

臭氧氧化法处理含氰尾渣的试验研究

曹欢¹, 李和付², 梁效¹, 牛芳银¹, 宁新霞¹, 王勇¹

1. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710043;
2. 山阳秦鼎矿业有限责任公司, 陕西 西安 726403

中图分类号: X753 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0085-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.013

摘要 夏家店金矿采用炭浆法浸出回收金, 其氰化尾渣中 -0.037 mm 粒度达60%, 硫化铁矿物含量低于1%, 残留氰化物以游离氰为主。为使破氰尾渣中的氰化物含量满足回填利用要求, 开展了固液分离洗涤法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法破氰效果对比试验。结果表明, 三种方法的破氰效果好坏依次为: 臭氧氧化法 > 过氧化氢氧化法 > 固液分离洗涤法。将含氰尾矿浆 pH 值调至8, 采用臭氧浓度 35.1 mg/L , 臭氧流量 1 L/min , 破氰时间 45 min , 尾渣总氰含量由 10 mg/kg 降低至 0.88 mg/kg , 尾渣浸出毒性指标满足规范回填利用要求。

关键词 含氰尾渣; 无害化处理; 臭氧氧化法; 尾矿回填

引言

现阶段氰化法是提取金的重要工艺, 在提取金的过程中, 会产生几乎与原矿等量的氰化尾渣^[1,2]。据统计, 全国黄金行业每年氰化尾渣产生量约1亿 t ^[3,4], 而大部分黄金生产企业采用尾矿库堆存方式处理氰化尾渣, 不但占据了大量土地, 尾渣中残留的氰化物以及所含的重金属还容易造成土壤、水体等严重环境污染和生态危害^[5,6]。同时大部分企业已经运行多年, 尾矿库均存在库容接近饱和的问题。受国家产业政策的影响, 以及尾矿库存在占用土地、征地难和投资高等问题, 黄金生产企业新建尾矿库的难度极大^[7,8]。因此尾矿库处置氰渣的方式不再适用, 而回填利用是大规模消纳氰渣最适宜的处理方式。为此, 含氰尾矿的无害化处理研究迫在眉睫。

氰化尾渣作为黄金氰化后的废弃物, 含有大量残留 CN^- , 粒度细, 泥化现象严重。目前针对含氰废水和尾矿中氰化物的破除方法主要有碱性氯化法、因科法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法等^[9-12]。碱性氯化法及因科法因其产生氯离子、二氧化硫等二次污染而未被作为 HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规

范》中氰渣无害化处理的方法。因此无二次污染的双氧水氧化法及臭氧氧化法的适用性研究就越来越重要。

夏家店金矿属于少硫化物氧化金矿石, 采用炭浆法浸出回收金, 其氰化尾渣中 -0.037 mm 占60%, 硫化铁矿物含量低, 残留氰化物以游离氰为主。本文以夏家店金矿的氰化尾渣作为少硫化物氧化金矿石氰化尾渣的代表, 主要进行了固液分离洗涤法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法破氰试验, 并分别考察了接触时间、臭氧浓度、pH 值等对破氰处理效果的影响。该研究为该氰化尾渣无害化处理实现井下回填奠定了基础, 为后续工程化应用提供了技术依据。

1 试验原料与性质

1.1 试验样品与药剂

试验样品为夏家店金矿全泥炭浆厂排放的尾矿浆。炭浆厂氰化浸出的工艺条件为: 磨矿细度 -0.074 mm 含量占70%, 矿浆质量浓度40%, 环保提金剂金蝉(含有部分氰化物, 因为其氰化物含量低故而称其为环保提金剂)用量 400 g/t , 底炭密度 20 g/L , pH 值11。

试验过程中用到的药剂为30%过氧化氢、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、浓硫酸、氢氧化钠,均为分析纯。

1.2 试验方法

每次试验过程中,取1 000 g尾矿浆于烧杯中,控制电动搅拌器转速为300 r/min保证矿浆处于均质状态,添加一定量的稀硫酸(质量分数10%)调节矿浆pH值,采用不同的方法进行破氰试验。试验结束后,过滤尾矿浆,检测过滤渣样品中总氰化物的含量,并计算氰化物去除率,氰化物去除率计算公式见式(1):

$$\text{去除率} = \frac{\text{初始渣总氰含量} - \text{破氰渣总氰含量}}{\text{初始渣总氰含量}} \times 100\% \quad (1)$$

