

doi:10. 3969/j. issn. 1007-7545. 2021. 09. 012

全泥氰化尾矿压滤洗涤脱氰研究

郑春龙¹, 畅永锋¹, 袁嘉声¹, 谢敏雄², 蒋旺²,
徐广平², 董广强², 路殿坤¹

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

2. 赤峰柴胡栏子黄金矿业有限公司, 内蒙古 赤峰 024039)

摘要: 氰化提金工艺产出大量的氰化尾矿, 在最终处置前需对其进行脱氰处理。针对全泥氰化工艺产出的尾矿浆, 开展了压滤洗涤工艺研究, 考察了洗涤比对氰渣滤饼置换洗涤效果的影响。实验室小型试验研究表明, 洗涤比小于 2~3 时, 洗涤效率随洗涤比大致呈线性增长趋势, 当洗涤比超过 3 后, 继续增大洗涤比对洗涤效果改善非常有限。工业规模试验结果也验证了对氰渣滤饼进行置换洗涤时存在适宜的洗涤比范围。

关键词: 氰化尾矿; 压滤; 滤饼洗涤

中图分类号: TF831

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)09-0075-05

Pressure Filtration and Cake Washing for Cyanide Removal from All-slime Cyanidation Tailing

ZHENG Chun-long¹, CHANG Yong-feng¹, YUAN Jia-sheng¹, XIE Min-xiong²,
JIANG Wang², XU Guang-pin², DONG Guang-qiang², LU Dian-kun¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Chifeng Chaihulanzi Gold Mining Co., Ltd., Chifeng 024039, Inner Mongolia, China)

Abstract: Large quantities of cyanide-containing tailings produced in cyanidation processes need to be de-cyanided prior to final disposal. Effects of washing ratio on efficiency of replacement washing of cyanide tailing pressure-filtering cake produced by all-slime cyanidation process were investigated. The results of small-scale laboratory tests show that washing efficiency rises approximately linearly with washing ratio within 2—3. Rising washing ratio beyond three results very limited impact on washing performance. Industrial-scale tests confirm that there is a suitable range for selecting of washing ratio to compromise cyanide washing efficiency and facility utilization.

Key words: cyanidation tailing; pressure filtering; cake washing

氰化法提金具有生产成本低、金属回收率高、工艺适应性强、资金周转快等优点, 至今仍是最重要的湿法提金生产工艺。但由于氰化提金工艺尾渣产出量大, 以及氰化物毒性大, 氰化尾矿的无害化处理一

直是氰化提金企业共同关注的共性问题。

《黄金行业氰渣控制污染技术规范》(HJ 943—2018)于 2018 年 3 月 1 日正式实施。根据该技术规范, 当氰渣经脱氰处理后满足总氰化物小于 5 mg/L

收稿日期: 2021-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0604604)

作者简介: 郑春龙(1995-), 男, 河南开封人, 硕士研究生; 通信作者: 畅永锋(1977-), 男, 河南三门峡人, 副教授

且重金属特征污染物低于相应限值要求时,可进入尾矿库处置。相应的氰渣脱氰技术主要有因科法、过氧化氢氧化法、臭氧氧化法、降氰沉淀法和固液分离洗涤法等。

伴随着尾矿干排技术的应用^[1-2]及压滤/洗涤一体化设备制造的进步,目前越来越多的氰化提金企业开始关注并应用压滤—洗涤技术来处理氰化尾矿浆^[3-7]。含氰尾矿浆经压滤后贫液返回氰化流程,压滤后的氰渣滤饼经洗涤达标后送尾矿库处置。在该过程中,洗涤参数的选择控制是实现氰渣达标进入尾矿库处置的关键,也直接影响压滤/洗涤一体化设备的操作时间、处理量,以及后续洗涤液的处理量^[8-9]。

本文以某全泥氰化提金企业产出的氰化尾矿为研究对象,开展压滤后氰渣滤饼的洗涤工艺研究,通过实验室研究揭示洗涤参数与洗涤效果间的关系,并在此基础上开展工业规模的验证试验。

1 试验部分

1.1 试验材料和设备

试验所用全泥氰化尾矿和含氰贫液来自赤峰柴胡栏子黄金矿业有限公司。氰化尾矿的典型化学成分(%) : SiO_2 59.85、 Al_2O_3 14.05、 Fe_2O_3 7.92、 CaO 7.76、 MgO 3.93、 K_2O 3.01、 TiO_2 1.63、 SO_3 1.27。氰化尾矿的XRD谱见图1。从图1可以看出,氰化尾矿的主要矿物为石英、钙长石、斜绿泥石和白云母。

