

夏家店金矿含氰尾矿无害化处理实验

李和付¹, 曹欢², 孙峰¹, 王亚伟¹, 王勇¹, 宁彩霞²

(1. 山阳秦鼎矿业有限责任公司, 陕西 西安 726403;

2. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710043)

摘要: 针对夏家店金矿含氰尾矿特点, 开展了过氧化氢氧化法、过碳酸钠(固体双氧水)氧化法破氰效果实验研究, 旨在使破氰尾矿满足 HJ 943-2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》回填利用要求。结果表明, 过碳酸钠(固体双氧水)氧化法破氰效果不如过氧化氢, 而将含氰尾矿浆 pH 值调节至 9, 不添加催化剂 CuSO_4 的条件下采用 2 g/L 过氧化氢破氰 1 h, 尾渣总氰含量可降低至 0.9 mg/kg 以下, 尾渣浸出毒性指标满足规范回填利用要求。

关键词: 含氰尾矿; 无害化处理; 双氧水氧化法; 井下回填; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.014

中图分类号: TD926.5 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)06-0079-05

随着国家对环境安全的日益重视, 顺应“绿水青山就是金山银山”的绿色发展战略, 已是矿山企业生存的必经之路^[1]。据中国黄金协会统计, 中国黄金行业氰化尾矿的年产量为 8000~9000 万 t^[2], 大部分黄金生产企业已经运行多年, 尾矿均堆存于尾矿库中, 致使尾矿库存在库容接近饱和的问题。另外, 受国家产业政策的影响, 以及尾矿库存在占用大量耕地、征地难和投资高等问题^[3], 黄金生产企业新建尾矿库难度越来越大。2018 年 1 月 1 日开始实行的《中华人民共和国环境保护税法》规定, 危险废物执行税额标准为 1000 元/t, 黄金生产企业需面临排放成本高等问题。为此, 含氰尾矿的无害化处理及综合利用研究迫在眉睫。

夏家店金矿自 2018 年使用环保提金剂以来, 尾矿中总氰含量大幅降低, 当地生态环境有了明显改善, 但依然面临尾矿库库容饱和的困境, 为进一步对尾矿渣进行综合利用, 参照 HJ 943-2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》井下回填利用标准要求, 开展了氰化尾矿无害化处理实

验研究, 进行了过氧化氢氧化法、过碳酸钠(固体双氧水)氧化法破氰实验, 分别考查了反应时间、催化剂、过氧化氢用量、pH 值等对破氰处理效果的影响。本文研究结论为该氰化尾矿无害化处理实现井下回填奠定了理论基础, 为后续工程化应用提供了技术依据。

1 实验原料与性质

1.1 实验样品与药剂

实验样品为夏家店金矿全泥炭浆厂排放的尾矿浆。炭浆厂氰化浸出的工艺条件为: 磨矿细度-0.074 mm 70%; 矿浆浓度 40%; 环保提金剂用量 400 g/t; 底炭密度 20 g/L; pH 值 11。

实验过程中用到的药剂为: 30% 过氧化氢、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、浓硫酸、氢氧化钠均为分析纯。

1.2 实验方法

每次实验过程中, 取 1000 g 尾矿浆于烧杯中, 控制电动搅拌器转速为 300 r/min 保证矿浆处于均质状态, 添加一定量的 10% 稀硫酸调节矿浆 pH 值, 添加一定量的双氧水进行搅拌破氰。实验

收稿日期: 2020-10-15

作者简介: 李和付(1986-), 男, 高级工程师, 主要从事黄金选冶研究与尾矿综合利用工作。

结束后，过滤尾矿浆，检测过滤渣样品中总氰化物的含量，并计算氰化物去除率。

1.3 氰化尾矿性质

将氰化尾矿浆固液分离，获得过滤液及含水

率 23% 的过滤尾渣，过滤液回用于氰化浸出流程中，故不对其进行处理，过滤尾渣经检测平均总氰含量为 10 mg/kg，同时对其进行毒性浸出实验，结果见表 1。

表 1 过滤尾渣毒性浸出实验结果/(mg·L⁻¹)
Table 1 Toxic leaching test results of filter tailings

名称	氰化物 (CN ⁻)	铜	锌	镉	铅	汞	砷	铬	六价铬
测试值	0.48	0.54	<0.0018	<0.0005	<0.0006	<0.00004	0.072	0.0022	<0.004
限值	5	100	100	1	5	0.1	5	15	5
标准	0.01*	2.0	5.0	0.1	1.0	0.05	0.5	1.5	0.5

