



知识改变命运



也为其它黄金矿山提供了可借鉴的经验。

关键词 含氰污水 氰化处理 含金金精矿 酸化处理 零排放 氰化物
工艺流程

Researches of the Technology and Technical

In the Cyanidation Processing of the

Gold Concentrate

Abstract

Using cyanidation to produce the gold, it has the incomparable higher recovery than other ones. Applying this method we can easily control the producing course and reach the large scale of industry production. Because the cyanide have so huge toxicity, that the gold enterprises have been disturbed for long time. People so produce the large of gold that many plenty of the sewage containing cyanide which polluted the natural environment was been produced at the same time. After gradually knowing that gold production can pollute the environment, many researchers have sought for the methods which processed the sewage containing cyanide. Although these methods may clean the cyanide of the sewage containing cyanide which had been produced in the process of the gold production, but they can not thoroughly dismiss the cyanide and have existence of various deficiencies. The gold enterprises must use multi-processing methods to process the sewage containing cyanide. But the cost of the processing the sewage has been increased, also the purpose which thoroughly dismissed cyanide has not reached.

Realizing zero-drainage of the sewage containing cyanide is the final development purpose and also is gaining main achievement in the paper. In this paper the writer firstly suggested a new thought which the sewage containing cyanide can indefinite circulate in the cyanidation production technology. Aiming at the problem which the harmful ion can make concentrate in the cyanidation production, The paper writer has advanced a

new method that can process the impurities with acidifying method. Finally San Shan Dao Gold Mine realized zero-drainage of the sewage containing cyanide with processing the bearing-gold mineral in the gold producing technology.

In this paper, according to the property of the production technology following circuit of the cyanidation and grinding and flotation of the San Shan Dao Gold Mine. The writer has done a theoretical researching for which the San Shan Dao Gold Mine produced the cyanidation sewage in the cyanidation processing the bearing-gold mineral. At the same time jointing to mine actual condition, the writer also selected the circuit structure. Finally the technology circuit of the zero-drainage of the sewage containing cyanide that was the most suitable to San Shan Dao Gold Mine production is selected.

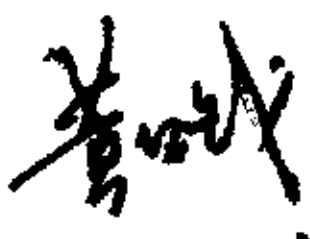
By putting into testing production, this technical circuit perfectly reached designed index in the theory. From beginning to put into production for one year, the production indexes of the San Shan Dao Gold Mine was stable. After impurities concentrated in the cyaniding poor solution were dealing with acidifying treatment and returned to the cyaniding-leaching circuit. The poor solution has no harmful effects to the production index. So that the fully circulation of the sewage containing cyanide has been realized in the San Shan Dao Gold Mine. We have achieved the zero-drainage of the sewage containing cyaniding.

The dealing method which given in the paper about zero-drainage of the cyanidation processing in the bearing-gold mineral are advanced in technology and practical in the economic for the San Shan Dao Gold Mine. It is first enterprise that realized the zero-drainage of the sewage containing cyanide in the gold production. This method created huge economic benefit and social benefit for the San Shan Dao Gold Mine. It have provided the experience which other gold mine may use for reference.

Key words The sewage containing cyanide, Cyanidation dealing,
The bearing-gold concentrate, Acidic dealing,
Zero-drainage, Cyanide, Technical circuit

声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本人签名：

日 期：2003.8.2

第一章 绪论

黄金作为一种贵金属，被广泛应用于医疗、手饰及尖端工业上。但由于金在地壳中的含量极少，致使人们在黄金生产中采用了很多方法，以不断满足日益增长的人们对黄金的需求。事物总是一分为二的，人们在追求先进的黄金生产工艺时，其生产工艺所产生的“三废”也危害着环境。在黄金生产过程中，所产生的含氰废水就构成了对环境的危害，本研究课题就是针对三山岛金矿的生产工艺特点，提出解决黄金生产工艺中含氰污水造成环境污染的办法，从而实现了在黄金生产工艺中无含氰污水排放的新工艺。

1.1 问题的提出

三山岛金矿是我国改革开放以来投入生产的全国处理矿量最大、生产设备及工艺最为先进的一座北美型生产矿山。

三山岛金矿位于山东省莱州市三山岛镇王河下游的三山岛村，矿区地势自东南向西北由高而低。沿海有苍山、三山和海上三个小山，即名曰“三山岛”（其海拔标高分别为：30m；67m；22m），属莱州湾渔产区，地理坐标为东经 $119^{\circ} 57'$ ，北纬 $37^{\circ} 24'$ 。

三山岛村现有居民约为 7000 人，大部分从事渔业生产及海洋养殖业，矿区附近土地为碱性，多为非产粮地或低产地，主要产花生、小麦等。

矿区东距招远市 50km，南距莱州市 27km，西南距潍坊 124km，北距龙口市 65km，交通极为便利。

矿区紧靠海边，属海洋性气候，最热日平均气温 26°C ，最冷日平均气温 -3.8°C ，绝对最高气温 38.9°C ，绝对最低气温 -18.6°C ，全年平均气温 12.4°C 。春季主导风向为南风，平均风速为 3.4m/s ，冬季主导风向为东北风，平均风速为 4.5m/s ，夏秋季雨量最多，年最大降雨量为 1204.8mm 。

矿区附近主要单位有：莱州港运公司，莱州市三山岛渔港码头，莱

州市造船厂，莱州市石油分公司及部分中外合资渔产品加工企业^[1]。

三山岛金矿为中温热液蚀变花岗岩型金矿床。主要金属矿物为银金矿、黄铁矿，金属硫化物约占有 15.85%，脉石矿物约占有 84.15%^[2]。

次要金属矿物有自然金、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、褐铁矿、磁铁矿及稀少的斑铜矿等。

非金属矿物主要为石英、绢云母、残余长石，其次为碳酸盐方解石、白云石，稀少的有锆石、绿帘石、角闪石等。

本区含金矿物为银金矿和自然金，银金矿占 78.08%，自然金占 21.92%，银金矿最小粒径为 0.0064mm，最大粒径为 0.02mm，自然金平均粒径为 0.0052mm，最大粒径为 0.016mm。

含金颗粒绝大多数在 0.01mm 以下粒级中，从含量上来看 0.01mm 以上和 0.01mm 以下粒级各占一半左右。由于含金粒度较细，且为高硫含金矿石，就决定了三山岛金矿要采用浮选—氰化法的生产工艺，含氰污水处理是在设计初期必须考虑的问题，而达到无氰排放是企业生产经营中要达到的最终目的^[3]。

三山岛金矿是我国改革开放后设计的全国处理原矿量最大的黄金矿山，在设计初期，由于含氰处理技术及冶炼厂的利益，未设计氰化提金工艺，考虑到企业的经济效益，在三山岛金矿建设时又增加了氰化提金工艺及含氰污水处理工艺^[4]。

设计的含氰污水处理分为两部分：第一部分为酸化—中和法，回收部分含氰污水中的氰化物；第二部分为回收后的酸化废液用液氯（碱性）再处理，经液氯法处理后的含氰废液达到工业废水排放标准后与坑内水一同排放到大海。

在投产初期，由于液氯的运输及在生产操作过程中屡次发生事故，被迫取消。在生产过程中，仅采用了酸化—中和法。酸化中和后的含氰废液被坑内水稀释后达标排放。三山岛金矿含氰废水设计处理工艺流程图见图 1.1，生产初期含氰废水处理工艺流程图见图 1.2^[5]。

在生产初期，由于国家对环保的重视程度不够，当地环保部门对含氰污水的检查不严，因而未对企业的生产造成影响。但是，随着国家对环保工作的重视，特别是企业在 1995 年由于多次发生排放到大海内的坑

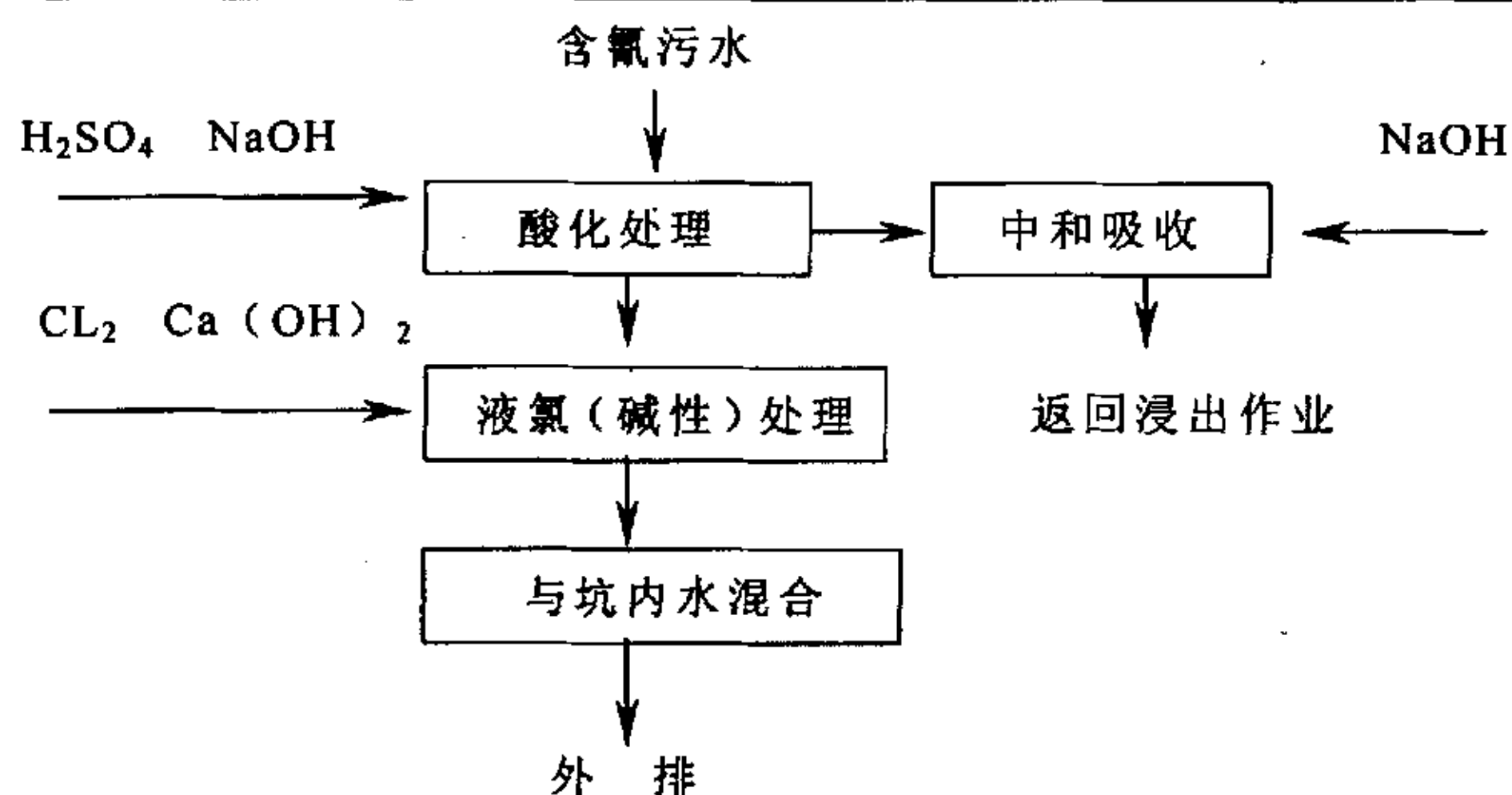


图 1.1 三山岛金矿含氰废水设计处理工艺流程图

Fig. 1.1. The designed sewage containing cyanide processing
Technical circuit figure of the San Shan Dao Gold Mine.

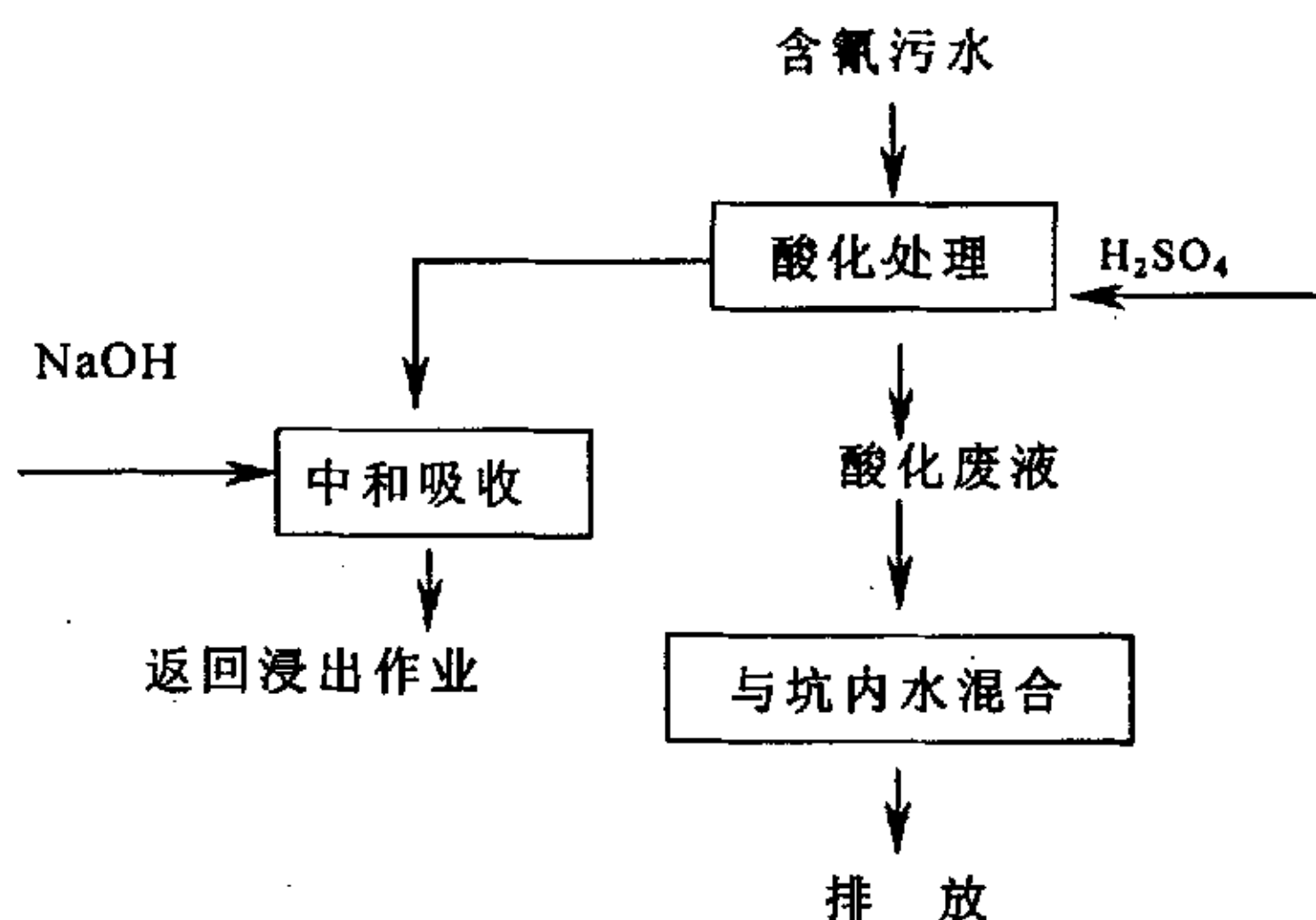


图 1.2 三山岛金矿生产初期含氰废水处理工艺流程图

Fig. 1.2. The sewage containing cyanide processing technical circuit

figure of the San Shan Dao Gold Mine in period of the primary production.

