

节能减排

亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣试验研究

豆娜 赵福财 李玉玺 王苹

(山东招金科技有限公司, 山东烟台 265400)

[摘要] 针对氰化尾渣除氰后滤渣毒性浸出液的总氰化合物浓度较高,无法满足技术规范要求的问题,采用亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣。本文通过试验,研究亚硫酸氢钠-空气法的最佳反应条件。结果表明,NaHSO₃除氰最佳反应条件为NaHSO₃用量6.00 kg/t,初始pH值为9.5,五水硫酸铜用量300 mg/L,不曝气,反应时间2 h,反应温度19 ℃。在最佳反应条件下闭路循环13次后,滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度小于5 mg/L,满足规范中氰渣尾矿库处置标准。

[关键词] 全泥氰化-炭浆吸附; NaHSO₃-空气法; 氰化尾渣; 毒性浸出液; 总氰化合物; 危险废物; 黄金

[中图分类号] TF831; X758

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2021)04-0020-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.04.005

Test Research on Cyanidation Tailings Treatment by NaHSO₃-Air Method

DOU Na, ZHAO Fu-cai, LI Yu-xi, WANG Ping

Abstract: The leachate of the residue from filtration of cyanidation tailings contains high concentration of total cyanide and can't meet the requirement of relevant technical specification. Therefore, the NaHSO₃-air method is proposed for treating cyanidation tailings. In this paper, the optimal reaction conditions of the NaHSO₃-air method were studied based on test. The study showed that the best cyanide removal effect occurs under such conditions as NaHSO₃ dosage 6.00 kg/t, initial pH value 9.5, CuSO₄·5H₂O dosage 300 mg/L, no aeration, reaction lasting 2 h and reaction temperature at 19 ℃. After 13 times of closed-circuit circulation under the optimal reaction conditions, the total cyanide in the toxic leachate was less than 5 mg/L, meeting the cyanidation tailings treatment standard of TSF in the technical specification.

Key words: all-slime cyanidation-CIP; NaHSO₃-air method; cyanidation tailings; toxic leachate; total cyanide; hazardous waste; gold

0 前言

氰化法是从黄金矿石或精矿中提取金的主要方

法,提金后的氰化尾渣存在污染地表水、地下水和土壤的风险^[1-2]。辽宁某黄金矿业公司采用全泥氰化-炭浆吸附提金工艺,每年压滤产生氰化尾渣30 000~40 000 t。氰化尾渣对当地地表水和地下水产生污染风险,必须进行无害化处理^[3-4],以最大限度地降低其中的有害物质。二氧化硫-空气氧化法^[5]是以二氧化硫和空气为氧化剂,在游离铜离子存在和pH值一定条件下,将氰化物氧化成氨和碳酸盐的方法^[6]。该工艺可除去游离氰、络合氰(包

[收稿日期] 2021-03-17

[作者简介] 豆娜(1987—),女,安徽淮北人,硕士,工程师,主要从事有色金属矿山废水、废渣处理工作。

[引用格式] 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.

括铁氰络合物),操作简单、安全、无二次污染,且工业应用广泛^[7]。但SO₂不易储存、运输,实践中可采用固体试剂替代二氧化硫气体。因此,本文试验采用亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣,最大限度地降低氰化尾渣中有害物质含量,同时使氰化尾渣满足《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943—2018)(下文简称《规范》)中氰渣尾矿库处置的标准。

1 亚硫酸氢钠-空气法反应机理

亚硫酸氢钠-空气法处理氰化物的主要原理^[8-9]是,在一定pH值条件下,以二价游离铜离子为催化剂,NaHSO₃提供二氧化硫,与空气一起作为氧化剂氧化氰化物。对于游离氰,首先将CN⁻氧化为CNO⁻,再将CNO⁻水解为HCO₃⁻、NH₃,反应方程式见式(1)~(2)。



