

某金矿高浓度氰化贫液处理试验

姜得男¹, 徐名特², 阎 赞³, 王 想⁴

(1. 中金内蒙古金陶股份有限公司, 内蒙古 赤峰 024307; 2. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051;
3. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;
4. 隆基电磁科技股份有限公司; 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 某金矿氰化提金过程产生的氰化贫液中氰根含量较高达到 5400 mg/L, 铜、锌离子含量分别为 8500 mg/L、5500 mg/L。该试验采用新型化学法处理氰化贫液, 经催化氧化处理后, 贫液中的氰根去除率近 100%、铜去除率约为 80%、锌去除率约为 94%。现场采用处理后的贫液进行氰化浸出试验, 证明该返回液对氰化浸出过程无影响。另外处理后贫液经过滤洗涤后获得的沉淀物经沉淀转换后为无毒害的铜锌盐类, 沉淀物纯度较高, 铜锌的品位均超过了在 30%, 可作为合格产品出售。

关键词: 氰化贫液; 高氰; 催化氧化

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2016.02.020

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)02-0085-04

氰化提金法是黄金资源开发利用的主要提金方法^[1], 氰化贵液经锌粉置换得到金泥和氰化贫液, 产生的氰化贫液不宜直接排放, 必须循环利用。但氰化贫液中含有的部分金属离子会影响氰化效果, 含氰废水处理的方法很多, 学者根据处理后的产物不同分为净化法和回收法两大类^[2-5]。

某金矿选厂的现场贫液处理工艺几经更改, 最初贫液处理采用传统酸化法, 贫液经酸化-氢氧化钠吸收返回流程, 贫液中的铜、铅、锌等重金属离子转为硫氰酸盐沉淀予以回收。但因酸化法产生剧毒的 HCN 气体, 需要严格的密闭系统, 设备和操作复杂, 且硫酸对管路腐蚀严重, 设备及配件维修及更换频繁^[6], 遂后期改用了硫酸锌处理工艺, 硫酸锌处理工艺流程简单, 操作容易, 能够实现贫液的回用, 但该工艺不能有效去除贫液中的铜、锌等重金属离子。贫液长期循环使用, 造成溶液中铜、锌等离子浓度居高不下, 造成金的浸出率、吸附率降低^[7-8]。

该试验针对某金矿高浓度氰化贫液, 分析国内

各种贫液处理方法, 提出了应用于贫液全循环工艺中的一种新型氰化贫液处理方法, 试验证明此种处理工艺效果较好, 可应用于生产实践中。

1 贫液性质及研究方法

1.1 贫液性质

由于金矿选厂处理品位相对较低的金矿石, 混合浮选后含铜铅锌的精矿采用氰化浸出-锌粉置换工艺提取金银, 由于精矿中金品位高, 伴生矿物铜锌等含量相对也较高。因此在氰化过程中氰化钠消耗量较大, 因此导致贫液中氰化物含量很高^[9]。氰化贫液各物质浓度见表 1。

表 1 氰化贫液各物质浓度

Table 1 The concentration of each substance in barren liquor

物质	pH 值	CN ⁻	铜	锌
含量/(mg·L ⁻¹)	9.6	5400	8500	5500

1.2 研究方法

新型化学法处理含氰贫液是在密闭反应器中,

收稿日期: 2015-06-08

作者简介: 姜得男(1987-), 男, 工程师, 主要从事矿物加工技术研究工作。

向贫液中加入还原剂、氧化剂以及催化剂并鼓入空气,发生催化氧化-还原反应,使铜、锌络合离子被离解,氰根被破坏,铜、锌离子以沉淀物的形式从溶液中分离出来。上清液返回氰化浸出流程,实现贫液回用。沉淀物中的硫氰化物、氰化物以及碱性物等具有一定毒性,故需在置换槽中加入沉淀转换剂,即可将沉淀物转变为无毒的铜、锌化合物。试验流程见图 1。

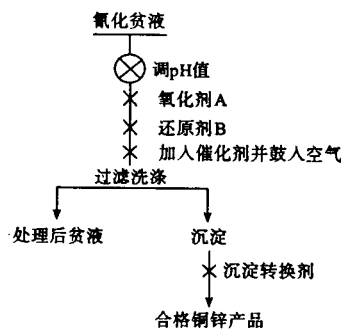


图 1 氰化贫液处理试验流程

Fig. 1 flowsheet of treatment test of barren liquid cyanide

2 试验结果与分析

2.1 氰化贫液氧化法处理试验

试验用水采用此选厂氰化贫液,对试验样品进行单因素条件试验和最佳条件的综合试验。处理效果影响因素主要有药剂加入量、反应时间等。取贫液为 500 mL;调节溶液 pH 值为 7~9,进行药剂用量试验和反应时间试验。

