doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.07.017

氰化尾渣制备铁碳微电解填料降解苯甲羟肟酸废水

汪东芳[1],刘如春[2],韩梦婷[3],余文[4]

(1. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160;
2. 宜春钽铌矿有限公司,江西 宜春 336000;
3. 南京银茂铅锌矿业有限公司,南京 210033;
4. 江西理工大学 资源与环境工程学院,江西 赣州 341000)

摘要:氰化尾渣是黄金氰化提金过程中产生的主要危险固体废弃物。以氰化尾渣为原料,利用其较高的铁品位,通过还原焙烧制备铁碳微电解填料,通过探究填料制备条件和降解条件对苯甲羟肟酸废水降解效果的影响,考察该填料用于处理苯甲羟肟酸废水的可行性。结果表明,最佳焙烧条件为:焙烧温度1 200 ℃、无烟煤用量20%、焙烧时间10 min;最佳降解条件为:铁碳微电解填料用量3.75 g/L、溶液pH=4,该条件下,废水中的苯甲羟肟酸去除率可达80%以上。该方法不仅实现了氰化尾渣的资源化利用,而且可以有效降解苯甲羟肟酸废水,实现了"以废治废"的目的。

关键词:氰化尾渣;还原焙烧;微电解填料;苯甲羟肟酸;废水处理

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2023)07-0110-07

Preparation of Iron-Carbon Micro-electrolysis Filler from Cyanide Tailings and Its Degradation Performance for Benzohydroxamic Acid Wastewater

WANG Dong-fang[1], LIU Ru-chun[2], HAN Meng-ting[3], YU Wen[4]

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. Yichun Tantalum Niobium Mine Co., Ltd., Yichun 336000, Jiangxi, China;
3. NanjingYinmao Lead-Zinc Mining Co., Ltd., Nanjing 210033, China;
4. Faculty of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Cyanide tailings are the main hazardous solid wastes produced in the process of gold cyanidation and gold extraction. Iron-carbon micro-electrolytic filler was prepared by reduction roasting from cyanide tailings with high iron grade. The feasibility of treating benzohydroxamic acid wastewater was investigated by exploring the influence of preparation conditions and degradation conditions of fillers on the degradation effect of benzohydroxamic acid wastewater. The results show that the removal rate of phenylhydroxamic acid in wastewater is 80% above under the optimum roasting conditions including roasting temperature of

收稿日期:2023-03-01

基金项目:江西省主要学科学术技术带头人培养计划资助项目(20212BCJL23051);江西省重点研发计划项目(20203BBGL73232);江西理工大学清江优秀青年人才计划项目(JXUSTQJYX201806)

作者简介:汪东芳(1995-),女,硕士,助理工程师;**通信作者:**余文,博士,副教授,硕士生导师

1 200 ℃, anthracite consumption of 20%, and roasting time of 10 min, and the optimum degradation conditions including dosage of iron-carbon micro-electrolysis filler of 3.75 g/L and pH value of the solution of 4. This method not only realizes the resource utilization of cyanide tailings, but also effectively degrades benzohydroxamic acid wastewater, and achieved the purpose of "treating waste with waste".

Key words: cyanide tailings; reduction roasting; micro-electrolytic filler; benzohydroxamic acid; wastewater treatment

氰化法提金工艺具有回收率高、适应性强和经济效益好的优点,但在其生产过程中同时会产出大量含氰化物、重金属等有毒有害组分的氰化尾渣[1-3]。我国每年大约产出 5 000 万 t 氰化尾渣,简单的堆存处置具有很大的潜在危害[4-5],如果能够有效地将其进行无害化、资源化利用,将极大推动我国产业经济的发展和绿色矿山的构建。氰化尾渣中含有 Au、Ag、Cu、Fe 等有价金属元素,其中 Fe 含量为 25%～35%[6-7],主要以赤铁矿的形式存在,且具有矿粒粒级小、比表面积大、比磁化系数小的特点[8-9],具有潜在的回收和利用价值。

苯甲羟肟酸是螯合类捕收剂,对氧化矿、稀土矿有较好的浮选效果[10-11],在选矿废水中通过简单的尾矿库自然净化过程中并不能有效降解,回用后将影响选矿的指标和经济效益,加上废水的排放,对矿山环境带来诸多不利影响。

