

福建某金矿选矿尾渣的无害化处置工艺

刘国晨

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要:为切实推进福建某金矿山的可持续发展,本研究在充分结合上游选矿工艺流程及指标的基础上,对选矿尾渣(炭浸尾浆及堆浸渣)处置进行了详细的实验研究。结果表明:对于炭浸尾浆中的含氰废液,采用碱氯化(漂白粉)法破氰工艺,可有效去除其中氰化物, CN⁻浓度从 250 mg/L 下降至 0.217 mg/L, 去除率达 99.90%。实验指标成功应用于生产实践,效果同样显著。开发的选矿尾渣无害化处置工艺,即固体废渣(炭浸废渣和堆浸渣)混排用于生态修复,炭浸废水破氰达标后视生产实际回用或外排,极大地节约了矿区尾矿库库容,减少了排土场的占用。生产实践可为同类型金矿山选矿尾渣的末端处置提供基础依据。

关键词:炭浸尾浆;堆浸渣;碱氯化(漂白粉)法;无害化处置

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.025

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2023)01-0177-05

福建某金矿山历经一系列生产实践和技术创新,逐步完善并开发了“原矿破碎、洗矿、预先重选、分级后细粒入炭浸+粗粒堆浸”的联合选矿工艺^[1-2],经过多年开发,产生了大量选矿尾渣(日均产生炭浸尾浆近万方及大量的堆浸渣)。

一直以来,该矿山选矿尾渣处理方式传统简单:炭浸尾浆破氰后直接外排至尾矿库;堆浸渣则运至排土场堆存,该做法在很多同类型矿山中都有应用^[3]。但当前该矿山尾矿库库容已达极限,且排土场排渣空间也严重不足,传统废渣处理方式将严重制约当前矿山的开采进程。为节约尾矿库库容、高效利用排土场空间,助力矿山可持续发展,首要突破的关键点便是选矿尾渣的处置方式转变:通过一定的设备技改或工艺优化,将过去的单一直排方式转变为可持续处置。

堆浸渣采用 HJ/T 299—2007 规定的固体废物浸出毒性的浸出程序进行多次实验鉴别,所制备的浸出液中氰化物(以 CN⁻计)浓度在 1 mg/L 左右^[4],远低于 GB 18598—2019《危险废物填埋污染控制标准》中表 1 规定的危险废物允许填埋的氰化物稳定化控制限值 6 mg/L^[5],因此可将堆浸渣就近堆存,用于将来生态修复。对于炭浸尾浆的处置,问题核心便是其中含氰废水的处理,氰化物特别

是游离氰化物属剧毒类物质,若不加以有效处理后排放,将对人体健康及生态安全带来极大危害^[6]。

关于含氰废液的处理方法,工业应用上大致可分为净化法和回收(再生)法 2 类。净化法是采用相关的化学试剂破坏含氰络离子来降低氰的含量,包括碱氯化法,二氧化硫—空气氧化法(因科法),过氧化氢氧化法,臭氧氧化法,电解法等;回收(再生)法重点是将氰化物回收再利用,同时回收其中的有价金属,主要有酸化法,离子交换法,活性炭吸附法等^[7-8]。目前的破氰效果均以处理后氰化物浓度(以 CN⁻计)低于标准值 0.5 mg/L^[9-10]为判别依据。

综上所述,本文重点研究炭浸尾浆中氰化物的破氰工艺及选矿尾渣无害化处置的生产应用。

1 碱氯化法破氰工艺

1.1 文献调研

当前,氰化法依然是金矿山较为常见的提金工艺^[11]。采用氰化提金的矿山,产生的含氰废液中除有氰化物外,通常还含有 CN⁻, CNS⁻, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺等离子,其中的氰根浓度一般在 0.1~0.5 g/L 之间,需严格进行处理^[12]。