内水（混有含氰废液）含氰超标，造成了污染，给当地渔业生产及近海养殖业造成了不应有的损失，当地环保部门加大了对三山岛金矿的检查力度，使企业经受了多次含氰污水超标罚款。为了使企业能够正常的生产，缓和与周围居民的关系，三山岛金矿与长春黄金研究院，又共同研究出用过氧化氢法处理酸化后废液的工艺，经过过氧化氢法处理的含氰

酸化废液达到工业废水标准后与坑内水一起排放到大海，最终形成了三山岛金矿现在的含氰污水处理工艺。三山岛金矿未改造前含氰污水处理工艺图见图 1.3^[6]。

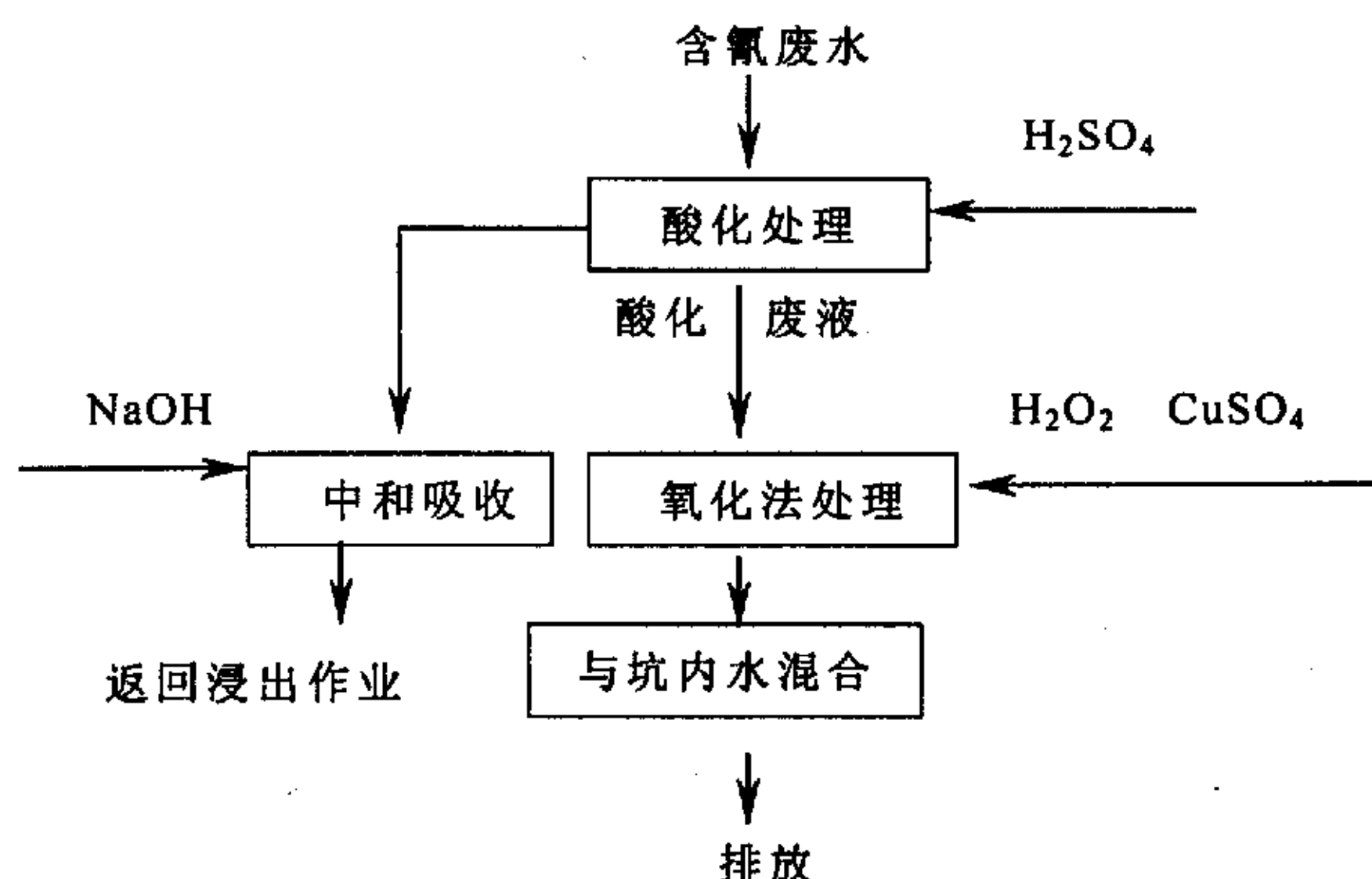


图 1.3 三山岛金矿未改造前含氰污水处理工艺图

Fig. 1.3. The sewage containing cyanide processing technical circuit figure of the San Shan Dao Gold Mine before the processing technical circuit was reformed.

自 1996 年 11 月份，过氧化氢法处理酸化后废液投入运行以来，从氰化厂排出的含氰污水中的含氰浓度明显降低，从总氰 50mg/l 左右降到了 3mg/l 左右，与坑内水混合后达到了国家所要求的 $\leq 0.5\text{mg/l}$ 的标准，随后排放。由于酸化法及过氧化氢法受很多因素的影响，因此在生产过程中，仍有矿山总排放口超标现象发生，极大的影响了企业的生产经营，也破坏了当地的生态环境。

为了使企业能够持续发展，并且具有良好的环境溶和性，必须从根本上解决企业外排污水的含氰量不超标，甚至杜绝排放的问题，只有这样才能协调企业与地方的关系，企业才能永远摆脱因环境污染而造成影响的阴影，这也是该课题的终极目标。

1.2 目前国内外含氰污水处理现状及存在的问题

1.2.1 产生含氰污水的根源

采用氰化法提金是在 1840 年前后由前苏联及英国学者提出的^[7]。彼得·巴格拉齐昂首先确定了金银能溶解于有氧存在的氰化钾溶液中的特性，并确定了金银从氰化物溶液中沉淀的可能性。随后大批冶金学家对该技术进行了大量的研究试验工作，最终确定了金在氰化物溶液中的溶解机理。

在氰化物溶液中，当有氧存在时，金的溶解以下列化学方程式反应：



上述化学方程式中是用 NaCN，当用 KCN、Ca(CN)₂ 时其反应式亦同^{[8][9]}。

经过二百多年的科学研究，许多先进的提金工艺被发明，也发明创造出许多的生产设备。但从岩石中提取金的溶剂仍是以氰化物最为有效。在现在的生产工艺中，无论是碳浸法、碳浆法还是浮选金精矿氰化浸出、锌粉置换法，其溶金溶剂仍是氰化物，至今人们仍未寻求到其它的较其更为有效的化学品^[10]。这就迫使人们至今仍采用巨毒性的氰化物来提取含金矿物中的黄金，在获取大量财富的同时，也给黄金生产企业周围的环境造成了严重的危害。

在黄金生产矿山中，使用的 NaCN 有固体和液体两种，但无论是固体还是液体，都是剧毒的，接触皮肤、伤口或吸入口中即可中毒死亡^[11]。

我国的黄金矿山大量采用氰化工艺从含金矿物中提金始于七十年代末，当时生产技术，设计水平、机械制造水平和环境意识的落后，致使黄金生产矿山造成大量的含氰污水，尽管人们采用了不同的处理方法，但仍未达到工业废水排放标准，这些含氰污水中含有大量的巨毒氰化物及硫氰化物，如果将这些废水排入大自然水体，这部分巨毒物除部分为水生物、鱼类吸收外，有一些在化学及生物化学作用下改变了毒性，还有一些水生物和鱼类则对氰化物及硫氰化物有富集作用，并通过食物链的作用使人体中毒，严重时甚至可使人致残致死。同时如果用含有氰化物和硫氰化物的水灌溉农田，则可污染农田，使农作物致死，土地荒芜。在我国矿山发生过多起因氰化物超标而毒死牲畜和鱼类的恶性事件，给矿山生产及周围居民带来很大的危害。

在国外的黄金生产矿山，由于其生产技术较为先进，且矿山多处人口稀少地区，经处理后的含氰污水多采用尾矿库长期曝晒放置的方法，

尽管国内外冶金学家研究出了许多含氰污水处理方法，但不能达到彻底净化的目的，仅能减少含氰污水中的有害物质的含量。

1.2.2 国内外含氰污水处理方法

自二十世纪初，由英国人将氰化法提金技术传入我国以来，在近一个世纪内^[12]，氰化法提金技术在我国得到了迅速的发展，特别是自1980年以后，由于国家对黄金的重视，黄金生产呈现出蓬勃生机，全国一些产金省份相继建起了一些大中型选氰冶联合企业。由于新建和改、扩建矿山都具有氰化厂，无疑在增加黄金产量的同时，也增加了含氰污水的排放量。我国对含氰污水的处理虽然有近30年的历史，但有些矿山处理含氰污水仍不太理想，处理后的污水含氰量为1.43mg/l，高的为20mg/l，大大的污染了当地环境^[13]。

国外的黄金生产矿山的含氰污水处理技术，大大的领先于国内。目前，国外脉矿提金工艺大部分采用氰化——锌粉置换法和碳浆法，这两种方法均用剧毒的化学药剂氰化钠作为浸出剂，浸出后的废液和尾矿浆的含氰量远远超过所规定的排放标准，有些矿山为了遵守本国环境保护法规定，不得不采用加大量水稀释和长距离输送、曝晒的方法，但也往往超标。近年来国外的科技人员开展了大量的对含氰污水处理的研究工作，对于已投入生产的矿山含氰污水处理方法而言，已报道的国外用于脱除氰化物的方法有：普鲁士兰法、硫化铁法、酸化——挥发——再中和法、杜邦——卡斯 H_2O_2 法、生物降解法、离子交换法、电化学氧化法、臭氧氧化法及碱氯法^{[14][15][16]}。

据文献资料介绍，国外黄金氰化厂处理含氰废液不是孤立的一种方法，由于各种处理含氰污水的方法都有优缺点，都不可能将含氰污水中的氰根一次除尽，因而在国外较注重采用多种方法联合处理含氰污水，无论采用何种处理方式，有一条原则必须遵守，必须保持排放上绝对可靠，使用上安全，经济上可行^[17]。

由于国外的黄金矿山规模较大，且技术先进，资金雄厚，在含氰污水处理上资金投入较多，因此应用新技术较多，在一些方法上优于国内的含氰污水处理技术。

纵观国内外对黄金生产矿山及其工业含氰污水的处理，共将处理方

法分为以下几类^[10]:

自然净化法 (贮池法):

挥发作用

生物破坏

氧化作用

氧化法:

碱氯法

酸氯法

氯气法

次氯酸盐法

臭氧氧化法

过氧化氢氧化法

酸化——挥发——再中和法

吸附法:

离子交换法

活性炭

离子浮选

电解法 (电化学法):

氧化物再生

再生物破坏

向微毒性转化:

转

转化成铁氰化物化成硫氰酸盐

1.2.3 国内外含氰污水处理工艺存在的问题

现在, 在国内外已投入生产的黄金生产矿山中, 使用了很多的含氰污水处理方法, 尽管方法不一样, 所用的设备和药剂不同, 但目的都是相同的, 即除去含氰污水中的剧毒物质——游离的氰化物 (CN^-) 及简单的氰化物。经过几十年的生产实践和试验研究, 人们经历了无数的磨难, 只是将含氰污水中的有害杂质从含量较高降到了含量较低, 却从未达到处理后的含氰污水中有害杂质为零的理想水平, 经处理后的含氰污

水除部分返回生产流程外,大部分与其它生产用水混合后排入尾矿库或排入大自然中去,尽管造成的环境污染程度较小,但给当地的环境保护形成一种负担,特别是在生产技术参数改变或操作工责任心不强时,就会造成环境污染事故,这在很多黄金生产矿山屡次发生,恶化了矿山周围的环境,紧张了矿山与周围居民的关系,更关键的是造成了环境污染,综合评述已投入使用的各种含氰污水处理方法,存在如下问题:

1、不论采用何种方法,都不能使排放的含氰污水中不含氰化物,且含有大量的复合式氰化络合物,这些络合物经分解后由微毒向毒性变大转变。

2、无论采用哪种技术,都必须采用专门的处理设备和专门的处理药剂,都势必造成生产成本和基建投资的增加。

3、在采用过氧化物做氧化剂处理含氰污水时,如果掌握不好生产参数,就会使氧化还原反应产生歧化反应,产生另外的剧毒物质。

4、当采用氯化法处理含氰污水时,经处理后的含氰污水中富含氯,又形成了二次污染。

为了解决黄金生产矿山所产生的含氰污水造成的环境污染问题,世界各国都投入了大量的人力、物力,来寻求浸出剂——氰化物的替代品及含氰污水处理方法,但都没有取得显著的效果,这也是困扰黄金生产矿山多年的一个难题。

1.3 本课题的意义

由于众所周知的原因,由于氰化作业会给企业带来丰厚的利润,因此,现在的黄金矿山都是采、选、氰、冶联合生产企业,在氰化作业中都使用氰化物,且都是使用氰化钠,三山岛金矿也是一样。

三山岛金矿是我国改革开放后建设的一座全国原矿处理量最大,采、选、冶设备最现代化的一座北美型矿山,由于它的井下设备是全部引进,地处我国的重要产渔区莱州湾畔,因此它的建设引起了国内外的关注。同时由于它独特的海水选矿,海水氰化的方法就更加引起了冶金专家的注视。

