

引文格式:张裕海,赵前飞,赵冰,等. 氰化尾渣高温脱氰固硫工艺及机理研究[J]. 中国有色冶金,2026,55(3):54-66.

ZHANG Yuhai, ZHAO Qianfei, ZHAO Bing, et al. Mechanisms of cyanide decomposition and sulfur fixation during high temperature treatment of cyanide tailings[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 54-66.

氰化尾渣高温脱氰固硫工艺及机理研究

张裕海^{1,2}, 赵前飞^{1,2}, 赵冰^{1,2}, 张剑廷^{1,2}, 刘杰^{1,2}

(1. 东北大学 矿物加工科学与技术全国重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 针对氰化尾渣中氰化物难以彻底脱除且易在高温冶炼过程中引发环境风险的问题,本文以山东某金精矿氰化尾渣为研究对象,系统研究了氧化焙烧条件下氰化物的脱除行为及硫化物的迁移转化特征。通过调控焙烧温度、时间、氧气浓度及气体流量,明确了焙烧脱氰的适宜工艺条件,并分析了焙烧过程中硫的固化特性及其对脱氰过程的影响。结果表明,在焙烧温度 500℃、焙烧时间 30 min、空气气氮及气体流量 400 mL·min⁻¹ 条件下,氰化尾渣中总氰化物脱除率可达 97.36%,焙烧产物的毒性浸出液中氰化物浓度降至 0.187 mg·L⁻¹,满足国家排放标准要求。研究发现,焙烧过程中碳酸盐矿物分解生成的 CaO、MgO 及硫化矿氧化形成的铁氧化物可对 SO₂ 产生原位捕集,使硫以硫酸盐形式部分固定,硫固化率可稳定保持在 60% 以上;同时,硫化物氧化释放的 SO₂ 在一定条件下与 O₂ 协同作用,进一步促进了氰化物的氧化分解。结合 XPS 表征与热力学分析,阐明了 Fe-CN 配合物结构破坏及含氰物种彻底去除的机理。研究结果表明,氧化焙烧可在实现氰化尾渣高效脱氰的同时有效降低硫的气相释放负荷,为氰化尾渣在高温协同冶炼体系中的安全配入与污染控制提供了理论依据和技术支撑。

[关键词] 氰化尾渣; 氰化物脱除; 焙烧; 氧化分解; Fe-CN 配合物; 固硫; 无害化处置

[中图分类号] TF831; X758 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6103(2026)03-0054-13

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.006

0 引言

氰化尾渣是黄金提取后的固体废弃物,因金的品位仅为 10⁻⁶ 级,可以认为氰化尾渣的产率为 100%^[1-3]。由于氰化尾渣含有有毒有害的物质,包括氰根、硫氰根、金属-氰配合物等氰化物,2016 年 8 月 1 日被列为危险废弃物^[4-6]。尽管《国家危险废物名录(2025)年版》对黄金行业中的全泥氰化尾渣

和堆浸氰化尾渣进行“脱危”,但选冶过程产生的金精矿氰化尾渣仍没有“出列”^[7-9]。在环保要求日益严格和资源综合利用需求不断提升的背景下,探索氰化尾渣中氰化物的高效脱除及其安全处置途径,具有重要的工程意义。

目前,针对氰化尾渣中残余氰化物的处理,已形成湿法化学处理和高温火法处理等技术路线^[10-14]。湿法处理方法如次氯酸盐氧化、过氧化物氧化及生物降解等,虽反应条件温和,但普遍存在药剂消耗大、处理成本高、对铁氰配合物等稳定络合氰化物去除效率有限等问题,且易产生含盐废水,增加二次污染风险。高温火法处理工艺依托焙烧或熔炼条件实现氰化物的热分解与氧化去除,具有反应彻底、处理周期短的优势,但在含硫尾渣体系中,硫化矿物氧化释放的 SO₂ 可能导致尾气污染负荷增加。

近年来,国内外众多研究学者逐渐提出将氰化尾渣作为二次物料引入现有冶炼流程的协同处理

[收稿日期] 2025-12-18 [修订日期] 2026-01-28

[录用日期] 2025-02-01 [出版日期] 2026-06-01

[第一作者] 张裕海(1990—),男,山西怀仁人,工程师,研究方向为选冶固废的资源化利用。

[通信作者] 赵前飞(1993—),女,内蒙古赤峰人,博士后,难处理矿产资源的高效开发利用。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52504285);辽宁省博士科研启动基金计划项目(2025-BS-0123);国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20240228);中国博士后基金项目(2025M773606)。

思路。围绕该路线,东北大学联合山东恒邦冶炼股份有限公司开发了氰化尾渣高温气相分解及无害化资源利用集成技术(图1)^[15,16]。该技术通过精准配料,将铜精矿、金精矿、氰化尾渣及熔剂、燃料等配制为混合精矿,并在高温弱氧化条件下实现氰根

的深度分解与脱除;同时,在冶炼过程中完成有价组分的定向分离与富集,使 Au、Cu、Pb、Zn 等有价组分在冶炼过程中实现了定向分离和富集,进入熔炼体系回收, SiO₂ 等进入炉渣,实现氰化尾渣的资源化与无害化处理。

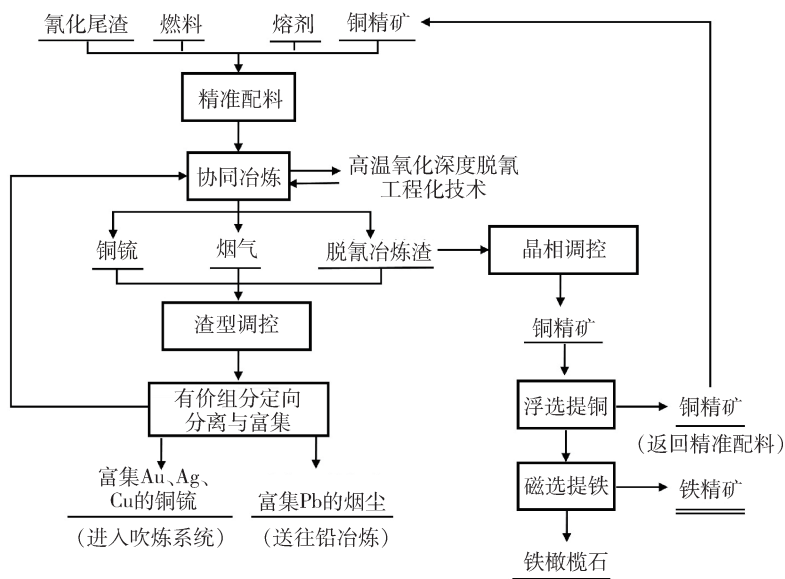


图1 氰化尾渣-铜精矿协同冶炼工艺流程

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

然而,氰化尾渣在高温条件下氧化物的分解行为及其与硫化物氧化过程之间的相互影响仍缺乏系统认识,尤其是在现有冶炼体系协同处理条件下,铁氰配合物的稳定性及硫化矿物氧化释放的 SO₂ 对脱氰过程的作用机制尚不明确。基于此,本文以氧化焙烧作为研究载体,模拟氰化尾渣在高温协同冶炼体系中的典型气氛与温度条件,系统研究其氧化物脱除行为及硫的迁移转化特征,旨在为氰化尾渣在工业冶炼体系中的安全配入、污染负荷控制及资源化利用提供理论依据。

1 试验原料及化学分析

1.1 化学多元素分析

试验所用原料为山东某金银冶炼厂提供的金精矿氰化尾渣。对试验样品进行烘干处置,再对样品进行混匀、缩分、取样,之后使用 X 射线荧光光谱仪(日本理学株式会社, SX Primus II)及电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司, DV8300)分别对样品中的元素组成进行定性和定量分析,结果见表 1。样品中主要成分为 SiO₂、S 和 Fe, 质量分数

分别为 38.47%、16.21% 和 15.83%, 其他元素含量较少。

表1 化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Analytical results for the quantification of multiple elements (mass fraction) %

