难选铁尾矿富氢磁化焙烧中重金属的转化迁移机制

梁永钊[1]，宁寻安[1]，胡 兵[2]，张鼎元[1]，邓金环[1,3]，王 逸[1]，何 峣[1]
(1. 广东工业大学 环境科学与工程学院，广东 广州 510006；2. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410017；3. 肇庆学院 环境与化学工程学院，广东 肇庆 526061)

摘要： 难选铁尾矿磁化焙烧中低含量重金属的迁移转化是影响磁铁精矿品质和尾渣综合利用的关键因素。本文以大宝山铁尾矿为对象，利用不同用量市政污泥作为还原剂，结合 BCR 连续提取、SEM-Mapping 元素分布等研究手段，系统考察磁化焙烧过程中 Cu、Zn、Pb 的赋存状态演化与迁移行为。结果表明：原矿中 Cu、Zn、Pb 主要以同晶替代、包裹连生形式赋存于褐铁矿，在磁化焙烧中重金属存在向硫化矿相、铁及其氧化物相、铁橄榄石及脉石相的多路径迁移及转化。Cu 随褐铁矿还原向磁铁矿迁移；Zn 与石英反应生成硅酸铁，稳定赋存于脉石相；Pb 随水磷铁铅石、砷铅铁矿的分解，向铁相与脉石相发生迁移。还原剂用量影响迁移路径，当用量超过 25% 时过还原反应加剧，硫化路径受抑制，更多重金属迁移至铁橄榄石相。后续分选中，浮选可富集硫化相中重金属，Cu、Zn、Pb 富集倍数达 1.4、2.2、3.7；磁选效率受铁橄榄石磁性影响，当污泥添加量为 30% 时，Cu、Zn、Pb 去除率提高至 20.55%、48.08%、47.84%。本研究结论可为难选铁尾矿“脱硫－除杂－提铁”协同工艺优化提供理论依据。

关键词： 铁尾矿；磁化焙烧；重金属硫化物；转化规律
中图分类号： X705；TF046；TD926 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000－8764(2025)06－0091－10
doi： 10.13403/j.sjqt.2025.06.100

Transformation and migration mechanisms of heavy metals during hydrogen-rich magnetization roasting of refractory iron tailings

LIANG Yongzhao[1], NING Xun'an[1], HU Bing[2], ZHANG Dingyuan[1], DENG Jinhuan[1,3], WANG Yi[1], HE Yao[1]
(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410017, Hunan, China; 3. School of Environment and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, Guangdong, China)

Abstract: The migration and transformation of low-content heavy metals during the magnetization roasting of refractory iron tailings are key factors affecting the quality of magnetite concentrate and the comprehensive utilization of tailings. In this paper, Dabaoshan iron tailings was studied with municipal sludge of different consumption as a reducing agent and in combination of study methods such as BCR sequential extraction and SEM-Mapping elemental distribution, to systematically investigate the evolution of occurrence states and migration behaviors of Cu, Zn, and Pb during magnetization roasting. The results show that in the raw ore, Cu, Zn, and Pb primarily are hoisting in limonite through isomorphic substitution and encapsulated intergrowth. During magnetization roasting, heavy metals undergo multi-path migration and transformation into sulfide phases, iron and its oxide phases, fayalite, and gangue phases. Cu migrates to magnetite as limonite is reduced; Zn reacts with quartz to form iron silicate, stablizing within the gangue phase; Pb migrates to iron and gangue phases following

收稿日期： 2025－04－01；**修回日期：** 2025－04－16
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(22476029)；广东省自然科学基金资助项目(2024A1515010315)
作者简介： 梁永钊(2000—)，男，硕士研究生，从事尾矿资源化利用方面的研究。
通信作者： 宁寻安(1967—)，男，博士，教授，从事固体废物污染控制及资源化利用方面的研究。

中国知网 https://www.cnki.net

the decomposition of drugmanite and carminite. The consumption of the reducing agent influences the migration path. When the dosage exceeds 25%, over-reduction intensifies, inhibiting sulfide path and causing more heavy metals to migrate to the fayalite phase. In subsequent separation processes, flotation can enrich heavy metals in sulfide phases, with enrichment factors of Cu, Zn, and Pb reaching 1.4, 2.2, and 3.7, respectively. Magnetic separation efficiency is affected by the magnetic properties of fayalite. When the sludge dosage is 30%, the removal rates of Cu, Zn, and Pb increased to 20.55%, 48.08%, and 47.84%, respectively. The findings of this study can provide a theoretical basis for optimizing the collaborative process of "desulfurization, impurity removal, and iron extraction" in refractory iron tailings.

Key words: iron tailings; magnetization roasting; heavy metal sulfides; transformation patterns

近年来，随着铁矿资源的高强度开发，铁尾矿的大规模堆存问题日益显著，溃坝、环境污染等风险随之发生，这逐渐成为制约绿色矿山发展的突出问题[1]。我国铁尾矿堆存量超50亿吨，2021年综合利用率仅为18.9%，远低于发达国家60%的水平[2-3]。我国铁尾矿中含铁量因产出年份有所差异，早期由于选矿技术落后而使得含铁量较高，部分TFe质量分数可达到35%~45%；粒度普遍偏小，<0.074 mm矿物颗粒占比超过75%；此外，铁尾矿中常含有少量重金属元素，Cu、Zn、Pb质量分数为0.1%~0.8%[4-7]。铁尾矿细、杂的特征使得采用传统物理分选难以实现尾矿中有价元素的高效回收，阻碍其资源化利用[8]。磁化焙烧—磁选技术通过将矿物中的Fe_2O_3还原为Fe_3O_4来提高铁矿物与脉石的磁性差异，然后通过磁选实现铁矿物的回收富集，该技术被认为是目前回收铁尾矿的有效方法[9-10]。该技术耦合使用含30%~50%有机质的市政污泥作为还原剂，兼具焙烧气氛调控与固废协同处置优势[11]，成为绿色矿山建设的前沿方向。

