

# 黄金生产的环境保护

## 前 言

本书是在我国黄金生产取得重大成绩,而由此所带来的环境问题日渐突出的条件下出版的。众所周知,在国外,早期由于忽视环境保护,一些金矿和选厂三废成灾,有害和有毒物质未予处理,形成严重后果,甚至农田荒芜、植被破坏、生物量大大减少、职业病流行、人畜伤亡、生态平衡遭到严重破坏。各国政府和企业在规定时间内,在严格制定环保条例或法规的同时,加强环境监测和质量评价,研制新的药剂,改革工艺流程和选别方法,加强环境管理措施等,使环境大为改善,有利地推动了黄金生产事业的发展。在我国黄金生产系统中,近年来环保法令和机构已逐步完备,环境科研逐渐深入,管理措施逐步加强,环境质量已有较大提高。但总的来说,仍需提高认识,加强管理,改革部分落后工艺,加强技术力量,消除和减轻不利的环境影响。目前,我国黄金总公司正在不断引进国外新技术,组织新的环保力量,同时,即将召开黄金生产系统首届环保工作会议,交流先进经验。我们在黄金总公司环保部门的直接领导下,组织出版了本书,希望它能对黄金生产的环保事业和本届环保会议起到积极的推动作用。

本书涉及范围虽然只是黄金生产的环境保护,但对整个环保系统、冶金系统、化工系统、电镀工业、大专院校有关师生等也有一定的参考价值。由于时间仓促,在取材和编排上不一定适当,文字不当和错误遗漏之处必然存在,希望批评指正。

冶金工业部长春黄金研究所

中国黄金环境监测中心

一九八五年四月



# 目 录

## 一、关于氰化物的处理

### A 综述

|                      |     |          |
|----------------------|-----|----------|
| 清除污染, 保护环境, 促进四化造福人民 | 刘宝恒 | ( 1 )    |
| 选金厂含氰污水的净化现状         | 刘大为 | 译 ( 15 ) |
| 氰化物处理方法综述            | 袁俊矩 | 译 ( 21 ) |
| 选金厂含氰污水的净化           | 张教五 | 译 ( 41 ) |
| 选矿厂污水的净化方法           | 张教五 | 译 ( 51 ) |
| 除去选金厂污水中的氰化物         | 李 彦 | 译 ( 54 ) |
| 破坏氰化物的几种方法           | 李 彦 | 译 ( 58 ) |
| 氰化物废液处理方法及防护措施       | 刘宝恒 | ( 65 )   |
| 黄金矿山含氰废水中氰化物的去除方法    | 刘 杰 | ( 71 )   |
| 国内外黄金生产含氰污水处理现状及发展动向 | 刘宝恒 | ( 80 )   |

### B 二氧化硫—空气法

|                                |     |           |
|--------------------------------|-----|-----------|
| 用二氧化硫/空气法破坏氰化物                 | 谢春生 | 译 ( 104 ) |
| 选矿厂污水和尾矿泥中破坏氰化物的新方法            | 袁俊矩 | 译 ( 110 ) |
| 因科的 $\text{SO}_2$ /空气氰化物的半工业试验 | 李 彦 | 译 ( 120 ) |

### C 吸附法

|                            |     |           |
|----------------------------|-----|-----------|
| 用离子交换法净化选金厂含氰污水的前景         | 张教五 | 译 ( 129 ) |
| 净化污水的吸附电解工艺的发展             | 张教五 | 译 ( 132 ) |
| 氰化污水吸附净化过程的检测              | 韩立岩 | 译 ( 134 ) |
| 用大孔离子交换剂净化含氰污水             | 徐恩聚 | 译 ( 136 ) |
| 采用吸附工艺净化含氰污水               | 张教五 | 译 ( 137 ) |
| 净化含硫代氰酸盐和六氰铁酸盐污水时阴离子交换剂的再生 | 张教五 | 译 ( 139 ) |

### D 电化学法

|                       |     |           |
|-----------------------|-----|-----------|
| 对工业生产中氰化污水的净化         | 侯 建 | 译 ( 143 ) |
| 用电化学法从氰化的废硫代氰酸盐中再生氰化物 | 侯 建 | 译 ( 151 ) |
| 用电化学法净化工业污水中的黄药和氰化物   | 刘大为 | 译 ( 163 ) |

### E 其他

|             |     |           |
|-------------|-----|-----------|
| 氰化物的再生      | 李志伟 | 译 ( 167 ) |
| 污水中氰化物的净化方法 | 张志田 | 译 ( 172 ) |

|                                 |     |         |
|---------------------------------|-----|---------|
| 含铬和含氰污水的净化方法·····               | 金昌协 | 译 (174) |
| 从矿物加工废水中除去氰化物和金属离子·····         | 赵志国 | 译 (180) |
| 用活动极状和纤维阳极氧化含氰化物                |     |         |
| 离子和硫氰酸盐离子的污水·····               | 袁次熙 | 译 (186) |
| 氧化物阳极的工艺参数对氰化物和                 |     |         |
| 硫氰酸盐离子氧化的影响·····                | 袁次熙 | 译 (190) |
| 氰络金属电镀工艺里清除碱性漂洗水中氰络亚铁离子的方法····· | 侯建  | 译 (193) |
| <b>F 氰化物的监测</b>                 |     |         |
| 含氰尾矿污水的净化与监测·····               | 张淑兰 | 译 (196) |
| 矿山污水中氰化物的分析·····                | 牛文茹 | 译 (202) |
| 采用苦味酸分光光度计测定氰化物的浓度·····         | 麻伯平 | 译 (210) |