2.1.1 氧化剂 A 用量试验

采用新型化学法处理氰化贫液,固定 B 试剂用量为 100 mL,加入催化剂并鼓入空气,反应时间为 2.0 h,进行氧化剂 A 用量试验。得到贫液处理结果见表 2。

表 2 A 试剂用量试验结果

Table 2 The results of a reagent consumption test

A 用量/mL	处理前贫液浓度/(mg · L ⁻¹)			处理后贫液浓度/(mg · L ⁻¹)			去除率/%		
	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn
50	5400	8500	5500	未测出	3300	865	100	61.18	84.27
60	5400	8500	5500	未测出	2143	542	100	74.79	90.15
70	5400	8500	5500	未测出	1622	350	100	80.92	93.64
80	5400	8500	5500	未测出	1615	342	100	81.00	93.78

由表 2 数据可以看出,A 试剂加入量可在较宽的范围达到回用要求,但考虑到尽可能回收铜并避免对后续氰化浸出的影响,若使贫液不影响氰化浸出及锌粉置换,现场工艺测得的贫液中铜离子浓度不能高于 2000 mg/L,且在 70 mL 条件下继续加入 A 试剂,其铜、锌离子去除率变化不大,故从经济

角度出发,确定 A 试剂用量为 70 mL。

2.1.2 还原剂 B 用量试验

固定试剂 A 用量为 70 mL,进行还原剂 B 用量试验,加入催化剂并鼓入空气,反应时间为 2.0 h,试验结果见表 3。

表 3 B 试剂用量试验结果

Table 3 The results of B reagent consumption test

B 用量/mL	处理前贫液浓度/(mg · L ⁻¹)			处理后贫液浓度/(mg · L ⁻¹)			去除率/%		
	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn
100	5400	8500	5500	未测出	1622	348	100	80.92	93.67
50	5400	8500	5500	未测出	1450	270	100	82.94	95.09
25	5400	8500	5500	0.2	2735	350	100	67.82	93.64
12.5	5400	8500	5500	3	3100	380	100	63.53	93.09

由表3数据可以看出,B用量减少为50 mL,仍能满足实验要求,但继续减少B试剂用量,则影响铜、锌的去除率,从而影响贫液回用效果。故B试剂的加入量选择50 mL。

2.1.3 反应时间试验

在试剂A、试剂B单因素实验的基础上,又考察了反应时间对贫液处理的影响。固定试剂A为70 mL,试剂B为50 mL,加入催化剂并鼓入空气,考察反应时间对各物质去除率的影响,试验结果见表4。

表4 不同反应时间下氰化贫液处理结果

Table 4 The results of treatment under different reaction time

反应时间/h	处理前贫液浓度/(mg·L ⁻¹)			处理后贫液浓度/(mg·L ⁻¹)			去除率/%		
	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn
0.5	5400	8500	5500	3	1900	765	100	77.65	86.09
1.0	5400	8500	5500	0.3	1650	482	100	80.59	91.24
1.5	5400	8500	5500	未测出	1450	320	100	82.94	94.18
2.0	5400	8500	5500	未测出	1435	322	100	83.12	94.14

由表4数据可以看出,随着反应时间延长,贫液中的游离氰根、铜、锌离子浓度均降低,考虑到实际情况,且贫液处理后各观测离子浓度对氰化浸出无不良影响,故反应时间不应低于1.5 h。综合上述单因素试验结果,确定采用本方法的较佳反应条件为:试剂A用量为70 mL;试剂B用量为50 mL;反应时间为1.5 h,游离氰根的去除率近100%,铜锌的去除率分别为82.9%和94.2%,去除效果良好。

2.2 沉淀物处理

贫液经处理后过滤,溶液返回氰化浸出流程,得到沉淀物。沉淀物经搅拌、调浆,调整pH值,加入沉淀转换剂,反应1 h后,静置1 h,再经过滤,测定过滤后溶液中氰化物含量,沉淀物经干燥后分析检测铜、锌含量,沉淀转换后溶液中CN⁻为4400×10⁻⁶,

沉淀物铜和锌的含量分别为30.12%和32.37%。沉淀物经转换后铜锌含量均在30%以上,可作为产品直接出售。沉淀物经转换后,溶液中含一定量氰化物,可返回氰化流程继续使用。

采用本工艺处理氰化置换贫液,不产生有毒有害气体,溶液中的CN⁻去除率近100%、铜去除率约为80%、锌去除率约为94%。取得了预期结果。

2.3 处理后贫液氰化浸出试验

为考察处理后贫液对氰化浸出的影响,分别用清水、现场贫液以及净化法处理的溶液进行氰化浸出试验,试验条件为:取精矿试样500 g,NaOH碱浸4 h,调pH值10.5,液固比2:1,浸出时间48 h,通过考察尾渣中金、银、铜含量计算浸出率并比较氰耗。试验结果见表5。