碱氯化法原名氯氧化法,因过程中为防止氯

收稿日期:2020-12-28

作者简介:刘国晨(1989-),男,工程师,主要从事金属矿物加工工艺研究与应用工作。

化氢和氯逸入空气中，反应常在碱性条件下进行而得名。该方法于 1942 年开始应用于工业生产，是破坏废水中氰化物发展最快且较为成熟的一种方法，广泛应用于金选冶厂的含氰废液处理系统^[13]。具体过程为：在 pH 值 11~12 条件下，通过向含氰废液中加入氯系氧化剂（相较于次氯酸、液氯，漂白精因易于配置和运输，是最为常见的氯化剂，且只要反应够充分，辅以多级搅拌，极易使用并产生效果^[14]），将其中的氰化物和金属络离子氧化成氰酸盐，然后再二次加氯将其完全氧化成 CO₂ 和 N₂ 等。该工艺处理效果稳定，运行成本低且过程易实现自动化。

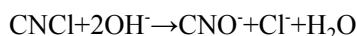
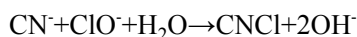
本文中的矿山即应用碱氯化（漂白粉）法处理含氰废液。

1.2 工艺原理

Ca(ClO)₂ 作为漂白粉的有效成分，在强碱性溶液中，漂白粉几乎能完全水解为具有强烈氧化作用的次氯酸根 ClO⁻，进而可氧化分解氰化物，消除其毒性。

氰化物氯化过程化学反应如下：

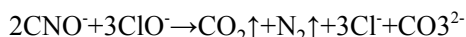
（1）局部氧化阶段



鉴于中间产物 CNCl 是高度挥发性的有毒气体，为完成该局部氧化反应，需保持溶液的高碱度；且有研究表明：当 pH 值 < 9.5 时，CNCl 与 OH⁻ 的反应不完全且速度很慢，有时长达数小时；pH 值 > 11 时，反应较彻底且在 5~10 min 内即可完成。

（2）完全氧化阶段

为彻底去除氰酸根 CNO⁻ 的毒性，需经过完全氧化反应，该过程可通过增加漂白粉用量来实现。化学反应如下：



该阶段的完全氧化反应，将氰酸根最终氧化成 CO₂ 和 N₂，反应效果良好。

整个氯化过程合并反应式：2CN⁻ + 5ClO⁻ + H₂O → 2HCO₃⁻ + N₂↑ + 5Cl⁻

换算成加氯比：2CN⁻ + 5Cl₂ + 10OH⁻ → 2HCO₃⁻ + N₂↑ + 10Cl⁻ + 4H₂O

氰化物最终被完全氯化分解成 CO₂ 和 N₂，理论计算：加氯比 Cl₂/CN⁻ = 6.83。但实践中却需要更高的氯/氰比例，多至 9~10。原因在于一般金选冶厂中的氰化废液都不同程度地含有硫氰酸盐或铜、锌等络合氰化物，该类物质同样会与氯反

应，从而消耗更多的氯化剂^[15]。

2 实验研究及讨论

2.1 实验材料和过程

（1）实验材料：金矿山炭浸尾浆（主要成分及浓度见表 1）、市售漂白粉（有效氯含量 28%）、纯碱、硫酸及相关实验仪器。

表 1 炭浸尾浆主要成分

Table 1 Main components of carbon leaching tail pulp				
成分指标	CN _T /(mg·L ⁻¹)	CN ⁻ /(mg·L ⁻¹)	浓度/%	pH 值
炭浸尾浆	273.41	250.12	36.40	9.25

（2）实验过程：将原炭浸尾浆调节至相应的 pH 值，加入漂白粉，经充分搅拌反应，实验样过滤后取液体样分析氰根含量，以此进行各条件定量实验。

2.2 条件实验

为探索碱氯化（漂白粉）法处理炭浸尾浆中含氰废液的破氰效果，寻求最佳工艺指标，特开展相应条件实验研究。条件实验着重考查 pH 值、漂白粉用量及搅拌时间等因素对氰化物去除率指标的影响，实验以达到破氰效果（氰根 CN⁻ 浓度低于标准值 0.5 mg/L）为判断依据。

2.2.1 pH 值实验

炭浸尾浆含氰废液，浓度 36.40%，CN⁻ 含量约为 250 mg/L，调节不同 pH 值，按 Cl₂/CN⁻ = 8（质量比）投加漂白粉，搅拌 30 min 后，化验溶液 CN⁻ 浓度，实验结果见表 2。

