

## 某金矿氰渣除氰固砷实验研究

刘辉, 张静敏, 师留印

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:** 某金矿氰渣中总氰化物和总砷元素超标, 研究了采用过氧化氢氧化分解氰化物、硫酸亚铁络合固砷工艺对氰渣进行无害化处理。结果表明: 除氰段, 过氧化氢加入量 2 mL/L, 反应时间 2 h; 固砷段, 硫酸亚铁加入量 0.5 g/L, 过氧化氢加入量 1 mL/L, 硫酸加入量 6.5 mL/L, 反应时间 1 h; 经过除氰和固砷处理, 所得氰渣的毒性浸出液中总氰化物质量浓度为 0.25 mg/L, 砷质量浓度为 0.55 mg/L, 满足标准要求, 可进入尾矿库堆存。

**关键词:** 氰渣; 除氰; 固砷; 无害化处理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.013

中图分类号: TD353 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)05-0072-05

根据 GB 18598—2019《危险废物填埋污染控制标准》, 氰渣毒性浸出液中总氰化物质量浓度低于 6 mg/L、总砷质量浓度低于 1.2 mg/L 方可进入尾矿库堆存。某黄金矿山氰化过程中产生氰渣, 其毒性浸出液中总氰化物和总砷质量浓度均超标, 不能直接进入尾矿库堆存, 需要进行无害化处理。

对于氰化物的处理主要采用分解破坏法和回收法<sup>[1-2]</sup>。分解破坏法是将氰化物破坏分解为无毒物质, 常用方法包括臭氧法<sup>[3]</sup>、过氧化氢法<sup>[4]</sup>、氯氧化法<sup>[5]</sup>、生物法<sup>[6]</sup>、因科法<sup>[7]</sup>等。回收法是将氰化物回收再利用, 主要有固液分离洗涤法<sup>[8]</sup>、酸化法<sup>[9]</sup>、离子交换法<sup>[10]</sup>等。其中, 过氧化氢氧化分解法适合于低浓度氰化物的去除, 且处理后的废水无二次污染, 结合某黄金矿山实际情况, 采用过氧化氢法对该氰渣进行除氰实验研究。

砷与金相似的地球化学特性注定了它们常共存于矿石中<sup>[11]</sup>, 因此金矿氰渣及其溶液中往往含

有砷。含砷废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离法和生物法等<sup>[12]</sup>。其中, 铁盐沉淀法简单易操作, 因此采用铁盐沉淀法对该氰渣进行固砷实验研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设备及试剂

主要设备: 酸度计, pHs-3C 型; 机械搅拌槽, XJT II 型; 电子天平, BSA224S 型; 有机玻璃搅拌槽, 2 L; 原子吸收分光光度计, WFX-210 型; 电感耦合等离子体光谱仪, ICAP7000 型。

主要试剂: 98% 浓硫酸、30% 过氧化氢、七水硫酸亚铁、浓硝酸, 均为分析纯。

### 1.2 实验原料

取自某黄金矿山生产线的氰渣, 含水率为 22.2%, 过滤后滤液 pH 值 11.5, 滤液主要成分分析结果见表 1。

表 1 氰渣滤液主要成分分析结果/(mg·L<sup>-1</sup>)

Table 1 Analysis results of main components of cyanide residue filtration solution

| 总氰化物  | 易释放氰化物 | Cu    | Zn   | Fe   | As   | Pb   | Hg   | Cd    | Cr    | Cr <sup>6+</sup> |
|-------|--------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|------------------|
| 498.5 | 488.5  | 298.8 | 9.55 | 6.38 | 2.98 | 0.35 | 0.02 | <0.05 | <0.05 | <0.04            |

由表 1 可知, 该氰渣滤液中氰化物的赋存状态以易释放氰化物为主, 占 98%, 而金属络合氰

收稿日期: 2020-07-03

作者简介: 刘辉(1982-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事湿法冶金和废物处置研究工作。

化物仅占2%；主要金属元素为Cu，其他金属元素质量浓度均较低，但As质量浓度为2.98 mg/L，超过标准限制。

按照HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性 浸出方法 硫酸硝酸法》对氰渣进行毒性浸出实验，分析浸出液中主要成分，结果见表2。

表2 氰渣毒性浸出液成分分析结果/(mg·L<sup>-1</sup>)  
Table 2 Analysis results of toxic leaching solution of cyanide residue

