

6
А-63

Министерство высшего и среднего специального
образования РСФСР

ИРКУТСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГУТМАН А. И.

**Исследование и разработка процессов
обезвреживания и использования
циансодержащих сточных вод
золотоизвлекающих фабрик**

Диссертация написана на русском языке

Специальность 05.322 Metallургия цветных, благородных
и редких металлов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иркутск
1971

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

ГУТМАН А.И.

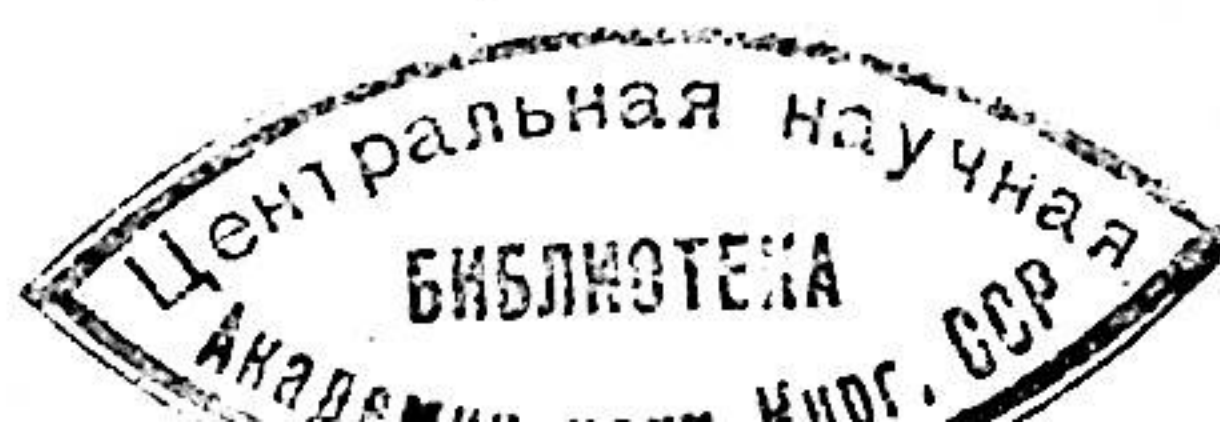
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ЗОЛОТОИЗВЕ-
КАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Диссертация написана на русском языке

Специальность 05.322 Metallургия цветных, благородных
и редких металлов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Иркутск
1 9 7 1



Работа выполнена в Центральном научно-исследовательском институте оловянной промышленности и на золотоизвлекательных фабриках.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор СКОБЕЕВ И.К.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор ПЕЩЕВИЦКИЙ Б.И.

Кандидат технических наук ЧИКИН Ю.М.

Ведущее предприятие - комбинат "Запсибзолото".

Автореферат разослан "___" _____ 1971 г.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1971 г. на заседании Совета по присуждению ученых степеней Иркутского политехнического института.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского политехнического института.

Отзыв на автореферат диссертации в 2-х экземплярах, заверенных учреждением, просим направлять Ученому секретарю Совета по адресу: г.Иркутск, 28, ул.Лермонтова, 83, ИПИ.

Ученый секретарь Совета
кандидат геолого-минералогических наук,
доцент


(Сидоров А.В.)

В В Е Д Е Н И Е

Для претворения в жизнь решений XXIV съезда КПСС по охране водных ресурсов страны намечается осуществить в текущем пятилетии обширный комплекс мероприятий по полному прекращению загрязнения водоемов сточными водами предприятий цветной металлургии на основе широкого использования воды в обороте, строительства большого числа новых очистных сооружений и реконструкции работающих неэффективно.

В этой связи особое место занимает проблема очистки и использования сточных вод золотоизвлекательных фабрик. Достаточно сказать, что значительная часть используемого в цветной металлургии цианистого натрия расходуется при цианировании золотосодержащих руд. Огромные объемы сточных вод золотоизвлекательных фабрик загрязнены высокотоксичными соединениями: цианидами, роданидами, ионами металлов, мышьяком и флотореагентами. Для полноценного решения задачи обезвреживания цианистых стоков требуется разработка рациональных технологических приемов с учетом специфики данного производства, а также особенностей состава руды, сточных вод и т.д.

Детальное изучение вопросов обезвреживания цианосодержащих сточных вод ведется автором в течение 15 лет, причем исследования, проведенные на многих золотоизвлекательных фабриках, показали, что наиболее эффективным методом обезвреживания цианосодержащих сточных вод в настоящее время и ближайшем будущем является обработка их реагентами, содержащими активный хлор.

Основная цель данной работы заключается в обобщении теоретических и технологических исследований с подробным анализом и рассмотрением рациональных методов и схем обезвреживания и использования сточных вод различных золотоизвлекательных фабрик.

Работа содержит шесть глав и заключение, изложенных на 135 страницах машинописного текста, экспериментальные данные иллюстрированы 45 рисунками и 26 таблицами, библиография включает 218 названий. Часть табличного материала приведена в приложении.

Г л а в а I. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК И МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ

Золотосодержащие руды характеризуются большим разнообразием вещественного состава. Наряду с простыми по минералогическому составу в эксплуатации находятся весьма сложные комплексные руды. Переработка руд первого типа осуществляется цианированием, вторых - комбинированными способами, включающими флотацию и цианирование. Следовательно, цианирование остается основным процессом извлечения золота и применяется как самостоятельно (переработка руд по схеме полного илового процесса), так и в сочетании с флотацией (цианирование концентрата или хвостов флотации).

В процессе цианирования руд и концентратов в жидкую фазу пульпы помимо золота и серебра, в той или иной степени, переходят и другие соли за счет взаимодействия рудных минералов с цианистыми растворами. Кроме того, в пульпу попадают вещества, которые вводятся в технологический процесс в качестве реагентов: цинковая пыль и уксуснокислый свинец, используемые в цикле осаждения золота.

Было показано, что состав жидкой фазы пульпы, имеющий исключительно важное значение для рассматриваемого в данной работе вопроса, формируется непосредственно в технологическом процессе переработки руды.

Критическое рассмотрение методов очистки цианосодержащих стоков приводит к выводу, что наиболее подходящими для обезвреживания сточных вод золотоизвлекательных фабрик являются методы, основанные на применении реагентов, содержащих активный хлор.

Г л а в а II. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЦИАНИСТЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Данные о составе сточных вод, их объеме и свойствах, взаимосвязанные с вещественной характеристикой и схемой переработки руд, являются основными исходными материалами для разработки технологии очистки стоков золотоизвлекательных фабрик.

Изучение состава сточных вод и их влияния на водоемы включало следующие этапы: I) детальное ознакомление с технологией переработки и вещественным составом руд данной фабрики, условиями формирования сточных вод и работой имеющихся очистных сооружений;

2) изучение гидрологических данных о водоеме, куда сбрасываются сточные воды фабрики, ознакомление с общим санитарным состоянием данного района, его климатом и другими географическими сведениями; 3) выбор точек для замера расхода стоков, отбора проб сточных вод и воды водоемов, проведение физико-химического анализа отобранных проб.

В работе приводятся результаты изучения состава сточных вод и их влияние на водоемы II золотоизвлекательных фабрик. На шести фабриках переработка руды осуществляется по полному иловому процессу, на пяти - по комбинированному процессу, в том числе на двух фабриках по схеме флотация-цианирование хвостов флотации, на трех - по схеме флотация-цианирование концентрата.

Переработка руды по полному иловому процессу и по схеме флотация-цианирование хвостов флотации приводит к образованию двух стоков: репульпированный кек и избыток обеззолоченных растворов), которые, обычно, сбрасываются в хвостохранилище совместно.

При переработке руды по схеме флотация-цианирование концентрата образуются два вида стоков: хвосты флотации и сток от процесса цианирования, последний в значительно меньшем объеме, чем стоки других процессов цианирования (табл. I).