随着我国对外开放的逐步扩大,莱州市已把三山岛区变成了本市的一个经济特区,同时由于莱州湾是我国的一个重要的产渔区,它独特的

地理位置,使莱州湾的海产品不但丰富,鱼类经济价值较高,而且由于它的滩涂较好,使这几年的海产养殖业异常发达。近年来,随着莱州港的建成,更进一步加速了三山岛地区的开放。三山岛金矿毗邻莱州市三山岛渔港,其坑内水排放口则直接在莱州港万吨级码头附近的海水浴场,因此,其工业排水口的有害杂质含量时刻被人们关注,同时也是莱州市环保局的监测重点。杜绝工业排放口中的氰化物是三山岛金矿每个职工梦寐以求的愿望。

三山岛金矿是一个采选冶联合企业,由于其浮选金精矿经简单脱水后直接进入氰化作业,形成了进入氰化作业的水量大于排出氰化作业的水量,每天必须外排一些含氰污水。三山岛金矿现生产工艺示意图见图1.4。

在对于外排的含氰污水处理过程中,由于技术上及操作上的多种因素的影响,而使排出选矿厂的被处理过的含氰污水经常超标,造成了对海水的人为污染。影响了当地海域的生态环境,也为矿山可持续发展设置了障碍。

如果通过技术研究,使进入氰化作业的水量与排出氰化作业的水量达到平衡,再用化学方法除去在氰化作业过程中循环水中的影响浸出及置换作业的有害杂质,使氰化所产生的贫液无限的在氰化作业循环,这样可以杜绝含氰污水排出选矿车间,从而使三山岛金矿实现黄金生产过程中的无氰排放,这样既降低了矿山的生产成本,简化了含氰污水处理工艺,又不污染矿山的周围环境。本课题就是通过大量的实验,在增加部分基础设施的基础上,实现三山岛金矿黄金生产过程的含氰污水零排放。

1.4 本课题的主要内容及关键内容

1.4.1 本课题的主要内容

为了解决进入氰化作业的水量平衡问题,在考虑到氰化作业冲洗地面水、使用液体氰化钠诸多问题的同时,必须使进入氰化作业的水量少于氰化作业的排出水量。本课题所研究的内容则是在三山岛金矿原流程的基础上,在合适的位置增加金精矿压滤系统,将金精矿中多余的水分压滤出来,并增加高含氰污水除去杂质工艺,经处理后的含氰污水返回

浸出工艺流程再重复使用^[18]。其设想工艺流程图见图 1.5。

其研究的主要内容共包括：

1、金精矿压滤及金精矿造浆工艺的设置

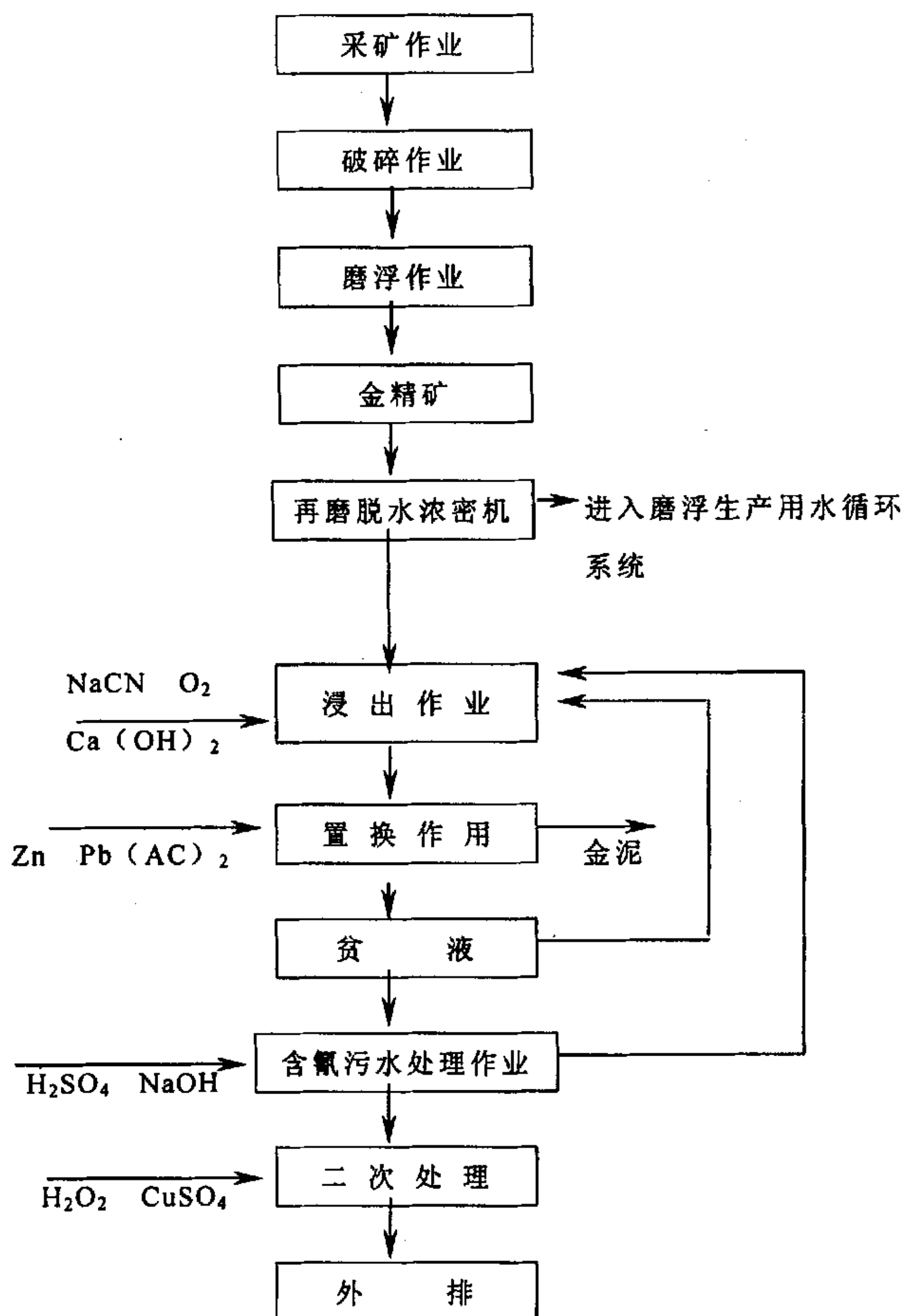


图 1.4 三山岛金矿选矿及水处理作业工艺示意图

Fig.1.4 The concentrating and water processing technical sign figure of the San Shan Dao Gold Mine.

在我国，由于高效压滤机的排矿方式为间断排矿方式，而磨矿、分级及氰化工艺要求为连续均匀给矿，要通过研究，合理的解决工艺流程的配合问题。

2、在浸出过程中，由于氰化物在溶解金的同时，还会溶解其它的金属，因而在含氰溶液中含有多种氰化络合物及硫氰化物。经过置换作业后，含氰贫液中的有害杂质很复杂。如果重复循环使用，必然造成有害离子的富集，经过富集后的有害离子势必影响金的浸出及置换，因此在含氰贫液进入循环系统前必须进行去除杂质，要通过研究，寻找适合于三山岛金矿的去除杂质的方法及工艺。

1.4.2 本课题的关键内容

三山岛金矿的选氰工艺流程是由北京有色冶金设计研究总院设计的，已经投入生产十余年，要增加新的工艺设备，既要考虑原生产场地，又要考虑生产不能停顿，还要保证其选择的生产工艺在技术上先进、经济上可行。

本课题的关键内容包括：

1、压滤脱水及造浆系统的位置选择

要通过考查，按照工艺流程的需要，把压滤造浆系统选择在磨矿工艺系统还是在磨矿工艺系统之后，这就要充分考虑到置换作业作业量及浸出作业的金浸出率^[19]。

2、从理论上讲要去除含氰污水中的有害杂质，有许多方法，但有些方法仅能从理论上研究，由于经济上的原因不能用于工业生产。本课题研究的关键内容则是通过实验研究，在保证去除杂质的贫液返回后不影响浸出指标的情况下，其方法在经济上合理、技术上可行^[20]。设想的去除含氰废水中杂质的工艺流程图见图 1.6。

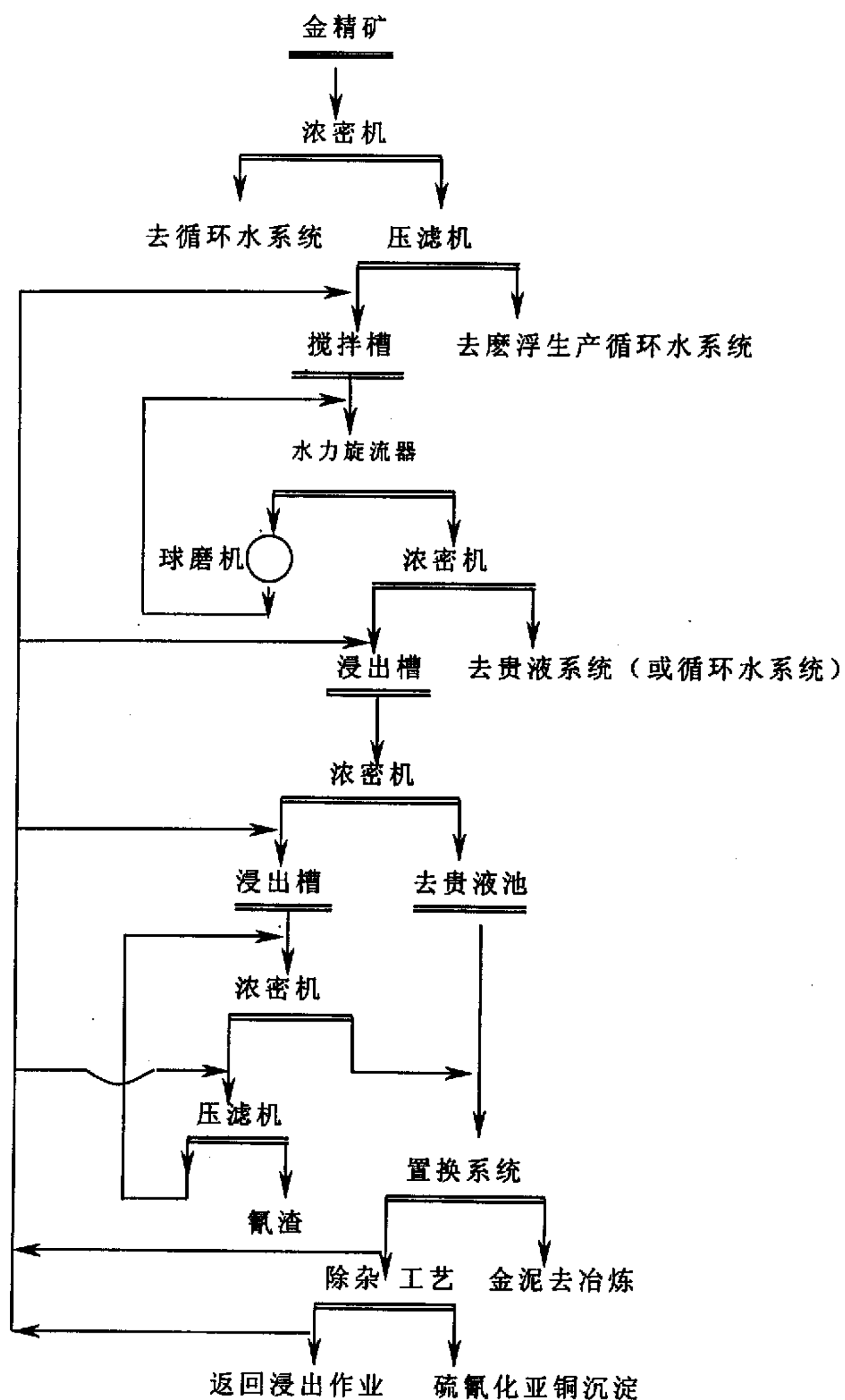


图 1.5 三山岛金矿含氰污水处理设想工艺流程图

Fig.1.5 The ideational sewage containing cyanide processing technical circuit figure of the San Shan Dao Gold Mine.

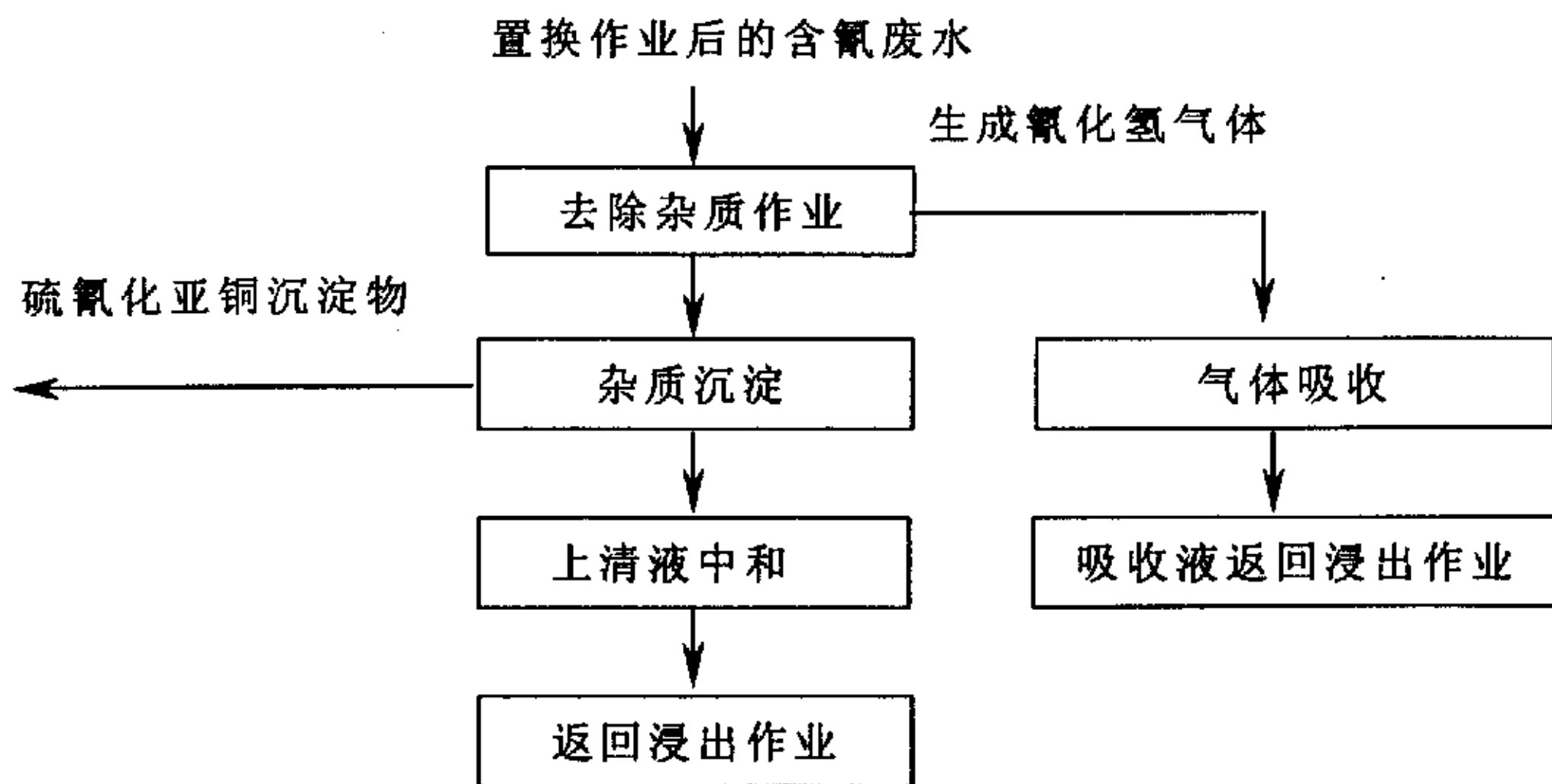


图 1.6 设想的去除含氰废水中杂质工艺流程图

Fig.1.6 The ideational technical circuit figure which removed the impurities in the sewage containing cyanide.