现有研究多聚焦于铁物相的转化机制，对其中微量重金属元素的迁移规律关注不足。邓金环等[12]利用矿物解离度分析仪(mineral liberation analyser，MLA)对大宝山铁尾矿中矿物赋存状态进行分析，发现80%以上的Cu、Zn、Pb以类质同象、包裹连生状态赋存于褐铁矿晶格。QIU等[13]通过化学物相分析法揭示了Cu在磁化焙烧中的转化路径：硫化铜→铁酸铜→游离氧化铜。LEI等[14]在720 ℃下利用煤炭作为还原剂对铅锌矿尾矿焙烧30 min，结合磁选以回收尾矿中Fe和Pb矿物，发现Pb矿物存在向脉石相迁移的规律，而Zn矿物则无明显趋向。然而LUO等[15]在更高温度、更长还原时间下进行试验，即850 ℃下对难选铁矿焙烧60 min，发现磁化焙烧后Pb、Zn矿物在磁选中难以与铁精矿分离。此外，低温还原条件下，铁矿石容易与石英等脉石反应形成铁橄榄石，即过还原现象[16]，现有研究尚未明确过还原反应对重金属元素迁移路径的影响。综上，铁尾矿中Cu、Zn、Pb在还原气氛中的迁移转化路径及调控机制仍有待查明。

为此，本文以广东大宝山铁尾矿为研究对象，通过梯度添加15%~30%的市政污泥构建可控还原焙烧体系，研究在磁化焙烧以及浮选、磁选等重金属分离过程中得到硫精矿、磁性精矿等矿物的不同性质，利用BCR形态分析、XRD物相表征及热力学计算等方法，阐明磁化焙烧及分选过程中Cu、Zn、Pb的迁移转化路径及调控机制，为难选铁尾矿高效脱除Cu、Zn、Pb等重金属及铁精矿提质提供理论依据。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用铁尾矿(iron tailings，IT)取自广东省大宝山尾矿库，球磨、浮选得到前浮选渣(pre-flotation sediment，PFS)。铁尾矿及前浮选渣中主要成分如表1所示。采用长沙某污水厂的干化市政污泥作为磁化焙烧还原剂，在高温下热解产生CO、H_2等还原性气体提供还原气氛。该污泥在105 ℃烘箱干燥6 h后研磨过0.075 mm孔径

表1 铁尾矿及前浮选渣中主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of iron tailings and pre-flotation sediments %

原料名称	Fe	S	Cu	Zn	Pb
IT	44.32	3.28	0.154	0.178	0.126
PFS	45.95	0.58	0.150	0.166	0.113

中国知网 https://www.cnki.net

筛网密封保存。该市政污泥铁质量分数为 11.62%，含硫量为 2.85%，而 Cu、Zn、Pb 等重金属元素低于仪器检出限 0.01 mg/g。

1.2　试验方法

1.2.1　分选方法

(1) 前浮选：将 IT 湿式球磨至 <75 μm 部分占 73.7%，配制固含量为 25% 的矿浆(pH 值为 5.0)，加入 120 g/t 乙基黄药，于 XFD-0.5L 浮选机中脱硫浮选 3 min，将 PFS 矿浆抽滤后 105 ℃干燥 6 h 备用。

(2) 后浮选：将磁化焙烧后的铁尾矿(magnetic roasted tailings，MRT)配制固含量为 25% 的矿浆，加入 120 g/t 乙基黄药浮选 3 min，分离烘干得后浮选渣(post-flotation sediment，POFS)和后浮选硫精矿(post-flotation sulfur concentrate，POFSC)。

(3) 磁选：将 POFS 配制成固含量为 25% 的矿浆，于磁选管(120 mT)中分选，分离烘干得铁精矿和尾渣。

1.2.2　磁化焙烧

将 PFS 与市政污泥按质量比为 15%～30% 于刚玉坩埚内均匀混合，加盖后于 800 ℃马弗炉焙烧 60 min。反应结束后将带盖坩埚迅速移出并埋入焦煤冷却至室温以防止氧化，得到 MRT。试验通过市政污泥添加量调控还原气氛强度。

1.2.3　铁、硫及重金属的测定

TFe 质量分数按《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原重铬酸钾滴定法(常规方法)》(GB/T 6730.65—2009)中的重铬酸钾滴定法测定，S 质量分数采用 JCB214－04 库仑测硫仪测定；Cu、Zn、Pb 等重金属经 HNO_3-HF-$HClO_4$ 体系消解后，采用 TAS-990 原子吸收光谱仪(AAS)分析其质量分数。

按式(1)计算去除率 η(%)以评价硫、重金属的分离效率；按式(2)计算回收率 φ(%)以评价铁的回收效率；按式(3)计算富集倍数 σ 用于评价重金属在精矿中的富集效率。

$$\eta = \left(1 - \frac{c_p \times m_p}{c_i \times m_i}\right) \times 100\% \tag{1}$$

$$\varphi = \frac{c_p \times m_p}{c_i \times m_i} \times 100\% \tag{2}$$

式中：c_i、c_p 分别为矿物处理前、后元素的质量分数，%；m_i、m_p 分别为处理前、后的矿物质量，g。

$$\sigma_u = \frac{c_u}{c_v} \times 100\% \tag{3}$$

式中：c_v 为 PFS、POFS 或铁精矿中重金属质量分数，%；c_u 为 PFSC、POFSC 或尾渣中重金属质量分数，%。

1.2.4　重金属形态分布测定

按 BCR 连续提取法(欧洲标准委员会顺序提取法，可用于研究矿物中重金属的化学形态分布)分析重金属形态分布[17]。称取 0.500 g 样品用于 BCR 连续提取，将各步骤提取液于 4 ℃下保存。所有步骤完成后通过 AAS 测定 Cu、Zn、Pb 各形态浓度。BCR 结果可间接地表明重金属的赋存状态和分布状态，为解释迁移转化规律提供依据。在焙烧前后，采用 BCR 提取的形态对应的矿物赋存形式有所差异，如表 2 所示[18－20]。

表 2　BCR 连续提取法中各提取形态对应矿物赋存状态

Table 2　The corresponding mineral occurrence states of each extraction form in BCR sequential extraction

形态	焙烧前代表的赋存状态	焙烧后代表的赋存状态
F1	吸附在褐铁矿上的离子;以可溶物形式存在	以可溶物形式存在
F2	以氧化矿形式存在;赋存于赤铁矿	赋存于磁铁矿、赤铁矿;以氧化矿形式存在;以金属单体形式存在
F3	以硫化矿形式存在;赋存于黄铁矿	赋存于浮氏体;以硫化矿形式存在;赋存于黄铁矿
F4	赋存于褐铁矿;赋存于石英	赋存于铁橄榄石;赋存于褐铁矿;赋存于石英