铁碳微电解法在处理焦化废水、印染废水、含铬废水、含苯系制药废水等方面都有所应用,是近年来应用较广的废水处理方法[12-15]。铁碳微电解材料以单质铁为阳极、碳为阴极,在废水作为电解液下,形成许多微小的原电池。新生态的电极产物活性极高,能与废水中的污染物发生氧化还原反应,使其结构、形态发生变化,从而高效地降解废水中的有毒难降解污染物[16]。

根据氰化尾渣的工艺矿物学特性,本文采用还原焙烧工艺,将氰化尾渣制备成铁碳微电解填料,借助铁碳微电解填料在电解过程中发生的氧化还原、吸附及絮凝沉降等作用,实现对苯甲羟肟酸废水的降解。试验以氰化尾渣为原料、无烟煤为还原剂,在不同还原焙烧条件下制备铁碳微电解填料,然后将所制备的铁碳微电解填料用于苯甲羟肟酸废水降解试验,通过探究制备铁碳微电解填料和降解苯甲羟肟酸的最佳条件,为氰化尾渣用于有机废水降解提供依据,并为氰化尾渣的综合利用开辟新的途径,达到"以废治废"的目的。

1　试验

1.1　试验原料

试验所用氰化尾渣取自某黄金冶炼厂冶炼后的尾矿,其 X 荧光分析结果为(%):Fe 20.61、Cu 0.24、Mg 0.55、P 0.29、Na 1.26、Si 17.15、Ca 2.51、Al 4.95、S 0.91。氰化尾渣的 XRD 分析结果如图 1 所示。由 X 荧光分析结果可知,氰化尾渣成分复杂,含有多种有价金属元素,其中主要组分为 Fe,含量为 20.61%;其次为脉石组分 Si、Al,含量分别为 17.15%和 4.95%;Cu、Mg 等组分含量较低。由图 1 可知,氰化尾渣中主要物相为赤铁矿和石英。结合成分分析结果可知,物料中 Fe 主要以赤铁矿形式、Si 主要以石英形式存在于氰化尾渣中。

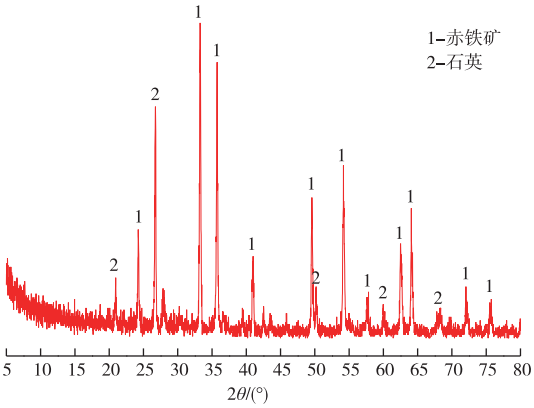

图 1　氰化尾渣的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of cyanide tailings

试验采用无烟煤作为碳质还原剂,−0.074 mm 粒级含量占 95%,工业分析结果为(%):水分 0.80、固定碳 81.11、灰分 10.91、挥发分 7.18、硫 0.39。

1.2　试验方法

球团制备:依次称取氰化尾渣 30 g、碳质还原剂(无烟煤)9 g、黏结剂(羧甲基纤维素钠)0.2 g,使碳质还原剂占氰化尾渣质量的 30%,混匀后加入适量的水(约 14 mL),制备成含碳氰化尾渣的球团。

还原焙烧:将制备好的湿球团放入烘箱中(105 ℃)完全干燥后,再装入坩埚放于提前预热好的马弗炉

中,在隔绝空气的条件下进行还原焙烧,焙烧温度 900～1 250 ℃,焙烧一定时间后,取出坩埚放置于室内自然冷却,得到块状铁碳微电解填料,研磨至 0.15 mm 后装袋密封备用。

苯甲羟肟酸降解:使用自制苯甲羟肟酸溶液为模拟废水。量取 400 mL 浓度为 20 mg/L 的苯甲羟肟酸溶液,倒入 500 mL 烧杯中,将烧杯置于转速为 400 r/min 的恒温搅拌器上,并加入一定质量的铁碳微电解填料,进行电解条件试验。

