

含硫氰化尾渣热解无害化处理工艺研究^①

高腾跃^{1,2}, 李光胜^{1,2}, 朱幸福^{1,2}, 吉强¹

(1.山东黄金矿业科技有限公司选冶实验室分公司, 山东烟台 261400; 2.山东黄金矿业科技有限公司, 山东济南 250100)

摘要:以含硫氰化浸出后尾渣为研究对象,采用回转窑低温热解工艺,进行了降解除氰和固硫实验研究。考察了热解温度、热解气氛、保护气体流量和热解恒温时间对降解效果的影响;并对处理后尾渣进行了浸出毒性和土壤法检测,确定氰化尾渣无害化处理效果。结果表明,在95% N₂气氛下,最高热解温度500℃、热解恒温2h后,尾渣中土壤法检测总氰化物含量低于0.04 mg/kg,毒性浸出总氰化物、铜、铅、锌含量均达到GB 18599—2020中第I类一般固体废物相关要求;热解后渣中硫的固定率接近100%,热解过程烟气中无大量SO₂产生。通过低温热解工艺实现了氰化尾渣的无害化处理。

关键词:低温热解;含氰尾渣;无害化处理;除氰;固硫

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.023

文章编号: 0253-6099(2023)02-0102-03

Clean Treatment of Pyrolysis for Sulfur-Containing Cyanidation Tails

GAO Tengyue^{1,2}, LI Guangsheng^{1,2}, ZHU Xingfu^{1,2}, JI Qiang¹

(1. Metallurgical Laboratory Branch of Shandong Gold Mining Technology Co Ltd, Yantai 261400, Shandong, China; 2. Shandong Gold Mining Technology Co Ltd, Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: The sulfur-containing cyanide leaching tails were taken for experimental research by using pyrolysis process in a rotary kiln for degradation to remove cyanide as well as sulfur fixation. The influence of temperature, atmosphere, shielding gas flow rate, and the time of constant temperature for pyrolysis process on the degradation effect were all investigated. After experiment, soil testing was performed to detect the toxicity of the leaching tails for determine the effect of the clean treatment. It is found that under the atmosphere of 95% N₂, after 2 hours pyrolysis at a constant temperature with the highest temperature at 500℃, the total cyanide content in the tails detected by soil testing is less than 0.04 mg/kg, showing the content of total cyanide, copper, lead and zinc after cyanide leaching all can meet the relevant requirements for class I general solid waste in GB 18599—2020. The sulfur fixation rate in the left slag is approaching 100% after pyrolysis, and there is no large amount of SO₂ in the flue gas during pyrolysis. It is concluded that clean treatment of cyanidation tails can be actualized by using this low-temperature pyrolysis process.

Key words: low temperature pyrolysis; cyanide tails; clean treatment; cyanide removal; sulfur fixation

氰化提金由于具有回收率高、适应性强等优点,在黄金冶炼行业中占据主导地位^[1]。然而,氰化提金法会产生危险固体废弃物——含氰尾渣^[2-3]。我国每年氰化尾渣产生量约1亿吨^[4]。目前,氰化尾渣无害化处理技术主要有氯化法^[5]、因科法^[6]、固液分离洗涤法^[7]、臭氧氧化法^[8]等。但是上述方法处理成本较高,且无法实现氰化物的深度净化并解决重金属污染问题^[9],因此,黄金企业急需探索新的尾渣无害化处理工艺。

低温热解是石油行业常用的含油废弃物处理技术^[10],该技术是利用高温使废弃物中的污染物发生分解^[11],理论上也可用于含氰尾渣中氰化物的降解处理。因此,本文采用低温热解技术开展氰化尾渣无害化处理研究,通过调整热解工艺抑制尾渣中硫化矿物的氧化,从而实现含硫氰化尾渣的高效破氰。处理后尾渣中的总氰及主要重金属浸出毒性均达到GB 18599—2020中第I类一般工业固体废物要求,满足后续资源化利用要求。

① 收稿日期: 2022-11-08

基金项目: “十四五”国家重点研发计划(2021YFC2902401)

作者简介: 高腾跃(1987—),男,山东荣成人,博士,高级工程师,主要从事黄金选冶及资源综合利用的研究。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

氰化尾渣取自某黄金氰化冶炼企业, -0.037 mm 粒级占 91.42%, 含水率为 18.78%, 其化学多元素分析结果如表 1 所示。尾渣中硫含量为 8.54%, 经 BPMA 工艺矿物学分析确定, 硫主要以黄铁矿形式存在(占比 97.19%), 其余为少量黄铜矿、方铅矿等硫化矿物, 以及微量硫酸盐类矿物。

表 1 氰化尾渣化学多元素分析结果(质量分数) %

Fe	S	Pb	Zn	Cu	SiO ₂	Al ₂ O ₃
15.23	8.54	0.43	0.12	0.075	39.72	6.69
MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	
0.64	1.25	0.07	3.86	0.83	15.65	