浸出毒性试验需送至专门具有检测资质的单位进

行检测,参考标准为:《HJ/T 299—2007 固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法》。试验原理为:以硝酸/硫酸混合溶液为浸提剂,模拟废物在不规范填埋处置、堆存、或经无害化处理后废物的土地利用时,其中的有害组分在酸性降水的影响下,从废物中浸出而进入环境的过程。测定氰化物和挥发性有机物的浸出毒性其浸提剂为一定量的水。

1.3 氰化尾渣性质

将氰化尾矿浆固液分离,获得过滤液及含水率23%的过滤尾渣,过滤液回用于氰化浸出流程中,故不对其进行处理,过滤尾渣经检测平均总氰含量为10 mg/kg,同时对其进行毒性浸出试验,结果见表1。

表1 过滤尾渣毒性浸出试验结果

Table 1 Toxic leaching test results of filter tailings

元素	氰化物(CN^-)	铜	锌	镉	铅	汞	砷	铬	六价铬
测试值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.48	0.54	<0.001 8	<0.000 5	<0.000 6	<0.000 04	0.072	0.002 2	<0.004
限值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5	100	100	1	5	0.1	5	15	5
标准/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.01*	2.0	5.0	0.1	1.0	0.05	0.5	1.5	0.5

注:限值为GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准》;标准为GB 8978—1996《污水综合排放标准》;“*”为GB/T 14848—2017《地下水环境质量标准》II类标准。

由表1尾渣毒性浸出试验结果表明,毒性浸出液中氰化物浓度未超过危险废物鉴别标准规定限值,但超过地下水环境质量标准;其余离子浓度未超过危险废物鉴别标准规定限值,符合一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准。但本次试验目标是尾矿渣实现井下回填,其氰化物含量不能满足尾渣回填要求,因此,需要对炭浸尾渣中的氰化物进行破氰处理。

2 试验研究

2.1 试验方案的确定

中华人民共和国环境保护部正式颁布实施的HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》明确规定了黄金行业氰渣的多种处置和利用方式^[13]。氰渣作为回填骨料的要求:(1)氰化尾矿浆应先采用固液分离洗涤法进行脱氰处理;(2)固液分离洗涤后的滤渣应采用臭氧氧化法、过氧化氢氧化法等不产生二次污染的方法进行深度脱氰处理;(3)不应采用因科法、氯氧化法和降氰沉淀法对回填氰渣进行脱氰处理。2020年1月国家生态环境部颁布《黄金工业污染防治技术政策》再次要求采用二次污染少的方法对回填料用氰化尾渣进行预处理^[14]。

依据规范,并结合夏家店金矿含氰尾渣性质,进行固液分离洗涤法、臭氧氧化法、过氧化氢氧化法处理该氰化尾渣的对比试验研究。

2.2 破氰工艺对比试验

2.2.1 固液分离洗涤法

将炭浸获得的尾矿浆经固液分离,过滤渣调浆至40%后进行搅拌洗涤次数试验,搅拌强度300 r/min,洗涤时间15 min,获得的试验结果见表2。

表2 固液分离洗涤破氰试验结果

Table 2 Results of cyanide breaking test by solid-liquid separation and washing

洗涤次数/次	洗涤渣总氰含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总氰化物去除率/%
0	10.00	0.00
3	1.56	84.40
5	1.75	82.50

由表2可知,采用固液分离洗涤作业,可以降低破氰渣中总氰含量,但氰化尾渣经固液分离洗涤后,出现量更多的含氰废水,无害化处理成本较高;大量的水洗涤液破坏企业生产流程的水平衡,出现“胀水”现象;只