铁的氰化配合物主要为亚铁氰根Fe(CN)₆⁴⁻和铁氰根Fe(CN)₆³⁻,二者均难以被氧化,主要以沉淀的形式除去^[10]。弱或中强络合氰,如Zn(CN)₄²⁻、Ni(CN)₄²⁻、Cu(CN)₄²⁻等氰化络合物被分解后,氰离子被氧化,金属离子可与Fe(CN)₆⁴⁻、CO₃²⁻、OH⁻结合形成沉淀。

2 试验部分

2.1 主要仪器和试剂

试验采用的仪器见表1。

试验采用的药剂包括亚硫酸氢钠(NaHSO₃)、五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、氧化钙(CaO),纯度均为分析纯。

表1 试验仪器

仪器	设备	厂家
充气多功能浸出搅拌机	XJT II	吉林省探矿机械厂
电子分析天平	XS2002S	梅特勒-托利多仪器有限公司
pH计	pb-10	德国赛多利斯
全自动温控翻转式震荡器	AYZ-W-8	安徽安仪自动化技术有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
原子吸收光谱仪	Z-2300	日本日立公司
电感耦合等离子体原子发射光谱仪	7300DV	美国珀金埃尔默股份有限公司

2.2 试验及检测方法

1) 间歇试验:取400g氰化尾渣,采用自来水调矿浆浓度至40%,加入药剂除氰,反应结束后抽滤(本试验抽滤后的氰渣含水率控制在18.20%~19.00%),测量滤液中总氰化合物质量浓度,而滤渣则进行毒性浸出试验,然后测量毒性浸出液中总氰化物的质量浓度。

2) 循环试验:每次试验后的滤液用于下一次氰化尾渣调浆,考察多组循环除氰后滤渣毒性浸出液

中的氰化物含量和最后循环液中的氰化物含量。

3) 毒性浸出试验:根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)试验。

4) 总氰分析方法:依照《水质氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)分析;重金属分析采用光谱法。

2.3 氰化尾渣分析

辽宁某黄金矿业公司氰化尾渣含水率为18.40%,毒性浸出结果见表2。

表2 氰化尾渣毒性浸出结果

成分	总 CN	总 Cu	总 Pb	总 Zn	总 As	总 Hg	总 Cd	总 Cr
含量/mg·L ⁻¹	84.08	20.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
标准 [*] /mg·L ⁻¹	5.00	120.00	1.20	120.00	1.20	0.12	0.60	15.00

注:※为《规范》中的指标

由表2可知,氰化尾渣毒性浸出液中的总氰化合物质量浓度为84.08 mg/L,超标16.82倍,其他元

素含量均低于《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)入场填埋的污染控制限值要求。

因此, 试验处理目标为总氰化合物。

对氰化尾渣进行除氰试验, 首先在搅拌桶中将

氰化尾渣调浆至 40%, 搅拌均匀后进行抽滤, 然后对滤渣进行毒性浸出试验, 结果见表 3。

表 3 调浆后氰化尾渣毒性浸出结果

成分	总 CN	总 Cu	总 Pb	总 Zn	总 As	总 Hg	总 Cd	总 Cr
含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.78	1.94	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

由表 3 可知, 调浆抽滤后的尾渣毒性浸出液中的总氰化合物质量浓度为 7.78 mg/L , 仍不满足氰渣污染控制技术规范要求, 需加除氰药剂处理。

3 试验结果与讨论

3.1 气液比对除氰效果的影响

在 NaHSO_3 用量 4 kg/t 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量 200 mg/L 、初始 $\text{pH} = 11$ 、反应温度 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 搅拌反应 2 h , 分别控制不曝气和气液比为 $50:1$ 、 $100:1$ 、 $150:1$ 、 $200:1$, 研究曝气对除氰效果的影响。反应结束后抽滤, 测滤液总氰化合物浓度; 滤渣进行毒性浸出试验后, 测量总氰化合物浓度, 结果见表 4。

表 4 气液比对除氰效果的影响

气液比	滤液总氰化合物浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	毒性浸出液总氰化合物浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
0	222.16	0.94
50:1	222.10	0.94
100:1	222.00	0.94
150:1	221.90	0.94
200:1	221.83	0.94