成分	SiO ₂	S	Fe	Cu	Pb	Zn	Au*	Ag*
含量	38.47	16.21	15.83	0.24	0.54	0.35	0.82	9.21

注: *元素单位为 g·t⁻¹。

1.2 氰化尾渣矿物组成分析

氰化尾渣样品经树脂镶嵌、抛光处理后,利用扫描电子显微镜(美国赛默飞, Apreo 2C)结合矿物自动分析系统(美国菲达康, FEI MLA 650)确定样品中的矿物种类及相对含量(表2)。从表2可以看出,脉石类矿物以石英(36.87%)、长石(18.36%)、绿泥石(10.65%)、白云石(4.28%)、沸石(3.26%)和方解石(1.13%)为主;金属类矿物主要包括黄铁矿(16.46%)、闪锌矿(0.38%)、方铅矿(0.34%)和黄铜矿(0.33%)。因其他矿物为样品中极细小粉末状颗粒,镜下难以识别,因此并未被检测到。

表2 矿物种类及相对含量(质量分数)

Table 2 Types and relative contents of minerals
(mass fraction) %

矿物名称	相对含量	矿物名称	相对含量
石英	36.87	黄铁矿	16.46
长石	18.36	闪锌矿	0.38
绿泥石	10.65	方铅矿	0.34
白云石	4.28	黄铜矿	0.33
沸石	3.26	赤铁矿	0.65
方解石	1.13	其他	7.29

1.3 氰化物分析

氰化尾渣及含氰溶液中的总氰化物浓度依据中国黄金协会发布的团体标准 T/CGA 012—2019《黄金行业氰渣化学分析方法 氰化物的测定 容量法和分光光度法》进行测定;硫氰酸盐的浓度采用分光光度法测定;铁氰配合物的浓度则依据国家标准 GB/T 13899—1992《水质铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定三氯化铁分光光度法》进行测定。此外,氰化尾渣的浸出毒性参照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》进行评价。在相同检测条件下重复测试3次,取其平均值作为最终结果。上述方法确保了各类氰化物形态的准确分析,表3列出了试验样品中总氰化物、硫氰酸盐及铁氰配合

物的测定结果。

2 试验方法

2.1 氧化焙烧

试验采用卧式管式炉焙烧系统(OTF-1200X, 合肥科晶, 中国)对氰化尾渣样品进行高温氧化焙烧,图2为焙烧系统装置示意图。预设好试验温度及升温时间,待炉体升至目标温度后,将称取的50 g样品分散在焙烧管多孔石英板上。煤气管道连接好后,将石英管置于焙烧炉中,为保证气氛稳定,首先通入一定量的 N_2 以置换石英管中的空气。随后,待炉温平衡后,通过流量计调节 O_2 和 N_2 的体积,经过气体混合系统混匀后的气体通入石英管并开始计时。焙烧一定时间后,立即停止加热并切断气体,在 N_2 气氛中焙烧样品冷却至室温,之后进行称重、制样并检测氰化物和硫含量,并根据式(1)计算在不同焙烧条件下氰化尾渣中总氰化物脱除率(R_N)。在相同试验条件下重复焙烧试验3次,并取其平均值作为最终结果。

$$R_N = (1 - \frac{M_1 f_1}{M_0 f_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_0 和 M_1 分别为氰化尾渣和焙烧产品的质量, g ; f_0 、 f_1 分别为氰化尾渣和焙烧产品中总氰化物的浓度, $mg \cdot kg^{-1}$ 。

表3 氰化尾渣的含水率以及氰化物浓度

Table 3 Moisture content and cyanide content of the cyanide tailings

含水率以及 氰化物浓度	含水率/%	总氰化物浓度		游离氰化物浓度		硫氰酸盐浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	铁氰配合物浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)
		渣相/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	毒性浸出液/ ($mg \cdot L^{-1}$)	渣相/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	毒性浸出液/ ($mg \cdot L^{-1}$)		
含量	12.37±1.08	1087±2.47	21.38±1.46	18.46±1.41	2.49±0.77	76.84±1.73	873.26±2.69

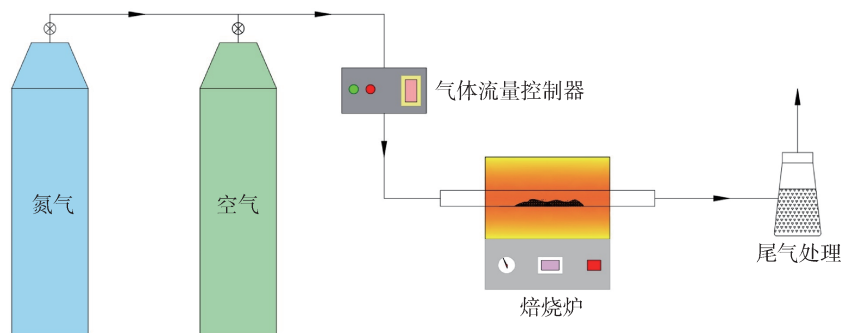


图2 焙烧系统装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the roasting system apparatus

2.2 XPS 分析

X 线光电电子能谱(XPS)测试采用 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型光电电子能谱仪进行分析,激发源为单色化 Al K α ($h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$)。测试过程中,分析室真空度维持在 $1 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 以下,通能设置为 100 eV (全谱)和 20 eV (高分辨谱),能量步长分别为 1.0 eV 和 0.05 eV 。为消除样品表面荷电效应的影响,所有谱图均以 C1s (284.8 eV)为基准进行能量校正。

3 试验结果与讨论

3.1 热力学分析

为从理论层面判断氰化尾渣在高温氧化条件下实现脱氰及硫固定的可行性,并为焙烧温度、时间及气氛条件的选择提供依据,对焙烧过程中可能发生的主要反应进行了热力学分析。相关反应的标准吉布斯自由能变化用于评估反应在研究温度区间内的热力学可行性及变化趋势,从而为试验结果的分析提供理论参考^[17,18]。

氰化尾渣中的氰化物主要以游离氰根(CN^-)、硫氰酸根(SCN^-)及铁氰配合物形式存在,对应的主要反应可归纳为反应式(2)–(8)。在 $200 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 温度范围内,这些反应的标准吉布斯自由能均小于零(图3(a)),表明 CN^- 、 SCN^- 及铁氰配合物在氧化气氛下具有发生分解的热力学可能性。随着温度升高,各反应的热力学驱动力整体增强,说明高温条件有利于氰化物结构的破坏和转化。图3(b)给出了在 O_2 与 SO_2 协同作用条件下的主要反应方程式(9)–

(13)的吉布斯自由能计算结果。结果表明,这些反应在整个温度范围内的 ΔG° 值均显著小于零,说明其具有较强的热力学驱动力。氰化物在该条件下不仅能够被彻底氧化分解,同时生成稳定的硫酸盐(如 Na_2SO_4 、 K_2SO_4),从而实现硫元素的固相固定。尤其是在铁氰化物的分解过程中, SO_2 的存在促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 K^+/Na^+ 的硫酸盐化,使得 Fe_2O_3 与碳酸盐焙烧副产物同步生成,进一步降低了体系中的氰化物残留风险。

