№.6 Dec. 2000

# 黄金氰化生产中含氰污水处理:

### 张坤1,房殿奎2

(1. 三山岛金矿, 山东莱州, 261442; 2. 山东黄金集团有限公司, 济南, 250014)

**摘要:**阐述了我国黄金氰化生产中含氰污水处理的方法与进展,实现含氰污水零排放应具备的条件与方法。

**关 键 词:**黄金氰化生产;含氰污水;杂质处理;零排放 中图分类号:X505 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2000)06-0046-03

#### The Disposal of Cyanide - Bearing Sewage in Gold Cyaniding Production

ZHANG Kun, FANG Dian - kui

(Sanshandao Gold Mine of Shandong Gold Co. Ltd, Laizhou, Shandong Province 261442, China)

**Abstract:** This thesis sets forth the methods and development of cyanide – bearing sewage disposal in gold production enterprises of China, and puts forward the condition and methods to meet the standard that the cyanide – bearing sewage is in close circuit.

**Key words:** gold cyaniding production; cyanide – bearing sewage; impurity treatment; recovery in close circuit

氰化法对黄金资源的开发与利用起到了 很大推动作用,但氰化物有剧毒,对外排放的 含氰污水必须进行严格的处理,否则将造成 环境污染,对人及生物的生存造成威胁。因 此,含氰污水处理的效果是决定氰化法在黄 金生产中推广应用的关键,成为黄金生产持 续发展亟待解决的问题。

长期以来,人们注重了对含氰污水的治理,研究如何达标排放,国家制定了排放标准,对氰化物的排放浓度进行严格的管理。

我国对黄金矿山排出污水中的氰化物的 处理方法进行了长期研究。含氰污水处理的 方法大致分为两种。一种是回收含氰污水中 大部分的氰化物,再用于生产,将含氰浓度较 低的污水再处理,达标后排放。另一种是采 用氧化剂使污水中的氰化物氧化,使其变为 低毒或无毒的物质,然后达标排放。

## 1 碱氯法及其机理

## 1.1 碱氯法的应用

河北金厂峪金矿 1980 年采用碱氯法处理含氰污水,污水中的大部分氰化物氧化生成微毒或无毒的物质,使排放水中的氰化物

<sup>•</sup> **收稿日期:**2000 - 06 - 26;**修回日期:**2000 - 08 - 31 **作者简介:**张坤(1948 - ), 男, 高级工程师, 环保处长。

含量达到排放标准,为我国黄金生产含氰污水处理找出了一种可行的方法,不仅可以处理金精矿氰化厂的含氰污水,而且广泛应用于我国的黄金氰化炭浆厂。该处理方法分两段进行:第一阶段,加入氯气和石灰乳,为使反应顺利进行,pH值控制在10~11,以便使氰化物氧化成氰酸盐;第二阶段,加入硫酸和氯气,为保证处理效果,pH值控制在7左右,使氰酸盐离子氧化成氯气和碳酸盐。

#### 1.2 碱氯法的机理

碱氯法处理两个阶段反应如下:
NaCN + Cl<sub>2</sub> = CNCl + NaCl

2CNCl + 2Ca(OH)<sub>2</sub> = Ca(CNO)<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O
Ca(CNO)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3Cl<sub>2</sub> + 3Ca(OH)<sub>2</sub> + CaCO<sub>3</sub> =
Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> ↑ + 3CaCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O

## 2 酸化法及其机理

#### 2.1 酸化法的应用

山东招远金矿在 1981 年,采用酸化法处理含氰污水的工业试验成功,既回收了排放污水中的大部分氰化物,也使排放水中的氰化物含量大幅减少,为进一步处理达标排放创造了条件,且处理成本较低,广泛在金精矿氰化厂推广应用。该方法也分为两个阶段,第一阶段称为发生阶段,加入硫酸,使氰化物生成挥发性的氰化氢气体,从液体中逸出,在发生塔底部风力的作用下,从上部脱出;同时在酸性介质中,氰化污水中的铜离子生成硫氰化亚铜沉淀,随处理后的废液排出,经沉淀或过滤,可回收金属铜。第二阶段称为吸收阶段,采用氢氧化钠溶液与第一阶段脱出的氰化氢气体发生反应,生成氰化钠,再用于生产。

### 2.2 酸化法的机理

酸化法处理两个阶段反应如下: 2NaCN+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2HCN↑ HCN+NaOH=NaCN+H<sub>2</sub>O 万方数据

## 3 含氰污水零排放工艺

#### 3.1 含氰污水零排放工艺的出现

随着我国环保工作的加强,不少科研单位及大专院校也对含氰污水中氰化物的处理技术进行研究和试验,推出了液膜法、曝气法、二氧化硫法、双氧水法等,取得了一定经验和成绩,使用这些方法单独或联合处理含氰污水,丰富了我国的含氰污水处理工艺,提高了技术含量,为含氰污水达标排放做出了一定贡献。

近年来,人们对含氰污水处理的观念有了一个新转变,变处理含氰污水中的氰化物为处理含氰污水中影响金浸出过程的杂质离子,再将除杂后的含氰水全部返回生产使用,开辟了一条含氰污水处理更有效途径,从而产生了认识上的一个飞越。被称为"含氰污水零排放"工艺。

