

含氰尾矿井下充填无害化处理技术试验研究

邱陆明¹, 刘 影¹, 郭雪婷¹, 李朝阳²

(1. 长春黄金研究院有限公司; 2. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司)

摘要:含氰尾矿作为充填骨料进行井下充填可有效解决其尾矿库堆存导致的环保问题,提高固体废物资源利用率,降低充填成本,具有良好的经济效益和环境效益。采用过氧化氢氧化法和过碳酸钠氧化法对某黄金矿山含氰尾矿浆进行无害化处理,并对药剂和试验条件进行了优化。结果表明:过氧化氢氧化法、过碳酸钠氧化法处理后的含氰尾矿浆毒性浸出液中的易释放氰化物及主要重金属含量均低于 HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》中氰渣回填要求。综合考虑药剂成本、储存、运输、使用条件等,推荐使用过碳酸钠氧化法。研究可为黄金行业含氰尾矿作为充填骨料的无害化处理提供参考。

关键词:含氰尾矿; 氰渣回填; 充填骨料; 过氧化氢; 过碳酸钠; 绿色矿山

中图分类号: TD926.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-1277(2025)10-0085-06

doi: 10.11792/hj20251013

引 言

目前,黄金矿山企业多采用氰化提金工艺,提金过程产生大量的含氰尾矿,主要以尾矿库贮存的方式进行处置^[1-2],造成资源浪费的同时,存在极大安全环保隐患^[3]。HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》^[4]中氰渣作为回填料料的脱氰处理要求为:①氰化尾矿浆采用固液分离洗涤法进行脱氰处理;②固液分离洗涤后的滤渣应采用臭氧氧化法、过氧化氢氧化法等不易产生二次污染的方法进行深度脱氰处理;③不应采用因科法、氯氧化法和降氰沉淀法对回填氰渣进行脱氰处理。氰渣作为回填料料的替代原料时,根据 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》制备的浸出液中氰化物(以 CN⁻计),按照 HJ 484—2009《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》中易释放氰化物测定方法,测定值应低于 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》规定的回填所在地地下水质量分类的相应指标限值,且总铜、总铅、总锌、总砷、总汞、总镉、总铬、铬(六价)含量应符合 GB 18599—2020《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》中第 I 类一般工业固体废物要求^[4]。

某黄金矿山采用地下开采方式进行采矿作业,形成大量采空区。该矿山含氰尾矿含二氧化硅约为 80%,含氧化铝约为 6%,含氧化铁约为 3%,是良好

的井下充填原料。但是,含氰尾矿中残留一定量的氰化物和重金属,无法满足 HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》中氰渣回填污染控制技术要求。研究采用过氧化氢氧化法^[5-10]、过碳酸钠氧化法^[11-14]等不易产生二次污染的方法进行含氰尾矿深度脱氰处理,使处理后尾矿满足回填技术要求,提高固体废物综合利用率的同时,减少氰化尾矿堆存带来的环境风险,契合固体废物减量化、资源化的污染防治理念^[15-20],实现黄金行业绿色矿山建设愿景。

1 试验部分

1.1 仪器及药剂

试验仪器:UV-1700 紫外分光光度计;DELTA 320 pH 计;IC1000 离子色谱仪;AA6300 原子吸收分光光度计;化学滴定装置;QS-1 型翻转式振荡器;XJT 充气多功能浸出搅拌机。

试验药剂:30%过氧化氢、过碳酸钠、五水硫酸铜、浓硫酸、氢氧化钠,均为分析纯。

1.2 含氰尾矿性质

该黄金矿山含氰尾矿浆含二氧化硅约为 80%,含氧化铝约为 6%,含氧化铁约为 3%,其上清液污染物成分分析结果见表 1。按照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》进行含氰尾矿浆浸出毒性分析,浸出液分析结果见表 2。

由表 1 和表 2 可知:该含氰尾矿浆毒性浸出液中

表1 含氰尾矿浆上清液污染物成分分析结果

Table 1 Analysis results of pollutant components in the supernatant of cyanide-containing tailings slurry

成分	总氰化合物	易释放氰化物	Cu	Pb	Zn
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	35.9	35.9	1.18	2.6	1.75
成分	As	Hg	Cd	Cr	Cr ⁶⁺
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	<0.2	0.003 56	<0.05	0.03	<0.004

