

# 氰化尾渣无害化处置及资源综合回收研究和工业应用

吴永胜<sup>1</sup>, 张战毅<sup>1</sup>, 杨俊杰<sup>2</sup>, 林 峰<sup>1</sup>, 周乐帆<sup>1</sup>, 何少杰<sup>1</sup>

(1. 紫金矿业集团, 福建 上杭 364200; 2. 河南省生态环境监测和安全中心, 河南 郑州 450003)

[摘 要] 研究以某冶炼厂的氰化尾渣为原料, 采用了炭浸 + 酸化吹脱 - 中和 - 二氧化硫(冶炼烟气)空气法 + XJD 除重金属组合的新工艺, 建成了一套氰化尾渣无害化处理及资源综合回收系统, 以期实现无害处理和资源的综合利用。研究表明: 最佳工艺参数为矿浆浓度 30%, 炭浸 2 h, 采用硝酸 - 硫酸混酸酸化, pH 值 1.5 ~ 2.0, 酸化曝气时间 30 min, 酸化吹脱后, 加碱中和, 控制中和 pH 值 8.5, 通二氧化硫 - 空气反应 30 min; 该工艺已工业应用 2 年, 效果良好, 处理后的氰化尾渣符合《黄金行业氰渣污染物控制技术规范》(HJ 943—2018) 要求, 满足《国家危险废物名录(2021 年版)》中对于氰化尾渣的豁免条件, 无害化后处置过程按一般固废处理。该工艺应用对氰化尾渣中氰化物和贵金属进行综合回收, 产生了一定的经济效益和社会效益。

[关键词] 氰化尾渣; 炭浸; 酸化; 二氧化硫空气法; 重金属脱除; 除氰; 联合法

[中图分类号] X758; TF831 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)03-0050-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.008

## 0 引言

《中华人民共和国环境保护税法》规定, 自 2018 年 1 月 1 日起对危险废物按照 1 000 元/t 征收环境保护税。黄金选矿过程中产生的氰化尾渣定性为危险废物, 因此氰化尾渣无害化处理势在必行。

目前, 国内外对氰化物处理的方法主要采用直接分解破坏法和回收利用氰化物的方法, 包括: 臭氧氧化法、过氧化氢氧化法、氯化法、生物法、因科法、固液分离洗涤法、降氰沉淀法等<sup>[1-5]</sup>。国内氰化尾渣处理研究方向主要为脱氰无害化和资源回收利用 2 个方面<sup>[6-8]</sup>。尾渣资源回收利用研究主要集中在回收有用元素、制备建筑材料和用于矿山充填等方面, 但实践还处于回收有价金属阶段, 尚未达到尾渣减量化和资源化目的。

某黄金冶炼厂采用焙烧 - 酸浸 - 氰化工艺处理金精矿, 年产氰化尾渣约 9 万 t。本研究以该冶炼

厂的氰化尾渣为原料, 采用了炭浸 + 酸化吹脱 - 中和 - 二氧化硫(冶炼烟气)空气法 + XJD 除重金属组合的新工艺, 建成了一套氰化尾渣无害化处理及资源综合回收系统, 以期对氰化尾渣的处理提供新思路。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

取该黄金冶炼厂氰化尾渣(1#样, 固体渣样, 下称尾渣)进行分析, 毒性浸出数据见表 1。表 1 尾渣中氰根采用 HJ 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》检测, 尾渣中重金属采用 HJ/T 299—2007《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》检测。下文中浸出液的对应检测项均采用上述标准。

从表中数据可以得知, 尾渣中含量较高的有害物质是残氰, 铜、铅、砷等重金属含量并未超标。但铜、铅、砷等重金属有害物含量会随矿石组分、冶炼工艺调整等因素相应变化。

其他试剂: 质量浓度 98% 浓硫酸(工业纯)、质量浓度 98% 浓硝酸(工业纯)、质量浓度 5% XJD 除重金属药剂(工业纯, 一种螯合药剂, 自制)、质量浓度 30% 液碱(工业纯)、氧化钙(分析纯)、电石渣

[收稿日期] 2022-12-10

[第一作者] 吴永胜(1967—), 男, 江西抚州人, 高级工程师, 主要从事铜及黄金选冶方面研究。

[引用格式] 吴永胜, 张战毅, 杨俊杰, 等. 氰化尾渣无害化处置及资源综合回收研究和工业应用[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 50-56.

