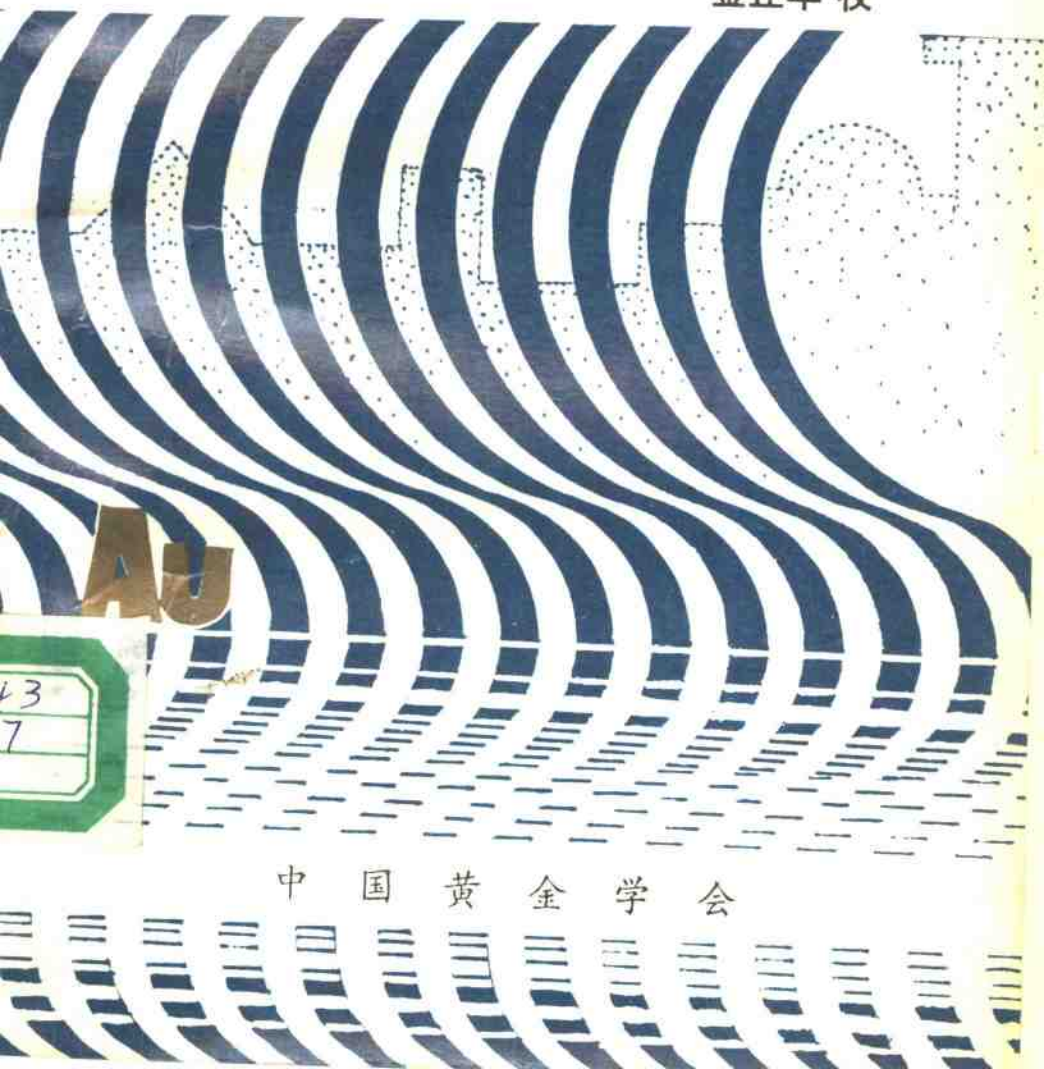


金氰化厂废水处理 工艺现状

〔加〕 J. Ingles J. S. Scott 著

郭硕朋 译
金丘华 校



AU

43
7

中国黄金学会

金氰化厂废水处理 工艺现状

[加] J. Ingles, J. S. Scott 著

郭 硕 朋 译
金 丘 华 校

中 国 炭 金 学 会

出版说明

随着黄金生产的不断发展,特别是氰化提金厂在我国的日渐增多,含氰废水的处理越来越具有十分重要的作用。为了加速和促进黄金生产的更大发展,中国黄金学会组织翻译了由加拿大环境保护委员会矿山冶金局 J. Ingles 和 J. S. Scott 著的《STATE-OF-THE-ART OF PROCESSES FOR THE TREATMENT OF GOLD MILL EFFLUENTS》一书。