第二章 含氰污水杂质去除方法研究

自十九世纪中叶,由俄国化学家提出在碱性氰化钠溶液中,金、银、铜能发生溶解,同时断定空气和升温会加速其溶解过程。自那时起,世界各地纷纷建起了许多氰化法提金厂。目前全世界约有 81% 的黄金是用氰化法生产的,其中炭浆及炭浸法提金约占世界金产量的 44%,固液分离后锌置换的方法约占 30%,堆浸法约占 7%^[21]。氰化法是从矿石、精矿或尾矿中提取金的经济而简易的方法,具有金回收率高,对矿石适应性强等一系列优点,但氰化法产生的污水含有大量氰化物,如不经处理外排会给人、畜、鱼类及周边环境带来严重危害^[22]。外排含氰污水处理的方法有酸化法、碱氯化法、SO₂ 氧化法、过氧化氢法、硫酸亚铁吸附法、微生物降解法、自然净化法等,均为典型的末端环境治理模式,要投入大量的污水处理成本,且污水处理效果得不到保证,污染环境事故时有发生。二十一世纪是人类与环境污染决战的世纪,为适应我国开展的清洁化生产的需要,从污染源头上实行“源削减”,尽量将污染物消除在生产过程中。在我国重要黄金生产基地——山东半岛,环保部门要求各黄金生产矿山普遍实行含氰污水的“零排放”,因而单纯依靠生产流程末端治理污染物的落后生产工艺,已成为制约采用氰化法生产的黄金矿山发展的瓶颈,要实行含氰污水“零排放”必须满足两个条件:一是含氰污水循环后工艺水量平衡,不产生多余的含氰污水,二是含氰污水循环后液体中各种杂质浓度的积累不至于影响金的浸出及置换或炭吸附效果^[6]。对于第一个条件只要增加设备设施、加强工艺管理可以实现,而第二个条件即循环贫液中杂质的积累、危害及有效处理方法却成为各研究单位及各矿山目前研究的难点和重点。

山东半岛是黄金生产基地,各矿山普遍采用的氰化法生产工艺为金精矿氰化、浸出、锌粉置换工艺,产生的氰化污水中主要含有铜、锌、铅、铁、亚铁等金属与氰的络合物和硫氰化物等。斯泰姆勃雷斯等人 1976 年研究过铜离子对氰化物消耗量和金提取率的影响,他发现当铜离子从 0 增加到 454mg/l 时,金浸出率降低 1%,而氰化物和氧化钙的消耗量却

分别增加 85%和 100%^[23]。当铜氰络合物浓度达到 850mg/l 时有可能使锌粉置换工艺锌置换停止。在炭浆工艺中如果铜离子的浓度大, 会在活性炭或树脂上产生大量吸附, 从而使活性炭吸附金的能力降低。溶液中锌氰络离子的大量存在使得用硝酸银滴定法测量溶液中游离氰化物时, 滴定结果偏大从而影响浸出效果。溶液中铁氰化物的存在会消耗溶液中溶解氧, 从而降低金溶解率^[24]。可见, 氰化含氰污水全部循环后, 各种杂质离子的积累会给提金工艺带来危害。氰化浸出液在提金后循环使用, 导致杂质积累从而使氰化液浸金能力 (即活性) 降低的现象称之为氰化液的疲劳, 产生活性降低的原因是这些离子在金、银表面生成不同类型的膜, 阻碍了 CN^- 、 O_2 的扩散。氰化液中的铜、锌、铁的氰化络阴离子在金银表面生成膜的特性及机理大致相同, 这些络合阴离子被金银表面吸附并转变成各自的氰化物膜, 所生成的膜其孔隙度差别很大, 最致密的膜为 CuCN , CN^- 和 O_2 不易通过此膜, 而 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 膜是松散易透过的, $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 膜介于这两者之间, 因此阻碍氰化浸出金的作用按 Fe、Zn、Cu 的顺序增强^{[25][26]}。

各种杂质离子在氰化循环液中的积累规律是不相同的, 例如, SCN^- 在浸出和置换过程中不会发生反应, 故不能损失, 而 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$ 将在置换过程中还原为金属或形成沉积物而留在金泥中, 使溶液中 Cu、Fe、Pb 离子的增加速度变慢, 同时将 Zn 氧化为二价离子并形成 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, 因此 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 的浓度将不断增加^{[26][27]}。

2.1 循环贫液中杂质的去除方法

对于循环贫液中去除杂质的方法, 目前得以在工业上应用的有萃取法、吸附—回收法、电渗析法、电积法等。

2.1.1 萃取法

该方法是由莱州市冶炼厂与清华大学核能技术设计研究院联合开发并成功应用于莱州市黄金冶炼厂较为成功的方法。该法以三辛胺 (N_{235}) 为萃取剂, 高碳醇为添加剂, 磺化煤油为稀释剂构成萃取体系, 对氰化浸金贫液进行萃取。萃取后的余液又返回氰化系统, 实现了水及游离氰的重复使用, 负载有机相与碱接触反萃到一个新的水相。萃取率、反萃

率均可达到 99%。通过萃取、反萃取两个步骤可将铜、锌等氰络合物富集到约 40g/l, 此物料经酸化法处理后又使重金属和氰化物得以回收, 但此工艺一次性投资较大 (300—400 万元), 处理每方循环贫液的成本为 30—40 元/m³, 因而使该法的推广应用受到限制。

2.1.2 吸附—回收法

该方法为离子交换化学吸附, 近年来国外开发了用吸附树脂、活性炭作吸附剂从含氰矿浆或废水中回收铜和氰化物的技术, 已完成半工业试验。澳大利亚的一个炭浸厂对铜、氰化钠浓度分别为 85.158mg/l 的氰尾, 采用法国地质研究所的 V₉₁₂ 吸附树脂进行吸附——回收法半工业试验^[28]。在 10m³/d 的处理能力下, 处理后矿浆液相中游离氰化物浓度小于 0.5mg/l^[29]。饱和树脂经两级洗脱再返回使用, 用金属洗脱剂洗脱重金属, 用硫酸洗脱氰化物, 用类似于酸化回收的方法回收酸性洗脱液中的氰化物, 试验表明当铜浓度增加时, 处理成本较高, 以半工业试验结果推算, 建一套年处理能力 100 万吨的装置, 在铜、氰化钠浓度分别为 100、300mg/l 的条件下, 设备费为 250 万元, 每年回收铜 122 吨, 氰化物 377 吨, 年洗脱树脂 1700 吨, 洗脱每吨树脂的药剂消耗量为: H₂SO₄ 0.5 吨, NaOH 0.453 吨, Na₂S 0.048 吨, 水 17.5m³, 电力 12.3kwh。活性炭具有吸附废水中重金属和氰化物的特性, 早在 10 年前, 国外就有金矿用活性炭来处理贫液中铜等杂质使贫液全循环, 但没能解决洗脱再生问题。近年来, 澳大利亚一个炭浆厂完成了用活性炭从浸出矿浆中回收铜和氰化物的半工业试验, 并采用类似于载金炭解吸金的加温解吸法, 解吸液在酸性条件下沉淀氰化铜, 再把氰化铜用硫酸氧化为硫酸铜出售。酸性水中的 HCN 用碱性解吸液吸收再用于解吸工艺中^[16]。我国撰山子金矿从 1994 年开始对氰化厂外排废水中金采用活性炭吸附法进行回收并净化废水中杂质, 提高了回水质量, 吸附前污水中 Au 0.093g/m³、Cu 22mg/l、Pb 0.15mg/l、Zn 92.00mg/l、CN⁻ 4.068mg/l, 吸附率分别达到 Au 81.72%、Cu 97.73%、Pb 66.67%、Zn 98.26%、CN⁻ 59.66%, 吸附装置每日处理 120—150m³ 生产污水, 使用价格便宜的炭 2.0—3.5 吨, 投资不足 2 万元, 每年对炭解析——电解——冶炼一次。但目前应用和试验炭吸附法处理的废水含杂质浓度均比较低, 对于含杂质离子几

千毫克/升的含氰污水吸附效果还未见报道^[29]。

2.1.3 电渗析法

处理含氰污水仅见报道于国外的文献。前苏联于 20 世纪 70 年代开始研究电渗析法处理含氰废水技术。电渗析法是通过离子在电场作用下的取向运动，阴阳离子交换膜的交替排布，隔板的合理装配使流经淡化隔室（稀释）的溶液中离子在电场作用下通过膜进入相邻的隔室（浓室）。浓淡室中的溶液又分别通过各自的流水道流出渗析器，进而得到两种不同浓度的溶液。国内某研究所的研究结果是：废水 NaCN 浓度 540mg/l 时，稀相氰化钠浓度小于 50mg/l，浓相中氰化物浓度比原废水氰化物浓度高 2.9 倍。各种重金属也进入浓相，电力消耗约 3kwh/m³，稀相和浓相分别占被处理废水的 70%和 30%，浓相用酸化回收法处理，稀相可循环使用于氰化。电渗析——酸化回收法工艺为回收废水中较低浓度氰化物、重金属创造了条件，这是其优点，但该法存在着诸如工艺复杂、流程长、投资大、处理成本高、设备维修困难等缺点，同时利用该法处理含杂高的氰化废水的处理效果也未见报道^[30]。薛文来等曾对含 Cu 2034mg/l、Zn 124mg/l、Fe 121mg/l、Pb 18mg/l、CN⁻ 966mg/l 的高含铜等杂质的氰化循环贫液进行了电积法除杂试验，杂质去除率分别为：Cu 68.67%、Zn 68.55%、Fe 88.43%、Pb 99%、CN⁻ 80.5%，杂质离子去除率较高，但是电解时氰根破坏严重，不利于循环作业，而且极板腐蚀快，投资和运行成本相对较高。

结合三山岛金矿的生产工艺及原有的含氰污水处理设施，本着利用原有设施，最优化的处理含氰污水中的有害杂质，使被净化后含氰污水全部返回到氰化提金工艺中去，既不影响氰化法提金的生产技术指标，又实现了含氰污水的零排放。本文有针对性的就循环氰化贫液对氰化浸出的影响及循环氰化贫液中杂质的去除方法进行了研究探讨，研究结果表明循环贫液对氰化浸出指标有影响，循环贫液中杂质可用酸化沉淀法有效地去除。

2.2 试验研究及结果讨论

2.2.1 试验用设备、药品及分析方法

2.2.1.1 试验用设备

XJT型浸出搅拌机,3L搅拌槽(长春探矿机械厂产),叶轮直径47mm,转速1140转/分;1000ml烧杯;30ml滴定管及滴定支架; Φ 300mm双盘过滤机。

2.2.1.2 试验用药品

(1) 固体氰化钠(美国杜邦公司产品,纯度98.5%);(2) 氧化钙(化学纯);(3) 硫酸(分析纯);(4) 普通活性炭(椰壳炭),01N硝酸银滴定液,01N草酸滴定液,碘化钾及酚酞试剂。

2.2.1.3 分析方法

金的分析方法采用活性炭吸附碘量法^[31]。污水中总氰测定采用溴化氰——碘量法;硫氰酸根测定采用硫氰酸铁滴定法^[32];铜、铅、锌离子分析采用JP-2型示波极谱仪^[31](成都仪器厂产)。

2.2.2 循环贫液对氰化浸出指标影响程度研究

试验用贫液取自生产现场,经分析其成分见表2.1。

表 2.1 贫液中各种离子化验结果

Table. 2.1. The analysis results of all ion in the barren solution.