Таблица I
Состав сточных вод золотоизвлекательных фабрик от процессов цианирования

Ингредиенты	Репульпированный кек	Обеззолоченный раствор
Прозрачность, см	0	20-30
pH	9,5-11,5	10-12,2
Щелочность, мг-экв/л	0,5-3,9	7,4-13
Грубодисперсные примеси, мг/л	200000	0-100
Окисляемость (перманганатная) мг/л O ₂	6,5-27,2	11,2-37
Сухой остаток, мг/л	244-962	960-2100
Цианиды, мг/л	15-131	96-650
Роданиды, мг/л	4,4-18,4	6,8-666
М е д ь, мг/л	0,35-35	1,6-120
Ц и н к, мг/л	0,6-46	3,7-75
Свинец, мг/л	0,6-29	28-100
Мышьяк, мг/л	0,05-6	0,02-2,5
Жесткость общая, мг-экв/л	2,6-4,5	7,7-14,4
Сульфаты, мг/л	24-64	24-85
Хлориды, мг/л	10-100	72-370
Объем сточных вод, в м ³ /т руды	0,2 ^х -5	0,5-0,1 ^х)

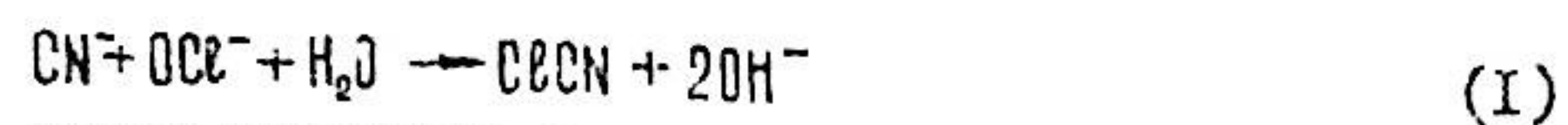
х) При цианировании концентрата.

Промышленное применение способа обработки цианосодержащих сточных вод, содержащими активный хлор реагентами, осуществляется с конца 40-х годов. Однако до сего времени этот процесс исследован явно недостаточно, что приводит к ошибкам и трудностям при его осуществлении в практике и проектировании очистных сооружений. В литературе полностью отсутствуют данные о кинетике окисления активным хлором цианидов и сопутствующих им веществ в стоках золотодобывающих фабрик.

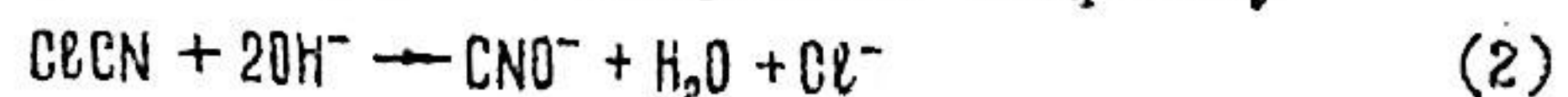
Изучение механизма и кинетики реакции имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Отсутствие научно обоснованных данных о параметрах процесса приводит к неоправданному завышению объема очистных сооружений и расхода реагентов, увеличивает затраты на строительство и эксплуатацию этих сооружений.

Образование и расходование промежуточных продуктов окисления цианидов активным хлором

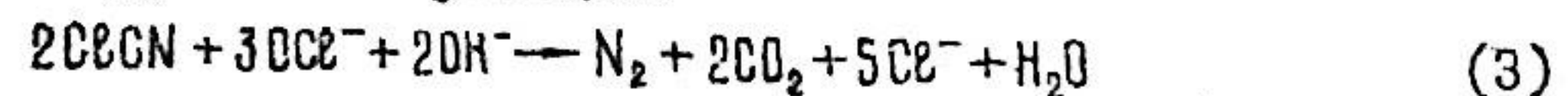
Реакция окисления цианидов активным хлором представляет собой сложный химический процесс, протекающий с образованием промежуточных продуктов. Первичным актом реакции является образование хлорциана:



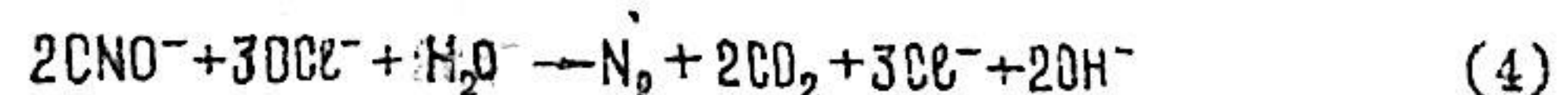
В щелочной среде хлорциан подвергается гидролизу



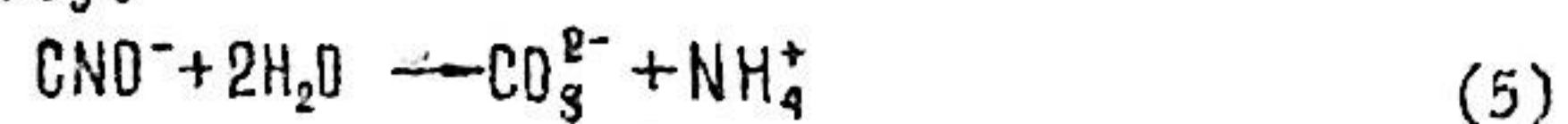
В присутствии избытка гипохлорит-иона хлорциан может окисляться далее по уравнению реакции:



Образовавшийся по реакции (2) цианат-ион окисляется гипохлорит-ионом:



Кроме того, в нейтральных и кислых растворах цианат-ион подвергается гидролизу:



Из промежуточных продуктов окисления цианидов активным хлором хлорциан является токсичным соединением, цианаты практически

нетоксичны, но при их гидролизе образуются соли аммония, которые нормируются в воде подоемов. Поэтому для создания безопасных условий работы и достижения требуемой степени очистки необходимо иметь четкие представления о характере и скорости протекания реакций.

М е т о д и к а и с с л е д о в а н и й. Исходный раствор хлорциана был получен следующим образом: раствор цианистого калия, содержащий 2 г/л цианид-иона, обрабатывали стехиометрическим количеством гипохлорита кальция в слабокислой среде (рН 5,5) и образовавшийся при этом хлорциан отдувался в дистиллированную воду, подкисленную до рН 5 серной кислотой. Раствор цианата натрия готовили из перекристаллизованной и отмытой от продуктов разложения соли, комплексные цианиды меди и цинка — из соответствующих солей растворением в цианистом растворе.

Необходимое значение рН растворов устанавливалось с помощью буферных растворов. Кинетику реакций выявляли путем отбора и анализа проб через определенные промежутки времени.

Содержание цианид-ионов определялось пиридин-бензидиновым методом и титрованием с реактивом Файгля, хлорциана-пиридин-бензидиновым методом (без добавления бромной воды). Цианат-ионы определялись фотоколориметрически с реактивом Неослера.

Измерение рН растворов и ЭДС три потенциометрических титрования проводилось на приборе ЛПУ-01. В качестве индикаторных электродов использовались платиновый, амальгамированный серебряный и стеклянный электроды. Электрод сравнения — хлорсеребряный электрод.

При проведении экспериментальных исследований были изучены: 1) условия протекания реакции (1); 2) влияние величины рН и остаточной концентрации активного хлора на гидролиз хлорциана по реакции (2) и (3); 3) скорость гидролиза и окисления цианат-ионов по реакции (4) и (5).

Было показано, что образование хлорциана происходит при любых значениях рН раствора и практически мгновенно. Гидролиз хлорциана протекает как реакция второго порядка. Скорость гидролиза является функцией концентраций хлорциана и ионов гидроксила. Для изученных нами условий константа скорости гидролиза хлорциана составила $K = (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Опытными данными подтверждено, что при повышении рН раствора на единицу скорость гид-

ролиза хлорциана возрастает в 10 раз. В этом случае рассчитанная формальная константа скорости реакции первого порядка (K^I) составляет при $pH = 8,75$ $K^I = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, при $pH = 10$ $K^I = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, при $pH = 10,9$ $K^I = 2,9 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ (рис.1).