注：限值：GB 5085.3-2007《危险废物鉴别标准》；标准：GB 8978-1996《污水综合排放标准》；*：GB/T 14848-2017《地下水环境质量标准》Ⅱ类标准

表 1 结果表明，毒性浸出液中氰化物浓度未超过危险废物鉴别标准规定限值，但超过地下水环境质量标准；其余离子浓度未超过危险废物鉴别标准规定限值，符合一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准。但本次实验目标是尾矿渣实现井下回填，其氰化物含量不能满足尾渣回填要求，因此，需要对炭浸尾渣中的氰化物进行破氰处理。

中华人民共和国环境保护部正式颁布实施的 HJ 943-2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》明确规定了黄金行业氰渣的多种处置和利用方式，要求采用臭氧法、双氧水法、压榨-反洗-净化法等二次污染少的方法对回填料用氰化尾渣进行预处理。依据规范，对比固液分离洗涤法、臭氧氧化法^[4-5]、过氧化氢氧化法破除氰化物的优缺点，并结合夏家店金矿含氰尾矿性质最终确定采用设备简单，电耗相对较低，易于实现工程化应用的过氧化氢氧化法处理该氰化尾矿^[6]。

2 结果与讨论

实验分别采用过氧化氢氧化法，以及过碳酸钠氧化法处理该氰化尾矿，并分别进行了矿浆 pH 值、硫酸铜用量、双氧水用量、反应时间对总氰化物去除效果影响的条件优化实验。

2.1 矿浆 pH 值实验

控制双氧水用量为 2 g/L，反应时间 2 h，在不添加硫酸铜的情况下分别用 10% 的硫酸和 10% 的氢氧化钠调节矿浆 pH 值为：7.5、9、9.3、9.6、10、11、12，进行破除氰化物的实验，破氰渣过滤后化验总氰浓度，实验结果见图 1。

由于废水中的氰化物在酸性条件下会以氰化氢气体形式挥发，对生产者的安全造成较大威胁，因此对于矿浆 pH 值的研究仅控制在碱性条件

下^[7]。由图 1 可知，随着 pH 值的升高，总氰化物去除效果变差。当 pH 值≤9 的条件下总氰化物去除效果较优，破氰渣中总氰化物含量<1 mg/kg；当 pH 值>9 时，破氰渣中总氰化物含量很难降低，且均在 3 mg/kg 以上。尾矿浆自身 pH 值为 11.5 左右，出于降低 pH 值调节成本的考虑，确定较佳矿浆 pH 值为 9。

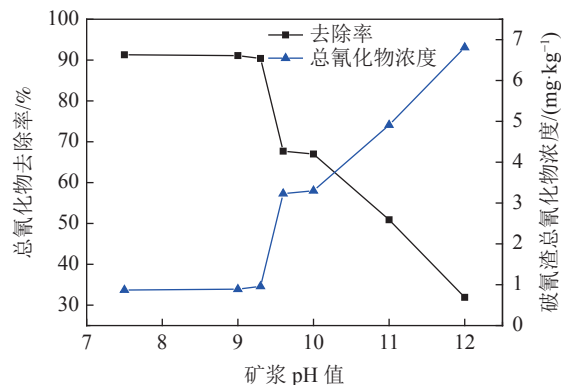


图 1 矿浆 pH 值实验结果
Fig.1 Slurry pH value test results

2.2 双氧水用量实验

采用 10% 的硫酸调节矿浆 pH 值为 9，反应时间 2 h，在不添加硫酸铜的情况下控制双氧水用量分别为：1.0、1.5、1.75、2.0、4.0 g/L 进行破除氰化物的实验，破氰渣过滤后化验总氰浓度，实验结果见图 2。

由图 2 可知，随着双氧水用量的增加，总氰化物的去除率也相应增大。当双氧水的用量为 2.0 g/L 时，总氰化物的去除效果较优，继续增加双氧水用量对于提高总氰化物的去除效果无显著作用。综合考虑破氰处理效果和运行成本，本次实验中，双氧水的用量确定为 2.0 g/L。

