

西部干旱区某金矿历史遗留堆浸氰化尾渣 污染特征分析

郝建青 何新春 文星 赵庆圆

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 本文以西部干旱区金矿历史遗留堆浸氰化尾渣为研究对象,分别进行浸出毒性酸浸和水浸试验,研究其污染特征。酸浸检测结果表明,遗留的堆浸氰化尾渣为危险废物,但经过多年的自然分解,氰化物含量已经降低,其浸出毒性(酸性)达不到危险废物鉴别标准;水浸检测结果表明,该堆浸氰化尾渣具有典型的Ⅱ类一般工业固废特性,废渣中的污染物可通过雨水淋溶扩散,存在一定的环境风险。

[关键词] 堆浸氰化尾渣; 污染特征; 金矿; 酸性浸出; 水浸; 危险废物

[中图分类号] X758 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)04-0072-03

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.04.015

0 前言

金矿石经破碎后,按一定层次和高度堆放到铺有不渗漏溶液且能自动排液衬垫的场地上^[1],采用氰化物淋洗矿堆,氰化浸出提取金后产生的工业固体废物为堆浸氰化尾渣,其与金矿石氰化尾渣、金精矿氰化尾渣同属氰渣^[2]。氰化提金工艺的工程应用已经有百余年的历史,具有工艺成熟、成本低廉、金回收率高、对矿石适应性较强、可以就地产金等优点,在当前黄金工业中处于绝对主导地位^[3]。据统计,全国黄金冶炼厂每年产生氰化尾渣约2 000万t^[4],其综合利用处置率低,历史累积量更是巨大,不仅占用大量土地,同时存在极大的水体和土壤污染等风险。

根据生态环境部公布的《国家危险废物名录(2021年版)》,堆浸氰化尾渣属于“采用氰化物进行黄金选矿过程中产生的氰化尾渣”,是类别为HW33的无机氰化物废物,废物代码为092-003-33,危险特性为毒性(T),为典型的危险废物。堆浸氰

化尾渣中的氰化物对人、牲畜、水生生物和植物都具有毒害作用,特点是毒性大、作用快。CN⁻进入人体后便生成氰化氢,氰化氢的作用极为迅速。在氰化氢浓度极低(0.005 mg/L)的空气中,人在很短时间内就会出现头痛、心悸等不适症状。中毒的基本生化效应是:氰化氢抑制细胞色素氧化酶活性,阻滞细胞色素氧化酶传递电子功能致ATP生成中断。由于中枢神经系统对能量高度依赖、氧化解毒酶活性低、脂质含量高、易受自由基损害,氰化物对中枢神经系统的毒性作用高度敏感^[5]。

为防范氰化尾渣污染环境,规范氰化尾渣的环境管理工作,防止毒害事件发生,生态环境部发布《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943—2018),用于指导与氰化尾渣相关的环保工作,对于堆浸氰化尾渣的处置提出了明确的要求。

本文选择西部干旱区某金矿历史遗留堆浸氰化尾渣作为典型研究对象,从执行《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943—2018)的要求出发,分析历史遗留堆浸氰化尾渣的污染特征。

1 遗留堆浸氰化尾渣堆现状

本文选择研究的堆浸氰化尾渣金矿位于我国西部干旱区。该金矿于20世纪90年代开始采用公路拓展汽车运输方案露天开采,金矿石为地表氧化矿,当时采用的提金工艺为氰化堆浸工艺。经过10余年的开采,地表氧化矿资源已经枯竭。该金矿累计

[收稿日期] 2022-03-15

[作者简介] 郝建青(1990—),男,甘肃白银人,硕士,工程师,主要从事固体废物处理处置与资源化利用、矿山生态修复、污染土壤处理处置工艺/工程设计工作。

[引用格式] 郝建青,何新春,文星,等.西部干旱区某金矿历史遗留堆浸氰化尾渣污染特征分析[J].有色冶金节能,2022,38(4):72-74,87.