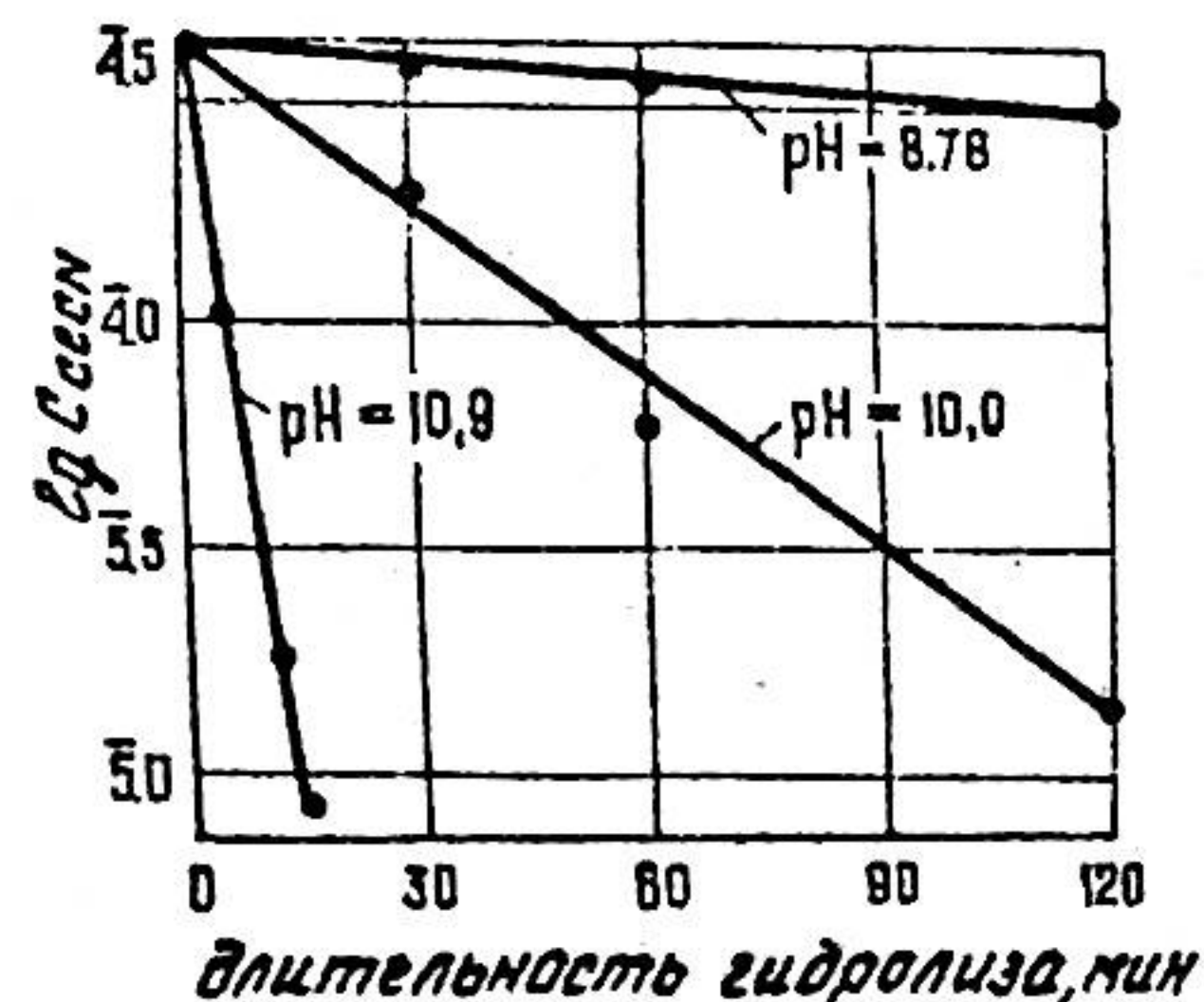


Рис.1. Кинетика гидролиза хлорциана при различных значениях pH раствора

Наибольшее влияние на скорость гидролиза хлорциана оказывает наличие свободного активного хлора (рис.2). В результате введения 0,1 моля активного хлора на 1 моль хлорциана формальная константа скорости гидролиза возрастает почти в 200 раз при $pH = 8,7$.

Изучение кинетики гидролиза цианат-ионов (исходная концентрация 100 мг/л) проведена в интервале pH 5,3–10,5 в присутствии буферных растворов. При pH 10,5 концентрация цианат-ионов остается практически неизменной в течение 20 суток. За это же время при pH 8,5 гидролизуются 10% цианат-ионов. С заметной степенью гидролиз протекает лишь при pH 5,3, когда основное количество цианатов разрушается за сутки.

Вывяснение оптимальных условий окисления цианат-ионов гипохлоритом кальция проведено в интервале pH 2,2–9,7. Результаты опытов (рис.3) показывают, что при теоретическом расходе активного хлора (уравнение 4) 98% цианат-ионов окисляются за 5 мин лишь при значении

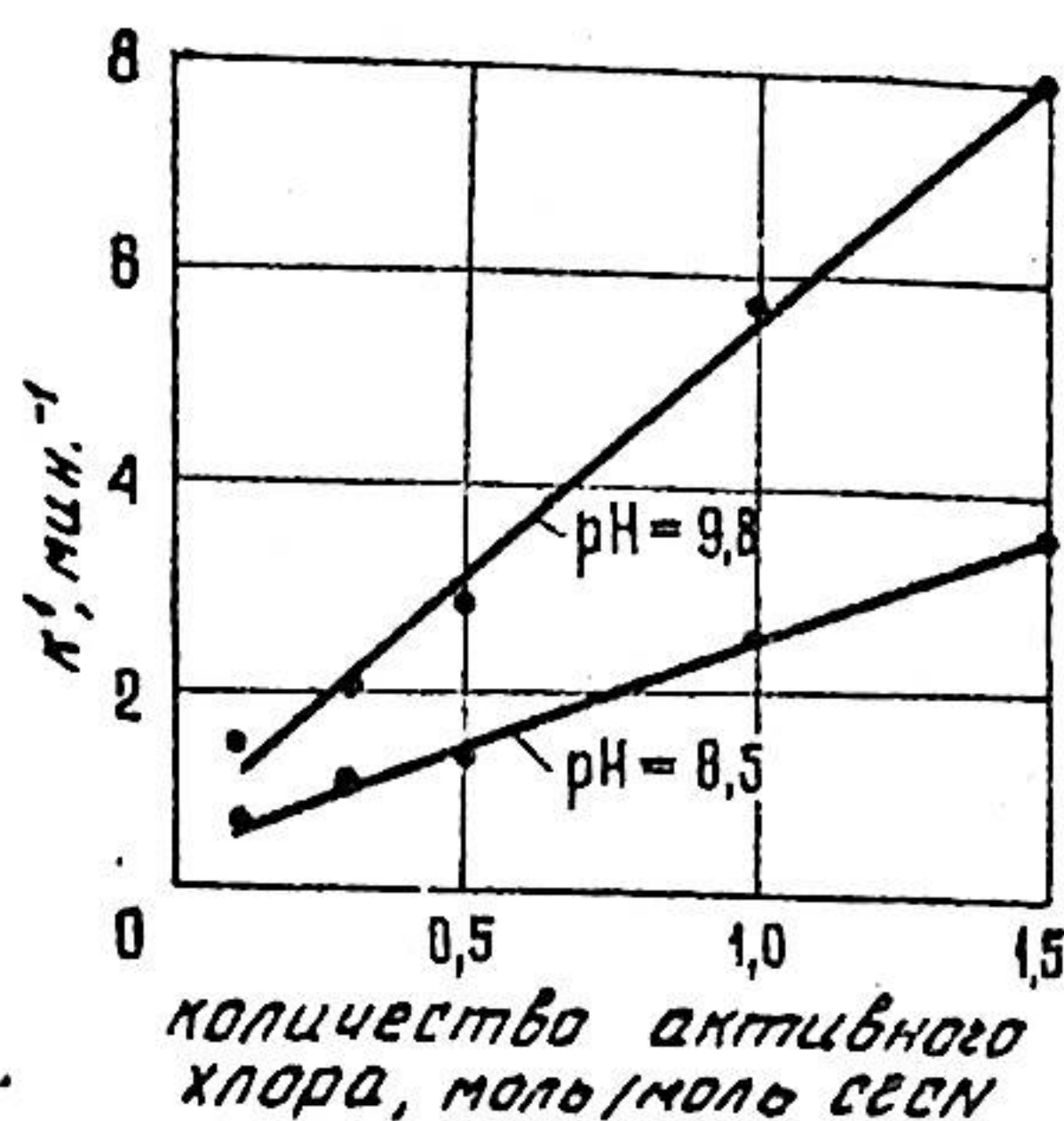


Рис.2. Зависимость формальной константы скорости реакции гидролиза хлорциана от содержания активного хлора

pH 3,2–4,2. В щелочной среде (pH 9,7) при этих условиях окисляется 70%.

