半酸化法在氰化零排放工艺中的应用

杨　玮

(河林矿产品加工厂,河南灵宝 472500)

摘　要:氰化厂含氰污水的处理是使用氰化法提金工艺的所有厂家必须面对的环保问题,文中介绍了一个处理量 50t/d 金精粉的氰化厂利用半酸化法解决污水零排放问题的设计与生产实践,投资小,经济效益和社会效益显著。

关键词:半酸化法;零排放;实践

中图分类号:TD926.5;TD953　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1671-9492(2004)01-0027-03

氰化法提金工艺有着工艺成熟、提金速度快、使用面广等优点。因此,尽管氰化物剧毒,给生产管理带来了诸多问题,给环境带来较大风险,该方法仍然为我国广大选冶厂首选方案。随着我国环保法规的不断健全,人们环保意识的不断提高,氰化污水的达标排放已成为氰化厂建厂设计时的一个重要组成部分。河南某氰化厂通过生产实践证明,半酸化法处理含氰污水可以有效保证氰化系统污水零排放,降低氰化物消耗,并创造出较好的经济效益。

某氰化厂设计规模日处理金精矿 50t,金精矿含金 30~40g/t,含铜 2%,含铅 6%。氰化工艺为金精矿氰化浸出—固液分离—氰渣浮选回收铅,贵液锌粉置换—金泥火法冶炼。系统用水为循环使用,生产污水"零排放"。由于原料金精矿含铜较高,氰化过程中有部分铜浸出(经测试铜浸出率约为 6.8%)进入氰化溶液,这些铜离子在水体中不断循环积累,增加了氰化物的消耗,水体杂质离子增加,水质恶化,严重影响了各项技术经济指标,使生产难以顺利进行。为了既保证零排放又不影响生产,该厂于 1999 年 5 月,采用了半酸化法处理污水工艺,经过 3 年的生产实践证明,该工艺简单可行,易于操作,可实施性强,既可以实现综合回收,又降低了氰化物消耗。

1　工艺流程

1.1　原理

1.1.1　半酸化法

传统的酸化法是指贫液加硫酸酸化后,铜离子及硫氰根离子以 $Cu_2(CNS)_2$ 的形式被沉淀,加以回收,游离氰及解离出来的络合氰以氰氢酸溶解在酸性溶液中,吹脱挥发的氰氢酸用强碱溶液(NaOH)吸收生成 NaCN 溶液返回生产用于氰化浸出。而半酸化法是指没有空气吹脱、氢氧化钠吸收形成氰化钠再返回生产过程,而是把酸化反应后贫液直接用石灰乳溶液($Ca(OH)_2$)中和,沉淀后将澄清液返回氰化浸出系统。

半酸化过程发生的主要化学反应如下:

$$2NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCN$$

$$2Na_2Cu(CN)_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Cu_2(CN)_2 + 2Na_2SO_4 + 4HCN$$

$$Na_2Zn(CN)_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 4HCN$$

$$Cu_2(CN)_2 + 2NaCNS \longrightarrow Cu_2(CNS)_2 \downarrow + 2NaCN$$

$$2HCN + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(CN)_2 + 2H_2O$$

1.1.2　酸化法和半酸化法的工艺比较

酸化法由于后半部分的空气吹脱、氢氧化钠喷淋吸收,投资较大,流程复杂,生产控制要求较严,对小型氰化厂实用性不及半酸化法,半酸化法具有投资小、流程简单、操作方便、周期短、效益好等特点。因此,为了满足环保建厂的需求,实现零排放,又符合本厂实际,该厂选择投资小、易于实现的半酸化法处理含氰污水。

1.2　半酸化生产能力

设计生产能力为每次处理贫液 $50m^3$,Cu^{2+} 去除率大于 98%,Zn^{2+} 及 SCN^- 大部分被除去。95% 氰化物保留在溶液中返回生产。处理次数以氰化指标和氰化系统中 Cu^{2+} 浓度而定。