能将氰渣中的有害物质降至一定程度,处理效果存在极限,达到一定次数继续洗涤对降低总氰含量效果不大^[8]。因此针对该炭浸尾渣考虑采用直接尾矿浆破氰工艺。

2.2.2 双氧水氧化法

在碱性条件下铜离子能与 CN^- 形成络合物 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 。该络合物对于过氧化氢分子有较好的选择性,因此能提高过氧化氢分子的利用率。同时,加入铜离子所形成的络合物加快了 CN^- 向 CNO^- 和 $(\text{CN})_2$ 的转化速率,以及 CNO^- 和 $(\text{CN})_2$ 向碳酸根、铵根的水解速率。因此,能使得总氰化物的去除率增大。但是,该金矿中存在 0.26% 黄铜矿,故尾矿浆中会存在少量铜离子,不一定需要单独添加。同时根据 GB 8978—1996 中对总铜排放浓度的要求,必须严格控制铜离子的投加量。因此本试验添加少量硫酸铜进行破氰试验。采用炭浸尾矿浆直接进行双氧水氧化法破氰,双氧水用量 3 g/L,反应时间 2 h,破氰渣过滤后化验总氰浓度,同时选取两组进行毒性浸出试验,破氰条件及获得的试验结果见表 3。

表 3 双氧水氧化法破氰试验结果

Table 3 Results of cyanide breaking test by hydrogen peroxide oxidation

硫酸铜用量 /(g · L ⁻¹)	矿浆 pH	破氰渣总氰含量 /(mg · kg ⁻¹)	总氰化物 去除率/%	毒性浸出氰化物 /(mg · L ⁻¹)
0.05	9	1.00	90.00	/
0	9	1.04	89.60	0.014
0.05	10	0.92	92.80	0.018

由表 3 可知,调整硫酸铜用量及矿浆 pH 可降低破氰渣中总氰含量,总氰化物去除率可达 90% 左右,毒性浸出试验中氰化物含量小于 0.05 mg/L,达到地下水环境质量 III 标准。另外,添加硫酸铜后总氰化物去除率仅提高 0.4%,可能是由于原矿中已存在 0.26% 黄铜矿,浸出过程中会有部分溶出,生成铜氰络合物,促进双氧水氧化分解氰,继续添加硫酸铜,反而致使铜离子过量,对破氰未产生促进效果。

2.2.3 臭氧氧化法

由于臭氧氧化性较双氧水强^[15],破坏氰化物的能力也较双氧水优,故采用浸出获得的尾矿浆直接进行臭氧氧化法破氰,臭氧流量 1 L/min,破氰渣过滤后化验总氰浓度,同时选取两组进行毒性浸出试验,试验结果见表 4。

由表 4 可知,臭氧浓度、矿浆 pH 和破氰时间不同,

破氰效果也存在差异,总氰化物去除率可达 91% 以上,毒性浸出试验中氰化物含量小于 0.01 mg/L,达到地下水环境质量 II 标准。

表 4 臭氧氧化法破氰试验结果

Table 4 Results of cyanide breaking test by ozonation

臭氧浓度 /(mg · L ⁻¹)	矿浆 pH	接触时间 /h	破氰渣总氰 含/(mg · kg ⁻¹)	总氰化物 去除率/%	毒性浸出氰化物 /(mg · L ⁻¹)
137.1	9	1	0.86	91.40	/
169.1	9	1	0.83	91.70	0.006 0
35.1	8	2	0.90	91.00	0.007 8

对比臭氧氧化法与双氧水氧化法可知,臭氧氧化法的强破氰能力与双氧水氧化法基本一致,但毒性更低,故选取臭氧氧化法进行详细的条件优化试验。

2.3 尾矿浆直接臭氧氧化法条件试验

采用炭浸尾矿浆直接进行臭氧氧化法破氰,分别进行了矿浆 pH 值、臭氧浓度、接触时间对总氰化物去除效果影响的条件试验。

2.3.1 臭氧浓度试验

采用质量分数 10% 的硫酸调节矿浆 pH 值为 8,接触时间 60 min,控制臭氧流量为 1 L/min,臭氧浓度分别为 20.1、35.1、96.1、169.1 mg/L 进行破除氰化物的试验,破氰渣过滤后化验总氰浓度,试验结果见图 1。