1.2.5　物相分析

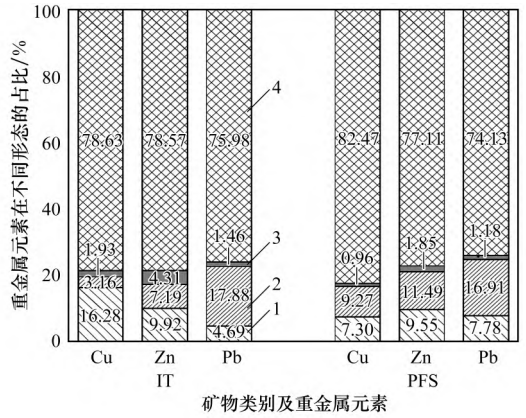
采用 X 射线衍射仪(型号为 D8 ADVANCE，工作电压为 40 kV，扫描速度为 10°/min，扫描范围为 10°～80°)分析矿物相组成。通过 Sigma 300 扫描电镜分析原矿中元素分布。样品经环氧树脂包埋、抛光后通过 Zen core 偏光显微镜分析矿物形貌结构及矿物间连生状态。

2　结果与讨论

2.1　铁尾矿及前浮选渣中铜、锌、铅的赋存状态

IT、PFS 中重金属形态分布如图 1 所示。由图 1 可见，IT－PFS 中 Cu、Zn、Pb 的 F4 形态占比分别

中国知网　https://www.cnki.net



1—F1; 2—F2; 3—F3; 4—F4。

图 1 铁尾矿 IT 和前浮选沉积物 PFS 中重金属形态分布

Fig. 1 Speciation distribution of heavy metals in iron tailings and pre-flotation sediments

为 78.6%~82.47%、78.57%~77.11%、78.98%~74.13%，表明重金属以包裹连生、同晶替代赋存于褐铁矿、石英晶格中，难以通过物理分选分离。图 2 扫描电镜结果显示，Cu、Zn、Pb 元素弥散分布于高 Fe 矿物相中，符合同晶替代特征。MLA 分析进一步表明，96.13% 的 Cu 和 93.45% 的 Zn 赋存于褐铁矿中，而 Pb 中 35.55% 以水磷铁铅石、26.55% 以砷铅铁矿独立相与褐铁矿紧密连生[12]。浮选仅改变矿物表面疏水性，未破坏赋存结构，故 PFS 中重金属赋存模式与 IT 一致。

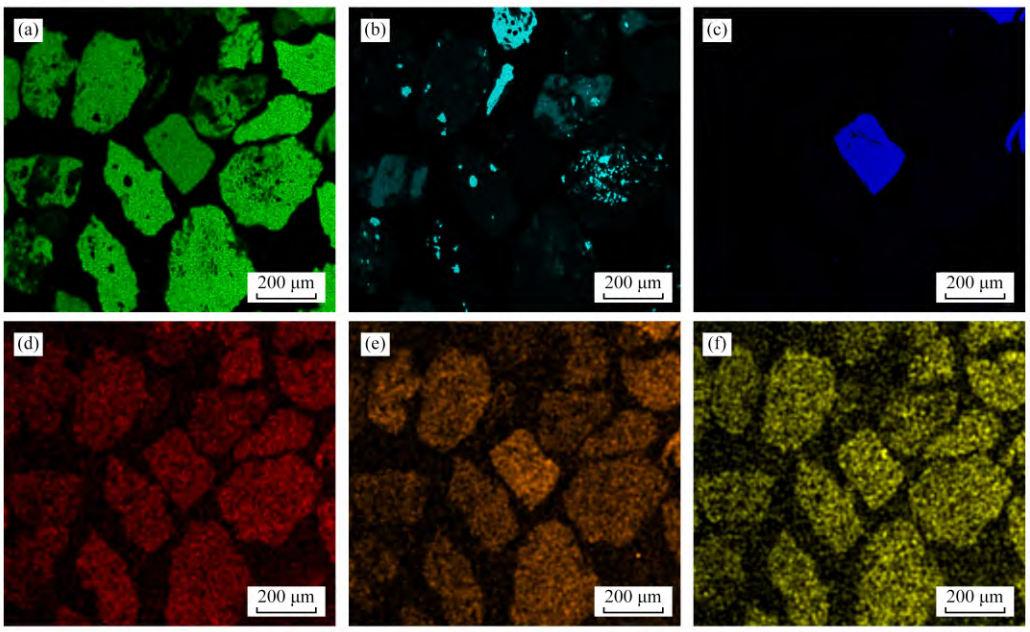
2.2 磁化焙烧产物铜、锌、铅的转化规律

污泥添加量对 MRT 中重金属迁移的影响如表 3 所示。由表 3 可见，污泥中硫质量分数提高(2.85%)增加了体系总硫，但 15%~30% 污泥添加量下 MRT 中硫质量分数稳定于 0.68%，去除率由 34.66% 升至 49.91%，表明黄铁矿、污泥中硫酸铁发生分解反应并生成气体[如式(4)、(5)所示]，且强化了还原气氛，促进了反应进行。Cu、Zn、Pb 质量分数由 0.154%、0.171%、0.116% 降至 0.141%、0.156%、0.106%，但去除率变化低于 0.3%，可认为含量降低源于污泥稀释效应而非挥发。

$$3FeS_2 + 6H_2O + 2CO = Fe_3O_4 + 6H_2S + 2CO_2 \quad (4)$$

$$1.5Fe_2(SO_4)_3 + 18.5CO = Fe_3O_4 + 4.5COS + 14CO_2 \quad (5)$$

图 3 中 XRD 分析结果显示，当污泥加量由 15% 增至 30% 时，磁铁矿 35.5°衍射峰强度提高，表明褐铁矿、赤铁矿向磁铁矿转化。当添加量达到 25% 时铁橄榄石特征峰出现，30% 时峰强度增加，表明过还原反应加剧，磁铁矿进一步还原为浮氏体(FeO)并与石英反应转化为铁橄榄石。