1) 单位为 g/t。

氰化尾渣中主要污染物的浸出毒性分析结果如表 2 所示。尾渣中主要污染物为总氰化物和铜; 浸出毒性铅、锌含量已达到第 I 类一般固体废物相关标准。

表 2 氰化尾渣毒性浸出分析结果 mg/L

总氰化物	Cu	Pb	Zn
115.2	44.15	0.18	0.27

1.2 实验原理及方法

采用回转窑低温热解工艺处理氰化尾渣, 使尾渣中含氰化合物受热分解, 同时通过调整热解保护气氛, 控制窑内氧气含量抑制硫化矿物氧化, 从而避免大量 SO₂ 的生产, 为热解后烟气的处理提供便利条件。

为保证氰化尾渣受热均匀, 在进行热解试验之前, 先将氰渣滤饼进行低温烘干打散处理, 加入回转窑的尾渣最大粒径不超过 20 mm, 并加入适量陶瓷球避免物料团聚。采用邦世达 BJXG-8-10 型可控气氛回转炉进行热解实验, 升温前按试验气氛要求通入相应保护气体洗炉, 洗炉完成后开始升温并调整回转窑转速 10 r/min、升温速度 5 °C/min。热解过程中产生的烟气经 NaOH 溶液吸收后排放。

2 实验结果与讨论

2.1 回转窑热解温度的影响

在空气气氛、气体流量 200 mL/min、恒温时间 2 h 条件下进行热解实验, 考察热解最高温度对降解除氰和固硫效果的影响, 结果如图 1 所示。

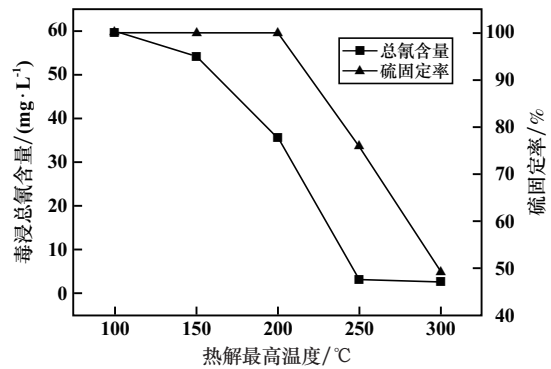


图 1 空气气氛下回转窑热解实验结果

由图 1 可知, 空气气氛中热解, 当最高温度为 250 °C 时, 热解后样品毒浸总氰含量降至 3 mg/L 左右, 但此时热解后尾渣中硫固定率仅 75%, 继续提高热解温度, 硫固定率进一步降低。大量的硫以 SO₂ 形式进入烟气中, 势必造成后续烟气处理成本的大幅增加。因此低硫氰化尾渣不宜在空气气氛中热解。

根据前期实验结果, 采用纯度 95% 的 N₂ 气氛, 在相同条件下进行热解实验, 考察热解最高温度对热解效果的影响, 结果如图 2 所示。

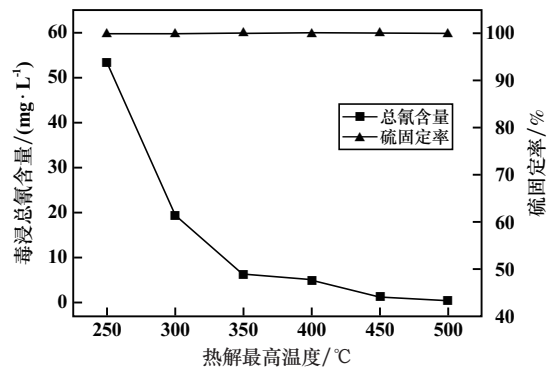


图 2 95% N₂ 气氛下回转窑热解实验结果

由图 2 可知, 在 95% N₂ 气氛下热解, 随热解温度升高, 尾渣中毒浸总氰化物含量逐渐降低, 当温度达到 500 °C 时, 总氰含量可降至 0.5 mg/L 以下, 达到第 I 类一般工业固体废物对总氰化物浸出毒性的要求。此时, 样品中硫固定率接近 100%, 热解烟气中未见大量 SO₂ 生成。虽然采用 N₂ 气氛热解, 温度需达到 500 °C 才可将毒浸总氰含量处理至第 I 类固体废物相关标准, 但其烟气处置难度可大幅降低, 热解综合成本相对较低。因此, 以 95% N₂ 气氛、热解最高温度 500 °C 为基础进行后续试验研究。

2.2 回转窑热解保护气体流量的影响

在氮气纯度 95%、热解最高温度 500 °C、恒温时间 2 h 条件下进行热解实验, 考察热解保护气体流量对

热解效果的影响,结果如图3所示。

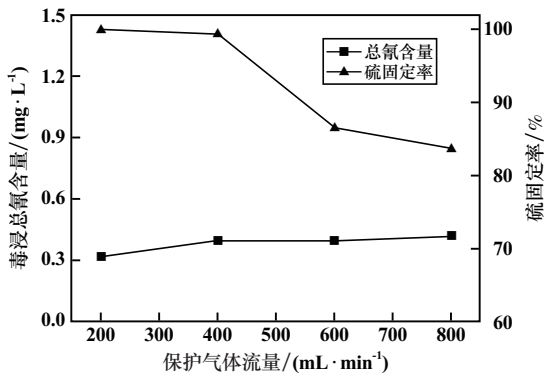


图3 保护气体流量对热解过程的影响

由图3可知,使用95%纯度N₂作为热解保护气体,在实验范围内热解后尾渣毒性浸出总氰含量均达到了第I类一般工业固体废物相关要求;但当保护气体流量超过400 mL/min后,硫固定率迅速降低。因此在热解过程中,在确保炉内水汽可充分排出的前提下,应尽量降低保护气体流量,后续保护气体流量采用200 mL/min。