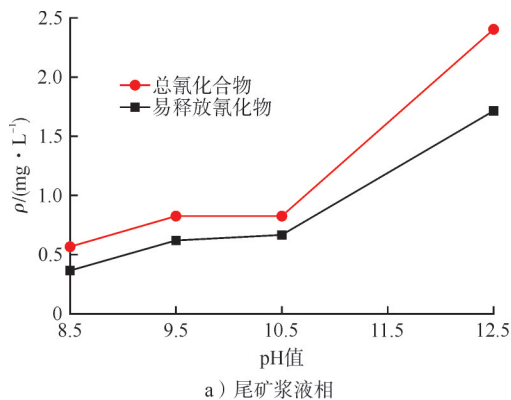
表2 含氰尾矿浆毒性浸出鉴别结果

Table 2 Toxicity leaching identification results of cyanide-containing tailings slurry

组分	总氰化合物	易释放氰化物	Cu	Pb	Zn
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3.60	3.44	0.31	<0.1	0.032
标准 ^{a)}		0.05	0.5	1.0	2.0
组分	As	Hg	Cd	Cr	Cr ⁶⁺
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	<0.2	0.000 25	<0.05	0.03	<0.004
标准 ^{a)}	0.5	0.05	0.1	1.5	0.5

注:a) HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》。

易释放氰化物质量浓度为3.44 mg/L,其他重金属未超过标准值。因此,含氰尾矿浆井下充填无害化处理的关键为去除氰化物,并确保毒性浸出液中重金属依然满足标准值要求。



1.3 试验方法

过氧化氢氧化法在碱性、铜离子作催化剂的条件下,利用过氧化氢将氰化物氧化为氰酸盐,之后水解为无毒化合物。同时,金属(Cu、Zn、Pb、Ni、Cd)络合氰化物中氰化物也被破坏而解离,最终处理后废水或矿浆中氰化物质量浓度可降低到0.5 mg/L以下。

过碳酸钠是过氧化氢与碳酸钠的加成化合物,具有碳酸钠和过氧化氢的双重属性。与过氧化氢相比,其储存、运输、使用更加方便。

分别采用过氧化氢氧化法和过碳酸钠氧化法对含氰尾矿浆进行处理,考察反应pH、硫酸铜用量、过氧化氢用量及反应时间等因素对氰化物去除的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 过氧化氢氧化法

2.1.1 酸碱度

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌过程中加入3 mL/L过氧化氢、0.5 g/L硫酸铜,控制反应pH值为8.5、9.5、10.5、12.5,搅拌反应3 h后,测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见图1。

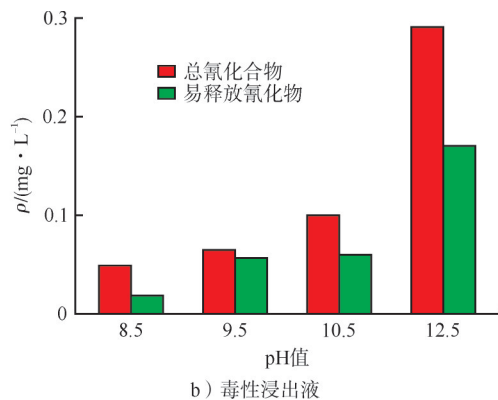


图1 不同反应pH对氰化物去除的影响

Fig. 1 Effect of reaction pH on cyanide removal

由图1可知:随着反应pH的降低,尾矿浆液相中总氰化合物及易释放氰化物含量逐渐降低。当pH值控制在8.5时,毒性浸出液中总氰化合物和易释放氰化物质量浓度分别为0.049 mg/L和0.019 mg/L,均低于0.05 mg/L。综合考虑,确定过氧化氢氧化法最佳pH值为8~9。

2.1.2 硫酸铜用量

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌过程中加入3 mL/L过氧化氢,控制硫酸铜用量分别为0.05 g/L、0.1 g/L、0.2 g/L、0.3 g/L、0.4 g/L、0.5 g/L,pH值为8~9,搅拌反应3 h后,测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结

