

某黄金精炼厂含氰废水处理的试验研究

卞小冬

山东黄金矿业股份有限公司, 山东 济南
Email: 18253536700@163.com

收稿日期: 2021年5月17日; 录用日期: 2021年6月23日; 发布日期: 2021年6月30日

摘要

氰化法处理的氰渣属于危险废物, 企业需对含氰的氰渣进行处理或者委托有资质的下游企业进行处理, 某黄金精炼厂采用洗涤法处理氰渣, 将氰渣中的氰转移到洗水中, 本试验研究了一种处理含氰废水的方法, 采用酸化法 + 因科法, 能够将含氰废水中的总氰处理至10 mg/l以下, 从而保证了洗水的循环使用, 该方法工艺简单, 成本较低且指标稳定, 为氰渣洗涤工艺的稳定运行提供了良好的技术支持。

关键词

含氰废水, 酸化法, 因科法, 氰渣洗涤

Experimental Study on the Treatment of Cyanide-Containing Wastewater from A Gold Refinery

Xiaodong Bian

Shandong Gold Mining Co. Ltd., Jinan Shandong
Email: 18253536700@163.com

Received: May 17th, 2021; accepted: Jun. 23rd, 2021; published: Jun. 30th, 2021

Abstract

Cyanide residue treated by cyanide method belongs to hazardous waste. The enterprise shall handle the cyanide-containing cyanide residue or entrust qualified downstream enterprises to handle it. Cyanide residue was treated by washing in a gold refinery, transferring cyanide from cyanide residue to washing water. The experimental study on a kind of cyanide wastewater treatment methods, adopts acidification method + Inke method. The total cyanide in cyanide-containing wastewater can be treated to less than 10mg/ L, so as to ensure the recycling use of washing wa-

ter. This method has the advantages of simple process, low cost and stable index, which provides a good technical support for the stable operation of cyanide-containing residue washing process.

Keywords

Cyanide-Containing Wastewater, Acidification Method, Because of the Division Method, Cyanide Slag Washing

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 氰化法是目前黄金生产过程中采用的主要方法。用于处理矿山含氰废水的传统工艺按照方法原理划分主要有化学法、物理化学法以及生物法[1] [2] [3]。化学法包括沉淀法、酸化法[4]和氧化法等, 氧化法根据所使用的氧化剂的类型还可以划分为氯氧化法、双氧水氧化法[5]、臭氧氧化法、二氧化硫-空气法[6]和电解氧化法等等。生物处理法原理是当废水中氰化物浓度较低时, 利用能破坏氰化物的一种或几种微生物以氰化物和硫氰化物为碳源和氮源, 将氰化物和硫氰化物氧化为 CO₂、氨和硫酸盐, 或将氰化物水解成甲酰胺, 同时重金属被细菌吸附而随生物膜脱落除去。生物处理法分为生物酶法和生物池法。

采用氰化法生产过程中, 绝大部分企业实现了含氰废水循环使用, 从而保证含氰废水不外排。但是经过浸出后产生的氰渣, 由于在压滤过程中含有 10%~15%的水分, 导致氰渣中也含有氰化物, 含氰的氰渣被列入危险废物名录中, 企业需要自行处理氰渣或者委托下游有资质的企业进行处理。某黄金精炼厂采用压滤洗涤的方式处理氰渣, 即采用含氧量较低的水对氰渣进行洗涤, 随着高效压滤洗涤技术的成熟应用, 采用压滤洗涤能够将氰渣中的氰含量降低至要求范围内, 从而将氰渣从危险废物转变为一般固体废物。但是为了满足水平衡的要求, 洗涤后的含氰水需要进行破氰处理, 将氰含量降低至一定水平后再重复用于氰渣的洗涤。本文主要研究一种含氰废水处理的方法, 将含氰废水中的氰含量降低至较低水平后, 用于氰渣的重复洗涤。

2. 试验样品及流程探索

2.1. 试验样品

取生产现场氰渣洗涤后的含氰液体, 化验游离氰、总氰及铜, 化验结果见下表 1:

Table 1. Data table of assay results of raw solution

表 1. 原液化验结果数据表

样品	游离氰/mg/l	总氰/mg/l	铜/mg/l
含氰液体	552.21	1419.98	459.58

从表 1 可以看出, 含氰液体总氰含量为 1419.98 mg/l, 属于高浓度含氰液体。为保证处理后的液体循环洗涤过程中, 氰渣能够稳定达到一般固体废物的标准, 本次实验目标为处理后的含氰液体总氰含量小于 10 mg/l。