2.3 回转窑热解时间的影响

在氮气纯度95%、气体流量200 mL/min、热解最高温度500℃条件下,考察热解恒温时间对热解过程的影响,结果如图4所示。

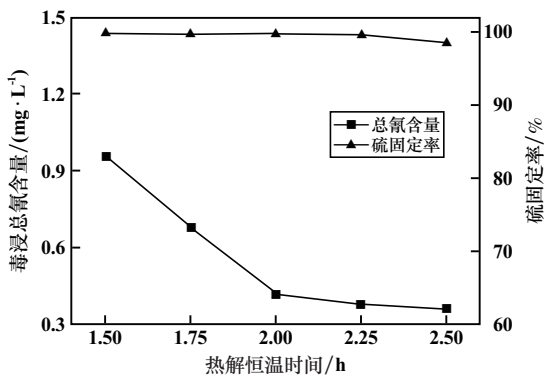


图4 热解恒温时间对热解过程的影响

由图4可知,热解恒温时间2h时,处理后尾渣毒性浸出总氰化物含量即可降至0.5 mg/L以下,达到第I类一般工业固体废物相关要求,继续延长恒温时间意义不大,且延长时间会造成硫固定率降低。因此建议热解恒温时间控制在2h左右。

2.4 优化条件试验

通过单因素实验,得到含硫氰化尾渣热解的适宜工艺条件为:95%N₂作保护气氛、气体流量200 mL/min、最高热解温度500℃、热解恒温2h。在此条件下,对所得最终热解处理后尾渣采用土壤法检测总氰化物含

量,并进行总氰化物和主要重金属污染物的浸出毒性分析,结果见表3。

表3 热解后尾渣分析结果

总氰化物 (土壤法)/ (mg·kg ⁻¹)	浸出毒性分析			
	总氰化物/ (mg·L ⁻¹)	铜/ (μg·L ⁻¹)	铅/ (μg·L ⁻¹)	锌/ (μg·L ⁻¹)
<0.04	<0.004	29.5	22.6	41.2

由表3可知,热解工艺处理后的氰化尾渣总氰化物含量小于0.04 mg/kg;毒性浸出总氰化物、铜、铅、锌含量均达到GB 18599—2020中第I类一般固体废物相关要求,并且热解后尾渣中硫固定率接近100%,热解过程烟气中无大量SO₂产生。

3 结 论

1) 采用回转窑热解工艺处理含硫氰化尾渣,在95%N₂气氛下可有效避免硫化矿物氧化,其热解硫固定率接近100%,热解烟气中无大量SO₂产生。

2) 在优化实验条件下,回转窑热解处理后含硫氰化尾渣总氰化物、铜浸出毒性均达到GB 18599—2020中第I类一般固体废物相关标准。

参考文献:

- [1] 刘淑杰,代淑娟,张作金,等. 国内氰化法浸出金矿中金的研究进展[J]. 贵金属, 2019,40(2):88-94.
- [2] 郝美英,李亮,赵冠楠. 我国黄金行业绿色矿山建设规范解读[J]. 中国矿业, 2018,27(8):80-84.
- [3] 孙留根,常耀超,徐晓辉,等. 氰化尾渣无害化、资源化利用的主要技术现状及发展趋势[J]. 中国资源综合利用, 2017,35(10):59-62.
- [4] 李育彪,陈坤,郑仁军. 氰化尾渣脱氰技术及有价金属回收研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021,41(1):91-101.
- [5] 白雪松,冉飞,孙守琴,等. 二氧化氯氧化法处理含氰废水试验研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(3):84-85.
- [6] 邱沙,郭鹏志,郑其,等. 焦亚硫酸钠-空气法处理含氰尾矿浆[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(12):59-62.
- [7] 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.
- [8] 吴铃,楚金澄,李延吉. 臭氧氧化法处理含氰废水工艺的系统优化[J]. 黄金, 2016,37(7):69-75.
- [9] 迟崇哲,刘影,王莹,等. 某含氰废水中重金属高效分离回收及治理试验研究[J]. 黄金, 2019,40(12):61-64.
- [10] 黄静,刘建坤,蒋廷学,等. 含油污泥热解技术研究进展[J]. 化工进展, 2019,38(S1):232-239.
- [11] 毛俏婷,胡俊豪,赵雨佳,等. 生物质和废塑料混合热解协同特性研究[J]. 燃料化学学报, 2020,48(3):286-292.

引用本文: 高腾跃,李光胜,朱幸福,等. 含硫氰化尾渣热解无害化处理工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):102-104.