(a) Fe; (b) Si; (c) S; (d) Cu; (e) Zn; (f) Pb

图 2 铁尾矿 IT 中元素分布的扫描电镜图谱

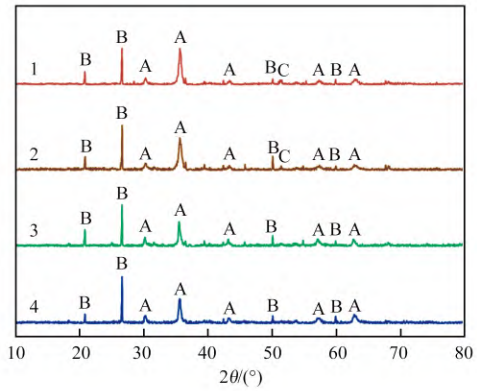
Fig. 2 SEM Mapping analysis of element distribution in iron tailings

中国知网 https://www.cnki.net

表 3　污泥添加量对 MRT 中重金属迁移的影响(质量分数)

Table 3　Effects of sludge addition on migration of heavy metals in MRT　%

污泥添加量	S		Cu		Zn		Pb		Fe
	含量	去除率	含量	去除率	含量	去除率	含量	去除率	品位
15	0. 68	34. 67	0. 154	0. 62	0. 171	0. 29	0. 116	0. 63	48. 55
20	0. 69	39. 54	0. 148	0. 67	0. 164	0. 41	0. 111	0. 65	47. 99
25	0. 67	46. 51	0. 144	0. 77	0. 160	0. 55	0. 109	0. 69	47. 56
30	0. 68	49. 91	0. 141	0. 82	0. 156	0. 57	0. 106	0. 70	47. 75

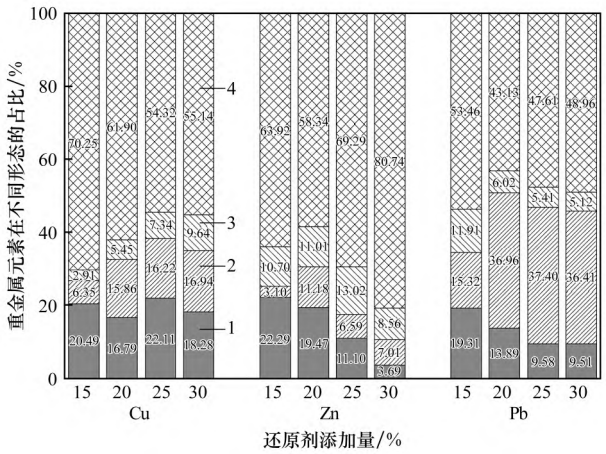


市政污泥添加量/%：1—30；2—25；3—20；4—15。

A—磁铁矿；B—石英；C—铁橄榄石。

图 3　不同污泥添加量所得 MRT 的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of magnetic roasted tailings obtained with different sludge additions



1—F1；2—F2；3—F3；4—F4。

图 4　不同污泥添加量所得 MRT 中 Cu、Zn、Pb 的形态分布

Fig. 4　Speciation distribution of Cu，Zn，and Pb in magnetic roasted tailings under different sludge additions

MRT 的重金属形态分布(图 4)中，Cu、Zn、Pb 的 F4 形态占比在还原后(15% 添加量)降至 70. 25%、63. 92%、53. 46%，表明部分重金属随褐铁矿还原而释放至盐类、磁铁矿及浮氏体或硫化矿相中。

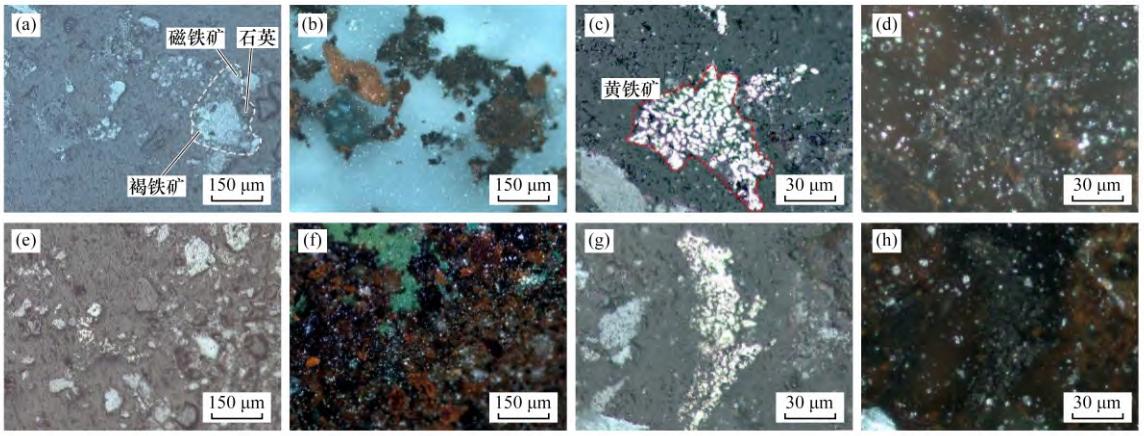
以 Cu 为例，当污泥添加量为 25% 时，F4 形态占比降至 54. 32%，F2、F3 形态占比增至 16. 22%、7. 34%，表明 Cu 随褐铁矿进入磁铁矿相或解离为氧化矿相，过还原时部分进入浮氏体。提高添加量至 30% 时，F4、F3 形态占比增至 55. 14%、9. 64%，表明部分 Cu 随浮氏体与石英反应而向铁橄榄石相转化。Zn、Pb 具有相似趋势，但 Pb、Zn 在污泥添加量为 25% 时 F4 形态占比反增，说明其受还原气氛影响更强烈。此外，F3 形态占比提高亦表示重金属向硫化矿转化。因此，上述重金属向铁相、硫化矿相转化的路径还需后续试验验证。

图 5 偏光显微分析验证了上述机制，当污泥添加量为 15% 时，磁铁矿包裹未反应的褐铁矿核[图5(a)、(b)]，表明铁矿石的还原反应由外至内进行；黄铁矿内部呈文象结构[图5(c)、(d)]，有磁铁矿存在裂缝中，表明黄铁矿分解并转化为磁铁矿。当污泥添加量为 30% 时，磁铁矿连晶发育完全，表明矿物整体还原程度提高，但褐铁矿仍残留([图5(e)、(f)]，表明还原不均匀，欠还原、过还原现象同时存在。图 5(g)、(h) 显示，黄铁矿形态残缺，表明强化还原气氛促进分解。