本书概括了目前世界上氰化提金厂含氰废水处理的各种工艺方法,并对其技术-经济效果和实用性作了全面的阐述和评价。

本书还对氰化工艺过程的化学原理及各种金属氰化物的毒性从理论上作了深入的讨论,并介绍了金氰化厂废水中氰化物的不同分析检测方法。书中列举了大量生产实践资料,为选择合理的含氰废水处理工艺提供了可靠的依据。

本书对从事黄金开发,尤其是对环保,选冶,化验分析等部门的领导和工程技术人员,设计,生产,科研人员具有阅读和参考价值。也可供有关院校师生参考。全书附有图 27 幅,表 65 个,参考文献 160 余条。

全书由郭硕朋高级工程师翻译;金丘华同志校对;朱奉三、霍书元同志审阅。囿于水平,译文难免有错误或不准确之处,诚望批评指正。

1990 年 10 月

内 容 提 要

金是通过氰化液溶解金矿石而被提取。在提金过程中产生大量废物，有些液态废物含有一定浓度的氰化物，多种金属，硫代氰酸盐和一些次要的，但数量仍较大的其它污染物。为了防止这些废物对环境造成不良影响，排放前须将金氰化厂的废水进行处理。

已使用或已提出的废水处理工艺有许多种。本文的主要目的在于对现行的用于排放前从金氰化厂废水中除去污染物的工艺现状加以评述。文内大多数资料是来自加拿大金氰化厂生产实践，同时还对其他破坏氰化物的方法作了论述，但这些方法尚未在金氰化厂采用。

本文还对有关资料作了综述，其中包括：加拿大的脉金开采工业，金的选冶工艺，金氰化厂废水的化学组成，质量及毒性，以及监控所需的对各种不同形态的氰化物的分析方法。

文中对正在工业生产中使用的那些废水处理工艺现状作了结论，为了证实这些工艺的能力，还对有关进一步的研究提出了建议。

目 录

概论

一 绪言	9
二 工业概述	10
三 金的采选冶工艺	14
(一)金的采矿	14
(二)金的选冶工艺	15
1. 氰化法溶解金	15
2. 溶液中金的回收	16
3. 浮选和氰化	18
4. 浮选焙烧和氰化	18
四 氰化工艺的化学原理	20
(一)金回收工艺的化学	20
1. 金的溶解	20
2. 溶液中金的回收	23
(二)氰化物及其金属(除铁外)氰络合物的溶解化学	25
1. 游离氰化物	25
2. 简单氰化物	26
3. 金属氰络合物离子	26
4. 氰化物和金属氰络合物的离解动力学	27
(三)铁氰络合物的溶解化学	27
1. 铁和氰化物的化合物	28
2. 溶液中六氰基铁酸盐的形成	28
3. 稳定性	29
4. 二价铁和三价铁的六氰基酸	29

5. 二价铁和三价铁的六氰基铁酸盐	29
6. 氧化—还原反应	31
7. 离子交换	32
(四)其他衍生的含氰化合物	32
1. 硫代氰酸盐	32
2. 氰酸盐和氨	33
五 金氰化厂废水中氰化物及其	
衍生物的毒性	36
(一)前言	36
1. 有毒作用的性质	37
(二)氰化物的毒性	37
1. 毒性机理	37
(三)对鱼的毒性	38
1. 剧毒性	38
2. 不致死的毒性	39
3. 影响毒性的其他因素	39
(四)金属氰络合物的毒性	41
1. 毒性的来源	41
2. 光照对铁氰络合物的影响	43
3. 摘要	44
(五)氰化物和金属氰络合物对	
环境的影响	46
(六)其他衍生的含氰化合物的毒性	46
1. 氯化氰	47
2. 硫代氰酸盐	47
3. 氰酸盐	49
4. 氰酸盐和硫代氰酸盐混合物	50
5. 氨	52
(七)破坏氰化物工艺过程中的产物	
及中间产物的毒性	54