表 2 氰化物去除率与 pH 值的关系

Table 2 Relationship between cyanide removal rate and pH value					
pH 值	9	10	11	12	13
处理前 CN ⁻ /(mg·L ⁻¹)	250.12	250.12	250.12	250.12	250.12
处理后 CN ⁻ /(mg·L ⁻¹)	14.181	1.542	0.309	0.278	0.265
去除率/%	94.33	99.38	99.88	99.89	99.89

由表 2 可知，提高 pH 值可明显提升氰化物的去除率，当 pH 值调节至 11 时，氰化物浓度已降低至 0.3 mg/L 左右。鉴于 pH 值调至 11 以上存在的成本上浮，且从上表看，氰化物浓度已接近极限，综合考虑，选定实验 pH 值在 11 左右。

2.2.2 漂白粉用量实验

加药量既涉及处理成本，又影响到处理效果。加药量不够，则破氰反应不彻底；加药量过多，不但造成浪费，还会导致水中余氯量超标^[16]。

炭浸尾浆含氰废液，浓度 36.40%，CN⁻ 含量约

为 250 mg/L，控制 pH 值在 11 以上，按不同加氯比 (Cl_2/CN^-) 投加漂白粉，搅拌 30 min 后，化验溶液 CN^- 浓度，实验结果见表 3。

表 3 氰化物去除率与漂白粉用量的关系
Table 3 Relationship between cyanide removal rate and bleaching powder dosage

Cl_2/CN^-	6.5	7	7.5	8	8.5	9
处理前 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	250.12	250.12	250.12	250.12	250.12	250.12
处理后 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	12.164	3.715	1.084	0.292	0.236	0.234
去除率/%	95.14	98.51	99.57	99.88	99.91	99.91

由表 3 数据可以推测，漂白粉用量若维持在理论投加量 $\text{Cl}_2/\text{CN}^-=6.83$ ，氰化物浓度不达标，并未完全氧化。这也说明炭浸尾浆中存在硫氰酸盐或铜、锌等相关络合氰化物，实际需消耗更多的氯化剂用量。为确保破氰处理后的氰化物浓度达标，加药量以 $\text{Cl}_2/\text{CN}^-=8.5$ 为宜。

2.2.3 搅拌时间实验

炭浸尾浆含氰废液，浓度 36.40%， CN^- 含量约为 250 mg/L，调节 pH 值在 11 左右，按 $\text{Cl}_2/\text{CN}^-=8.5$ （质量比）投加漂白粉，搅拌不同时间后，化验溶液 CN^- 浓度，实验结果见表 4。

表 4 氰化物去除率与搅拌时间的关系
Table 4 Relationship between cyanide removal rate and stirring time

搅拌时间/min	20	30	40	50	60
处理前 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	250.12	250.12	250.12	250.12	250.12
处理后 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.417	0.225	0.213	0.211	0.216
去除率/%	99.03	99.91	99.91	99.92	99.91

由表 4 可知，正常搅拌反应时，搅拌时间对氰化物去除率影响不大，较佳搅拌时间可取 30 min。

2.2.4 尾浆液固比实验

炭浸尾浆含氰废液， CN^- 含量约为 250 mg/L，设置不同液固比，调节 pH 值在 11 左右，按 $\text{Cl}_2/\text{CN}^-=8.5$ （质量比）投加漂白粉，搅拌 30 min 后，化验溶液 CN^- 浓度，实验结果见表 5。

由表 5 可知，在前期较优实验条件下，若液固比维持在 1.50，即炭浸尾浆浓度 40% 左右，氰化物去除率达到较高。

表 5 氰化物去除率与尾浆液固比的关系
Table 5 Relationship between cyanide removal rate and ratio of liquid to solid in tail pulp

液固比	2.33	1.86	1.50	1.22	1.00
处理前 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	250.12	250.12	250.12	250.12	250.12
处理后 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	14.16	0.449	0.212	0.258	0.295
去除率/%	94.34	99.82	99.92	99.90	99.88

