

综合利用与环保

黄金氰渣尾矿浆脱氰技术综述

韩雯雯¹, 赵荣欣², 杨洪英¹, 佟琳琳¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 山东黄金矿业(莱州)有限公司焦家金矿, 山东 莱州 261441)

[摘要] 目前,氰化法仍是世界黄金冶炼中的主流提金方法,含金物料氰化浸出后产生的氰化尾矿浆经固液分离后形成黄金氰渣,其具有高毒性和高危害性,严重危害环境安全和人体健康,制约着黄金冶金行业的健康发展。因此,如何绿色环保综合利用和处置黄金氰渣尾矿浆,是黄金冶炼行业的研究重点及热点。本文对国内外黄金氰渣尾矿浆的脱氰技术进行综述,对各脱氰方法的优缺点进行详细分析,并对不同技术在工业上的实际应用进行介绍,对黄金行业综合脱氰处理实例进行总结,并对黄金氰渣尾矿浆脱氰技术的发展趋势进行讨论和展望。

[关键词] 氰化浸出; 黄金氰渣; 含氰尾矿浆; 脱氰技术; 黄金冶炼; 综合利用

[中图分类号] TF831; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)03-0041-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.007

氰化法作为目前最高效的提金方法,广泛应用于各黄金企业,在世界黄金生产技术中占主导地位。含金物料氰化浸出后产生的氰化尾矿浆经固液分离后形成黄金氰渣,包括金矿石氰化尾渣、金精矿氰化尾渣以及堆浸氰化尾渣^[1]。作为黄金生产大国,我国黄金行业年排放黄金氰渣可达上千万吨。黄金氰渣中含有大量有毒氰化物,在堆存时氰化物容易浸入到地下水和土壤中,或形成气体逸出至大气中,产生环境污染甚至危害人体健康。黄金氰渣在最终堆存或利用之前必须保证其中氰化物含量低于危害限值。因此,对黄金氰渣尾矿浆进行高效环保低成本的脱氰处理成为各黄金企业共同的难题。

1 氰化尾矿浆处理流程、排放标准和脱氰意义

在黄金企业实际生产过程中,经过氰化提金工艺后得到的直接产品为氰化尾矿浆。对氰化尾矿浆进行压滤后得到的滤渣即为黄金氰渣。后续可针对性质不同以及氰含量不同的氰化尾矿浆采取不同的脱氰处理工艺,图1为常见的氰化尾矿浆脱氰处理流程。

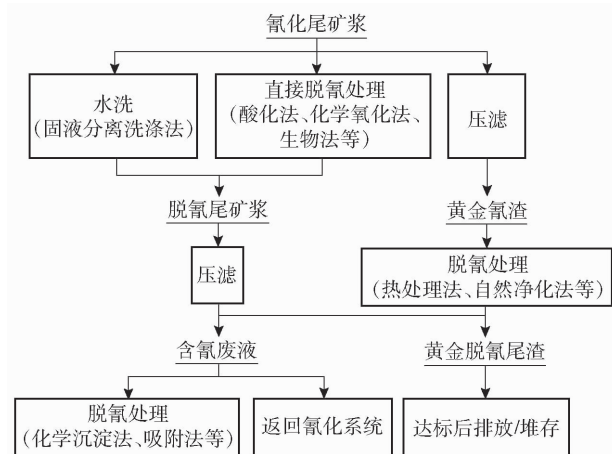


图1 氰化尾矿浆脱氰处理流程

Fig.1 Cyanide removal process of cyanide residue slurry

[收稿日期] 2022-11-28 [修订日期] 2023-01-05

[录用日期] 2023-01-06 [出版日期] 2023-06-28

[作者简介] 韩雯雯(1997—),女,辽宁大连人,博士研究生,研究方向为重、贵金属冶金资源化利用及无害化处理,主要包括黄金氰渣的脱氰处理、无害化处置等。

[通信作者] 杨洪英(1960—),女,河北邢台人,教授,博士生导师,主要研究方向为重、贵金属冶金及材料研究。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1902002);国家自然科学基金(52274348)。

[引用格式] 韩雯雯,赵荣欣,杨洪英,等.黄金氰渣尾矿浆脱氰技术综述[J].中国有色冶金,2023,52(3):41-49.

世界各国均对废水、废气及固体废物中的氰化物含量有严格的排放标准^[2]。《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(下称“氰渣规范”)(HJ 943—2018)中对黄金氰渣中某些重金属及总氰化物含量均有限制要求,并指明黄金氰渣依据《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(下称“毒性浸出方法”)(HJ/T 299—2007)制备的毒性浸出液中氰化物(以 CN⁻计)按照 HJ 484—2009 总氰化物测定方法测得的值不超

过 5 mg/L 时,可进入尾矿库处置或进行井下充填^[3,4]。表 1 列出了某些黄金企业产出的黄金氰渣毒性浸出结果和氰渣规范排放要求,数据表明,黄金氰渣中的主要污染物为总氰化物,且远高于排放要求,因此必须对黄金行业产生的氰渣进行脱氰处理。氰渣中的总氰化物大多包含高浓度稳定难处理的金属配合氰化物,如铁氰化物等,这也给黄金氰渣的脱氰处理造成困难。

表 1 黄金氰渣毒性浸出试验结果

Table 1 Results of toxic leaching of gold cyanide residue

mg/L

来源	TCN	Cu	Zn	Pb	As	总 Cr	Cr ⁶⁺	Hg	Cd
某黄金企业	96.3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
参考文献[5]	31.6	17.8	<0.04	<0.12	2.12	<0.08	<0.004	<0.08	<0.04
“氰渣规范”	5	75	75	5	2.5	12	2.50	0.25	0.50

