固液比小于 1:20 时, 铁浸出率几乎不再变化, 维持在 88% 左右, 而矿样失重率反而大幅下降。随着固液比的减小, 矿样浓度减小, 矿样在溶液中的分散程度较好, 与高锰酸钾可以更加充分的反应, 因此使铁的浸出率逐渐增大, 当固液比减小到一定程度后, 高锰酸钾过量, 反应中生成的二价锰会部分与高锰酸钾反应生成固体沉淀二氧化锰, 使矿样的失重率反而降低。当固液比为 1:20 时, 预处理效果最好, 后面的实验中均固定固液比为 1:20。

## 2.2 高锰酸钾用量对预处理效果的影响

反应时间 5 h, 搅拌速率 700 r/min, 固液比 1:20, 反应温度 80 ℃, 硫酸初始浓度 1.3 mol/L, 高锰酸钾用量对矿样失重率及铁的浸出率影响如图 3 所示。

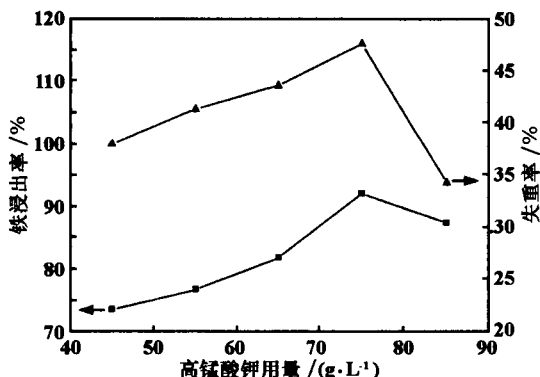


图3 高锰酸钾用量对预处理效果影响

如图 3 所示, 随着高锰酸钾用量的增加, 铁浸出率与矿样失重率的变化保持相同的趋势, 在高锰酸钾用量从 45 g/L 到 75 g/L 的过程中, 铁的浸出率和矿样失重率均逐步提高, 当高锰酸钾用量达到 75 g/L 时, 预处理效果达到最好, 铁的浸出率为 92.11%, 失重率也达到 47.6%。进一步增加用量, 铁浸出率和矿样失重率反而降低, 这是因为高锰酸钾过量生成副产物二氧化锰的缘故, 该副产物的生成直接造成失重率的降低, 并且包裹于矿样表面, 影响高锰酸钾对黄铁矿氧化, 降低了处理效果。因此, 本试验最佳高锰酸钾用量为 75 g/L。

## 2.3 反应时间对预处理效果的影响

高锰酸钾用量 75 g/L, 搅拌速率 700 r/min, 固液比 1:20, 反应温度 80 ℃, 硫酸初始浓度 1.3 mol/L, 反应时间对铁的浸出率影响如图 4 所示。

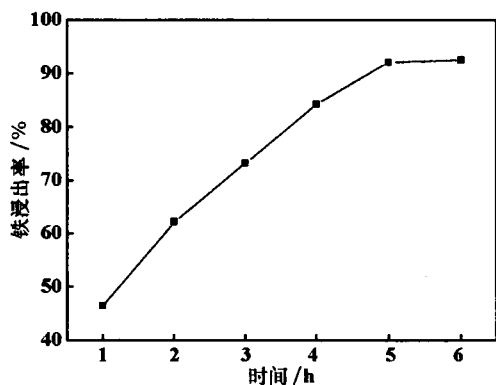


图4 反应时间对预处理效果的影响

图 4 表明, 随着反应时间的增加, 铁浸出率也随着递增。在 1~4 h 内, 反应浸出率增加较快; 当反应进行到 4~6 h 时, 反应浸出率增加较慢; 而当反应进

行到 5 h 以后, 浸出率基本不再变化, 铁浸出率最终为 92.56%, 反应近乎完全, 可见在该条件下, 反应时间宜控制在 5 h, 以下试验反应均控制在 5 h。

## 2.4 反应温度对预处理效果的影响

反应时间 5 h, 搅拌速率 700 r/min, 固液比 1:20, 高锰酸钾用量 75 g/L, 硫酸初始浓度 1.3 mol/L, 反应温度对矿样失重率及铁的浸出率影响如图 5 所示。

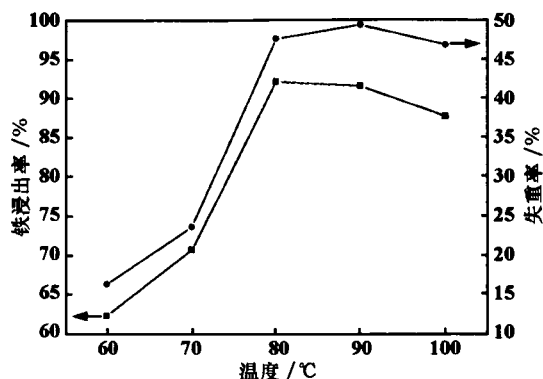


图5 反应温度对预处理效果的影响

由图 5 可见, 随着反应温度的增加, 铁浸出率与矿样失重率的变化保持相同的趋势, 反应温度对预处理效果有很大的影响, 升高温度可以明显改善预处理的效果。当温度从 60 ℃ 增加到 80 ℃ 时, 铁浸出率和矿样失重率逐步增高, 尤其在 70 ℃ 到 80 ℃ 之间, 反应速率明显增加, 铁的浸出率由 70.73% 迅速增加到 92.11%; 当温度从 80 ℃ 增加到 100 ℃ 时, 浸出率和失重率略有降低, 可能是高温下高锰酸钾有所分解, 低价态的锰抑制了反应活性所致。观察整个试验过程发现, 温度越高, 矿浆进入泥化的状态就越早, 反应越充分, 说明升高温度可以提高整个反应的反应活性, 加快反应速率。为了避免过多的能耗, 确定合适的反应温度为 80 ℃。