由表 4 可知, 气液比为 $0 \sim 200:1$ 时, 反应后的滤渣毒性浸出液中总氰化合物浓度均满足《规范》中氰渣尾矿库处置标准。气液比对除氰效果的影响不显著, 主要因为实验室试验样品量较少, 搅拌充分, 导致矿浆中有一定的溶氧量, 促进了除氰反应的进行。增加曝气量, 滤液总氰化合物质量浓度基本不变化, 因此选择不曝气开展小型除氰试验。

3.2 五水硫酸铜用量试验

在 NaHSO_3 用量 4 kg/t 、不曝气、初始 $\text{pH} = 11$ 、反应温度 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 试验 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量对除氰效果的影响。反应结束后进行抽滤, 测量滤液总氰化合物浓度; 滤渣进行毒性浸出试验后, 测总氰化合物浓度, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量为 $0 \sim 350 \text{ mg/L}$

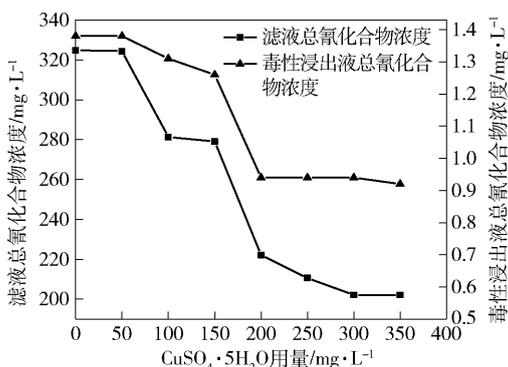


图 1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量对除氰效果的影响

时, 反应后的滤渣毒性浸出液中的总氰化合物浓度均满足《规范》中氰渣尾矿库处置标准。随着 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量增加, 滤液总氰化合物含量逐渐降低; 当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量达到 300 mg/L 时, 滤液中的总氰化合物浓度降至 202.16 mg/L 。与不添加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相比, 总氰化合物明显降低, 说明氰化尾渣中的铜主要以络合物形式存在; 继续增加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量, 滤液中总氰化合物浓度几乎不变, 因此确定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 最佳用量为 300 mg/L 。

3.3 pH 值试验

在 NaHSO_3 用量 4 kg/t 、不曝气、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量 300 mg/L 、反应温度 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 试验初始 pH 值对除氰效果的影响。反应结束后抽滤, 测量滤液总氰化合物浓度; 而滤渣进行毒性浸出试验后, 测量总氰化合物浓度, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 初始 pH 值为 $7.5 \sim 11$ 时, 反应后的滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度均满足《规范》中氰渣尾矿库处置标准。随着 pH 值升高, 滤液总氰化合物含量和滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度均先降低后升高; 当 pH 值为 9.5 时, 滤液总氰化合物浓度最低为 15.30 mg/L , 因此确定反应最佳初始 pH 值为 9.5 。

3.4 NaHSO_3 用量试验

在不曝气、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量 300 mg/L 、初始 $\text{pH} = 9.5$ 、反应温度 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 试验 NaHSO_3 用

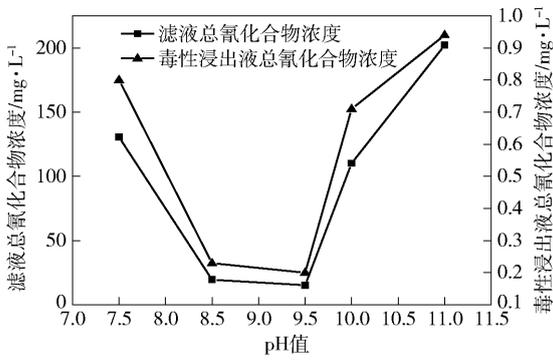
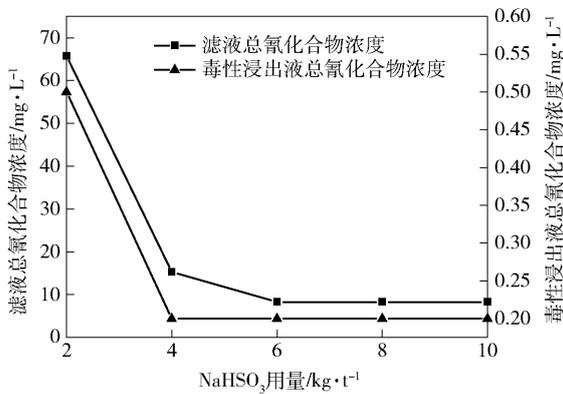