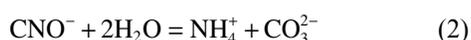
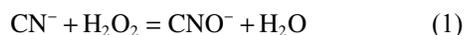
| 项目              | 总氰化物 | Cu   | As   | Zn    | Pb    | Hg    | Cd    | Cr    | Cr <sup>6+</sup> |
|-----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| 毒性浸出液           | 31.2 | 18.5 | 3.28 | <0.05 | <0.02 | <0.08 | <0.04 | <0.03 | <0.004           |
| 标准 <sup>①</sup> | 5    | 75   | 2.5  | 75    | 5     | 0.25  | 0.5   | 12    | 2.5              |
| 标准 <sup>②</sup> | 6    | 120  | 1.2  | 120   | 1.2   | 0.12  | 0.6   | 15    | 6                |

注：① HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》（以下简称《氰渣规范》）；  
② GB 18598—2019《危险废物填埋污染控制标准》（以下简称《危废填埋标准》）。

由表2可知，氰渣毒性浸出液中总氰化物质量浓度为31.2 mg/L、砷质量浓度为3.28 mg/L，均超过标准限制，其他金属元素均达到标准要求，因此，该氰渣无害化处理的对象为低浓度氰化物和低浓度砷。

## 2 实验原理与方法

过氧化氢氧化法分解氰化物的过程中，首先把氰根氧化成氰酸根，然后氰酸根水解成碳酸根，基本反应<sup>[13]</sup>如下：



反应(1)在碱性、有铜离子作催化剂条件下十分迅速，且不会产生任何有毒有害物质。

铁盐法固砷中，硫酸亚铁是常用的固砷试剂，矿浆中加入硫酸亚铁，Fe<sup>2+</sup>与溶液中的AsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>反应形成稳定络合物（其中FeAsO<sub>4</sub>在25℃、pH值3~8的条件下溶解度只有1.46×10<sup>-5</sup> mg/L，结晶性良好的臭葱石(FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)的稳定性能更好)，产生的稳定络合物再被铁的氢氧化物吸附共沉淀而实现固砷。

氰渣的无害化处置可采用直接处理和调浆处理两种方法。工业上常采用调浆后进行处理，一般矿浆浓度控制在40%左右。氰渣调浆后可以提升处理量，同时降低液相中大部分污染物浓度，有助于提升处理效果，降低试剂成本。本研究首先对氰渣进行调浆，然后采用过氧化氢氧化分解氰化物、硫酸亚铁沉淀固砷的方法进行无害化处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 过氧化氢氧化除氰

#### 3.1.1 过氧化氢用量对除氰的影响

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至40%，充分搅拌后取1 L矿浆，加入不同量的过氧化氢，反应2 h后滴加浓硫酸调矿浆pH值至7.5左右，反应温度为室温20℃。过氧化氢用量对除氰的影响实验结果见表3。

表3 过氧化氢用量对除氰的影响  
Table 3 Effect of hydrogen peroxide dosage on cyanide removal

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加入量/(mL·L <sup>-1</sup> ) | 氰渣毒性浸出液ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) |      |       |
|---|--------------------------------|------|-------|
|   | 总氰化物                           | As   | pH值   |
| 0   | 9.20                           | 3.28 | 10.55 |
| 0.5   | 8.85                           | 4.29 | 8.32  |
| 1.0   | 7.77                           | 4.12 | 8.29  |
| 1.5   | 5.78                           | 4.02 | 8.08  |
| 2.0   | 3.23                           | 3.88 | 7.99  |
| 2.5   | 3.15                           | 3.08 | 8.03  |

由表3可知，随过氧化氢加入量的增加，氰渣毒性浸出液中总氰化物浓度逐渐降低，当过氧化氢加入量为2.0 mL/L时，氰渣毒性浸出液中总氰化物浓度为3.23 mg/L，满足《氰渣规范》尾矿库处置的要求，但砷质量浓度为3.88 mg/L，超过标准限值，除氰后需进行固砷处理。

#### 3.1.2 反应pH值对除氰的影响

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至40%，充分搅拌后取1 L矿浆，加入过氧化氢溶液2.0 mL，反应2 h后滴加浓硫酸调矿浆不同pH值，反应温度为室温20℃。反应pH值对除氰的影响实验结果见图1。