(八)废水组成物各自的毒性	54
(九)典型金氰化厂废水的毒性	55
六 废水处理的各种选择方案	60
(一)自然降解法	63
1. 前言	63
2. 化学过程	64
3. 现有系统	67
4. 工艺设计和模拟试验	69
5. 结论和建议	72
(二)碱氯化法	74
1. 化学过程	74
2. 所需设备	76
3. 操作控制	77
4. 操作特性	79
5. 生产费用	84
6. 优缺点	87
(三)Inco SO_2 -空气法	91
1. 方法说明	91
2. 化学过程	92
3. 所需设备	93
4. 操作控制	94
5. 操作特性	95
6. 工业应用	97
7. 费用	102
8. 优缺点	104
(四)Noranda SO_2 法	107
1. 方法说明	107
2. 操作指标	107
(五)过氧化氢法	109
1. 方法说明	109

2. 应用	110
3. 操作控制	112
4. 处理后排放液的毒性	114
5. 操作指标	114
6. 生产情况	115
7. 费用	115
8. 优缺点	115
(六) 微生物降解法	118
1. 方法说明	118
2. 设备特点	118
3. 操作控制	119
4. 操作指标	120
5. 优缺点	121
(七) 离子交换法	123
1. 方法说明	123
(八) 酸化—挥发—再中和—AVR 法	127
1. 概述	127
2. 适用性	128
3. 设备要求	128
4. 优缺点	129
5. 费用	130
(九) 硫化亚铁吸附法	132
(十) 臭氧法	133
(十一) 酸式亚硫酸亚铁处理—Neville 法	134
(十二) Kastone 过氧化物法	135
(十三) 活性炭吸附—氧化法	136
(十四) 离子浮选和沉淀物浮选	137
(十五) 铁氰络合物的除去	138
(十六) 金属和其他非氰化物污染物	141
(十七) 最广泛使用的各种方法之效果	150

七 结论和建议	152
(一) 结论	152
(二) 建议	154

附录

八 金氰化厂废水中氰化物测定的试样

准备、稳定性和分析方法	156
(一) 前言	156
(二) 分析要求和试样类型	157
(三) 试样的稳定性	158
(四) 各种工艺过程中所使用的 氰化物分析方法	160
1. 在金氰化浸出过程中	160
2. 在各种破坏氰化物的方法中	160
(五) 环境监测和管理实施上所使用的 分析方法	160
1. 总氰化物	161
2. 结合性较弱的总氰化物	162
3. 游离氰化物	163
4. 质量的可靠性	164
(六) 试样保存和分析步骤	164
1. 试样保存	164
2. 分析步骤	164
(七) 氰酸盐和硫代氰酸盐的分析方法	172

概 论

本文所论述的金氰化厂废水是用氰化液从金矿石中提取金时所产生的。这种提金工艺称之为氰化法。在整个加拿大的黄金生产中，采用氰化法产出的金占 65—70%，其余为贱金属精炼的副产品和砂金开采而得。本文的主要目的是报道氰化过程中产生的各种废物的处理，并对氰化物的化学组成、毒性及其分析方法作了论述。

氰化厂废液

加拿大现今使用两种不同的氰化工艺：锌粉置换沉淀(MC)工艺(即 Merrill-Crowe 法)和炭浆(CIP)工艺。MC 工艺产出两种废液：含有大量氰化物、金已被回收的溶液(贫液)和含有剩余氰化物的浸出矿浆(尾矿)。在 CIP 工艺中只有一种含氰化物废液(即矿浆)。这两种工艺的排出物，在经过或不经过脱除氰化物处理前，直接排向尾矿池，在此，矿浆中的固体颗粒沉降析出并留在池内，而尾矿池澄清析出的水，不论是否作进一步的处理，都是将其排放到接收(水)池中。