表1 氰化尾渣原料毒性浸出数据

Table 1 Toxic leaching results of cyanide tailings

| 分析样及国标 | 残氰    | Cu   | Pb   | Ni   | As   | Hg   | Cd   | Cr   | Ag   | Zn    |
|--------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 国标     | 5     | 100  | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 0.10 | 1.00 | 5.00 | 5    | 100   |
| 1#氰化尾渣 | 30.46 | 1.24 | 0.30 | 0.17 | 1.87 | 0.01 | 0.05 | 0.09 | 0.24 | 24.09 |

(固体废料,含氢氧化钙 65%,河南义马乙炔厂生产)、生活水、椰壳活性炭(广东韩研活性炭科技公司生产)等。

### 1.2 试验器材

1 L、2 L 烧杯若干(国产)、IKA RW20 置顶搅拌机若干(德国进口设备)、SF-12 无油静音空气压缩机(江苏南通盛强机械制造)、5 mL 滴定管(国产)、SHB-95A 真空泵(西安太康生物科技)。

### 1.3 试验方法

氰化尾渣液体中氰根质量浓度约为 1.6‰,根据氰化渣特性及冶炼厂实际生产条件,确定了氰渣无害化工艺研究路线,即氰化尾渣调浆→炭浸→酸化吹脱→中和→二氧化硫-空气法除氰→XJD 除重金属→矿浆过滤无害化处置和资源综合回收工艺流程,对此工艺路线展开可行性研究。

将氰化尾渣调成质量浓度为 30% 的浆,取若干份 1 L 矿浆,加活性炭(加入量为 50 g/L),分别进行不同氰根浓度炭浸试验;取 1 L 矿浆,加酸至 pH 值 1.5~2.0,进行不同酸化吹脱时间除氰试验;在酸化后加碱中和,中和至 pH 值 8.5~10.0,进行二氧化硫空气法除氰曝气时间试验;在酸化法和二氧化硫空气法最佳工艺参数下,进行酸化吹脱-中和-二氧化硫空气法联合除氰除重金属试验;进行酸化时,添加不同酸对氰化尾渣中金进行回收。

氰化尾渣无害化处置技术工艺原则流程如图 1 所示。

## 2 试验工艺原理

### 2.1 酸化除氰

HCN 是弱酸,其电离平衡常数  $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ ,酸性条件下,氰化尾渣浸出液中的配合氰化物趋于形成 HCN。HCN 的沸点仅 26.5 °C,极易挥发。酸化回收法可分 3 个步骤,即废水的酸化(pH=1.5~2.0)、HCN 的吹脱(挥发)以及 HCN 气体的吸收。

1)酸化。利用无机酸(硫酸、盐酸等)使氰化尾

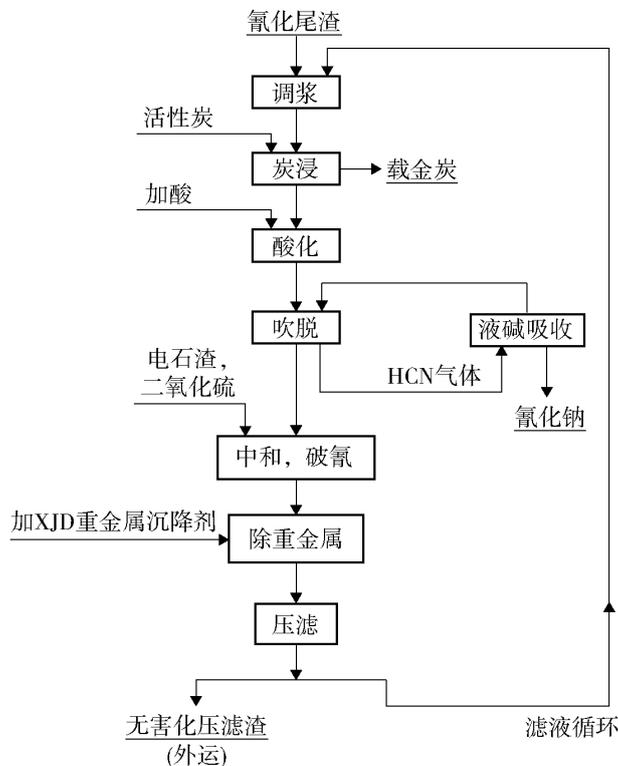
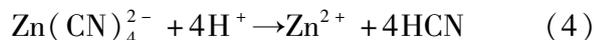
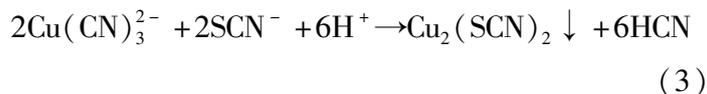