2. 3　后浮选沉渣中铜、锌、铅的迁移规律

当污泥添加量为 15%～30% 时，所得 MRT 后浮选结果如表 4、图 6 所示。由表 4、图 6 可见：乙基黄药对硫化矿具有选择性捕收作用[21]，PFSC 中 Cu、Zn、Pb 的富集倍数仅为 1. 01、1. 03、1. 82；当污泥添加量为 15% 时，POFSC 中富集倍数提升至 1. 39、1. 91、3. 39，表明经过磁化焙烧后 MRT 中重金属硫化矿含量提高，揭示磁化焙烧中重金属存在向硫化矿相转化的路径。以 H_2S 为例计算反应热力学如图7所示。由图7可见，800 ℃

中国知网　https://www.cnki.net



污泥添加量/%：(a) ~(d) 15；(e) ~(h) 30

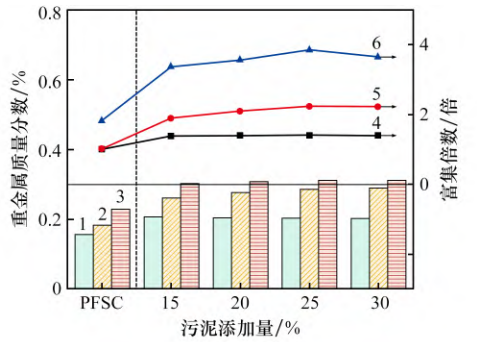
图 5 不同污泥添加量下所得 MRT 在平光状态及正交偏光状态下显微图像

Fig. 5 Microscopic images of MRT obtained under different sludge addition amounts in both plane-polarized light and orthogonal polarized light conditions

表 4 污泥添加量对 POFS 中重金属迁移的影响(质量分数)

Table 4 Effects of sludge addition on migration of heavy metals in POFS %

污泥添加量	S		Cu		Zn		Pb		Fe	
	含量	去除率	含量	去除率	含量	去除率	含量	去除率	品位	回收率
15	0.20	74.15	0.149	12.78	0.137	27.78	0.089	30.84	49.09	91.15
20	0.18	75.38	0.146	10.86	0.132	27.36	0.086	30.31	49.51	93.13
25	0.21	69.41	0.143	10.48	0.127	28.32	0.081	32.75	50.38	95.25
30	0.23	64.77	0.144	7.49	0.130	24.76	0.085	27.63	50.53	95.63



重金属质量分数：1—Cu；2—Zn；3—Pb。

富集倍数：4—Cu；5—Zn；6—Pb。

图 6 污泥添加量对 POFSC 中含 Cu、Zn、Pb 量及富集倍数的影响

Fig. 6 Effects of sludge addition on contents and enrichment factors of Cu, Zn, Pb in POFSC

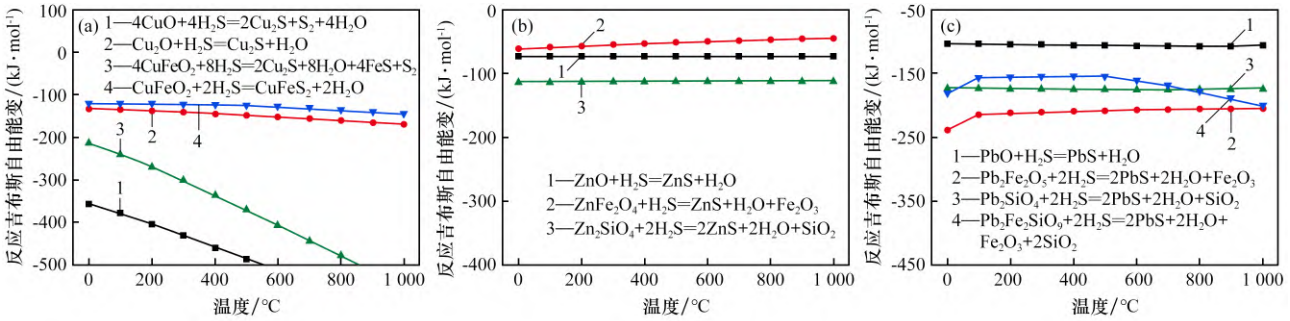
下重金属氧化物与含硫气体反应生成了硫化物。

后浮选对 Cu 的最大去除率仅为 12.78%，表明其硫化倾向较弱。当污泥添加量由 15% 增至 30% 时，Cu、Zn、Pb 的浮选去除率由 12.78%、27.78%、30.84% 降至 7.49%、24.76%、27.63%，揭示强化还原气氛可抑制硫化路径。尽管污泥添加量提高应增加含硫气体而促进硫化反应，然而事实却与之相反。分析原因认为，强还原气氛下重金属发生向铁相或脉石相的竞争性转化。

采用 BCR 对 POFS 中 Cu、Zn、Pb 的形态(F3 因后浮选去除硫化物而不包含硫化物形态)进行分析，如图 8 所示。由图 8(a) 可见：Cu 在 POFS 中形态分布随污泥添加量变化显著，当污泥添加量为 15% 时，POFS 中 Cu 的 F4 形态占比为 86.92%，当污泥添加量提高到 25% 时该值降至最低值 45.66%，此时出现过还原反应，表明褐铁矿外层的 Cu 基本得到释放，F4 形态下剩余的 Cu 赋存于褐铁矿及石英脉石内部，难以通过还原反应释放。当添加量增至 30% 时，F3、F4 形态占比升至 11.06%、56.50%，F2(磁铁矿相)形态占比由 34.94% 降至 19.66%，表明过还原导致 Cu 进入浮氏体－铁橄榄石相。

由图 8(b) 可见：Zn 的 F4 形态占比稳定于 86%，还原气氛的影响较小，表明 Zn 在经过磁化焙烧后转化至稳定的脉石矿相中。$ZnFe_2O_4$ 是 Zn