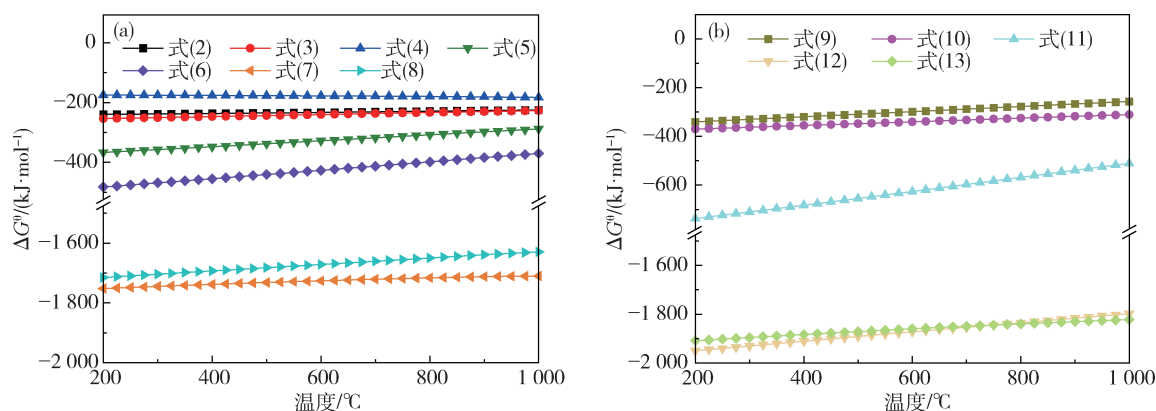
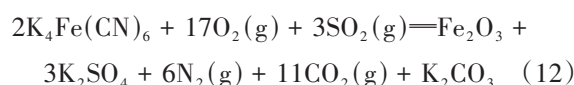
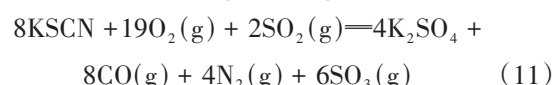
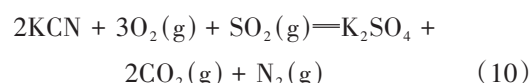
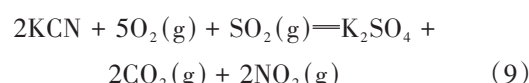
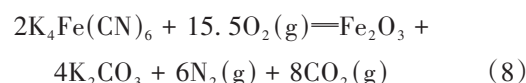
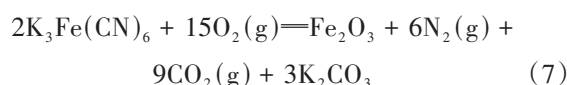
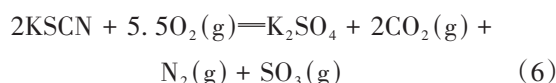
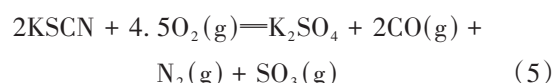
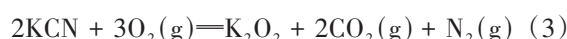
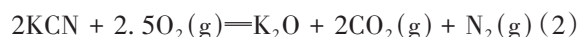


图3 氰化尾渣焙烧氧化过程标准吉布斯自由能变化趋势

Fig. 3 Tendency of cyanide tailings oxidation process standard Gibbs free energy

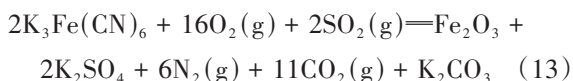


图4和图5分别为不同焙烧温度与氧气浓度,

在常压、氰化尾渣投加量一定且假设氧气完全参与反应条件下,体系主要物种的热力学平衡组成变化规律。

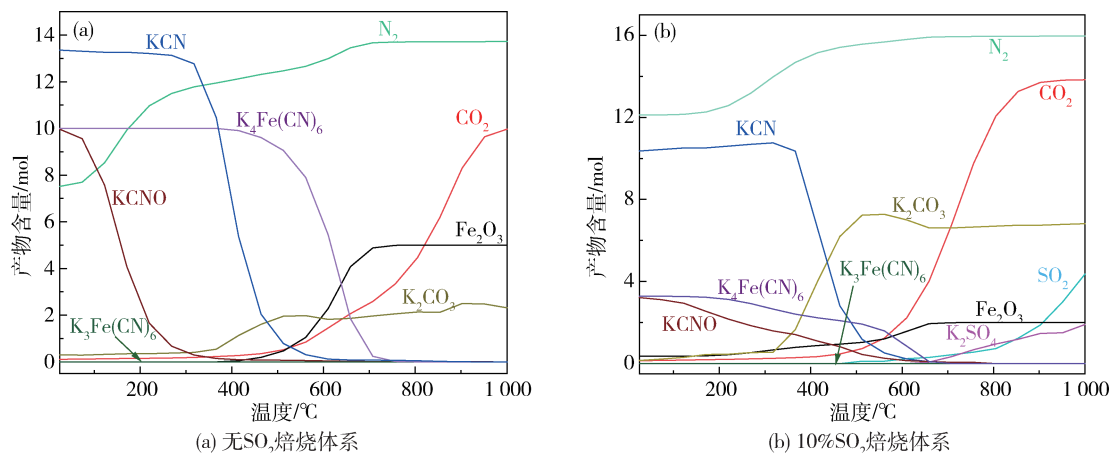


图4 30%氧气浓度焙烧时焙烧温度对氰化物脱除行为的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on cyanide removal behavior at an oxygen concentration of 30%

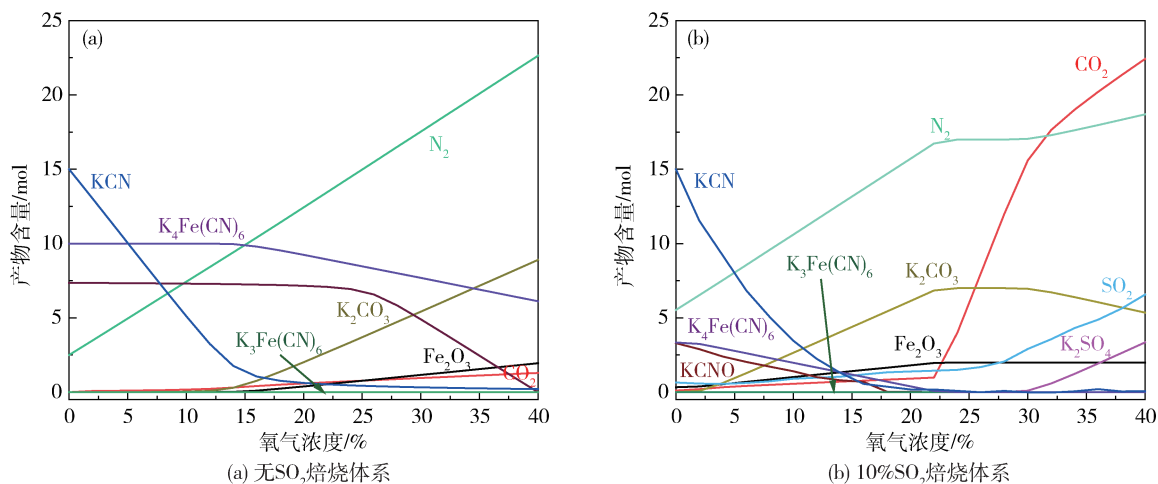


图5 500°C焙烧时氧气浓度对氰化物脱除行为的影响

Fig. 5 Effect of oxygen concentration on cyanide removal behavior at a roasting temperature of 500°C

由图4可知,在无SO₂和含10%SO₂两种体系中,随着焙烧温度升高,KCN、KCNO及铁氰配合物等含氰物种的平衡含量均呈显著下降趋势,并在中高温区间基本消失,同时N₂和CO₂等稳定气态产物的生成量持续增加,表明高温条件在热力学上有利于氰化物向稳定产物转化。在引入10%SO₂后,含氰物种的消失温度区明显前移,在相同温度条件下其平衡含量整体低于无SO₂体系,说明SO₂的存在有利于降低氰化物分解所需的热力学温度阈值。

图5进一步表明,在焙烧温度一定(500°C)的条件下,氧气浓度对体系物相分布具有显著影响。随

着氧气浓度提高,KCN、KCNO及铁氰配合物的平衡含量快速降低。当氧气浓度达到一定水平后,含氰物种基本消失,体系物相组成趋于稳定。相比无SO₂体系,含SO₂条件下含氰物种在较低氧气浓度即可达到接近完全分解状态,表明SO₂的引入在热力学平衡条件下拓宽了氰化物有效分解的氧气浓度窗口。由此可见,SO₂一定程度上促进了氰化物向稳定气态产物转化,使其在较低温度或较低氧气供给条件下即可实现热力学上的分解。这种促进作用主要体现在体系物相平衡分布的变化上,而非单一反应吉布斯自由能的显著降低。

3.2 焙烧温度条件试验

为探究焙烧温度对氰化尾渣焙烧过程中总氰化物脱除和硫含量变化的影响,在焙烧时间 30 min、氧气浓度 20%、气体流量 $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,进行不同焙烧温度试验,结果见图 6。从图 6(a)可以看出,焙烧温度对氰化尾渣中总氰化物的脱除具有显著影响。随着温度的升高,残余总氰化物浓度呈现持续下降趋势,而总氰化物的脱除率则明显提高。在较低温度条件下($\leq 400^\circ\text{C}$),氧化样品中残余总氰化物浓度仍维持在较高水平,总脱除率不足 80%。已有研究指出^[19],游离氰根(CN^-)和部分弱