图2 初始 pH 值对除氰效果的影响

量对除氰效果的影响。反应结束后抽滤,测量滤液总氰化合物浓度;滤渣进行毒性浸出试验后,测量总氰化合物浓度,结果如图3所示。

图3 NaHSO₃用量对除氰效果的影响

由图3可知,NaHSO₃用量为2~10 kg/t时,反应后的滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度均满足《规范》中氰渣尾矿库处置标准。随着NaHSO₃用量增加,滤液总氰化合物浓度和滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度均不断降低;当NaHSO₃用量达到6 kg/t时,继续增加用量,滤液总氰化合物浓度基本不变,因此,NaHSO₃最佳用量为6 kg/t。

3.5 反应时间试验

在NaHSO₃用量6 kg/t、初始pH=9.5、不曝气、CuSO₄·5H₂O用量300 mg/L、反应温度19℃的条件下,研究反应时间对除氰效果的影响。反应结束后抽滤,测滤液量总氰化合物浓度;滤渣则进行毒性浸出试验后,测量总氰化合物浓度,结果如图4所示。

由图4可知,反应时间为1~6 h时,反应后的滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度均满足《规范》中氰渣尾矿库处置标准。随着反应时间增加,滤液总氰化合物浓度和滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度先

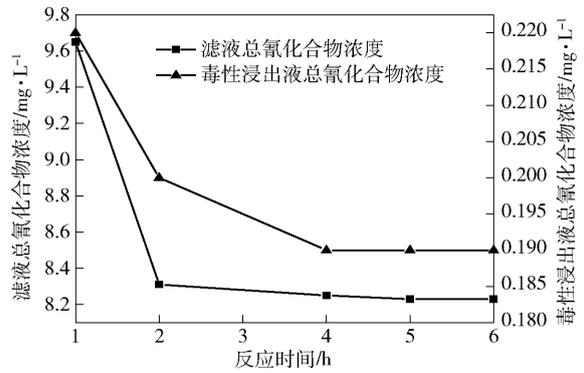


图4 反应时间对除氰效果的影响

降低后基本不变;当反应时间为2 h时,滤液总氰化合物浓度为8.31 mg/L;之后再延长反应时间,滤液总氰化合物浓度降低缓慢,说明已充分反应,因此确定最佳反应时间为2 h。

3.6 温度试验

在NaHSO₃用量为6.00 kg/t、初始pH=9.5、CuSO₄·5H₂O用量300 mg/L、不曝气、反应时间2 h的条件下,分别在19℃、15℃、8℃三种不同环境温度下进行试验,研究温度对除氰效果的影响。反应结束后进行抽滤,测量滤液总氰化合物浓度;滤渣则进行毒性浸出试验后,测量总氰化合物浓度,结果见表5。

表5 反应温度对除氰效果的影响

温度/℃	滤液总氰化合物浓度/mg·L ⁻¹	滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度/mg·L ⁻¹
19	8.31	0.20
15	8.36	0.21
8	8.40	0.21

由表5可知,反应温度为8~19℃时,反应后的滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度均满足《规范》中氰渣尾矿库处置标准。在8~19℃范围内,随着温度降低,滤液总氰化合物浓度基本不变,因试验室用水水温为19℃,因此选择温度为19℃。

