

归来庄金矿氰化尾矿浆臭氧除氰试验研究及生产实践

付玉平,郭兆松

(山东黄金归来庄矿业有限公司)

摘要:针对归来庄金矿全泥氰化—炭浆吸附工艺产生的氰化尾矿浆进行臭氧除氰试验研究,结果表明:氰化尾矿浆在 pH 值 11.52,臭氧浓度 7.14 g/m³、投加量 0.357 g/L 条件下氧化反应 2 h 后,压滤渣毒性浸出液中总氰化合物质量浓度降至 2.13 mg/L。工业生产实践中,氰化尾矿浆臭氧除氰工艺主要由来浆缓存、氧化反应和稳定处理 3 部分组成,总氰化合物去除效果良好,处理成本为 6.00 元/t_矿,且不引入其他干扰离子,满足 HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求。

关键词:全泥氰化;氰化尾矿浆;无害化处理;臭氧氧化法;工业应用

中图分类号:TD926.4

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)06-0101-04

doi:10.11792/hj20240619

引 言

氰化提金工艺具有流程简单、对矿石适应性强、金回收率高等优点,是黄金工业广泛采用的方法之一,在中国已有多年的应用历史^[1-2]。氰化钠属于剧毒化学药剂,氰化提金过程中会产生大量氰化尾矿,为规范氰化提金工艺生产,中华人民共和国环境保护部于 2018 年 3 月正式颁布实施了 HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》^[3](下称《氰渣规范》),明确规定了氰渣尾矿库处置污染控制技术要求。

山东黄金归来庄矿业有限公司(下称“归来庄金矿”)采用全泥氰化—炭浆吸附工艺,氰化尾矿浆采用浓硫酸辅助焦亚硫酸钠—空气法破氰处理后^[4],利用渣浆泵输送至压滤工段,经压滤后滤液全部返回磨矿系统循环利用,压滤渣毒性浸出液中污染物达到《氰渣规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求,由皮带运输机运送至防渗尾矿库干堆。氰化尾矿浆除氰过程中钠离子及硫酸根离子被大量引入氰化工艺流程,生产过程中不断积累可能会对浸出产生不利影响。为保证氰化尾矿浆无害化处理达标且流程中不引入其他有害杂质离子^[5-7],对其进行了臭氧除氰试验研究,并在试验基础上进行了工业生产应用,取得了理想的除氰效果。

1 氰化尾矿浆臭氧除氰试验

1.1 试验原料

试验原料为归来庄金矿全泥氰化炭浆厂焦亚硫酸钠—空气法破氰处理前氰化尾矿浆,矿浆浓度为

38 %。取氰化尾矿浆上清液进行主要污染物组分分析,结果见表 1。压滤渣按照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》进行毒性浸出试验,结果见表 2。

表 1 氰化尾矿浆上清液主要污染物组分分析结果

Table 1 Analysis results of main pollutant composition of the supernatant over cyanide tailings slurry

组分	总氰化合物	总铜	总铅	总锌	总砷	总汞
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	164	12.9	0.04	14.3	0.004	—
组分	易释放氰化物	SCN ⁻	总镉	总铬	Cr ⁶⁺	pH ⁽¹⁾
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	142	22	—	0.05	—	11.52

注:1) pH 为无量纲量。

表 2 压滤渣毒性浸出试验结果

Table 2 Toxicity leaching test results of filter-press cake mg/L

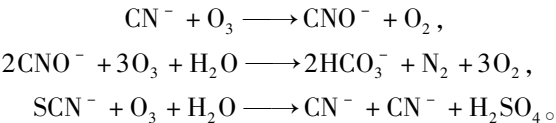
指标	总氰化合物	总铜	总铅	总锌	总砷	总汞	总镉	总铬	Cr ⁶⁺
毒性浸出液	5.28	0.42	0.002	0.45	0.005	—	—	<0.002	—
标准 ¹⁾	5	75	5	75	2.5	0.25	0.50	12	2.5