果见图2。

由图2可知:当硫酸铜用量由0.05 g/L增加至0.2 g/L时,尾矿浆液相中易释放氰化物质量浓度可降低至0.5 mg/L以下,毒性浸出液中总氰化合物和易释放氰化物质量浓度分别为0.049 mg/L和0.017 mg/L,低于0.05 mg/L;再继续增加硫酸铜用量,氰化物去除效果不明显。因此,确定过氧化氢氧化法硫酸铜用量为0.2 g/L。

2.1.3 过氧化氢用量

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌过程中分别加入0.5 mL/L、1 mL/L、2 mL/L、3 mL/L过氧化氢,硫酸铜0.2 g/L,pH值为8~9,搅拌反应3 h

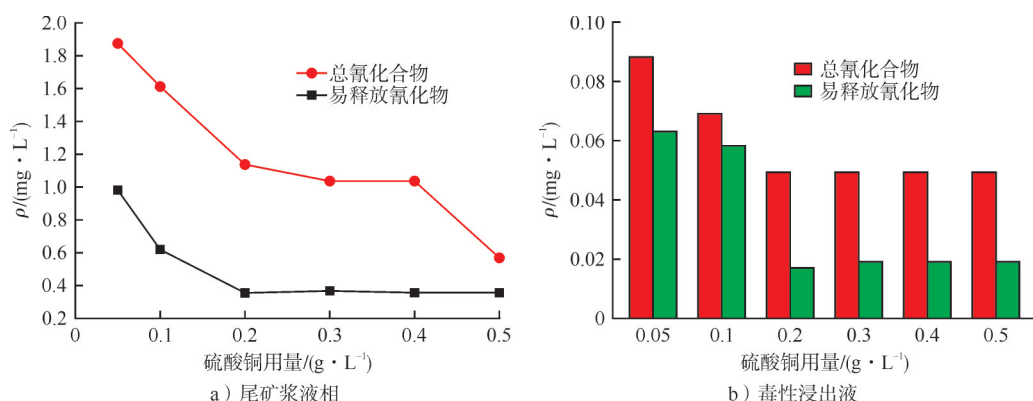


图2 不同硫酸铜用量对氰化物去除的影响

Fig. 2 Effect of CuSO_4 dosage on cyanide removal

后,测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿

浆进行浸出毒性分析,试验结果见图3。

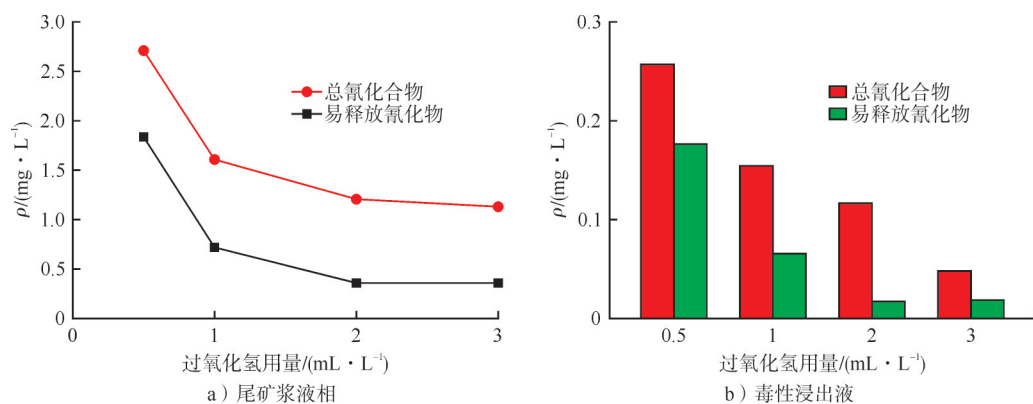


图3 过氧化氢用量对氰化物去除的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosage on cyanide removal

由图3可知:随着过氧化氢用量增加,尾矿浆液相及毒性浸出液中总氰化合物、易释放氰化物含量均降低。当过氧化氢用量为2 mL/L时,毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度为0.018 mg/L,低于0.05 mg/L,由此确定过氧化氢用量为2 mL/L。