2.2. 工艺流程探索

根据文献资料, 分别对含氰废水采用硫酸亚铁化学沉淀、硫酸锌化学沉淀、酸化法、漂白粉以及次

氯酸钠氧化，双氧水氧化以及因科法几种方法处理，由于含氰废水中总氰含量较高，单纯采用一种方法处理，很难将含氰废水中总氰处理至 10 mg/l 以下。故考虑采用两种方法组合处理，双氧水氧化法需一直往系统中加液体，不利于整个系统的水平衡，故本次试验过程中不考虑使用双氧水。

酸化法能回收贫液中的铜，氰化物，且适合于高浓度含氰贫液的预先处理。因科法能分解游离氰以及络合氰，该方法药剂成本低且便于实现，通过前期探索试验，采用因科法直接处理含氰液体，处理效果不佳，故不使用因科法直接处理含氰液体，而使用因科法处理酸化后含氰液体，以保证液体总氰含量低于 10 mg/l。

故采用酸化法 + 因科法进行本次试验研究。

3. 试验结果与讨论

3.1. 酸化法条件探索

在实验室的搅拌槽中开展酸化试验，酸化过程中，通过搅拌槽的充气装置往液体中充气，从而达到酸化吹脱的效果。

3.1.1. 酸化温度试验

酸化时间控制在 1.5 小时，酸化过程浓硫酸添加量定为 2 ml/l，采用实验室搅拌槽进行酸化试验，搅拌转速 800 r/min，充气量 200 l/h。分别采用 8 度，20 度，25 度以及 30 度进行试验，温度调节采用搅拌槽自带加温系统实现，具体试验结果见表 2：

Table 2. Data table of acidification temperature test results

表 2. 酸化温度试验结果数据表

酸化温度/度	ph 值	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
8	2.11	204.42	233.62
20	2.44	131.4	153
25	2.68	102.2	135
30	2.51	110.97	128.49

从表 3 可以看出，随着酸化温度的升高，酸化液总氰以及游离氰含量越来越低，当温度在 20 度以上时，液体中总氰以及游离氰含量变化缓慢，酸化温度确定为 20 度。

3.1.2. 酸化初始 pH 值试验

酸化时间控制在 1.5 小时，温度控制在室温 8 度，采用实验室搅拌槽进行酸化试验，搅拌转速 800 r/min，充气量 200 l/h。加酸量分别控制在 1 ml/l，1.5 ml/l，2 ml/l，2.5 ml/l，3 ml/l。具体实验结果见表 3：

Table 3. Data table of test results of different acid addition amounts

表 3. 不同加酸量试验结果数据表

加酸量/ml	ph 值	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
1	3.87	233.6	289.12
1.5	2.56	233.6	277.4
2	2.11	201.5	233.62
2.5	1.89	175.2	216.1
3	1.68	172.29	207.34

从上表可以看出,随着加酸量的增加,ph 值一直降低,酸化过程游离氰以及总氰也随之降低,当加酸量为 2.5 ml/l,ph 值降低至 2 以下时,酸化液游离氰以及总氰变化较为缓慢。故加酸量确定为 2.5 ml/l,酸化 ph 值控制在 2 以下。

3.1.3. 酸化反应时间试验

酸化加酸量控制在 2.5 ml/l,酸化温度控制在 30 度,采用实验室搅拌浸出槽进行酸化试验,搅拌转速 800 r/min,充气量 200 l/h,酸化时间分别确定为 1.5 h,2 h 以及 3 h。具体实验结果见表 4:

Table 4. Test results of different acidification reaction times

表 4. 不同酸化反应时间试验结果数据表

酸化时间/h	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
1.5	112.25	128.25
2	102.15	115.17
3	60.59	72.5

从上表可以看出,随着反应时间的延长,酸化液中游离氰以及总氰含量不断下降,考虑到控制酸化成本,酸化时间控制在 3 小时。

通过以上探索,酸化法各项参数确定为:酸化温度 20 度以上,酸化时间 3 小时,加酸量 2.5 ml/l。

3.2. 因科法条件探索

取含氰液体按照上述酸化条件进行酸化试验,酸化液加石灰调节 ph 值至 7.5 以上,加硫酸铜以及焦亚硫酸钠,曝气,取液体化验游离氰,总氰,具体条件探索如下:

3.2.1. 因科法 ph 值探索试验

取酸化后液体,加石灰调节 ph 值至 7.5 以上,加焦亚硫酸钠 10 g/l,硫酸铜 0.5 g/l,充气量 200 l/h,加入硫酸铜以及焦亚硫酸钠后,ph 值降低,用石灰乳重新调节 ph 值至 7.5 以上。曝气过程中,ph 值会一直上升,共进行两组试验,一组 ph 值调至 7.5 以上后不重新调节 ph,一组调节 ph 值至 7.5 以上后,加 10%稀硫酸调节 ph 在 7.5~9.5 之间,具体试验结果见表 5:

Table 5. pH value control test data table of Inke method

表 5. 因科法 ph 值控制试验数据表

实验条件	曝气 1.5 h		曝气 2 h	
	游离氰/mg/l	总氰/mg/l	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
曝气过程不控制 ph	7.31	9.05	8.76	16.79
曝气过程控制 ph7.5~9.5	6.57	8.76	6.57	8.03

从上表可以看出,曝气过程中不控制 ph 值,反应 2 小时时,ph 值 11.5,总氰含量反而升高,故在后续反应过程中,采用稀硫酸调节 ph 值,使曝气过程中 ph 值控制在 7.5~9.5 之间。

3.2.2. 因科法反应时间试验

取酸化后液体,按照上述过程调节 ph 值,焦亚硫酸钠用量为 10 g/l,硫酸铜用量为 0.5 g/l,充气量 200 l/h,反应时间分别为 1 h,1.5 h,2 h 具体实验结果见表 6:

Table 6. Test data of different reaction times**表 6.** 不同反应时间试验数据表

反应时间/h	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
1	6.57	10.9
1.5	6.57	8.76
2	6.57	8.03

从上表可以看出, 当反应时间到 1.5 小时以后, 处理后液体总氰含量基本不再降低, 故因科法反应时间确定为 1.5 小时。

3.2.3. 焦亚硫酸钠用量试验

取酸化后液体, 按照上述过程调节 pH 值, 硫酸铜用量为 0.5 g/l, 充气量 200 l/h, 焦亚硫酸钠用量分别 2 g/l, 4 g/l, 6 g/l, 8 g/l 以及 10 g/l, 反应时间 1.5 小时, 具体结果见表 7:

Table 7. Test data of different sodium metabisulfite dosages**表 7.** 不同焦亚硫酸钠用量试验数据表

焦亚硫酸钠用量 g/l	硫酸铜用量 g/l	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
2	0.5	14.6	21.36
4	0.5	5.84	6.9
6	0.5	6.57	7.3
8	0.5	6.57	8.76
10	0.5	6.57	8.76

从上表可以看出, 当焦亚硫酸钠用量较低时, 处理后液体中游离氰以及总氰含量较高, 当焦亚硫酸钠用量增加到 4 g/l 后, 处理后液体中总氰含量变化较为缓慢, 故焦亚硫酸钠用量确定为 4 g/l。

3.2.4. 硫酸铜用量试验

取酸化后液体, 按照上述过程调节 pH 值, 焦亚硫酸钠用量 4 g/l, 充气量 200 l/h, 硫酸铜用量分别为 0 g/l, 0.3 g/l, 0.5 g/l, 1 g/l, 1.5 g/l, 2 g/l, 具体结果见表 8:

Table 8. Test data of different amounts of copper sulfate**表 8.** 不同硫酸铜用量试验数据表

焦亚硫酸钠用量 g/l	硫酸铜用量 g/l	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
4	0	35.04	53.22
4	0.3	11.71	14.6
4	0.5	5.84	6.9
4	1	5.11	7.31
4	1.5	5.47	6.57
4	2	3.65	7.3

从上表可以看出, 随着硫酸铜用量的增加, 处理后液体中总氰的含量先降低, 当硫酸铜用量增加到

0.5g/l 以后, 处理后液体中总氰含量基本维持不变。在因科法处理含氰废水过程中, 硫酸铜为催化剂, 增加用量后并无明显效果, 故确定硫酸铜用量为 0.5 g/l。

3.2.5. 充气量试验

取酸化后液体, 按照上述过程调节 pH 值, 焦亚硫酸钠用量 4 g/l, 硫酸铜用量 0.5 g/l, 充气量分别为 100 l/h, 150 l/h, 200 l/h, 具体结果见表 9:

Table 9. Test data of different inflations

表 9. 不同充气量试验数据表

充气量/l/h	曝气 1.5 h		曝气 3 h	
	游离氰/mg/l	总氰/mg/l	游离氰/mg/l	总氰/mg/l
100	7.3	9.78	5.84	6.94
150	5.84	8.55	5.84	6.94
200	5.84	6.94	5.84	6.94