## 二、砷化物的排除

|                            |     |         |
|----------------------------|-----|---------|
| 用硫化物—硫酸盐法从污水中除砷和锑·····     | 张教五 | 译 (215) |
| 用硫化物—硫酸盐法从选矿厂含砷尾矿浆中脱砷····· | 张教五 | 译 (217) |
| 从焙烧的废气中脱砷·····             | 张淑兰 | 译 (221) |
| 从污水中脱除砷(Ⅲ)的方法·····         | 刘大为 | 译 (226) |
| 用活性炭排除和回收烟气中氧化砷的试验研究·····  | 袁俊矩 | 译 (228) |
| 从硫化碱溶液中除砷的方法·····          | 刘大为 | 译 (240) |
| 脱除含砷废渣的方法·····             | 李肇荣 | 译 (242) |
| 用氢氧化物共沉等方法处理含砷污水·····      | 徐乃娟 | 译 (244) |
| 含砷废渣的堆集试验·····             | 韩立岩 | 译 (248) |
| 从锡业生产排放的气体中除砷·····         | 于牧民 | 译 (251) |
| 从金矿废水中除砷的有效方法·····         | 李彦  | 译 (253) |
| 金矿废水中除砷—石灰加入法的基本化学原理·····  | 李彦  | 译 (259) |
| 收砷装置·····                  | 李彦  | 译 (267) |
| 用水从含砷矿泥中脱砷的规律·····         | 刘大为 | 译 (270) |
| 含砷污水的净化·····               | 徐乃娟 | 译 (274) |
| 电絮凝法净化污水除砷和悬浮物质·····       | 徐乃娟 | 译 (276) |

## 三、重金属的回收

|                             |     |         |
|-----------------------------|-----|---------|
| 从含砷烟尘物料中回收有用金属的方法·····      | 张淑兰 | 译 (278) |
| 用离子交换工艺净化含氰污水并综合回收有色金属····· | 张教五 | 译 (289) |
| 除去污水中重金属的最新工艺·····          | 李彦  | 译 (291) |
| 强化清除污水中铁、有色金属和稀有金属离子过程····· | 张志田 | 译 (297) |

#### 四、砂矿环境保护

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| 污水中悬浮粘土颗粒的强化沉淀·····李荣一             | 译 (301) |
| 调整粘土悬浮物的物理化学性质以改善其沉淀性的理论基础·····李荣一 | 译 (318) |
| 砂矿开采工程的供水和污水净化·····邵立本             | 译 (329) |
| 砂矿开采时形成的悬浮颗粒对水系的影响·····李荣一         | 译 (333) |
| 污水的成份及其性质·····邵立本                  | 译 (345) |
| 砂金矿开采时合理选择供水和污水净化的方法·····李荣一       | 译 (356) |

#### 五、汞的防护

|                   |       |
|-------------------|-------|
| 对防止汞中毒的探讨·····卢家华 | (379) |
| 含汞废水处理方法·····刘杰   | (383) |

#### 六、水的处理和利用

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| 消除废弃的金矿尾坝的污染·····李彦             | 译 (391) |
| 哈德逊湾采矿与冶炼有限公司的污水处理·····袁俊矩      | 译 (399) |
| 关于循环使用选矿用水的试验报告·····徐敏          | 译 (405) |
| 兹里亚诺夫选矿厂建立无污水工艺的总结和发展前景·····刘大为 | 译 (422) |
| 在循环供水下选别含金矿石的半工业试验·····张教五      | 译 (424) |
| 选别铅锌银矿石的循环供水试验·····袁次熙          | 译 (428) |
| 贫液返回与环境保护·····张凤阁               | (432)   |
| 含氰污水的净化和水的循环使用·····张教五          | 译 (440) |
| 布伦斯维克矿山有限公司的矿山—选厂污水处理·····李彦    | 译 (446) |

# 消除污染 保护环境 促进四化 造福人民

## 采取治标与治本同时进行的方案消除氰化物的污染

刘宝恒

(冶金工业部长春黄金研究所)

### 内 容 提 要

本文共分六部份：

第一部份论述了环境与人之间的关系，污染对人和环境危害的严重性，呼吁应采取有效措施消除环境污染的紧迫性和必要性。在论述上文字多些，目地是做到引以为戒。

第二部份：介绍了国内外环境污染的前因后果，说明了治理环境污染的来龙去脉。采用对比方法，探求新的治理方案。国外开展治理和脱除氰化物的进展以及国内氰化物污染超标的严重性。

第三部份：经过国内外对比证明了因科法脱除氰化物在工业上的应用效果。介绍了因科法的理论依据和诸因素之间的影响关系，以及生产实践取得的经验和经济效益。说明该法安全可靠，经济而有效。

第四部份：据国外刊物报导和我所的试验进展情况，则提出了脱除氰化物的十余种不成熟的治理方案，有待试验研究后才能分晓。

第五部份：依英、美、苏等国家的试验研究和生产实践表明，应用湿法工艺流程的措施，不但能减轻或消除砷，镉对环境的污染。而且还能提高金银回收率，可算一箭双雕。

第六部份：概略的提出了治理污染环境的几点建议。

### 一、环境污染的危害和改造环境污染的必要性

随着工业的发展，环境与人之间的关系，绿化对改变环境的作用，污染对人的危害，已得到愈来愈多人的关注。

传统概念中所理解的环境，一般指自然环境与人造环境。自然环境，都是大自然本

结构所创造出来的物象本身。如山、川、河流等。而人造环境，即是经过改造的，加工过的，适合人群体的某种生存需要的第二自然，如城市、村镇建设，厂矿及各种人的智慧乃是人类生存的基地。则人造实物又构成了人类的第三环境。

随着经济建设事业的发展，环境污染主要是来自工业生产，工厂、矿山生产过程中排出的有害物质，种类之多，五花八门，来源之广，危害极大。大体可分为废气、废水、废渣的形式排出，通常称为三废。然而，黄金矿山虽小，排出的三废是五脏俱全，如粉尘，臭味和有害气体。尾矿中有害废水，坊口废矿石和尾矿尘土飞扬等。废尾渣造成了损害人体健康和经济上的损失，甚至影响到工业生产本身的发展。