注:1)《氰渣规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求。

由表 1、表 2 可知:该氰化尾矿浆上清液中污染物主要为总氰化合物,且以易释放氰化物为主;压滤渣毒性浸出液中总氰化合物质量浓度不达标,其他污染物均未超标。

1.2 试验原理

臭氧与氰化物反应先生成氰酸盐,之后进一步反应生成氮气和碳酸盐,同时臭氧可与矿浆中的硫氰酸盐反应,主要化学方程式为:



臭氧氧化法具有以下优点:①工艺流程简单,反应过程不引入其他有害物质,不产生二次污染,有利于废水循环利用;②臭氧反应结束后生成氧气,增加回水中氧溶解量,对浸出作业有利;③反应迅速,不仅可去除矿浆中氰根离子、锌和铜等的氰化络合物,且可有效去除矿浆中的硫氰化物;④处理费用相对较低,作为反应药剂的臭氧可通过臭氧发生器现场制备,避免因药剂采购及运输而影响生产。

1.3 试验方法

采用 XJT - II 多功能充气浸出搅拌机进行氰化尾矿浆臭氧氧化试验。分别取 2 L 氰化尾矿浆(矿浆浓度 38 %)置于搅拌槽中,控制搅拌机转速 1 000 r/min,通过调整矿浆 pH、臭氧投加量等条件进行试验^[8];反应结束后对尾矿浆进行过滤,检测滤液中总氰化合物,同时滤饼进行毒性浸出试验。

2 试验结果与讨论

2.1 矿浆 pH

取 5 份 2 L 氰化尾矿浆置于搅拌槽中,分别调节矿浆 pH 值至 8,9,10,11,12,控制臭氧浓度 7.14 g/m³、投加量 0.286 g/L,氧化反应 2 h,反应结束后检测滤液中总氰化合物。试验结果见图 1。

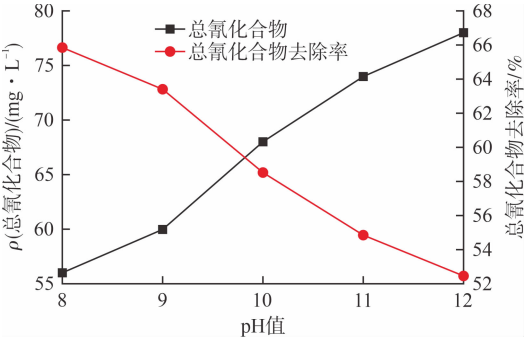


图 1 矿浆 pH 试验结果
Fig. 1 Test results of slurry pH

由图 1 可知:矿浆 pH 对臭氧除氰效果有较大影

表 3 氰化尾矿浆臭氧除氰综合条件试验结果

Table 3 Test results of comprehensive conditions for cyanide removal by ozonation of cyanide tailings slurry

编号	ρ (滤液中总氰化合物)/(mg · L ⁻¹)	总氰化合物去除率/%	ρ (滤饼毒性浸出液中总氰化合物)/(mg · L ⁻¹)
1	48	70.73	2.12
2	46	71.95	2.05
3	51	68.90	2.21
平均值	48.3	70.53	2.13

由表 3 可知:氰化尾矿浆经臭氧除氰处理后,滤液中总氰化合物平均质量浓度降至 48.3 mg/L,滤饼毒性浸出液中总氰化合物平均质量浓度为 2.13 mg/L,满足《氰渣规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求。

响。随着矿浆 pH 升高,总氰化合物质量浓度逐渐升高。但是,氰化尾矿浆中含有大量碳酸盐矿物(方解石、白云石占比约 40 %),调整 pH 过程中硫酸消耗量较大,且产生大量气泡。考虑到矿浆 pH 值为 11 ~ 12 时,总氰化合物去除率可达 53 % 左右,且滤饼毒性浸出液中总氰化合物质量浓度为 3.41 mg/L,后续试验不再调整矿浆 pH。

2.2 臭氧投加量

取 5 份 pH 值 11.52 的氰化尾矿浆各 2 L 置于搅拌槽中,控制臭氧浓度 7.14 g/m³,分别调节投加量为 0.143 g/L、0.214 g/L、0.286 g/L、0.357 g/L、0.428 g/L、0.500 g/L,氧化反应 2 h,反应结束后检测滤液中总氰化合物。试验结果见图 2。