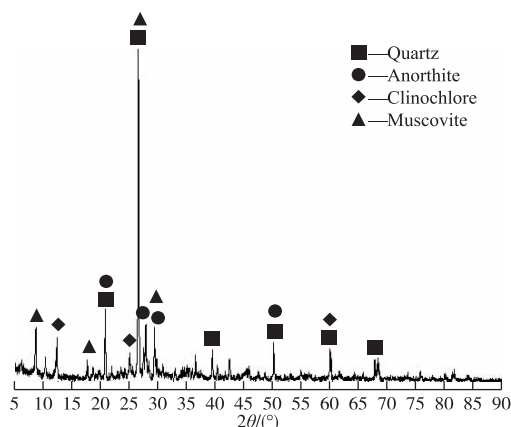


图1 氰化尾渣的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of cyanide residue

实验室小型试验研究所用贫液主要成分为(mg/L):总氰 1 701.3、游离氰 310.5、硫氰根 6 611.6。洗水为去离子水。氰化尾矿压滤和洗涤

采用 YG-1000 型圆筒式不锈钢过滤器,过滤面积 60 cm^2 ,以压缩空气作为氰化尾矿浆压滤和氰渣滤饼洗涤时的驱动力。

工业规模试验期间,生产系统的贫液成分为(mg/L):总氰 1 574.2、游离氰 564.6、硫氰根 4 652.0。所用洗水为破氰处理后循环回用的洗涤液,其总氰含量在 $20\sim 40\text{ mg/L}$ 。氰化尾矿浆压滤和氰渣滤饼洗涤使用 CJWZ-18/110/30 型高效压滤洗涤机,滤室容积 9.62 m^3 。

1.2 试验方法

实验室小型试验:取以干基计 150 g 的氰化尾矿和相应体积贫液配制成质量浓度为 40% 的矿浆,设定过滤压力为 0.3 MPa ,过滤结束后,氰渣滤饼取样分析含水率并做未洗涤氰渣的毒性浸出试验(Toxicity Characteristic Leaching Procedure,以下简称 TCLP)。根据压滤试验后测定的滤饼含水率,计算未洗涤氰渣滤饼夹带贫液量,按预定洗涤比开展不同洗涤比条件下的压滤—滤饼置换洗涤试验。洗涤比以洗水体积与未洗涤氰渣滤饼夹带贫液体积之比表示。对洗涤后的氰渣滤饼,分取 120 g 进行含水率测定,另分取 20 g 进行 TCLP 浸出试验。

工业规模试验:一次压滤处理的矿浆量为 33.65 t ,以矿浆浓度 40% 计,折合干矿量为 13.47 t 。操作过程分为给料进浆、反冲洗、扫风、风干、洗涤、二次风干、卸料等步骤,不计洗涤和二次风干,单批次作业时间 40 min 左右,洗涤操作耗时基本正比于洗涤比。压滤、洗涤操作结束后,对未洗涤和不同洗涤比洗涤后的氰渣滤饼进行取样,每个试验取 3 份氰渣平行样品,并随机取其中 2 个样品平行测定含水率和 TCLP 浸出。

TCLP 浸出参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)进行。TCLP 浸出液中的总氰含量按《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)先蒸馏分离后再测定;游离氰含量测定以试银灵为指示剂,用硝酸银进行络合滴定;硫氰根含量用分光光度法直接测定,酸性条件下用硝酸铁显色,测定 452 nm 处的吸光度^[10]。

2 试验结果与讨论

2.1 实验室小型试验氰渣滤饼洗涤结果

质量浓度为 40% 的氰化尾矿浆在 0.3 MPa 压力下过滤后,氰渣滤饼含水率为 13.96% ,经 TCLP

浸出后,TCLP浸出液中含总氰 29.42 mg/L,未达到进入尾矿库处置时总氰低于 5 mg/L 的限值要求。TCLP浸出液中游离氰含量为 7.66 mg/L,硫氰根含量为 100.23 mg/L。

以氰渣滤饼含水率 13.96% 计,计算氰渣滤饼中夹带的贫液体积,并以去离子水为洗水,按洗水与滤饼夹带贫液的体积比为洗涤比,对氰化尾矿浆进行压滤和洗涤试验。氰渣滤饼经不同洗涤比洗涤后,滤饼 TCLP 浸出液中的总氰、游离氰和硫氰根含量随洗涤比变化的规律示于图 2。