由于金矿石种类不同,黄金氰渣含有的元素种类也存在差异,但大多数黄金氰渣中均含有铜、铅、锌等有色金属元素,同时还含有在氰化过程中未被完全浸出的金、银等贵金属。这些有色金属的存在使得黄金氰渣具有一定的回收价值,近年来对于氰渣中有价元素的综合回收也有广泛研究。研究表明,氰化物的存在对有色金属的浮选回收等过程有很大影响,且多为抑制作用^[6]。因此在对氰渣进行综合回收之前,有必要对其进行脱氰处理,以提高金属回收率,获得更大的经济效益。

2 黄金氰渣尾矿浆脱氰技术

黄金氰渣来源于氰化提金产生的氰化尾矿浆,因此本文对黄金氰渣尾矿浆的脱氰技术进行介绍。黄金氰渣尾矿浆中的氰化物主要有氰根回收、氰根销毁和氰根转移三大转化途径^[7]。其中,氰根回收主要以酸化回收法为主;氰根销毁通常利用化学反应处理氰化物,包括化学氧化法、生物法、高温处理等方法,使用较为广泛;氰根转移则多是将渣相中的氰化物通过洗脱等方法转移至液相,或是经过化学沉淀后通过固液分离进行脱除。实际生产中,根据氰化尾矿浆特性及氰化物的含量可选择不同的方法以达到高效破氰的目的。

2.1 酸化回收法

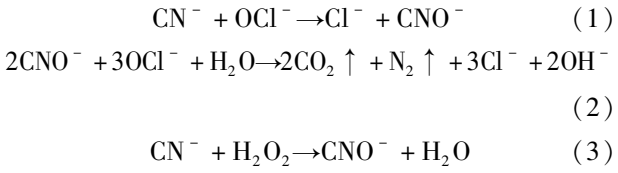
酸化回收法多用来处理含高浓度氰化物的氰化尾矿浆。酸化回收法的基本原理是氰化物与无

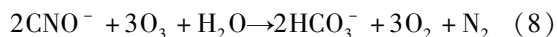
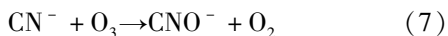
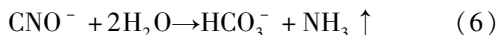
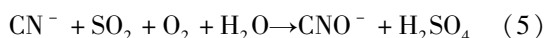
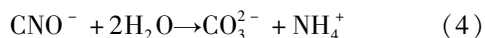
机酸混合生成氢氰酸,在酸性条件下形成 HCN 分子而挥发,并用氢氧化钠溶液进行中和吸收的反应,在进行酸化回收氰化物的同时,铜、锌等重金属也通过沉淀的形式得以脱除^[8]。实际生产中,酸化法对含氰废水也有较好的处理效果。新疆金铬氰化厂产生的含氰废水,经过酸化处理后的贫液可 100% 返回流程使用,贫液中 99% 以上的氰化钠可以回收再利用^[9]。

酸化回收法药剂来源广泛,处理方式简单,成本较低,但在脱除过程中容易产生氢氰酸,因吸收不完全而有部分残余排放到大气中的情况,危害环境安全并对人体健康产生危害。使用该方法一次处理后废渣或废水中的剩余氰化物含量大多达不到排放标准,需要与其他脱氰方法相结合进行二次处理。

2.2 化学氧化法

化学氧化法是指利用化学药剂引起的氧化反应将氰化物转化为无毒的氰酸盐或其他氮氮物质,属于氰根销毁途径的主要方式。传统的化学氧化法主要包括碱性氯化法(式(1)~(2))、过氧化氢氧化法(式(3)~(4))以及二氧化硫-空气氧化法(式(5)~(6)),近年来,臭氧氧化法(式(7)~(8))也开始应用于实际工业生产中。





碱性氯化法作为目前最成熟的脱氰方法之一,该技术在工业上已有广泛的成功应用。ZHANG 等^[10]将氰化物含量 250 ~ 300 mg/L 的氰渣在初始 pH 值 9.0、次氯酸钙加入量 8.50 kg/t (尾矿)、300 r/min 搅拌强度的条件下反应 25 min,最终脱氰尾渣含氰量达到 1 mg/L 以下,满足排放标准。由于氯化物多具有腐蚀性,对环境不友好,近年来该方法不再广泛应用于实际生产而被其他脱氰方法所取代。基于此,有研究提出一种利用次氯酸根和玉米芯生物炭协同脱除氰化物的方法,一定程度上降低了氯系药剂的消耗^[11]。

过氧化氢具有强氧化性,可氧化氰渣中的氰化物,其氧化速率取决于添加的过氧化氢浓度、待处理的氰根浓度以及反应体系的碱度^[12]。过氧化氢氧化法通常需要使用催化剂(如 Cu^{2+} 等),并于碱性、常温的条件下进行反应。该方法的一大优点是可以将金属配合氰化物氧化分解,分解后金属离子可以和氢氧根结合成为氢氧化物沉淀析出。针对主要金属矿物为黄铁矿的黄金氰渣的脱氰处理研究,TU 等^[13]在碱性条件下采用 H_2O_2 氧化去除吸附在黄铁矿上的氰化物。研究表明,反应体系 pH 值对该方法的影响较大。在矿浆 pH 值为 5 ~ 12 的条件下,氰化物去除率与 pH 值呈正相关,当 pH 值超过 12 时,氰化物去除率不再增加。因此,使用该方法时应严格控制体系 pH 值,以达到高效脱氰的目的。