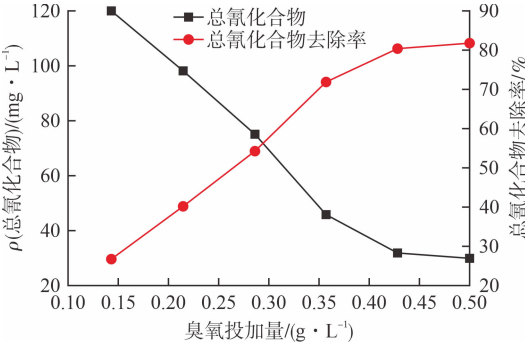


图 2 臭氧投加量试验结果
Fig. 2 Test results of ozone addition

由图 2 可知:随着臭氧投加量的增加,总氰化合物质量浓度逐渐降低。当臭氧投加量达到 0.357 g/L 时,总氰化合物质量浓度降至 46 mg/L,此时滤饼毒性浸出液中总氰化合物质量浓度为 2.18 mg/L,确定臭氧投加量为 0.357 g/L。

2.3 综合条件试验

取 5 份 pH 值 11.52 的氰化尾矿浆各 2 L 置于搅拌槽中,控制臭氧浓度 7.14 g/m³、投加量 0.357 g/L,氧化反应 2 h,反应结束后检测滤液中总氰化合物,并对滤饼进行毒性浸出试验。试验结果见表 3。

3 工业生产实践

在小型试验基础上,归来庄金矿于 2020 年 11 月建成 4 500 m³/d 氰化尾矿浆臭氧除氰系统,并投入

工业应用。

3.1 工艺流程

氰化尾矿浆臭氧除氰工艺由来浆缓存、氧化反应和稳定处理3部分组成。

1)来浆缓存:正常生产时,氰化尾矿浆在氰化工序炭吸附6[#]槽缓冲后,由渣浆泵输送至臭氧除氰工序。

2)氧化反应:臭氧除氰反应在6台自主研发的密闭式臭氧破氰反应器中进行,氰化尾矿浆自反应器底部进入,在前5级反应器中投加臭氧,臭氧自底部通入反应器并借助曝气装置弥散入矿浆,经机械搅拌与矿浆中的氰化物充分反应。反应器顶部安装有水气分离器,未反应完全的臭氧经水气分离后由引风机闭路引入尾气破除装置进行分解破除。

3)稳定处理:氰化尾矿浆经臭氧破氰反应后自流进入2台串联的矿浆稳定槽,处理达标的尾矿浆自流进入尾矿泵池,由渣浆泵输送至压滤工序进行尾矿压滤。

臭氧采用国内先进的氧气源型臭氧发生器成套设备现场制备,单台臭氧发生器产量为60 kg/h,正常

生产配备2套设备,1用1备,整个臭氧除氰工序反应共计3 h。工艺现场及主要设备见图3。

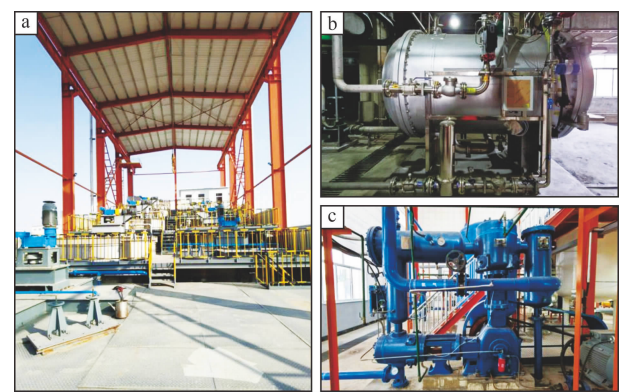


图3 臭氧除氰工艺现场及主要设备

Fig.3 Ozonation cyanide removal process site and main equipment

3.2 除氰效果

1)臭氧除氰各槽总氰化合物去除率。为查明氰化尾矿浆在各级臭氧反应器内除氰效果,从而为优化生产提供可靠的技术依据,对氰化尾矿浆臭氧除氰工序进行了流程考查,结果见表4。

表4 臭氧除氰工序各级反应器除氰效果

Table 4 Cyanide removal effect of reactors at all levels of the ozonation cyanide removal process