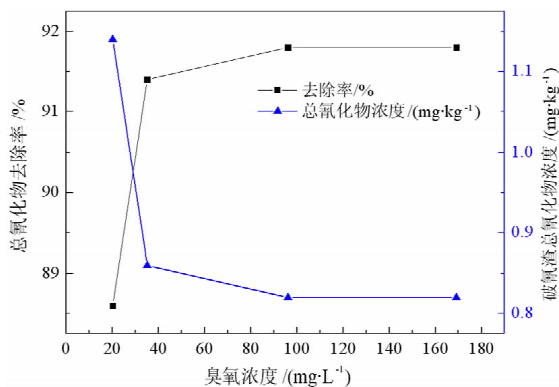


图 1 臭氧浓度试验结果

Fig. 1 Results of different ozone concentration

由图 1 可知,随着臭氧浓度的增加,氰化物逐渐被氧化破坏,其总氰含量逐渐降低,去除率逐渐增加。臭氧浓度为 35.1 mg/L 时,氰化物含量趋于稳定,再增加臭氧用量,氰化物含量变化不大。此时氰化尾矿浆中的总氰化合物以铁氰络合物等很难被氧化的氰化物为主,确定最佳臭氧浓度为 35.1 mg/L。

2.3.2 矿浆 pH 试验

在臭氧流量为 1 L/min、臭氧浓度为 35.1 mg/L、接触时间为 60 min 时,进行矿浆 pH 值分别为 7、8、9、10、11.78 时臭氧对总氰的破除效果的试验,破氰渣过滤后化验总氰浓度,试验结果见图 2。

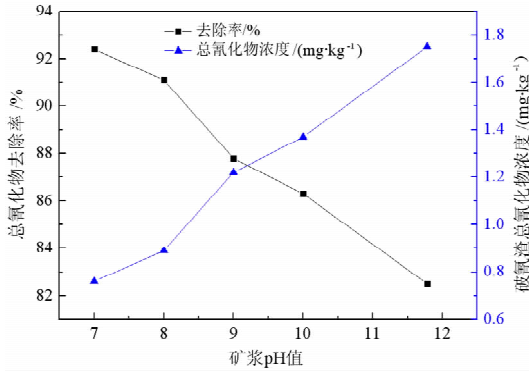


图 2 矿浆 pH 值试验结果

Fig. 2 Results of different pulp pH

由图 2 可知,随着矿浆 pH 升高,破氰渣中总氰浓度逐渐升高,去除效果变差。在 pH >7 的条件下,矿浆显碱性,OH⁻ 浓度高而催化臭氧分解,产生大量强氧化性的·OH 自由基,从而促进臭氧氧化氰化物,但 pH 超过 13 时,产生的臭氧在矿浆中的溶解度降低,臭氧利用率降低,导致氧化能力减弱^[16]。考虑到矿浆 pH 过低时,氰化物易分解,不利于车间人员健康,故选择矿浆 pH 值为 8。

2.3.3 接触时间试验

在臭氧流量为 1 L/min、臭氧浓度为 35.1 mg/L、矿浆 pH 值为 8 时,进行接触时间分别为 30、45、60、90 min 时臭氧对总氰的破除效果的试验,破氰渣过滤后

表 6 臭氧氧化法破氰综合条件浸出毒性鉴别试验结果

Table 6 Toxicity identification test results of comprehensive condition leaching of cyanide by ozonation

元素	氰化(CN ⁻)	铜	锌	镉	铅	汞	砷	铬	六价铬
测试值/(mg·L ⁻¹)	0.009 0	<0.006	0.000 1	0.000 2	0.000 06	<0.000 04	0.064	0.002	<0.004
限值/(mg·L ⁻¹)	5	100	100	1	5	0.1	5	15	5
标准/(mg·L ⁻¹)	0.01*	2.0	5.0	0.1	1.0	0.05	0.5	1.5	0.5

注:限值为 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准》;标准为 GB 8978—1996《污水综合排放标准》;“*”表示 GB/T 14848—2017《地下水环境质量标准》II 类标准。