从上表可以看出, 在曝气时间为 1.5 h 时, 随着充其量的增加, 处理后液体总氰降低, 但降低幅度不大。当曝气时间延长到 3 小时时, 不同曝气量处理后液体总氰含量相差不大。为缩短曝气时间, 本次实验确定充气量为 200 l/h, 工业应用具体曝气量还需根据生产实际情况探索。

根据上述条件实验, 确定出因科法的最佳参数为: pH 值控制在 7.5~9.5, 反应时间 1.5 h, 焦亚硫酸钠用量 4 g/l, 硫酸铜用量 0.5 g/l, 充气量 200 l/h。

3.3. 洗水循环试验

实际生产过程中, 压滤洗涤用水量为滤饼重量的 0.6 倍, 滤饼含水量为 15%, 则洗涤后的混合液体中处理后的含氰液体与贫液(氰化系统循环液体)的比例为 4 比 1, 循环试验过程中, 模拟这一过程进行试验。

按照确定的酸化法以及因科法的试验条件进行循环试验, 取 800 ml 第一次处理完液体加 200 ml 贫液(氰化系统循环液体)进行第二次实验, 第二次实验仍按照确定流程进行, 取第二次处理完液体 800 ml 加贫液 200 ml 进行第三次实验。本次循环共循环三次, 考察试验过程中游离氰、总氰以及各金属离子变化情况。具体实验见表 10:

Table 10. Data table of washing cycle test results

表 10. 洗水循环试验结果数据表

循环次数	游离氰/mg/l	总氰/mg/l	铜/mg/l	铁/mg/l	锌/mg/l
第一次循环出水	4.81	7.56	0.23	2.29	0.55
第二次循环出水	4.81	6.51	0.21	1.85	0.41
第三次循环出水	4.81	8.55	0.15	2.41	0.81

从上表可以看出, 随着循环次数的增加, 总氰、铜、铁、锌均未积累, 可见, 采用酸化法 + 因科法的含氰废水处理方法, 可以针对性的处理含氰废水中的游离氰及络合氰, 保证处理后的含氰废水稳定达标, 从而保证后续氰渣洗涤指标的稳定。

4. 结论

- 1) 本次研究最终确定的工艺流程为: 洗涤液进行酸化, 酸化后液体压滤, 压滤后液体加石灰乳调 pH

值至 6~7，过滤，过滤后液体加硫酸铜以及焦亚硫酸钠曝气，处理后液体过滤，过滤后液体作为洗水循环使用。

2) 确定的工艺参数为：酸化温度 20 度以上，酸化时间 3 小时，加酸量 2.5 ml/l，沉淀时间 1 小时，因科法 pH 值控制在 7.5~9.5，反应时间 1.5 h，焦亚硫酸钠用量 4 g/l，硫酸铜用量 0.5 g/l，充气量 200 l/h。

3) 本工艺流程的优点为：酸化回收能回收氰化钠以及铜，大大减少处理成本。酸化法以及因科法应用广泛，便于实现。采用酸化法处理游离氰，锌氰络合物以及大部分铜氰络合物，采用因科法处理铁氰络合物以及少部分铜氰络合物，确保水质达标。

4) 酸化法 + 因科法处理含氰废水，可以回收废水中的铜以及氰，且处理后的含氰废水水质能够稳定达标，总氰含量能稳定维持在 10 mg/l 以下，为氰渣洗涤过程中将氰渣从危险废物转变为一般固体废物奠定了坚实的基础。

参考文献

- [1] 李瑞忠, 张清, 邓建民. 高浓度含氰废水治理新工艺[J]. 河北化工, 1994(4): 57-58.
- [2] 顾桂松, 胡湖生, 杨明德. 含氰废水的处理技术最近进展[J]. 工程与技术, 2001(2): 16-19.
- [3] 陈鹏. 黄金冶炼废水零排放处理技术的工业应用[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(4): 56-61.
- [4] 盛惠敏. 酸化法处理含氰废水[J]. 新疆有色金属, 2010, 33(z2): 108, 110.
- [5] 王夕亭. 过氧化氢法处理含氰污水的生产实践[J]. 黄金, 1998(5): 48-51.
- [6] 邱沙, 郭鹏志, 郑其, 等. 焦家硫酸钠-空气法处理含氰尾浆[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(12): 59-62.