2.3 综合实验

结合前期条件实验结果，对本矿山炭浸尾浆

中的含氰废液，维持液固比 1.50（浓度 40% 左右），调节 pH 值在 11 左右，按 $\text{Cl}_2/\text{CN}^-=8.5$ （质量比）投加漂白粉，搅拌 30 min，经五组实验，并化验平行样中的溶液 CN^- 浓度，最终取平均值处理。综合实验结果见表 6。

表 6 综合实验结果
Table 6 Results of comprehensive test

实验序号	①	②	③	④	⑤	平均值
处理前 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	250	250	250	250	250	250
处理后 $\text{CN}^-/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.228	0.221	0.209	0.211	0.215	0.217
去除率/%	99.91	99.91	99.92	99.92	99.91	99.91

综合实验结果表明：结合条件实验各较佳因素指标，采用漂白粉处理炭浸尾浆中的含氰废液，可有效去除氰化物，且实验重复性强。处理后的 CN^- 浓度平均在 0.217 mg/L，去除率 99.90% 以上。

3 生产实践效果

目前，前期实验结论已成功应用于本矿山炭浸尾浆中含氰废液的处理，包括堆浸渣用于生态覆堆在内的选矿尾渣无害化处置实践工艺流程见图 1。

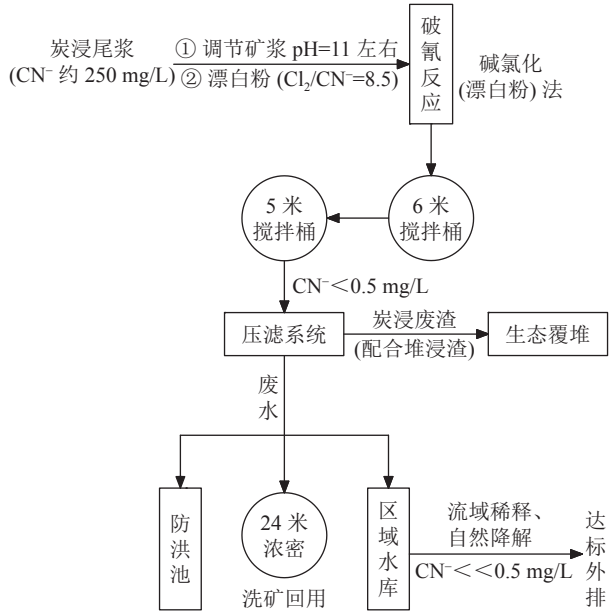


图 1 选矿尾渣无害化处置实践工艺流程

Fig.1 Process flow chart of beneficiation tailings harmless disposal practice

工艺流程说明：上游炭浸尾浆经碱氯化（漂白粉）法破氰工艺处理，过程中先通过片碱调节矿浆 pH 值至 11 左右，再按加氯比 $\text{Cl}_2/\text{CN}^-=8.5$ 添加漂白粉，经两级搅拌反应，氰根处理达标后泵

入压滤系统,压滤后的炭浸废渣与堆浸渣混合排至堆渣场,用于边坡绿化、生态修复等覆堆作业^[17];废水则返回系统用于洗矿或暂存于防洪池,若遇雨天或防洪池容量有限时,则部分开路至区域水库。最后经流域稀释、自然降解,确保氰根浓度远低于排放标准 0.5 mg/L,并适时外排。流程适应性强且可随时调整,目前现场应用该破氰工艺配合下游的压滤系统,年处理矿山炭浸尾浆 300 余万方,出压滤渣近 120 万 t。

炭浸尾浆处理后经当地环境监测站取样检测,出水水质各项指标见表 7。

表 7 实际生产处置效果

Table 7 Effects of actual production disposal

指标	CN _T	CN ⁻	pH	Cu	Pb	Zn
原水/(mg·L ⁻¹)	273.41	250.12	9.25	18	ND	0.37
出水/(mg·L ⁻¹)	0.239	0.201	8.12	0.24	ND	ND
标准限值/(mg·L ⁻¹)	0.5	0.5	6-9	1.0	1.0	2.0