金氰化过程中，处理每吨矿石通常须使用 0.25~1.0 公斤的氰化钠或氰化钙。大部份氰化钠，锌、铜、镍、铁的金属氰络合物，以及硫代氰酸盐、氰酸盐和氨等反应产物，最终集聚于排放液中，少数情况下，还可能存在砷和铋。大多数情况下，这种排放液对鱼类而言是剧毒的，故在排放前须采用某种手段进行处

理。

废水处理工艺

本文叙述和讨论了金氰化厂废水的多种处理方法。对加拿大工业生产中所使用的各种方法(表 1)作了详细介绍。

目前工业生产中所使用的金氰化厂废水处理法 表 1

已用于某些金氰化厂	用于一个金氰化厂
自然降解法*	过氧化氢法*
挥发法	硫化亚铁法*
碱氰化法*	Noranda SO ₂ 法
Inco SO ₂ -空气法	微生物降解法*

*已在加拿大使用

自然降解法

顾名思义,自然降解法是通过自然的方式,从贮池内(一般为尾矿池)贮存的金氰化厂废水中除去氰化物的方法。氰化物降解可能是由于物理的、化学的或生物的作用所引起,其包括:挥发,(金属氰络合物的)化学和光化学分解,化学和微生物氧化,固体颗粒的沉降、水解和吸附。就其机理而言,挥发和离解被认为是最重要的,它控制着降解的整个速度。自然降解法受多种因素影响,这些因素是:溶液中氰化物的种类及其浓度、PH、温度、太阳光(紫外线)作用、充气性、细菌的存在,以及尾矿坝条件(如面积、深度、混浊度、湍流性、表面结冰面积)。在除去氰化物以及随之发生的金属氰络合物的分解过程中,金属是以沉淀物(通常呈氢氧化物,而有时是呈不溶的金属氰络合物)的形态同时被除去。

在停留时间足够的尾矿池中采用自然降解法，可使废水中的总氰化物含量降低至 0.1 毫克/升。然而，这种情况是少见的。为了达到排放液的预期质量，还必须研究处理系统的设计标准和最佳处理方式。为此，加拿大环境废水工艺中心，目前正在着手进行这项研究，以便搞清楚控制机理和为建立设计标准而研制出一种可预测的数学模型。

挥发法

在采用单纯挥发法的地区(如美国西南部)，采用挥发法来阻止金氰化厂废水的排放，但在加拿大就不可能采用此法。

碱氯化法

虽然自然降解法在加拿大仍然是最广泛地用来处理金氰化厂废水的方法，但它却不能全部产出质量合乎要求的排放水，因而导致对采用化学法处理兴趣的增长。

化学处理法中，首先在大多数金氰化厂内得到应用的碱氯化法。该法是在碱性条件下，通过次氯酸盐离子的氧化作用使氰化物破坏。次氯酸盐可以依靠氯气与水的反应，像生成次氯酸钠或次氯酸钙那样来获得，常使用石灰调节 PH 值。

氰化物完全氧化成氯和碳酸氢盐是分两阶段进行。通常在第一阶段结束时，氰化物转变成氰酸盐，以后就停止进行氧化，这是因为这种最终产物(氰酸盐)已可以接受，而且进而氧化(第二阶段)的费用相当可观。

以铜、锌、镍氰络合物形态存在的氰化物能被破坏，在高的 PH 值条件下，金属以氢氧化物的形态沉淀，但铁的氯络合物不能被破坏，却能被氧化，它主要以铁氰络合物的形态留在溶液内。除氰化物以外，硫代氰酸盐也能被氧化，当其以较高的浓度存在于废水中时，由于它须消耗更多的氯气，所以使得处理过程

费用昂贵。

加拿大总共有六家公司使用了这种方法，然而仅 Giant Yellowknife 金矿还在采用。虽然经处理和未经处理的废水组成变化较大，但整个系统在除去 CN_w (即弱酸可离解的氰化物) 方面极为有效，脱除率达 98.7-99.9%。由于溶液中大量铁的存在，致使一些工厂的总氰化物 (CN_T) 脱除率不高，然而铜和锌却能有效地除去 (脱除率达 94.7-99.6%)。