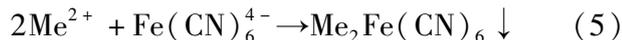
图1 氰渣无害化处置技术工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of harmless disposal technology of cyanide slag

渣浸出液(废水)逐步酸化,当 pH 值调节至 2.0 左右时,稳定的金属氰化配合物被破坏,解离出来的氰元素以氢氰酸形式存在于溶液中,并产生一系列金属氰化物沉淀。这类沉淀在 pH 值升高时还会再溶解。因此,酸化过程中控制 pH 值是关键指标。涉及的化学反应见式(1)~(4)。



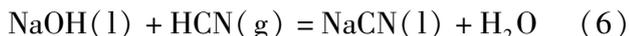
浸出液中的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  酸化时不易离解,而与浸出液中其他阳离子  $\text{Me}^{2+}$  (Me 通常为 Cu、Zn、Fe、Pb 等)结合形成沉淀,涉及的化学反应见式(5)。



2)HCN 的吹脱。HCN 易挥发,易从液相逸出,

因此采用向液相通入空气(载气)将 HCN 吹脱出来,达到从废水中除去氰化物的目的。

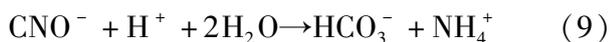
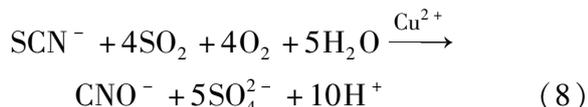
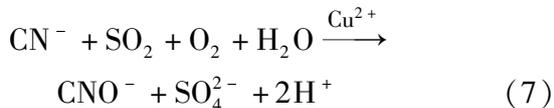
3)HCN 气体的吸收。用空气(载气)吹脱酸化后废水得到含 HCN 气体,用 NaOH 溶液接触吸收即发生中和反应,生成 NaCN,该反应极易发生,且反应时间极短。由于 HCN 是弱酸,吸收液必须保持一定的碱度才能保证完全吸收,一般控制 NaOH 吸收液中 1% ~ 2% NaOH 过量,吸收反应见式(6)。



因氢氧化钠溶解性好,气液接触和吸收效果好,生成的氰化钠能稳定存在于氢氧化钠溶液中。

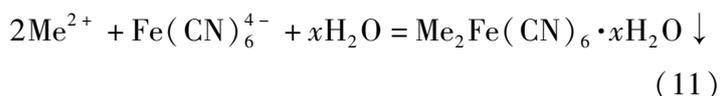
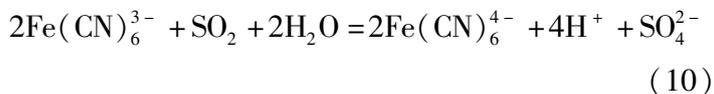
### 2.2 SO<sub>2</sub>-空气法除氰除重金属

SO<sub>2</sub>-空气法除氰工艺,也称作 INCO 法。在中性至弱碱性溶液中,在可溶性铜催化剂的作用下,利用 SO<sub>2</sub>和空气的协同作用将氰化物氧化成毒性较低的氰酸根离子,再进一步氧化为碳酸氢根和氨,从而实现除去含氰废水中的氰化物<sup>[9-10]</sup>。INCO 法氧化氰化物和硫氰化物的化学反应见式(7)~(9)。



SCN<sup>-</sup> 的去除率较低,为 10% ~ 20%<sup>[11]</sup>,反应过程中所需的 SO<sub>2</sub>可由亚硫酸盐如焦亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)或亚硫酸氢铵(NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>)提供。与碱性氯化法不同,SO<sub>2</sub>-空气氧化法可将废水中 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 还原为 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>,然后与重金属离子相结合以沉淀形式去除<sup>[12]</sup>。含氰废水中各种氰化物去除率由大到小顺序为:CN<sup>-</sup>、Zn(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>、Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup><sup>[13]</sup>。

除重金属化学反应见式(10)~(11)。



式中:Me 代表 Cu、Pb、Ni 等重金属。

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 氰化尾渣中金综合回收试验

将氰化尾渣调成 30% 浓度矿浆,取 1 L 进行试验,添加活性炭 50 g/L 进行浸出,浸出时间为 2 h,浸出后过滤,渣样测金含量。考察氰化尾渣的不同氰根浓度对尾渣中金的炭浸效果,试验条件如下。