二氧化硫-空气氧化法是 20 世纪 80 年代由加拿大 INCO 公司发明的一种脱氰方法,又称因科法,后续被广泛应用于世界各大黄金企业,也是目前使用最广泛的氰化物处理方法之一。实际生产中可使用焦亚硫酸盐或亚硫酸氢盐来代替 SO_2 ,将反应体系 pH 值调节至 8 ~ 10,在二价铜离子的催化作用下,同时处理简单氰化物和金属配合氰化物,达到较高的脱氰效率。在大多数因科法无害化处理氰化尾矿浆试验研究中,总氰化物的脱除率通常可达 90% 以上^[14]。HEWITT 等^[15]研究结果表明,处理含氰溶液所需的药剂添加量低于处理含氰矿浆的用量,在实际生产处理氰化尾矿浆的过程中,可应用轴流泵

式氧化反应器进行分步吸收氧化,有助于提高反应效率、增大处理规模、降低系统能耗。

臭氧氧化法的原理与过氧化氢氧化法的原理相似,2 种方法的产物均无二次污染,属于绿色环保脱氰方法。反应时加入 Cu^{2+} 作催化剂,可加快反应速度,促进氰化物分解^[16]。刘晓红等^[17]使用臭氧处理氰化尾矿浆,研究发现处理 100 ~ 300 g 氰化尾矿浆约需要 300 g 臭氧,而产生 100 g 臭氧需要耗电约 1 kW,表明该方法消耗大量电能,在缺电地方难以采用。为了提高臭氧氧化法的效率,近年来出现了使用活性炭、光照等方式催化臭氧氧化氰化物的研究^[18],但这些协同处置方法都在一定程度上增加了脱氰成本,且臭氧发生器设备复杂、能耗高,不适用于大型企业的脱氰过程。

2.3 高级氧化法

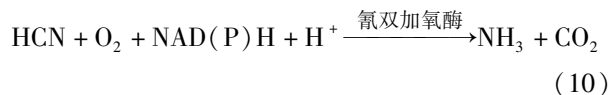
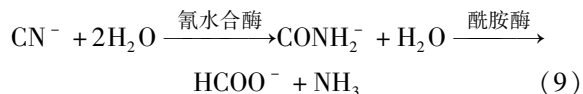
高级氧化法是一种新型深度氧化技术,以反应过程中是否产生强氧化性自由基(如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和硫酸根自由基 $\cdot\text{SO}_4^-$) 为标志,通常使用过氧化氢、臭氧或过硫酸盐进行氧化反应。这些氧化药剂在高温、光照、过渡金属催化等条件下可以被活化,产生氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基,进而提高氰化物的脱除效率^[19]。近年来,过硫酸盐被广泛应用于高级氧化技术的研究中。孙贤波等^[20]采用过硫酸盐热活化和紫外活化处理铁氰化物,结果表明紫外活化效果优于热活化。MOUSSAVI 等^[21]比较了 2 种不同光照下过硫酸盐高级氧化技术脱氰处理的效果,表明紫外光能有效缩短脱氰处理时间。

除了过硫酸盐,一些具有强氧化性的高价化合物也可能产生氧化性自由基,如高锰酸钾及高铁酸盐,均被应用于氰化物脱除的研究中并取得较好的脱除效果^[22-24]。目前,寻找能够高效脱除总氰化物的氧化药剂也是研发脱氰处理技术的一个重要部分。

2.4 生物法

现阶段,生物浸出及氧化处理法逐渐应用于工业生产中,针对微生物脱除氰化物的方法也有较多研究。微生物在生长代谢的过程中需要摄取碳、氮等元素,而氰化物正好为其提供了碳源和氮源。张利华等^[25]利用活性污泥处理氰化物并对微生物降解氰化物机制进行了研究。大多数研究表明,微生物降解氰化物的主要途径是水解作用和氧化作用,反应机理见式(9) ~ (10)^[26]。针对生物法脱氰的研究主要集中于对破氰微生物的寻找,目前发现有

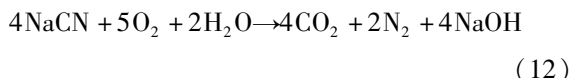
较好破氰效果的微生物主要有芽孢杆菌、产碱杆菌等^[27-28]。武永明^[29]以黄金氰渣为菌种来源,从中分离纯化出一株可降氰的解硫胺素芽孢杆菌菌株,并在最佳试验条件下通过生物作用将黄金氰渣中的总氰化物浓度从 37.84 mg/kg 降低到 4.95 mg/kg。



利用微生物破氰不会产生二次污染,但微生物对氰化物的耐受性有限,该方法操作时间较长,其温度、pH 值、培养基组成等必须进行严格控制,并且涉及生物反应器等复杂设备,目前在工业上的应用还不是很广泛。同时,如何提高微生物的适应性和对氰化物的去除率等问题仍需要进一步研究。

2.5 热处理法

黄金企业生产过程中,可对氰化提金产生的氰化尾矿浆直接进行湿法脱氰处理,也可对氰化尾矿浆压滤后得到的黄金氰渣进行火法热处理。经过焙烧预处理-氰化提金-压滤后产生的焙烧黄金氰渣中含有大量被包裹的金,采用普通的浮选法难以对金进行回收。在对氰渣进行火法综合回收的研究中发现,黄金氰渣在高温焙烧处理的过程中可同时脱除氰化物,且脱除率接近 100%^[30],反应原理见式(11)~(12)。DONG 等^[31]研究发现,在空气或氧气条件下,利用氧化铁在 350 ℃ 高温下催化热解除氰,30 min 内氰化物脱除率可达 100%。郭雪婷等^[32]采用低温联合中温加热对黄金氰渣进行脱氰处理,处理后尾渣满足“氰渣规范”要求,得到的最佳试验条件为先在 80 ℃ 条件下加热 5 h,然后在 400 ℃ 条件下加热 1 h。