虽然碱氯化法并不比其它除氰方法优越，但在一些矿山仍继续使用。由于该法的工艺指标还不够稳定 (这些指标包括：成本、排放液质量及毒性)，所以进一步对处理规模进行评价和研究是必要的，但除已采用该法的几个矿山外，不应优先考虑使用这种处理方法。

Inco SO_2 -空气法

在这种已取得专利的方法中，最早公布是在 1982 年。该法是利用空气和 SO_2 混合气体，在作为催化剂的铜存在的条件下，使氰化物离子和贱金属氰络合物的氰化物组分选择性地氧化为氰酸盐。以至铁氰络合物存在的铁不被氧化，但能被铜和从锌氰络合物中解离的锌沉淀。通常只有少量的硫代氰酸盐被氧化，因此药剂消耗可减少到最低程度。二氧化硫可以以气体形态加入，或以亚硫酸钠或亚硫酸氢钠溶液的形态参加反应。

这种方法除能破坏溶液中的氰化物外，还能有效地用于处理 CIP 工艺的贫尾矿浆。而且药剂费用较低，并能除去铁氰化物，因而在技术经济上该法具有吸引力。

使用这种方法得到的典型脱除率为：99.2% CN_T 、95.0% Cu、99.0% Fe 和 99.8% Zn。已证实排放液中存在的总氰和各种金属的量一般小于 1 毫克/升。该法已在五个矿山使用，并正考虑用于其他矿山。

过氧化氢法

虽然采用过氧化氢氧化破坏氰化物已为人所熟知，但这种方法只是在近年来才被用于处理氰化厂废水。Dugussa 公司是这种方法主要的发起者。

其化学原理与 SO_2 -空气混合法相似，在此过程中除铁的氰化物外，氰化物均被氧化成氰酸盐，铜以催化剂形式存在。亚铁氰络合物被铜或锌沉淀除去。

目前，加拿大的两座金氰化厂正在使用这种方法，许多其他氰化厂也计划不久采用它。已证实，该法能使处理后的废水质量与 Inco SO_2 -空气法的相类似。但由于这种方法在金氰化厂尚只是部分的得到应用，所以必须对各种各样的选厂排放液（溶液和矿浆）就其处理性能和费用加以论证。

Noranda SO_2 法

已获得专利的破坏氰化物的 Noranda 法是使用纯的 SO_2 和以铜作催化剂。在该专利中没有对除氰机理加以叙述。

这种方法已采用安大略 Hemlo 附近的 Golden Giant 金矿尾矿池的上清液进行了工业试验，并获得了成功。在一个月的试验时间内，上清液中总氰化物、铜和铁的浓度均减少到 0.1 毫克/升左右，脱除率超过 99%。当然通过这样一次试验不可能有把握地预言处理各种不同的金氰化厂废水时的结果将会如何好。

硫化亚铁吸附法

这种方法正在加拿大西北地区 Yellowknife 附近的 Cominco Con 矿山使用。它使用一种刚制备出的硫化亚铁浆液来络合和共沉淀氰化物和亚铁氰络合物。由于这种方法仅能提供部分的处理，所以未能引起广泛的注意。然而据报道，通过在一连串的尾

矿池内自然降解处理后，能使氰化物浓度降低到 CN_T 0.7 毫克/升、 CN_w 0.2 毫克/升。

微生物降解法

一种使用机械化的生物除去氰化物(和硫代氰酸盐)的工艺在南达科他州霍姆斯特克采金公司的里德矿山已投入使用。工厂处理的是矿井水和尾矿池倾析液的混合物，氰化物的脱除率为： CN_T 85%、 CN_w 98.8%。但该法对温度和给料浓度的要求极为严格，能否在加拿大使用尚难定论。

C_T -Tech 法

这种引起极大兴趣的新工艺方法系基于联合使用离子交换、酸化、挥发和吸附工艺从金氰化厂废水中回收氰化物。该法是由加拿大的 C_T -Tech 有限公司研究提出的，目前该公司正使用一台处理能力为 90 升/分的移动式的中间试验厂以评价该法在许多金氰化厂应用的可能性，到目前为止尚未公布试验结果。