1)1#氰化尾渣加入系统含氰贫液,调浆,调节氰根浓度 1.6‰;加活性炭 50 g/L,炭浸 2 h,过滤,过滤后渣样测渣金含量。

2)2#氰化尾渣加稀释后的系统含氰贫液,调浆,调节氰根浓度至 0.8‰;加活性炭 50 g/L,炭浸 2 h,过滤,过滤后渣样测渣金含量。

3)3#氰化尾渣加稀释后的系统含氰贫液,调节氰根浓度至 0.5‰;加活性炭 50 g/L,炭浸 2 h,过滤,过滤后渣样测渣金含量。

试验结果见表 2。

表 2 氰化尾渣炭浸试验数据

| 编号     | cyanide tailings g/t |      |      |      |
|--------|----------------------|------|------|------|
|        | 原样                   | 1#   | 2#   | 3#   |
| 氰化尾渣中金 | 1.68                 | 1.39 | 1.38 | 1.37 |

通过氰化尾渣炭浸试验,控制氰根浓度,氰根不小于 0.5‰,尾渣中金含量平均可以降低 0.3 g/t。利用椰壳活性炭吸附浸出的贵金属,活性炭用量 50 g/L,炭浸效果较好。

### 3.2 除氰试验

取上述氰化尾渣样(炭浸过)若干份,每份 550 g(湿重),折每份干重 379 g;用生活水调成 30% 质量浓度矿浆;将调整好的矿浆搅拌,在不同的除氰试验条件下进行试验。

#### 3.2.1 酸化吹脱法除氰试验

取调整好的矿浆 1 L,搅拌,添加 98% 硫酸调 pH 值至 1.5 ~ 2.0;烧杯中通入压缩空气,控制气量在 0.1 ~ 0.15 m<sup>3</sup>/h,0.1 MPa,常温;试验过程中检测矿浆 pH 值,保证 pH 值在 1.5 ~ 2.0;控制矿浆温度 40 ℃,分别曝气 15 min、30 min、60 min;试验结束后抽滤,滤液测残氰,滤饼送化验室进行毒性浸出检测。考察曝气时间对氰化物去除效果的影响,浸出液中残氰及各重金属含量见表 3。

表3 酸化吹脱除氰试验数据

Table 3 Experimental results of cyanogen removal by acidification and blowing mg/L

| 编号             | 曝气时间/min | 残氰 | Cu   | Pb   | Ni   | As   | Cd   | Cr   |
|----------------|----------|----|------|------|------|------|------|------|
| 国标             | —        | <5 | 100  | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 1.00 | 5.00 |
| a <sup>#</sup> | 15       | 12 | 0.42 | 3.90 | 0.07 | 3.82 | 0.07 | 0.18 |
| b <sup>#</sup> | 30       | 10 | 0.40 | 3.73 | 0.06 | 1.88 | 0.06 | 0.15 |
| c <sup>#</sup> | 60       | 9  | 0.69 | 3.88 | 0.07 | 1.85 | 0.05 | 0.16 |

注：残氰为处理后尾渣滤液的残氰。

以上试验结果显示，氰化尾渣酸化吹脱后，除残氰含量超标外，其他指标均合格，Pb、As 略高，需继

表4 碱性二氧化硫除氰试验数据

Table 4 Experimental results of cyanogen removal by sulfur dioxide under alkaline conditions mg/L

| 编号             | 曝气时间/min | 残氰  | Cu   | Pb   | Ni   | As   | Hg        | Cd    | Cr   |
|----------------|----------|-----|------|------|------|------|-----------|-------|------|
| 国标             | —        | <5  | 100  | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 0.10      | 1.00  | 5.00 |
| 1 <sup>#</sup> | 15       | 120 | 0.04 | 0.14 | 0.03 | 0.90 | 0.01      | <0.01 | 0.08 |
| 2 <sup>#</sup> | 30       | 100 | 0.07 | 0.20 | 0.05 | 1.55 | 0.003     | <0.01 | 0.09 |
| 3 <sup>#</sup> | 60       | 70  | 0.07 | 0.19 | 0.06 | 3.82 | 0.002     | <0.01 | 0.05 |
| 4 <sup>#</sup> | 120      | 19  | 0.05 | 0.23 | 0.09 | 4.44 | <0.000 01 | <0.01 | 0.04 |