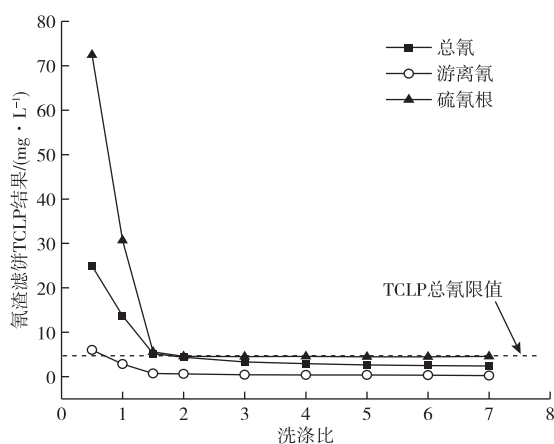


图2 小型试验氰渣滤饼 TCLP 浸出液中各物质含量随洗涤比变化曲线

Fig. 2 Variation curves of content of each substance in TCLP leaching solution of cyanide residue filter cake with washing ratio, laboratory tests

由图 2 可知,当洗涤比小于 2 时,洗涤比对氰渣滤饼的洗涤效果具有显著影响,随洗涤比从 0.5 增大至 1.5,洗涤后氰渣滤饼 TCLP 浸出液中的总氰、游离氰和硫氰根含量均快速降低。洗涤比从 1.5 增加至 2,氰渣滤饼 TCLP 浸出液中的总氰从 5.20 mg/L 降低至 4.40 mg/L,能够满足入尾矿库处置的 TCLP 总氰限值要求;当洗涤比继续增大至 3 和 4 时,相应的氰渣滤饼 TCLP 浸出液总氰浓度分别为 3.30 mg/L 和 2.94 mg/L,降低非常有限。即,对于氰渣滤饼置换洗涤而言,实验室小型试验表明,洗涤比达到 2 或 3 后,继续增加洗涤比对洗涤效果的改善极其有限。洗涤后氰渣滤饼 TCLP 浸出液中的游离氰、硫氰根含量变化规律也明确体现了上述现象。

以未洗涤氰渣滤饼中所夹带的总氰、游离氰及硫氰根为基准,根据不同洗涤比洗涤后氰渣滤饼 TCLP 浸出的结果来计算洗涤效率,结果示于图 3。

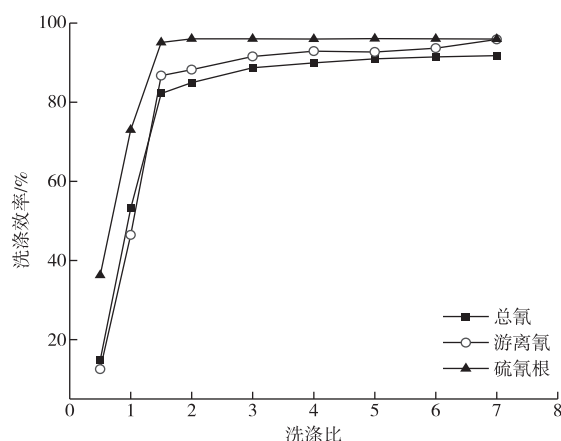


图3 小型试验氰渣滤饼洗涤效率随洗涤比变化曲线

Fig. 3 Curves of washing efficiency of cyanide residue filter cake with washing ratio, laboratory tests

由图 3 可见,分别以总氰、游离氰和硫氰根所表示的洗涤效率存在一定差别。此种差别来自以下几个方面。其一,根据标准 HJ 484—2009 所测得的总氰是以相应分析操作方法所定义的一种氰的形态。对氰渣滤饼洗涤的效果,我们尝试过分析未洗涤滤饼所夹带总氰、洗涤液所含总氰、洗涤后滤饼所含总氰三者之间关于总氰的物料衡算,但未得到满意的物料衡算结果。其二,游离氰的分析是以氰化提金工业所习惯采用的硝酸银直接滴定法测定,由于未经蒸馏预分离,样品中的杂质存在致使滴定终点出现拖尾现象^[11]。其三,比色法测定总氰时,硫氰根的存在会导致测定结果出现正误差;即使是先经蒸馏预分离,硫氰根离子在蒸馏过程中也会因部分分解、分解产物一并进入吸收液中,最终导致后续比色法测总氰时出现正误差的现象。因此,由于目前所采用的分析方法操作过程中的实际困难,造成洗涤效率以不同离子表示时存在一定差别。