金属及其它非氰化物组分的排除

铜、锌、镍和铁(这些是金氰化厂废水中最常见的金属)与氰化物生成可溶性的络合物，因此在氰化过程中溶解。除铁外，无论是用物质或通过化学方法除去氰化物，都是使这些金属转变成不溶性的(除非存在竞争的络合物)使之在尾矿池中沉淀析出。在一些除氰方法中，铁的氰化物能沉淀析出，特别是 Inco SO_2 空气法和过氧化氢法，是以金属-亚铁氰络合物的形态沉淀。当排放液中存在砷和铋时，须有一个独立工序，以加入铁化合物(一般是硫酸铁)使其除去。金属中除铋外都会明显地减少，一般每种金属均能降低到 1 毫克/升以下。

其他几种主要的非氰化物(如硫代氰酸盐、氰酸盐或氨)的除去,除自然降解法外,无须采取专门的手段,因为这些物质的消除,即使在化学氧化处理过程中,硫代氰酸盐也只能部份地被除去。

结 论

事实上大多数金氰化厂废水(除那些在排放前已经过化学处理的外),均是采取在尾矿池内经过不同时期于日光下曝晒的消极处理方式(自然降解),在大多数情况下,所产出的排放液中仍含有较高浓度的氰化物及重金属,这种溶液对鱼类是剧毒的。然而,对自然降解法所作的研究表明,如果延长自然降解时间,在有利的条件下进行处理时,这种方法就能作为一种单独的手段而使用,或至少可以作为一种低费用的预处理或处理后的补充处理手段,以便减少化学处理的总成本。现正在开始进一步研究,以便研制出一种可预示的数学模型,使其用于工业规模间断的或连续的自然降解处理系统的设计。

碱氯化法、Inco SO_2 -空气法和过氧化氢法这三种化学处理方法正在许多金氰化厂中使用,并已表明基本上能够破坏所有 CN_w 。此外,后两种方法能除去铁氰络合物。有澄清池或沉淀池储存废水的所有这三种方法,一般能有效地使各种重金属(不包括砷和铈)的浓度降低到1毫克/升以下(对每种金属而言)。砷和铈的除去须作进一步的处理,其中包括加一种铁盐进行沉淀。可是,由于这些方法直到最近才有限地得到应用,所以须进一步对其指标进行评价,以便在为环境保护提供充分的措施上核实其技术经济方面的适用能力。

去年, Noranda 基于其 SO_2 工艺已进行了工业试验,表明有可能成为有效处理金氰化厂废水的方法。

在所阐述的除去氰化物的各种方法中都是使氰化物破坏,而

Cy-Tech 公司正在中间试验厂规模进行的试验则是使离子交换和酸化原理相结合回收氰化物。详细情况在后面还要介绍。

建 议

建议进行下列补充试验研究，对现今已在加拿大各矿山使用的和即将使用的那些废水处理方法的能力加以验证，以便金氰化厂产出合格的排放水：

1) 对尾矿池中发生的自然降解继续研究，以便确定其作为独立方法，和作为与一种化学处理方法连合使用的预处理或处理后工艺的可能性。这种研究应着眼于开发和校准试验系统模型和研究应用到处理设备的设计标准。

2) 为了证实 Inco 法、过氧化氢法和 Noranda SO_2 法在除去氰化物和金属方面的有效性，应进行生产规模的补充研究。

3) 进一步研究离子交换和酸化-挥发-回收工艺，特别是 Cy-Tech 氰化物回收工艺。

4) 对这些工艺方法的排放液进行毒性考查试验，研究鉴定其有无毒性，以便确保这些工艺方法本身不会产出额外的有毒组分。

5) Inco SO_2 -空气法、过氧化氢法和 Noranda SO_2 法产出的泥渣的稳定性试验，以及对尾矿中大量泥渣的存在作出评价，以确定其长期贮存所带来的影响。

6) 研究解决以往在试样保存和金氰化厂废水中氰化物及其衍生物的分析鉴定方面所出现的问题的办法。