氰配合物在相对较低温度下即可被氧化,但如铁氰化物等稳定络合氰化物由于键能较高,其分解过程往往需要额外的能量输入。随着焙烧温度升高至 $400\sim 450^\circ\text{C}$,残余总氰化物浓度迅速下降,总脱除率由 78.34% 急剧提升至 96.57%,表现出明显的温度敏感性。这一过程表明氧化反应被显著强化,络合氰化物等稳定组分能够被有效分解。当焙烧温度进一步升高至 500°C 以上时,残余总氰化物浓度接近检出限,总脱除率稳定在 97% 以上,说明体系已具备充分的氧化能力,氰化物分解基本完成。

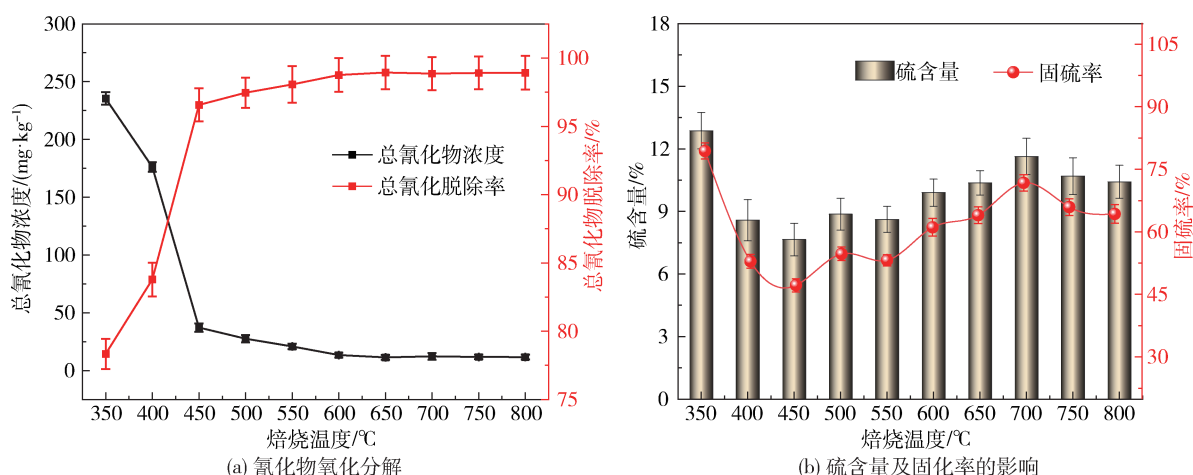


图 6 焙烧温度对氰化物氧化分解、硫含量及固化率的影响

Fig. 6 Effects of roasting temperature on the oxidative decomposition of cyanide and sulfur content and fixation rate

图 6(b)为焙烧过程氰化尾渣中硫含量及其固化率随焙烧温度变化的特征规律。在低温阶段($< 450^\circ\text{C}$),尾渣中硫含量缓慢降低;当焙烧温度由 450°C 升高至 700°C 时,焙烧产品中的硫含量由 8.58% 增加到 11.63%,这是由于焙烧温度升高,碳酸盐(白云石和方解石)开始分解生成 CaO 和 MgO 等能够与 SO_2 或 SO_3 气体反应的碱性组分,同时黄铁矿氧化产物(Fe_2O_3)也会参与到固硫反应中(式(14)–(22))^[20,21];此外,焙烧过程 SO_2 还可与 CN^- 反应生成硫酸盐及 CO_2 等。当焙烧温度由 700°C 继续升高至 800°C 时,尾渣中硫含量变化不大,由 11.63% 略微降低至 10.42%,这可能是由于硫酸盐本身分解导致的 SO_2 或 SO_3 挥发增强、捕集效率下降,从而显著削弱了固硫能力。可见,进一步升高焙烧温度对焙烧产品固硫的效果影响不大。

对焙烧后的氰化尾渣浸出毒性进行检测可知(表 4),随着焙烧温度的增加,氰化尾渣的毒性浸出液中总氰化物浓度由 $5.941 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐降低至 $0.107 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远低于国家标准规定的 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,综合考虑氰化物脱除及硫固化处理效果与能耗平衡, 500°C 作为最佳焙烧温度。

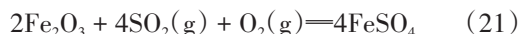
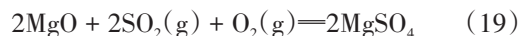
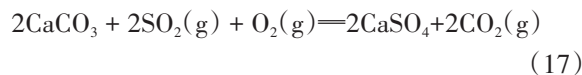
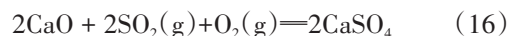


表4 焙烧温度对氰化尾渣毒性浸出特性的影响

Table 4 Effect of roasting temperature on the toxic leaching characteristics of cyanidation tailings

焙烧温度/℃	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
尾渣浸出液总氰化物浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.941± 1.02	5.163± 1.03	2.121± 0.25	0.187± 0.04	0.144± 0.07	0.116± 0.06	0.103± 0.03	0.109± 0.04	0.110± 0.03	0.107± 0.05

3.3 焙烧时间条件试验

为探究焙烧时间对氰化尾渣氧化焙烧过程中总氰化物脱除效果的影响,在焙烧温度 500°C 、氧气浓度20%、气体流量 $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,进行不同焙烧时间试验,结果见图7。图7(a)表明,焙烧时间对氰化尾渣中总氰化物的分解过程具有显著的阶段性特征。在焙烧初期(0~20 min),总氰化物浓度由 $1087 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 急剧下降至 $125.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,对应的总氰化物脱除率迅速上升至88.46%,说明此阶段氰化物分解速率极快。此时,焙烧氰化尾渣的毒性浸出液中氰化物浓度由 $7.492 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $1.432 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表5)。蔡雨彤等^[22]研究表明,焙烧初期氰化物的去除主要受反应动力学速率控制,游离氰根及部分低稳定性络合物在氧化气氛下迅速发

生分解,从而导致氰化物浓度的大幅降低。当焙烧时间超过30 min后,总氰化物脱除率逐渐稳定并维持在97%的水平。此阶段进一步延长焙烧时间对去除效果的提升作用有限,说明体系已进入反应的稳定阶段。在氧化焙烧的后期,氰化物的残余部分多为稳定络合形态,其分解过程不仅需要更高的能量,还可能受到固体颗粒内部扩散的限制。

图7(b)表明,在焙烧温度为 500°C 条件下,碳酸盐并未发生有效分解,此时焙烧产品中硫含量随着焙烧时间逐渐降低,相应的固化率也随之降低,表现为持续氧化脱硫反应过程;继续延长焙烧时间至120 min,硫含量及固化率逐渐趋于稳定。综上所述,结合氰化物的脱除效率,选定最佳的焙烧时间为30 min。