Изучение кинетики окисления простых комплексных цианидов гипохлоритом кальция

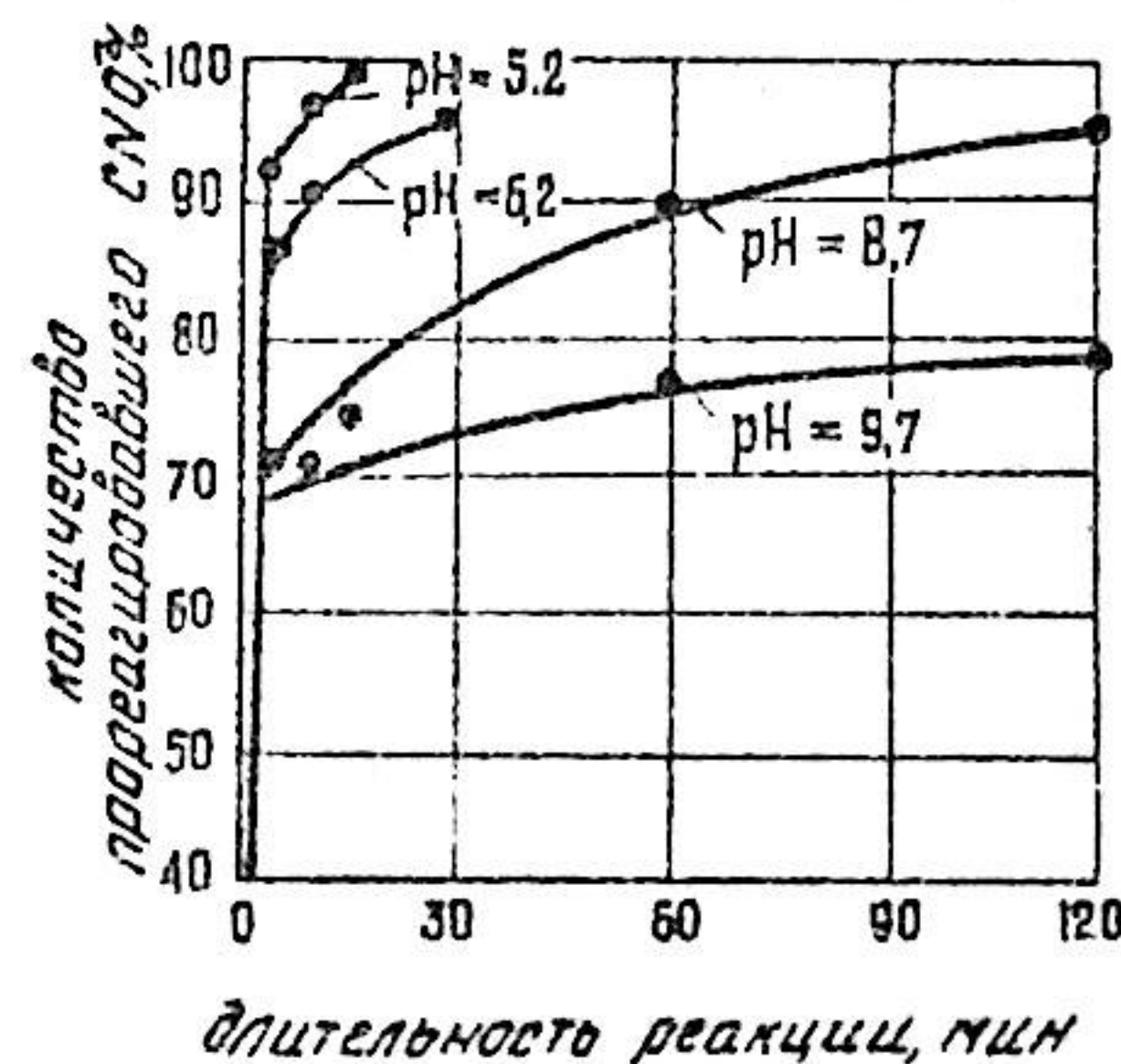


Рис.3. Кинетика окисления цианат-ионов в зависимости от величины pH растворов

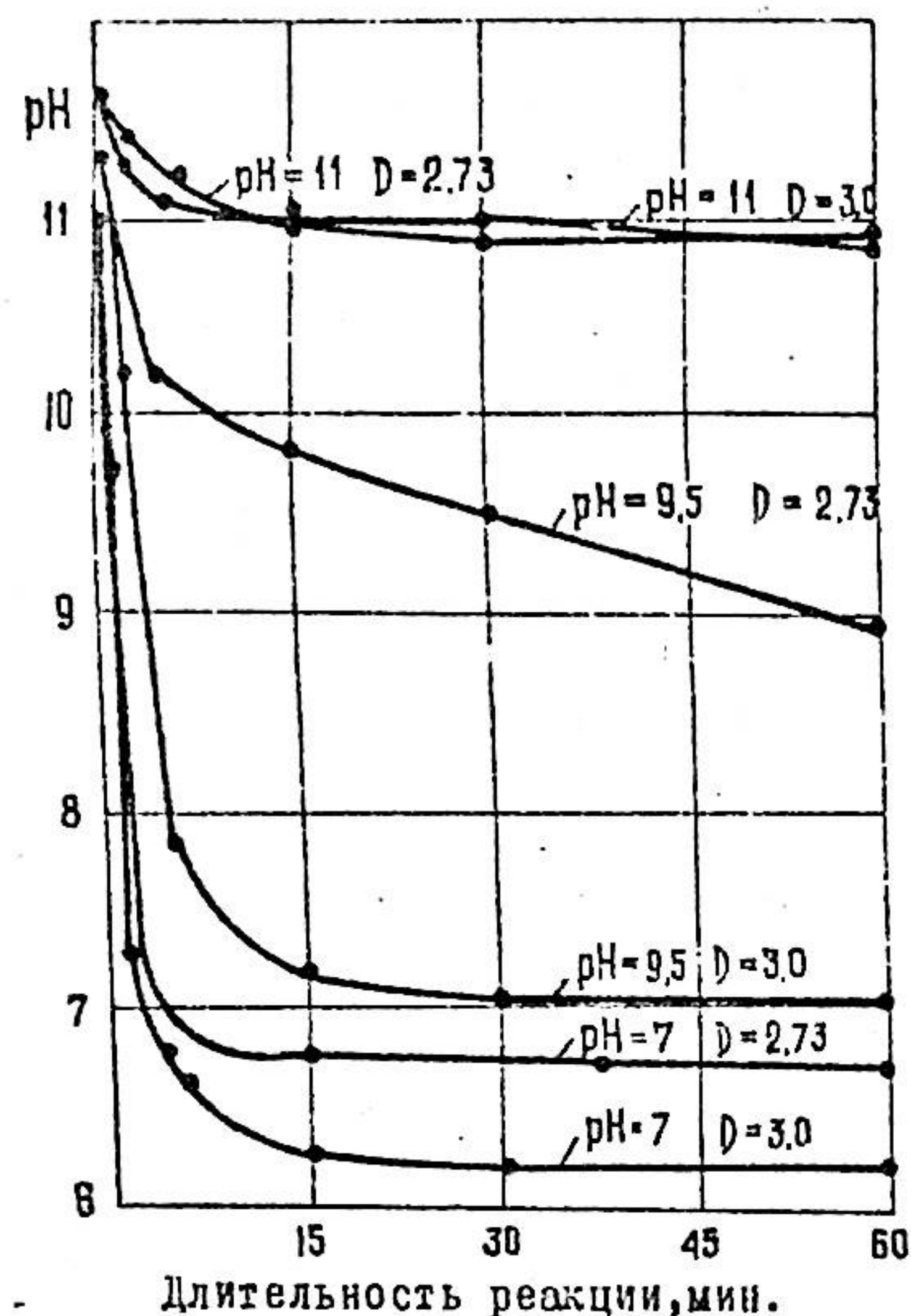
цианат-ионов, хлорциана и величина pH раствора.

При окислении простых цианидов гипохлоритом кальция в отсутствии буферных растворов происходит значительное изменение величины pH растворов. Первоначально pH резко возрастает от исходных значений, равных 7; 9,5 и 11 соответственно до 10,8; 11,5; 11,5 (рис.4).