将电解后得到的溶液进行紫外分光光度测量,并根据公式(1)计算苯甲羟肟酸的去除率。

$$E=(A_0-A)/A_0\times 100\% \quad (1)$$

式中,E 为废水中苯甲羟肟酸的去除率(%);A_0 为反应前苯甲羟肟酸废水的吸光度;A 为反应后苯甲羟肟酸的吸光度。

苯甲羟肟酸废水 COD 测定:通过记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量,来测定最佳焙烧条件和最优降解条件下苯甲羟肟酸废水的 COD。

2　试验结果与结论

2.1　还原焙烧条件对铁碳微电解填料降解苯甲羟肟酸废水的影响

2.1.1　还原焙烧温度

在无烟煤用量占氰化尾渣质量 30%、焙烧时间 60 min;填料用量 5 g/L、废水初始 pH=6.15 的条件下,研究还原焙烧温度对铁碳微电解填料去除废水中苯甲羟肟酸的影响,试验结果如图 2 所示。

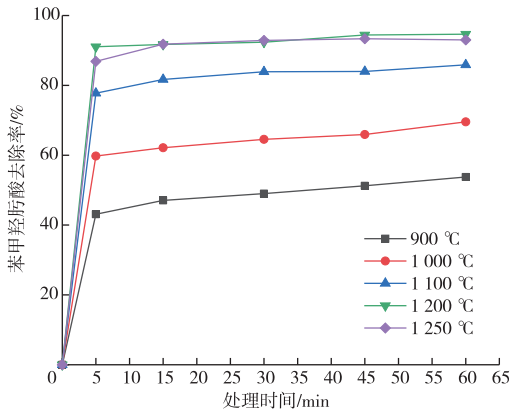

图 2　焙烧温度对苯甲羟肟酸废水去除率的影响

Fig. 2　Effects of roasting temperature on removal rate of benzohydroxamic acid wastewater

由图 2 可知,还原焙烧温度在铁碳微电解填料对苯甲羟肟酸的降解有较显著的影响,随着焙烧温度的升高,废水中苯甲羟肟酸的去除率整体也在不断提高。

焙烧温度为 900 ℃、处理 60 min 时,苯甲羟肟酸去除率为 53.78%;焙烧温度为 1 100 ℃、处理 60 min 时,苯甲羟肟酸去除率为 85.88%;但当焙烧温度为 1 200 ℃、处理 5 min 时,苯甲羟肟酸去除率即可达到 91.05%。随处理时间的继续延长,苯甲羟肟酸去除率的增长幅度不大。

由此可见,适当提高还原焙烧温度,可以有效增强氰化尾渣制备出的铁碳微电解填料的降解性能,这是由于提高温度可以使含铁矿物还原出更多的单质铁,在处理废水过程中形成更多的原电池,从而提高了苯甲羟肟酸的降解效果。然而当温度高于 1 200 ℃后,苯甲羟肟酸的去除率反而降低,这可能是温度过高导致还原生成的铁单质颗粒变大,减小了填料与溶液的接触面积,单位时间内苯甲羟肟酸降解效果下降。综合考虑,确定 1 200 ℃为最佳焙烧温度。

2.1.2　焙烧时间

在无烟煤用量占氰化尾渣质量 30%、焙烧温度 1 200 ℃、填料用量 5 g/L、废水初始 pH=6.15 的条件下,研究焙烧时间对铁碳微电解填料去除废水中苯甲羟肟酸的影响,试验结果如图 3 所示。

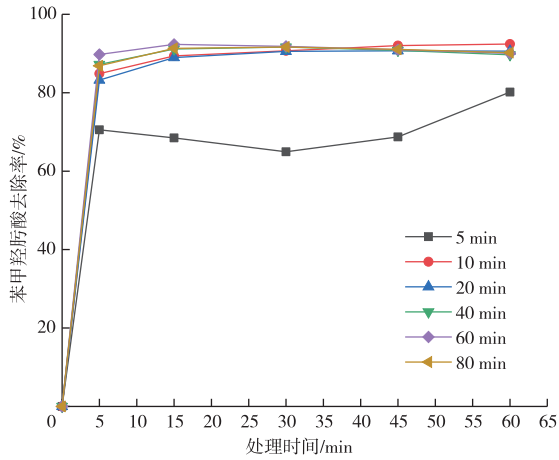

图 3　焙烧时间对苯甲羟肟酸废水去除率的影响

Fig. 3　Effects of roasting time on removal rate of benzohydroxamic acid wastewater