随着工业废水排放有害物的增加。主要是：汞、镉、铅、砷、铬等重金属，苯、苯酚、氰化物等有机毒物，放射性物质和各种杂质和石油等。工业废渣，包括矿业废渣、冶炼渣，工业垃圾等。由于排放有害物到大气、水流、土地、破坏了自然环境的净化能力。无法稀释，就形成了污染造成危害。环境污染对人体健康的危害很大，污染大气，水和土地的工业有害物，直接间接地经呼吸道、消化道、皮肤进入人体，引起各种疾病，医学工作者认为，严重威胁人类健康的癌症，最近北京大学教师戴乾国提出新见解①：遗传不是致癌的主要因素，地理环境和环境的污染则是主要原因。癌的发病率增高与工业发展，人口集中，环境污染直接有关。因此，癌症发病率远远高于不受害的农村，工矿区大大高于城市。同时对农业、牧业、鱼业的危害很大。用未经处理的工业废水浇灌农田，会污染和破坏土壤，造成农作物的减产，严重的甚至颗粒不收，有害污水，进入江、河、湖、海，污染水质危害生物的繁殖和生长，破坏渔业资源，严重时会使河流，湖泊变成“死水”，发黑发臭，鱼虾绝迹。大气污染对农作物，草原、树木的生长影响很大，危害十分严重。

工业有害物污染还直接影响工业生产本身的发展。工人长期在被污染区生产劳动和生活，严重导致丧失劳动生产力，是对生产力的直接破坏，腐蚀和破坏仪器设备。增加很多处理费用，提高生产成本。我们一定要记住印度博帕尔市一幕公害事故的惨剧。由于液态毒气的渗漏死亡人数近万人，伤几十万人，五万多人终身双目失明，就是幸存者身心健康受到严重危害。

工业有害物的污染危害不是孤立生存的，事出有因，因必有果，任何事情的出现都是有客观原因的。没有结果的原因和没有结果的原因在客观中是不存在的，危害物排放后，其危害程度也有差异。建厂的位置在离风丘陵区和山谷盆地，污染物难于扩散，形成高浓度的污染区，厂房在水源地上游直接影响饮水，冶炼厂，氰化厂建到居民稠密区，造成污染。气象的变化也是工业有害物对环境污染的重要因素。如风向、风速、雨量等均产生影响。当发生特殊的气象变化，空气产生上下对流受到妨碍时，就出现逆温层，使污染物不能向高空扩散，常发生在山谷盆地。为此，工厂在选择厂址，布置总图位置时，要合理布局，就可以减轻污染的危害，看似寻常最奇崛。

陈旧的时空观使其对环境的创造有着局限性、工厂、矿山已经建立和生产，那么就要采取有效办法来消除或减轻对环境的污染，对目前影响很大，危害严重的就是“三废”的有害物。还要说明一点的是：实物造型艺术，人类创造环境的必要手段，归属设计，它是建筑的孪生物，环境艺术又是环境空间的组成部份。无论是自然环境还是人造

环境,更新时代的环境气氛,不断的丰富着人类对自身环境创造出美的感受。由于现代科学的发展,生活方式和生活环境的变革,将会引起社会审美要求的变化,环境的建议和除污对环境的污染亦离不开时代的艺术争议和趋势相制约。人们将来以谐调、准确、均衡、污染环境和秩序为原则,科学与艺术相结合,重新结沟环境空间,认识环境污染的危害性。因此,利用环境,改造环境、创造环境,消除污染,这是进行环境艺术设计部门和规划的原则。所以应采取即治本又治标同时进行的办法,大家动手,群策群力,采取有效措施,各级领导重视,科技人员攻关启迪思想,开阔眼界共同努力,为改变环境的污染,为人民的健康着想,为黄金事业的开展,创造有利,舒适,愉快,优美无污染的工作环境而共同奋斗。

## 二、国内外脱除氰化物现状

工业越发展,人们生活水平越高,产生的废物污染将越多,已成为人们日益关心的课题。从而在环境污染恶化中,终于认识到简朴,除污是建立持续发展社会所必须的,修废利旧,重新使用。回收,脱氰防毒,消除污染势在必行,现将国内外脱除氰化物,消除污染概略于后。

### (一) 国外脱氰现状

目前国外脉矿提金工艺大部分采用氰化—锌粉置换法和炭浆法(近几年已广泛采用此法约40多家),这两种方法均用氰化物剧毒药剂,废液或尾矿浆的排放远远超过规定标准。为了遵守本国环保法规定,不得不采用加大量水稀释和长距离输送、暴晒的方法,但是也往往超标。因而增加成本,也有的因此而关门停止生产。所以近年来增加大量的科技人员开展研究工作。对金、银选矿厂排放液而言,已报道过的用于脱除氰化物的方法有:普鲁士兰法②,硫化铁法③,酸化—挥发—再中和法④,杜邦—卡斯  $H_2O_2$  法⑤,生物降解法⑥,离子交换法⑦,电化学氧化法⑧,臭氧化作用法⑨,以及碱氯化法⑩。

剖析这些方法的优缺点是:如(酸化—挥发—再中和法),目的是回收氰化物和有关元素(铜锌)使氰化物再循环利用,虽然费用消耗较低,但含有害杂质多,而影响金、银回收,降低浸出率。(电化学氧化法),可使贱金属作为阴极沉淀物而回收,但对电镀工业有一定实际意义,或可能使部份  $SCN^-$  转换为  $CN^-$  用于再循环,离子交换法成本较高。应寻求降低成本和消除铁氰络合物为目的研究工作。然而金银氰化厂为了处理排放贫液或尾矿废水而不涉及金属回收或是氰化物的再循环。任何成功方法对外界环境的影响必须绝对可靠,使用上安全,经济而有效。

国外到1982年止,通过经济技术比较,处理氰化物排放液最可取的是碱氯化法,我国的金厂峪就是类似此法。但该法有严重的缺点。第一涉及到安全方面不仅由于氯气在生产过程中产生的  $CNCl$  是一种极毒的气体,应尽快使其水解,否则将影响人身健康。所以  $pH$  至少保持在10.5以上,消耗大量的碱,增加成本。第二该法试剂消耗很高,而且昂贵,特别遗憾的是毒性较小的  $CNS^-$  先于剧毒的游离  $CN^-$  被氯化。而  $S_2O_3^{2-}$  的氯化也同样消耗掉大量的试剂,此外  $Cl_2$  通常与存在选厂尾矿中的硫化物

