

某黄金矿山含氰废水处理技术研究

杨 富¹,高飞翔²,封东霞^{3,4},何金国¹,吴 奇²,杨 文¹,侬有亮¹

(1. 鹤庆北衙矿业有限公司; 2. 长春黄金研究院有限公司;

3. 昆明理工大学国土资源工程学院; 4. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心)

摘要:某黄金矿山含氰废水呈碱性,主要污染物为总氰化合物及重金属离子。采用因科法、酸化法、过氧化氢氧化法、CG101-A 药剂法、电解法等多种方法进行破氰处理。探索试验发现,因科法和 CG101-A 药剂法的去除效果较好。进一步条件试验揭示,对于该黄金矿山含氰废水而言,CG101-A 药剂法是最为适宜的处理工艺。在 CG101-A 投加量为 3 g/L,且分 3 次均匀投加,反应 pH 值控制在 8~9,反应时间为 2 h 条件下,总氰化合物的去除率可达到 99.5 %。试验结果为黄金矿山含氰废水处理提供了新的思路和方法,有助于推动该领域的技术进步和环境保护。

关键词:含氰废水;总氰化合物;破氰药剂;因科法;电解法;铜;硫氰酸盐

中图分类号:TD926.5

文章编号:1001-1277(2025)01-0108-04

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250117

引言

某黄金矿山采用氰化提金工艺,金矿氰化浸出过程涉及铜与氰化钠的反应,生成铜氰络合物。该络合物主要以 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 形式存在^[1-3]。氰化生产过程中会产生大量氰化尾渣^[4],这些尾渣通常贮存于尾矿库。在贮存过程中,氰化尾渣会释放出大量含有铜氰络合物的含氰废水^[5]。铜氰络合物作为一种剧毒物质,其对人体的危害主要表现为与高铁细胞色素酶结合,形成氰化高铁细胞色素氧化酶,导致其失去传递氧的功能,进而引起组织窒息。若处理不当,将对周边环境和居民造成严重影响^[6-7]。

当前,针对含氰废水的处理技术主要包括碱性氯化法、因科法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法、沉淀法、膜分离法及电化学氧化法等^[8-15]。在处理过程中,常用的化学药剂涉及漂白粉、焦亚硫酸钠、过氧化氢、臭氧等^[16-19]。鉴于环境保护标准的日益严格及资源循环利用的需要,开发操作简便、成本经济、环境效益显著的含氰废水处理技术显得尤为迫切^[20]。

该黄金矿山含氰废水主要污染物为总氰化合物及重金属离子。其中,总氰化合物质量浓度为 388 mg/L,以易释放氰化物的形式存在;硫氰酸盐质量浓度为 803 mg/L;铜离子质量浓度为 435 mg/L。本文针对总氰化合物及重金属离子采用多种方法进行试验,选择对含氰废水适用性较好的方法,最终确定最优试验参数,得到最佳处理方法。

1 试验部分

1.1 试验仪器及药剂

试验仪器:UV-1700 紫外分光光度计,DELTA 320 pH 计,AA6300 原子吸收分光光度计,IC1000 离子色谱仪,化学滴定装置,78-1 磁力加热搅拌器,BSA224S 分析天平,电解试验装置。

试验药剂:焦亚硫酸钠,硫酸亚铁,过氧化氢溶液,浓硫酸,氢氧化钠,破氰药剂 CG101-A。

1.2 主要污染物成分

含氰废水主要污染物成分分析结果见表 1。

表 1 含氰废水主要污染物成分分析结果

Table 1 Analysis results of major pollutant components of cyanide-containing wastewater

成分	pH	总氰化合物	易释放氰化物	SCN ⁻	Cu
$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	9.02	388	388	803	435
组分	Pb	As	Cd	Zn	COD
$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	<0.01	<0.05	<0.002	0.46	1 360

注:COD 为化学需氧量。

由表 1 可知:含氰废水 pH 呈碱性;总氰化合物质量浓度为 388 mg/L,以易释放氰化物形式存在;硫氰酸盐质量浓度为 803 mg/L;铜离子质量浓度为 435 mg/L,因含氰废水呈蓝色,分析铜离子主要以铜氨络离子的形式存在;含氰废水中 COD 值为 1 360 mg/L。本次试验主要针对总氰化合物和重金属离子进行处理。鉴于硫氰酸盐质量浓度较高,臭氧处理和生物处

收稿日期:2024-08-03; 修回日期:2024-09-30

基金项目:云南省“兴滇英才支持计划”青年人才项目(KRD202221056)