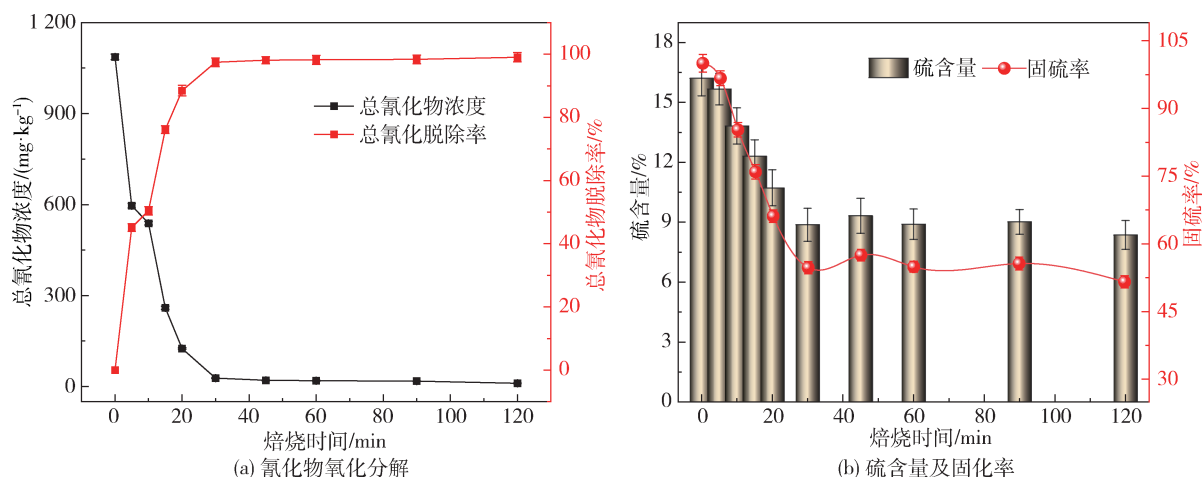


图7 焙烧时间对氰化物氧化分解和硫含量及固化率的影响

Fig. 7 Effects of roasting time on on the oxidative decomposition of cyanide and sulfur content and fixation rate

表5 焙烧时间对氰化尾渣毒性浸出特性的影响

Table 5 Effect of roasting time on the toxic leaching characteristics of cyanidation tailings

焙烧时间/min	5	10	15	20	30	45	60	90	120
尾渣浸出液总氰化物浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.492±1.07	5.791±1.16	4.195±1.12	1.432±0.24	0.187±0.05	0.124±0.03	0.098±0.005	0.087±0.004	0.054±0.004

3.4 氧气浓度条件试验

为探究氧气浓度对氰化尾渣氧化焙烧过程中总氰化物脱除效果的影响,在焙烧温度 500°C 、焙烧

时间30 min、气体流量 $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,进行不同氧气浓度试验,结果见图8。图8(a)表明,氧气浓度对氰化尾渣中总氰化物的去除具有显著的促

进作用。随着氧气浓度从5%增加至20%,残余总氰化物含量降低至 $27.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,脱除率提高至97%以上,表明氧气供应的增加明显促进了氰化物的氧化分解过程。该现象主要源于氧气浓度提高后,体系中有效氧分压增大,气-固界面的氧传递速率与矿物表面氧覆盖度同步提升,从而加快了氰化物的氧化反应动力学过程^[19]。当氧气浓度进一步

提高至25%以上时,总氰化物残余浓度的下降幅度明显减小,脱除率趋于稳定,说明在该条件下氰化物的氧化分解过程已不再受氧气供应限制。表6中的浸出毒性结果亦表明,即使在氧气浓度为5%的条件下,焙烧产物中氰化物浸出浓度已低于国家排放标准($<5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

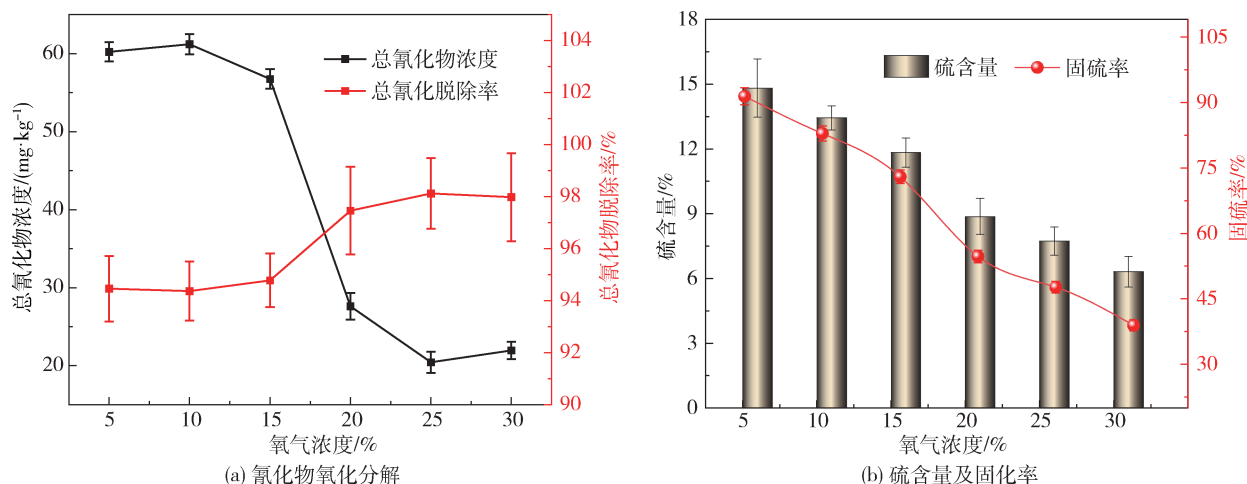


图8 氧气浓度对氰化物氧化分解和硫含量及固化率的影响

Fig. 8 Effects of oxygen concentration on the oxidative decomposition of cyanide and sulfur content and fixation rate

表6 氧气浓度对氰化尾渣毒性浸出特性的影响

Table 6 Effect of oxygen concentration on the toxic leaching characteristics of cyanidation tailings

氧气浓度/%	5	10	15	20	25	30
尾渣浸出液总氰化物浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.496 ± 0.92	1.466 ± 0.21	0.911 ± 0.32	0.187 ± 0.06	0.162 ± 0.05	0.172 ± 0.05

图8(b)展示了不同氧气浓度条件下氰化尾渣中硫含量及其固化行为的变化规律。随着氧气浓度由5%提高至30%,尾渣中硫含量整体呈下降趋势,表明氧气供应的增加加速了硫化矿物的氧化反应。在低氧条件下,硫化物氧化速率较慢, SO_2 生成量有限,更易被矿物体系中的铁氧化物或碱性组分捕集并固定为稳定硫酸盐,因此硫固化率下降趋势较为缓慢;而在高氧气氛下,硫化物氧化过程显著加剧, SO_2 的瞬时生成速率大幅提高,导致部分 SO_2 逸出体系,从而降低了其被捕集和固化的比例,表现为硫固化率的明显下降。

综上所述,提高氧气浓度在一定范围内可增强氰化物氧化分解的动力学过程;但当氧气浓度接近空气水平后,体系已不再受氧供限制,进一步提高氧气浓度对脱氰效果的提升有限,反而可能加剧硫

化物氧化并增加污染负荷。因此,从工程稳定性和污染控制角度出发,本研究选定空气气氛作为适宜的氧气浓度条件。

3.5 气体流量条件试验

为探究气体流量对氰化尾渣氧化焙烧过程中氰化物脱除效率的影响,在焙烧温度为 500°C 、焙烧时间30 min、空气气氛的条件下,进行不同气体流量试验,结果见图9。图9(a)表明,随着气体流量的增加,焙烧产物中的总氰化物含量显著下降,总氰化物脱除率呈明显上升趋势。当气体流量较低($200 \sim 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)时,总氰化物脱除率已达到95%。随着气体流量进一步提高至 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,总氰化物脱除率升高至97.36%,表明高流量条件下氰化物的氧化分解更加充分;在气体流量达到 $700 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,总氰化物含量降至 $27.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,

脱除率为 97.48%, 变化不明显。这一趋势表明, 气体流量对于焙烧过程中氰化物的脱除反应动力学影响不大。此外, 表 7 气体流量对氰化尾渣毒性浸出

特性的影响结果显示, 在整个气体流量考察区间内, 焙烧后氰化尾渣毒性浸出液中氰化物浓度均小于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