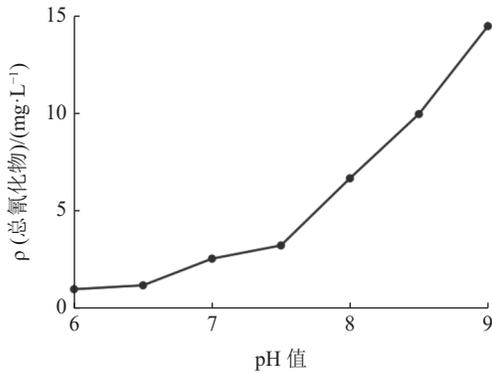


图 1 不同 pH 值对除氰的影响

Fig.1 Effect of different pH value on cyanide removal

从图 1 中可以看出，氰渣毒性浸出液中总氰化物含量随反应 pH 值的降低而减少，当反应 pH 值小于 7.5 时，总氰化物浓度小于 5 mg/L，满足要求。

### 3.1.3 反应时间对除氰的影响

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至 40%，充分搅拌后取 1 L 矿浆，加入过氧化氢溶液 2.0 mL，反应不同时间后，滴加浓硫酸调矿浆 pH 值小于 7.5，反应温度为室温 20℃。反应时间对除氰的影响实验结果见图 2。

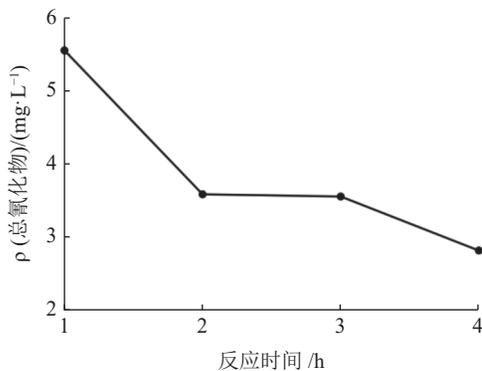


图 2 不同反应时间对除氰的影响

Fig.2 Effect of different reaction time on cyanide removal

从图 2 中可以看出，反应时间大于 2 h 后对总氰化物浓度影响很小，因此，除氰反应时间选择 2 h 即可。

## 3.2 硫酸亚铁络合固砷

### 3.2.1 反应 pH 值对固砷的影响

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至 40%，充分搅拌后取 1 L 矿浆，加入过氧化氢 2 mL，反应 2 h 后投加 2.0 g 硫酸亚铁（确保足量）进行固砷，然后加入过氧化氢 1 mL，滴加浓硫酸调节矿浆不同 pH 值，再次反应 1 h，反应温度均为室温 20℃。不同 pH 值对固砷的影响实验结果见表 4。

表 4 反应 pH 值对固砷的影响  
Table 4 Effect of pH value on arsenic fixation

| 反应 pH 值 | 氰渣毒性浸出液 p/(mg·L <sup>-1</sup> ) |      |      |
|---------|---------------------------------|------|------|
|         | 总氰化物                            | As   | pH 值 |
| 8.0     | 4.22                            | 2.36 | 8.41 |
| 7.5     | 3.15                            | 2.22 | 8.22 |
| 7.0     | 1.22                            | 1.98 | 8.16 |
| 6.5     | 0.22                            | 0.55 | 7.94 |
| 6.0     | 0.20                            | 0.51 | 7.88 |

由表 4 可知，当硫酸亚铁投加量为 2.0 g/L，控制反应 pH 值在 6.5 时，经处理后的氰渣毒性浸出液中总 As 浓度为 0.55 mg/L，pH 值为 7.94，满足要求。

### 3.2.2 硫酸亚铁用量对固砷的影响

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至 40%，充分搅拌后取 1 L 矿浆，加入过氧化氢 2 mL，反应 2 h 后投加不同量的硫酸亚铁进行固砷，然后加入过氧化氢 1 mL，滴加浓硫酸调节矿浆 pH 值至 6.5，反应 1 h，反应温度均为室温 20℃，不同硫酸亚铁对固砷的实验结果见图 3。