指标	氰化尾矿浆	除氰-1 [#]	除氰-2 [#]	除氰-3 [#]	除氰-4 [#]	除氰-5 [#]	除氰-6 [#]	稳定-1 [#]	稳定-2 [#]
ρ (总氰化合物)/(mg·L ⁻¹)	163.11	111.14	83.04	70.63	62.14	50.82	48.95	48.61	47.69
总氰化合物去除率/%		31.86	49.09	56.70	61.90	68.84	69.99	70.20	70.76

由表4可知:在氰化尾矿浆pH值11.52,臭氧投加量56 kg/h,前5级反应器按照3:3:2:2:1比例投加臭氧进行除氰反应条件下,处理后尾矿浆中总氰化合物质量浓度在前5级反应器中逐级递减,在除氰-6[#]反应器及2台稳定槽中趋于稳定,总氰化合物去除

率为70.76%,与小型试验结果相吻合。
2)尾矿浆中总氰化合物。2022年6月28日—7月15日生产过程中,对稳定-2[#]槽中臭氧除氰后尾矿浆进行了跟踪取样检测,结果见图4。

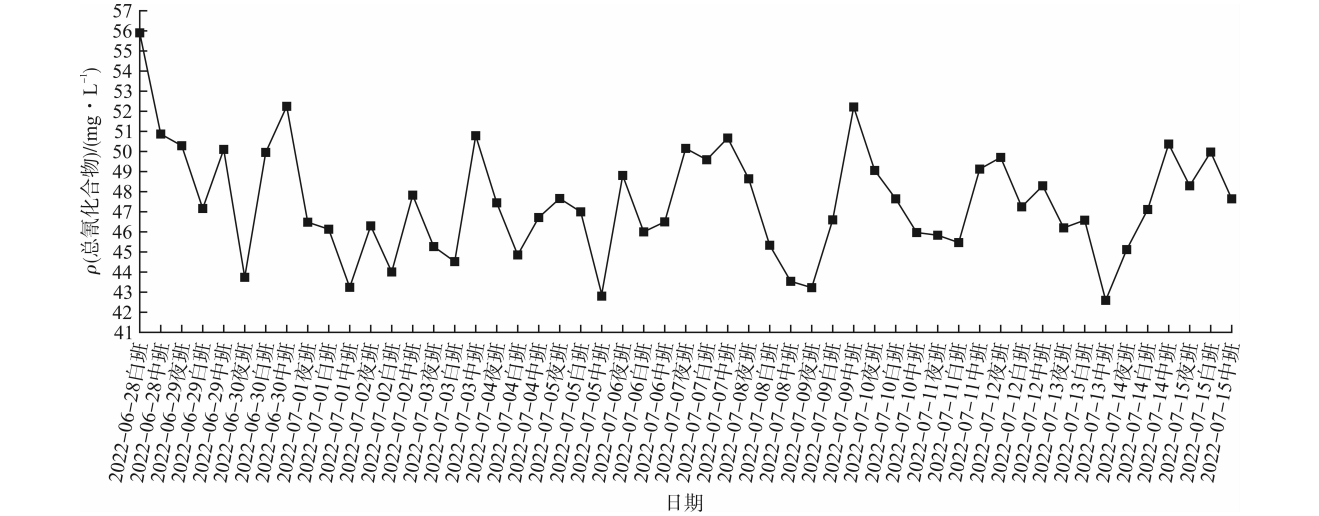


图4 臭氧除氰后尾矿浆中总氰化合物检测结果

Fig.4 Analysis results of total cyanide compounds in tailings slurry after ozonation for cyanide removal

由图4可知:跟踪检测期间,臭氧除氰处理后尾矿浆中总氰化合物质量浓度最高55.91 mg/L,最低42.60 mg/L,总氰化合物平均质量浓度为47.45 mg/L,除氰指标稳定。

3)压滤渣毒性浸出试验。对2022年7月生产期间臭氧除氰后尾矿浆压滤渣取样,进行毒性浸出试验,结果见表5。

表5 臭氧除氰后尾矿浆压滤渣毒性浸出检测结果

Table 5 Toxicity leaching test results of filter-press cake of tailings slurry after ozonation for cyanide removal mg/L