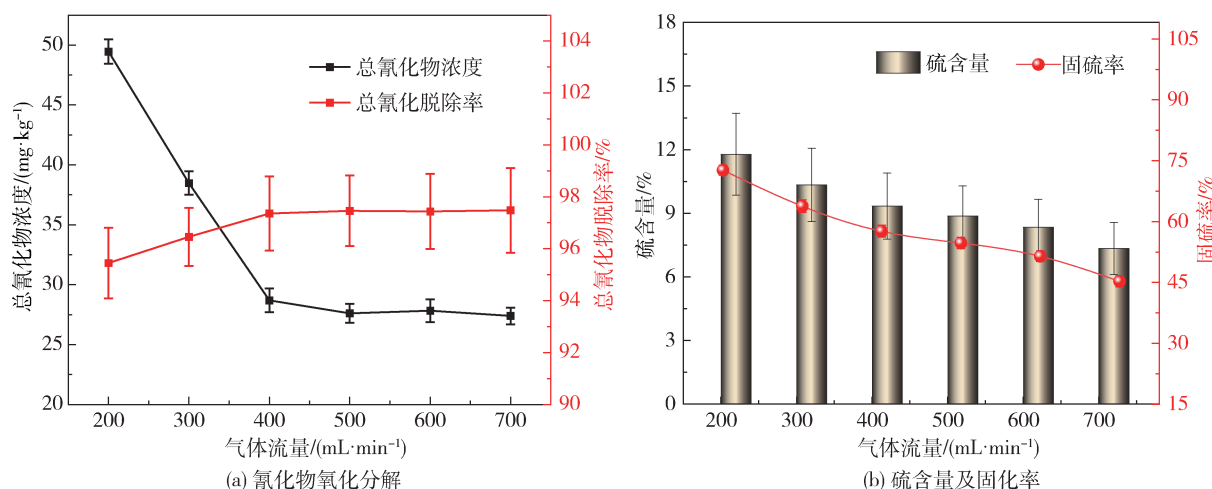


图9 气体流量对氰化物氧化分解和硫含量及固化率的影响

Fig. 9 Effects of gas flow rate on on the oxidative decomposition of cyanide and sulfur content and fixation rate

表7 气体流量对氰化尾渣毒性浸出特性的影响

Table 7 Effect of gas flow rate on the toxic leaching characteristics of cyanidation tailings

气体流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	200	300	400	500	600	700
尾渣浸出液总氰化物浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.922 ± 0.09	0.192 ± 0.06	0.186 ± 0.05	0.187 ± 0.05	0.164 ± 0.06	0.174 ± 0.07

图 9(b) 显示, 随气体流量的增加, 氰化尾渣中硫含量逐渐下降, 表明硫化物氧化反应得到强化。然而, 硫的固化率在气体流量 $200 \sim 400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时相对较高 ($>60\%$), 当气体流量继续增至 $700 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 硫固化率下降至 45%。这表明过高的气体流量虽加速了 SO_2 的生成, 却也使其更快逸出, 减少了与铁氧化物或碱性组分结合生成稳定硫酸盐的机会, 从而削弱了固硫效果。因此, 考虑操作成本与气体消耗的平衡, 在保证氰化物高效脱除的前提下, 选择气体流量为 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 较适宜。

4 焙烧氧化脱氰机理分析

为进一步明确焙烧氧化过程对氰化尾渣表面含氰物种的影响, 采用 XPS 技术对原始氰化尾渣及在 500°C 、焙烧时间 30 min、空气气氛、气体流量 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下获得的焙烧产物进行了表面化学态分析, 相关结果如图 10 和图 11 所示。

图 10 显示了氰化尾渣和焙砂在 $1\ 350 \sim 0 \text{ eV}$ 结合能范围内的 XPS 测量全谱。从图中可以看出, 除

可能存在的空气污染外 ($\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$), 在氰化尾渣表面 (图 10(a)) 发现有明显的 $\text{N}1\text{s}$ 特征峰; 经焙烧处理后, 焙砂 (图 10(b)) 表面 $\text{N}1\text{s}$ 特征峰消失。

图 11 显示了氰化尾渣和焙砂表面的 $\text{Fe}2\text{p}$, $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{N}1\text{s}$ 的 XPS 高分辨光谱。如图 11(a) 所示, 氰化尾渣表面 $\text{Fe}2\text{p}$ 存在显著的化学状态多样性。其中在 707.79 eV 和 720.59 eV 处检测到的为 FeS_2 的特征双重峰, 位于 712.35 eV 和 725.62 eV 的峰属于 FeOOH , 而位于 715.19 eV 和 728.16 eV 的峰属于 $\text{FeSO}_4^{[23-25]}$ 。经焙烧氧化后, FeS_2 的特征双峰消失, 而 713.43 eV 及 726.04 eV 被认为是 Fe_2O_3 的特征峰^[25, 26], 表明焙烧过程促进了 $\text{Fe}(\text{II})$ 及硫化物的氧化, 表面铁的价态由还原态向高价氧化态转变, 最终以 Fe_2O_3 和硫酸盐型为主要存在形式。

图 11(b) 显示氰化尾渣的 $\text{C}1\text{s}$ 高分辨谱可拟合出 3 个特征峰, 分别位于 284.78 eV 、 286.43 eV 和 289.08 eV 。其中 284.78 eV 为主峰, 对应于 $\text{C}-\text{C}$ 键; 286.43 eV 峰归属于 $\text{C}-\text{O}$ 结构, 值得注意的是 $\text{C}=\text{N}$ 所在的碳同样分布在该能区, 说明尾渣表面存在

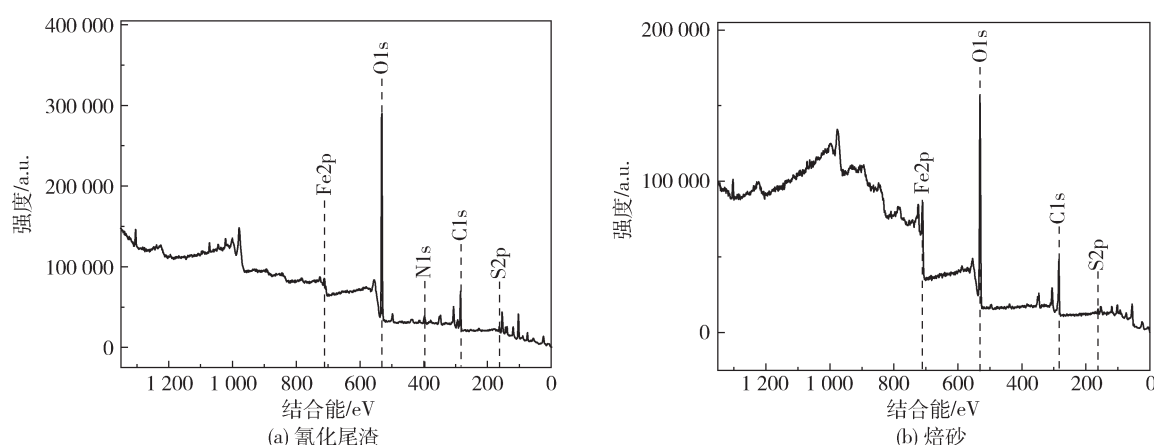


图10 氰化尾渣及焙砂表面XPS光谱图

Fig. 10 XPS survey spectra of cyanide tailings and roasted samples

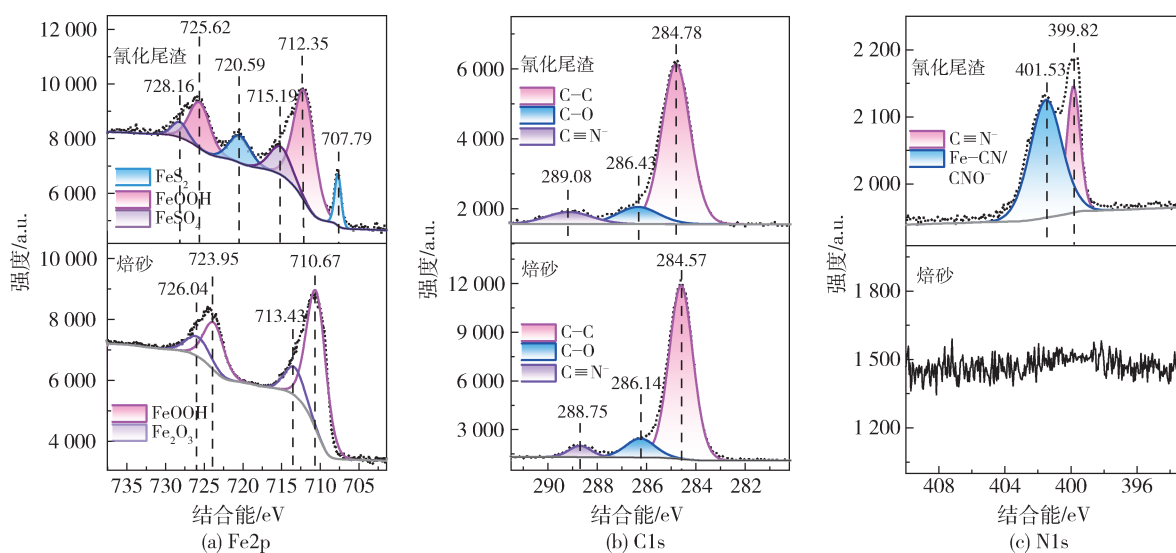


图11 焙烧前后氰化尾渣及焙砂表面Fe2p、C1s和N1s高分辨谱图

Fig. 11 Fe2p, C1s and N1s peak fitting for narrow scan spectra on the surface of cyanide tailings and roasted samples