由图 3 可知,当焙烧 5 min、处理 5 min 时,苯甲羟肟酸的去除率为 70.53%,处理 60 min 时,苯甲羟肟酸去除率可到 80.16%;当焙烧 10 min、处理

5 min 时,苯甲羟肟酸去除率达到 84.86%,处理 60 min 时,苯甲羟肟酸的去除率高达 92.43%。但当焙烧时间在 20、40、60、80 min 的条件下,铁碳微电解填料对苯甲羟肟酸的去除率相差不大,并且随着处理时间延长,其去除率几乎不再增加。

由此可见,适当增加焙烧时间,有利于氰化尾渣中铁矿物转化为单质铁,使更多的金属铁与废水接触,苯甲羟肟酸的去除率随之提高;但随焙烧时间延长,如焙烧 20 min,苯甲羟肟酸的去除率反而整体降低,可能是由于焙烧过程中还原反应达到了平衡,无法转化出更多的单质铁,或是生成的铁单质发生了其他反应而被消耗,从而影响了降解的效果。综合考虑,确定最佳焙烧时间为 10 min。

2.1.3　无烟煤用量

在焙烧温度为 1 200 ℃、焙烧时间 10 min、填料用量 5 g/L、废水初始 pH=6.15 的条件下,研究无烟煤用量(以氰化尾渣质量的百分比计)对铁碳微电解填料去除苯甲羟肟酸的影响,试验结果如图 4 所示。

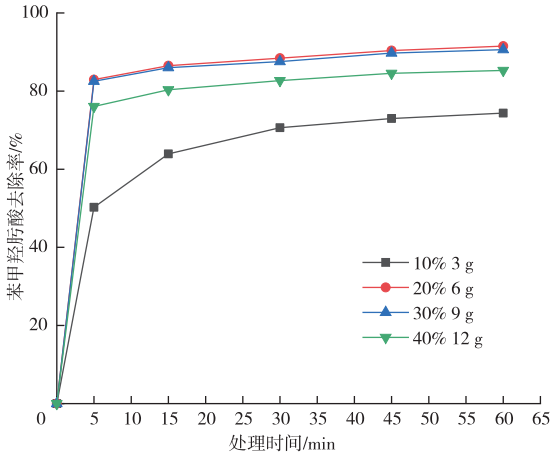

图 4　无烟煤用量对苯甲羟肟酸废水去除率的影响

Fig. 4　Effects of anthracite dosage on removal rate of benzohydroxamic acid wastewater

由图 4 可知,在相同条件下,当无烟煤用量从 10%增加至 20%时,铁碳微电解填料对苯甲羟肟酸的去除率快速提高。当无烟煤用量为 10%、处理 60 min 时,苯甲羟肟酸的去除率为 74.35%;而无烟煤含量为 20%、处理 5 min 时,苯甲羟肟酸的去除率即可达到 82.93%。但当无烟煤用量增加到 30%、40%时,苯甲羟肟酸的去除率反而下降,处理 60 min 时,去除率分别为 82.52%、76.05%。

根据铁碳微电解材料处理废水的原理,该体系中同时发生电化学反应和吸附作用,适量的无烟煤除了还原单质铁外,还会与单质铁形成更多的微小原电池,使废水中倾向于发生电化学反应;而无烟煤的用量过多,则会导致废水中活性碳的吸附作用强于电化学反应,从而导致苯甲羟肟酸的降解效果减弱。结合图 4 试验数据,确定最佳煤用量为 20%。

2.2　降解条件对铁碳微电解填料降解苯甲羟肟酸废水的影响

2.2.1　填料用量

在焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 10 min、无烟煤用量 20%;废水初始 pH=6.15 的条件下,研究铁碳微电解填料用量对去除苯甲羟肟酸的影响,试验结果如图 5 所示。