表5 不同水样氰化浸出试验结果

Table 5 The cyanide leaching test results of different samples of water

水样	精矿品位/(g·t ⁻¹)			尾渣品位/(g·t ⁻¹)			浸出率/%		氰耗/(kg·t ⁻¹)
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	
清水	36.5	276	1.85	3.62	132.5	1.65	90.08	51.99	14.5
处理水	36.5	276	1.85	3.65	132	1.66	90.00	52.17	14.5
现场水	36.5	276	1.85	4.10	168	1.68	88.77	39.13	15.1

由表5可见,采用现场的贫液进行氰化浸出,金银的浸出率均降低。但经处理后的贫液返回氰化浸出流程,则对金、银的浸出基本无影响,氰耗也未见增加。原因是未处理的溶液中含有大量铜氰络合离子,浸出过程中将大量消耗氰化物,而经过处理后的尾液,溶液中铜离子浓度大大降低,避免了氰化物的

过多消耗。

3 现场验证

在取得实验室试验结果后,在该选厂实验室进行了现场验证试验。直接从生产现场提取锌粉置换后的贫液进行试验,试验结果见表6。

表 6 现场验证试验结果

Table 6 The test results of field verification

序号	处理前贫液浓度/(mg·L ⁻¹)			处理后贫液浓度/(mg·L ⁻¹)			去除率/%		
	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn	CN	Cu	Zn
1	6500	6716	1685	0.2	1700	0.36	99.99	73.85	99.98
2	6500	6785	1596	0.2	1543	0.25	99.99	77.26	99.99
3	6500	6705	1615	未测出	1632	0.33	100.00	75.66	99.99
平均	6500	6735	1632	0.2	1625	0.31	99.99	75.59	99.99

由表 6 可知,采用本工艺处理置换后氰化贫液,溶液中的 CN⁻ 去除率近 100%、铜去除率约为 76%、锌去除率近 100%。

4 结 论

(1) 某金矿氰化贫液中氰根含量较高达到 5400 mg/L,铜、锌离子含量分别为 8500 mg/L、5500 mg/L。此贫液经催化氧化处理后,贫液中的的氰根去除率近 100%、铜去除率约为 80%、锌去除率约为 94%,取得了预期结果。

(2) 现场采用处理后的贫液进行氰化浸出试验,证明与现场未经处理的贫液相比,该返回液对氰化浸出过程无影响,且不会增加氰耗。

(3) 采用本工艺处理置换贫液,经过滤洗涤后获得的沉淀物经沉淀转换后为无毒害的铜锌盐类,沉淀物纯度较高,铜锌的总品位在 60% 以上,可作为合格产品出售,经济效益明显。

参考文献:

[1] 吴在玖. 高含铜氰化贫液处理工艺研究[J]. 有色冶金设

计与研究,2013,34(3):18-20.

[2] 杨静,张亚莉. 氰化贫液处理方法研究现状[J]. 湿法冶金,2012,31(5):278-280.

[3] 钱元健,梁勇. 含氰废水处理技术评述[J]. 矿业工程. 2004,2(4):49-51.

[4] 王华同,崔崇威. 含氰废水处理技术发展现状与试验研究[J]. 化学工程师. 2009(3):19-23.

[5] 李雅丽,曹会兰. 综合治理金精矿氰化废水的途径[J]. 陕西环境. 2003,10(3):49-51.

[6] 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.

[7] 谭希发. 酸化-硫化沉淀工艺处理紫金山金矿吸附贫液扩大试验研究[J]. 黄金. 2014,35(10):74-78.

[8] 杜淑芬,袁玲. 三步沉淀法处理含氰贫液全循环工艺的应用[J]. 黄金. 2009,30(12):56-58.

[9] 廖赞. 用强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究[D]. 西安建筑科技大学,2005.

Research on the Process of Barren Liquor with High CN-concentration in a Gold Ore

Xu Mingte¹, Jiang Denan², Yan Zan³, Wang Xiang⁴

(1. China Gold Inner Mongolia JinTao Co., Ltd., Chifeng, Inner Mongolia, China;

2. University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning, China;

3. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shaanxi, China;

4. Longji Magnet Co., Ltd., Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The CN-concentration in the barren liquor reached 5400mg/L in the cyanidation of a gold ore, while that of Cu and Zn were 8500mg/L and 5500mg/L respectively. A novel catalysis oxidation method was adopted to process the barren liquor with a preferred removal efficiency of CN⁻ approx. 100%, Cu approx. 80% and Zn approx. 94%. A comparative trial was carried out on site, which turned out that the processed barren liquor got the same Au and Ag extraction efficiency without any CN⁻ increase consumption. Meanwhile, the processed barren liquor could also be converted to innocuous Cu and Zn salts as sediments through filtration and sedimentation operation. The Cu and Zn grade in the sediments exceeded 30% respectively as a saleable product.

Keywords: Barren liquor; High CN⁻ concentration; Catalytic oxidation