一定数量的氰基配体; 289.08 eV 峰则对应于 $\text{O}=\text{C}=\text{O}/\text{CO}_3^{2-}$ 物种, 表明矿物表面含有碳酸盐或羧基官能团^[27,28]。经 500℃ 空气气氛焙烧后, 样品 C1s 谱的化学态组成发生显著变化。焙烧产物中 C-C 组分的相对峰面积明显降低, 表明尾渣表面有机碳及与氰基相关的含氮碳物种在焙烧过程中被有效氧化或分解; 与此同时, C-O 及高结合能区 $\text{O}=\text{C}=\text{O}/\text{CO}_3^{2-}$ 组分的相对峰面积占比明显提高, 说明焙烧过程中无机碳酸盐相在表面区域的相对富集, 导致 C1s 信号中碳酸盐相关峰占比提高, 从而表现为 C1s 信号强度的增强。

根据图 11(c) 氰化尾渣的 N1s 的高分辨光谱

在 399.8 eV 和 401.5 eV 附近出现两个特征峰, 399.8 eV 峰可归属于 $\text{C}\equiv\text{N}^-$, 401.5 eV 峰一般与 CNO^- 或金属-氰络合物 ($\text{Fe}-\text{CN}$) 中的配位氮有关^[27,28], 表明尾渣表面存在氰化物及其氧化衍生物的共存状态。值得注意的是, 焙烧后样品的 N1s 谱仅表现为基线噪声, 未出现可分辨的特征峰, 说明表面氮元素已基本被完全去除, 含氰物种在焙烧过程中被分解。由此可见, 焙烧不仅促进了 $\text{Fe}(\text{II})$ 硫化物向 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物与硫酸盐转化, 同时有效破坏了 $\text{Fe}-\text{CN}$ 络合物并去除了与氰化物相关的碳、氮物种, 从而实现了氰化尾渣表面的深度脱氰, 为后续金的再浸出或安全处置提供了有利的表面化学条件。

5 结论

本研究围绕氰化尾渣在高温条件下的脱氰与固硫行为,系统开展了热力学分析、工艺条件试验及机理研究,得到以下主要结论。

1) 氰化尾渣中氰化物主要以氰根、硫氰酸根和铁氰配合物形式存在,在 200~1 000℃温度范围内,氰化物氧化反应在热力学上具有自发性,且在 SO₂ 参与条件下,体系相平衡向有利于氰化物分解的方向转变,为后续焙烧试验中脱氰行为的实现提供了理论依据。

2) 在焙烧温度 500℃、焙烧时间 30 min、空气气氨、气体流量 400 mL·min⁻¹ 的条件下,总氰化物脱除率可达 97.36%,浸出液中氰化物浓度降至 0.187 mg·L⁻¹,满足国家排放标准。

3) 在 450~700℃温度区间内,尾渣中硫化物氧化释放的 SO₂ 可被体系中的碱性氧化物和铁氧化物捕集并固定为硫酸盐,硫的固化率稳定保持在 60% 以上。

4) XPS 分析结果进一步表明,焙烧过程中尾渣表面 Fe(II) 硫化物向 Fe(III) 氧化物及硫酸盐转化,Fe-CN 配合物结构被破坏,含氰碳、氮物种显著减少,从微观层面揭示了氰化物脱除与硫固定的界面演化特征。

5) 氧化焙烧可作为氰化尾渣进入高温冶炼体系前的有效预处理手段,在不改变现有冶炼流程的前提下,实现氰化物的安全脱除并调控硫的迁移行为,为氰化尾渣在工业冶炼体系中的协同处理提供了试验依据。

参考文献

- [1] 豆娜,赵福财,李玉玺,等. 亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣试验研究[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(4): 20-24.
DOU Na, ZHAO Fucui, LI Yuxi, et al. Test Research on cyanidation tailings treatment by NaHSO₃-air method[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2021, 37(4): 20-24.
- [2] 林海彬,郭金溢,谢洪珍,等. 碳质高砷硫化物包裹多重难处理金矿热压氧化-氰化试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(10): 111-118.
LIN Haibin, GUO Jinyi, XIE Hongzhen, et al. Experiment on hot pressing oxidation and cyaniding of multiple refractory gold ore coated with carboniferous high arsenic sulfide[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(10): 111-118.
- [3] 石嘉俊,宋永辉,张亮,等. 碳质金精矿与 Fe₂O₃ 真空焙烧-磁选-浸出工艺试验研究[J]. 黄金科学技术, 2025, 33(1):

184-192.

- SHI Jiajun, SONG Yonghui, ZHANG Liang, et al. Experimental study on vacuum roasting-magnetic separation-leaching process of carbonaceous gold concentrate and Fe₂O₃ [J]. Gold Science and Technology, 2025, 33(1): 184-192.
- [4] 迟崇哲,刘影,龙振坤,等. 黄金行业氰渣脱氰处理技术现状及资源化发展趋势[J]. 黄金, 2020, 41(9): 119-122.
CHI Chongzhe, LIU Ying, LONG Zhenkun, et al. Current status of decyanation technology for cyanide tailings in gold industry and development trend of their utilization as resources [J]. Gold, 2020, 41(9): 119-122.
- [5] LI H, LI S, MA P, et al. Evaluation of a cleaner production for cyanide tailings by chlorination thermal treatments[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 281: 124195.
- [6] LI G, JIAO F, LI C, et al. Recovery of polymetallic elements from cyanide tailings via reduction smelting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2025, 35(3): 975-989.
- [7] 王莹,降向正,刘晓红,等. 某金矿尾矿渣中氰化物的分布及自然降解试验[J]. 黄金, 2017, 38(12): 58-60.
WANG Ying, JIANG Xiangzheng, LIU Xiaohong, et al. Distribution of cyanide in the tailings from a gold mine and experiment on its natural degradation[J]. Gold, 2017, 38(12): 58-60.
- [8] LI Z, ZHAO Q, YANG H, et al. Vertical Distribution of Cyanide and Heavy Metals in a Tailings Pond in Jilin, China [J]. Minerals, 2022, 12(11): 1394.
- [9] SIERRA-ALVARADO E G, VALLE-CERVANTES S, LUCHO-CHIGO R, et al. A kinetic-mechanistic study of cyanide degradation which can be contained in mining tailings dams using a divided electrolytic cell[J]. Minerals Engineering, 2022, 188: 107833.
- [10] 彭世文,高起方,姜亚雄,等. 氰化渣脉动高梯度磁选回收褐铁矿的试验研究[J]. 矿冶, 2022, 31(4): 13-18.
PENG Shiwen, GAO Qifang, JIANG Yaxiong, et al. Experimental study on recovery of limonite from a cyanide residue of oxidize ore with PHGMS technology[J]. Mining and Metallurgy, 2022, 31(4): 13-18.
- [11] 王家奇,李艳军,余建文,等. 磨矿介质对氰化尾渣浸出提金效果的影响研究[J]. 金属矿山, 2022(9): 140-145.
WANG Jiaqi, LI Yanjun, YU Jianwen, et al. Influence of grinding medium on leaching effect of cyanide tailings for gold extraction[J]. Metal Mine, 2022(9): 140-145.
- [12] 张裕海,赵前飞,张剑廷,等. 氰化尾渣中典型硫化矿物的表面特性及其浮选回收研究综述[J]. 矿产保护与利用, 2025: 1-13.
ZHANG Yuhai, ZHAO Qianfei, ZHANG Jianting, et al. Review on surface characteristics and flotation recovery of typical sulfide minerals in cyanide tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025: 1-13.