1.3　原则流程及设备

设备总投资 35.92 万元,主要设备见表 1 所示。

收稿日期:2003-10-09
作者简介:杨玮(1971-),男,河南灵宝人,工程师。

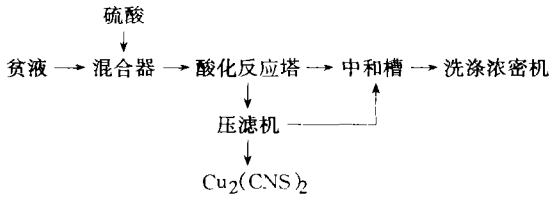


表 1 主要设备明细

Tab 1 Essential equipment specification

名 称	规格型号	数量/台
酸化发生塔	Φ7000mm	1
隔膜压滤机	$60m^2$	1
搅拌槽	Φ2000×2000	1
螺杆泵	$1m^3/h$	1

2 生产实践

2.1 技术指标

零排放工艺实施后,贫液不经处理循环使用,由于杂质离子不断积累,氰化指标明显下降。半酸化法处理污水工艺投产使用后,循环水水质能满足生产要求,生产中各项技术指标趋于稳定。处理后贫液返回生产使用,对主流程金的浸出无不良影响。水体杂质含量对比见表 2,氰化浸出指标在酸化实施前后对比见表 3。

表 2 酸化前后贫液杂质含量/($mg\cdot L^{-1}$)

Tab 2 The content of impurity in sewage

类别	Cu^{2+}	Zn^{2+}	SCN^-	总氰
处理前含量	2000	500	7000	10000
处理后含量	20	微	3000	5000

表 3 氰化浸出指标对比

Tab 3 Target of cyanide leaching

类别	氰渣含金/($g\cdot t^{-1}$)	金浸出率/%	金洗涤率/%	氰化物单耗/($kg\cdot t^{-1}$)
污水处理投入运行前	4.2	88.94	99.85	23.49
污水处理投入运行后	2.25	94.07	99.85	15.21

2.2 生产成本

投入运行后,单位废水处理成本为 12.57 元/m^3。其中,硫酸 6.76 元,石灰 4.04 元,电费 0.51元,其它 1.3 元。每年可处理废水 16500m^3。投产 2 年来酸化成本见表 4。

表 4 2000~2002 年酸化成本明细表

Tab 4 The cost of acidation flow in 2000~2002

年度	硫酸		石灰		材料费用/元	电费/元	维修费用/元	人员工资/元	费用合计/元
	数量/t	金额/元	数量/t	金额/元					
2000	396.6	130878	522.36	83577.6	214455.6	8400	5400	15480	243735.6
2001	289.2	95439.3	314.16	50202.1	145641.4	8400	5400	15480	174921.4
2002	327.84	108205.3	361.68	66267.24	174472.6	8400	5400	15480	203752.6
平均耗量	337.92	111507.6	399.36	66682.32	178189.8	8400	5400	15480	207469.8
单耗/m^{-3}	0.02	6.76	0.02	4.04	10.80	0.51	0.33	0.94	12.57

2.3 效益分析

该项目投入运行后,2000~2002 年共销售硫氰化亚铜 296.205t,销售收入 72.76 万元。平均每年仅副产品销售可创造收入 21.5 万元,年可获利润 25.355 万元。经济效益分析见表 5。

表 5 经济效益分析

Tab 5 Economic benefit analysis

项 目	改造前	改造后	增减量	效益/万元
处理污水量/($t\cdot a^{-1}$)	0	16500	16500	
水费/(万元·a^{-1})	3.135	0	-3.135	3.135
酸化成本/(万元·a^{-1})	0	20.74	20.74	-20.74
折旧费/(万元·a^{-1})	0	3.5	3.5	-3.5
年产硫氰化亚铜/($t\cdot a^{-1}$)	0	98.735	98.735	24.25
年节约氰化物/($t\cdot a^{-1}$)	0	33.0	33.0	22.21
利润/(万元·a^{-1})				25.355