4 最佳条件闭路循环除氰试验

4.1 试验结果

由上述分析可知,亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣的最佳反应条件为NaHSO₃用量6.00 kg/t、初始pH值为9.5、CuSO₄·5H₂O用量300 mg/L、不曝气、反应时间2 h、反应温度19℃。在此条件下进行闭路循环除氰试验,结果见表6。

表 6 最佳条件下闭路循环除氰试验结果

滤液循环次数	0	1	2	3	4	5	6
滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.20	0.31	0.40	0.40	0.30	0.21	0.22
滤液循环次数	7	8	9	10	11	12	13
滤渣毒性浸出液总氰化合物浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.18	0.39	0.37	0.37	0.38	0.36	0.36

试验结果表明,除氰试验进行闭路循环 13 次后,滤液总氰化合物浓度为 9.57 mg/L ,滤渣浸出液总氰化合物浓度均小于 5.00 mg/L ,稳定达标。由于原氰化尾渣含水率为 18.40% ,反应抽滤后滤渣含水率为 $18.20\% \sim 19.0\%$,水分含量基本一致,因此实验室未考虑水分的变化,认为水分基本平衡。

4.2 药剂成本分析

对亚硫酸氢钠-空气法处理氰化尾渣的药剂成本进行分析,结果见表 7。

表 7 药剂成本分析结果

药剂种类	干矿药剂 用量/ $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	药剂价格/ 元 $\cdot\text{t}^{-1}$	处理干矿的 药剂成本/ 元 $\cdot\text{t}^{-1}$	处理氰 渣成本/ 元 $\cdot\text{t}^{-1}$
NaHSO_3	6.00	2000.00	12.00	9.79
CaO	1.54	500.00	0.77	0.63
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.45	12000.00	5.40	4.41
合计	—	—	18.17	14.83

由表 7 可知,处理吨干矿的药剂成本为 18.17 元,处理吨氰化尾渣药剂成本 14.83 元,成本较低。

5 结论

1) 亚硫酸氢钠-空气法除氰最佳反应条件为: NaHSO_3 用量 6.00 kg/t ,初始 pH 值为 9.5 ,五水硫酸铜用量 300 mg/L ,不曝气,反应时间 2 h ,反应温度 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 连续除氰试验闭路循环 13 次后,滤液总氰化合物浓度为 9.57 mg/L ,滤渣浸出液总氰化合物

均小于 5.00 mg/L ,满足《规范》中关于氰化尾渣尾矿库堆存的要求。

3) 实验室条件下,吨氰化尾渣药剂成本为 14.83 元,成本较低。

[参考文献]

- [1] 方荣茂,华金铭. Na_2SO_3 -空气法处理矿山含氰废水试验研究[J]. 环境工程,2009,27(S1):169-170,217.
- [2] 范荣桂,董雪,戴艺,等. 降氰预处理与改进因科法联合工艺处理辽宁凤城某矿冶公司高浓度含氰废水[J]. 有色金属工程,2016,6(2):96-100.
- [3] 郭雪婷,孟凡钰,刘晓红. 某金矿氰化尾渣无害化处理试验研究[J]. 黄金,2019,40(5):77-79.
- [4] 降向正,杨永荣,张微,等. 某黄金矿山氰化尾渣治理试验研究[J]. 黄金,2021,42(1):84-87.
- [5] 杨静,张亚莉,于先进,等. 氰化贫液处理方法研究现状[J]. 湿法冶金,2012,31(5):278-280.
- [6] 侯桂秋. 焦亚硫酸钠/空气法处理含氰废水[J]. 环境污染与防治,1994,16(4):11-12.
- [7] 左玉明,袁玲,符金武,等. 偏重亚硫酸钠-空气法处理酸性含氰污水的应用研究[J]. 黄金,1999,20(5):41-44.
- [8] 邱沙,郭鹏志,郑其,等. 焦亚硫酸钠-空气法处理含氰尾矿浆[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(12):59-62.
- [9] 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.
- [10] Mudder I, Michael A. The chemistry and treatment of cyanidation wastes[M]. London: Mining Journal Books LTD, 1991:16-17.