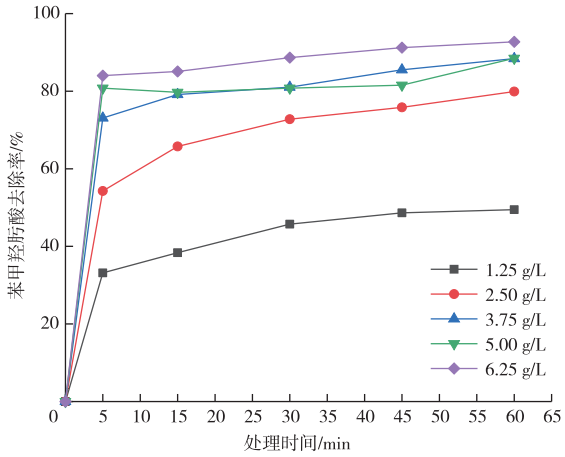

图 5　填料用量对苯甲羟肟酸废水去除率的影响

Fig. 5　Effects of filler dosage on removal rate of benzohydroxamic acid wastewater

由图 5 可知,随着铁碳微电解填料用量的增加,苯甲羟肟酸废水的降解效果不断提高,并随时间延长逐渐趋向稳定。填料用量从 1.25 g/L 增加到 6.25 g/L,均处理 60 min 时,苯甲羟肟酸的去除率从 49.46%逐渐增加到 92.72%,提升了 43.26 个百分点。

结合试验数据分析可知,通过增加电解填料的用量,可以增加废水中发生电化学反应的原电池数量,从而提升铁碳微电解填料对苯甲羟肟酸的去除效果,考虑到经济成本和实际生产价值等因素,确定试验填料用量 3.75 g/L 为最佳条件。

2.2.2　废水初始 pH

在焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 10 min、无烟煤

用量 20%；填料用量 3.75 g/L 的条件下，选用 0.1 mol/L HCl 调节 pH，研究废水初始 pH 对铁碳微电解填料去除苯甲羟肟酸的影响，试验结果如图 6 所示。

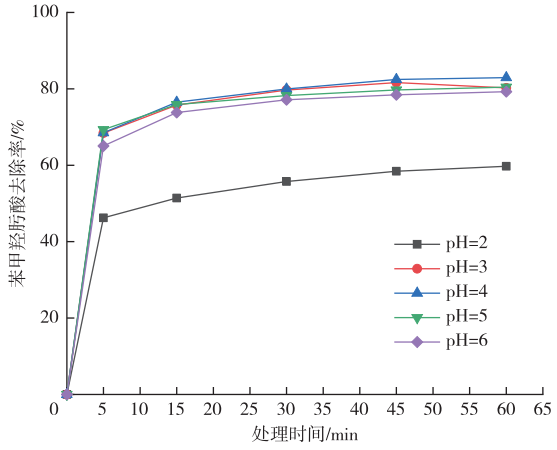

图 6　废水初始 pH 对苯甲羟肟酸废水去除率的影响

Fig. 6　Effects of initial pH value of wastewater on removal rate of benzohydroxamic acid wastewater

由图 6 可知，初始 pH 为 2 时，铁碳微电解填料对苯甲羟肟酸的去除效果最差，处理 60 min 时，苯甲羟肟酸去除率仅为 59.74%。但当初始 pH 到达 3 后，继续提高 pH，苯甲羟肟酸的去除率变化不大。当 pH=4 时，处理 60 min，苯甲羟肟酸的去除率高达 82.93%，此时苯甲羟肟酸的降解效果最佳。

分析其原因，在酸性条件下，适量的 H^+ 使得电子交换量增多，促进了电化学反应的进行，从而提高了苯甲羟肟酸的去除效果；但当 pH 过低，过量的 H^+ 将不利于 $Fe(OH)_3$ 絮凝物的生成，进而影响其对废水的降解效果。总体而言，降解过程初始 pH 为 4 左右时，填料对苯甲羟肟酸废水都有良好的降解效果，苯甲羟肟酸去除率可达 80%以上。

3　铁碳微电解填料及降解后水质分析

3.1　铁碳微电解填料分析

对最佳焙烧条件下得到的铁碳微电解填料进行 X 荧光分析和硫碳分析，结果为(%)：Fe 37.56、C 7.91、Cu 0.36、Mg 0.83、P 0.43、Na 3.95、Si 22.87、Ca 3.16、Al 6.95、S 1.74。最佳条件下制备的铁碳微电解填料 XRD 谱如图 7 所示。可知，最佳焙烧条件下氰化尾渣中 Fe 含量为 37.56%，C 含量为 7.91%，主要脉石组分为 SiO_2。由图 7 可知，氰化尾渣制备的铁碳微电解填料中铁元素主要以单质铁的形式存在，说明该过程中铁元素得到了充分的还原，而硅元素基本以 SiO_2 形式存在，是填料中的脉石组分。