2.3 硫酸铜用量实验

过氧化氢在碱性条件下经铜离子的催化作

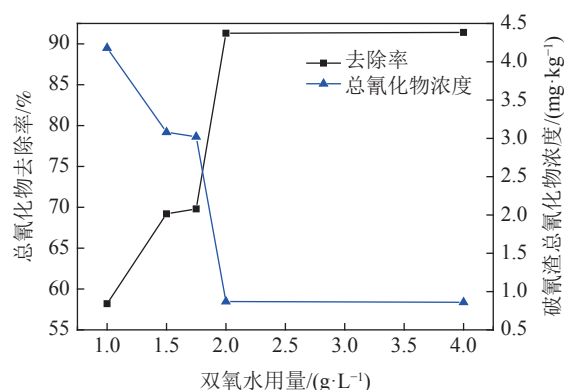


图2 双氧水用量实验结果
Fig.2 Dosage of hydrogen peroxide test results

用, 可使游离氰化物及金属络合物(铁氰化物除外)氧化成氰酸盐, 促进过氧化氢的氧化作用^[8], 故采用10%的硫酸调节矿浆pH值为9, 反应时间2 h, 控制双氧水用量为2.0 g/L, 添加不同用量硫酸铜进行破除氰化物的实验, 破氰渣过滤后化验总氰浓度, 实验结果见图3。

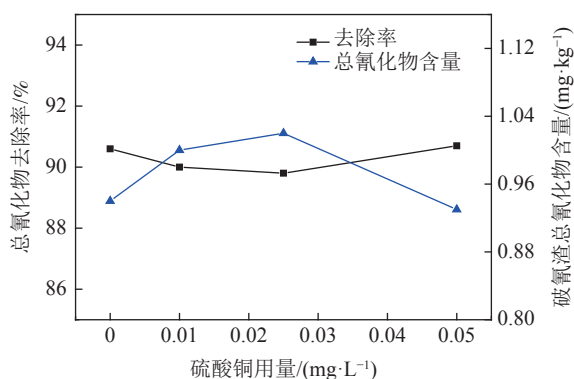


图3 硫酸铜用量实验结果
Fig.3 Dosage of copper sulfate test results

由图3可知, 随着铜离子浓度的增加, 破氰渣中总氰化物的含量相应降低, 但降幅不明显。当铜离子的质量浓度为0.05 g/L时, 总氰化物的去除效果较优。但是依据GB 8978-1996《污水综合排放标准》中对总铜排放浓度的要求, 铜离子的投加量必须严格控制, 结合尾渣中铜含量的情况最终决定不添加催化剂硫酸铜。

2.4 反应时间实验

采用10%的硫酸调节矿浆pH值为9, 控制双氧水用量为2.0 g/L, 控制反应时间分别为: 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 h, 在不添加硫酸铜的情况下进行破除氰化物的实验, 破氰渣过滤后化验总氰浓度, 实验结果见图4。

由图4可知, 随着反应时间的延长, 破氰渣

中总氰化物含量、去除率变化不大。1.0 h后, 总氰化物的含量无显著降低。实际生产应用中, 需要依据合适的反应时间来确定尾矿处理量和反应器容积。过长的反应时间会导致单位时间内处理量过小, 而较短的反应时间导致残余总氰化物浓度依旧偏高^[8]。本实验研究中, 较佳反应时间确定为1.0 h。

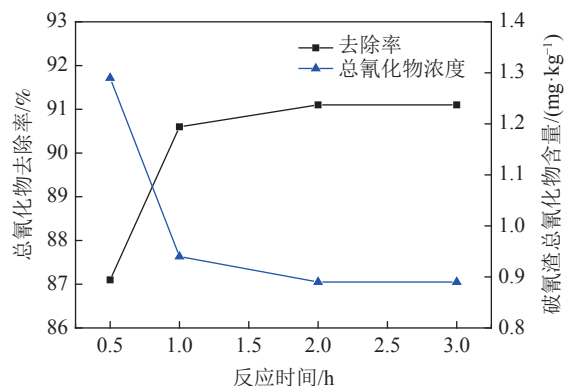


图4 反应时间实验结果
Fig.4 Reaction time test results

2.5 过碳酸钠(固体双氧水)用量实验

考虑到双氧水是液体氧化剂, 腐蚀性大, 运输使用有一定危险和困难, 因此在前期实验较佳条件下进行了固体双氧水的用量实验, 破氰渣过滤后化验总氰浓度, 实验结果见图5。

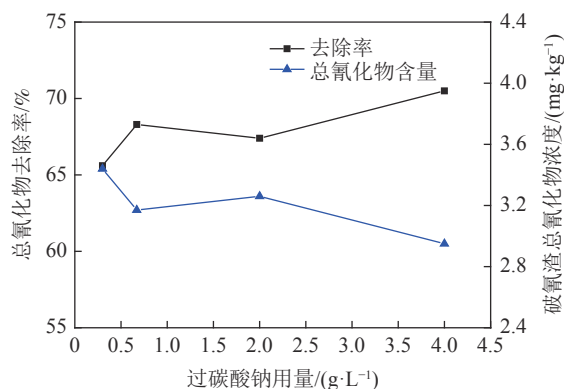


图5 过碳酸钠用量实验结果
Fig.5 Dosage of sodium percarbonate test results

由图5可知, 当过碳酸钠用量与双氧水用量都为2 g/L时, 双氧水可将总氰化物降至0.89 mg/kg, 而过碳酸钠仅将总氰化物降至3.26 mg/kg, 而过碳酸钠用量增至4 g/L, 破氰渣中总氰含量依然有2.95 mg/kg。对比过碳酸钠4000~5000元/t与双氧水1200~1500元/t价格, 最终确定选择双氧水作为氧化剂。