由表 5、6 可知,经臭氧氧化法最佳条件破氰后,破氰渣中总氰含量可降至 0.88 mg/kg 左右,总氰化物去除率约 91.2%,由浸出毒性鉴别可知氰化物含量 0.009 0 mg/L < 0.01 mg/L,故臭氧氧化法可有效破除

氰化物,使之达到地下水环境质量 II 类标准。并且破氰渣中总铜、总锌、总铅、总砷、总汞、总镉、总铬、六价铬浓度也达到氰化尾渣回填标准。

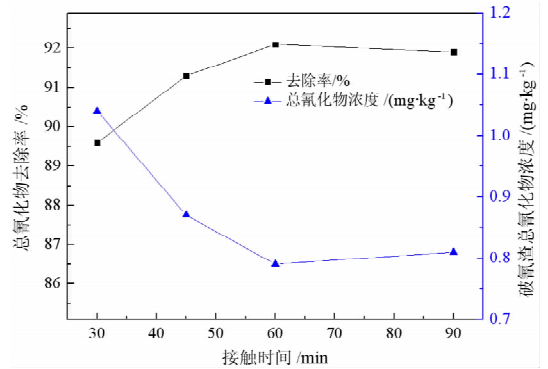


图 3 接触时间试验结果

Fig. 3 Results of different reaction time

由图 3 可知,随着反应时间的延长,破氰渣中总氰化物含量变化不大。45 min 后,总氰化物的含量无显著降低。因此确定臭氧氧化时间 45 min 为宜。

2.3.4 综合条件试验

采用质量分数 10% 的硫酸调节矿浆 pH 值为 8,接触时间 45 min,控制臭氧流量为 1 L/min,臭氧浓度为 35.1 mg/L 进行破除氰化物的三组平行、综合条件试验,破氰渣过滤后化验总氰浓度,并选取一组进行浸出毒性鉴别试验,试验结果见表 5、表 6。

表 5 臭氧氧化法破氰综合条件试验结果

Table 5 Comprehensive condition test results of cyanide breaking by ozonation

编号	破氰渣总氰含量/(mg·kg ⁻¹)	总氰化物去除率/%	浸出毒性氰化物/(mg·L ⁻¹)
1	0.85	91.50	/
2	0.88	91.20	/
3	0.91	90.90	0.009 0

氰化物,使之达到地下水环境质量 II 类标准。并且破氰渣中总铜、总锌、总铅、总砷、总汞、总镉、总铬、六价铬浓度也达到氰化尾渣回填标准。

3 结论

(1)直接炭浸尾矿浆-0.037 mm 含量达60%,铁硫化物含量低于1%,氰化物以游离氰为主,采用臭氧氧化法破氰最佳条件为:矿浆 pH = 8,臭氧浓度 35.1 mg/L,臭氧流量 1 L/min,接触时间 45 min,总氰化物浓度可由 10 mg/kg 左右降至 0.88 mg/kg 左右,总氰化物去除率约 91.20%。

(2)臭氧氧化法破氰后尾渣浸出毒性试验中浸出液含氰化物 $0.009\ 0 < 0.01$ mg/L,可达到地下水环境质量 II 类标准,总铜、总锌、总铅、总汞、总镉、总砷、总铬、六价铬浓度均达到氰化尾渣回填标准。

(3)比较固液分离洗涤法、双氧水氧化法、臭氧氧化法对含氰尾矿浆的破氰效果可知,臭氧氧化法 > 双氧水氧化法 > 固液分离洗涤法,同时说明臭氧氧化法适用于少硫化物氧化金矿的炭浸尾渣破氰。

参考文献:

[1] 冯阳,李环,朱健健. 氰化尾渣资源综合回收利用研究进展[J]. 资源与环境,2018,44(9):201.

[2] 丛忠奎,迟崇哲,邱陆明,等. 某黄金冶炼公司氰化尾矿无害化处理技术研究[J]. 黄金,2017,38(7):59-62.

[3] 杨进忠,毛益林,陈晓青,等. 某尾矿资源化处置与综合利用研究[J]. 矿产综合利用,2019(06):117-122+156.