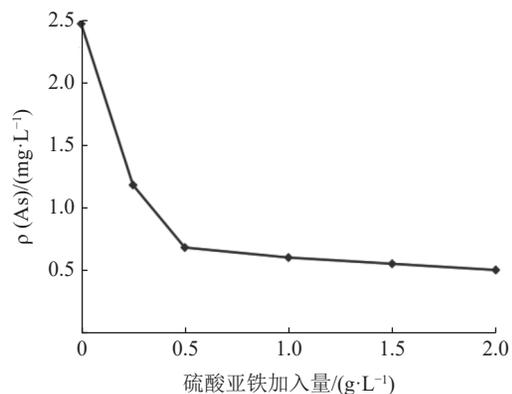


图 3 硫酸亚铁用量对固砷的影响

Fig.3 Effect of ferrous sulfate dosage on arsenic fixation

从图 3 中可以看出，随着硫酸亚铁投加量的增加，经处理后氰渣毒性浸出液中 As 的浓度逐渐降低。当每升矿浆中硫酸亚铁投加量为 0.5 g 时，经处理后的氰渣毒性浸出液中 As 的浓度在 0.8 mg/L 以下，满足要求。

### 3.2.3 反应时间对固砷的影响

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至 40%，充分搅拌后取 1 L 矿浆，加入过氧化氢 2 mL，反应 2 h 后投加 0.5 g 硫酸亚铁进行固砷，然后加入过氧化氢 1 mL，滴加浓硫酸调节矿浆 pH 值至 6.5，反应不同时间，反应温度均为室温 20℃。不同反应时间对固砷的实验结果见图 4。

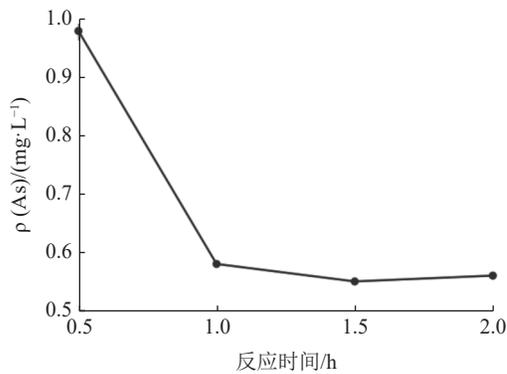


图4 不同反应时间对固砷的影响

Fig.4 Effect of different reaction time on arsenic fixation

表5 综合验证实验结果/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Table 5 Comprehensive verification test results

| 总氰化物 | Cu   | Zn   | Pb   | As   | Hg    | Cd    | Cr    | Cr <sup>6+</sup> |
|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------------------|
| 0.25 | 1.25 | 0.06 | 0.05 | 0.55 | <0.01 | <0.05 | <0.05 | <0.05            |

由表5可知，采用氰渣调浆无害化处理技术，过氧化氢用量合计3 mL/L，七水硫酸亚铁用量0.5 g/L，浓硫酸用量6.5 mL/L，固砷反应pH值为6.5，反应总时间3 h，处理后氰渣毒性浸出液中总氰化物浓度0.25 mg/L，砷浓度0.55 mg/L，pH值7.9，达到了《氰渣规范》尾矿库处置和《危废填埋标准》的要求。

## 4 结 论

(1) 实验确定的较佳反应条件：除氰段，过氧化氢加入量2 mL/L，反应时间2 h；固砷段，硫酸亚铁加入量0.5 g/L，过氧化氢加入量1 mL/L，硫酸加入量6.5 mL/L，反应时间1 h。

(2) 采用“原矿浆—调浆—过氧化氢氧化—硫酸亚铁固砷—压滤”的无害化处理工艺，处理后氰渣毒性浸出液中总氰化物质量浓度0.25 mg/L，砷质量浓度0.55 mg/L，满足《氰渣规范》尾矿库处置和《危废填埋标准》的要求。

## 参考文献：

[1] 杨静, 张亚莉, 于先进, 等. 氰化贫液处理方法研究现状[J]. 湿法冶金, 2012, 31(5):278-280.  
YANG J, ZHANG Y L, YU X J, et al. Research status of treatment methods for cyanidation lean liquid[J]. Hydrometallurgy, 2012, 31(5):278-280.

[2] 胡杨甲, 贺政, 赵志强, 等. 氰化浸出废水处理方法研究进展[J]. 中国矿业, 2015, 24(Z1):219-223.

从图4中可以看出，反应时间大于1 h后对As浓度影响很小，因此，固砷反应时间选择1 h即可。

## 3.3 综合验证实验

取一定量的氰渣加清水调矿浆浓度至40%，充分搅拌后取2 L矿浆于搅拌槽中充分搅拌，加过氧化氢2 mL/L，反应时间2 h。反应结束后加硫酸亚铁0.5 g/L，过氧化氢1 mL/L，加浓硫酸调节矿浆pH值至6.5，反应1 h，对处理后的氰渣进行毒性浸出实验，分析浸出液主要成分，结果见表5。

HU Y J, HE Z, ZHAO Z Q, et al. Progress in research on treatment methods of cyanide leaching wastewater[J]. China Mining, 2015, 24(Z1):219-223.