酸化后矿浆中和至 pH 值 8.5，曝气时间 30 min，碱性条件下采用 SO<sub>2</sub>-空气法除氰，除重金属效果相对较好，但滤液残氰含量较高。随着曝气时间的延长，残氰下降。本试验主要消耗的药剂是液碱，此工艺液碱成本较高。

### 3.2.3 酸化吹脱-中和-二氧化硫空气法条件联合除氰除重金属试验

将 2 种工艺结合在一起，在最佳条件下，进行联合除氰和除重金属试验。

配置 2 个样品，各 1 L，加入 98% 浓硫酸调 pH 值至 1.5~2.0，浓硫酸用量约为 10 mL。曝气、吹脱 30 min 后，进行碱性工艺条件下二氧化硫空气法除氰除重金属试验。

1<sup>#</sup>样酸化吹脱后加入 30% 液碱 17 mL，调 pH 值至 8.5，再通入二氧化硫和氧气，过程中加入液碱稳定 pH 值，保证弱碱性，曝气反应 30 min，液碱耗量 61 mL。

2<sup>#</sup>样酸化吹脱后加入氧化钙 8.5 g，调 pH 值至 8.5，再通入二氧化硫和氧气，过程中加入氧化钙稳定 pH 值，保证弱碱性，曝气反应 30 min，氧化钙耗量 30.6 g。

续对残氰指标优化处理。酸化吹脱过程以硫酸为酸化试剂，矿浆 pH 值控制 1.5~2.0，曝气吹脱时间控制在 30 min 即可。

### 3.2.2 碱性 SO<sub>2</sub>-空气法除氰试验

取 1 L 上述配置好的氰化尾渣浆液，搅拌并通入 SO<sub>2</sub>（冶炼烟气，SO<sub>2</sub> 体积浓度 5%，下文同此）和压缩空气并控制气量。矿浆含铜离子，不需要额外添加铜离子。往矿浆中滴加质量浓度为 30% 的液碱，调节 pH 值 8.5~10.0。试验结束后抽滤，滤液测残氰，滤饼送化验室进行毒性浸出检测。试验过程，分别曝气 15 min、30 min、60 min、120 min，考察曝气时间对氰化物去除效果的影响。试验数据见表 4。

联合工艺加液碱中和与加氧化钙中和进行除氰比对试验，试验后过滤矿浆，滤液测残氰和 pH 值，滤饼送化验室进行重金属毒性浸出检测，试验数据见表 5。

表5 酸化吹脱+中和+二氧化硫空气法联合工艺除氰除重金属数据

Table 5 Experimental results of cyanide-removal and metal removal under alkaline conditions after acidification blowing off-neutralization-sulfur dioxide-air combination mg/L

| 编号             | 残氰  | Pb   | As   | 药剂消耗           |           |                 |
|----------------|-----|------|------|----------------|-----------|-----------------|
|                |     |      |      | 98% 浓硫酸/<br>mL | 氧化钙/<br>g | 30% 液碱用量/<br>mL |
| 国标             | <5  | 5.00 | 5.00 |                |           |                 |
| 1 <sup>#</sup> | 1   | 0.67 | 0.44 | 10             | 0         | 78              |
| 2 <sup>#</sup> | 0.6 | 0.84 | 0.01 | 9.5            | 39.1      | 0               |

表 5 中 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>样采用联合工艺，残氰及重金属均达标（未列出的重金属检测无），Pb、As 含量均小于 1 mg/L，采用酸化法和二氧化硫-空气法联合工艺除氰除重金属效果好于单一酸化吹脱法和单一二氧化硫-空气法。单一酸化法对氰化尾渣的还原作

用较弱,去除重金属效果不如二氧化硫空气法;二氧化硫空气法试验去除重金属效果较好,笔者认为其机理是二氧化硫将铁氰酸盐还原为亚铁氰酸盐,其与重金属形成沉淀,从而去除重金属。二种工艺联合后,曝气时间比单独的碱性二氧化硫空气法除氰时间短,且残氰达标。

本试验采用氧化钙进行中和,效果与液碱相当,氧化钙成本低于液碱。氧化钙水溶解后主要成分为氢氧化钙。电石渣的主要成分也为氢氧化钙,电石渣成本又远低于氧化钙,为节约生产成本,在后续工业应用中用电石渣取代氧化钙。