起反应，由于费用原因，这样就往往妨碍了尾矿中氯化物的消除。第三强氧化剂 $Cl_2$ 不能除去铁氰络合物，这样就导致在被处理的液流中 $CN^-$ 总的浓度超标。尽管这种铁氰化合物结合得很牢固，但能通过紫外线分解（夏季强烈阳光），但在以后（也许是在排放掉以后）还会释放出游离氰。《注 $CN^-$ 表示总的氰化物，它包括游离氰（ $CN^-$ ）HCN和氰化络合物，而不包括 $SCN^-$ 》。

旧的时空观陈旧的脱氰方法使其对环境的创造有着局限性，而现代科技技术的发展改变着世界的面貌。不改变环境的污染，人们就不能长久的生存下去。当前世界广泛深入开展新的脱氰研究工作，因科法为改善金银氰化厂的污染而辛勤劳动，终于由G.J. Borbely等人发明了 $SO_2$ —空气混合物作氧化剂。用石灰调节pH并要求溶液中的铜作催化剂，除氰法的出现，铁氰化物是以微溶的亚铁氰化物形态除去，而其它金属则是以氢氧化物形式除去。就各种工业废液无论是溶液还是矿浆均获得成功。该法安全，经济而有效，因而导致加拿大三个选金厂中实施这种方法的工业应用效果与小型试验结果十分吻合。就是安大略省的麦宾金矿于1984年开工兴建，也指望用这一工艺来处理贫液，由于该法已成功也能处理安大略一个较大的电镀厂的洗涤水获及成功。凡是应用该法的因科有限服务公司签发许可证，证明因科法是目前很可行的方法。

## （二）国内概况现状

自1887年氰化法应用于提取金银以来，由于回收率高，对矿石适应性强，工艺操作简单，成本低，减少运输损失，能就地产金。至今仍是世界黄金生产的主要方法之一。1940年哈奇赫拉等人研究用活性炭吸附金银，解决了固液分离的难题，1973年在美国霉姆斯特克首先获得了应用，因而近年来发展很快。我国采金有悠久的历史，但在解放前尚无大规模氰化工艺，解放后，在广西东南金矿，山东招远光明采金社先后应用自然渗滤法提金。我国应用氰化法工艺从无到有，由小到大，由土到洋的发展过程。到1982年底国营氰化法产金占总产量的15.02%，加上群采氰化法提金占总产量的20.76%。说明了氰化法发展之快。预计不久的将来氰化法和炭浆法将在全国各地更加广泛的应用起来，可能星罗密布于各省。从全国黄金矿山各项经济技术指标统计来看，采用选金回收率与国外相比是低的，选矿回收率平均90%左右，与国外相比约低3~5%因而就须改革目前选矿工艺。氰化或炭浆法是我国选矿工艺的发展趋向。

为了说明尽快的在我国发展氰化法或炭浆法，尤其是全泥氰化法的必要性，曾对遂昌金矿300吨/日选厂进行了单一浮选，浮选精矿氰化和全泥氰化法三种工艺流程的经济技术指标比较列于表（1）。

三种方案比较说明：全泥氰化方案远远优越于其它两种方案。国家每年多收2000两黄金，企业每年增加200万利润，说明全泥氰化的优越性。在矿石性质适应氰化法的条件下，应迅速发展全泥氰化厂，解决运输紧张，多次倒运，途中损失，否则直接影响国家和企业的经济效益。因此，今后发展氰化或炭浆法势在必行，氰化法将越来越多，污染环境逐年严重，为解决和减少因氰化物的污染所造成的影响，今后的环保任务就更加繁重多了。为此，消除环境污染是黄金事业进一步发展的迫切需要。

目前尽管氰化厂在我国还不算多，但是，所造成的环境污染是相当严重的，黄金系统每年因污染而赔偿损失费用几百万元。汞中毒也很严重，干几年混汞作业的工人就须

表 1

| 序号 | 项 目          | 单 一 浮 选 | 浮选精矿氰化 | 全 泥 氰 化 |
|----|--------------|---------|--------|---------|
| 1  | 原矿品位 金(克/吨)  | 10.05   | 10.05  | 10.05   |
| 2  | 原矿品位 银(克/吨)  | 255.53  | 255.53 | 255.53  |
| 3  | 回收率 金(%)     | 85.81   | 86.61  | 92.21   |
| 4  | 计算到冶炼 银(%)   | 79.38   | 74.64  | 74.95   |
| 5  | 产品产量 金(公斤/年) | 788.88  | 794.87 | 850.79  |
| 6  | 成品 金 银(吨/年)  | 18.62   | 17.50  | 17.58   |
| 7  | 总产值 (万元/年)   | 1638    | 1772   | 1958    |
| 8  | 利 润 (万元/年)   | 1144    | 1234   | 1350    |

脱离原来岗位或住院治疗。目前我国对氰化厂污水处理虽有 10 几年左右的历史,然而处理后污水含氰根最低每升含 1.43 毫克,最高达 20 毫克/升。没有处理的污水在 1000 毫克/升以上。远远超过国家规定的标准。而且经常与当地政府、居民发生矛盾和纠纷。原因是:我国对脱除氰化物的方法陈旧,如采用已过时的酸化—挥发—再中和法、碱氯法、亚硫酸铁—硫化钠法。有的矿山根本没有对污水进行处理,严重的影响农牧业生产和人民的身体健康,表(2)是我国几家氰化厂早期污水处理后的技术指标。

表 2

| 企业名称  | 污水(没处理)毫克/升 |     |     | 处理后污水,毫克/升 |     |     | 备 注       |
|-------|-------------|-----|-----|------------|-----|-----|-----------|
|       | 含氰化物        | 含 铜 | 含 锌 | 含氰根        | 含铜  | 含 锌 |           |
| 山东玲珑  | 1060.37     | 303 |     | 21.13      | 7.9 |     | 酸法 1980年  |
| 河北金厂峪 | 500.0       | 294 |     | 0.5        |     |     | 碱法 1982年  |
| 山东罗山  | 1210        |     |     | 15~20.0    |     |     | 漂白粉法      |
| 辽宁五龙  | 750         |     |     | 20~25      |     |     | 亚硫酸铁+硫化钠法 |