尽管如此,从洗涤效率与洗涤比的基本关联规律来看,以总氰、游离氰和硫氰根所表示的洗涤效率都在洗涤比 1.5 处出现明显的拐点,洗涤比超过 2 或 3 之后,随洗涤比增加,以洗涤效率所表示的洗涤效果改善非常有限。

2.2 工业规模试验氰渣滤饼洗涤结果

采用 CJWZ-18/110/30 型高效压滤洗涤机对质量浓度为 40% 的氰化尾矿浆开展工业规模的压滤试验,压滤后氰渣滤饼含水率平均值为 14.7%,未洗涤氰渣滤饼 TCLP 浸出液中总氰为 29.84 mg/L,

游离氰 26.80 mg/L, 硫氰根 63.29 mg/L。

根据未洗涤滤饼的平均含水率 14.7% 计算其贫液夹带量, 以脱氰净化后的洗涤液为洗水进行压滤后氰渣滤饼的洗涤试验。洗涤比仍定义为以洗水/贫液夹带量的体积比。洗涤后氰渣滤饼 TCLP 浸出结果随洗涤比的变化情况示于图 4, 并以两个氰渣滤饼试样的平行测定结果(样品 1[#] 和样品 2[#]) 表示。由图 4 可见, 洗涤比从 1 增加至 2.67 时, 氰渣滤饼 TCLP 浸出液中的总氰、游离氰和硫氰根均呈快速降低趋势。当洗涤比为 3.33 时, 两个氰渣平行样品的 TCLP 浸出液总氰含量分别为 4.38 mg/L 和 4.57 mg/L, 满足氰渣进入尾矿库处置的总氰限值要求。继续增加洗涤比, 对洗涤效果的改善则非常有限。

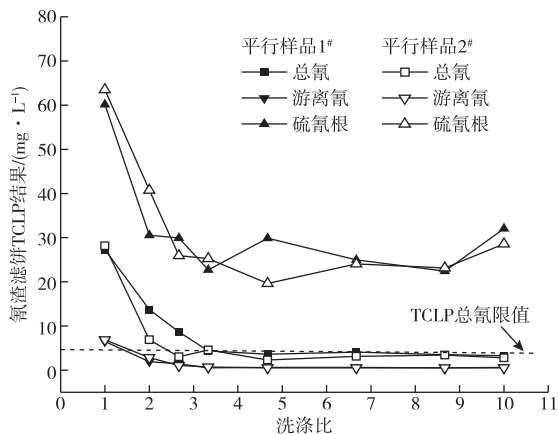


图 4 工业试验氰渣滤饼 TCLP 浸出液中各物质含量随洗涤比变化曲线

Fig. 4 Variation curves of content of each substance in TCLP leaching solution of cyanide residue filter cake with washing ratio, industrial tests

工业规模试验的结果很好地验证了实验室小型压滤—洗涤试验的结论, 即对于氰渣滤饼的置换洗涤而言, 洗涤比选择为 2~3 较为适宜, 考虑到工业实施时, 循环使用的洗水尚含有一定的总氰(本工业试验的洗水含总氰为 20~40 mg/L), 洗涤比可适当扩大为 3~4。如实践中发现滤饼洗涤效果难以达标, 则应从深度净化洗水、及时更换破损滤布、防止滤室内洗水流通短路等操作方面入手加以改善。仅靠人为增加洗涤比, 或依靠增加洗水用量来改善滤饼洗涤效果则是效率低下的选择。一方面, 洗涤比超过一定限度后, 洗涤效果随洗涤比增加非常有限; 另一方面, 洗涤比过大导致洗涤操作时间成正比延

长, 降低了设备处理量, 也造成后续洗涤液净化处理量成比例增加。

3 结论

以全泥氰化提金工艺的氰化尾矿浆为研究对象, 分别开展了实验室小型压滤洗涤试验和工业规模的压滤洗涤验证试验, 主要考察了洗涤比对氰渣滤饼洗涤效果的影响, 结果表明:

1) 对氰渣滤饼的置换洗涤, 存在合理的洗涤比参数选择。以去离子水对氰渣滤饼进行洗涤, 当洗涤比小于 2 时, 洗涤效率随洗涤比增加大致呈线性增长关系。洗涤比超过 2 或 3 后, 增大洗涤比对改善洗涤效果非常有限。