## 2.5 硫酸初始浓度对预处理效果的影响

反应时间 5 h, 搅拌速率 700 r/min, 固液比 1:20, 高锰酸钾用量 75 g/L, 反应温度 80 ℃, 硫酸初始浓度对矿样失重率及铁的浸出率影响如图 6 所示。

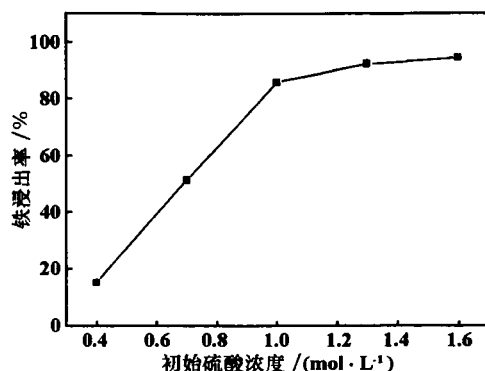


图6 硫酸初始浓度对预处理效果的影响

由图6可以看出,随着硫酸初始浓度的增加,铁浸出率逐渐增大,当浓度由0.4 mol/L增至1.0 mol/L时,铁的浸出率增长较快,此后再增加初始硫酸浓度,对铁的浸出率影响不大,铁浸出率增长趋于平稳。同时,实验中发现,随着硫酸初始浓度的增大,氧化渣的质量依次降低,但当初始浓度为0.4 mol/L和0.8 mol/L时,氧化渣与原矿相比质量反而增加,没有达到富集金的效果,这是因为溶液酸度过低,反应过程中生成的二价锰离子与高锰酸钾发生归一反应,产生大量不易溶解的二氧化锰沉淀,包裹于矿样表面,阻碍反应的进行。本实验最佳硫酸初始浓度为1.3 mol/L。

### 3 最佳预处理条件下的试验

通过一系列试验,确定了氰化尾渣的最佳预处理条件为:反应时间5 h,搅拌速率700 r/min,固液比1:20,高锰酸钾用量75 g/L,反应温度80 ℃,硫酸初始浓度1.3 mol/L。在此条件下铁浸出率和矿样失重率分别达到92.82%和47.94%,预处理效果较理想,试验结果见表2。

表2 最佳条件下的浸出试验结果

试验序号	铁浸出率/%	失重率/%
1	92.11	47.60
2	93.52	48.27
平均	92.82	47.94

利用X射线衍射仪对最佳条件下的氧化渣进行矿物物相分析,见图7。对比图1和图7可以看出,经过高锰酸钾预处理后,矿样中的黄铁矿在X射线衍射图中几乎检测不出,表明尾渣中元素铁有效浸出到溶液中,从而打破了载金矿物对金的包裹,为后续氰化打下了基础。

氰化尾渣中铁的含量较高,反应液中有大量的铁离子存在,是可以利用的二次资源。本课题组利用氰化尾渣预处理后得到的反应液,开发出一套新的工艺,将反应液中的铁离子回收利用,制备出高性能的铁系颜料纳米氧化铁红,不仅有效防止了废液对环境的污染,而且给企业带来了巨大的经济效益<sup>[6]</sup>。

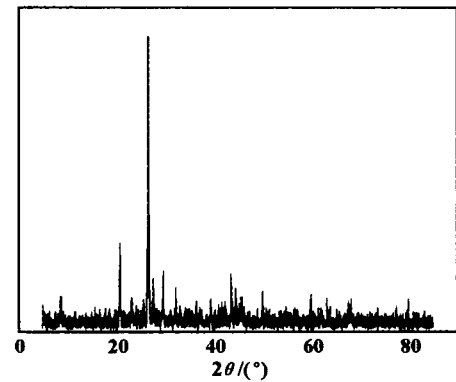


图7 尾渣预处理后的X射线衍射图

### 4 结 论

1) 试验所用氰化尾渣的主要矿物成分为黄铁矿,金以微细粒的形式包裹于黄铁矿中,高锰酸钾是一种有效的氧化剂,可以打破黄铁矿对金的包裹。

2) 固液比、高锰酸钾用量、反应时间、反应温度,硫酸初始浓度对氰化尾渣的预处理效果均有一定的影响。在所研究的试验条件下,最佳反应条件为:固液比1:20,高锰酸钾用量75 g/L,反应时间5 h,反应温度80 ℃,硫酸初始浓度1.3 mol/L,对应的铁浸出率及矿样失重率分别为92.82%和47.94%,预处理效果较好。

3) 操作中应注意高锰酸钾的投加量,保证高锰酸钾不过量,否则易产生副产物二氧化锰,影响氰化尾渣的预处理效果。

#### 参考文献:

- [1] 楚宪峰,朱磊,吴向阳. 氰化尾渣资源化应用的清洁生产技术研究[J]. 环境科学研究,2008,21(6):72-75.
- [2] 高俊峰,李晓波. 氰化尾渣的利用现状[J]. 矿业工程,2005,3(4):38-39.
- [3] Gordon M Ritcey. Tailings management in gold plants[J]. Hydrometallurgy,2005,78:3-20.
- [4] 薛光,于永江. 加压氧化-氰化浸出法从氰化尾渣中回收金[J]. 矿产综合利用,2004(6):47-49.
- [5] 李俊萌. 难处理金矿石预处理工艺研究与应用现状[J]. 有色矿山,2002,31(5):21-29.
- [6] Li Dengxin, Gao Guolong, Meng Fanling. Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanidated tailings[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,155(1/2):369-377.