### 3.2.4 不同的酸对氰化尾渣浸出金的回收率的影响

探索硫酸、硝酸在酸化法工艺过程中对高渣矿氰化尾渣中金的浸出作用。高渣矿为含砷金精矿,属于难选冶金精矿,氰化尾渣中金品位较高,其综合回收的价值更高。

1)高渣矿氰化尾渣元素成分,见表6。

表6 高渣矿氰化尾渣元素成分

Table 6 Elemental compositions of cyanide tailings %

| 成分 | Au*  | Ag*   | Cu   | S    |
|----|------|-------|------|------|
| 含量 | 2.15 | 64.30 | 0.24 | 2.34 |

注:上表中带\*的Au、Ag单位为g/t。

### 2) 试验数据及分析

取高渣矿氰化尾渣综合样3份,湿重200g/份,将其调配为质量浓度30%矿浆,分别使用98%硫酸、98%硝酸、98%硫酸+98%硝酸(硫酸:硝酸=5:1)将矿浆pH值调为2.0,酸浸搅拌0.5h。搅拌结束后,矿浆过滤、洗涤、烘干,检测渣样中的金品位。试验结果见表7。

表7 酸化法回收金试验数据

Table 7 Experimental results of gold recovery by acidification g/t

| 用酸种类    | 工业硫酸 | 工业硝酸 | 工业硫酸+工业硝酸 |
|---------|------|------|-----------|
| 尾渣中Au含量 | 2.13 | 1.94 | 1.63      |

以上试验结果显示,在联合除氰工艺的酸化法工艺过程中,酸化开始初期,矿浆仍然是含氰体系,氰根对尾渣中金还有浸出作用。单纯添加工业硫酸,对氰化尾渣再浸出效果微弱,工业硝酸对

氰化尾渣再浸出有一定促进作用,工业硫酸与工业硝酸混合作用,氰化尾渣再浸出效果最佳,尾渣金品位可降低0.50g/t。笔者分析,酸浸氰化尾渣中金的机理,主要是酸浸还有另一种作用——破“膜”作用,即在混合酸酸浸作用下,有可能是破坏了氰化配合物包裹在氰渣表面紧密的“膜”,以致在后续处理流程中低浓度氰根仍可将氰化尾渣中的金继续浸出。

## 4 工业应用

将氰化尾渣调节成矿浆质量浓度30%,加活性炭50g/L,炭浸2h;矿浆经过隔炭筛进入酸化槽,然后向酸化槽中加入硝酸-硫酸混酸(98%硫酸:98%硝酸=5:1,硝酸采用洗陶机废酸)对矿浆进行酸化反应,控制酸浸pH值为1.5~2.0,酸浸后曝气(经喷杯塔吹脱)30min;酸化吹脱后,加电石渣中和,进入二氧化硫除氰槽,控制中和pH值为8.5,通入二氧化硫(冶炼烟气,SO<sub>2</sub>体积浓度5%)和空气反应30min,过滤矿浆,检测残氰及重金属,视重金属达标情况,决定是否添加XJD重金属去除剂。普通氰化尾渣中重金属含量小,无需添加XJD重金属去除剂;难选冶金精矿视具体情况选择是否添加XJD重金属去除剂。

### 4.1 运行效果

该黄金冶炼厂的氰化尾渣处理系统设计日处理能力为330t/d。氰化尾渣矿浆酸化后,采用喷杯塔(自有专利)对酸化矿浆中氰化物吹脱,液碱吸收塔吸收被吹脱出的氰化氢,氰化氢吹脱及吸收效率达75%,回收氰化尾渣中氰化钠;酸化浸出可回收氰化渣中金0.15g/t,但尾渣金并未达到研发效果,主要受矿源变化和前端生产技术管理的影响。使用该技术处理后的氰化尾渣可达到国家要求的一般固废毒性浸出标准。

对处理后的氰化尾渣(库存的氰化渣)送第三方进行毒性浸出检测,结果见表8。

### 4.2 经济效益分析

整套工艺项目总投资909万元(设备折旧81.625万元/a),招聘员工9人,人工成本年均63万元/a,主要成本明细见表9。

因近年金属价格高涨,生产成本相对较低,该项目经济效益相对可观。年综合回收氰化钠280t(氰化钠质量浓度为16%),回收黄金约14kg。氰化尾

表8 第三方检测结果

Table 8 Third party test results

| 检测点位   | pH  | Hg      | Cd  | As      | Pb   | Cu   | Zn    | Cr(VI) | 氰化物 |
|--------|-----|---------|-----|---------|------|------|-------|--------|-----|
| 氰化尾渣库1 | 6.3 | 0.00267 | 未检出 | 0.00146 | 0.20 | 0.03 | 0.087 | 未检出    | 未检出 |
| 氰化尾渣库2 | 6.5 | 0.00207 | 未检出 | 0.00166 | 0.27 | 未检出  | 0.083 | 未检出    | 未检出 |