作者简介:杨 富(1989—),男,高级工程师,从事多金属资源综合利用技术研究等工作;E-mail:3048704940@qq.com

理不仅无法改善处理指标,反而可能对处理系统产生负面影响,因此本次试验排除了臭氧处理和生物处理。

1.3 试验方法

试验采用间歇式运行模式,取 500 mL 该黄金矿山含氰废水,采用搅拌机进行搅拌。随后,向溶液中添加化学药剂或调节硫酸浓度以改变 pH。反应一段时间后,过滤分离固液相,对滤液成分进行分析,以评估氰化物及重金属离子去除效率。此外,取 1 L 经过充分搅拌的含氰废水,将其置于电解槽内,选用不同的电极材料,并控制反应电压,进行电解处理一定时间。之后,对电解后的滤液成分进行分析。

2 试验结果与讨论

2.1 含氰废水处理探索试验

开展探索性试验如下:

1)因科法。取 500 mL 含氰废水,加入 5 g/L 焦亚硫酸钠,调节 pH=8~9,气液比 5 : 1,反应时间 2 h,过滤,送样分析总氰化合物含量。

2)CG101-A 药剂法。取 500 mL 含氰废水,加入 5 g/L CG101-A,调节 pH=9,气液比 5 : 1,反应时间 2 h,过滤,送样分析总氰化合物含量。

3)酸化法。取 500 mL 含氰废水,加入浓硫酸调节 pH=4,反应时间 1 h,过滤,送样分析总氰化合物含量。

4)H₂O₂ 氧化法。取 500 mL 含氰废水,加入 8 mL/L 30 % 过氧化氢,反应时间 4 h,过滤,送样分析总氰化合物含量。

5)电解法。取 1 L 含氰废水,电压 6 V (电流 1.5 ~ 2 A),电解反应 3 h,送样分析总氰化合物含量。探索试验结果见表 2。

表 2 探索试验结果

Table 2 Exploratory test results

试验名称	$\rho(\text{总氰化合物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{易释放氰化物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SCN}^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
因科法	2.25	1.69	
CG101-A 药剂法	1.89	1.86	500
酸化法	24.98	23.94	
H ₂ O ₂ 氧化法	30.18	28.57	550
电解法	14.5	12.6	9.7

由表 2 可知:在处理含氰废水中的总氰化合物方面,因科法、CG101-A 药剂法、酸化法、H₂O₂ 氧化法及电解法均展现出一定的处理效能。因科法与 CG101-A 药剂法在去除总氰化合物方面具有较为显著的效果。因此,本研究将重点探讨因科法及 CG101-A 药剂法中药剂用量、反应时间等因素对处理效果的影响。

2.2 因科法处理含氰废水条件试验

考察了焦亚硫酸钠用量及投加方式等对污染物去除的影响。

2.2.1 焦亚硫酸钠用量

取 500 mL 含氰废水,调节焦亚硫酸钠用量为 3 g/L、4 g/L、5 g/L, pH=8~9,气液比 5 : 1,反应时间 2 h,过滤,分析滤液中总氰化合物含量,结果见表 3。

表 3 焦亚硫酸钠用量试验结果

Table 3 Test results for sodium metabisulfite dosage

焦亚硫酸钠 用量/(g · L ⁻¹)	$\rho(\text{总氰化合物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{易释放氰化物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SCN}^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
3	19.25	17.69	
4	2.91	2.24	
5	2.97	2.16	332

由表 3 可知:随着焦亚硫酸钠用量的增加,含氰废水中总氰化合物质量浓度逐渐降低;当药剂用量为 4~5 g/L 时,总氰化合物质量浓度可降至 2.91~2.97 mg/L。综合考虑处理效果和药剂成本,确定焦亚硫酸钠用量为 4 g/L。

2.2.2 焦亚硫酸钠投加方式

取 500 mL 含氰废水,焦亚硫酸钠用量为 2 g/L, pH=8~9,气液比 5 : 1,反应时间 1 h,过滤,滤液中再加入 1 g/L 或 2 g/L 焦亚硫酸钠,调节 pH=8~9,气液比 5 : 1,反应时间 1 h,过滤,分析滤液中总氰化合物含量。考察不同药剂投加方式对试验结果的影响,结果见表 4。

表 4 焦亚硫酸钠投加方式试验结果

Table 4 Test results for sodium metabisulfite dosing method

焦亚硫酸钠 用量/(g · L ⁻¹)	$\rho(\text{总氰化合物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{易释放氰化物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SCN}^{-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
2+1	2.03	1.98	
2+2	2.28	1.97	372

由表 4 可知:焦亚硫酸钠用量为 3 g/L (2 g/L+1 g/L),分 2 次投加,可使含氰废水中总氰化合物质量浓度降至 2.03 mg/L;继续增加药剂用量,总氰化合物质量浓度基本保持稳定。综合考虑,药剂投加方式以焦亚硫酸钠投加量为 3 g/L,分 2 次投加为宜。