- [13] ZHAO B, ZHAO L, GAO P, et al. Cyanide detoxification and iron mineral recycle of cyanide tailings by the sustainable utilization technology of oxidation-reduction roasting: Process optimization and mechanism study[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2023, 11(3): 109861.
- [14] 宋超, 郝福来, 张磊, 等. 氰化尾渣综合回收试验研究[J]. *矿业工程*, 2024, 45(5): 28-33.
SONG Chao, HAO Fulai, ZHANG Lei, et al. Experimental study on comprehensive recovery of cyanide tailings [J]. *Mining Engineering*, 2024, 45(5): 28-33.
- [15] JIN Z, WANG B, YANG H, et al. Effect of As and MgO addition on arsenic vitrification in copper smelting slag [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(6): 2020-2033.
- [16] 王保仁. 氰渣协同冶炼资源化基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2024.
WANG Baoren. Basic research on the resourcefulness of secondary copper smelting [D]. Shenyang: Northeastern University, 2024
- [17] 赵峰, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 多金属结核金属化还原过程热力学及动力学[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(8): 48-52.
ZHAO Feng, JIANG Xunxiong, WANG Shengdong, et al. Thermodynamics and kinetics of metallic reduction of polymetallic nodules [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(8): 48-52.
- [18] ZHANG Q, SUN Y, HAN Y, et al. Pyrolysis behavior of bastnaesite in an air environment: Thermodynamics, phase transition and kinetics [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 152: 105188.
- [19] 宋岩, 赵冰, 李艳军, 等. 某金矿氰化尾渣氧化焙烧无害化处置及机理研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(2): 262-269.
SONG Yan, ZHAO Bing, LI Yanjun, et al. Study on harmless disposal and mechanism of cyanide tailings of a gold mine by oxidation roasting [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2024, 45(2): 262-269.
- [20] XIAO H, JIN J, HE F, et al. Accelerating the decarbonization of carbonaceous gold ore by suspension oxidation roasting towards the improvement of gold leaching efficiency [J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(11).
- [21] XIAO H, JIN J, HE F, et al. Strengthening gold extraction from carbonaceous gold ore based on decarburization by two-stage fluidized oxidation roasting[J]. *Minerals*, 2022, 12(12): 1620.
- [22] 蔡雨彤. 预处理氰化尾渣高温脱氰机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2021.
CAI Yutong. Study on mechanism of high temperature cyanide removal from pretreated cyanide tailings [D]. Shenyang: Northeastern University, 2021.
- [23] ZHAO Q, YANG H, TONG L, et al. New insights into improving the physicochemical properties and flotation behavior of pyrite interfaces from cyanide tailings [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(3): 1155-1167.
- [24] ZHAO Q, ZHANG Y, GAO P, et al. Mitigating iron contamination in cyanide gold extraction: Ceramic grinding media for enhanced efficiency and reduced cyanide consumption [J]. *Minerals engineering*, 2025, 234: 109779.
- [25] ZHANG X, HAN Y, GAO P, et al. Effects of particle size and ferric hydroxo complex produced by different grinding media on the flotation kinetics of pyrite [J]. *Powder Technology*, 2020, 360: 1028-1036.
- [26] 赵前飞, 高鹏, 杨洪英, 等. 氧化剂对氰化体系下黄铁矿溶解行为的影响及机理[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(11): 3822-3831.
ZHAO Qianfei, GAO Peng, YANG Hongying, et al. Influence of oxidant on pyrite dissolution behavior in cyanide leaching systems and its mechanics [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(11): 3822-3831.
- [27] ZHAO Q, YANG H, TONG L. Adsorption characteristics of CN^- species on the chalcopyrite surface and its response to flotation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119322.
- [28] ZHAO Q, YANG H, TONG L, et al. Understanding the effect of grinding media on the adsorption mechanism of cyanide to chalcopyrite surface by ToF-SIMS, XPS, contact angle, zeta potential and flotation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 644: 128799.

Mechanisms of cyanide decomposition and sulfur fixation during high temperature treatment of cyanide tailings

ZHANG Yuhai^{1,2}, ZHAO Qianfei^{1,2}, ZHAO Bing^{1,2}, ZHANG Jianting^{1,2}, LIU Jie^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Mineral Processing, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Given the difficulty in completely removing cyanide from cyanide tailings and the associated environmental risks during high-temperature smelting, this study investigates cyanide tailings derived from a gold concentrate in Shandong Province and systematically examines cyanide removal behavior as well as the migration

and transformation of sulfide minerals under oxidative roasting conditions. By systematically regulating roasting temperature, residence time, oxygen concentration, and gas flow rate, the optimal operating conditions for cyanide removal were identified, and the sulfur fixation behavior and its influence on the cyanide removal process were analyzed. The results indicate that at a roasting temperature of 500°C for 30 min under an air atmosphere with a gas flow rate of 400 mL·min⁻¹, the total cyanide removal efficiency reached 97.36%, and the cyanide concentration in the leachate of the roasted product decreased to 0.187 mg·L⁻¹, satisfying national discharge standards. The study demonstrates that CaO and MgO generated from the decomposition of carbonate minerals, together with iron oxides formed by sulfide oxidation, can capture SO₂ in situ during roasting, thereby partially fixing sulfur in the form of sulfates, with the sulfur fixation efficiency remaining stably above 60%. Meanwhile, SO₂ released from sulfide oxidation can synergistically enhance the oxidation and decomposition of cyanide in the presence of O₂ under appropriate conditions. Combined XPS characterization and thermodynamic analysis elucidated the mechanism underlying the breakdown of Fe-CN complexes and the complete elimination of cyanide-containing species. Overall, the results confirm that oxidative roasting enables efficient cyanide removal from tailings while significantly reducing sulfur-bearing gaseous emissions, thereby providing both theoretical insight and technical support for the safe utilization and pollution control of cyanide tailings in high-temperature co-smelting systems.

Key words: cyanide tailings; cyanide removal; roasting; oxidative decomposition; Fe-CN complex; sulfur fixation; detoxification treatment

中色科技4项科研项目通过科技成果评价

5月31日,中色科技股份有限公司(以下简称“中色科技”)牵头申报的“绿色高效智能化热连轧装备研发及其在新能源电池用铝板带中的应用”“面向铜铝加工场景的二氧化碳智能灭火系统关键技术及应用”2个项目,以及参与申报的“基于异质辨识与梯度限域的有色选冶加工废水资源化趋零排放产业化技术”“电子信息用高端铜及铜合金高性能化制造及精密控形技术与应用”2个项目,经过中国有色金属学会评价,均达到国际领先水平。中色科技董事长、党委书记娄建亭,副总经理、总工程师丁宏波出席成果评价会。

会上,4项科技成果的负责人依次汇报项目开发背景、研发历程、总体技术路线、主要科技创新点和相关技术内容、知识产权、应用效果,以及经济效益和社会效益等方面内容。由中国工程院院士桂卫华等6位行业专家组成的成果评价专家组重点围绕项目整体技术思路、创新点挖掘、技术扩展及推广应用等维度提出专业意见和建议。经专家组全面评审,一致认定4项科技成果技术创新程度高、技术经济指标先进,项目整体技术均达到国际领先水平。

娄建亭对各位专家严谨务实的评审工作致以诚挚谢意,对中国有色金属学会长期以来给予中色科技和洛阳有色院的关心、支持与帮助深表感谢。他表示,此次接受评价的4项科技成果,是中色科技主持或联合中南大学、有研资环院、中铝材料院、武汉理工大学等单位紧密合作、协同创新的重要成果,展现企业在高端装备、新材料、环保治理、安全防护等关键领域的创新成果。专家组在肯定4项成果的同时,提出诸多宝贵优化建议,为后续技术迭代、成果产业化指明路径。中色科技将以此次评价为新起点,持续深化产学研协同攻关,加速技术成果转化,为持续推动行业技术进步和产业升级作出更大贡献。

(资料来源:中国有色金属报)