2) 当洗水中含有少量总氰时, 可适当增加洗涤比为 3~4, 以满足氰渣进入尾矿库处置时总氰小于 5 mg/L 的限值要求。但过大的洗涤比会导致压滤洗涤设备处理量降低, 后续洗涤液净化处理量增加等不利影响。

3) 从滤饼置换洗涤基本规律来看, 如果在洗涤比 3~4 内, 滤饼洗涤效果未能达标, 则应从改善洗水净化、加强压滤洗涤设备维护角度入手进行解决, 单纯增大洗涤比不是改善洗涤效果的根本途径。

参考文献

- [1] 白金禄, 赵连全. 尾矿压滤、干式堆存处理工艺[J]. 黄金, 2000, 21(5): 40-41.
BAI J L, ZHAO L Q. Technology of pressure filtration and dry piling of tailing[J]. Gold, 2000, 21(5): 40-41.
- [2] 于生昊, 尹庆舫, 卢军. 金凤公司尾矿压滤干堆技术[J]. 现代矿业, 2017, 33(7): 89-91.
YU S H, YI Q F, LU J. Dry stacking technology of tailings pressure filtration in Jinfeng company [J]. Modern Mining, 2017, 33(7): 89-91.
- [3] 刘强, 兰馨辉, 丛忠奎, 等. 含氰尾矿洗脱试验研究[J]. 黄金, 2017, 38(5): 69-72.
LIU Q, LAN X H, CONG Z K, et al. Experimental research on cyanide tailings rinsing [J]. Gold, 2017, 38(5): 69-72.
- [4] 高腾跃. 氰化尾渣固液分离洗涤废水净化工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(12): 5-7.
GAO T Y. Study on purification process of cyanide tailings solid-liquid separation washing wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(12): 5-7.
- [5] 卞小冬. 氰渣压滤洗涤脱氰试验研究[J]. 黄金, 2020, 41(6): 76-78.

- BIAN X D. Experimental study on decyanation of cyanide tailings by pressing, filtering and washing[J]. Gold, 2020, 41(6): 76-78.
- [6] 费运良, 李哲浩, 兰馨辉, 等. 氰渣回填无害化处理技术试验研究[J]. 黄金, 2018, 39(6): 65-68.
- FEI Y L, LI Z H, LAN X H, et al. Experimental research on non-hazardous treatment of cyanide tailings backfill technique[J]. Gold, 2018, 39(6): 65-68.
- [7] 兰馨辉, 叶锦娟, 高飞翔, 等. 某黄金生产企业氰渣回填利用试验研究[J]. 黄金, 2019, 40(7): 71-74.
- LAN X H, YE J J, GAO F X, et al. Experimental study on cyanide residue backfill in a gold enterprise[J]. Gold, 2019, 40(7): 71-74.
- [8] 刘谊兵, 杨永杰, 石旭. 高效节能一体技术在金矿氰化尾渣过滤洗涤中最佳洗水倍数的探索研究[J]. 世界有色金属, 2018(20): 178-180.
- LIU Y B, YANG Y J, SHI X. Research on the optimum washing multiple of the technology of high efficiency and energy saving in the filtration and washing of gold cyanidetailings[J]. World Nonferrous Metals, 2018(20): 178-180.
- [9] 刘永军, 陈爱国, 刘强, 等. 吉隆矿业公司氰化工艺优化工程实践[J]. 黄金, 2019, 40(5): 78-80.
- LIU Y J, CHEN A G, LIU Q, et al. Engineering practice of cyanidation process optimization in Jilong mining company[J]. Gold, 2019, 40(5): 78-80.
- [10] 朱宗波, 周发军, 殷晓斌, 等. 用分光光度法测定氰化浸金液中的 SCN^- [J]. 湿法冶金, 2018, 37(6): 506-508.
- ZHU Z B, ZHOU F J, YIN X B, et al. Spectrophotometric determination of SCN^- in cyanide solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(6): 506-508.
- [11] 葛仲义, 陈永红, 周旭亮, 等. 含硫化物、硫氰酸盐水质中总氰化合物测定方法的研究[J]. 黄金, 2019, 40(10): 76-79.
- GE Z Y, CHEN Y H, ZHOU X L, et al. Methods for total cyanide determination in water containing sulfide and thiocyanate[J]. Gold, 2019, 40(10): 76-79.