2.1.4 反应时间

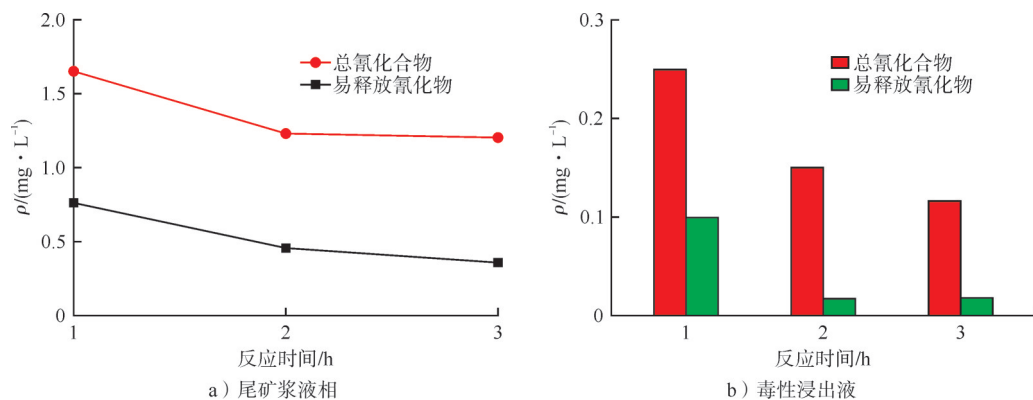


图4 反应时间对氰化物去除的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on cyanide removal

毒性浸出液中氰化物含量的降低。当反应时间为2 h时,毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度低至0.018 mg/L,由此确定过氧化氢氧化法反应时间为2 h。

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌过程中加入2 mL/L过氧化氢、0.2 g/L硫酸铜,pH值为8~9,控制反应时间分别为1 h、2 h、3 h,反应完成后测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见图4。

由图4可知:延长反应时间有助于尾矿浆液相及

2.2 过碳酸钠氧化法

2.2.1 酸碱度

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌

过程中加入 1.5 g/L 过碳酸钠和 0.5 g/L 硫酸铜,控制 pH 值分别为 8.5,9.5,10.5,12.5,搅拌反应 3 h 后,测定

尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见图 5。

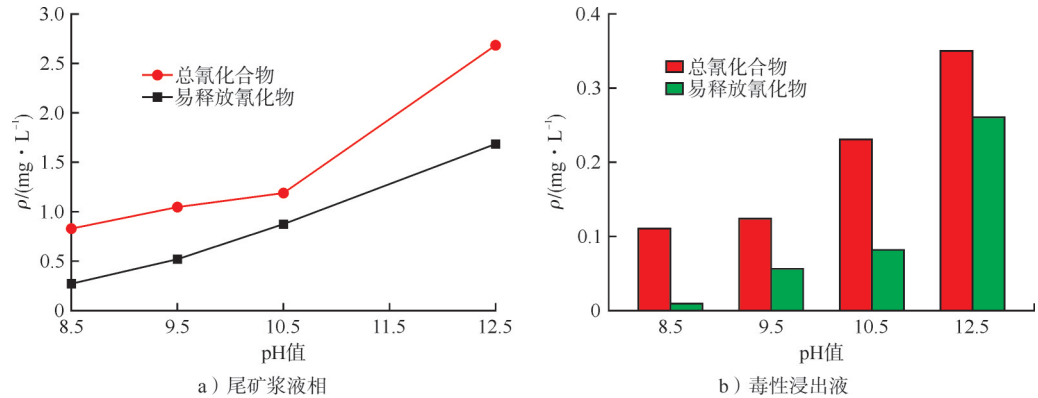


图5 不同反应pH对氰化物去除的影响

Fig. 5 Effect of reaction pH on cyanide removal

由图5可知:随着反应pH的降低,尾矿浆液相中总氰化合物及易释放氰化物含量逐渐降低。当pH值为8.5时,毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度为0.009 mg/L,低于0.05 mg/L。综合考虑,确定过碳酸钠法反应最佳pH值为8~9。

2.2.2 硫酸铜用量

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌过程中加入1.5 g/L过碳酸钠,控制硫酸铜用量分别为0.05 g/L、0.1 g/L、0.2 g/L、0.3 g/L、0.4 g/L、0.5 g/L,pH值为8~9,搅拌反应3 h后,测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见图6。