含氰污水零排放,是相对含氰污水处理 达标后外排放提出的,是使含氰污水处理后 不外排而全部返回生产使用。它包括两种形式:一是当含氰水中杂质离子较低,对氰化生产不产生影响,不经处理全部返回生产使用; 二是当含氰水中杂质离子较高,对氰化生产有影响时,对部分含氰水进行处理,脱除杂质后再全部返回生产使用。因此,由于处理后的含氰污水不外排,因而根治了氰化物对环境的污染。

## 3.2 要注意的问题

要实现含氰污水零排放,必须注意两个问题,一是使水量平衡,二是解决氰化生产中对影响氰化生产指标的杂质的处理方法。

要使水量平衡,就要使进入氰化生产原料中的水量与氰化生产排出物料中的含水量相同,采用过滤的方法,使排出物料干式堆存,尽量减少其含水量,在整个氰化生产中不产生多余的水量,这是实现零排放的关键。

进入氰化生产的原料中含水量较低,只

要在整个生产过程中不补加或少量补加新水,是容易做到含氰水全部返回使用的。在采用浮选-氰化工艺进行生产时,则要对浮选精矿进行过滤,使进入氰化生产精矿含水量与氰化后排出氰渣含水量相同,在整个氰化生产中全部采用处理过的含氰水,也可实现零排放的目的。碳浆厂则要对进入氰化系统的矿浆或排的尾渣进行过滤,变尾渣湿式排放为干式堆存,含氰滤液全部返回生产使用,也是能实现零排放的。

其次,返回生产使用的含氰水中的杂质 离子处理与否,主要取决于含氰水返回使用 时对氰化生产有无影响。如果没影响可以不 予处理而直接返回生产。含氰水循环使用长 期不进行处理,杂质离子将会积累增加,以致 对氰化产生影响,此时必须对部分含氰水进 行处理。采用何种方法及处理水量的大小, 要结合矿山实际,保证有最好的除杂效果,处 理后的含氰水返回生产,对指标无影响,经济 效益较好。一般认为含氰污水中铜离子浓度 的大小是影响氰化生产的主要因素。铜离子 浓度过高,不仅使氰化钠消耗增大,而且使金 的浸出率下降,使金泥品位下降等,因此,对 氰化污水处理主要是消除铜离子的影响,尽 量降低处理后液体中铜离子的浓度。

目前,比较成熟的方法有溶剂萃取法和 化学沉淀法。

(1)溶剂萃取法除铜的主要机理。 萃取:

> $3[R_3NH]^+ Cl_{(0)}^- + Cu(CN)_4^{3^-} \rightarrow$  $Cu(CN)_4[R_3NH]_{3(0)}^- + 3Cl^-$

反萃:

 $Cu(CN)_4[R_3NH]_{3(0)} + 3OH^- \rightarrow 3R_3N_{(0)}$ +  $Cu(CN)_4^{3-} + 3H_2O$ 

(2)化学沉淀法除铜的主要机理。

 $Na_2Cu(CN)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cu_2(CN)_2 \checkmark$ 

+ 2Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4HCN 1

 $Cu_2(CN)_2 + 2NaCNS \rightarrow Cu_2(CNS)_2 \downarrow$ 

+ 2NaCN

山东莱州黄金冶炼厂,从 1995 年开始对溶剂萃取法分离含氰污水中铜、锌等杂质离子进行试验,于 1997 年试验成功。采用按一定配比组成的烷基叔胺 - 高碳醇 - 磺化煤油萃取体系,在微酸条件下,从含氰污水中萃取铜、锌等影响金浸出过程的重金属离子,脱除率可达 99%,萃取后的含氰液体全部返回生产使用,对金的浸出不产生任何影响。萃取液中铜、锌等金属,萃取剂可重复使用。这样不仅可以做到含氰污水不外排,使其中的氰化物重复使用,保护环境,降低成本,而且可回收铜、锌等金属,充分利用资源。这种含氰水脱除杂质的方法实现了含氰污水零排放。

烟台黄金冶炼厂 1998 年采用化学沉淀 法处理含氰污水,除杂后全部返回使用,达到 了含氰污水零排放。他们采用加酸的办法, 使污水中的铜离子在酸性条件下生成硫氢化 亚铜沉淀,过滤沉淀硫氢化亚铜后,滤液中加 人石灰返回生产使用。可使铜的脱除率在 95%以上,返回液不影响氰化生产指标,生成 的硫氢化亚铜沉淀可以销售。

三山岛金矿、焦家金矿、新城金矿等也采 用化学沉淀法处理含氰污水,并在 1999 年底 前全部实现了含氰污水零排放。

以上两种方法都是处理含氰污水中对氰 化生产指标产生影响的重金属离子,而使含 有氰化物的水全部返回使用而不外排。

此外,采用电沉积法、离子吸附分离法、 膜分离技术等也可以使含氰水中的杂质离子 除去,目前正在试验中。

## 4 结束语

黄金氰化生产中含氰污水零排放,既保护了环境,又可以节约水资源,并可综合回收其它金属,也能使昂贵的化学药剂氰化钠全部回收利用,做到了经济效益、环境效益和社会效益的统一,因此,具有广阔的推广前景。