全氰(mg/l)	SCN ⁻ (mg/l)	铜(mg/l)	铅(mg/l)	锌(mg/l)	PH
8800	4500	1200	18	196	10—11

为了考察有害离子的富集程度对氰化指标的影响,在试验室条件下,用现场贫液进行了闭路试验,对照现场的生产情况,共做了5个循环。试验矿样试验前均凉干,每个试验矿样1公斤,浸出矿浆浓度40%,浸出时间48小时,固体NaCN试验用量5kg/t,CaO控制为2—3/万。第一次氰化浸出试验结束后进行固液分离,液体经锌粉置换后得贫液,取

样后留做第二浸出循环使用，依次类推，试验原则流程图见图 2.1。闭路试验结果及液体成份分析分别见表 2.2、表 2.3。

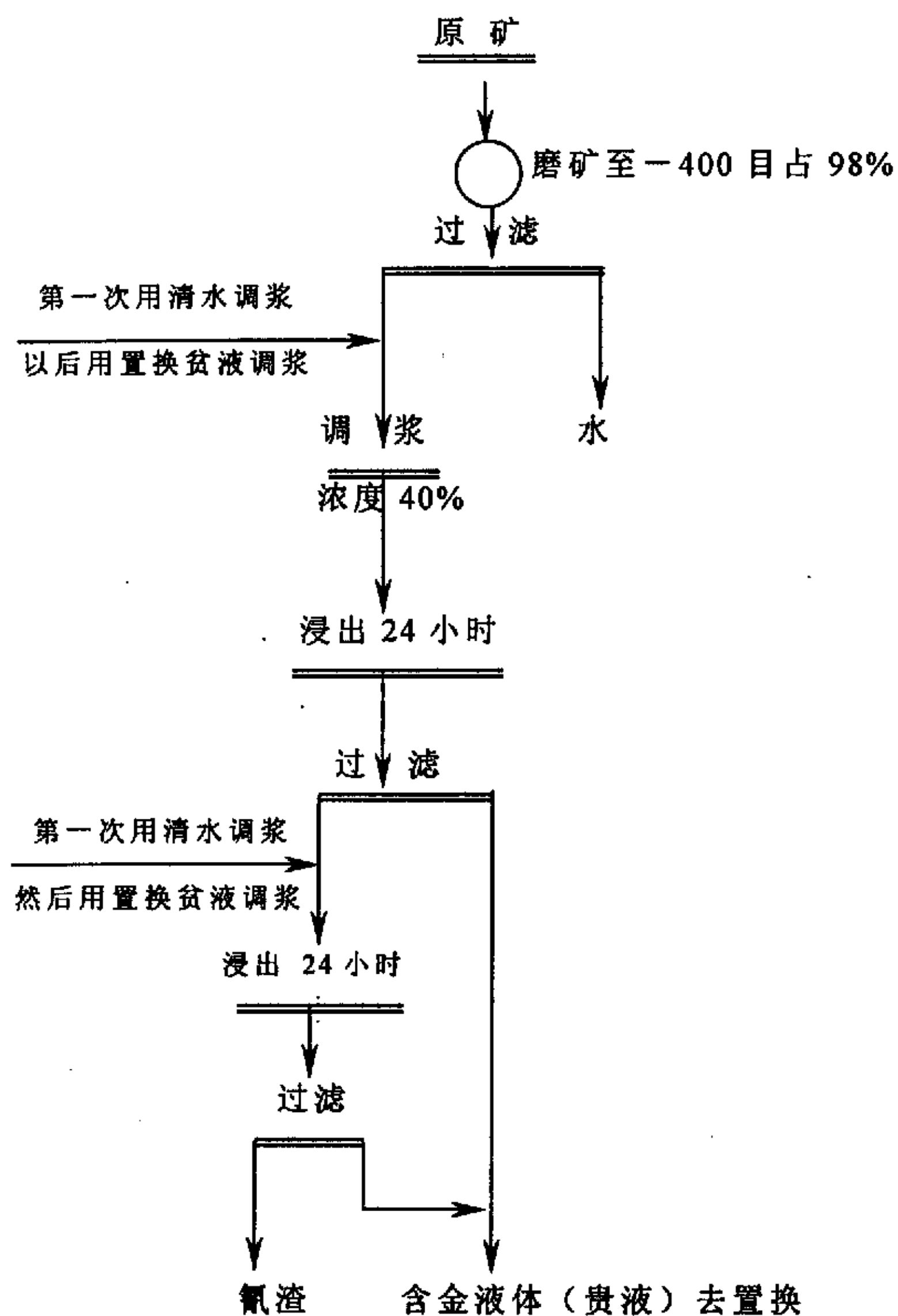


图 2.1 氰化浸出试验流程

Fig. 2.1. The testing circuit of the cyanide leaching.

表 2.2 氰化浸出闭路试验结果

Table. 2.2. The closed testing results of the cyanide leaching.

编号	氰原 (g/t)	氰渣 (g/t)	金浸出率 (%)	NaCN 用 量 (kg)	CaO 浓度 (1/万)
试验 1	55.89	1.42	97.46	5	2—3
试验 2	55.89	1.44	97.42	5	2—3
试验 3	55.89	1.50	97.32	5	2—3
试验 4	55.89	1.63	97.08	5	2—3
试验 5	55.89	1.80	96.78	5	2—3

表 2.3 氰化浸出闭路试验液体分析结果

Table. 2.3. The analysis results of the liquid which
closed testing in cyanide leaching.

编号	全氰 (mg/l)	SCN ⁻ (mg/l)	Cu (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
试验 1	9280	5350	1250	17	216
试验 2	9600	5650	1539	18	220
试验 3	9720	5780	1630	16	228
试验 4	10200	6020	1850	16	226
试验 5	11400	6300	2860	19	224

由表 2.2 看出, 随着贵液循环次数的增多, 金氰化浸出率呈下降趋势。而由表 2.3 可见, 随着贫液循环次数的增多, 贫液中铜离子的浓度呈大幅度上升趋势, 因此, 贫液中 Cu 离子是影响金浸出率的主要有害离子。其影响金浸出率的原因是由于铜的氰化络阴离子被金银表面吸附并转变成 CuCN 膜, 阻碍了 CN⁻ 及 O₂ 的扩散, 从而影响金银的溶解^[25]。

2.2.3 循环贫液中杂质离子的去除研究

2.2.3.1 活性炭吸附去杂质试验

根据活性炭能够吸附重金属的特性, 采用了某活性炭厂生产的椰壳碳进行了吸附试验。氰化贫液以 3L/h 的速度流经装有 2kg 活性炭的吸附

柱, 流出液稳定流出 3h 后, 取样分析杂质的含量。炭吸附试验结果见表 2.4。

表 2.4 活性炭吸附试验结果

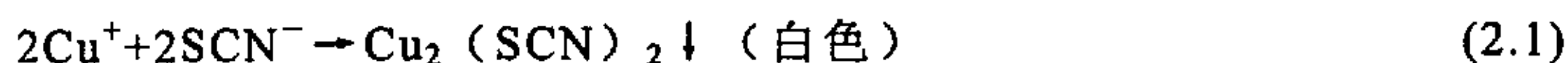
Table. 2.4. The testing results of the active carbon absorbed.

项目	铜 (mg/l)	锌 (mg/l)	铅 (mg/l)	全氰 (mg/l)
吸附前贫液	2376.6	219	17	11300
吸附后贫液	1300	133.59	5.37	6530
杂质去除率(%)	45.30	39.00	68.40	42.21

从表 2.4 分析结果表中强以看出: 尽管用活性炭法吸附氰化贫液中的杂质离子流程简单, 但其杂质离子去除率较低, 且由于活性炭的吸附率有极限性, 达到饱和后的活性炭的处理及活性恢复则需加大投资费用, 因而限制了在工业生产流程中应用。

2.2.3.2 酸化沉淀法除杂试验

该法是用硫酸酸化贫液至 $\text{PH}=1.5-2.0$, 除去重金属, 固体分离后, 液体用氧化钙中和至 $\text{PH}=10-12$, 再除去部分阴离子。在酸化阶段, 发生的主要化学反应如下:



大部分 HCN 仍在溶液中, 少量的 HCN 挥发成气体。因 HCN 是剧毒气体, 此步反应在封闭反应器内来完成。

因酸化后溶液 $\text{PH} < 2$, 因此须中和至 $\text{PH}=10-11$ 返回氰化, 中和时产生大量的白色沉淀, 发生的化学反应如下:



中和后, 使大量的氰化物重新转化成有利于氰化浸金的有效氰根, 同时去除了水溶液中大量的硫酸根离子。

酸化沉淀法去杂试验结果见表 2.5。

表 2.5 酸化沉淀法去杂试验结果

Table. 2.5. the testing results removed impurities with precipitating method.

项目	铜 (mg/l)	锌 (mg/l)	铅 (mg/l)	全氰 (mg/l)
沉淀前贫液	2376.6	219	17	11300
沉淀中和后贫液	70	80.60	3.2	6320
去除率 (%)	97.05	63.20	81.18	44.07

从表 2.4 及表 2.5 试验结果可以看出,利用炭吸附法和酸化沉淀两种方法均可除去氰化循环贫液中杂质,但效果各不相同。炭吸附法投资少,操作简便,氰根破坏程度较轻,但主要杂质离子铜、锌的去除率较低,且炭吸附法吸附饱和后,还必须脱去炭上的杂质进行活性炭再生,处理程序较为复杂。酸化法主要杂质铜的去除率较高而且氰根破坏得不严重,利于闭路循环作业,铅锌的去除率也较高,操作也不复杂,且三山岛金矿原来有酸化法污水处理系统,可以利用现有设备设施进行改造,无须追加投资。

2.3 氰化贫液去除杂质后澄清液返回浸出试验

为了验证氰化贫液经酸化除杂质后对氰化浸出金浸出率的影响,又进行了氰化贫液用硫酸处理去除杂质后,上清液用氧化钙中和至 $\text{PH} \approx 10-11$ 后,再澄清,在试验室用搅拌槽,按照类同于现场生产返回比例进行了金浸出对比试验。

2.3.1 试验用设备

XJT 型浸出搅拌机;3L 搅拌槽(长春探矿机械厂产);叶轮直径 47mm;烧杯; $\phi 300\text{mm}$ 双盘过滤机; 30ml 滴定管及滴定支架。

2.3.2 试验用药品

固体氰化钠(纯度 98.5%杜邦公司产);氧化钙;分析纯;0.1N 硝酸银及草酸滴定液/碘化钾及酚酞试验。

2.3.3 试验条件

试验用浸出原矿取自于三山岛金矿产浮选金精矿。为了验证去杂后含氰澄清液返回后对金浸出的影响,在相同条件下共进行了四次试验,同时为了便于对比,在相同条件下,也进行了现场生产条件下的同比性

试验。试验条件：磨矿细度 - 400 目占 98%，浸出浓度 40%，氰化钠浓度 15—18/万，氧化钙浓度 2—3/万，一次浸出、二次浸出时间各 24 小时。

2.3.4 试验流程

去杂质后含氰澄清液返回试验流程见图 2.2。

2.3.5 试验结果

试验结果分析方法：金采用碘量滴定法，结果见表 2.6。

表 2.6 氰化贫液去除杂质后返回浸出试验结果

Table.2.6 The testing results of the cyanide barren solution
after removed impurities was returned.

编号	氰原 (g/t)	氰渣 (g/t)	金浸出率 (%)	氰化钠耗 量 (kg/t)	氧化钙耗 量 (kg/t)
试验 1	62.56	1.34	97.86	4.72	2.5
试验 2	62.56	1.37	97.81	4.84	2.5
试验 3	62.56	1.28	97.95	4.63	2.5
试验 4	62.56	1.42	97.73	4.91	2.5
试验 5*	62.56	1.35	97.84	5.03	1.7

*试验 5 为现场同类条件下试验。

从表 2.6 的试验结果可以看出，经酸化处理后的含氰废液，用碱中和后返回浸出试验，对金的浸出率没有影响，且由于在返回液中含有部分游离 CN^- ，可降低氰化钠用量，由于用硫酸酸化法去除含氰贫液中的杂质，因此，要中和多余的硫酸根离子则使氧化钙（碱）用量增加。由此可以得出结论，用酸化法去除含氰贫液中的杂质后，其上清液经中和后再澄清返回至氰化浸出提金工艺，不会对金的浸出产生影响。可适用于三山岛金矿现在的生产工艺，满足生产技术的需要。

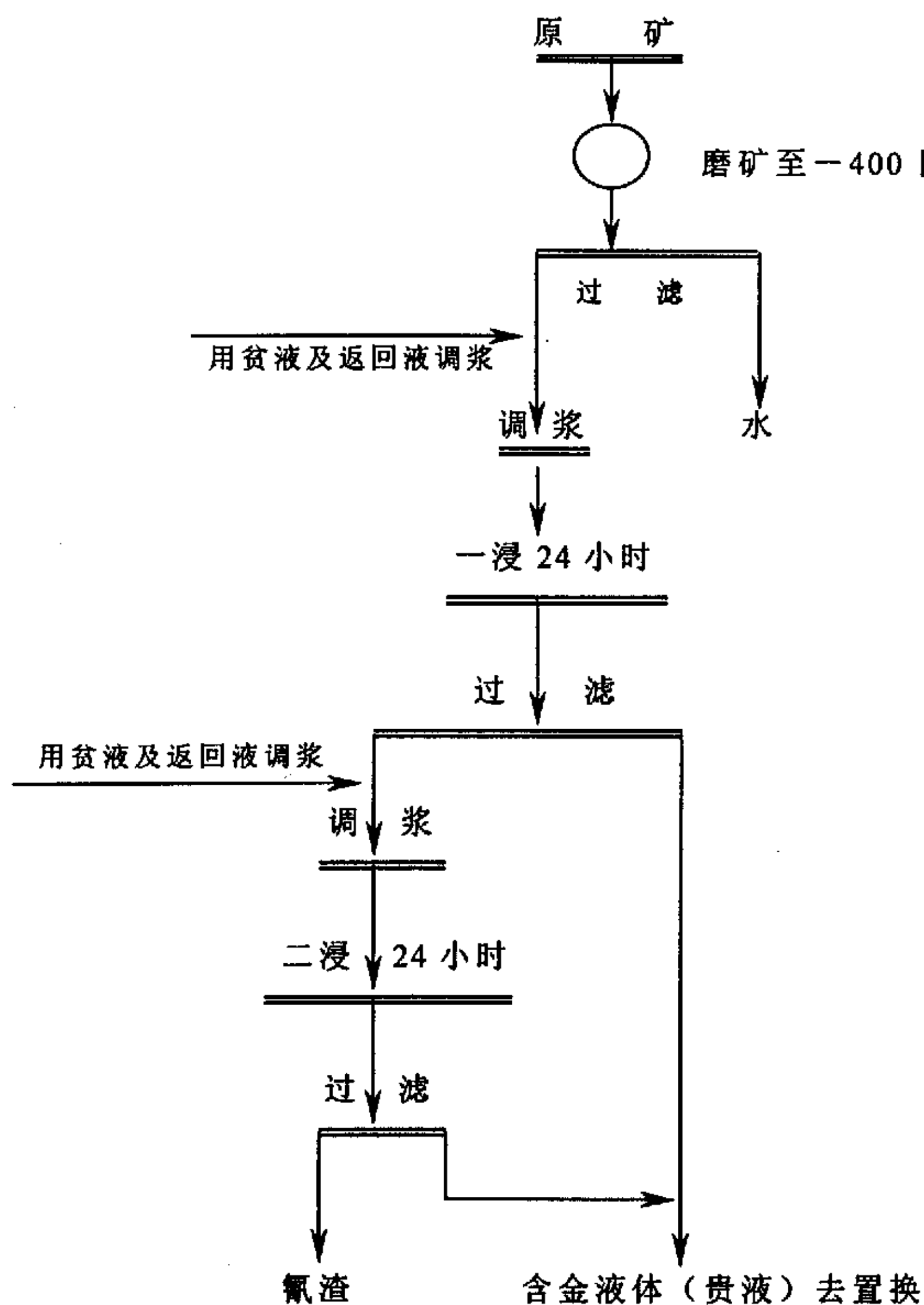


图 2.2 去杂后含氰澄清液返回试验流程图

Fig.2.2 The testing circuit figure of the clear liquid containing cyanide after removed impurities was returned.