[3] 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):69-72.

WU L, CHU J C, LI Y J. Systematic optimization of ozonation process for treatment of cyanide-containing wastewater[J]. Gold, 2016, 37(7):69-72.

[4] 周珉, 黄仕源, 瞿贤. 过氧化氢催化氧化法处理高浓度含氰废水研究[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(5):31-33.

ZHOU M, HUANG S Y, QU X. Treatment of high concentration cyanide wastewater by catalytic oxidation of hydrogen peroxide[J]. Industrial Water and Wastewater, 2013, 44(5):31-33.

[5] 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 Y J, FANG D Z, XIAO S J, et al. Experimental study on harmless treatment of cyanide residue[J]. Hydrometallurgy, 2019, 38(4):330-333.

[6] 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 H, WEI S X, CUI T, et al. Degradation of organic and inorganic cyanide by iron complexation-biological process[J]. Environment and Development, 2019, 33(2):59-61.

[7] 丛忠奎, 迟崇哲, 邱陆明, 等. 某黄金冶炼公司氰化尾矿无害化处理技术研究[J]. 黄金, 2017, 38(7):59-62.

CONG Z K, CHI C Z, QIU L M, et al. Research on harmless treatment technology of cyanidation tailings in a gold smelting

company[J]. *Gold*, 2017, 38(7):59-62.

[8] 高腾跃. 氰化氰渣固液分离洗涤废水净化工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(12):5-7,12.

GAO T Y. Research on the purification process of washing wastewater from solid-liquid separation with cyanide residue[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(12):5-7,12.

[9] 曾新民. 提高酸化法从废水回收氰化物的途径[J]. *工程设计与研究*, 1994, 84(6):46-48.

ZENG X M. Methods to recover cyanide from wastewater by increasing acidification[J]. *Engineering Design and Research*, 1994, 84(6):46-48.

[10] 李亚峰, 顾涛. 金矿含氰废水处理技术[J]. *当代化工*, 2003, 32(1):1-4.

LI Y F, GU T. Treatment technology of cyanide wastewater from gold mines[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2003, 32(1):1-4.

[11] 王海娟, 宁平, 唐兴进, 等. 含砷金矿蜈蚣草除砷应用前景探讨[J]. *矿业研究与开发*, 2010(2):94-98.

WANG H J, NING P, TANG X J, et al. Discussion on the prospect of application of scolopendrium in arsenic removal in gold deposits[J]. *Research and Development of Mining Industry*, 2010(2):94-98.

[12] 陈京玉, 陈志国, 康卫刚. 新疆某伴生铜钴矿降砷回收工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):51-56.

CHEN J Y, CHEN Z G, KANG W G. Research on reducing arsenic and recovering mineral processing technology of certain arsenic-bearing copper ore in Xinjiang[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):51-56.

[13] 任春玉. 过氧化氢法净化含氰废水工艺初步探讨[J]. *黄金*, 1992, 13(10):37-40.

REN C Y. Preliminary study on purification process of cyanide containing wastewater by hydrogen peroxide method[J]. *Gold*, 1992, 13(10):37-40.

## Experimental Study on Removing Cyanide and Fixing Arsenic from Cyanide Residue of a Gold Mine

Liu Hui, Zhang Jingmin, Shi Liuyin

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing, China)

**Abstract:** The total cyanide and arsenic in a cyanide residue of a gold mine exceed the standard requirements. The process of hydrogen peroxide oxidation decomposition cyanide and ferrous sulfate complexation fixation arsenic is studied. The results showed that in the cyanogen removal section, the amount of hydrogen peroxide added was 2 ml/L, the reaction time was 2 h, in the arsenic fixation section, the amount of ferrous sulfate added was 0.5 g/L, the amount of hydrogen peroxide added was 1 ml/L, the amount of sulfuric acid added was 6.5 ml/L, and the reaction time was 1 h. After the treatment of cyanide removal and arsenic fixation, the total cyanide concentration and arsenic concentration in the toxic leaching solution of the cyanogen residue are 0.25 mg/L and 0.55 mg/L, which meets the standard requirements and can be stored in the tailings pond.

**Keywords:** Cyanide residue; Cyanide removal; Arsenic fixation; Harmless treatment