2.4 生产改进

原设计中给酸管和给贫液管经过各自的流量计计量后混在一起,直接给入酸化反应塔,一方面容易造成贫液和酸混合效果差、影响酸化指标,另外停泵后易造成酸倒流,进而腐蚀贫液泵,使维修费用大大增加,运行一段时间,发现混合的效果直接影响沉铜效果和材料消耗。经过摸索,该厂在酸化反应塔上安装一个混合锥形桶,材质为 1Cr18Ni9Ti,主要作用是使贫液从侧面给入,硫酸从上部喷淋,这样贫液和酸混合效果较好,成本大幅度降低。生产实践证明,该法简单有效。

2.5 经验总结

根据笔者多年经验,半酸化法可以满足小型氰化厂既要实现污水零排放,又要较好的氰化指标的需求,贫液经半酸化处理后,杂质含量降低,同时又能回收部分贱金属,返回浸出作业使用不影响金的氰化回收率。但在生产过程中应注意以下问题:

(1)半酸化工艺为间断作业。当氰化系统中的铜离子浓度较高时,酸化就需要开车,当铜离子浓度较低时,就不需要开酸化,这就要求实时监测流程中

铜离子浓度。氰化矿浆中铜离子浓度过高,影响金的浸出过程,增大氰化物消耗。但若铜离子较低时半酸化仍持续开车,水处理成本高。以前曾有资料介绍临界点为 1200mg/L,笔者根据生产实践发现,在该厂生产系统中铜离子浓度不超过 2500mg/L 时,对金的回收率影响很小,所以将该厂是否需要酸化的铜离子浓度临界点定为 2500mg/L。当铜离子浓度超过临界点时,应及时对贫液进行处理,这样既节约了成本,又减轻了水处理作业的压力。

(2)放酸化贫液时,一定等酸化塔充分澄清后,且要事先保证搅拌槽中为强碱性,然后再放酸化后贫液,边放边加石灰,一则保证工人工作环境,二则减少氰化物损耗。卸硫氰化亚铜时,一定要先吹风,直至无滤液排出。

(3)生产中一定要注意卸硫氰化亚铜的间隔周期,周期过短,易造成硫氰化亚铜浓度过低,用泵打入压滤机后滤饼难以成形,但也不能周期过长,周期长易造成硫氰化亚铜在酸化塔中沉积,减少了酸化塔的有效容积,影响硫氰化亚铜的沉降效果,从而使放出的酸化后贫液出现"跑浑"现象,使酸化效果变差。

(4)应定期在实验室做好酸化试验,根据贫液中铜离子浓度高低及杂质离子性质的不同,做出铜离子与酸量的关系曲线,确定最佳加酸量和 pH 值。这是因为,酸量过大,不仅浪费成本,更重要的是过量的酸将已沉淀的白色硫氰化亚铜再溶解,形成蓝色的硫酸铜,在生产中若发现酸化后的贫液是蓝色的,这说明酸过量了,应尽快调整;但酸量过小,影响铜的去除率。因此在生产中要严格控制浓硫酸的用量。

(5)工人在水处理操作时,一定要配戴好劳保用品,严格按操作规程作业,避免不必要的事故发生。

3　结语

半酸化法处理含氰废水,工艺简单,设备少,投资低,便于实施,易于实现小型氰化厂污水零排放,又能回收贱金属,降低氰化钠消耗,节约资源。副产品硫氰化亚铜销售还可增加企业效益,实在是一举多得,值得推广。

THE USE OF PARTIAL ACIDATION METHOD IN CYANIDE PROCESS WITH ZERO DISCHARGE

YANG Wei

(*Helin Mineral Processing Plant*, *Lingbao Henan* 472500, *China*)

ABSTRACT

Sewage disposal is a important environmental pollution control measure for all company which use cyanide process. It introduce a Sewage system of cyanidation plant with 50t/d capacity , which use partial acidation method in cyanide process with zero discharge. The advantage are small investment and flow briefness but have huge economic benefit.

KEY WORDS: partial acidation method; zero discharge