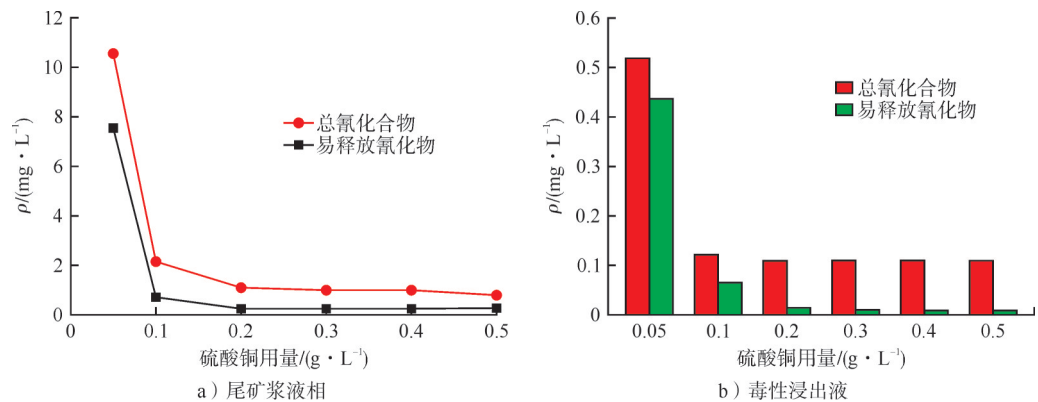


图6 不同硫酸铜用量对氰化物去除的影响

Fig. 6 Effect of CuSO_4 dosage on cyanide removal

由图6可知:硫酸铜用量由0.05 g/L增加至0.2 g/L时,尾矿浆液相中易释放氰化物质量浓度可降至0.5 mg/L以下,毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度为0.013 mg/L;再继续增加硫酸铜用量,氰化物去除效果不明显。因此,确定过碳酸钠法硫酸铜用量为0.2 g/L。

2.2.3 过碳酸钠用量

相及毒性浸出液中总氰化合物、易释放氰化物含量均有所降低。当过碳酸钠用量为1 g/L时,毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度为0.042 mg/L,低于0.05 mg/L,由此确定过碳酸钠用量为1 g/L。

2.2.4 反应时间

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,控制过碳酸钠用量分别为0.25 g/L、0.5 g/L、1 g/L、1.5 g/L,硫酸铜0.2 g/L,pH值为8~9,搅拌反应3 h后,测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见图7。

取1 L搅拌均匀的含氰尾矿浆于搅拌槽中,搅拌过程中加入1 g/L过碳酸钠、0.2 g/L硫酸铜,pH值为8~9,控制反应时间分别为1 h、2 h、3 h,反应完成后测定尾矿浆液相中氰化物含量,并将处理后尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见图8。

由图8可知:延长反应时间有助于尾矿浆液相及毒性浸出液中氰化物含量的降低。当反应时间为2 h时,毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度为0.023 mg/L,

由图7可知:随着过碳酸钠用量增加,尾矿浆液

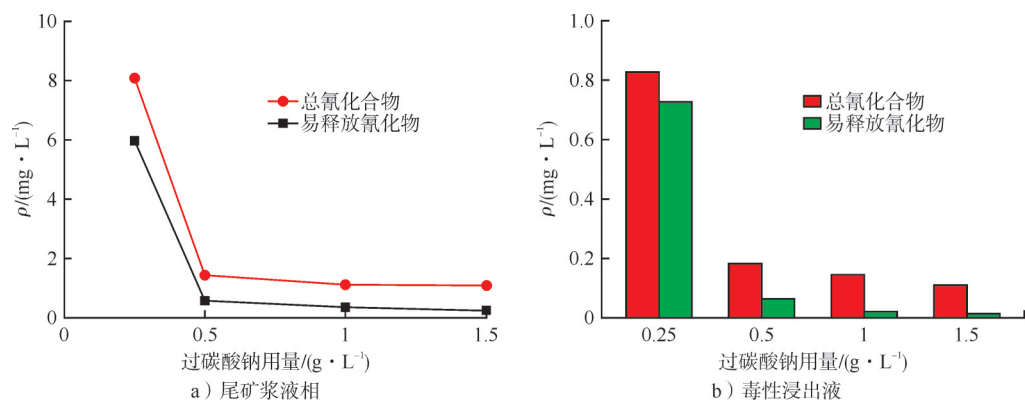


图7 过碳酸钠用量对氰化物去除的影响

Fig. 7 Effect of sodium percarbonate dosage on cyanide removal

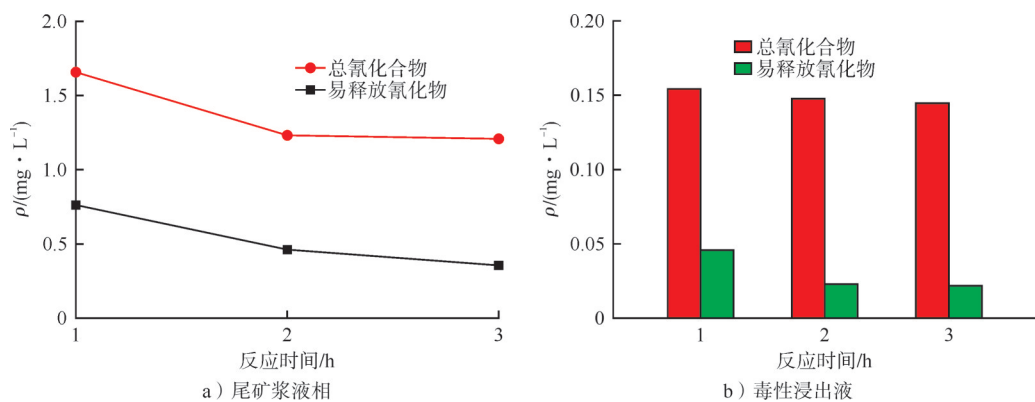


图8 反应时间对液相氰化物去除的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on liquid-phase cyanide removal

低于0.05 mg/L。因此,确定过碳酸钠法反应时间为2 h。

2.3 验证试验

根据条件试验结果,在过氧化氢氧化法及过碳酸钠氧化法最佳条件下对含氰尾矿浆进行无害化处理,处理后的尾矿浆进行浸出毒性分析,试验结果见表3和表4。

表3 处理后尾矿浆液相及毒性浸出液中氰化物分析结果

Table 3 Analysis results of cyanide in liquid phase and toxic leachate of tailings slurry after treatment mg/L

方法	尾矿浆液相		毒性浸出液	
	总氰化合物	易释放氰化物	总氰化合物	易释放氰化物
过氧化氢氧化法	1.44	0.312	0.149	0.018
过碳酸钠氧化法	1.14	0.41	0.148	0.022
标准 ¹⁾	0.05			

注:1)HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》。

由表3、表4可知:在最佳条件下,过氧化氢氧化法和过碳酸钠氧化法处理后尾矿浆毒性浸出液中易释放氰化物质量浓度分别为0.018 mg/L、0.022 mg/L,均低于0.05 mg/L。重金属含量均低于氰渣回填标准,工艺较为稳定。

表4 处理后尾矿浆毒性浸出液中重金属

Table 4 Heavy metals in toxic leachate of tailings slurry

方法	after treatment			mg/L
	Cu	Pb	Zn	As
过氧化氢氧化法	<0.04	<0.1	0.014	<0.2
过碳酸钠氧化法	<0.04	<0.1	0.012	<0.2
标准 ¹⁾	0.5	1.0	2.0	0.5
方法	Hg ²⁾	Cd	Cr	六价铬
过氧化氢氧化法	0.09	<0.05	<0.03	<0.004
过碳酸钠氧化法	0.11	<0.05	<0.03	<0.004
标准 ¹⁾	0.05	0.1	1.5	0.5

注:1)HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》;2)单位为μg/L。

3 结论

1)含氰尾矿作为充填骨料,可有效解决其尾矿库堆存带来的环境风险及安全隐患,有利于实现氰渣的减量化、资源化,具有良好的经济效益、环境效益。

2)含氰尾矿浆采用过氧化氢氧化法进行井下充填无害化处理的最佳试验参数为:过氧化氢2 mL/L,硫酸铜0.2 g/L,pH值为8~9,反应时间2 h。采用过碳酸钠氧化法进行井下充填无害化处理的最佳试验参数为:过碳酸钠1 g/L,硫酸铜0.2 g/L,pH值为8~9,

反应时间 2 h。2 种方法处理后的尾矿浆毒性浸出液中易释放氰化物及主要重金属质量浓度均低于 HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》中氰渣回填要求,具有实际应用价值。

3) 根据该黄金矿山实际情况,综合考虑药剂成本、储存、运输、使用条件等多方面因素,推荐采用过碳酸钠氧化法。

[参 考 文 献]

- [1] 谢锋,杨志伟,王伟,等.黄金矿山含氰废水净化与回收工艺研究进展[J].黄金,2023,44(4):80-85.
- [2] 宋雪娟.尾矿贮存方式的一种趋势——干堆技术[J].新疆有色金属,2007(增刊2):73-75.
- [3] 迟崇哲,翟菊彬,兰馨辉,等.黄金尾矿综合利用分析[J].黄金,2022,43(2):100-103.
- [4] 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.
- [5] 郭雪婷,刘强,倪燕群,等.某黄金矿山氰渣脱氰处理方法试验研究[J].黄金,2020,41(11):77-79.
- [6] 王荣群.氰化尾矿深度净化处理试验研究[J].黄金,2023,41(11):97-99.
- [7] 赵前飞.黄金冶炼氰化渣毒害组分赋存规律及污染特性研究[D].沈阳:东北大学,2023.
- [8] 高大明.氰化物污染及其治理技术(续八)[J].黄金,1998,19(2):57-59.
- [9] 郭雪婷,刘强,张宇,等.某氰化尾渣脱氰处理试验[J].矿冶,2022,31(1):109-113.
- [10] 夏娇,王帅,薛芷榕,等.硫酸铜催化双氧水降解农药废水的试验研究[J].山东化工,2022,51(4):198-201.
- [11] 崔小明,李明.过碳酸钠的应用及生产技术进展[J].化工科技市场,2010,33(7):20-25.
- [12] 张薇薇,武海霞,刘若愚,等.过碳酸钠催化体系在废水处理中的研究进展[J].净水技术,2023,42(1):22-31.
- [13] 赵鑫磊,赵红阳,马法壮,等.织物中常用氧化漂白剂及其现状[J].中国洗涤用品工业,2025(1):19-23.
- [14] 陈军伟.用过碳酸钠和过硼酸钠替代过氧化氢对废纸再制浆和浮选脱墨的影响[J].国际造纸,2015,34(2):37-43.
- [15] 陈贤树,李桦,陈原望,等.固废基胶凝材料在黄金尾矿胶结充填中的应用[J].新型建筑材料,2024,51(6):105-109.
- [16] 赵福财,王苹.某金矿浮选尾矿综合利用试验研究[J].黄金,2024,45(4):48-51.
- [17] 郭树林,闵忠鹏,刘龙琼,等.黄金矿山氰化尾渣充填技术探究[J].黄金,2020,41(9):72-76.
- [18] 费运良,李哲浩,兰馨辉,等.氰渣回填无害化处理技术试验研究[J].黄金,2018,39(6):65-68.
- [19] 章海象,王征.锦丰金矿充填系统改造及应用[J].黄金,2018,39(10):36-41.
- [20] 兰馨辉,叶锦娟,高飞翔,等.某黄金生产企业氰渣回填利用试验研究[J].黄金,2019,40(7):71-74.

Experimental study on detoxification treatment technology for underground filling of cyanide-containing tailings

Qiu Luming¹, Liu Ying¹, Guo Xueting¹, Li Chaoyang²

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.; 2. Henan Zhongyuan Gold Smelter Liability Limited Company)

Abstract: Utilizing cyanide-containing tailings as filling aggregate for underground filling can effectively address environmental issues caused by tailings pond storage, improve the utilization rate of solid waste resources, and reduce filling costs, demonstrating significant economic and environmental benefits. In this study, cyanide-containing tailings slurry from a gold mine was treated using hydrogen peroxide oxidation and sodium percarbonate oxidation methods, with reagents and experimental conditions optimized. Results show that the easily released cyanide and main heavy metal contents in the toxic leachate of the treated tailings slurry are lower than the requirements for cyanide residue backfilling specified in HJ 943—2018 *technical specification for pollution control of cyanide leaching residue in gold industry*. After considering factors such as reagent cost, storage, transportation, and usage conditions, the sodium percarbonate oxidation method is recommended. This study provides a reference for the detoxification treatment of cyanide-containing tailings as filling aggregate in the gold industry.

Keywords: cyanide-containing tailings; cyanide residue backfilling; filling aggregate; hydrogen peroxide; sodium percarbonate; green mine