2.3 CG101-A 药剂法处理含氰废水条件试验

考察了 CG101-A 用量及投加方式等对污染物去除的影响。

2.3.1 CG101-A 用量

取 1 L 含氰废水,分别加入 2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L、6 g/L 的 CG101-A,气液比 5 : 1,反应时间 2 h,过滤,分析滤液中总氰化合物含量,结果见表 5。

表5 CG101-A 用量试验结果

Table 5 Test results for CG101-A dosage

CG101-A 用量/ (g · L ⁻¹)	ρ (总氰化合物)/ (mg · L ⁻¹)	ρ (易释放氰化物)/ (mg · L ⁻¹)	$\rho(\text{SCN}^-)$ / (mg · L ⁻¹)
2	9.89	7.86	500
3	3.98	3.77	442
4	3.89	3.86	500
5	3.79	3.33	379
6	1.04	0.93	407

由表5可知:随着CG101-A用量的增加,含氰废水中总氰化合物质量浓度逐渐降低;当CG101-A用量为3~5 g/L时,总氰化合物质量浓度可降至3.79~3.98 mg/L;当CG101-A用量为6 g/L时,总氰化合物质量浓度可降至1.04 mg/L。综合考虑处理效果和药剂成本,确定CG101-A用量为3 g/L。

2.3.2 CG101-A 投加方式

分2次投加时,取1 L含氰废水,加入一定量CG101-A,气液比5:1,反应时间1 h,再加入一定量CG101-A,气液比5:1,反应时间1 h,过滤,分析滤液中总氰化合物含量。其中,CG101-A用量分别为2 g/L+1 g/L、3 g/L+1 g/L、2 g/L+2 g/L。分3次投加时,CG101-A用量为1 g/L+1 g/L+1 g/L,反应时间为0.5 h+0.5 h+1 h,其余操作与分2次投加相同。结果见表6。

表6 CG101-A 投加方式试验结果

Table 6 Test results for CG101-A dosing method

CG101-A 用量/ (g · L ⁻¹)	ρ (总氰化合物)/ (mg · L ⁻¹)	ρ (易释放氰化物)/ (mg · L ⁻¹)	$\rho(\text{SCN}^-)$ / (mg · L ⁻¹)
2+1	5.72	4.68	471
1+1+1	1.82	1.77	521
3+1	3.12	2.60	444
2+2	2.29	2.08	388

由表6可知:4种药剂投加方式均对总氰化合物去除效果有一定的影响,药剂多次投加比单次投加效果好,故确定最佳CG101-A用量为3 g/L,分3次投加。

2.3.3 反应 pH

取1 L含氰废水,分3次加入3 g/L CG101-A,气液比5:1,反应时间2 h,反应过程中分别控制反应pH值为6,7,8,9,反应时间2 h,过滤,分析滤液中总氰化合物含量,结果见表7。

表7 反应 pH 试验结果

Table 7 Test results for reaction pH

反应 pH 值	ρ (总氰化合物)/ (mg · L ⁻¹)	ρ (易释放氰化物)/ (mg · L ⁻¹)	$\rho(\text{SCN}^-)$ / (mg · L ⁻¹)
9	2.2	1.70	446
8	1.84	1.44	345
7	28.1	25.86	341
6	41.1	35.54	347

由表7可知:CG101-A药剂法处理含氰废水的最佳反应pH值为8~9。

2.3.4 反应时间

取2 L含氰废水,重复“加入1 g/L CG101-A,气液比5:1,搅拌,反应时间0.5 h”操作,直至总反应时间达到4 h,期间每隔30 min分析一次滤液中总氰化合物含量,结果见表8。

表8 反应时间试验结果

Table 8 Test results for reaction time

反应时间/h	ρ (总氰化合物)/ (mg · L ⁻¹)
1.5	1.61
2	1.67
2.5	2.08
3	2.97
3.5	2.70
4	3.64

由表8可知:反应时间对CG101-A药剂法总氰化合物的去除效果影响较大,当反应时间为1.5~2 h时,含氰废水中总氰化合物质量浓度可降至1.61~1.67 mg/L;反应时间继续延长,总氰化合物质量浓度逐渐升高,故反应时间确定为2 h。

通过对比可知,对于该黄金矿山含氰废水而言,CG101-A药剂法是最为适宜的处理工艺,最佳条件下,总氰化合物去除率为99.5%。

3 结 论

1)该黄金矿山含氰废水呈碱性,主要污染物为总氰化合物及重金属离子。其中,总氰化合物质量浓度为388 mg/L,以易释放氰化物形式存在;硫氰酸盐质量浓度为803 mg/L;铜离子质量浓度为435 mg/L。因含氰废水呈蓝色,分析铜离子主要以铜氨络离子的形式存在。

2)根据探索性试验结果,因科法、CG101-A药剂法、酸化法、H₂O₂氧化法、电解法均对含氰废水具有一定的处理效果。其中,因科法和CG101-A药剂法的去除效果较好,针对总氰化合物的去除率超过99%。