2.6 综合条件验证实验

采用 10% 的硫酸调节矿浆 pH 值为 9, 控制双氧水用量为 2.0 g/L, 控制反应时间为 1.0 h, 在不添加硫酸铜的情况下进行破除氰化物的综合条件实验, 破氰渣过滤后化验总氰浓度, 并选取一组进行浸出毒性鉴别实验, 实验结果见表 2、3。

由表 2、3 可知, 经过过氧化氢氧化法较佳条件破氰后, 破氰渣中总氰含量可降至 0.9 mg/kg 左右, 总氰化物去除率约 91%, 由浸出毒性鉴别可知氰化物含量 0.0060 mg/L, 低于 0.01 mg/L, 故双

氧水氧化法可有效破除氰化物, 使之达到地下水环境质量 II 类标准。并且破氰渣中总铜、总锌、总铅、总砷、总汞、总镉、总铬、六价铬浓度也达到氰化尾渣回填标准。

表 2 双氧水氧化法破氰综合条件验证实验结果

Table 2 Test results of verification test of comprehensive conditions for cyanide breaking by hydrogen

编号	peroxide oxidation		
	破氰渣总氰含量/ (mg·kg ⁻¹)	总氰化物去除率/ %	浸出毒性氰化物/ (mg·L ⁻¹)
1	0.89	91.10	/
2	0.88	91.20	/
3	0.91	90.90	0.0060

表 3 双氧水氧化法破氰综合条件浸出毒性鉴别实验结果/(mg·L⁻¹)

Table 3 Test results of leaching toxicity identification under comprehensive conditions of cyanide breaking by hydrogen peroxide oxidation

名称	氰化 (CN ⁻)	铜	锌	镉	铅	汞	砷	铬	六价铬
测试值	0.0060	<0.005	0.00099	0.00022	0.000061	<0.00004	0.084	0.0018	<0.004
限值	5	100	100	1	5	0.1	5	15	5
标准	0.01*	2.0	5.0	0.1	1.0	0.05	0.5	1.5	0.5

注: 限值: GB 5085.3-2007《危险废物鉴别标准》; 标准: GB 8978-1996《污水综合排放标准》; *: GB/T 14848-2017《地下水环境质量标准》II 类标准。

3 结 论

(1) 直接炭浸尾矿浆双氧水氧化法破氰较佳条件为: 矿浆 pH=9, 双氧水用量 2 g/L, 反应时间 1 h, 不添加催化剂硫酸铜, 总氰化物浓度即可由 10 mg/kg 左右降至 0.9 mg/kg 左右, 总氰化物去除率约 91%。

(2) 双氧水破氰后尾渣浸出毒性实验中浸出液含氰化物 0.0060<0.01 mg/L, 可达到地下水环境质量 II 类标准, 总铜、总锌、总铅、总汞、总镉、总砷、总铬、六价铬浓度均达到氰化尾渣回填标准。

(3) 过碳酸钠 (固体双氧水) 对含氰尾矿浆的破氰效果不如双氧水, 同时成本远大于双氧水, 不建议使用。

参考文献:

- [1] 杨进忠, 毛益林, 陈晓青, 等. 某尾矿资源化处置与综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):117-122+156.
YANG J Z, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Research on resource disposal and comprehensive utilization of a certain tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):117-122+156.
- [2] 叶锦娟, 杨聪仁, 乔永平, 等. 过氧化氢氧化法对某黄金矿山氰化尾矿无害化处理试验研究[J]. 黄金, 2018, 39(1):73-76.
YE J J, YANG C R, QIAO Y P, et al. Experimental study on

the harmless treatment of cyanide tailings in a gold mine by hydrogen peroxide method[J]. *Gold*, 2018, 39(1):73-76.

[3] 李大江, 郭持皓, 袁朝新, 等. 氰化尾渣浮选精矿焙砂提金工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2019(5):107-110.

LI D J, GUO C H, YUAN C X, et al. Study on gold recover from cyanide tailings floatation sulfur concentrate roasting residue[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):107-110.

[4] 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(6):51-53.