2.4 试验结论

酸化沉淀法可以除去循环贫液中铜等杂质，大大减轻其对氰化浸出过程的影响，从而使高含氰含铜氰化贫液实现全循环，从而实现氰化污水的“零排放”，有显著的环境效益。

该法有以下优点：

(1)采用廉价的硫酸进行酸化，去除杂质的效果好。该法还具有流程

简单、药剂低廉、操作容易控制等优点。另外，工艺的运行费用低，经计算每处理 1m^3 贫液仅需运行成本约 10 元，非常适用于采用酸化法处理含氰污水的氰化厂进行技术改造。

(2) 该工艺混酸、除铜均在密闭反应器中以动态方式进行，在常温下沉淀出硫氰化亚铜，不存在大量氰氢酸气体泄露问题。

(3) 可回收大量的硫氰化亚铜沉淀，最大限度地回收可利用资源，据化验硫氰化亚铜沉淀物中含铜可达到 34.61%。

酸化沉淀法也存在以下缺点：

(1) 如固液分离不好，中和时，已生成的硫氰化亚铜沉淀有可能出现反溶现象，从而降低酸化除杂效果。其反应式如下：



(2) 中和后贫液中因可能会有大量的硫酸钙结垢物析出，从而会对输送管路造成结垢堵塞。

通过本次研究可以得出下列结论：

(1)、活性炭吸附法可以去除循环贫液中的杂质离子，但去除率较低，而且炭吸附饱和后还必须脱去活性碳上的杂质进行再生，处理程序复杂。

(2)、利用酸化沉淀法可有效除去循环贫液中的杂质，且非常适用于原有酸化法回收氰化钠的氰化厂。但该法由于沉淀后澄清液中有大量硫酸根的存在，为了消除澄清液中的所包含的硫酸根，在返回氰化提金工艺中与矿浆中的碱性物——钙发生反应，生成硫酸钙结垢，因此必须在含氰贫液去杂后，经沉淀后的澄清液在返回氰化浸出之前必须进行中和处理，以消除澄清液中的硫酸根。

(3)、利用酸化法去除含氰贫液中的杂质后的澄清液，经中和后返回氰化浸出过程中，经试验对金的浸出不产生影响，且降低了氰化钠用量，但氰化钙（碱）的用量有所增加。

经过对照各种净化含氰污水中杂质的方法，结合三山岛金矿的生产工艺，及原有的设施，本着利用原有设施，降低投资，优化生产工艺的特点，最终选择了用硫酸法处理含氰污水中杂质的净化办法。

第三章 生产工艺选择

经过实验研究，在确定了含氰污水杂质去除工艺后，关键的问题则是生产工艺的选择。在选择生产工艺时，要考虑以下因素：

- 1、在进行工艺流程改造和设备安装时，要不影响原工艺流程的正常生产；
- 2、要考虑到原来厂房的合理布局，使所增加的设备不影响整个厂房的布局
- 3、要保持生产工艺的流畅性，在增加新工艺新设备后其投入使用的工艺流程，金的回收率不能降低，即要保证原生产工艺流程的金的浸出及置换率；
- 4、要保持新的工艺流程的先进性^{[33][34][35][36][37][38]}。

3.1 浮选金精矿直接压滤后进入氰化作业流程工艺

设想的该工艺流程则是把磨浮工艺产出的金精矿直接用压滤机压滤，使金精矿中的含水量降至最低，经脱水后的金精矿用氰化置换贫液造浆后再进入氰化作业，其压滤后的水再返回磨浮作业再用，其工艺流程图见图 3.1^[39]。

该工艺的优点：

- 1、浮选金精矿直接进入压滤系统，可以省去一个脱药浓密机，用压滤代替浓密机来脱药脱水；
- 2、所采用的压滤机可单独设置厂房，且压滤后的滤饼可以设置中间储料仓，很容易实现氰化作业的连续生产；
- 3、在氰化再磨前设置压滤机，由于金精矿再磨后粒度的变化，致使滤饼的含水量发主变化，则很容易实现进入氰化作业的水量少于氰化作业排出的排水量，易于实现氰化作业的水量平衡；

该工艺的缺点：

- 1、由于浮选金精矿直接进入压滤系统，要在浮选机与压滤机之间设置一个缓冲池，以实现压滤机的大流量连续给矿。

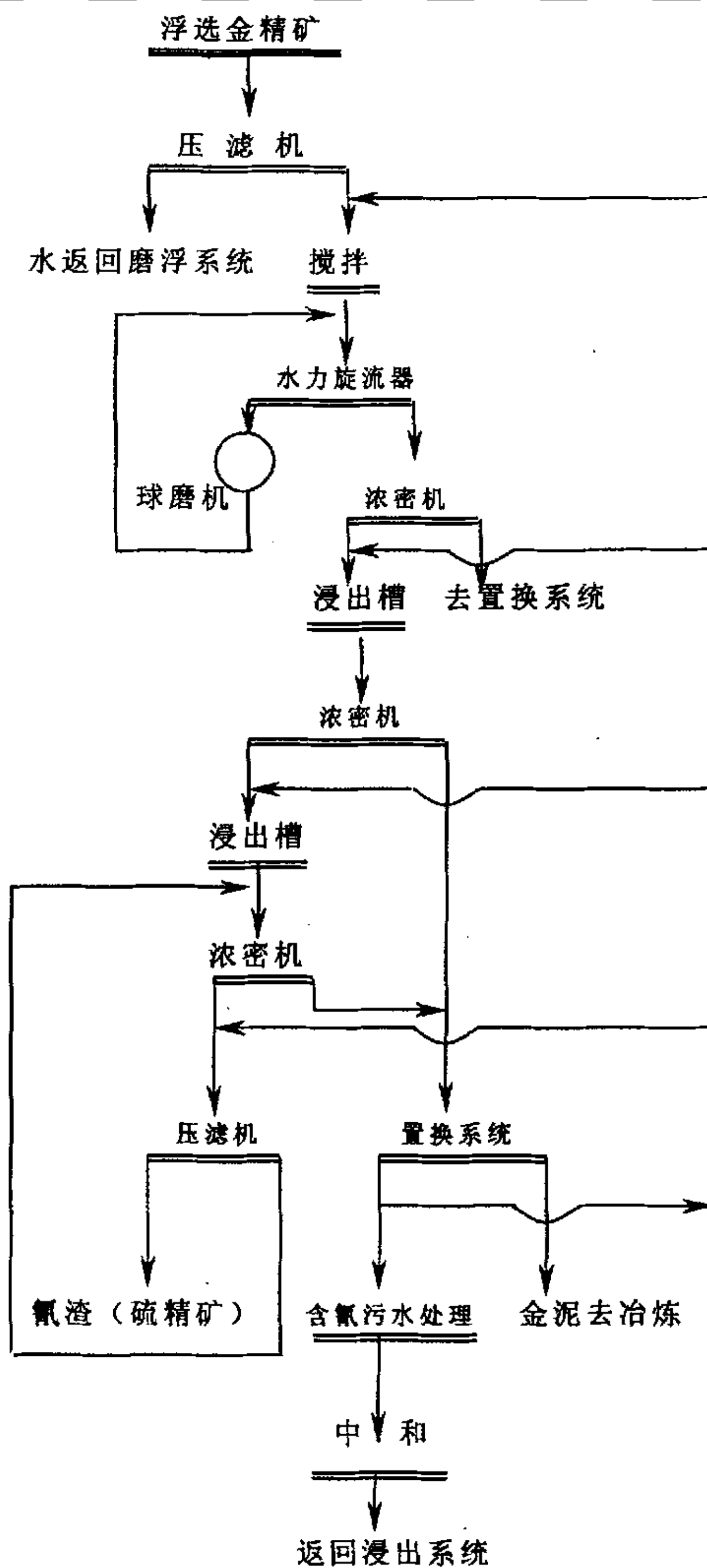


图 3.1 浮选金精矿压滤后进入氰化作业工艺流程

Fig.3. 1 The technical circuit figure of the flotation concentrate after pressure filter put into cyanide works.

2、由于是浮选金精矿直接给入压滤机，金精矿中所携带的泡沫会在压滤机滤布上形成“爆炸”作用，增强了滤布与金精矿的粘着力，加大了压滤机卸矿的难度，在卸矿时会增加操作工的作业强度。

3.2 浮选金精矿脱药后经压滤进入氰化作业

设想的该工艺流程是浮选金精矿进入脱药浓密机，经脱药后的金精矿实际上是经过了一次洗涤，减少了金精矿中油药的含量。经过脱药后的金精矿再给入压滤机，压滤机滤饼（金精矿）经造浆后进入氰化作业，滤液返回到磨浮作业。其设想的工艺流程见图 3.2。

该工艺的优点：

1、浮选金精矿经过一次浓密机脱药脱水后，提高了压滤机滤饼（金精矿）的去水率，净化了滤饼的成分，有利于压滤机的自动化卸矿，有助于实现压滤机等时等量的自动卸矿，为实现进入氰化作业矿量的均衡奠定了基础；

2、浓密机底流直接给入压滤机，可以借助浓密机底流的压力，实现压滤机大流量高压给矿，并且能减少压滤机给矿泵的安装功率；

3、采用该工艺流程，可以把金精矿压滤及造浆系统布置在氰化厂房内，实现氰化作业的合理布局，减少了基建费用；

4、由于金精矿压滤及氰渣压滤其产出矿量是相等的，可以在设备选型时选用与氰渣相同型号的压滤机，这样就可以实现压滤机液压系统的统一及互换，节省了压滤机液压系统的备件费用；

5、由于是在浓密机对浮选金精矿脱药脱水后再进行压滤脱水，可以实现氰化作业用含氰介质磨矿，有利于提高氰化作业浸出指标。

该工艺的缺点：

1、采用该工艺流程，如果考虑压滤造浆及磨矿系统的流程流畅，就必须把压滤系统放置在氰化厂房内，因而必须隔离好氰化系统的含氰水，以防进入压滤机滤液返回磨浮系统中，影响磨浮系统的浮选指标；

2、由于压滤造浆系统放置在氰化厂房内，不能设置中间储料仓，这就必须合理安排压滤机的循环工作时间，保证进入氰化作业的矿量等时等量，确保稳定氰作业指标；

3、一旦氰化作业的含氰水进入压滤滤液，就会影响磨浮作业指标，

造成浮选作业回收率下降。

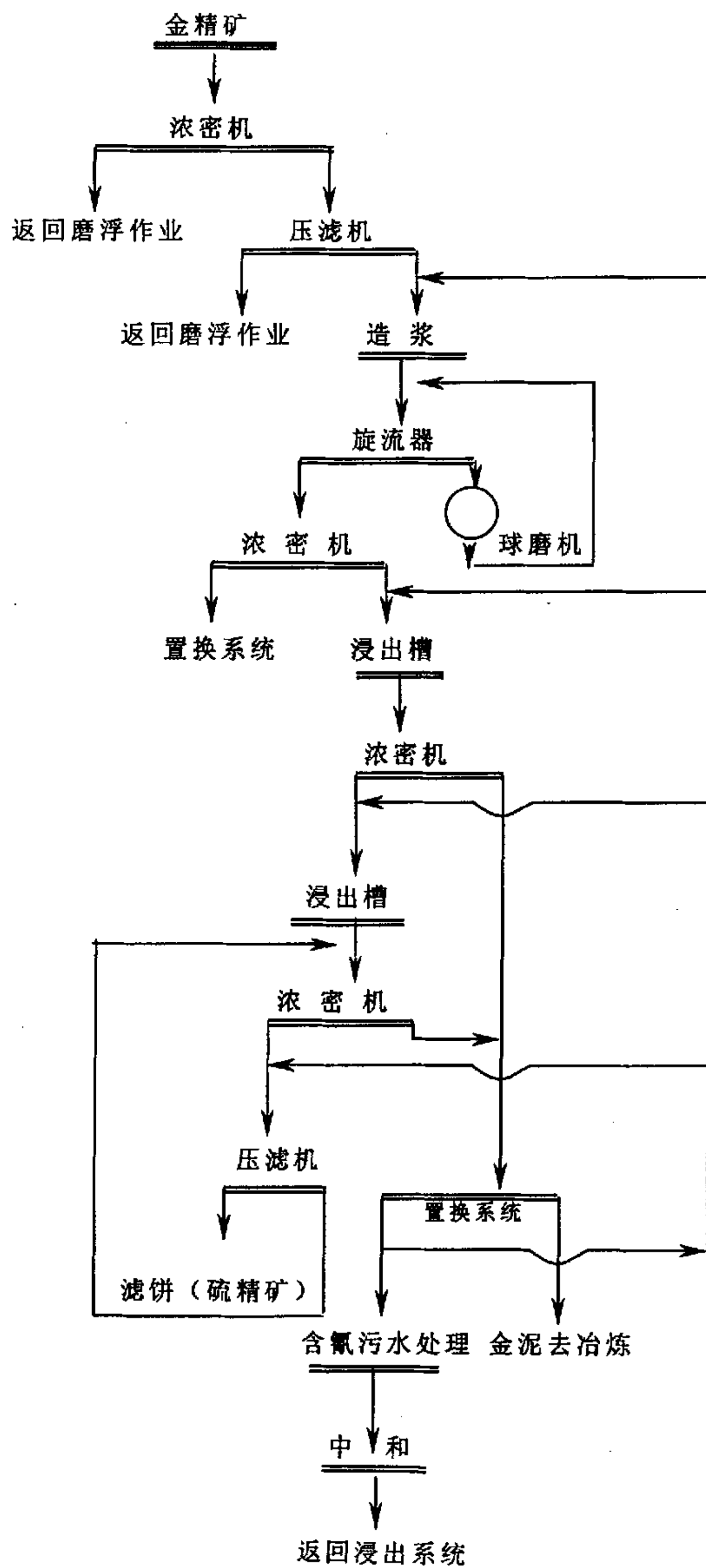


图 3.2 浮选金精矿脱药后经压滤进入氰化作业工艺流程图

Fig.3.2 The technical circuit figure of the flotation concentrate after removed medicament and filtered put into the cyanide works.