3)针对该黄金矿山含氰废水,CG101-A药剂法是最为适宜的处理工艺,最佳工艺参数为:CG101-A投加量3 g/L,分3次投加,最佳反应pH值为8~9,反应时间2 h,该反应条件下总氰化合物的去除率为99.5%。

[参考文献]

- [1] 高大明.氰化物污染及其治理技术(待续)[J].黄金,1998,19(1):57-59.
- [2] 高大明.氰化物污染及其治理技术(续一)[J].黄金,1998,19(2):57-59.
- [3] 刘影,邱陆明,崔崇龙,等.某黄金冶炼企业高浓度含氰洗涤水净

- 化技术研究[J].黄金,2022,43(6):77-82,90.
- [4] 邢相栋,兰新哲,宋永辉,等.氰化法提金工艺中“三废”处理技术[J].黄金,2008,29(12):55-61.
- [5] 费运良,兰馨辉,高飞翔,等.某黄金矿山低浓度含氰废水处理技术研究[J].黄金,2020,41(1):78-81.
- [6] 郭雪婷,刘晓红,刘强,等.某矿山低浓度含氰废水处理试验研究及工程应用[J].黄金,2021,42(12):83-85,88.
- [7] 黄仕源,周珉,王晓青,等.过氧化氢氧化法处理低浓度含氰废水的研究[J].环境工程,2013,31(增刊1):25-27.
- [8] KUYUCAK N, AKCIL A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes[J]. Minerals Engineering, 2013(50/51):13-29.
- [9] MILTZAREK G L, SAMPAIO C H, CORTINA J L. Cyanide recovery in hydrometallurgical plants: Use of synthetic solutions constituted by metallic cyanide complexes[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(1/2):75-82.
- [10] 刘春尧,肖永战.应用膜技术脱除重金属络离子[J].节能与环保,2006(5):34-35.
- [11] 宋永辉,屈学化,兰新哲,等.一种采用电吸附技术深度处理氰化提金废水的方法;CN201410014314.7[P].2014-01-13.
- [12] FIGUEROA G V, PARGA J R, VALENZUELA J L, et al. An improved process for precipitating cyanide ions from the barren solution at different pHs[J]. JOM, 2016, 68(2):540-547.
- [13] 盛惠敏.酸化法处理含氰废水[J].新疆有色金属,2010,33(增刊2):108,110.
- [14] 吴铃,楚金澄,李延吉.臭氧氧化法处理含氰废水工艺的系统优化[J].黄金,2016,37(7):69-75.
- [15] 李延吉,降向正,申波,等.夹皮沟矿业公司干堆氰化尾矿含氰废水的治理与应用实践[J].黄金,2013,34(6):63-67.
- [16] 郭雪婷,降向正,朱军章,等.某黄金企业氰化贫液深度处理技术研究[J].黄金,2019,40(11):64-67.
- [17] 任小军,李彦锋,赵光辉,等.工业含氰废水处理研究进展[J].工业水处理,2009,29(8):1-5.
- [18] 李德永,武丽丽.含氰废水的处理方法[J].山西化工,2005,25(2):18-20,73.
- [19] 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,2019,36(1):2-9.
- [20] 孙彦文,林明国,孙留根,等.含氰废水综合处理技术试验研究[J].矿冶,2016,25(5):67-71,76.

Study on cyanide-containing wastewater treatment technology in a gold mine

Yang Fu¹, Gao Feixiang², Feng Dongxia^{3,4}, He Jinguo¹, Wu Qi², Yang Wen¹, Nong Youliang¹

(1. Heqing Beiya Mining Co., Ltd.; 2. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.;

3. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology;

4. National-Local Joint Engineering Research Center for Green Comprehensive Utilization of Metal Tailings Resources)

Abstract: The cyanide-containing wastewater from a gold mine is alkaline and major pollutants are total cyanide compounds and heavy metal ions. Various cyanide removal methods, including Inco process, acidification process, hydrogen peroxide oxidation, CG101-A reagent method, and electrolysis, were tested. Exploratory tests found that the Inco process and the CG101-A reagent method exhibited better cyanide removal efficiency. Further conditional tests revealed that the CG101-A reagent method is the most suitable treatment process for this wastewater. Under the conditions of a CG101-A dosage of 3 g/L (added in 3 equal portions), a reaction pH of 8-9, and a reaction time of 2 h, the total cyanide compounds removal rate reached 99.5 %. The findings provide new insights and methods for the treatment of cyanide-containing wastewater in gold mines, contributing to technological progress and environmental protection in this field.

Keywords: cyanide-containing wastewater; total cyanide compounds; cyanide destruction reagent; Inco process; electrolysis; copper; thiocyanate