LIU X H, CHEN M Y, XU K X, et al. Research on the treatment of cyanide in tailing slurry by ozone oxidation method[J]. *Gold*, 2005(6):51-53.

[5] 彭新平, 沈怡, 欧阳坤, 等. 含氰废水臭氧氧化处理试验研究[J]. 矿冶, 2018, 27(1):69-72.

PENG X P, SHEN Y, OUYANG K, et al. Experimental study on ozone oxidation treatment of cyanide-containing wastewater[J]. *Mining and Metallurgy*, 2018, 27(1):69-72.

[6] 张利华. 过氧化氢氧化法和活性污泥法处理含氰废水的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.

ZHANG L H. Research on the treatment of cyanide-containing wastewater by hydrogen peroxide oxidation method and activated sludge method[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.

[7] 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):31-34.

ZHOU M, HUANG S Y, QU X. Research on the treatment of high-concentration cyanide-containing wastewater by hydrogen

peroxide catalytic oxidation method[J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2013, 44(5):31-34.

[8] 张红艳, 肖智, 沈丽娜, 等. 双氧水氧化法处理低浓度含氰废水的试验及工程应用[J]. *环境科技*, 2010, 23(3):49-51.

ZHANG H Y, XIAO Z, SHEN L N, et al. Experiment and engineering application of hydrogen peroxide oxidation method to treat low-concentration cyanide-containing wastewater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 23(3):49-51.

Study on Harmless Treatment of Cyanide Tailings in Xiadian Gold Mine

Li Hefu¹, Cao Huan², Sun Hao¹, Wang Yawei¹, Wang Yong¹, Ning Caixia²

(1. ShanyangQinding Mining Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, China; 2. Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: According to the characteristics of cyanine tailings in Xiajiadian gold ore, hydrogen peroxide oxidation method and sodium percarbonate (solid hydrogen peroxide solution) oxidation method were carried out to test and study the effect of cyanogen-breaking tailings, aiming to make the cyanogen-breaking tailings meet the backfilling and utilization requirements of HJ 943-2018 《Technical Specification for The Control of Cyanide Residue pollution in the Gold Industry》. The results showed that the cyanide breaking effect of sodium percarbonate (solid hydrogen peroxide) oxidation method was not as good as that of hydrogen peroxide, but the pH value of cyanogen-containing tailings slurry was adjusted to 9, and 2 g/L hydrogen peroxide was used to break the cyanide for 1 h without adding the catalyst CuSO₄. The total cyanide content of tailings could be reduced to less than 0.9 mg/kg, and the leaching toxicity index of tailings could meet the requirements of standard backfill utilization.

Keywords: Cyanide tailing; Harmless treatment; Hydrogen peroxide oxidation; Hydrogen peroxide oxidation; Hydrogen peroxide oxidation

////////////////////////////////////
(上接第 78 页)

Research on Orthogonal Test of Mixture Ratio of Gold Tailings Recycled Concrete

Li Zhiqiang^{1,2}, Zhang Xuanshuo¹, Bu Narui¹, Yu Yong¹, Zhu Fan¹, Li Yanjiang¹

(1. Hebei University of Civil Engineering and Architecture, School of Civil Engineering, Zhangjiakou, Hebei, China; 2. Research and Development Center of Green Building Materials and Building Renovation in Colleges and Universities of Hebei Province, Key Laboratory of Civil Engineering Diagnosis, Reconstruction and Disaster Resistance of Hebei Province, Zhangjiakou, Hebei, China)

Abstract: In order to alleviate the shortage of natural sand and gravel resources, an orthogonal test was used to study the mechanics of recycled concrete from gold tailings. Four influencing factors of water-cement ratio, gold tailing sand substitution rate, recycled coarse aggregate substitution rate and fly ash content were selected, and two performance indicators of compressive strength and tensile strength of gold tailing sand recycled concrete were obtained. The performance was also researched on the ratio optimization combination. Results showed that the water-cement ratio and the content of fly ash have significant effects on the two evaluation indexes, followed by the replacement rate of gold tailing sand, while the reclaimed coarse aggregate of secondary crushing has little effect on the two indexes. The optimal factor level scheme for the preparation of recycled concrete with gold tailing sand is the water-cement ratio of 0.45, the replacement rate of gold tailing sand, the replacement rate of recycled coarse aggregate of 30% and the content of fly ash of 10%. By comparing the strength of recycled concrete with ordinary concrete and recycled concrete with the best ratio of gold tailing sand, it can be seen that it is feasible to use gold tailing sand in recycled concrete.

Keywords: Recycled concrete; Gold tailing sand; Orthogonal test; Mechanical property; Ratio optimization