生产黄金 2.5 t, 现金矿采坑两侧遗留有近百个堆浸氰化尾渣堆, 渣堆占地总面积约 63.40 hm², 堆存方量约 240 万 m³。这部分堆浸氰化尾渣体量巨大, 且无任何环保措施。

2 采样与检测方法

从防范环境污染风险的实际需求角度出发, 对遗留堆浸氰化尾渣进行采样, 分别进行浸出毒性酸浸和水浸试验, 分析该金矿遗留堆浸氰化尾渣污染特征, 从而得到基本调查资料数据, 为下一步工作开展提供数据支持。

2.1 检测样品采集

历史遗留堆浸氰化尾渣的现场取样份数、份样量等参照《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019) 确定。此次针对堆浸氰化尾渣污染特征分析选择具有代表性的渣堆, 取样共计 103 份。

氰化尾渣堆呈散状堆积, 高度 3~15 m。采样分层进行, 层数为 2~3 层, 按照固态堆积高度等间隔布置。分层采样采用机械钻探的方式进行, 每层采集 1 个样品。采样工具、采样程序、采样记录和盛装样容器满足《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20—1998) 的要求。为尽可能减少光照造成的氰化物分解, 采集的氰渣样品及时用

深色袋子封存。

2.2 检测方法及指标

堆浸氰化尾渣为危险废物, 但该金矿历史遗留堆浸氰化尾渣由于堆存时间较长, 其中的氰化物含量可能因自然降解有所降低。为确定其现状污染特征, 按照《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007) 进行检测, 检测指标选择 pH 值、铜、锌、铅、镉、铬、银、镍、钡、铍、砷、硒、汞、六价铬、氟化物、烷基汞、氰化物等。

结合堆浸氰化尾渣露天堆放的实际情况, 考虑污染物在雨雪降水条件下迁移的程度, 按照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010) 中的方法进行检测, 检测指标选择 pH 值、色度、悬浮物、磷酸盐、总汞、总砷、总银、总铅、总镉、总铬、总铜、总锌、总镍、总铍、六价铬、烷基汞、总放射性、硫化物、总氰化物等。

3 结果与讨论

3.1 浸出毒性(酸浸)检测结果

对 103 个堆浸氰化尾渣样品的酸浸检测结果进行统计分析, 结果表明铬、银、镍、钡、硒、六价铬、烷基汞的浓度均低于检出限(表 1)。其余各项指标检测结果见表 2。

表 1 样品浸出毒性(酸浸)检测结果低于检出限的指标

项目	铬/ mg·L ⁻¹	银/ mg·L ⁻¹	镍/ mg·L ⁻¹	钡/ mg·L ⁻¹	硒/ mg·L ⁻¹	六价铬/ mg·L ⁻¹	烷基汞/ng·L ⁻¹
检出限	0.02	0.01	0.02	0.06	0.000 1	0.004	10(甲基汞) 20(乙基汞)

表 2 样品浸出毒性(酸浸)检测结果统计表

项目	铜/ mg·L ⁻¹	锌/ mg·L ⁻¹	铅/ mg·L ⁻¹	镉/ mg·L ⁻¹	铍/ mg·L ⁻¹	砷/ mg·L ⁻¹	汞/ mg·L ⁻¹	氟化物/ mg·L ⁻¹	氰化物/ mg·L ⁻¹
检出率/%	5.83	3.88	2.91	32.04	26.21	100.00	25.24	100.00	95.15
最大值	0.04	1.26	2.50	0.19	0.000 5	3.39	0.001 38	1.90	0.119
最小值	0.01	0.03	0.06	0.01	0.000 1	0.005 8	0.000 02	0.15	0.002
浓度限值	100	100	5	1	0.02	5	0.1	100	5

由表 1 和表 2 可知, 浸出毒性所检测的 16 项无机元素及化合物指标中, 8 项检测指标低于检出限, 剩余检出的 8 项指标均小于国家标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007) 规定的浸出毒性鉴别标准浓度限值。因此, 可以判断本文研究的堆浸氰化尾渣不具有危险废物所有的浸出毒性。