3.3 浮选金精矿再磨分级脱水后经压滤进入氰化工艺流程

此工艺流程就是浮选的金精矿经脱药脱水后，进入氰化流程中的再磨分级作业，磨矿合格后的金精矿经浓密机脱水后直接进入压滤机进行脱水，脱水后的金精矿经过造浆后进入氰化作业的浸出作业，滤液返回至磨浮系统循环再使用。其工艺流程图见 3.3。

该工艺的的优点：

1、采用该工艺流程，由于用压滤机压滤后的滤饼（金精矿）直接可以用氰化贫液造浆后进入浸出作业，因此可以用浸出槽的第一槽作为造浆浸出槽，省去了造浆搅拌槽，节约了工艺流程改造成本；

2、由于金精矿压滤系统是在磨矿分级经浓密机脱水以后，压滤机给矿可以借助浓密机底流的压力实现大流量、高压给矿，并可节约功耗；

3、采用该工艺流程，可以将压滤作业设备与氰化作业的浸出设备布置在一起，不需另建厂房，节省了基建费用。

该工艺的缺点：

1、采用该工艺流程后，由于是压滤后直接进行氰化作业的浸出工艺，这就要求压滤机必须均衡排矿，以保证浸出浓度的稳定；

2、由于压滤后的滤饼要用氰化贫液造浆，而滤液则要返回磨浮系统再用，则必须搞好滤液的隔离，以防止含氰水进入滤液返回到磨浮系统，影响浮选指标。

3.4 含氰废水去除杂质工艺流程

经过反复的试验比较，针对三山岛金矿的生产工艺流程，在含氰废水处理上选用硫酸法酸化处理。由于在氰化浸出及置换作业中影响其浸出及置换作业的杂质主要为铜离子。而在强酸性条件下，铜离子能和硫氰根生成硫氰化亚铜沉淀，从而把从氰化排出的含氰废水经过混酸系统加入硫酸，使含氰废水在强酸性条件下得到净化^[21]。在沉淀杂质的同时，含氰废水中的游离氰及简单氰化物生成氰化氢气体，生成的氰化氢气体经氢氧化钠水溶液吸收后生成氰化钠再返回浸出系统再用^{[20][40]}。含氰废

水处理工艺流程图见图 3.4。

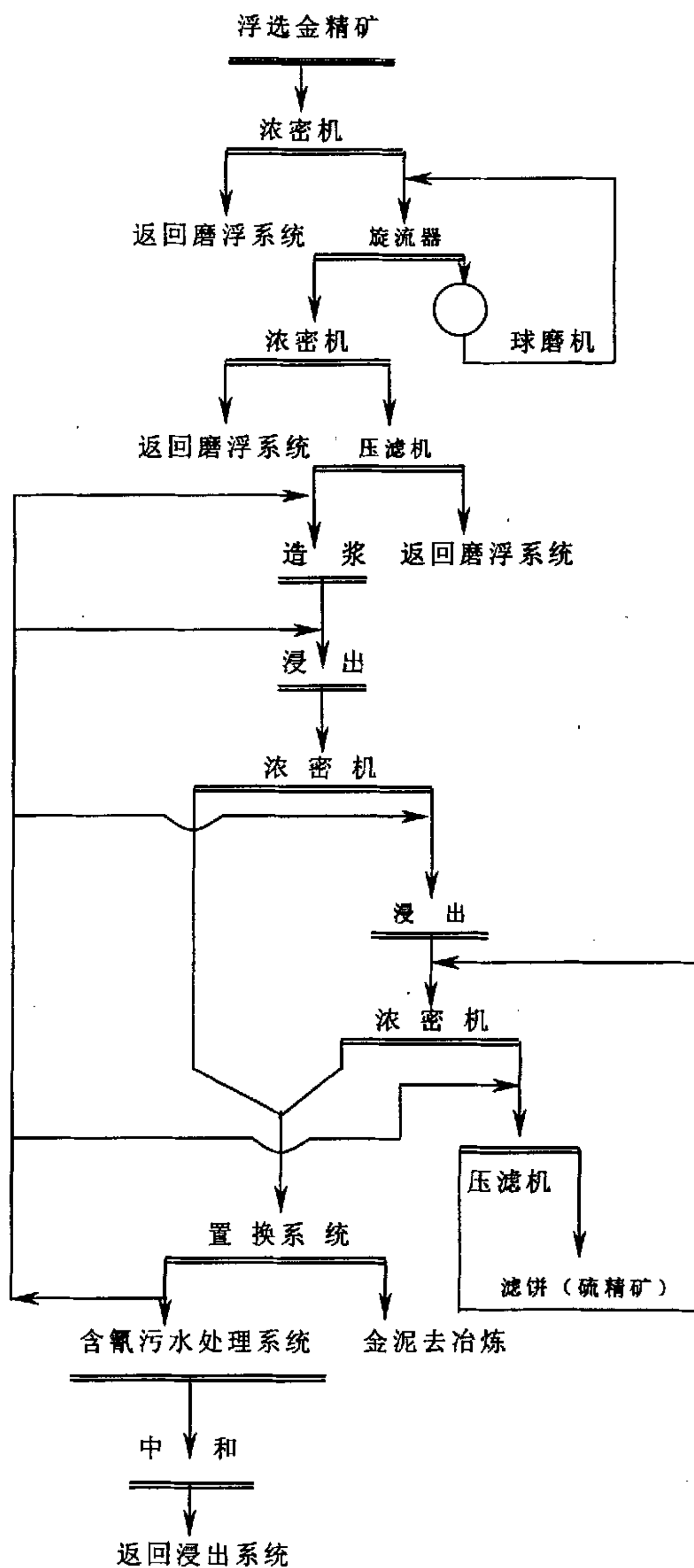


图 3.3 浮选金精矿再磨分级脱水后经压滤进入氰化工艺流程图

Fig.3.3 The technical circuit figure of the flotation concentrate after reground and classified and dewatered and filtered put into the cyanide works.

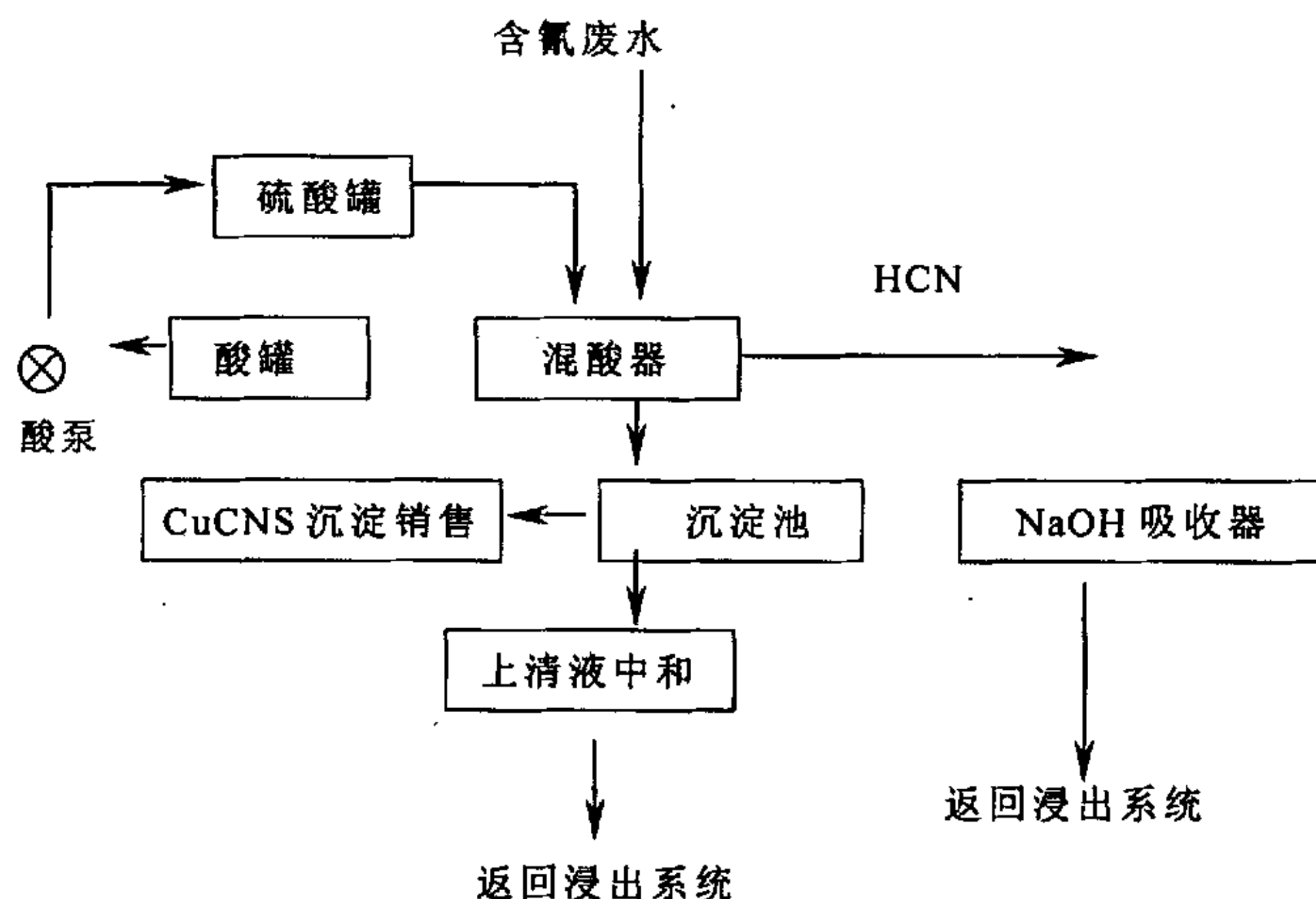


图 3.4 含氰废水处理工艺流程图

Fig.3.4 The technical circuit figure of the sewage containing cyanide processing.

第四章 生产工艺实施方案

针对三山岛金矿的选氰生产工艺流程，在多次论证的情况下，经过实地考察，决定采用浮选金精矿经过脱药脱水后，再用压滤机压滤金精矿，压滤机滤饼经造浆后再给入氰化作业的再磨分级系统，其滤液再返回磨浮生产系统。在含氰污水去杂处理系统则采用硫酸酸化法处理。所选用的压滤机其型号同于氰化生产系统已投入使用的同型号的压滤机，含氰污水处理去除杂质所用设备则选用了原来的含氰污水处理设备，只不过是将其工艺流程稍加改造。在生产实践中所选用的该工艺流程不仅在结构上紧凑，工艺流程中布局较为合理，而且投资少，见效快。在不妨碍原生产流程进行生产的情况下，即可进行施工建设，就可以进行生产流程改造，生产施工两不误，实现了最初进行流程改造的设想。新的生产流程所安装的设备都布置在氰化作业厂房内，无须新盖生产厂房，并且经过科学设计，很好的解决了金精矿压滤机滤液的隔离问题，防止了氰化物进入滤液而返回到磨浮生产系统。并且通过与压滤机生产厂家共同协商研究，实现了压滤机均衡卸矿的目的，解决了进入氰化磨矿分级作业的矿量均衡问题，新的生产工艺流程在理论设计上不会影响氰化作业指标。相反，由于在氰化作业中实现了用含氰介质磨矿，使氰化作业提前进入浸出过程，延长了金精矿的浸出时间，反而会提高氰化作业指标。总之，该生产工艺流程应用于三山岛金矿的生产过程，在技术上先进，经济上可行。是实现含氰污水零排放的最佳工艺流程。三山岛金矿所选择的含氰污水零排放生产工艺流程见图 4.1 [20][41][42]。

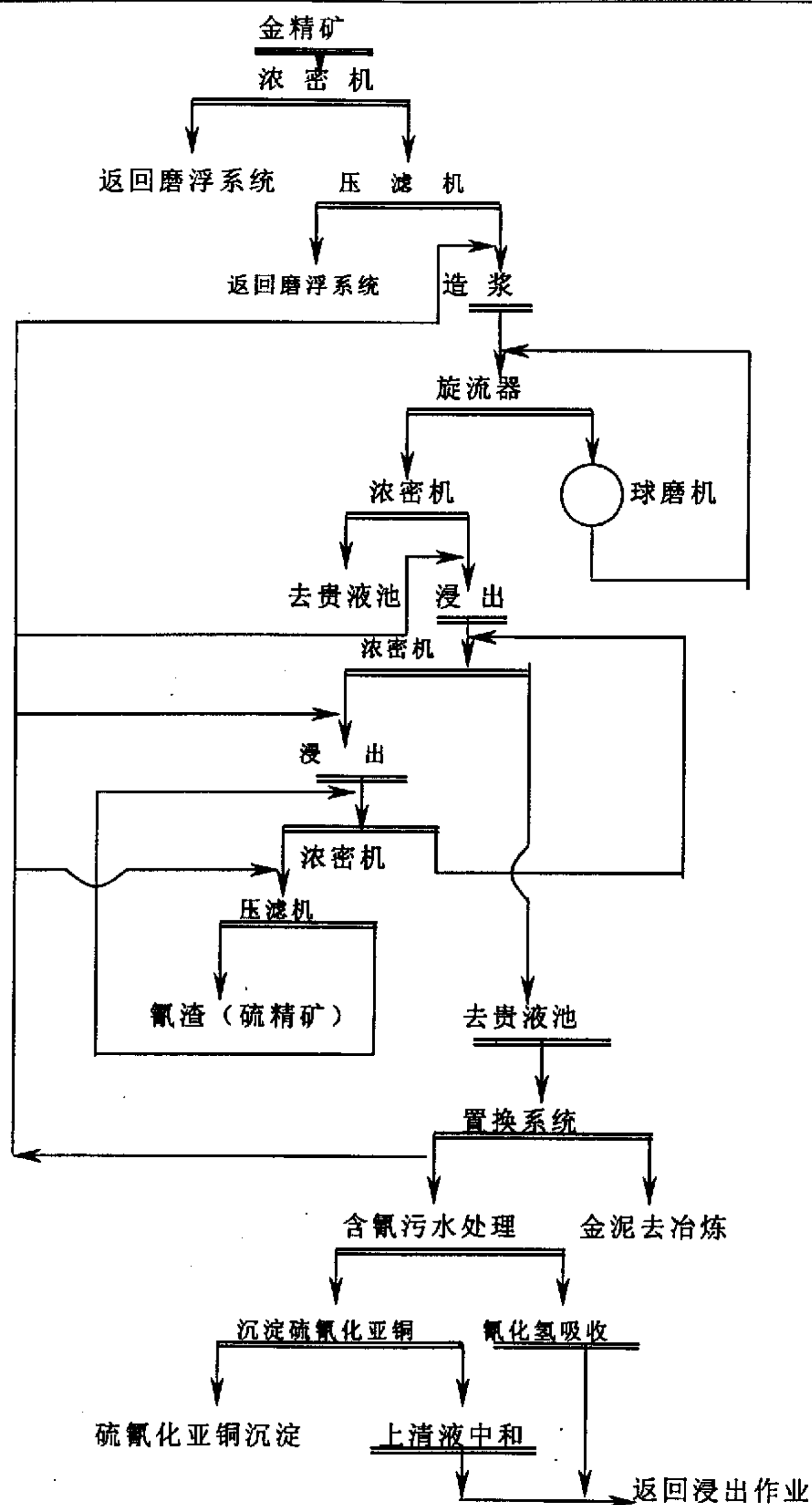


图 4.1 三山岛金矿含氰污水零排放工艺流程图

Fig.4.1 The technical circuit figure of the sewage containing cyanide zero-drainage of the San Shan Dao Gold Mine.