氰化后产生的新鲜氰化尾矿浆压滤脱水处理后产生的含高浓度氰化物的黄金氰渣,在超过 400 ℃ 高温焚烧的情况下几乎可以实现氰化物的完全脱除。但这一方法的缺点也非常明显,高温热处理需要消耗极大能量,增加脱氰成本;同时,焚烧处理过程中烟气排放会对环境造成不良影响,虽然氰渣的污染性有所降低,但也造成了环境的二次污染。

2.6 自然净化法

试验研究表明,氰渣中氰化物质量分数随自然降解时间增加而降低,表明氰化物在自然条件下可通过稀释、氧化、挥发、生物分解及光化学降解等作用被处理,这种方法即为自然净化法^[33]。实际生产过程中,通常将氰化尾矿浆压滤后产生的黄金氰渣进行堆存,在堆存的过程中通过自然净化的方式脱除氰化物,该方法虽然不需要复杂操作且没有运行成本,但直接应用于生产受到许多因素的限制,如处理时间长,重金属配合物难以去除等,在短时间内通常达不到排放标准。若高浓度氰化物在自然降解过程中被挥发于开放体系下,对环境及生命安全都有较大危害。该方法适用于偏远山区,可作为最后一道工序处理经酸化法或其他氧化法处理后的脱氰尾渣,以降低处理成本。

2.7 化学沉淀法

化学沉淀法利用沉淀剂和氰化物(包括游离氰化物及某些金属配合氰化物)结合成为沉淀物后进行固液分离,达到氰化物从矿浆或溶液中脱除的目的。常见的沉淀剂有硫酸铜、硫酸锌、硫酸亚铁等,其中硫酸亚铁是目前使用最广泛的沉淀剂^[34]。在某金矿氰化尾矿浆无害化处置试验研究中,吴为荣等^[5]使用 20 g/L 七水硫酸亚铁处理氰渣,但处理后氰渣毒性浸出液中总氰化物浓度最低为 12.2 mg/L,无法达到“氰渣规范”的要求,表明一次沉淀法处理黄金氰渣效果不佳。化学沉淀法虽然具有经济效益显著的特点,但是处理效果较差,该方法多作为辅助脱氰方法,与其他化学氧化法联合使用,实现氰化物的深度脱除。

2.8 固液分离洗涤法

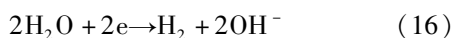
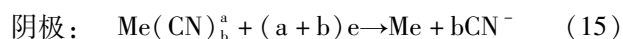
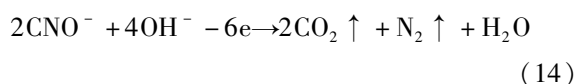
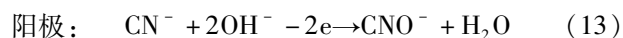
氰化提金后产生的氰化尾矿浆中氰化物浓度较高,直接使用化学氧化法脱氰必然产生药剂的大量消耗,为避免药剂消耗而产生较高的处理成本,近年来不少黄金企业采用固液分离洗涤法处理氰化尾矿浆。通过对氰化尾矿浆的多次水洗处理,将渣相中的氰化物尽可能地转移至液相中,以达到氰渣中氰化物高效脱除的目的。为降低生产成本,固液分离洗涤法中所用水洗液可以是黄金生产其他工段产生的低氰废水。固液分离洗涤后产生的含氰溶液通常含有高浓度的氰化物,可直接返回氰化系统进行回收利用,而无需进行二次脱氰处理。

2.9 其他方法

针对黄金氰渣尾矿浆的脱氰处理,除以上几种常见的方法,目前还出现了一些新型脱氰方法,有望后续应用于实际生产。

2.9.1 电解法

研究表明,利用电解技术可将氰化物在阳极转化为无毒物质,同时在阴极回收有价金属^[35],阴极及阳极所发生的反应见式(13)~(16)。电解法还可以和过氧化氢氧化法相结合,利用电解产生 Fe^{2+} 和 H_2O_2 ,即电芬顿法,用于氰化物的脱除^[36]。董萍等^[37]利用矿浆电解技术处理氰化尾矿浆,脱氰率达到 94%,可以同时去除氰化尾矿浆中的 Cu、Fe 及 Zn 离子,实现了快速、高效无害化处理黄金氰化尾矿浆的目标。电解法设备简单,不产生二次污染,但脱氰结果不容易达标,可能需要二次脱氰。

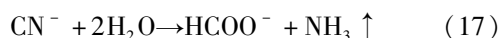


2.9.2 光催化法

利用紫外光的催化作用分解氰化物的方法称为光催化法。该方法可以有效降解金属配合氰化物,包括具有强稳定性的铁氰化物,反应原理为先将其转变为游离氰化物,进而在 TiO_2 等催化剂和臭氧或过氧化氢等氧化剂的作用下转变为 CO_2 和 NO_3^- ^[38]。近年来,为提高氰化物光解的脱除率,研究主要集中于对高效催化剂的探寻与合成^[39-40]。但由于该技术的现场规模实施受到限制,此技术目前仅在实验室中进行了研究。