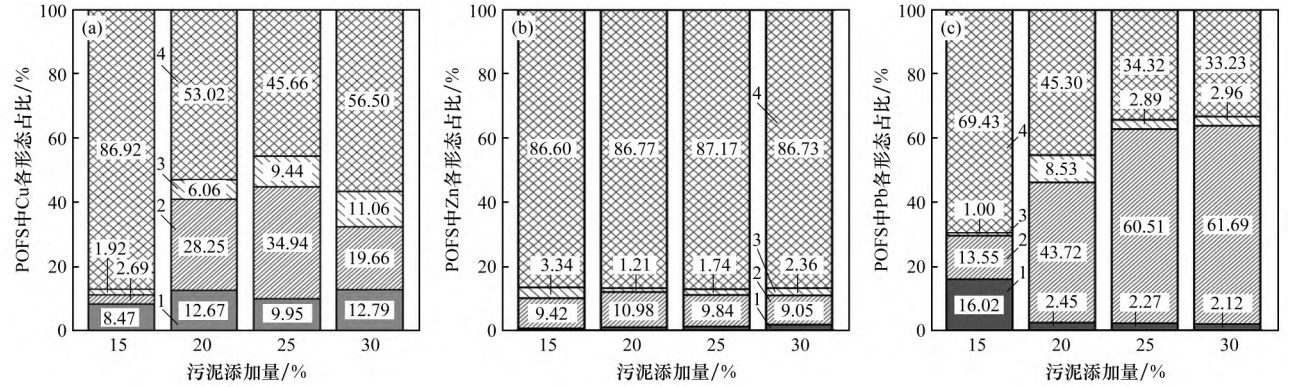
中国知网 https://www.cnki.net



(a) Cu；(b) Zn；(c) Pb

图 7　Cu、Zn、Pb 可还原态与含硫气体的反应及吉布斯自由能变

Fig. 7　Reactions and Gibbs free energy changes between reducible fractions of Cu，Zn，Pb and sulfur-containing gases



(a) Cu；(b) Zn；(c) Pb

1—F1；2—F2；3—F3；4—F4。

图 8　污泥添加量对 POFS 中 Cu、Zn、Pb 的形态分布影响

Fig. 8　Effects of sludge addition on speciation distribution of Cu，Zn and Pb in POFS

在 Fe_2O_3 中同晶替代的一种形式，在 800 ℃焙烧中可与石英反应生成硅酸锌［式(7)］。同晶替代于褐铁矿中的 Zn 在磁化焙烧中与石英可通过相似路径［式(7)］向脉石相迁移[22]。

$$3ZnFe_2O_4 + 1.5SiO_2 + CO = 1.5Zn_2SiO_4 + 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad (7)$$

$$18Fe_{1-2/3x}Zn_xO(OH) + 9xSiO_2 + (3-2x)CO = 9xZn_2SiO_4 + (6-4x)Fe_3O_4 + (3-2x)CO_2 + 9H_2O \quad (8)$$

由图 8(c)可见：当污泥添加量由 15% 增至 25%，Pb 的 F2 形态占比由 13.55% 升至 60.51%(F4 形态占比由 69.43% 降至 34.32%)；当污泥添加量为 30% 时过还原反应加剧，Pb 的 F2、F4 形态占比稳定于 61.69%、33.23%，表明 Pb 在焙烧中不向磁铁矿迁移，因此在过还原反应加剧时 Pb 亦不随磁铁矿向铁橄榄石相(F4)迁移。图 9 热力学分析表明，还原条件下水磷铁铅石($PbHPO_4$)、砷铅铁矿[$Pb_3(AsO_3)_2$]在 800 ℃下可转化为氧化铅，并进一步还原为无磁性的金属 Pb(BCR 中归类至 F2 形态)，即主要迁移路径：$PbHPO_4/Pb_3(AsO_3)_2 \rightarrow PbO \rightarrow Pb$。

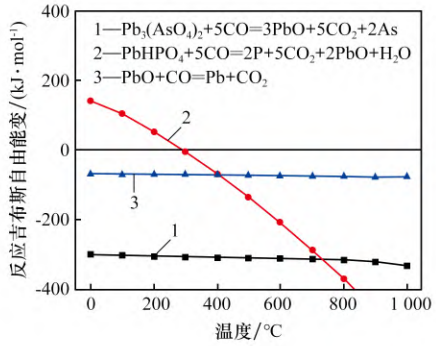


图 9　砷铅铁矿、水磷铁铅石、氧化铅在还原气氛下的反应及吉布斯自由能变

Fig. 9　Reactions and Gibbs free energy changes of drugmanite，carminite and lead oxides under reducing atmosphere

2.4　磁选中铜、锌、铅的迁移规律

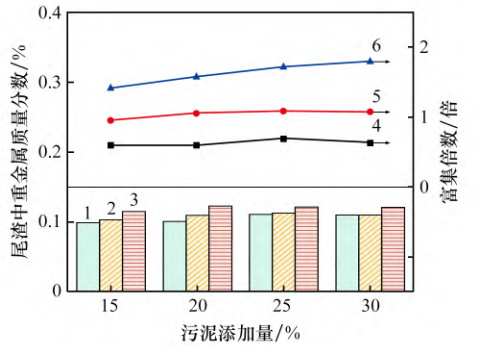
磁选过程中重金属迁移行为及铁回收规律如表 5、图 10 所示。由表 5、图 10 可见：当污泥添

中国知网　https://www.cnki.net

表 5 污泥添加量对磁选过程中重金属迁移及铁回收的影响(质量分数)

Table 5 Effects of sludge addition on migration of heavy metals and recovery of Fe during magnetic separation %

污泥添加量	焙烧尾渣产率	Fe 品位		Fe 回收率	含 Cu 量		Cu 去除率	含 Zn 量		Zn 去除率	含 Pb 量		Pb 去除率
		铁精矿	尾渣		铁精矿	尾渣		铁精矿	尾渣		铁精矿	尾渣	
15	28.80	61.49	24.21	85.80	0.167	0.099	20.20	0.107	0.10	44.29	0.081	0.115	35.20
20	27.92	61.11	24.01	86.46	0.168	0.101	17.06	0.103	0.109	43.76	0.078	0.123	34.63
25	22.71	60.08	23.72	89.31	0.159	0.111	14.06	0.103	0.112	37.31	0.070	0.121	33.20
30	33.83	60.35	30.58	79.53	0.173	0.110	20.55	0.102	0.110	48.08	0.067	0.121	47.84



重金属质量分数: 1—Cu; 2—Zn; 3—Pb。

富集倍数: 4—Cu; 5—Zn; 6—Pb。

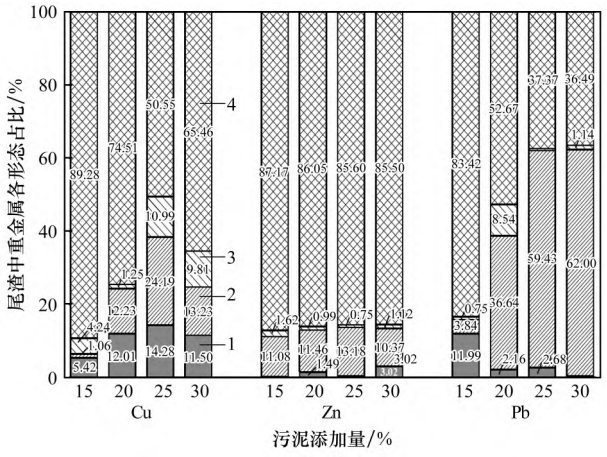
图 10 污泥添加量对尾渣产率及富集倍数的影响

Fig. 10 Effects of sludge addition on contents and enrichment factors of Cu, Zn, Pb in tailings