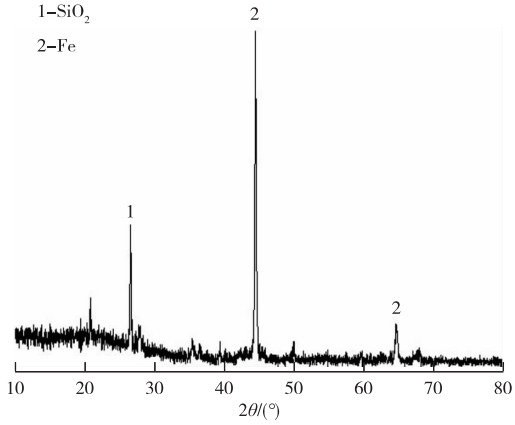

图 7　最佳条件下制备的铁碳微电解填料 XRD 谱

Fig. 7　XRD pattern of Fe-C micro-electrolysis filler prepared at the optimum conditions

3.2　废水 COD 检测

根据条件试验结果，研究最佳条件下苯甲羟肟酸废水中 COD 的变化和去除率，试验结果如图 8 所示。由图 8 可知，最佳试验条件下，废水中 COD 随着处理时间的增加不断降低，苯甲羟肟酸去除率提高，处理时间为 30 min 时，废水 COD 下降到 46.24 mg/L，苯甲羟肟酸去除率已经达到 80%以上。由此可见，利用氰化尾渣制备的铁碳微电解填料可以高效降解废水中苯甲羟肟酸。

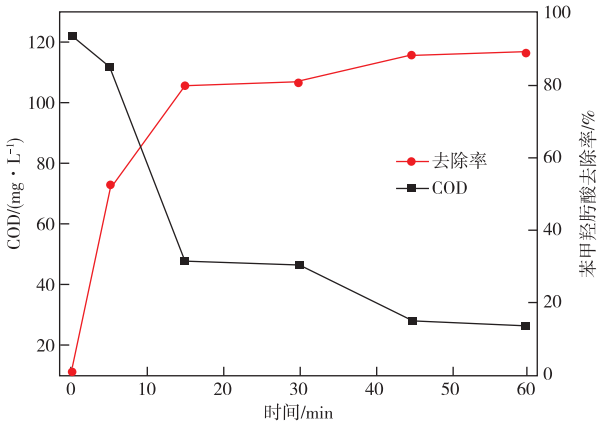

图 8　最佳条件下苯甲羟肟酸废水的 COD 及去除率

Fig. 8　COD and removal rate of benzohydroxamic acid wastewater under the optimum conditions

4　结论

在焙烧温度 1 200 ℃、焙烧时间 10 min、无烟煤用量 20%(氰化尾渣质量 30 g、黏结剂 0.2 g)的还原焙烧条件下,可制备出性能较好的铁碳微电解填料;在填料用量 3.75 g/L、废水初始 pH=4 的降解条件下,微电解填料对苯甲羟肟酸废水的降解效果最佳,苯甲羟肟酸去除率达到 80%以上。该方法不仅实现了氰化尾渣的资源化利用,而且"以废治废"对苯甲羟肟酸废水进行了有效降解。

参考文献

[1] 王瑞祥,刘荼香,杨裕东,等.复杂金矿物氧化焙烧—硫酸浸出—氰化法回收金银模拟计算[J].有色金属(冶炼部分),2020(7):69-75.
WANG R X, LIU C X, YANG Y D, et al. Simulation calculation on recovery of Au, Ag and Cu from complex gold concentrate by oxidation roasting - sulfuric acid leaching - cyanidation process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(7):69-75.

[2] 翁占平,李雪林,杨俊彦,等.某金精矿氰化工艺参数试验研究[J].世界有色金属,2017(6):12-14.
WENG Z P, LI X L, YANG J Y, et al. Experimental study on technological parameters of cyanide in a gold concentration[J]. World Nonferrous Metals, 2017(6): 12-14.

[3] 王维大,秦思远,肖宇,等.不同钙源对 MICP 固化氰化尾渣的影响[J].有色金属(冶炼部分),2022(7):131-137.
WANG W D, QIN S Y, XIAO Y, et al. Effects of different calcium sources on MICP cured cyanidation tailings[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(7):131-137.