2.9.3 加压水解法

加压水解法是指将氰化物水溶液或矿浆置于密闭容器内,在较高的压力和温度条件下,氰化物分解成为甲酸盐、氨等无毒或微毒的化合物^[41]。加压水解法的基本反应方程式见式(17)。兰馨辉等^[42]针对贵州某企业黄金氰渣的特点,在压力 1.0 MPa、初始温度 170 ℃、反应时间 2.0 h 的条件下,实现了总氰化物 99.9% 的去除。研究表明,加压水解法处理氰化物过程中,水解温度影响最显著,反应时间次之,pH 值及初始浓度的影响都较小^[43]。



3 黄金氰渣尾矿浆工业脱氰处理工艺

3.1 联合处理工艺

在实际生产过程中,对于氰化后产生的新鲜高浓度黄金氰渣尾矿浆,经过一次脱氰处理或单独使用一种脱氰方法往往达不到排放标准,因此各黄金企业也在努力研发多种方法联合梯度脱氰的综合处理技术。有研究者采用 3R-O 法、Colt's 法和臭氧氧化法组合工艺回收处理氰化尾矿浆中的氰化物和 SCN^- ,在最佳条件下总氰化合物去除率达 99.82%,其中 3R-O 法在酸化法的基础上通过曝气吹脱促进氰化物的回收利用,Colt's 法使用专用药剂(Xe)将 SCN^- 转化为氰化物,进而在酸性条件下回收氰化物^[44];长春黄金研究院利用氧化药剂 OOT 和絮凝剂 PAM(聚丙烯酰胺),将化学氧化法和沉淀法联合使用,形成氰渣调浆 + OOT 法 + PAM 法联合工艺处理氰渣,处理后滤渣中的总氰化合物达到国家排放标准要求^[45]。

某黄金企业采用酸化 + 化学氧化法 + 新药剂联合梯度脱氰工艺处理黄金氰渣,并在梯度脱氰的同时实现有价元素的综合回收。该企业氰化提金后产生的新鲜氰化尾矿浆中总氰含量约为 7 000 mg/L,经过酸化脱氰处理后得到一段脱氰尾渣(含氰量约 2 000 mg/L),继续使用传统化学氧化法处理氰化尾矿浆,在脱氰处理的同时进行氰渣中有价元素(Cu、Pb、Zn)的浮选回收,经过此段工序得到含氰量约为 100 mg/L 的二段脱氰尾渣,最后使用企业自主研发的新型氧化药剂进行深度脱氰处理,得到含氰量低于 5 mg/L 的脱氰尾渣,后续脱硫用于造瓦,实现了氰渣的无害化处置和全组分利用。针对不同性质的黄金氰渣尾矿浆,制订出最适宜的脱氰工艺,并达到高效、节能、环保和经济可运行的最终目标,是目前企业研究的重点内容,也是未来努力的方向。

3.2 压榨-洗涤处理工艺

基于固液分离洗涤脱氰处理方法,我国赤峰柴胡栏子黄金矿业对全泥氰化工艺产生的氰化尾矿浆采用压榨-洗涤一体化工艺处理,且洗涤液净化后循环利用。在压榨-洗涤工艺的基础上,有黄金企业开发了压榨-洗涤-负压净化回收脱氰工艺流程,氰化尾矿浆经过洗涤后,在酸性条件下采用负压吹脱工艺对含氰废水中的氰化物进行净化,将产生的

有价值物质回收,并使用来自负压净化回收工段的净化液用作处理氰化尾矿浆的洗涤液,使处理氰化贫液的净化液也得到循环利用,降低了整个黄金生产工艺流程的成本。这些清洁环保的综合处理新方法在之后的实际生产中将会有更广泛的应用。

该工艺适宜处理经全泥氰化工艺产生的黄金氰渣,这类氰渣中所含的金属矿物主要为氧化物矿物,其矿物表面对氰化物的吸附性不强,因此氰化尾矿浆中的氰化物多存在于液相中,通过压滤-洗涤即可从渣相中脱除。不同于氧化物矿物,金属硫化物

矿物表面对氰化物的吸附性很强,因此含有大量这类矿物的黄金氰渣难以通过水洗的方法脱除氰化物。在今后的研究中,期望开发出能够最大程度将渣相中的氰化物转移至液相的脱氰新方法(如高碱溶解、超声振荡洗脱等),以降低处理黄金氰渣尾矿浆的难度。

4 国内外工业脱氰处理技术总结

国内外工业应用的脱氰处理技术的特点及近年来的研究实例在表 2 中进行了归纳总结。

表 2 国内外常用的脱氰处理技术及其特点
 Table 2 The characteristics of cyanide removal technologies around the world