加量为 20% 时，尾渣中 Cu、Zn、Pb 的富集倍数分别为 0.60、1.06 和 1.58，表明 Cu 更易向铁相迁移，而 Zn、Pb 则倾向于在脉石相中富集；随着污泥添加量提升至 25%，三者的富集倍数分别增至 0.70、1.09 和 1.73，证实增强还原气氛可促进重金属向脉石相迁移。

试验数据显示，当污泥添加量从 15% 增加至 25% 时，铁回收率由 85.80% 提升至 89.31%，但 Cu、Zn、Pb 的去除率分别从 20.20%、44.29%、35.20% 下降至 14.06%、37.31%、33.20%；当添加量达到 30% 时，铁回收率骤降至 79.53%，而重金属去除率则回升至 20.55%(Cu)、48.08%(Zn)、47.84%(Pb)，此现象与 QIU 等[13] 研究趋势一致。结合尾渣产率呈现先降后升的规律，揭示出体系还原程度、铁矿物磁性转化与重金属赋存形态演变存在显著耦合关系。

污泥添加量对尾渣中 Cu、Zn、Pb 形态分布的影响如图 11 所示。由图 11 可知：当污泥添加量由 15% 增至 25% 时，尾渣中 Cu、Zn、Pb 的 F4 形态占比由 89.28%、87.17%、83.42% 降至 50.55%、85.60%、37.37%；当污泥添加量为 30% 时，Cu、Zn、Pb 的 F4 形态占比分别为 65.46%、85.50%、36.49%，总体呈先减后增的趋势，表明初期还原气氛增强时促进了脉石中的重金属向铁精矿转移，当还原气氛增强至一定程度后这部分重金属重新回到尾渣中。重金属去除率、尾渣产率的变化趋势一致，这表明三者存在关联机制：低污泥添加量(<25%)下，较少浮氏体与石英之间反应生成铁橄榄石，形成较强磁性的磁铁矿-铁橄榄石复合体，重金属随之进入铁精矿，尾渣产率降低、尾渣中铁含量提高；高污泥添加量(≥25%)下，复合体中铁橄榄石含量提高而削弱磁性，弱磁性复合体进入尾渣，使得铁回收率下降、重金属去除率及在尾渣中 F4 形态占比提高。



1—F1; 2—F2; 3—F3; 4—F4。

图 11 污泥添加量对尾渣中 Cu、Zn、Pb 形态分布的影响

Fig. 11 Effects of sludge addition on speciation distribution of Cu, Zn, and Pb in tailings

3 结 论

(1) 磁化焙烧过程中，重金属存在向硫化矿相、铁相和铁橄榄石相多种转化路径。重金属在焙烧中得到解离，以可交换态及酸溶态的盐类及

中国知网 https://www.cnki.net

氧化矿的形式暴露，与含硫气体发生反应并生成对应硫化矿。此外，不同路径之间存在竞争关系，当还原剂用量提高而还原气氛增强时，重金属向硫化矿相的转化减弱。

(2) 重金属在焙烧过程中的转化路径存在差异。原矿中 Cu 主要以同晶替代赋存在褐铁矿中，焙烧中随褐铁矿还原而向磁铁矿相转化，还原气氛增强时因过还原而进入浮氏体、铁橄榄石相中。Zn 在原矿中以同晶替代赋存在褐铁矿中，焙烧中随褐铁矿在还原气氛下与石英反应并生成硅酸铁，向脉石相转化；还原气氛增强对转化路径影响较小。原矿中 Pb 主要以水磷铁铅石、砷铅铁矿的形式与褐铁矿紧密连生，焙烧中含铅矿物在还原气氛下可转化为无磁性的 PbO、金属 Pb；还原气氛增强可促进含铅矿物向 PbO、金属 Pb 的转化。

(3) 随着磁铁矿过还原反应的发生，生成的浮氏体与石英反应转化为铁橄榄石，形成磁铁矿－铁橄榄石混合矿石。过还原反应较弱时混合矿石中铁橄榄石占比较低而磁性较强，在磁选中进入精矿；过还原程度加剧，混合矿石中铁橄榄石占比提高而降低磁性，在磁选中进入焙烧渣中。赋存在磁铁矿中的 Cu 和赋存在脉石中的 Zn 因混合矿石的磁性变化而进入铁精矿或焙烧渣中。

参考文献:

[1] LÜ Y, HU N Y, YE Y C, et al. High-value utilization of iron tailings for porous ceramsite preparation and ammonia-nitrogen adsorption performance [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 80: 109092.

[2] 顾晓薇，艾莹莹，赵昀奇，等. 铁尾矿资源化利用现状 [J]. 中国有色金属学报，2022，31(1)：1－29.
GU Xiaowei, AI Yingying, ZHAO Yunqi, et al. Status quo of resource utilization of iron ore tailings [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 31(1): 1－29.

[3] 彭岱，邓金环，宁寻安，等. 市政污泥与铁尾矿协同磁化焙烧回收铁资源的研究 [J]. 环境卫生工程，2024，32(4)：17－22.
PENG Dai, DENG Jinhuan, NING Xun'an, et al. Recovery of iron resources by synergistic magnetization roasting of municipal sludge and iron tailings [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2024, 32(4): 17－22.

[4] 肖硕，黄自力，郑洁淼，等. 某铁尾矿“磁化焙烧—磁选”深度回收工艺 [J]. 烧结球团，2024，49(4)：77－82.
XIAO Shuo, HUANG Zili, ZHENG jiemiao, et al. A deep recovery process on “magnetization roasting-magnetic separation” of iron tailing [J]. Sintering and Pelletizing, 2024, 49(4): 77－82.