这些氰化厂按我国“环保法”规定均都超标尤其没有经过处理的氰化厂污水高达 700~1000 毫克/升,氰化液排放,将造成严重的后果,是犯法的行为。因此,消除氰化物的污染迫在眉捷。

污水中也含有银离子对生物亦有毒性,人们若连续饮用含银的水也会中毒致病。所以废水中银被列为污染物。一些国家规定排放废水含银浓度应低于 0.1~0.05 毫克/升。对含银超标的废水如不加处理,任意排放,不仅污染环境,而且也浪费了贵金属资源,给国家和人民造成严重的损失。因此必须采取有效措施和处理方法,以防毒害,保护人民的利益和身体健康。

### 三、采用因科法脱除氰化物消除污染

#### 1. 因科法简述

经过国内外对污水处理的论述和比较,我们认为目前因科法优于其他方法,效果显著。连续脱除工业废水中氰化物的科法最近由 C.J.Borbely (波莱利) 等人发明,该法采用  $\text{SO}_2$ -空气混合物做氧化剂,用石灰调节 pH 并要求溶液中的铜作催化剂。铁氰化物是以微溶的亚铁氰化物的形态除去,而其它金属则是以氢氧化物的形态除去,该法就各种工业废液试验已获得成功,无论是溶液还是矿浆总氰含量 ( $\text{CN}_T$ ) 达到小于 0.1 毫克/升,甚至小于 0.05 毫克/升,这一方法的重要性在于它完全脱除氰化物(除去铁氰化物)方面比其他方法或专利净化法有着极为明显的优点:操作简单,安全可靠和有较低的试剂消耗与费用,效果显著是目前已知方法中最好的一种脱除氰化物的有效方法。

#### 2. 因科法原理

氰化物的氰根生成  $\text{CNO}^-$  (包括游离氰化物和过渡金属络合物的氰化物,而不是包括铁和钴的氰络化物的氧化) 严格遵循下列总反应的化学计量原则进行:



基于这一反应,氧化一克 CN 需 1.47 克  $\text{SO}_2$ 。氰化物的氧化反应可存在于溶液中的铜离子催化,因而当离子不够时,常常加入硫酸铜溶液,最佳 pH 值的范围为 8~10,温度 5~60℃ 内对氰化物的氧化速率影响不大。空气中  $\text{SO}_2$  采用的体积比为 2 或小于 2, (如果使用亚硫酸盐溶液则等于  $\text{SO}_2$  的体积百分比), 但空气中  $\text{SO}_2$  的体积比值到 10 为止, 均能获得成功的应用。

氰化物在氧化过程中,在正常的作业条件下是缓慢的,通常只有不到 10% 的硫氰酸盐被氧化。溶液中铁的氰化物是以不溶的亚铁氰化金属络合物  $\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  的形态析出 (这里 Me 指的是铜、锌和镍)。过量的 Cu、Zn 和 Ni 在反应的 pH 下以金属氢氧化物的形态沉淀出去。另外一些金属 (如砷和锑) 生成弱的氰化络合物,同样能在铁存在的情况下通过氧化一沉淀除去。

#### 3. 适应范围及试剂的可行性

C.J.Borbely 等人利用各种工业废液进行了实验室的小型试验获得了成功。该人无论是用溶液还是用矿浆,获得结果总含氰量 ( $\text{CN}_T$ ) 达到 0.1 毫克/升以下,最好指标小于 0.05 毫克/升以下的理想结果。因科法就处理加拿大不同金银选厂的贫液和尾矿浆,对各种各样的排放液,如浮选尾矿,焦炭炉和鼓风机房的洗涤水成功的进行了处理,而且对 50 多种溶液的处理未出现过任何故障,但处理条件和设备的选择及控制方法则有明显的差别。

关于试剂的选择,要根据现场的位置,试剂的可行条件及试剂成本,选择工业生产中所使用的  $\text{SO}_2$  形态。坎贝尔红湖矿在中间工厂试验中成功地使用液态  $\text{SO}_2$  和焙烧炉气处理贫液。在不列颠哥伦比亚地区现今最受欢迎的  $\text{SO}_2$  试剂是用亚硫酸钠或其它亚

硫酸盐。麦宾金矿计划使用亚硫酸钠。同样也可用亚硫酸以及使用硫燃烧炉产生 $\text{SO}_2$ ，这对于大型生产应该说也是可取的。因此， $\text{SO}_2$ 试剂的取舍决定矿山的位置，试剂的价格和工艺过程的控制手段。容易得到的是 $\text{SO}_2$ 元素硫，然而转变 $\text{SO}_2$ 需要有硫的燃烧器，对小型企业是不经济的。液态 $\text{SO}_2$ 通过铁路运输到现场其费用是低廉的。那么一吨汽缸瓶中的液态 $\text{SO}_2$ 的单位价格与固态亚硫酸盐如 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的价格相近似。使用液态 $\text{SO}_2$ 需要有一个为控制pH用的可靠石灰传送系统，而且亚硫酸钠溶于水（达250克/升），无论对于生产 $\text{SO}_2$ 或中和所产生的酸，只需含有当量或半个当量的碱均是较为安全、可靠、方便而经济的试剂。

#### 4. 影响脱氧因素及设备选择

试验条件影响因素较多，好的方法与影响因素不相适应则也不能有好的试验结果。有好的试验结果其设备选择不对应不是造成浪费就是不能达到预期处理污水的目的。影响因素包括：催化剂种类， $\text{SO}_2$ 、空气、氧化、石灰用量等各种条件试验。pH、温度、 $\text{SO}_2$ 与空气之比例，停留时间等有关。段数（如一段与二段），串联与并联（指反应器），时间与试剂之间的关系，有害杂质和影响因素（如流速的变化），还有CN、Cu、Fe、Zn、S等各种元素的影响。为精确测定各因素之影响，必须有良好与相适应的设备和精密仪器及仪表。反应器的选择在有足够的铜催化剂存在时，该过程中氧化物的氧化速度控制步骤是由氧向溶液的传递速度来决定的，当反应器有最大的空气弥散作用和良好的搅拌。而浮选槽是 $\text{SO}_2$ ——空气法最良好的反应器，而且在停留时间，试剂需要及排放液所达到的质量方面，试验室和中间工厂试验获得的结果极为一致。简单的搅拌槽经过改进了空气喷射装置后也可以使用，最好是根据尺寸大小按装浮选机型式的搅拌机以使空气分散。反应器每一单位体积来取代总体积相等的一台大型反应器。在反应器上部安装风罩通风相连，通风道中装有氧化氢监测器为5PPm时不会触发报警装置。为达到pH规定值，成功的用监控装置ORP时 $\text{SO}_2$ 和催化剂的给入速度进行监控。在一个容器内使用pH电极控制石灰加入量。由于这些设备和仪器有效的应用，已使用的三个加拿大金矿处理氧化物的污染问题与小型试验结果十分吻合，获得了工业应用的成功。