处理方法	适合处理物料	优点	缺点	研究文献	
传统方法	酸化回收法	含高浓度氰化物的氰化尾矿浆或含氰废水	药剂广泛,操作简单	脱除不完全,容易产生 HCN 气体泄漏	[8 - 9]
	碱性氯化法	含中低浓度氰化物的氰化尾矿浆或含氰废水	操作简单,成本低	对金属络合氰化物的脱除效果不佳,氯系物质容易腐蚀设备	[10 - 11]
	过氧化氢氧化法	含中低浓度氰化物的含氰废水	绿色环保,无二次污染	药剂消耗量大,成本较高	[12 - 13]
	因科法	含中低浓度氰化物的氰化尾矿浆或含氰废水	药剂来源广泛,成本低,可处理铁氰化物	渣量大,生成硫化物影响后续有价资源回收	[2] [15]
	臭氧氧化法	含中低浓度氰化物的氰化尾矿浆或含氰废水	产物绿色安全	臭氧发生器价格昂贵,设备复杂	[17]
	自然净化法	含高浓度氰化物的黄金氰渣	操作简单,成本低	处理时间长,氰化物脱除不完全,对于低浓度氰化物脱除效果不明显	[33]
新方法	生物法	含低浓度氰化物的氰化尾矿浆或含氰废水	绿色环保	处理时间长,微生物培养过程复杂,成本较高	[29]
	高温处理法	含高浓度氰化物的黄金氰渣	氰化物脱除完全	能耗大,焚烧产生烟气造成环境的二次污染	[31, 32]
	电解法	含中低浓度氰化物的含氰废水	可同时回收废水中的氰化物和重金属	设备复杂,成本高,适用范围有局限性	[37]
	化学沉淀法	含高浓度金属配合氰化物的含氰废水	配合氰脱除效果较好	不适于处理黄金氰渣,易增加废水中重金属污染物的浓度	[5]
工业方法	固液分离洗涤法	含高浓度氰化物的新鲜氰化尾矿浆	水洗循环利用可降低成本	洗脱水含氰量较高,需要进行二次处理	[44 - 45]
	综合处理法	含不同浓度氰化物的氰化尾矿浆及含氰废水	适用于实际生产过程	多种脱氰方法综合处理氰化物,流程复杂	

5 结论

自氰化提金工艺广泛应用于黄金生产以来,由于氰化物自身毒性所带来的环境问题日益严峻,已有大量的研究者投入到氰化物的脱毒研究中。黄金氰渣尾矿浆的绿色环保综合利用和脱氰处置一直以来都是黄金冶炼行业的研究重点及热点,在未来也

将会持续下去。

1)酸化回收法、自然净化法、化学沉淀法等方法脱氰处理成本不高,但对黄金氰渣尾矿浆中的氰化物脱除不彻底。可以考虑在脱氰过程中通过添加外场(如温度场、电场、催化剂、光照、超声等)以辅助强化反应过程。在实际生产中,根据各方法适宜处理的氰化物浓度范围,形成联合处理工艺,将处于

不同阶段、含氰量不同的黄金氰渣尾矿浆进行梯度脱氰处理,以达到国家环保要求。

2) 化学氧化法目前在黄金氰渣尾矿浆的实际脱氰处理过程中应用广泛。但尾矿浆中的总氰化物种类繁多,几种传统的氧化药剂对总氰化物的处理不够全面,如碱性氯化法不能处理稳定性强的铁氰化物,过氧化氢氧化法处理金属配合氰化物时药剂消耗量明显增加。因此在后续研究中应继续探寻新的脱氰药剂,如具有强氧化性的高价化合物高锰酸钾、二氧化锰、高铁酸盐及过硫酸盐等。

3) 许多黄金企业采用固液分离洗涤法处理黄金氰渣尾矿浆,在近年来形成了较为成熟的压滤-洗涤工艺。该方法可以实现洗涤水的循环利用,有利于降低脱氰处理的成本,在未来的实际生产中的应用也会更加广泛。但以金属硫化矿物为主的黄金氰渣中的氰化物较难通过一般水洗的方法脱除,可对这类氰渣进行高碱溶解、超声振荡洗脱等处理,开发能够最大程度将渣相中的氰化物转移至液相的脱氰新方法,以降低处理黄金氰渣的难度。

4) 为实现氰化物处理的高效、节能、环保和经济可运行的最终目标,未来在黄金氰渣脱氰新工艺的研发中应充分考虑产生黄金氰渣的工艺流程、黄金氰渣中氰化物的含量、黄金氰化尾矿浆的性质以及黄金企业的实际生产情况。探索处于理论、试验研究阶段的技术工艺工业化应用的可行性和条件,是未来氰渣脱氰处理工艺研究的一个重要内容。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 黄金行业氰渣污染控制技术规范: HJ943—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical specification for pollution control of cyanide leaching residue in gold industry: HJ 943—2018 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [2] HEWITT D, BREUER P, JEFFERY C. Cyanide detoxification of gold cyanidation tails and process streams [J]. Institution of Mining and Metallurgy. Transactions. Section C: Mineral processing and extractive metallurgy, 2012, 121(4): 228—236.
- [3] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Solid waste-extraction procedure for leaching toxicity-sulphuric acid & nitric acid method: HJ/T 299—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [4] 中华人民共和国环境保护部. 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法 HJ484—2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality-determination of cyanide-volumetric and spectrophotometry method: HJ484—2009 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [5] 吴为荣, 刘立新, 陈发上, 等. 某金矿氰化尾矿浆无害化处置试验研究 [J]. 广东化工, 2020, 47(12): 64—66.
WU Weirong, LIU Lixin, CHEN Fashang, et al. Experimental research on the detoxification treatment of cyanide tailing pulp from a gold mine [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(12): 64—66.
- [6] GUO B, PENG Y, ESPINOSA-GOMEZ R. Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation [J]. Minerals Engineering, 2014, 66—68: 25—32.
- [7] 晏春华. 含氰废水处理技术进展 [J]. 化工与医药工程, 2021, 42(4): 66—71.
YAN Chunhua. Progress of cyanide-containing wastewater treatment technology [J]. Chemical and Pharmaceutical Engineering, 2021, 42(4): 66—71.
- [8] 王辉, 王磊. 氰化尾渣无害化处理的研究 [J]. 中外能源, 2021, 26(12): 76—81.
WANG Hui, WANG Lei. Study on harmless treatment of cyanide tailings [J]. Sino-Global Energy, 2021, 26(12): 76—81.
- [9] 盛惠敏. 酸化法处理含氰废水 [J]. 新疆有色金属, 2010, 33(S2): 108—110.
SHENG Huimin. Treatment of cyanide-containing wastewater by acidification [J]. Xinjiang Nonferrous Metal, 2010, 33(S2): 108—110.
- [10] ZHANG T Z, ZHAO C M, CHEN X. The detoxification of tailings slurry containing cyanide of gold mine [C]. Proceedings of 2011 World Congress on Engineering and Technology, 2011: 749—752.
- [11] XIONG Q, JIANG S, FANG R, et al. An environmental-friendly approach to remove cyanide in gold smelting pulp by chlorination aided and corncob biochar: performance and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124465.
- [12] KITIS M, AKCIL A, KARAKAYA E, et al. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores [J]. Minerals Engineering, 2004, 18(3): 353—362.
- [13] TU Y, HAN P, WEI L, et al. Removal of cyanide adsorbed on pyrite by H_2O_2 oxidation under alkaline conditions [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 78(4): 287—292.
- [14] 张曼曼, 冯占立, 王军强, 等. 黄金湿法冶炼含氰废水处理研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2009, 36(1): 2—9.
ZHANG Manman, FENG Zhanli, WANG Junqiang, et al. Research progress of cyanide-contained wastewater treatment in gold hydrometallurgy [J]. Chemical Industry and Engineering, 2019,