第五章 新工艺流程实施后的效果

5.1 新工艺流程实施后取得的效果

新的工艺流程被用于三山岛金矿生产中后，取得了良好的效果，通过生产实践达到了以下的目的：

1、取消了原来在生产工艺中的含氰污水处理系统。氰化作业的含氰污水在氰化工艺流程内全部循环后，尽管氰化系统内的铜离子浓度从最初 400mg/l 上升至 4500mg/l，但未对浸出置换作业指标造成影响，从而实现了最终意义上的黄金生产上的含氰污水零排放。

2、由于金精矿压滤系统是在金精矿脱药后压滤，压滤机的滤饼用置换后的贫液造浆进入氰化作业的磨矿分级系统，在置换贫液中含有大量的游离氰，就形成了用氰化物磨矿的效果，大大延长了金的浸出时间。由于是边磨矿边浸出，从而使氰化作业的金浸出率有所提高。

3、由于取消了含氰污水的酸化处理及双氧水氧化处理作业，新工艺流程的含氰污水去除杂质处理是间断性作业，只是在循环贫液中的杂质含量影响到浸出置换效果时，才进行间断处理，因此取消了含氰污水处理岗位。

4、实现了氰化作业中的含氰污水零排放，从而实现了三山岛金矿工业废水排放口中不含有氰化物，净化了周围海域的环境，取得了很大的社会效益，为三山岛金矿的可持续性发展奠定了基础。

自新的工艺流程投入使用以来，经过几个月的运行，设备运行正常，指标稳定，这表明针对三山岛金矿的生产工艺所设计的含氰污水零排放工艺流程是比较先进合理的，其适用性较好。新生产工艺流程投入使用前后氰化生产技术指标见表 5.1；氰化循环水中有害杂质含量变化见表 5.2。

表 5.1 零排放前后氰化主要技术经济指标

Table.5.1 The main cyanide works economical and technology targets around zero-drainage.

项目	零排放前(2001 年 1—9 月)	零排放后(2002 年 1—9 月)
氰原 (g/t)	61.51	60.75
氰渣 (g/t)	1.57	1.40
浸出率 (%)	97.45	97.69
排液 (g/m ³)	0.14	0.3
洗涤率 (%)	99.95	99.90
贵液 (g/m ³)	17.53	22.67
贫液 (g/m ³)	0.05	0.05
置换率 (%)	99.73	99.80
弃贫 (g/m ³)	0.04	无排放
NaCN (kg/t)	7.40	6.34
Zn 粉 (kg/t)	0.25	0.25
醋酸铅 (kg/t)	0.10	0.15
石灰 (kg/t)	1.75	2.23

表 5.2 零排放前后含氰水成份分析结果

Table.5.2. The analysis results of the Cyanide Water composition around ...zero-drainage.

月 份	零排放前 2001 年 1~9 月份(mg/l)				零排放 2002 年 1~9 月份(mg/l)		
	总 NaCN	SCN ⁻	Cu ²⁺	排放量	总 NaCN	SCN ⁻	Cu ²⁺
1	7500	3500	900	840	18220	9250	1810
2	8000	3700	1000	1123	21570	9600	1950
3	8200	3800	1100	1040	22000	11168	2050
4	8500	3900	1150	976	22600	12400	2620
5	8700	4200	1250	877	22800	12800	3350
6	8800	4500	1230	967	23100	15100	3500
7	9000	5500	1300	1023	24680	16400	4280

8	9500	6000	1400	988	26050	17150	4290
9	9900	6300	1450	267	27300	19750	4320

5.2 新工艺流程实施后的效益分析

新投入的含氰污水零排放工艺，由于实现了含氰污水零排放，为矿山节约了大量的成本，其效益计算如下：

矿山年工作日按 330 天计算；

每天处理精矿量按历年平均计算为 92.65t/d；

实际测量的氰渣滤饼水分 17%；

金精矿浓密机排矿浓度平均按 70%计；

浸出浓度按 40%计；

各种生产材料、备件及电费按历年平均计。

为了保持液量平衡，进入氰化系统的水与排出的水必须相等，才能保持氰化作业的液量平衡，为了保持平衡必须排出部分贫液至含氰水处理作业，计算如下：

浸出矿浆:2[#]浓密机排矿浓度由 70%调浆至 40%，每天需补加贫液
 $= (30\%:70\% - 40\%:40\%) \times 97.65 \approx 81.34\text{m}^3$

氰渣滤饼带走的水分 $= (17\%:83\%) \times 97.65 \approx 20\text{m}^3$

每天新产生贵液 $= (40\%:60\%) \times 97.65 \approx 146.48\text{m}^3$

每天外排贫液 $= 146.48 - 20 - 81.34 \approx 45.48\text{m}^3$

考虑到在浸出作业中使用液体氰化钠每天约 3.5m^3

氰化作业冲洗地面水每天按 3m^3 计

每天需外排贫液 $= 45.48 + 3.5 + 3 \approx 52\text{m}^3$

根据历年统计资料三山岛金矿每天贫液外排量为 54m^3

含氰污水处理作业单位成本见表 5.3。

含氰污水处理作业每班按 2 人计，加上替休人员共需 9 人，按三山岛金矿年平均工资每人每年 1 万元计，三山岛金矿含氰污水处理成本费用为：

$52 \times 330 \times 34.73 + 9 = 68.597$ 万元。

新投入的生产工艺流程设备投资费用见表 5.4。

表 5.3 三山岛金矿含氰污水处理成本一览表

Table.5.3 The processing cost table of the sewage containing cyanide of the San Shan Dao Gold Mine.

材 料 名 称	单 耗	单 位 成 本 元 /m ³
H ₂ SO ₄	11.15	4.46
NaOH	3.99	9.96
H ₂ O ₂	2.13	4.25
CuSO ₄	0.13	1.28
CaO	4.59	1.73
其它材料		1.97
备件费		0.68
电		10.4
合计		34.73

表 5.4 含氰污水零排放设备费用一览表

Table.5.4 The equipments price table of the sewage containing cyanide zero-drainage.

项 目 名 称	数 量	单 价 (万 元)
压滤系统	1	47
选浆系统	1	6
矿浆泵	2	2×2
滤饼输送系统	1	2
土建系统		4
合计		63

新投入的生产工艺流程含氰污水处理经运行后验证，氰化作业的循环含氰污水去除杂质每季度可运行一次，不用专门安排人员，由其它人兼管即可。含氰污水去除杂质成本见表 5.5。

表 5.5 含氰污水去除杂质成本一览表

Table.5.5 The removing impurities cost table of the sewage containing cyanide.

项 目 名 称	单 耗 (kg/m ³)	成 本 (元/m ³)
H ₂ SO ₄	11.15	4.46
NaOH	3.99	9.96
CaO	4.59	1.73
电	4.0	2.2
备件		0.5
合计		18.85

含氰污水去除杂质每季度按 20 天计，每天处理量均按 52m³ 计，则含氰污水去除杂质成本为：

$$20 \times 4 \times 52 \times 18.85 = 7.842 \text{ 万元.}$$

因此，三山岛金矿新投入的含氰污水零排放工艺流程，在考虑氰化作业循环含氰污水去除杂质成本后，每年净节约成本约为：68.597 - 7.842 = 60.755 万元，考虑到新工艺的投入的基础设施投资，用一年的时间即可收回投资。

新的生产工艺流程投入使用，节约黄金生产的生产成本是一个方面，关键是结束了三山岛金矿工业排放水中含有氰化物的历史。在全国黄金系统首次实现了黄金生产的含氰污水零排放工艺，减少了对周围环境的污染，密切了矿山与周围居民及渔业养殖单位的关系，为三山岛金矿的可持续发展、保护莱州市的蓝天碧海工程做出了贡献，受到了全国人大环保委员会、山东省环保局的好评，并被烟台市及莱州市环保局评为环保先进企业。这些是不能以经济价值来衡量的，为三山岛金矿赢得了极大的荣誉。

第六章 主要结论

通过技术研究和对三山岛金矿的氰化工艺流程重新设计，三山岛金矿最终实现了含氰污水零排放，在黄金生产史上取得了含氰污水处理上的新突破，改进后的工艺流程，经生产使用后，主要结论如下：

1、三山岛金矿率先在全国黄金生产矿山通过技术研究，独创出一套氰化作业含氰污水循环使用工艺，首次实现了在黄金生产中无含氰污水排放，并取得了良好的效果。新工艺自投入使用以来，实现了含氰污水全部循环，取得了成功的经验。经资料查询，该技术为国内首创。

2、新工艺在三山岛金矿投入使用后，其生产技术指标稳中有升，特别是氰化作业的浸出指标略有提高，经过几个月的使用，工艺流程运行平稳。

3、新工艺自投入使用以来，三山岛金矿实现了真正意义上的清洁化生产，保护了莱州市的生态环境。

总之，新工艺在三山岛金矿的实施，在我国黄金生产矿山实现了无含氰污水排放，保护了矿区的周围环境，为三山岛金矿创造了社会效益和经济效益。

参考文献

1. 江霄志,谢纪元.山东省掖县三山岛金矿初步设计[M],北京有色冶金设计研究总院, 10—11
2. 李兆麟.山东三山岛金矿形成物理化学条件研究[J],《铜金矿矿床矿物成因矿物学会议论文集》,陕西省地质矿产局第八地质队出版,1984
3. 李铁公.山东三山岛金矿金矿床中金的赋存状态[J],《首届全国金银选矿学术会议论文集》,中国金属学会选矿学术委员会编,1983
4. Wright Engineering Led.Co 山东省三山岛金矿设计书可行性[M],《三山岛金矿矿样回收金银的研究报告》.
5. 江霄志,谢纪元.山东省掖县三山岛金初步设计[M],北京有色冶金设计研究总院 (含氰污水处理部分), 259—260
6. 黄风战,王夕亭.三山岛金矿减少外排氰化物的生产实践及零排放研究[J],《黄金》,2000,(7):39—42
7. 中南矿业学院工艺系贵金属教研组,贵金属冶金[M],长春黄金研究所, 4
8. 徐天允,徐正春.金的氰化与冶炼[M],沈阳黄金学院, 74—75
9. 黄风战译.在金浸出中氰化物的化学特性[J],《国外金属矿选矿》,1992,(2): 21—29
10. 王岚,刘大为.黄金生产技术[M],中国金属学会, 420—432
11. 徐天允等主编.金的氰化与冶炼[M],沈阳黄金学院,1994, 38—39
12. S.T. Lizardo. N.D.mmingue.贵金属选冶工艺学[M],《89MTS 国际学术会议论文集》,国家黄金管理局长春设计院翻印,1991,128—207
13. 黄风战.含氰污水处理工艺[M],山东黄金工业局, 227—228
14. 高大明.氰化物及其治理技术[J].《黄金》,1998, (12): 53—54
15. 陈万有等.金氰化废水中金的回收及废水净化探讨[J],《黄金》,1996,(11): 5—7
16. 薛义平等.高氰高铜贫液两步除杂闭路全循环工艺的研究[J],《中国黄金学会黄金信息网黄金选冶新技术、新设备交流会论文集》,1999, (10):83—84
17. 高大明.氰化物及其治理技术[J],《黄金》,1998, (10): 54—55
18. 黄风战译.矿物离解度和浸出特性的关系[J],《国外金属矿选矿》,1997, (11): 31—37

19. 陈维健,傅远刚主编.矿山大型工业设备测试手册[M],徐州:中国矿业大学出版社,1998,807—941
20. 张健编.重金属冶炼设计手册[M],北京:冶金工业出版社,1995,448 —638
21. 《黄金生产工艺指南》编委会编著.黄金生产工艺指南[M],北京:地质出版社,2000年第一版,137—140
22. B.H.维亚泽里什科夫著.含金矿石和砂金矿处理手册[M],长春黄金研究所翻印,1984,473—578
23. J. O. 马斯登等.默里尔—克罗威法沉淀与炭吸附回收贵金属之比较[J],邓彤译《国外金属矿选矿》,1995, (9):41—42
24. D.T .Wells and A.J. Ellior.New Modifications at South Crotty Limited Improve Throughput and Recovery[J],《第十届国际选矿会议论文集》,国外金属矿选矿编辑部编印,1986
25. 黄风战译.铜金矿石的氰化[J],《国外金属矿选矿》,2000, (3):18—23
26. 郑文康译.铜铁杂质对金氰化浸出的影响[J],《国外黄金》,1990,(2):27
27. 吴敏.含铜废水的处理[J],第四届全国青年选矿学术会议论文集,1996, 626—629
28. 涂桃枝.氨浸—氰化法处理含铜金精矿的研究[J],《第三届全国金银选矿学术会》论文集,1989,192—195
29. 尚世荣.全泥氰化法污水处理[J],《首届全国金银选矿学术委员会论文集》,中国金属学会选矿学术委员会编,1983
30. 姜毓莘译.从氰化物矿浆中回收铜和络合氰化物工艺的研制和应用[J],《国外黄金参考》,1995, (2):25—28
31. 于修竹编.岩石矿物分析[M],冶金工业部山东地质勘查局,1992,521—530
32. 许鹏秋译.金浸出槽氰化物的检测[J],《国外黄金参考》,1995, (10):37
33. 《选矿设计手册》编写组编.选矿设计手册[M],北京:冶金工业出版社,1995,37,257—260,570
34. 张卯均编.选矿手册[M],第四卷,北京:冶金工业出版社,1991,100—112
35. 张卯均编.选矿手册[M],第八卷,第三分卷,北京:冶金工业出版社,1992,294—299
36. 张卯均编.选矿手册[M],第一卷,北京:冶金工业出版社,1992,358—368
37. 张卯均编.选矿手册[M],第七卷,北京:冶金工业出版社,1992,282—285,69
38. 《选矿设计常用资料》编写组编.选矿设计常用资料[M],北京:冶金工业出版社,1978,10—16