注:ND表示未检出。

由表 7 可知,现场采用碱氯化(漂白粉)法处理炭浸尾浆,不仅可有效去除氰化物,还能消除其中的重金属离子,各项指标均达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008)表 1 关于现有企业水污染物排放限值的规定^[18],废水中的总氰及游离氰根浓度指标均远低于标准限值 0.5 mg/L。

4 结 论

(1) 碱氯化(漂白粉)法作为一种简单易行且工艺成熟的破氰方法,实验表明:基于调节矿浆 pH 值=11 左右,以 Cl₂/CN⁻=8.5 加入氯化剂,搅拌 30 min 等较优条件下,采用漂白粉处理本矿山的炭浸尾浆含氰废液,可有效去除其中的氰化物,CN⁻浓度从 250 mg/L 下降至 0.217 mg/L,去除率达 99.90%。

(2) 生产实践上,应用碱氯化(漂白粉)法处理炭浸尾浆,包括总氰、游离氰根浓度等关键值在内的各项指标均明显低于外排相应标准。结合下游的压滤系统,年处理矿山炭浸尾浆 300 余万方,出压滤渣近 120 万 t。

(3) 相较于过去炭浸尾浆常态化破氰后全部泵入尾矿库,堆浸渣堆存于排土场,本论文依托实验开发的选矿尾渣无害化处置工艺,即固体废物(炭浸废渣和堆浸渣)混排用于生态覆堆作业,废水破氰达标后则视生产实际,或储存回

用、或外排,极大地节约了矿区尾矿库库容,减少了排土场的占用。流程适应性强且可随时调整,真正做到了固废、废水综合治理,循环利用,切实推进了矿山的可持续发展。

参考文献:

- [1] 蓝碧波,李廷励,陈淑萍,等.含铜金矿堆浸过程中铜的行为研究[J].黄金科学技术,2013,21(5):136-139.
- LAN B B, LI T L, CHEN S P, et al. Study on the behavior of copper in the heap leaching process of copper-bearing gold ore[J]. Gold Science and Technology, 2013, 21(5):136-139.
- [2] 刘国晨.某石英脉型金矿选矿工艺开发试验研究[J].矿产综合利用,2019(5):75-79.
- LIU G C. Experimental study on mineral processing development of a quartz vein type gold ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):75-79.
- [3] 李得立,曾小波,魏友华,等.矿山企业矿产资源开发利用水平评价方法研究——以湖南省金矿矿山为例[J].矿产综合利用,2019(5):22-27.
- LI D L, ZENG X B, WEI Y H, et al. Research on evaluation method of mineral exploration level for mine enterprise-taking Hunan province gold mine enterprise as an example[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):22-27.
- [4] 国家环境保护总局. HJ/T 299—2007, 固体废物、浸出毒性浸出方法、硫酸硝酸法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007: 3-5.
- State Environmental Protection Administration. HJ/T 299 — 2007, solid waste, leaching toxicity leaching method, sulfuric acid and nitric acid method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007: 3-5.
- [5] 生态环境部,国家市场监督管理总局. GB 18598—2019, 危险废物填埋污染控制标准[S]. 北京:中国环境出版社,2019: 8.
- Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. GB 18598 — 2019, Pollution Control Standard for Hazardous Waste Landfill [S]. Beijing: China Environment Press, 2019: 8.
- [6] 郭金溢.低浓度含氰炭浸尾浆处理工艺研究[J].中国有色冶金,2019(2):69-72.
- GUO J Y. Research on the treatment process of low-concentration cyanide-containing carbon leaching tailings[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019(2):69-72.
- [7] 李超,童明全,潘蓉,等.含氰废水处理技术综述[J].山西化工,2017(6):149-151.
- LI C, TONG M Q, PAN R, et al. Summary of treatment methods for cyanide-containing wastewater[J]. Shanxi Chemical Industry, 2017(6):149-151.
- [8] 董凯伟,白云龙,谢锋,等.氰化废水回收技术综述[J].有色金属(冶炼部分),2020(4):75-83.
- DONG K W, BAI Y L, XIE F, et al. Overview of cyanide wastewater recovery technology[J]. Non-ferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4):75-83.