根据样品检测分析结果, 对于特别关注的污染物砷和氰化物, 其中砷浸出浓度的 95% 置信区间为 [0.222, 0.434] mg/L, 氰化物(以 CN⁻ 计)浓度的 95% 置信区间为 [0.008, 0.016] mg/L, 也远低于它们的浓度限值。

堆浸氰化尾渣样品的浸出毒性(酸浸)检测结果较低的原因可能在于以下两个方面: 一是原金矿

石所含的其他可浸出的无机元素和化合物组分少,即堆浸氰化尾渣可浸出的污染物指标较少;二是堆浸生产过程中使用的氰化物具有见光分解的特性,在长期堆置和干旱暴晒条件下,该污染物大部分已经分解。

3.2 浸出毒性(水浸)检测结果

根据堆浸氰化尾渣水浸检测数据(表3),色度、

表3 浸出毒性(水浸)检测结果低于检出限的指标

项目	色度/倍	总银/ mg·L ⁻¹	总铅/ mg·L ⁻¹	总铬/ mg·L ⁻¹	六价铬/ mg·L ⁻¹	硫化物/ mg·L ⁻¹	烷基汞/ng·L ⁻¹	
检出限	2	0.02	0.07	0.03	0.004	0.005	10(甲基汞)	20(乙基汞)

表4 浸出毒性(水浸)检测结果统计表

项目	pH	悬浮物/ mg·L ⁻¹	磷酸盐/ mg·L ⁻¹	总汞/ mg·L ⁻¹	总砷/ mg·L ⁻¹	总镉/ mg·L ⁻¹	总铜/ mg·L ⁻¹	总锌/ mg·L ⁻¹	总镍/ mg·L ⁻¹	总铍/ mg·L ⁻¹	总α放射性/ Bq·L ⁻¹	总β放射性/ Bq·L ⁻¹	总氰化物/ mg·L ⁻¹
限值	6~9	100	0.5	0.05	0.5	0.1	0.5	2	1	0.005	1	10	0.5
检出率/%	—	100	99.03	15.53	100	61.17	8.74	1.94	25.24	86.41	79.61	84.47	72.82
超标率/%	61.17	89.32	33.01	0	32.04	0.97	0	0	0	0	0	0	0.97
最大值	12.15	535.00	2.00	0.001 2	15.20	0.13	0.035	0.319	0.017	0.000 38	0.267	0.269	0.502
最小值	7.28	74.00	0.01	0.000 04	0.009 4	0.005	0.007	0.286	0.007	0.000 02	0.04	0.016	0.001

根据浸出毒性(水浸)检测结果,在选测的20项指标中,低于检出限的有7项,超过限值的有6项,超标率最大的指标为pH值、悬浮物、磷酸盐和总砷,总镉和总氰化物轻微超标,并且总砷和总氰化物这两种特征污染物超标符合实际预期。

3.3 讨论

1)根据浸出毒性(酸浸)检测结果,堆浸氰化尾渣样品中的氰化物依然具有较高的检出率,堆浸氰化尾渣虽然属于《国家危险废物名录(2021年版)》规定的危险废物,但所有检测指标均小于国家标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)规定浸出毒性鉴别标准浓度限值。由于长期的自然降解等因素,其中的氰化物污染浓度存在降低的可能性。

2)根据酸性浸出检测结果,砷含量在0.005 8~3.39 mg/L,均值为0.328 mg/L,最高超标1.83倍,95%的置信区间为[0.222,0.434] mg/L,而标准要求1.2 mg/L以下,所以整体超标不严重,满足《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943—2018)第7.4条“进入堆浸场进行原位关闭作业的金矿石氰化尾渣、金精矿氰化尾渣需满足6.2条的技术要求”,即氰渣或氰化尾矿浆中总铜、总铅、总锌、总

总银、总铅、总铬、六价铬、硫化物和烷基汞均低于检出限。pH值、悬浮物、磷酸盐、总砷、总镉、总氰化物指标超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的最高允许排放浓度(第二类污染物最高允许排放浓度一级标准),样品总超标率达到98.06%,检测数据见表4。