表9 主要成本消耗

Table 9 Major cost consumption

| 项目   | 2019.5—2020.5 |             | 2020.5—2021.5 |             |
|------|---------------|-------------|---------------|-------------|
|      | 吨渣<br>单耗      | 成本总额/<br>万元 | 吨渣<br>单耗      | 成本总额/<br>万元 |
| 硫酸   | 14.3 kg       | 68.423      | 15.2 kg       | 71.247      |
| 电石渣  | 58.46 kg      | 80.557      | 61.34 kg      | 70.354      |
| 液碱   | 0.86 kg       | 13.7        | 0.78 kg       | 12.4        |
| 滤布   | 100套/月        | 15          | 87套/月         | 14          |
| 电耗   | 12.3度         | 84.485      | 12.8度         | 88.524      |
| 修理费  | 1.83元         | 18.37       | 2.4元          | 22.46       |
| 设备折旧 | —             | 81.625      | —             | 81.625      |
| 人工成本 | —             | 63          | —             | 63          |
| 合计   |               | 425.15      |               | 423.61      |

渣外售收入5元/t。年毛利润总计在148万~184万,具体见表10。

表10 2019.5—2021.5主要经济技术指标

Table 10 Major economic and technical indicators from May 2019 to May 2021

| 时间            | 处理量/<br>万t | 产值/<br>万元 | 成本/<br>万元 | 利润/<br>万元 |
|---------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 2019.5—2020.5 | 10         | 609.17    | 425.15    | 184.02    |
| 2020.5—2021.5 | 9.3        | 572.46    | 423.61    | 148.84    |

如果未建立氰化尾渣无害化处置及资源综合回收系统,按一年处理10万t氰化尾渣计算,须上交环保税费1亿元。建立此系统后,为企业节省了此笔环保税费,由此可见,此项目间接经济效益十分显著。

## 5 结论

1)采用酸化法和二氧化硫-空气法联合工艺除氰除重金属效果好于单一酸化吹脱法和单一二氧化硫-空气法。单一酸化法对氰化尾渣的还原作用较弱,去除重金属效果不如二氧化硫空气法;二氧化硫空气法试验去除重金属效果较好。

2)酸化吹脱处理后,矿浆经电石渣(一种乙炔厂的废渣,主要含氢氧化钙)调节至弱碱性,采用冶炼烟气(主要成分是二氧化硫、空气)除氰,最后加入XJD除重金属剂降低氰化尾渣中重金属含量。处理后氰化尾渣危险特性低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)规定的技术指标,可以按照一般固废处理。处理后的氰化尾渣堆放尾矿库处置或销售水泥厂。

3)研究发现在含氰体系下,加入硝酸-硫酸混酸可浸出氰化尾渣中的贵金属。经2年多生产实践,可回收氰化渣中金0.15g/t,回收氰化尾渣中75%的氰化钠。无害化处置后氰化尾渣可销售水泥厂,本技术实现了氰化尾渣固废资源的综合利用。

4)处置后氰化尾渣由危险固废转为一般固废性质,为企业节约了高额的环保税费,减少环境污染,创造了较大社会和环境效益,且每年还为企业创造一定的经济效益,年综合回收氰化钠280t(氰化钠质量浓度16%),回收黄金约14kg。氰化尾渣外售收入5元/t,年毛利润达到148万~184万元。

该氰化尾渣处置技术,经过了2年多的工业化应用,能稳定地回收氰化钠和贵金属,具有一定的经济效益,既达到了无害处理的目的,又实现了资源的综合利用。

### [参考文献]

- [1] 顾桂松,胡湖生,杨明德. 含氰废水的处理技术最近进展[J]. 环境保护,2001(2):16-19.  
GU Guisong, HU Husheng, YANG Mingde. Recent development of the technologies of cyanide containing wastewater treatment technology [J]. Environmental Protection, 2001(2): 16-19.
- [2] 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.  
ZHANG Lihua. Study on the treatment of cyanide-containing wastewater by hydrogen peroxide oxidation and activated sludge [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [3] 于艳杰,方登志,肖淑君,等. 氰化渣的无害化处置实验研究[J]. 湿法冶金,2019,38(4):330-333.  
YU Yanjie, FANG Dengzhi, XIAO Shujun, et al. Research on