- 36(1): 2-9.
- [15] HEWITT D M, BREUER P L. INCO cyanide destruction insights from plant reviews and laboratory evaluations [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2020, 129(1): 104-113.
- [16] 王长友, 祁金兵, 张玲玲, 等. 臭氧氧化法处理金矿氰化废水的试验研究[J]. *辽宁化工*, 2004, 33(8): 446-447.
- WANG Changyou, QI JinBing, ZHANG Lingling, et al. Experiment study treatment of cyanide wastewater by ozone oxidation [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2004, 33(8): 446-447.
- [17] 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.
- LIU Xiaohong, CHEN Minyou, XU Kexian, et al. Research on the treatment of cyanide in ore tailing pulp with ozone oxidization [J]. *Gold*, 2005(6): 51-53.
- [18] SANCHEZ-CASTILLO M A, CARRILLO-PEDROZA F R, FRAGA-TOVAR F, et al. Ozonation of cyanide catalyzed by activated carbon [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2015, 37(3).
- [19] 王宏蕾. 过氧化氢与过硫酸盐协同氧化处理化工尾水的研究[D]. 合肥工业大学, 2018.
- WANG Honglei. Study on synergistic effect of hydrogen peroxide oxidation and persulfate oxidation for treatment of chemical wastewater[D]. Hefei University of Technology, 2018.
- [20] 孙贤波, 赵瑶瑶, 刘勇弟, 等. 过硫酸盐法处理铁氰废水的研究[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(4): 1463-1467.
- SUN Xianbo, ZHAO Yaoyao, LIU Yongdi, et al. A new approach to the treatment of ferricyanide wastewater with persulfate [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(4): 1463-1467.
- [21] MOUSSAVI G, POURAKBAR M, AGHAYANI E, et al. Comparing the efficacy of VUV and UVC/S2O82- advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294.
- [22] ORDIALES M, FERNANDEZ D, VERDEIA L F, et al. Potassium permanganate as an alternative for gold mining wastewater treatment[J]. *Journal of Metals*, 2015, 67(9): 1975-1985.
- [23] YNGARD R A, SHARMA V K, FILIP J, et al. Ferrate(VI) oxidation of weak-acid dissociable cyanides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 3005-3010.
- [24] LEE S, TIWARI D. Application of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides: a green treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(10): 1347-1352.
- [25] 张利华, 周珉, 瞿贤, 等. 活性污泥处理含氰废水毒性及降解机制研究[J]. *湿法冶金*, 2015, 34(2): 149-153.
- ZHANG Lihua, ZHOU Min, QU Xian, et al. Research on cyanide toxicity and its degradation mechanism by activated sludge [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2015, 34(2): 149-153.
- [26] GIJZEN H J, BERNAL E, FERRER H. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment[J]. *Water Research (Oxford)*, 2000, 34(9): 2447-2454.
- [27] 刘幽燕, 何玉财, 李青云, 等. 一株降氰细菌的筛选及其转化特性初步研究[J]. *微生物学通报*, 2005(2): 25-28.
- LIU Youyan, HE Yucai, LI Qingyun, et al. Studies on the screening of a cyanide-degradation strain and its cyanide-transformation characteristics [J]. *Microbiology China*, 2005(2): 25-28.
- [28] 冯佳. 焦化废水中氰化物降解功能菌的研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.
- FENG Jia. Study on functional bacteria as cyanide degradation in coking wastewater [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2020.
- [29] 武永明. 解硫胺素芽孢杆菌 JK-1 诱导矿化处理氰化尾渣的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- WU Yongming. Treatment of cyanide tailings by *Aneurinibacillus* sp JK-1 induced mineralization [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.
- [30] 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.
- LIU Zhijian, JIN Zhenan, WANG Baoren, et al. Research status and prospect of pyrometallurgical treatment of cyanide residue from gold smelting[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(1): 84-88.
- [31] DONG K W, XIE F, WANG W, et al. Efficient destruction of sodium cyanide by thermal decomposition with addition of ferric oxide[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(4): 1113-1126.
- [32] 郭雪婷, 刘强, 张宇. 氰化尾渣加热处理试验研究[J]. *现代矿业*, 2021, 37(3): 125-127.
- GUO Xueting, LIU Qiang, ZHANG Yu. Experimental study on heating treatment of cyanide tailings[J]. *Modern Mining*, 2021, 37(3): 125-127.
- [33] 王秀芹. 氰化物在不同环境中的自然降解规律研究[J]. *湖北第二师范学院学报*, 2014, 31(8): 59-61.
- WANG Xiuqin. Study on the natural degradation regularity of cyanide in different environments[J]. *Journal of Hubei University of Education*, 2014, 31(8): 59-61.
- [34] YU X, XU R, WEI C, et al. Removal of cyanide compounds from coking wastewater by ferrous sulfate: Improvement of biodegradability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 468-474.
- [35] 宋卫锋, 倪亚明, 何德文. 电解法水处理技术的研究进展[J]. *化工环保*, 2001, 21(1): 11-15.
- SONG Weifeng, NI Yaming, HE Dewen. Progress in wastewater treatment by electrolytic technology[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2001, 21(1): 11-15.
- [36] ZHAO X, WANG H D, CHEN F Y, et al. Efficient treatment of an electroplating wastewater containing heavy metal ions, cyanide, and organics by H₂O₂ oxidation followed by the anodic Fenton process[J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2013,