Этот этап окисления цианат-ионов активным хлором соответствует первичному акту – образованию хлорциана с выделением гидроксид-ионов (уравнение 1), второй этап – гидролиз хлорциана сопровождается потреблением последних (уравнение 2). Изменение величины pH раствора зависит от ее первоначального значения и от расхода активного хлора.

Установленные ранее закономерности процессов окисления и гидролиза хлорциана и цианат-ионов были подтверждены и при проведении данных опытов. В частности, кривые хлороемкости раствора цианида калия, снятые при pH 9,5 и 11, показывают, что при pH 9,5 активный хлор расходуется на окисление цианат-ионов сразу после их образования, при pH 11 – лишь при достижении избытка активного хлора 80 мг/л.

Окисление комплексных цианидов цинка и меди протекает, в основном, аналогично окислению простых цианидов.



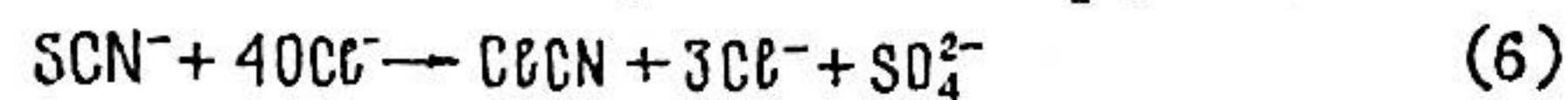
Влияние анионного состава пульпы на кинетику окисления цианидов

В сточных водах золотоизвлекательных фабрик наряду с цианидами содержатся роданиды, в некоторых случаях ксантогенаты, а также в большом количестве частицы измельченной руды. Изучение влияния этих веществ на ход процесса окисления цианидов активным хлором проведено по методике, изложенной ранее. Для приготовления исходного раствора роданида и ксантогенатов использовали соответствующие соли марки "х.ч.". Опыты по установлению влияния твердой фазы пульпы на окисление цианидов проводилось с суспензиями пирита и пирротина. Количество вводи-

Рис. 4. Изменение величины pH в процессе обработки раствора цианида калия активным хлором

мого в дистиллированную воду минерала (фракции — 200 меш) составляло 2 г/л. Обработка суспензии гипохлоритом кальция проводилась в присутствии буферных растворов.

Экспериментальные данные по обработке растворов роданид-ионов гипохлоритом кальция показали, что окисление роданидов, как и цианидов, протекает через стадию образования хлорциана:



Характерной особенностью процесса окисления является то, что при обработке растворов роданидов с исходным значением pH 9,5–11,5 в момент введения гипохлорита кальция pH не возрастает, как это наблюдалось при окислении цианидов. По мере гидролиза хлорциана

по уравнению (2) pH резко снижается, особенно в растворах с исходным значением pH 9,6–10,5. Скорость гидролиза хлорциана еще в большей степени, чем в случае окисления цианидов, зависит от величины pH и дозы активного хлора.

Проведены опыты по окислению ксантогенатов активным хлором в зависимости от величины pH и сняты кривые хлороемкости этих растворов. При этом установлено, что как ксантогенаты, так и образующиеся промежуточные продукты их окисления интенсивно поглощают хлор. Потенциометрическое титрование гипохлоритом кальция растворов цианидов и ксантогенатов показывает, что их окисление происходит одновременно при равном скачке потенциала (индикаторный электрод — амальгамированный серебряный).

Потребление активного хлора сульфидами железа в значительной степени зависит от реакции среды. Среднее значение формальной константы скорости реакции окисления пирротина возрастает при изменении pH с 10,7 до 8,7 в 1,5 раза, а с 10,7 до 6,7 — в 7,5 раза. В присутствии сульфидов железа теоретического количества активного хлора на окисление цианидов недостаточно. Полное окисление цианидов до цианатов в течение 5 минут происходит при введении 12% избытка активного хлора при pH 10,7 и 23% при pH 8,7. При pH 6,7 введение 30% избытка активного хлора не приводит к завершению реакции окисления цианидов в течение 30 мин.

Глава IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Технологические исследования состояли из нескольких последовательных циклов: 1) поисковых исследований, в процессе которых выбирались наиболее эффективные методы и реагенты; 2) разработки технологии в лабораторных условиях с подробным изучением параметров процесса, выявлением расходных коэффициентов, обоснованием последовательности операций и т.д.; 3) полупромышленных и промышленных испытаний предлагаемых способов и технологических схем в фабричных условиях с последующим внедрением их в производство или выдачей рекомендаций по проектированию, либо реконструкции очистных сооружений.

Опыты проводились на пробах репульпированного лека и жидкой части пульпы. Из приведенных результатов (табл. 2) видно, что до-

Таблица 2
Результаты лабораторных опытов по очистке цианистых сточных вод золотодобывающих фабрик хлорной известью

Технология переработки руды	Введено активного хлора		Остаточная концентрация активного хлора мг/л	Величина pH	Содержание компонентов до и после очистки стоков, мг/л х)				
	мг/мг CN ⁻	мг/л			медь	цинк	свинец	мышьяк	
I. Полный иловый процесс фабрика №1									
Репульпированный кек	5,4	500	17,0	11,4 11,2	4,1 0,06	11,3 0,9	17 0,5	1,9 1	
Жидкая фаза пульпы фабрика №2	2,8	250	8,6	11,4 11,2	4,1 0,1	11,3 1	17 0,5	1,9 1	
Репульпированный кек	7,3	230	6,2	10,4 10,3	4,5 0,06	12,2 0	13 0	-	
Жидкая фаза пульпы	5,7	180	14,4	10,4 10,4	4,5 0,4	12,2 0	13 0	-	
II. Комбинированный процесс фабрика №3									
Цианирование хвостов флотации	5,6	125	6,5	9,7 9,2	0,74 0	6,7 0,17	3,3 0	1,5 1,1	
Цианирование концентрата фабрика №4	22,4	1000	12,7	11,5 10,5	34,4 0,9	-	37,5 0,5	2 1,6	

х) Числитель - содержание до обработки; знаменатель - после обработки хлорной известью.

статочной полной очистка стоков от цианидов, роданидов, меди, свинца и цинка достигается при избытке активного хлора 8-20 мг/л, а расход его составляет 2,7-20,0 мг/мг цианид-иона. Величина pH цианосодержащих пульп поддерживается на фабриках в пределах 9,8-11,5, поэтому, как правило, нет необходимости в дополнительном подщелачивании стоков перед обработкой их хлорной известью.

При переработке руды по полному иловому процессу или по схеме флотация-цианирование хвостов флотации образующиеся стоки могут подвергаться обезвреживанию перед сбросом в хвостохранилище или после осветления в хвостохранилище. При переработке руды по схеме флотация-цианирование концентрата предпочтительна схема раздельной очистки стоков с последующим совместным их складированием в одном хвостохранилище (рис.5).

При обезвреживании цианидов хлорной известью было замечено, что содержание мышьяка в стоках снижается, но не более чем на 70-80% от первоначальной концентрации. Поэтому в работе уделено внимание доочистке сточных вод от мышьяка солями железа (II) и (III).

Наиболее полно очистка от мышьяка происходит при обработке солями железа жидкой фазы пульпы. В этом случае пульпа после осветления и обезвреживания хлорной известью обрабатывалась раствором железного купороса и дополнительно осветлялась в отстойнике.

Разработана также схема очистки стоков от мышьяка перед сбросом в хвостохранилище. В этом случае мышьяк вымывается из жидкой фазы кек обеззолоченными растворами и водой в процессе 2-3 стадийной фильтрации с промежуточной репульпацией. Обеззолоченные растворы и вода предварительно очищаются от мышьяка железом(III). Степень отмывки мышьяка, рассчитанная по формуле И.К.Скобеева, достигает 99,5% от первоначального содержания его во влаге кек.

При выборе рациональной схемы обезвреживания цианистых сточных вод золотодобывающих фабрик необходимо учитывать разрушение цианидов за счет действия природных факторов. Наблюдения, проведенные нами в летнее время на промышленных стоках двух фабрик, показали, что концентрация цианидов в открытых сосудах снижается за 1-2 суток до 68-80%. Следовательно, использование процессов естественного разрушения цианидов приведет к сокращению расхода хлорной извести.