[4] 徐登魁,周婷.某黄金冶炼厂氰化尾渣有价元素回收实验研究[J].世界有色金属,2018(17):7-9.
XU D K, ZHOU T. The research on valuable metal comprehensive recovery from gold tailing of a gold smelter[J]. World Nonferrous Metals, 2018(17):7-9.

[5] 孙留根,黄海辉,徐晓辉,等.焙烧氰化尾渣回收有价金属试验[J].有色金属(冶炼部分),2017(2):15-18.
SUN L G, HUANG H H, XU X H, et al. Study on recovery of valuable metals from roasting cyanidation residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(2):15-18.

[6] 赵战胜.从氰化尾渣中提取 S、Fe、Au 的方法[J].黄金,2007,28(7):40-41.
ZHAO Z S. Method for extracting S, Fe and Au from cyanidation slag[J]. Gold, 2007, 28(7):40-41.

[7] 党晓娥,刘安全.焙烧氰化尾渣综合利用与新工艺探讨[J].有色金属(冶炼部分),2020(9):97-105.
DANG X E, LIU A Q. Comprehensive utilization of roasting cyanide tailings and discussion on new technology[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9):97-105.

[8] 孙美芬,张亦飞,王新文.某氰化尾渣煤基还原焙烧—磁选试验[J].金属矿山,2012,41(3):155-157.
SUN M F, ZHANG Y F, WANG X W. Coal-based reduction-roasting of ferric oxide from a cyanidation slag[J]. Metal Mine, 2012, 41(3):155-157.

[9] 刘娜,孙体昌,刘真真,等.某氰化尾渣直接还原焙烧—磁选选铁试验[J].金属矿山,2012,41(11):145-147.
LIU N, SUN T C, LIU Z Z, et al. Experiment of iron concentration from a cyanided tailing with the process of direct reduction roast - magnetic separation[J]. Metal Mine, 2012, 41(11):145-147.

[10] 邱显扬,高玉德.苯甲羟肟酸与铌钽锰矿作用机理的研究[J].有色金属(选矿部分),2005(6):38-41.
QIU X Y, GAO Y D. Investigation of action mechanism between benzylhydroximic acid and columbite-tantalite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2005(6): 38-41.

[11] 程雅芝,童雄,谢贤,等.金属离子对锡石浮选捕收剂的影响及其机理研究进展[J].有色金属工程,2021,11(6):75-84.
CHENG Y Z, TONG X, XIE X, et al. Effect of metal ions on flotation collectors of cassiterite and its mechanism[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(6):75-84.

[12] 陈前,陈建.强化铁碳微电解处理含苯系物制药废水[J].江苏农业科学,2016,44(3):339-341.
CHEN Q, CHEN J. Treatment of pharmaceutical wastewater containing benzene series by enhanced iron-carbon micro-electrolysis[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(3):339-341.

[13] 朱乐辉,裴浩言,邱俊.铁碳微电解/H_2O_2混凝法处理焦化废水的试验研究[J].水处理技术,2010,36(8):117-120.
ZHU L H, PEI H Y, QIU J. Treatment of coking wastewater by iron-carbon microelectrolysis/H_2O_2 coagulation process[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(8):117-120.

[14] 李祖华,郭瀚程.规整铁碳微电解填料处理难降解废水的应用[J].染整技术,2014,36(5):42-43.
LI Z H, GUO H C. The application of structured iron

carbon micro electrolysis packing in refractory wastewater[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2014,36(5):42-43.

[15] 杨瑞洪,刘亚凯. 微电解技术在工业废水处理中的应用[J]. 辽宁化工,2011,40(10):1044-1048.
YANG R H, LIU Y K. Application of micro-electrolysis technology in industrial wastewater treatment [J]. Liaoning Chemical Industry,2011,40(10):1044-1048.

[16] 陈江安,周丹,邱廷省,等. 氰化尾渣制备微电解填料及降解甲基橙研究[J]. 中国环境科学,2018,38(10):3808-3814.
CHEN J A, ZHOU D, QIU T S, et al. Synthesis of micro-electrolysis filter from cyanide tailings through direct reduction process and its application for degradation of methyl orange[J]. China Environmental Science, 2018,38(10):3808-3814.