砷、总汞、总镉、总铬、铬(六价)低于《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598—2019)入场填埋污染控制限值要求,且根据《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)制备的浸出液中氰化物(CN⁻计)按照《水质 氰化物的测定容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)总氰化物测定方法测得的值不大于5 mg/L的要求。

3)根据浸出毒性水浸检测结果,堆浸氰化尾渣样品的pH值、悬浮物、磷酸盐、总砷、总镉、总氰化物超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)最高允许排放浓度。总体判断本文研究的堆浸氰化尾渣在实验室条件下具有第Ⅱ类一般工业固废的特性,在自然状态下,废渣中的污染物将通过雨水淋溶扩散,存在一定的环境污染风险。

4 结论

堆浸氰化尾渣是《国家危险废物名录(2021年版)》中的危险废物,其浸出毒性实验结果表明,在酸浸条件下,作为本文实验样品的氰化尾渣不具备危险废物的浸出毒性特性,经过多年的自然分解,氰化物含量已经远低于5 mg/L。但是水浸结果表明,

(下转第87页)

[J]. 湖南工程学院学报(自然科学版), 2016, 26(3): 42-45.

[5] 于勇, 万海龙. 大型钢企智能天车系统的设计开发及

应用[J]. 中国冶金, 2017, 27(1): 69-72.

[6] 黄传朋. 基于三维激光扫描仪的三维地形获取及应用[D]. 天津理工大学, 2019.

An Unattended Material Handling System for Aluminum Hydroxide Bins

LIU Yong-yi, JI Peng, ZHANG Zheng-he, ZHANG Zhong-ping, AN Zhong-lin, JU Ke-ju, LI Zuo-xin

Abstract: To address issues that plague the overhead crane for aluminum hydroxide bins during the alumina production process, including difficulty in monitoring material levels and equipment status and properties, the inhospitable working environment of the loading site, extended and intense working hours of the crane operator, low operation efficiency and great electricity consumption, this article first analyzed the patterns of the operation process, then proposed an IOT-based unattended system, which integrated laser scanner for bin level sensing and overhead crane movement control techniques, to upgrade the system and realize unattended crane operation.

Key words: aluminum hydroxide; overhead crane; smart equipment; unattended; IOT; movement control

(上接第 74 页)

实验样品的氰化尾渣具有第Ⅱ类一般工业固废的特性,大部分样品呈一定强碱性,其中砷含量在自然雨淋的情况下容易发生浸出,可以通过雨水淋溶等方式进入环境,存在一定的环境污染风险,应采取相关防治措施。本文分析研究成果可为氰化尾渣产生企业和工程单位提供参考和借鉴。

[参考文献]

[1] 张元伟,徐建昌. 堆浸法提金氰化过程影响因素分析[J]. 华北国土资源, 2008(2): 55-58.

[2] 环境保护部关于发布《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[NB/OL]. [2018-03-05]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201803/t20180313_432317.htm.

[3] 刘志建,金哲男,王保仁,等. 黄金冶炼氰渣火法处理研究现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(1): 84-88.

[4] 李婷,尹艳芬,方夕辉,等. 从金氰化尾渣中回收铜、铅、锌、硫的工艺技术现状[J]. 现代矿业, 2011, 27(4): 28-29.

[5] 陈玉清,刘爱民. 氰化物中枢神经毒性与钙稳态失调的关系[J]. 劳动医学, 2001, 18(6): 357-358.

The Pollution Characteristics of the Legacy Residue from Cyanide Heap Leaching of a Gold Mine in the Arid Zone of Western China

HAO Jian-qing, HE Xin-chun, WEN Xing, ZHAO Qing-yuan

Abstract: With the cyanidation heap leaching residue in a gold mine in the arid zone in Western China as the object of study, acidic & water leaching toxicity tests were conducted to study the pollution characteristics. The test results indicates that while the legacy residue is hazardous, the leaching toxicity (acidity) does not reach the leaching toxicity standard for hazardous waste. The reason is that after years of natural degradation, the cyanide content has decreased. The water leaching test results show that the residue is typical of China's Class II general industrial solid waste.

Key words: cyanidation heap leaching residue; pollution characteristic; gold mine; acidic leaching; water leaching; hazardous waste