На основании обработки большого фактического материала по очистке сточных вод золотодобывающих фабрик нами предложена

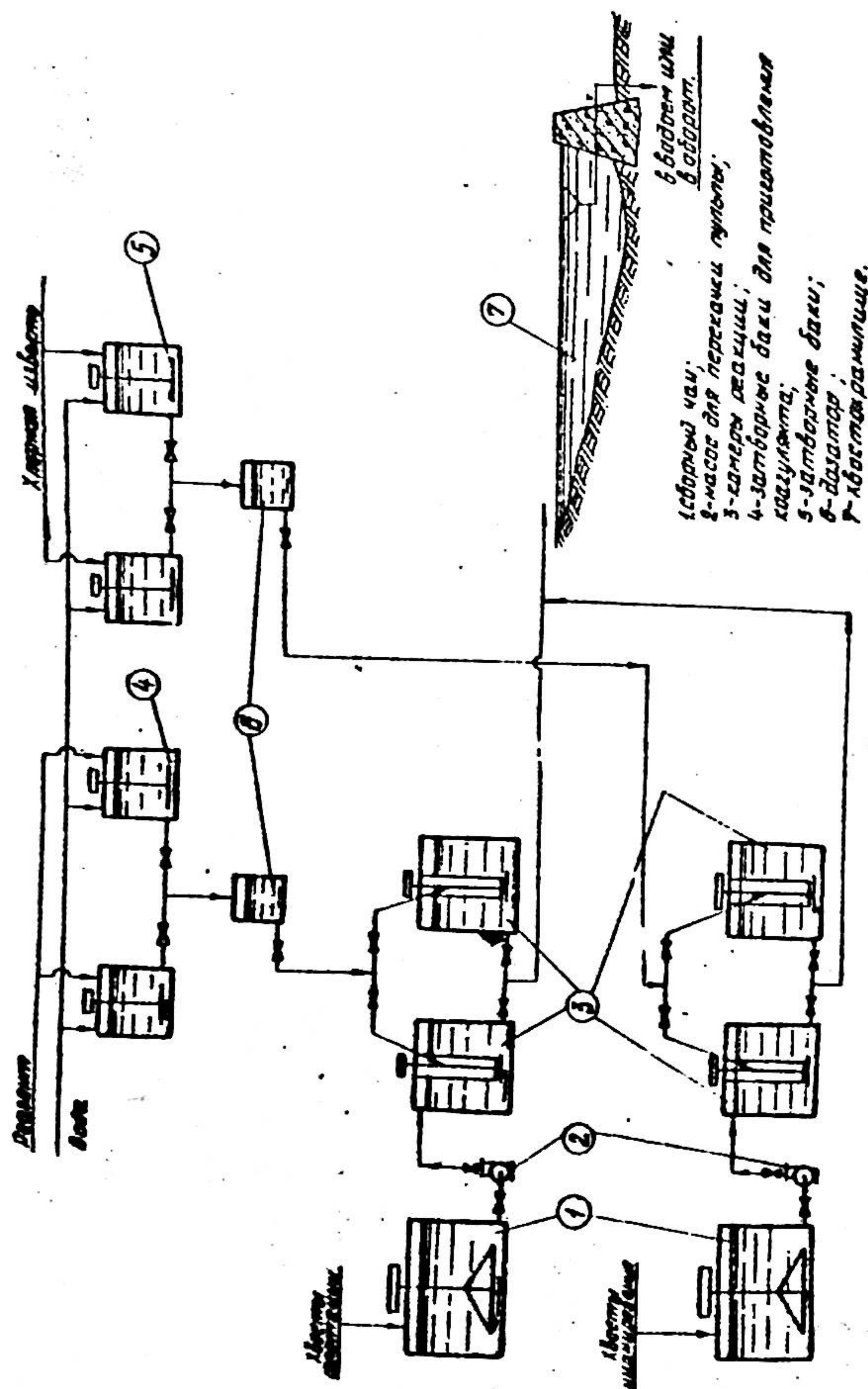


Рис. 5. Принципиальная схема обезвреживания сточных вод фабрик, работающих по схеме флотация-цианирование концентрата

формула для расчета расхода хлорной извести в зависимости от расхода цианида натрия:

$$q_{\text{хл}} = 150 \frac{A \cdot K}{n} \quad (7)$$

где q - расход товарной хлорной извести, кг/т руды;
 A - расход цианида натрия, кг/т руды;
 n - активность хлорной извести, %;
 K - коэффициент избытка хлорной извести.

При расчете по формуле (7) рекомендуется принимать следующее значение K : для фабрик, работающих по полному иловому процессу $K = 1,2 + 1,4$; для фабрик, работающих по схеме флотация-цианирование хвостов флотации $K = 1,05 + 1,1$; для фабрик, работающих по схеме флотация-цианирование концентрата $K = 0,7$.

Глава У. ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСОВ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Использование образующихся на фабрике стоков в оборотном водоснабжении позволяет значительно сократить или прекратить совсем сброс сточных вод в водоем, уменьшить затраты на строительство и эксплуатацию очистных сооружений. На золотоизвлекательных фабриках вода используется не только в технологическом процессе, но и для гидротранспорта хвостов цианирования.

Исследования проводились в направлении изучения условий использования сточных вод для репульпации и гидротранспорта кека и непосредственно в процессе флотации золотосодержащих руд.

В первом случае изучалась возможность использования очищенных и неочищенных сточных вод для репульпации кека от переработки руд по полному иловому и комбинированным процессам. Проба репульпированного кека обезвреживалась хлорной известью и отфильтровывалась. Фильтрат использовался для репульпации кека, отобранного непосредственно с фильтровальных рам. После репульпации проба вновь обрабатывалась хлорной известью с учетом содержания цианидов во влаге кека и фильтровалась. Фильтрат использовался для репульпации следующей порции кека и т.д. Серию опытов по использованию в обороте неочищенных сточных вод проводили по такой же схеме, но без обезвреживания исходной пробы и последующих проб фильтрата.