[5] 王笑天，华绍广，裴德健，等. 铁尾矿管控与综合利用的现状与前景 [J]. 金属矿山，2025(7)：243－253.
WANG Xiaotian, HUA Shaoguang, PEI Dejian, et al. Control and comprehensive utilization of iron tailings: Current situation and future perspectives in China [J]. Metal Mine, 2025(7): 243－253.

[6] YOUNG G, CHEN Y Q, YANG M. Concentrations, distribution, and risk assessment of heavy metals in the iron tailings of Yeshan National Mine Park in Nanjing, China [J]. Chemosphere, 2021, 271: 129546.

[7] LI Y J, ZHANG Q, YUAN S, et al. High-efficiency extraction of iron from early iron tailings via the suspension roasting-magnetic separation [J]. Powder Technology, 2021, 379: 466－477.

[8] ZHANG D Y, NING X N, QIU G Q, et al. A novel strategy for extraction of Pb, Zn and Cu from iron tailings and alkaline etching waste by co-roasting [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 118199.

[9] TANG Z D, ZHANG Q, SUN Y S, et al. Pilot-scale extraction of iron from flotation tailings via suspension magnetization roasting in a mixture of CO and H_2 followed by magnetic separation [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 172: 105680.

[10] 宋紫欣，谢海云，祁磊，等. 悬浮磁化焙烧—磁选法高效利用铁尾矿 [J]. 矿物学报，2024，44(4)：559－569.
SONG Zixin, XIE Haiyun, QI Lei, et al. Efficient utilization of iron tailings by using the suspension magnetization roasting-magnetic separation method [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2024, 44(4): 559－569.

[11] 邱国强，叶文盛，宁寻安，等. 难选铁尾矿中连生体的离心分选及铁回收机制 [J]. 环境工程学报，2025，19(9)：2237－2246.
QIU Guoqiang, YE Wensheng, NING Xun'an, et al. Centrifugal separation of intergrowth in refractory iron tailings and the mechanism of iron recovery [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2025, 19(9): 2237－2246.

中国知网　https://www.cnki.net

[12] 邓金环,宁寻安,邱国强,等. 铁尾矿中重金属释放的矿物学影响研究[J]. 环境科学学报,2024,44(5):457-465.
DENG Jinhuan, NING Xun'an, QIU Guoqiang, et al. Mineralogical implications of heavy metal release in iron tailings[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2024,44(5):457-465.

[13] QIU Guoqiang, NING Xun'an, ZHANG D Y, et al. The enrichment and transformation mechanism of Pb and Cu in suspension magnetization roasting and magnetic separation from iron tailings[J]. Waste Management, 2024,184:82-91.

[14] LEI C, YAN B, CHEN T, et al. Recovery of metals from the roasted lead-zinc tailings by magnetizing roasting followed by magnetic separation[J]. Journal of Cleaner Production,2017,158:73-80.

[15] LUO L Q, ZHANG X X, WANG H Y, et al. Comparing strategies for iron enrichment from Zn- and Pb-bearing refractory iron ore using reduction roasting-magnetic separation[J]. Powder Technology,2021,393:333-341.

[16] GONÇALVES M V B, ROCHA J V M, FLORES I V, et al. Sugarcane bagasse and iron ore tailings thermochemical conversion towards sustainable iron recovery with biogenic carbon and hydrogen production[J]. Journal of Cleaner Production,2024,482:144219.

[17] KUMKRONG P, MERCIER P H J, PIHILLIGAWA Gedara I, et al. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction[J]. Talanta, 2021,221:121543.

[18] NEVIDOMSKAYA D G, MINKINA T M, SOLDATOV A V, et al. Speciation of Zn and Cu in Technosol and evaluation of a sequential extraction procedure using XAS, XRD and SEM-EDX analyses[J]. Environmental Geochemistry and Health,2021,43(6):2301-2315.

[19] LEERMAKERS M, MBACHOU B E, HUSSON A, et al. An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments[J]. Talanta,2019,199:80-88.

[20] 贺宏宇. 含铁尘泥资源化过程物质代谢机制及排放清单研究[D]. 长沙:中南大学,2023:72-73.
HE Hongyu. Study on the mechanism of material metabolism and emission inventory of iron-containing dust sludge in the process of resource extraction[D]. Changsha: Central South University,2023:72-73.

[21] 余娟,章晓林,陈星予,等. 云南腾冲微细粒铜锌硫化矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2025(1):64-74.
YU Juan, ZHANG Xiaolin, CHEN Xingyu, et al. Experimental study on beneficiation of fine-grained copper-zinc sulfide ore from Tengchong, Yunnan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2025(1):64-74.

[22] JU J T, ZU J, XING X D, et al. The effects of different Zn forms on sintering basic characteristics of iron ore[J]. Materials,2024,17(12):2919.

广 告 目 次

封面	湖南中冶长天重工科技有限公司	前彩18-19	湖南中冶长天重工科技有限公司
封二	襄阳中和机电技术有限公司	前彩20-21	北京顺泰克科技有限公司
封三	《烧结球团》杂志征订启事	前彩22-23	唐山助纲炉料有限公司
封底	河北同业冶金科技有限责任公司	前彩24	焦作市迈科冶金机械有限公司
前彩1	湖南宏德陶瓷科技有限公司	前彩25	成都利君实业股份有限公司
前彩2-3	鞍山市昱昊机械设备有限公司	前彩26-27	湖南中冶长天节能环保技术有限公司
前彩4-5	湖南德尚源耐磨工业有限公司	前彩28-29	北京金都泰拓冶金技术研究有限公司
前彩6	秦皇岛秦冶重工有限公司	前彩30	江阴市创裕机械有限公司
前彩7	秦冶工程技术(北京)有限责任公司	前彩31	江苏鑫华能环保工程股份有限公司
前彩8	长沙天为华信环保装备有限公司	前彩32	厦门川亿机械设备有限公司
前彩9	罗迪格(北京)机械设备有限公司	前彩33	SEW-传动设备(天津)有限公司
前彩10-11	中冶长天(长沙)智能科技有限公司	前彩34	湖南长重机器股份有限公司
前彩12-13	朝阳重型机器有限公司	后彩1	中冶长天炉窑工程技术公司
前彩14-15	北京艾瑞机械有限公司	后彩2	爱立许集团(中国)有限公司
前彩16	南京三埃工控有限公司	后彩3	鞍山市明阳金属材料有限公司
前彩17	沈阳华泽单齿辊破碎机制造有限公司	后彩4	湖北中船气体有限公司

中国知网 https://www.cnki.net