#### 5. 废液处理方式和工业过程的控制

如果矿山是用炭浆法回收金（因氰化物浸出）则全部尾矿浆均需处理。采用 $\text{SO}_2$ —空气混合加催化法完全适用，所需反应槽的数目以及是串联排列还是并联排列应通过试验来取舍。

采用锌粉置换沉淀法回收金的矿山产出两种排放液，即排放的贫液和再浆化的尾矿固体废物对于这类选矿最好的处理排放液方案，取决于选矿作业，停留时间， $\text{SO}_2$ 试剂使用方法，排放液和尾矿固体的组成及对工艺过程控制的措施。在选择这些变量设计方面因科等人有着丰富的经验。

使工艺过程最佳的进行及试剂用量最核算，在使用时利用自动控制措施。与现场实际情况有关。许多选择是通用的，有些只有通过试验才能评价。因科对这类试验研究有连续批量规模的试验装置。能够进行中间扩大试验，因而，能控制变化影响因素，找出最佳参数。

型三相臭氧发生器，最高臭氧生产能力仅为6.5公斤/小时，而需要的臭氧发生器，其生产能力不应小于30—60公斤/小时。

用过氧化氢（双氧水）氧化生产污水中的氰化物的机理也与使用臭氧时的情况相同，但其净化设备结构极其简单。在工业生产条件下，外国利用过氧化氢净化含氰生产污水的经验证明，这一方法即简单又安全，不过这种方法也有一定的缺点。

过氧化氢的消耗量取决于氰化物的浓度和生产污水的组成。为了去毒一个质量单位的氰离子，在理论上需要1.3个质量单位的试剂。为了完全净化含有少量氰化物（10毫克/升）的污水，需用比氰化物多3倍的过氧化氢，而氰化物浓度高达700毫克/升时，则需要比氰化物多10倍的过氧化氢。吹入空气可以提高去毒过程的效率。

净化矿浆时，过氧化氢的消耗量增加好几倍，因为氧化硫化物和其它矿物要进一步消耗试剂。

单独对含氰矿浆（液相含570毫克/升氰化物）的去毒研究表明，为了使液相去毒，需要比理论需要量多9倍的过氧化氢，并且头批500毫克/升的氰化物就需用2—3倍的过量试剂进行分解，若使全部去毒，试剂的耗量将是很大的。

矿浆去毒，过氧化氢用量要增加到90倍或更多，这就证明了只有对液相净化用过氧化氢才是合理的结论。因此，正在进行改善用过氧化氢净化污水的技术经济指标的工作。比如，美国和西德在用过氧化氢与甲醛一起净化氰化物的方法上取得了专利权。

在苏联，目前尚未应用过氧化氢来净化连金厂生产污水，这不仅是由于上述的一些原因，而且还因为缺少这种试剂。

以吹除的方式净化含氰生产污水的方法同样很有前途。这种方法基于氢氰酸易被较强的氢硫酸（甚至弱碳酸）溶液取代和基于氢氰酸在较低温度（沸点为25.6°C）下会从溶液中挥发的性质。

欲净化生产污水用硫酸或二氧化硫气体酸化至 $\text{pH}=2.8-3.5$ ，生成的氰化氢用空气吹出，然后用碱溶液加以回收并返回工艺过程重复使用。

这种方法的缺点是必须再净化生产污水中的硫代氰酸盐，残余的氰化物和其它杂质。

苏联多次研究了从酸化的含氰溶液中吹除氰化物的方法，但该方法在工业生产条件下尚未推广应用。

在国外的生产实践中，许多生产企业采用从溶液中吹除氢氰酸的方法来降低污水中有毒物质的浓度，并且有些连金厂将吹除法与从溶液中沉淀有色金属和贵金属的过程加以结合。例如，加拿大肯慈翁·拜·迈英格公司的某连金厂于1970年从送去再生的溶液中回收了金属，其平均回收率为：金44.27%，银31.75%，铜10.78%和锌5.05%。

除了目前连金厂应用的净化方法外，有些净化法（离子交换法、电化学法，生物作用法、辐射法等）还处于研究和试验阶段，这些方法目前尚未用于工业生产。

在上面已经探讨的所有净化方法中，臭氧净化法是很值得进一步加以注意研究的。

用臭氧净化对远的交通运输线（交通困难的北部边远地区等）的连金厂更有其特殊意义。因为无须运输大量的试剂，并且需要电能。为此，必须制造出生产能力高，电能消耗

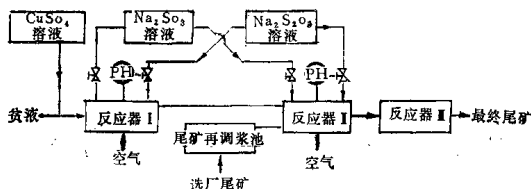


图2 斯科堤金矿  $\text{SO}_2$ —空气法示意图

表5 斯科堤金矿试验结果

| 场所    | 液 流            | pH  | 分析 (毫克/升)       |        |         |       | 氰化物<br>分布<br>(%) |
|-------|----------------|-----|-----------------|--------|---------|-------|------------------|
|       |                |     | CN <sub>总</sub> | Cu     | Fe      | Zn    |                  |
| 工 厂   | 贫 液            |     | 450             | 35     | 1.5     | 66    | 75               |
|       | 处理过的贫液         | 9.0 | 0.1~2           | 1~10   | <0.5    | 0.5~2 | 0.4              |
|       | 选厂尾矿 (55% 固体)  |     | 115             | 17     | 0.7     | 18    | 25               |
|       | 最终排放液 (35% 固体) | 8.0 | 0.1~1           | 0.2~20 | 0.2~0.3 | <0.1  | <0.5             |
| 试 验 室 | 贫 液            |     | 340             | 44     | 1.0     | 71    | 75               |
|       | 处理过的贫液         | 8.9 | 0.2             | 2      | 0.2     | 2     | 0.04             |
|       | 选厂尾矿 (40% 固体)  |     | 48              | 12     | 1.4     | 10    | 25               |
|       | 最终排放液 (32% 固体) | 8.0 | 0.3             | 0.2    | 0.2     | <0.1  | 0.2              |