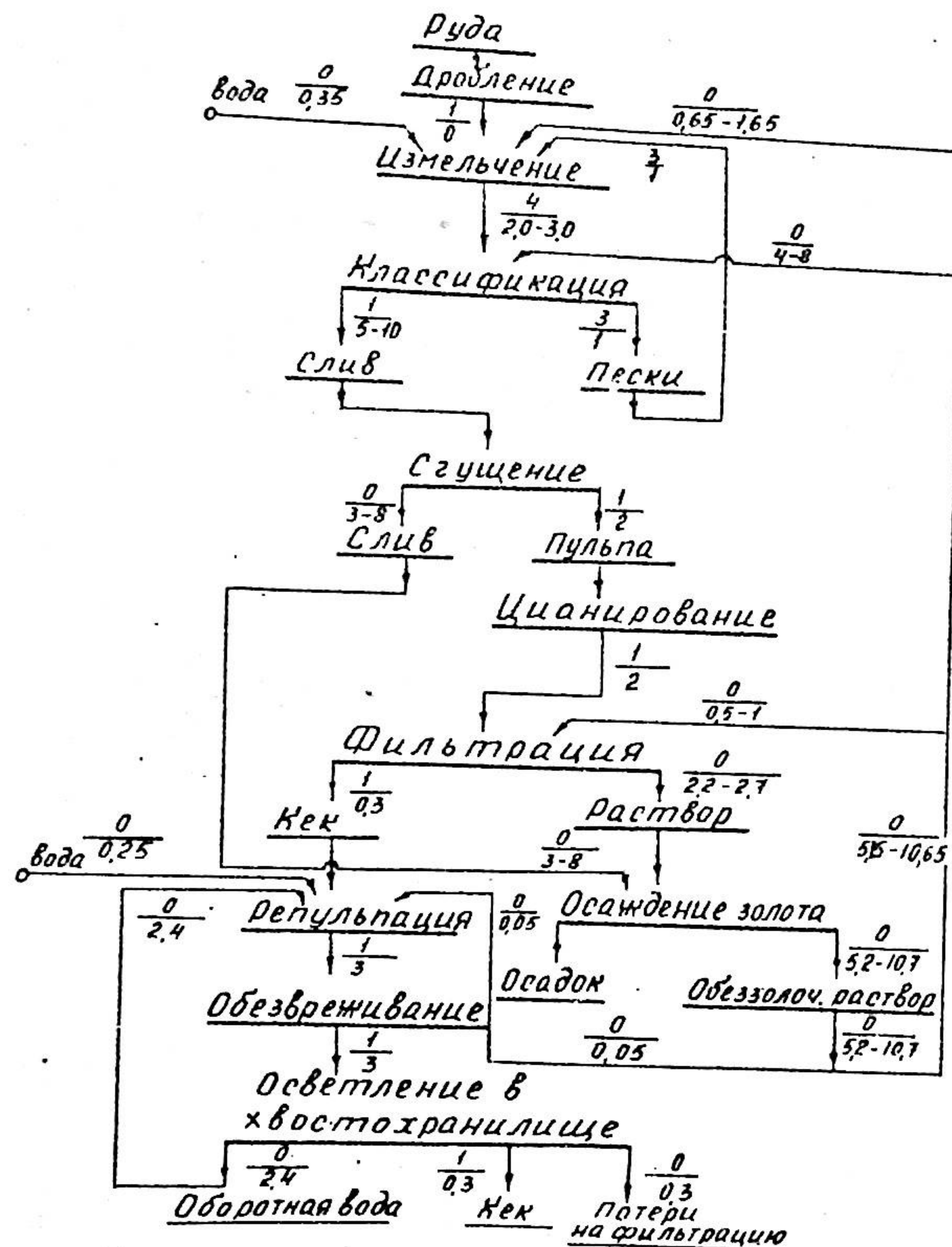


Рис.6. Схема очистки и оборотного водоснабжения фабрик, работающих по полному иловому процессу с использованием обеззолоченных растворов в обороте

Результаты экспериментальных исследований приводят к следующим выводам: 1) многократное обратное использование в цикле репульпации кека предварительно очищенной воды приводит к накоплению в ней солей. После проведения некоторого числа оборотных циклов устанавливается динамическое равновесие между жидкой и твердой фазами пульпы. Накопление солей не оказывает заметного влияния на глубину очистки воды хлорной известью от цианидов и других токсичных веществ; 2) многократный оборот воды без очистки не приводит к накоплению в ней присутствующих в пульпе веществ. Начиная с 3 цикла, наблюдается снижение величины сухого остатка цианидов, меди и цинка.

На основании проведенных исследований нами разработаны и рассчитаны качественно-количественные схемы использования сточных вод золотоизвлекательных фабрик, работающих по полному иловому и комбинированным процессам, на репульпацию и гидротранспорт кека. Одна из этих схем приведена на рис.6.

При переработке руд по схеме флотация-цианирование концентрата образуются два различных по виду загрязнения и объему стока: хвосты флотации и репульпированный кек. Наличие во втором стоке цианидов, являющихся депрессором сульфидных минералов, исключает возможность использования его без очистки в процессе флотации.

Опыты по флотации проводились на оборотной воде следующего состава: 1) жидкая фаза хвостов флотации совместно со сливом после отстаивания концентрата (вода от предыдущего цикла флотации) - 70%; 2) жидкая фаза репульпированного кека после его очистки хлорной известью - 6%; 3) промышленная вода - 24%.

Было проведено 25 оборотных циклов. В качестве основного критерия оценки результатов было принято изменение содержания золота в хвостах флотации по сравнению с содержанием его в контрольных опытах, проведенных на промышленной воде.

Полученные результаты показывают, что жидкую фазу, образующуюся после очистки и осветления хвостов флотации и цианирования в одном хвостохранилище, можно использовать в цикле флотации.

Глава VI. ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННУЮ ПРАКТИКУ

Разработанные нами технологические схемы очистки сточных вод проверены в промышленных условиях на ряде золотоизвлекательных фабрик и были положены в основу проектов очистных сооружений.

К настоящему времени построены и действуют очистные сооружения Комсомольской, Салаирской и других фабрик; заканчивается строительство очистных сооружений на ряде фабрик комбината "Запсибзолото". Проектируются очистные сооружения еще некоторых золотоизвлекательных фабрик. Кроме того, на основе результатов наших исследований институтом "Цветметпроект" были разработаны типовые установки по очистке сточных вод золотоизвлекательных фабрик.

Впервые в нашей стране промышленные опыты по очистке сточных вод золотоизвлекательных фабрик хлорной известью были проведены в 1958-1959 гг. на Комсомольской и Салаирской фабриках, подтвердившие результаты проведенных ранее лабораторных исследований.

В 1963 г. были проведены промышленные опыты по очистке сточных вод Тасеевской фабрики, особенностью которых явилось то, что дозирование хлорной извести осуществлялось непосредственно в пульпопровод, служивший камерой реакции. Разработанная в результате промышленных испытаний схема очистки сточных вод была принята институтом "ВНИИПрозолото" для проектирования очистных сооружений фабрики.

Новосибирским филиалом института "ВНИИПрозолото" разработан проект очистных сооружений фабрики рудника "Центральный", в котором после обезвреживания сточных вод хлорной известью предусмотрено использование слива хвостохранилища на репульпацию и гидротранспорт кека. Эксплуатационные расходы на очистку составляют по проекту 1 руб. 31 коп. на 1 тонну руды. Окончание строительства всего комплекса очистных сооружений намечено в 1972 году.

В проекте очистных сооружений Беркульской фабрики предусмотрена раздельная очистка хвостов цианирования и хвостов флотации с использованием объединенного слива хвостохранилища в технологическом процессе. Предусмотрена также очистка стоков от мышьяка железным купоросом. Эксплуатационные расходы на очистку составляют 1 руб. 33 коп. на 1 тонну руды. Строительство очистных сооружений будет окончено в 1971 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен комплекс теоретических и технологических исследований, посвященных проблеме обезвреживания и использования сточных вод золотоизвлекательных фабрик. Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. При цианировании золотосодержащих руд и концентратов на фабриках образуются значительные объемы сточных вод, содержащих целый ряд токсичных веществ: простые цианиды и роданиды, а также цианистые комплексы меди, цинка, железа, соединения мышьяка и т.д. Концентрация этих веществ в сточных водах зависит от состава руды и концентратов, а также технологии их переработки и составляет (мг/л): цианидов 15-230, роданидов 4-140, меди 0,3-35, цинка - 0,6-45, свинца 0,3-40, мышьяка 0,06-6.

2. В результате исследования состава сточных вод большого числа золотоизвлекательных фабрик установлено, что концентрация токсичных веществ в стоках фабрик, работающих по схеме полного илового процесса или цианирования хвостов флотации, не имеет значительной разницы, не отличаясь и по видам образующихся сточных вод.

Существенно отличаются от предыдущих сточные воды фабрик, перерабатывающих руды по схеме флотация-цианирование концентрата: они имеют два стока, различия не только по своему составу и концентрации токсичных веществ, но и по объему. Цианистый сток невелик по объему, однако содержит токсичные вещества в значительно больших концентрациях, чем стоки других процессов цианирования. Флотационные стоки не содержат токсичных веществ, за исключением флотореагентов, но их объем в 10-20 раз больше объема цианистого стока.

3. Из существующих методов очистки цианосодержащих сточных вод наиболее экономичны и эффективны методы, основанные на применении реагентов, содержащих активный хлор (хлорная известь, гипохлорит кальция).

4. Для научного обоснования условий применения рекомендуемого нами метода обезвреживания поставлены и проведены исследования кинетики и механизма окисления цианидов и сопутствующих им веществ активным хлором применительно к сточным водам золотоизвлекательных фабрик. Этими исследованиями установлено, что лимитирующей стадией процесса окисления цианидов является гидролиз хлорциана. Скорость гидролиза хлорциана существенно зависит от величины pH и еще в большей степени от концентрации в растворе свободного активного хлора.

Изучением скорости гидролиза и окисления цианат-ионов в широком диапазоне значений pH установлено, что эти процессы ус-но протекают в нейтральной или слабокислой средах. При обработке

стоков с величиной pH менее 10,5-10,8 гипохлоритом кальция в зависимости от ионного состава (буферности) сточных вод может происходить значительное снижение pH растворов, в результате чего реакция окисления цианат-ионов будет подавлять гидролиз хлорциана.

Установлен механизм окисления роданидов активным хлором, включающий стадию образования хлорциана. При окислении роданидов в растворах при pH менее 11 наблюдается резкое снижение величины pH, что отрицательно влияет на конечные результаты очистки.