- [9] 国家环境保护局. GB 8978—1996, 污水综合排放标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 5-7.
National Environmental Protection Agency. GB 8978—1996, Integrated wastewater discharge standard [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1996: 5-7.
- [10] 环境保护部. HJ 943—2018, 黄金行业氰渣污染控制技术规范 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018: 13-14.
Ministry of Environmental Protection. HJ 943 —2018, Technical specification for cyanide slag pollution control in the gold industry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018: 13-14.
- [11] 侯凯, 谢贤, 童雄, 等. 我国金矿床的工业类型及选矿研究方法[J]. *矿产综合利用*, 2014(4):9-16.
HOU K, XIE X, TONG X, et al. Industrial types of gold deposits in my country and research methods for beneficiation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(4):9-16.
- [12] 崔立凤, 田树国. 低品位难处理金矿石氰化提金工艺实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(2):15-18.
CUI L F, TIAN S G. Experimental study on the cyanide gold extraction process of low-grade refractory gold ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(2):15-18.
- [13] 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.
XU Y, SHAO L N, YANG X S. Treatment of gold cyanide wastewater by alkaline chlorination process[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2013, 3(3):38-40.
- [14] 黄成戈, 唐道文, 蔡鹏源, 等. 漂白粉浸出贵州难浸金矿的正交实验研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(2):97-103.
HUANG C G, TANG D W, CAI P Y, et al. Orthogonal experimental study on bleaching powder for leaching refractory gold deposits in Guizhou[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2020, 11(2):97-103.
- [15] 张莉荣, 张菊. 漂粉精母液处理金矿含氰废水的实验研究[J]. *金属矿山*, 2005(Z):540-542.
ZHANG L R, ZHANG J. Experimental study on the treatment of cyanide-containing wastewater from gold mine with mother liquor of bleaching powder concentrate[J]. *Metal Mine*, 2005(Z):540-542.
- [16] 曾平生. 次氯酸钠在低浓度含氰废水处理中的运用[J]. *石油化工安全环保技术*, 2010, 26(3):52-55.
ZENG P S. Application of sodium hypochlorite in the treatment of low-concentration cyanide-containing wastewater[J]. *Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology*, 2010, 26(3):52-55.
- [17] 李学强, 庄宇凯, 冯金敏, 等. 氰化尾渣综合回收实验研究[J]. *黄金*, 2010, 31(9):43-45.
LI X Q, ZHUANG Y K, FENG J M, et al. Experimental research on comprehensive recovery of cyanide tailings[J]. *Gold*, 2010, 31(9):43-45.
- [18] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 21900—2008, 电镀污染物排放标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 4-5.
Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. GB 21900—2008, Electroplating pollutant emission standard [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008: 4-5.

Study on Harmless Disposal Process of Beneficiation Tailings for a Gold Mine in Fujian Province

Liu Guochen

(Zijin Mining Group Co., Ltd, Shanghang, Fujian, China)

Abstract: In order to promote the sustainable development of a gold mine in Fujian Province, based on the upstream beneficiation process and indicators, the treatment of beneficiation tailings (carbon leaching tail pulp and heap leaching residues) was studied in detail. The results showed that: Applying alkali-chlorination (bleaching powder) process in treatment for the cyanide containing waste liquid in carbon leaching tail pulp, the cyanide can be effectively removed, the CN^- concentration is reduced from 250 mg/L to 0.217 mg/L, and the removal rate is more than 99.90%. The test index is successfully applied to the production practice, and the effect is also remarkable. The developed beneficiation tailings harmless disposal process, that is, solid slag muck (carbon leaching and heap leaching residues) mixed emissions for ecological restoration, carbon leaching wastewater after reaching the cyanide concentration standard is recycled or discharged according to the actual production, which greatly saves the storage capacity of tailings pond and reduces the occupation of waste dump. The production practice can provide basic basis for the end treatment of beneficiation tailings in the same type of gold mines.

Keywords: Carbon leaching tail pulp; Heap leaching residues; Alkali-chlorination (bleaching powder); Harmless disposal