瓶里所含的水份中能得到足够的贫液。CN<sub>总</sub> 已抵达 0.1 毫克/升以下。实验室和工厂中所得到的结果列于表 (6)，示意图如图 3。

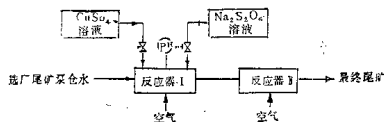


图3 杜邦因科  $\text{SO}_2$ —空气法示意图

综观上述几家工厂由于碱氯化车间达不到废液排放的质量要求和操作费用高。三个选金厂已获得许可证用因科  $\text{SO}_2$ —空气法来处理氰化物。这三个厂为避免进一步投资，利用现有设备实现了  $\text{SO}_2$ —空气工艺。而原来的工艺设备中没有一个是合适的用于因科法工艺的设备，但利用现有的设备取得良好结果，表明这一工艺具有为不同设计需

表6 杜邦试验结果

| 场 所 | 液 流      | pH   | 分析 (毫克/升)       |     |     |         | 氰化物分<br>布<br>(%) |
|-----|----------|------|-----------------|-----|-----|---------|------------------|
|     |          |      | CN <sub>总</sub> | Cu  | Fe  | Zn      |                  |
| 工 厂 | 泵仓水+选厂尾矿 | 11.0 | 240             | 20  | 6   | 90      | 100              |
|     | 最终尾矿     | 8.0  | 0.1—0.3         | 1—5 | 0.3 | 0.1~0.2 | 0.2              |
| 试验室 | 泵仓水+选厂尾矿 | 10.8 | 230             | 46  | 6.2 | 57      | 100              |
|     | 最终尾矿     | 8.2  | 0.3             | 0.6 | 0.1 | <0.1    | 0.12             |

要和适当地条件的灵活性, 假若采用改革后的设备其指标就更能得到改善。

安大略省的麦宾金矿 1984 年建矿, 指望采用因科工艺来处理贫液, 它能成功的处理不同氰化物含量的溶液和电镀工厂的洗涤水, 为此, 该法是成功的方法, 是较完整和理想的工艺。

### 7. 经济核算的比较

用来氰化选金厂排放液(贫液+尾矿)中氰化物的理论试剂消耗以含金量为(毫克/升), CN<sub>总</sub> 250, SCN<sub>总</sub> 250, 和 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 为例。其试剂的理论消耗如下:

表 7

| 种 类                                        | 试剂 (克/克 ON 总)                                 |      |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|------|
|                                            | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 灰 石  |
| CN <sup>-</sup>                            | 3.73                                          | 1.42 |
| CNS <sup>-</sup>                           | 0.67                                          | 0.38 |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.17                                          | 1.67 |
| 合 计                                        | 4.57                                          | 1.67 |

对于 CNS<sup>-</sup> 和 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> 试剂是基于平均氧化 10% 的 CNS<sup>-</sup> 和使 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> 完全氧化成 S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>。采用经验的试剂效率 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是 90% (10% 被空气氧化), 石灰是 75% (25% 未起反应), 对于上述排放液试剂消耗量 (对氧化一克 CN<sub>总</sub> 而言) 是: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 5.08 克, 石灰为 2.23 克 (价格按加拿大加元计算) 基于价格和试剂需要量, 考虑到平均加入 25 毫克/升 Cu<sup>++</sup>, 处理一米<sup>3</sup> 贫液的费用为 0.95 加元, 对日处理 1,000 公吨矿石, 1 公吨矿石消耗 2 磅氰化钠的选金厂, 每公吨磨过的矿石费用为 1.9 加元, 这样每年的试剂费用就是 693,500 加元

另外取 Cl<sub>2</sub> 和石灰的经济效率为 75% 则用碱氯法处理同样贫液试剂费用为 2.72 加元/米<sup>3</sup> 或 5.44 加元/公吨, 这相当每年试剂费用为 1,980,000 加元。对于贫液采用 SO<sub>2</sub>-空气法就可节省 1.77 加元/米<sup>3</sup> 贫液或 3.54 加元/公吨, 即每年可节约 1,290,000 加元这一计算认为碱氯法处于最佳状态, 因为多数尾矿都会更多地与氯

作用,因此会造成有更多的氯气和石灰的费用。此外,如果  $\text{SCN}^-$  浓度增加到超过 250 毫克/升(该消耗常见)那么氯和石灰的消耗和费用就会相应的增加。但  $\text{SO}_2$ -空气法试剂费用却只有少量增加,因为采用  $\text{SO}_2$  空气法时只有 10% 的  $\text{SCN}^-$  被氧化,而采用氯化法时是 100% 的被氧化,还有一点就是贫液中的铁是不可能通过氯除去不但氯化费用昂贵,而且不能获得因科法所获得的质量。所以碱氯化法含 CN 总的含量超标。可是因科法工艺完全符合国家规定标准以下,因此凡是因科有限公司签许可证的均可生产。交纳许可证费用的只是该工艺省下来费用的很少一部分。经过技术经济比较,专用科因法工艺的厂矿就不向任何单位或个人被污染地区赔钱,所以该法即安全又经济可靠。为此建议,应尽快开展因科法的试验研究工作同时组织参观或引进部分设备,以点带面并组织推广应用,改变我国氰化法提金工业造成的严重污染被动局面。