Выявлены основные факторы, определяющие условия обезвреживания цианосодержащих сточных вод в присутствии роданидов, ксантогенатов и сульфидов железа. Показано, что эти вещества в большом количестве потребляют активный хлор; расход которого зависит от величины pH.

5. На основе теоретических исследований процесса окисления цианидов и сопутствующих примесей, а также опытных данных, полученных непосредственно на 11 золотоизвлекательных фабриках, были разработаны технологические схемы обезвреживания хлорной известью сточных вод, образующихся при переработке руд по полному иловому или комбинированному процессам. При этом подтверждена высокая эффективность и универсальность хлорной извести как реагента, позволяющего обезвреживать сточные воды как от цианидов, так и других веществ при поддержании в обрабатываемой воде (или пульпе) избытка активного хлора в пределах 5-20 мг/л и величине pH 9,5-11,5.

Проведенными опытами установлено, что при обработке хлорной известью жидкой фазы пульпы расход активного хлора снижается на 25-50%. Поэтому, в зависимости от местных гидрогеологических условий, очистке следует подвергать либо пульпу, либо ее жидкую фазу.

6. Изучен вопрос доочистки сточных вод от мышьяка, так как при обработке стоков хлорной известью не достигается удаление его до предельно-допустимых концентраций. Необходимая степень очистки от мышьяка получена обработкой жидкой фазы пульпы солями железа (II) и (III) или отмывкой мышьяка в процессе фильтрации пульпы обеззолоченными растворами, предварительно очищенными от него железом (III).

7. Особое внимание в работе уделено проблеме оборотного водоснабжения золотоизвлекательных фабрик. Разработаны схемы оборотного водоснабжения с использованием сточных вод для репульпации и гидротранспорта кекса, которые в зависимости от принятой технологии переработки руды позволяют полностью прекратить или значительно сократить сброс стоков в водоем.

При переработке руды флотацией и цианированием концентрата наиболее рациональная схема оборотного водоснабжения, предусматривающая использование сточных вод в процессе флотации. Возможность осуществления такой схемы была подтверждена исследованиями, проведенными в фабричных условиях.

8. В целом выполненные исследования явились основой для решения задачи обезвреживания и оборотного использования сточных вод цианистых золотоизвлекательных фабрик.

Разработанные технологические схемы обезвреживания сточных вод испытаны в промышленном масштабе и использованы при проектировании очистных сооружений, часть которых сдана в эксплуатацию, а часть находится в стадии строительства.

Опубликованные работы по теме диссертации

1. А.И.Гутман, Н.И.Плотников. Обезвреживание сточных вод Комсомольской золотоизвлекательной фабрики. Бюлл. "Цветная металлургия", 1959, №23.

2. А.И.Гутман, Б.И.Коган, Н.И.Плотников. Очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик. Сб.Первая Всекузбасская конференция по ликвидации вредных выбросов (март 1961). Кемерово, 1963.

3. А.И.Гутман, Н.И.Плотников, Б.И.Коган. Очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик. Бюлл.Кемеровского СНХ, 1962, №1.

4. А.И.Гутман, Н.И.Плотников, Б.И.Коган. Очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик с различными технологическими схемами. Цветные металлы, 1961, №10.

5. Н.И.Плотников, А.И.Гутман. О выборе места расположения очистных сооружений золотоизвлекательных заводов. Добыча и обогащение руд цветных металлов. Научн.-техн.реферативный сб., Алма-Ата, 1964, №6.

6. А.И.Гутман, А.И.Гладышева. Очистка цианосодержащих сточных вод. Очистка промышленных выбросов в атмосферный воздух и водоемы (рефераты докладов первой Зап.-Сиб.научно-техн.конференции в г.Новосибирске). Новосибирск, ЦБТИ, 1965.

7. А.И.Гладышева, А.И.Гутман, И.В.Сарамукова. К вопросу о механизме и кинетике окисления цианидов активным хлором. Уч.зап. Центр.научн.иссл.ин-та оловяно-пром-сти, 1969, №2.

8. А.И.Гладышева, А.И.Гутман, И.В.Сарамукова. Поведение промежуточных продуктов в процессе окисления простых и комплексных

цианидов гипохлоритом кальция. Уч.зап.Центр.н.-и.ин-та оловян. пром-сти, 1969, №2.

9. А.И.Гладышева, А.И.Гутман, И.В.Сарамукова, Л.Ф.Томе. Условия хлорирования цианидов в присутствии роданидов, ксантогенатов и твердой фазы. Уч.зап.Центр.н.-и.ин-та оловян. пром-сти, 1969, №2.

10. А.И.Гутман, И.И.Шабунин. Результаты промышленных опытов по очистке сточных вод Тасеевской золотоизвлекательной фабрики хлорной известью. Бюлл.Цветная металлургия, 1965, №17.

11. А.И.Гутман, И.И.Шабунин. Использование сточных вод в оборотном водоснабжении обогатительных фабрик. Использование очищенных сточных вод для водоснабжения пром.предприятий. Сборник №1, Московск.дом научно-техн.пропаганды им.Ф.Э.Дзержинского, М., 1965.

12. А.И.Гутман, И.И.Шабунин. Основные направления использования сточных вод в оборотном водоснабжении золотоизвлекательных фабрик. Уч.зап.Центр.н.-и.ин-та оловян.пром-сти, 1966, №1.

13. А.И.Гутман, И.И.Шабунин. О роли природных факторов в очистке сточных вод золотоизвлекательных фабрик. Уч.зап.Центр.н.-и.ин-та оловян.пром-сти, 1966, №1.

14. А.И.Гутман, С.А.Олейников. Оборотное водоснабжение обогатительных фабрик цветной металлургии. М.,Цветметинформация, 1967.

15. А.И.Гутман, И.И.Шабунин. Очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик, перерабатывающих руду по комбинированной схеме. Цветная металлургия (Цветметинформация), 1968, №16.

16. И.И.Шабунин, А.И.Гутман, С.А.Олейников, Д.Н.Челнокова. Оборотное водоснабжение на золотоизвлекательных фабриках, перерабатывающих руду по комбинированной схеме. Цветная металлургия (Цветметинформация), 1967, №15.

17. И.И.Шабунин, А.И.Гутман, Б.И.Коган. Очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик от мышьяка. Цветные металлы, 1968, №4.

18. А.И.Гутман. Очистка и использование сточных вод золотоизвлекательных фабрик. Сб.Достижения науки и техники в области обработки золотосодержащих руд и концентратов. М., Цветметинформация, 1969.

19. Способ очистки щелочных сточных вод от цианидов. Автор.свидетельство №281274, 1970.

По материалам диссертации сделаны доклады:

1) На втором Всесоюзном совещании по обмену опытом проектирования и эксплуатации хвостовых хозяйств обогатительных фабрик (июль 1961 г, г.Кентау); 2) на I-ой Всекузбасской конференции по ликвидации вредных выбросов (март, 1961 г, г.Кемерово); 3) на Всесоюзном семинаре по использованию очищенных сточных вод для водоснабжения пром.предприятий (февраль, 1965 г, г.Москва); 4) на семинаре по обмену передовым опытом эксплуатации хвостовых хозяйств предприятий цветной металлургии Читинской обл. (сентябрь, 1966 г, Шерловая Гора); 5) на Всесоюзном совещании по методам очистки сточных вод предприятий цветной металлургии (октябрь, 1967 г, г.Алма-Ата); 6) на семинаре работников золотодобывающей промышленности по очистке и анализу сточных вод (апрель, 1967 г, г.Новосибирск, ЦНИИОлово); 7) на Всесоюзном семинаре работников золотодобывающей промышленности (сентябрь, 1967 г, Беркуль); 8) на Всесоюзном семинаре по физико-химическим основам и перспективам развития процессов обогащения руд и песков благородных металлов (май, 1968 г, г.Москва, ЦНИГРИ); 9) на Всесоюзном совещании работников золотодобывающей промышленности (сентябрь, 1969 г, г.Балей); 10) на научно-технической конференции, посвященной 100-летию института "Иргиредмет" (май, 1971 г, г.Иркутск).

Отпечатано ротопринтной ИПИ. 1 печ.л. Тираж 200. НЕ 00973