- harmless disposal of cyanide slag [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 38 (4): 330–333.
- [4] 朱洪, 威石旭, 崔韬, 等. “铁络合-生物法”组合工艺降解有机、无机氰[J]. *环境与发展*, 2019, 33(2): 59–61.  
ZHU Hong, WEI Shixu, CUI Tao, et al. “Ferric complexation-biological method” combined process for degradation of organic and inorganic cyanide [J]. *Environment and Development*, 2019, 33 (2): 59–61.
- [5] 赵占清, 孟东. 压滤技术在含氰尾矿处理工艺中的应用[J]. *吉林地质*, 1997, 16(3): 57–64, 81.  
ZHAO Zhanqing, MENG Dong. An application of the pressure filtration technique in the treatment of cyanide-containing tailings [J]. *Jilin Geology*, 1997, 16(3): 57–64, 81.
- [6] Adriana O Goncalves, Bruce G. Marshall, Robert J. KAPLAN, et al. Evidence of reduced mercury loss and increased use of cyanidation at gold processing centers in southern Ecuador [J]. *J Clean Prod*, 2017, 165: 836–845.
- [7] A Brüger, G Fafilek, BOJ Restrepo, et al. On the volatilisation and decomposition of cyanide contaminations from gold mining [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 627: 1167–1173.
- [8] 陈天贵, 赵晓娟. 氰化污水零排放工艺研究与应用 [J]. *黄金*, 2001, 22(5): 41–43.  
CHEN Tianguai, ZHAO Xiaojuan. Study and application of zero discharge technology of cyanide-bearing waste water [J]. *Gold*, 2001, 22(5): 41–43.
- [9] 万志鹏. 含氰废水处理研究进展 [J]. *山东化工*, 2019, 48 (11): 34–35.  
WAN Zhipeng. The research progress in treatment of cyanide-containing wastewater [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48 (11): 34–35.
- [10] 豆娜, 赵福财, 李玉玺, 王莘. 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.  
DOU Na, ZHAO Fucui, LI Yuxi, et al. Test research on cyanidation tailings treatment by  $\text{NaHSO}_3$ -Air method [J]. *Energy Saving of Nonferrous Metallurgy*, 2021, 37(4): 20–24.
- [11] A Smith, T Mudder. *Chemistry and treatment of cyanidation wastes* [M]. London: Mining Journal Books Ltd, 1991: 327–328.
- [12] N Kuyucak, A Akcil. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 50/51: 13–29.
- [13] 宋永辉, 兰新哲, 何辉. 提金氧化废水处理理论与方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 13–223.  
SONG Yonghui, LAN Xinzhe, HE Hui. Theory and method of gold extraction and cyanidation wastewater treatment [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 13–223.

## Harmless treatment of cyanide tailing and recycle research and industrial application of resources

WU Yongsheng<sup>1</sup>, ZHANG Zhanyi<sup>1</sup>, YANG Junjie<sup>2</sup>, LIN Feng<sup>1</sup>, ZHOU Lefan<sup>1</sup>, HE Shaojie<sup>1</sup>

(1. Zijin Mining Group Co. Ltd., Shanghang 364200, China;

2. Henan Province Centre for Ecological Environmental Monitoring and Security, Zhengzhou 450003, China)

**Abstract:** A new process combining carbon leaching, acidification stripping, neutralization, sulfur dioxide (smelting flue gas) air method, and XJD heavy metal removal was studied using cyanide tailings from a certain smelter as raw materials. A harmless treatment and comprehensive resource recovery system for cyanide tailings was established to achieve harmless treatment and comprehensive utilization of resources. The results showed the optimum process parameters were as follows: pulp concentration 30%, carbon leaching for 2 h, acidification with nitric acid-sulfuric acid mixture,  $\text{pH} = 1.5 \sim 2.0$ , acidizing and aeration for 30 min, after acid stripping, adding alkali for neutralization, controlling neutralization  $\text{pH}$  at 8.5, reacting with sulfur dioxide in air for 30 min; the process had been applied industrially for two years, which had got good effect, the process of cyanide tailing conformed to the standard *Technical Specification for Pollution Control of Cyanide Leaching Residue in Gold Industry* (HJ 943—2018), met the exemption conditions for cyanide tailing in the *National Hazardous Waste List* (2021 Edition), and the harmless post-disposal process is treated as general solid waste. The process is applied for comprehensively recycling cyanide and precious metal from cyanide tailing, with certain economic and social benefits.

**Key words:** cyanide tailing; carbon leaching; acidification; sulfur dioxide air method; heavy metal removal; cyanide removal; combining method