[4] 孙留根,常耀超,徐晓辉,等. 氰化尾渣无害化、资源化利用的主要技术现状及发展趋势[J]. 中国资源综合利用,2017,35(10):59-62.

[5] 刘云飞. 含氰尾矿充填前碱氯法处理的技术研究[J]. 环境保护科学,2008(1):64-67.

[6] 叶锦娟,杨聪仁,乔永平,等. 过氧化氢氧化法对某黄金矿山氰化尾矿无害化处理试验研究[J]. 黄金,2018,39(1):73-76.

[7] 兰馨辉,叶锦娟,高飞翔,等. 某黄金生产企业氰渣回填利用试验研究[J]. 黄金,2019,40(7):71-74.

[8] 费运良,李哲浩,兰馨辉,等. 氰渣回填无害化处理技术试验研究[J]. 黄金,2018,39(6):65-68.

[9] 宋永辉,兰新哲,何辉. 提金氰化废水处理理论与方法[M]. 北京:冶金工业出版社,2015:43.

[10] 张利华. 过氧化氢氧化法和活性污泥法处理含氰废水的研究[D]. 上海:华东理工大学,2015.

[11] 孙聪,王为振,常耀超,等. SO₂-空气法处理氰化矿浆的试验研究[J]. 矿冶,2015,24(5):72-74.

[12] 李淑梅,舒方霞,丛自范,等. 用化学沉淀法处理高铜氰化贫液[J]. 湿法冶金,2016,35(6):520-523.

[13] 中华人民共和国生态环境部. 关于发布《黄金行业氰渣污染控制技术规范》国家环境保护标准的公告:2018年第17号[A/OL]. (2018-03-01)[2021-02-01]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201803/t20180322_432841.shtml.

[14] 中华人民共和国生态环境部. 关于发布《黄金工业污染防治技术政策》国家环境保护标准的公告:2020年第7号[A/OL]. (2020-01-15)[2021-02-01]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/202001/t20200121_760750.html.

[15] 刘晓红,陈民友,徐克贤,等. 臭氧氧化法处理尾矿浆中氰化物的研究[J]. 黄金,2005(6):51-53.

[16] 彭新平,沈怡,欧阳坤,等. 含氰废水臭氧氧化处理试验研究[J]. 矿冶,2018,27(1):69-72.

Experimental Study on the Treatment of Cyanide – containing Tailings by Ozonation

CAO Huan¹, LI Hefu², LIANG Xiao¹, NIU Fangyin¹, NING Xinxia¹, WANG Yong¹

1. Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co., LTD., Xi'an 710043, Shaanxi, China;

2. Shanyang Qinding Mining Co., LTD., Baoji 726403, Shaanxi, China

Abstract: In Xiajiadian gold mine, the particle size of -0.037 mm is 60%, the content of iron sulfide mineral is low 1%, and the cyanide residue is mainly free cyanide. In order to make the cyanide content in the cyanide – broken tailings meet the requirement of backfill utilization, a comparative test on the cyanide – broken effects of solid – liquid separation washing, hydrogen peroxide oxidation and ozone oxidation was carried out according to the characteristics of the cyanide – containing tailings of Xiajiadian gold mine. The results showed that the three methods of cyanide breaking effect is good or bad in order: ozone oxidation > hydrogen peroxide oxidation > solid – liquid separation washing method. When the pH value of cyanide – containing tailing pulp is adjusted to 8, the ozone concentration is 35.1 mg/L, ozone flow rate is 1 L/min, and cyanide – breaking time is 45 min, the total cyanide – containing content of tailings can be reduced from 10 mg/kg to 0.88 mg/kg, and the toxicity index of tailings can meet the requirements of standard backfill utilization.

Key words: cyanide – containing tailings; harmless treatment; ozonation; tailings backfilling

引用格式:曹欢,李和付,梁效,牛芳银,宁新霞,王勇.臭氧氧化法处理含氰尾渣的试验研究[J].矿产保护与利用,2021,41(1):85-90.

Cao H, Li HF, Liang X, Niu FY, Ning XX, and Wang Y. Experimental study on the treatment of cyanide – containing tailings by ozonation[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 85 – 90.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn