

金矿尾矿中氰化物的固化处理及毒性浸出研究

曹兴*, 方臣

(飞翼股份有限公司, 湖南长沙 410699)

摘要:全泥氰化法提金产生的含氰尾矿不能直接用于矿井进行充填.通过对含氰尾矿进行氧化破氰处理,然后按不同灰砂比配制成充填试块,养护不同时间后进行毒性浸出实验,结果表明:浸出液及充填试块中氰化物含量可以达到国家相应的污染物排放标准.研究结果为氰化尾矿用于矿井充填提供了新的处理方法.

关键词:全泥氰化;充填;含氰尾矿;毒性浸出

中图分类号:TD926.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2016)04-0076-05

On the cyanide solidification treatment and toxicity leaching of gold mine tailings

CAO Xing, FANG Chen

(Feiyi Co. Ltd., Changsha 410699, China)

Abstract: Cyanide tailings of all sliming cyanid cannot be used directly for the filling of the mine. Through the oxidation and cyanide treatment of cyanide bearing tailings, it makes the preparation of filling test block at different ratio and toxicity leaching test after different time of curing. Results show that the determination of cyanide in leaching solution and filling test block can meet the corresponding national standards for the discharge of pollutants. This research results can provide theoretical basis for the cyanide tailings filling.

Key words: all sliming cyanide; filling; cyanide bearing tailing; toxic leaching

长期以来,金矿浸出一直采用全泥氰化法,氰化尾矿经过浓缩压滤后排往尾矿库堆存.大量含氰尾矿侵占大面积土地,存在水源和土壤污染等风险,从环境保护角度出发,必须对这些黄金尾矿进行处理,避免二次污染^[1,2].随着充填采矿法的发展,对氰化尾矿进行充填是可能是行之有效的办法.但由于尾矿浸出液含有大量的氰化物,直接充填势必对周围环境特别是水环境造成污染,从而给人类健康、动植物以及整个生态系统造成严重危害^[3].国内含氰废水处理方法比较多,主要有碱氯法^[4]、臭氧法^[5]、电解法^[6]、离子交换法^[7]、生物法^[8]等.氰化物在尾矿中的赋存形式主要有易溶氰化物、难溶氰化物、强络合氰化物、弱络合氰化物.目前,金尾矿氰化物的去除主要集中在尾矿废水的处理,对尾矿中总氰化物的去除及浸出毒性研究很少^[9,10].本文采用碱氯法先处理矿浆中的易溶氰化物,对含有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, CuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 等难溶氰化物的尾矿加入水泥配制成试块,在养护箱中养护不同时间后进行毒性浸出试验,评价尾矿经过水泥固化后的浸出毒性^[11,13].

1 试验部分

1.1 试验材料

试验材料来源于贵州某金矿,主要包括氰化尾矿浆、矿区生产用水、32.5R 硅酸盐水泥. 试验材料化

学成分:氰化尾矿中 Sb,As,C,S,Fe,CaO,MgO,Al₂O₃,SiO₂,Cu,Pb,Zn 含量分别为 0.09%,0.53%,7.01%,1.06%,3.93%,23.05%,1.62%,5.09%,26.89%,0.003%,0.004%,Ag,Au,Hg 的含量分别为 0.33,0.30,4.41 g/t;矿区生产用水中 Cu,Fe,Ca,Pb,Cr,Cd,Mn,Mg,As,Zn,Co 含量分别为 0.51,0.75,232.00,0.12,0.31,0.12,0.25,351.00,0.03,1.31,0.28 mg/L;水泥中 CaO,MgO,Fe₂O₃,Al₂O₃,SO₃,SiO₂ 含量分别为 61.77%,2.10%,3.28%,5.51%,1.82%,25.52%。其中氰化尾矿浆的质量浓度 33%,pH 值为 9.2,CN⁻ 含量为 159 mg/L,矿区生产用水 pH 值为 8.5。

1.2 试验设备及药剂

试验主要设备为:WT-2000 型酸度计,Cp512 型电子分析天平,Z-5000 原子吸收光谱仪,JJ-1 搅拌器,101-0AB 干燥箱、SHB 循环水式真空泵、美国产 TCLP 型浸出设备、WAW-Y200B 型压力试验机、YH-40 混凝土养护箱、JJ-5 型砂浆搅拌机。

试验主要试剂:次氯酸钙(分析纯)、氧化钙(分析纯)、硝酸、98%硫酸(分析纯)。

1.3 分析方法及试验方法

1)分析方法:总 CN 测定采用硝酸银滴定法、总 As 采用原子荧光法、Fe,Cu,Pb,Zn,Ag,Au,Hg 采用原子吸收分光光度法,pH 值采用直读法。

2)矿浆中氰化物的去除试验方法:每次取 500 mL 氰化尾矿浆,用氧化钙调整矿浆的 pH 值,分别按不同用量加入次氯酸钙、搅拌不同时间后,对矿浆过滤,分析滤液中氰化物含量,将滤饼烘干分析总氰化物的含量。

3)试块的制备及养护方法:按灰砂比(水泥:尾矿)1:4,加入矿区生产用水,配成质量浓度为 60% 浆料,然后装入尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的试模,在混凝土养护箱中养护 1,3,7,30,60 d,养护条件:湿度 92%,温度 20 ℃。

4)毒性浸出及评价方法:考虑到我国部分地区可能出现的酸雨环境,将养护不同时间的试块,于压力试验机上压碎,烘干后过 9.5 mm 筛,按《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)毒性物质浸出方法,以硫酸+硝酸为浸提剂,采用美国产 TCLP 型浸出设备,反应 20 h 后,过滤取样分析,参照《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)对试块进行浸出毒性评价。

2 试验结果与讨论

2.1 初始 pH 值对除氰效果的影响

取 500 mL 矿浆,用氧化钙将矿浆的 pH 调整为 9,10,11,12,13,按矿浆质量的 0.7% 加入次氯酸钙搅拌 20 min 后,将矿浆过滤,检测滤液中 CN⁻ 含量,同时将滤饼烘干,分析总 CN 的含量。试验结果如图 1 所示。

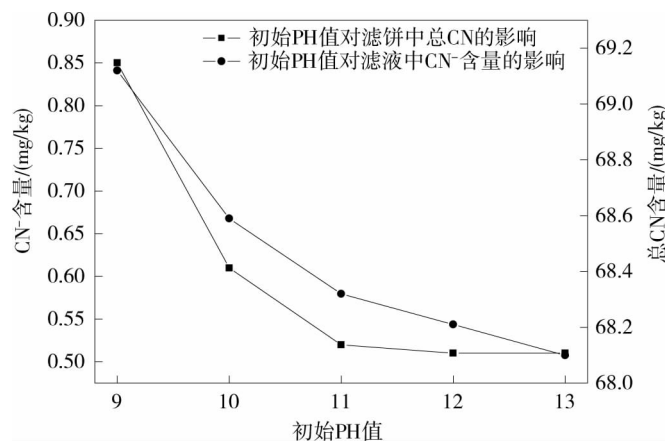


图 1 初始 pH 值对滤液中 CN⁻ 含量及滤饼中总 CN 的影响

从图1可知,滤液中 CN^- 含量随 pH 值的增加而降低,当初始 pH 值为 11 时,滤液中 CN^- 含量为 0.52 mg/L,继续增加初始 pH 值, CN^- 含量基本保持不变;滤饼中总 CN 含量随 pH 值的增加由 69.12 mg/kg 降低到 68.1 mg/kg.

根据碱氯法除氰反应原理^[14],氧化反应分为局部氧化阶段及完全氧化阶段,其中局部氧化阶段发生如下反应:



完全氧化阶段发生如下反应:



从上述反应式可知氰化物首先被氧化为氯化氰;然后氯化氰水解为氰酸盐;局部氧化完成后,过量的氧化剂可将氰酸盐完全氧化为二氧化碳和氮气.氯化氰水解需在碱性条件下才能进行,通过试验结果确定初始 pH 值为 11.

2.2 次氯酸钙的用量对除氰效果的影响

取 500 mL 矿浆,用氧化钙将矿浆的 pH 调整为 11,按矿浆质量的 0.3%,0.4%,0.5%,0.6%,0.7%,0.8% 加入次氯酸钙搅拌 20 min 后,将矿浆过滤,测量滤液中 CN^- 含量,同时将滤饼烘干分析总 CN 的含量.试验结果如图 2 所示.

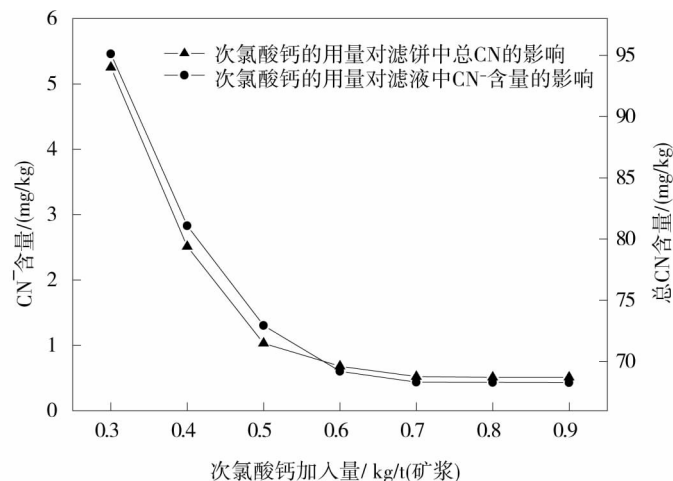


图 2 次氯酸钙的用量对滤液中 CN^- 含量及滤饼中总 CN 的影响

从图 2 可知,滤液中 CN^- 含量随着次氯酸钙的增加而降低,当次氯酸钙的用量增加到 0.8% 时,滤液中 CN^- 含量降低到 0.51 mg/L,继续增加次氯酸钙的用量,滤液中 CN^- 含量基本保持不变;滤饼中总 CN 含量随着次氯酸钙的增加而降低,当次氯酸钙的用量增加到 0.7% 时,滤饼中 CN 含量降低到 68.32 mg/kg,继续增加次氯酸钙的用量,滤饼中总 CN 含量保持稳定.滤饼中总 CN 含量的降低明显较滤液中的 CN^- 降低困难,这可能是滤饼中的氰化物以难溶或强络合形式存在,考虑滤液中 CN^- 的去除效果,最佳的次氯酸钙用量为 0.8%.

2.3 反应时间对除氰效果的影响

取 500 mL 矿浆,用氧化钙将矿浆的 pH 调整为 11,按矿浆质量的 0.8% 加入次氯酸钙,搅拌 5,10,15,20,25,30 min 后,将矿浆过滤,测量滤液中 CN^- 含量,同时将滤饼烘干分析总 CN 的含量.试验结果如图 3 所示.

从图 3 可知,滤液中 CN^- 含量随着时间的延长而降低,当反应时间增加到 30 min,滤液中 CN^- 含量降低到 0.19 mg/L,继续延长时间,滤液中 CN^- 含量增幅很小;滤饼中总 CN 含量随着时间的增加而降低,当

反应时间增加到 30 min,滤饼中 CN 含量降低到 66.79 mg/kg,继续延长时间,滤液中 CN⁻ 含量趋于稳定.因此选择最佳的反应时间为 30 min.

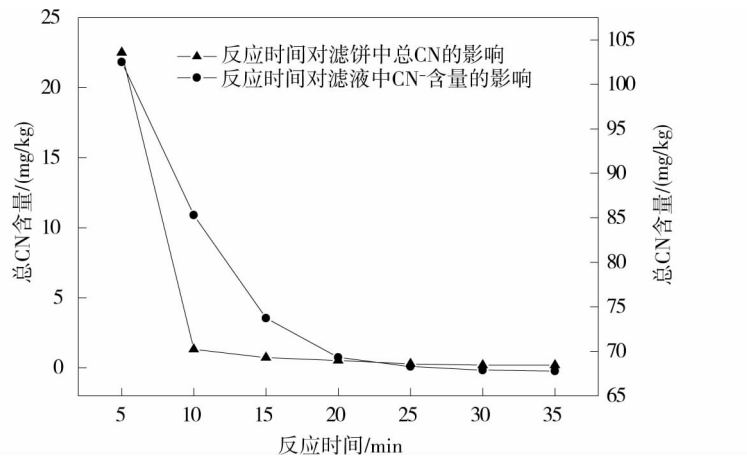


图3 反应时间对滤液中 CN⁻ 含量及滤饼中总 CN 的影响

通过上述试验可知,当次氯酸钙的用量为 0.8%,反应时间为 30 min,滤液中 CN⁻ 含量可以达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中总氰化物一级标准,但是滤饼中总氰化物含量仍然偏高.

2.4 养护时间对试块浸出液中各元素含量的影响

取 20 L 矿浆,用氧化钙将矿浆的 pH 调整为 11,按矿浆质量的 0.8% 加入次氯酸钙,搅拌 30 min 后,将矿浆过滤,测量滤饼的含水率,按灰砂比 1:4 制成试块,脱模后在混凝土养护箱中养护 1,3,7,30,60 d 后,按方法(4)进行毒性浸出实验.浸出液中 Au, Ag, Hg 3 种元素未检出,其余各元素含量的变化情况如图 4 所示,试块中总 CN 含量如图 5 所示.

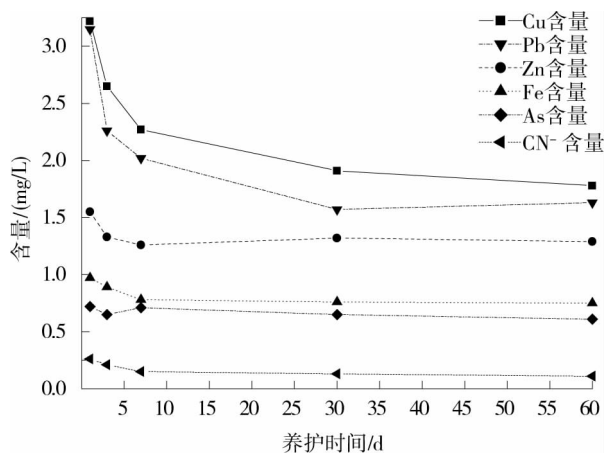


图4 养护时间对浸出液中各元素含量的影响

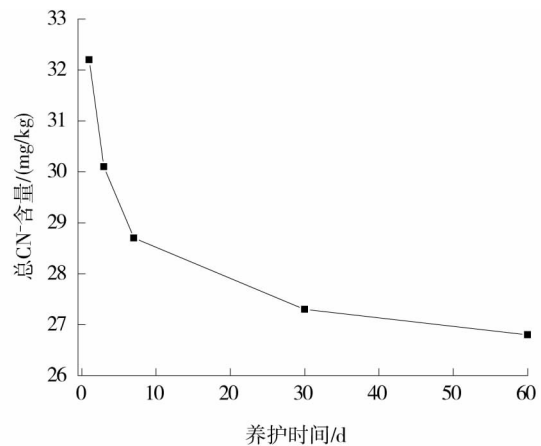


图5 养护时间对试块中总 CN 含量的影响

从图 4 可知,随着养护时间从 1 d 延长到 60 d,各元素含量的总体呈下降趋势,其中 Cu 含量在 3.22~1.78 mg/L,Pb 含量在 1.55~1.29 mg/L,Zn 含量在 0.97~0.75 mg/L,Fe 含量在 3.15~1.63 mg/L,As 含量在 0.72~0.61 mg/L,CN⁻ 含量在 0.26~0.11 mg/L,虽然 Zn 和 As 的含量随养护时间的变化存在波动,但浸出液中上述元素含量均小于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)的要求.因此可以说明氰化尾矿经过水泥固化后不属于具有浸出毒性的危险固体废弃物.

将氰化尾矿按灰砂比 1:4 配成质量浓度为 60% 的浆体,由于水泥及矿区生产用水的加入,因此对充填试块中的总 CN 起到了稀释作用.从图 5 可知,随着养护时间从 1 d 延长到 60 d,试块中总 CN 含量由 32.2 mg/kg 降低到 26.8 mg/kg,达到了《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)工业用地的要求.

3 结论

1) 当矿浆的初始 pH 值为 11, 次氯酸钙的用量为 0.8%, 反应时间为 30 min, 滤液中 CN^- 含量可以达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中总氰化物一级标准。

2) 按灰砂比 1 : 4 制成的试块在不同养护时间段, 各元素含量均小于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 要求, 氰化尾矿经过水泥固化后不属于具有浸出毒性的危险固体废弃物; 试块中总 CN 含量均小于 50 mg/kg, 达到了《土壤环境质量标准》(GB15618-2008) 工业用地的要求。

参考文献:

- [1] 付忠田, 王东军. 五龙金矿含氰尾矿充填前解毒的实验研究[J]. 山西化工, 2008, 24(3): 84-86.
- [2] 桑义敏, 田巍, 张倩, 等. 含氰黄金尾矿水泥窑资源化共处置的可行性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 3(3): 247-251.
- [3] 郭朝晖, 姜智超, 刘亚男, 等. 氰法提金工艺含氰废水处理[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(2): 37-39.
- [4] 许永, 邵立南, 杨晓松. 碱性氯化法处理黄金氰化废水[J]. 有色金属工程, 2013, 3(3): 38-40.
- [5] 赵文玉, 王启山, 王效琴, 等. 含氰废水生化处理技术现状与展望[J]. 金属矿山, 2005(23): 537-539.
- [6] 黄爱华. 提金含氰废水处理工艺研究现状及发展趋势分析[J]. 黄金科学技术, 2014, 24(22): 83-88.
- [7] 赵少康, 刘峰彪, 郑曦. 膜浓缩-酸化法联合工艺处理黄金生产企业含氰废水的研究[J]. 价值工程, 2015, 34(33): 137-139.
- [8] 仲铭. 氰渣铅锌选矿及其含氰废水综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [9] Fleming C A, Mezei A, Bourricaudy E, et al. Factors influencing the rate of gold cyanide leaching and adsorption on activated carbon, and their impact on the design of CIL and CIP circuits[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 484-494.
- [10] Lucrina S, Sanda M, Alexandru O, et al. Environmental risks associated to the Use of Cyanide Technology for Gold Extraction in Romania[J]. Environmental Security, 2009(6): 345-356.
- [11] 陈云嫩, 熊昌狮, 吴乐文, 等. 全尾砂结构流胶结充填对地下水水质影响的试验研究[J]. 山东化工, 2015(7): 20-24.
- [12] 王丹, 朱义年. 重金属污泥制砖固化及其浸出试验[J]. 桂林工学院学报, 2008, 28(2): 226-229.
- [13] 李晓波, 吴水波, 胡保安. 给水处理中含砷污泥的浸出毒性和初步处置研究[J]. 中国钨业, 2008, 37(2): 168-170.
- [14] 陈莉荣, 张菊. 漂粉精母液处理金矿含氰废水的试验研究[J]. 金属矿山, 2005, 27(5): 539-541.