指标	总氰化合物	总铜	总铅	总锌	总砷	总汞	总镉	总铬	Cr ⁶⁺
毒性浸出液	1.63	0.093	0.018	0.12	0.003	—	—	—	—
标准 ¹⁾	5	75	5	75	2.5	0.25	0.50	12	2.5

注:1)《氰渣规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求。

由表5可知:氰化尾矿浆经臭氧氧化除氰后,压滤渣毒性浸出液中总氰化合物质量浓度为1.63 mg/L,总铜、总铅等重金属污染物均符合《氰渣规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求。

3.3 运行成本

臭氧除氰过程中不添加其他药剂,运行成本主要为氧气制备电耗、臭氧制备电耗及渣浆泵等其他辅助设备电耗。经统计,氰化尾矿浆臭氧除氰工序用电单耗为8.96 kW·h/t_矿,运行成本为6.00元/t_矿。

4 结 论

1)归来庄金矿采用全泥氰化—炭浆吸附工艺提金,产生的氰化尾矿浆中污染物主要为总氰化合物,且以易释放氰化物为主;压滤渣毒性浸出液中总氰化合物质量浓度不达标,其他污染物均未超标。

2)氰化尾矿浆臭氧除氰小型试验最佳条件为矿浆pH=11.52,臭氧浓度7.14 g/m³、投加量0.357 g/L,氧化时间2 h,处理后尾矿浆中总氰化合物由164 mg/L降至48.3 mg/L,压滤渣毒性浸出液中总氰化合物质量浓度为2.13 mg/L。

3)氰化尾矿浆臭氧除氰工业生产实践表明:处理后尾矿浆中总氰化合物平均质量浓度为47.45 mg/L;压滤渣毒性浸出液中总氰化合物质量浓度为1.63 mg/L,总铜、总铅等重金属污染物符合《氰渣规范》中氰渣尾矿库处置污染控制技术要求,运行成本为6.00元/t_矿。

4)氰化尾矿浆臭氧除氰过程中不引入其他有害杂质,臭氧反应结束后生成氧气,增加了回水中氧溶解量,有利于浸出作业。

[参 考 文 献]

[1] 刘学杰,于宏业.全泥氰化提金工艺设计与实践[J].黄金,2006,27(6):40-43.

[2] 崔礼生,韩跃新.难以氰化金矿石的预处理现状[J].有色矿冶,2005,21(7):13-15.

[3] 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:HJ 943—2018[S].北京:中国环境科学出版社,2018.

[4] 巩佃涛,王兆太,祝冲.浓硫酸辅助焦亚硫酸钠尾矿浆中除氰工艺应用[J].世界有色金属,2021(1):124-125.

[5] 高大明.氰化物污染及其治理技术(续完)[J].黄金,1998,19(12):53-55.

[6] 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,2015:201-203.

[7] 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,2005,26(6):51-53.

[8] 曹欢,李和付,梁效,等.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(1):85-89.

Research of cyanide tailings slurry detoxification with ozone at Guilaizhuang Gold Mine and its production practice

Fu Yuping, Guo Zhaosong
(Shandong Gold Guilaizhuang Mining Co., Ltd.)

Abstract: A study on detoxifying, with ozone, the cyanide tailings slurry generated in the all-sliming cyanidation - CIP process at Guilaizhuang Gold Mine was conducted. The results show that under the conditions of pH 11.52 and ozone concentration of 7.14 g/m³ with the addition of 0.357 g/L, after 2 h of oxidation reaction, the mass concentration of total cyanide compounds in the leachate of the filter-press cake was reduced to 2.13 mg/L. In industrial production practice, the cyanide tailings slurry detoxification process with ozone mainly consists of feed slurry buffering, oxidation reaction, and stabilization treatment. The cyanide removal effect is good, with an ore treatment cost of 6.00 yuan/t, and no introduction of other interfering ions. The cyanide residue meets the standards for the disposal and pollution control in tailings dam in HJ 943 - 2018 "Technical specification for pollution control of cyanide leaching residue in gold industry".

Keywords: all-sliming cyanidation; cyanide tailings slurry; detoxification treatment; ozone oxidation method; industrial application