- 68(6).
- [37] 董萍, 宋永辉, 张红菊, 等. 利用矿浆电解技术处理氰化尾渣[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1662–1669.
DONG Ping, SONG Yonghui, ZHANG Hongju, et al. Treatment of cyanide tailings with slurry electrolysis technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1662–1669.
- [38] 王而, 庄晶, 李瑛姝. 含氰废水中氰化物光解的化学动力学研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2001, 20(1): 121–124.
WANG Er, ZHUANG Jing, LI Yingshu. Study on photolysis kinetics of cyanide in cyanide wastewater[J]. Journal of Liaoning Technical University (Nature Science), 2001, 20(1): 121–124.
- [39] 吴雅睿, 陈秋计, 郭斌. ILs-TiO_2 光催化性能及其降解含氰废水动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(9): 118–121, 125.
WU Yaru, CHEN Qiuji, GUO Bin. Photocatalytic property of ILs-TiO_2 and degradation kinetics of CN[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(9): 118–121, 125.
- [40] 吴晓飞, 赵燊, 龚焱, 等. TiO_2 -PW9 复合催化剂光催化降解游离氰[J]. 环境科学学报, 2019, 39(11): 3802–3810.
WU Xiaofei, ZHAO Shen, GONG Yan, et al. Photocatalytic degradation of free cyanide by TiO_2 -PW9 composite catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(11): 3802–3810.
- [41] 王成功, 周世杰, 张淑敏. 氰化物水解除氰动力学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(5): 25–27.
WANG Chenggong, ZHOU Shijie, ZHANG Shumin. Kinetics studying on cyanide destruction by hydrolysis[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2004(5): 25–27.
- [42] 兰馨辉, 杨超, 潘祖鸿, 等. 加压水解法处理某氰化尾矿试验研究[J]. 黄金, 2019, 40(2): 69–72.
LAN Xinhui, YANG Chao, PAN Zuhong, et al. Experimental study on pressurized hydrolysis treatment of certain cyanide tailings[J]. Gold, 2019, 40(2): 69–72.
- [43] 姜莉莉, 薛文平, 马红超, 等. 加压水解法处理含氰废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(12): 140–144.
JIANG Lili, XUE Wenping, MA Hongchao, et al. Treatment of cyanide wastewater with pressurized hydrolysis[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(12): 140–144.
- [44] 杨义, 邱陆明, 刘海霞, 等. 某金精矿冶炼厂氰化尾矿浆综合处理试验研究[J]. 黄金, 2020, 41(4): 75–78.
YANG Yi, QIU Luming, LIU Haixia, et al. Experimental research on comprehensive treatment of cyanide tailings pulp in a gold concentrate smelter[J]. Gold, 2020, 41(4): 75–78.
- [45] 叶锦娟, 兰馨辉, 陈焰苗, 等. 某黄金矿山氰渣脱氰试验研究[J]. 黄金, 2019, 40(10): 65–67, 71.
YE Jinjuan, LAN Xinhui, CHEN Yanmiao, et al. Experimental study on the decyanation of cyanide tailings from a gold mine[J]. Gold, 2019, 40(10): 65–67, 71.

Review on cyanide removal technologies of gold cyanide residue slurry

HAN Wenwen¹, ZHAO Rongxin², YANG Hongying¹, TONG Linlin¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. Jiaojia Gold Mine, Shandong Gold Mining (Laizhou) Co. Ltd., Laizhou 261441, China)

Abstract: At present, cyanidation is still the dominant method of gold extraction around the world. The cyanide tailings slurry produced after cyanide leaching of gold containing materials is separated by solid-liquid separation to form gold cyanide residue, and the gold cyanide residues with high toxicity and high harmfulness seriously endanger environmental safety and health, and restrict the healthy development of gold metallurgy industry. Therefore, how to use and dispose gold cyanide residues in a green and environmentally friendly manner is the research focus and hot spot of gold industry. In this paper, the cyanide removal technologies of gold cyanide residue slurry were reviewed, the features and the practical industrial application of each technology were introduced in detail. The examples of comprehensive cyanide removal treatments in the gold industry were summarized, and the future development trend of cyanide removal technology of gold cyanide residue slurry in the future industry was discussed and prospected.

Key words: cyanidation leaching; gold cyanide residues; cyanide-containing slurry; cyanide removal technology; gold extraction; comprehensive utilization