#### 四、寻求无氰药剂代替氰化物

目前,世界各国提取金银工艺主要是氰化法,因该法适应性强,回收率高,操作简单,成本较低。然而对环境污染严重,危害性大影响人和动植物的生存,是造成污染的策源地。因而各国科学工作者都在寻求新的药剂代替氰化物的研究工作。随着我国四化大业的发展,黄金又是国际的硬通货,黄金事业必须有一个突飞猛进的发展。氰化法、炭浆法提金工业越来越多,为此,除采取治标的办法脱除氰化物外,同时寻求治本的办法,(即探求无氰药剂代替氰化提金方法)的研究工作。改革传统的氰化法,彻底消除氰化物对环境的污染。

##### 1. 寻求新药剂代替氰化物提金方法的研究

①据美国、英国、苏次等国家有关刊物报导,在浸出金银过程中正在研究用硫代硫酸铵(用量 50 克/升)代替氰化物的试验研究工作。试验效果较好,浸出后的矿浆经过滤后的滤液返回循环使用,并且用  $\text{SO}_2$  气体可使硫代硫酸铵再生循环利用,价格便宜,货源充足,是化工厂的付产品。小型试验获得成功的话,用原有设备,不增加更多投资,便进入工业试验,只是代替氰化物试剂,无毒、减少外汇,消除氰化物对环境的染污是治本方法。目前国外正在做小型试验,有的进入半工业的扩大试验阶段。

②在金银浸出过程中不加氰化物,改为加氨水药剂浸出,同时须加入糖类物质。比加氰化物浸出金银提高浸出率 2—3%,但药剂费用可能高些,须做经济技术对比。在试验中降低成本减少试剂消耗是关键。该试剂无毒,能消除氰化物对环境的污染。

③用硫代硫酸盐法浸出金银代替氰化物工艺流程,即无毒又经济,因为硫代硫酸钠离子生成很稳定的络合物,即  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ,因此硫化硫酸盐法是浸出金银较有效的溶剂。苏联作了大量的工作并研究了溶金的动力学。我们所曾做过验证研究工作,金浸出率为 94—95% 的理想结果,但用量较大,故今后的研究重点应降低用量,是否再加大一些催化剂乃是今后研究的方向。

④采用硫代硫酸盐法代替氰化物,1982 年“工程与采矿”杂志所阐述的工艺,其方法如下:

用批氧苛性溶液浸出金银,分批分散进行,每八小时一批,每批处理 30 吨,约占

$2/3$  的精矿量 (20吨) 直接送到第一浸出槽系统添加药剂, 用再循环的苛性水溶液和新鲜的硫化钠浸出金银, 剩下的 10 吨直接放进第二浸出系统, 1982 年克服干扰后, 采取单次浸出。该项成果为加拿大埃魁迪银矿有限公司所有权, 受专利法保护。无毒, 没有氰化物对环境的污染。

⑤采用筒式氰化法浸出金银, 或单独用氯气进行浸出。对于含砷锑矿和其它矿石含金银有效, 可比氰化法提高浸出率 30~40%, 金浸出率达到 80—85%。

摩根有限公司处理富矿体氧化矿时, 采用筒式氯化法, 在一个转动木筒中用氯浸出金银, 氯是通过往筒里加漂白粉和硫酸而产生的, 后来生产扩大了, 矿石经破碎以后改为焙烧, 往槽中加氰化液进行浸出, 金总回收率达 95%, 金液解后, 用当地造的炭吸附金, 载金炭在反射炉中燃烧, 灰渣进行精选。该法不但浸出率高, 而且还可以消除氰化物的污染。

⑥用 NaOH 调正 PH 值, 能提高金银浸出率 10% 但成本比用石灰高 2.4 倍, 由于提高金银浸出率因而利大于弊。其优点是在设备上沉积的钙较少, 有利设备延寿, 对密浓机沉淀没有影响, 同时能制出氯气, 为漂白粉提供原料。

⑦为减少氰化物的污染, 改氰化工艺流程为先加硝酸铅和氯化钙, 在最后一个搅拌槽内加入少量的氰化物浸出金银, 则大大的减少对环境的污染。

⑧用苛性钠和硫制成硫酸盐浸出金银, 不但成本低, 指标高, 须做试验来验证, 获得成功可完全取消氰化物对环境的污染, 同时降低成本。

⑨用苛性水溶液和新鲜的硫化钠混合后浸出金银取消氰化物, 其经济技术指标如何, 有待试验分晓。

⑩用  $(Ca(CN)_2)$  作金的浸出剂, 价格低廉, 资源充足, 同时毒性较小, 又不利用外汇, 但须试验验证其经济技术指标的合理性。

⑪目前工业试验的硫脲是无氰化物的浸出剂, 然而须加大量硫酸使 pH 降低到 1.5 左右, 故造成成本增加。为提高硫脲浸出率, 降低成本据国外报道, 在浸出金过程中加  $SO_2$  不但能提高金浸出率, 降低尾矿品位, 而且几乎不加或少加硫酸即可。另外在极板中用通电可提高浸出率, 因而须着手试验研究工作, 完善硫脲法提金工艺。

## 五、消除含金矿石中砷锑锑对环境的污染

我国多金属共生矿床尤其是砷、碲、锑、铋含金矿石较多, 品位高, 储量较大, 远景可观。然而, 这类矿床污染重, 危害大。处理这类矿石金浸出率只能在 40~45% 之间, 使大量黄金流失, 为提高金回收率须焙烧后浸出, 但对环境污染相当严重。往往使居民和工人的身体健康受到严重影响, 有的工人调离原工作岗位, 甚至丧失劳动能力。为解决环境污染, 提高金回收率, 加增黄金产量, 作到综合利用, 故必须改革原来工艺流程, 方能解决污染问题。其方法介绍如下:

①用优先浮选法回收高品位的金碲硫化物的金精矿, 其金品位高达 120 盎司/短吨, 含碲 2~5%, 为回收金等贵金属, 不让金留在大量的碲精矿里。如果将大量的含碲精矿送去焙烧, 则大量的金损失掉, 同时焙烧后的烟尘对环境污染相当严重。因此改为湿