



УДК 504.5, 669.21

К ВОПРОСУ О НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СРЕДОЗАЩИТНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ТОНКОВКРАПЛЕННОГО САМОРОДНОГО ЗОЛОТА ИЗ КОРЕННЫХ ПОРОД

И.В.ФЕДОСЕЕВ¹, М.Ш.БАРКАН²

¹ Калужский филиал МГТУ им. Н.Э.Баумана, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет, Россия

При эксплуатации золотообогатительных переделов производства с использованием цианистого натрия образуются значительные объемы высокотоксичных отходов производства: жидкие стоки, газообразные выбросы, твердые хвосты процессов цианирования.

Подобная негативная нагрузка как результат некорректной природоохранной деятельности на золото-перерабатывающих предприятиях приводит к распространению загрязняющих высокотоксичных веществ, что может стать причиной крупномасштабной деградации природной среды в зоне воздействия золотоизвлекающих фабрик.

Для проведения средозащитных мероприятий необходимо учитывать свойства и условия миграции загрязнителей в естественных условиях.

Ключевые слова: экологическая безопасность, производство золота, цианосодержащие соединения.

Как цитировать эту статью: Федосеев И.В. К вопросу о нейтрализации цианистых соединений при проведении средозащитных мероприятий при извлечении тонковкрапленного самородного золота из коренных пород / И.В.Федосеев, М.Ш.Баркан // Записки Горного института. 2016. Т.219. С.472-476. DOI 10.18454/PMI.2016.3.472

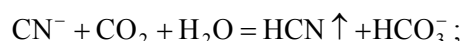
В основе технологических линий производства золота на золотоперерабатывающих предприятиях, помимо гравитации и флотации, лежат процессы выщелачивания золотосодержащих концентратов с использованием цианида натрия – сильнодействующего ядовитого вещества [1]. Общеизвестно, что цианистые соединения ядовиты. Токсичными свойствами обладают все цианистые соединения, способные выделять циан-ион CN^- , т.е. все обладающие значительной растворимостью [3].

Минералогический состав золотоносных руд отличается большим разнообразием. В руде всегда имеются как инертные к цианиду, так и активно реагирующие с цианидом вещества, породы и минералы. Сопутствующие цианированию побочные реакции с различными рудными компонентами, в том числе сульфидными минералами железа и меди, могут привести к образованию сточных вод, содержащих в своем составе широкий спектр различных токсичных цианосодержащих соединений: простые цианиды, роданиды, комплексные цианистые соединения меди и железа. Помимо этого, указанные вещества входят в состав жидкой фракции образующихся хвостов цианирования.

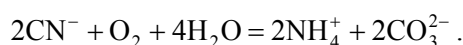
Простые цианиды представляют собой соли синильной кислоты. Ввиду растворимости легко отдают в раствор цианид-ион CN^- , что приводит к их распространенности в составе сточных вод. Наиболее опасны для живых организмов, смертельная доза для человека 0,12 г. На золотоперерабатывающих предприятиях представлены основным реагентом – цианидом натрия $NaCN$. Сухой цианид натрия в виде высокодисперсного аэрозоля способен образовываться в отделениях приготовления реагентов и выступать в качестве вещества, загрязняющего атмосферный воздух.

В результате функционирования золотоперерабатывающих предприятий цианиды попадают в хвостохранилища и ближайшие водные объекты. Основные факторы, влияющие которых сказаться на поведении цианидов в водоемах, следующие: pH вод, показатели растворенных кислорода и углекислоты, содержание в воде различных неорганических соединений, свет, тепло, жизнедеятельность микроорганизмов. Известно, что в условиях водоемов простые растворимые цианиды разрушаются двумя путями:

- выделяются в атмосферу в виде цианистого водорода под действием углекислого газа



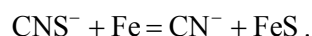
- окисляются кислородом в присутствии микроорганизмов с образованием ионов аммония и карбонат-ионов



В хвостохранилищах окисление, как правило, не происходит, так как в водах отсутствуют микроорганизмы. В присутствии микроорганизмов, всегда содержащихся в природных водах, этот процесс происходит с достаточной интенсивностью и при благоприятных условиях (летний период, хорошее освещение) достигает 30 %. Процесс удаления цианидов за счет углекислого газа всегда преобладает над процессом окисления [4].



Роданиды гораздо менее токсичны, чем простые цианиды. Так, ПДК NaCN в воздухе рабочей зоны составляет $0,3 \text{ мг/м}^3$, а соответствующая ПДК NaCNS равна 10 мг/м^3 . Роданиды обладают раздражительным действием, а при длительном воздействии угнетают функции щитовидной железы, поражают почки. При контакте с сильными окислителями и металлическим железом способны высвобождать цианид-ион:



Роданиды образуются в большом количестве на предприятиях по переработке сульфидных руд, входят в состав сточных вод.

Комплексные ядовитые растворимые цианиды – комплексные цианистые соединения меди, токсичные сами по себе. Самым устойчивым из них является двухвалентный цианистый комплекс трицианокупрата натрия $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, который обладает частичной растворимостью в воде.

Данное соединение является весьма ядовитым и опасным. Вместе с жидкой фазой пульпы оно попадает в хранилище твердых отходов цианирования и входит в состав образующихся сточных вод. Подобно простым нерастворимым цианидам способно мигрировать с инфильтрационными водами.

Комплексные неядовитые растворимые цианиды представлены комплексными цианистыми соединениями железа – ферроцианидами, в том числе гексацианоферратом натрия $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который не ядовит, однако способен выделять простые цианиды и синильную кислоту:

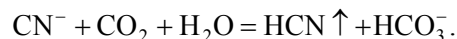


Как и прочие цианистые соединения, ферроцианид в тонкодисперсном виде способен мигрировать на различные расстояния и попав в среду повышенной кислотности, может распасться с выделением цианид-иона [5].

Стоит отметить, что при приготовлении реагентов и гидролизе рабочих цианистых растворов в атмосферный воздух могут выделяться возгоны, содержащие в своем составе пары синильной кислоты. Синильная кислота образуется при приготовлении и использовании растворов цианида натрия в процессе его гидролиза при недостатках концентраций «защитной щелочи». В результате синильная кислота, выделяясь из растворов и технологических аппаратов, способна попадать в окружающую среду через систему вентиляции золотоперерабатывающих фабрик.

Таким образом, синильная кислота ввиду своей летучести и сильных токсичных свойств является крайне опасным соединением, легко мигрирующим на далекие расстояния. Свойства, обуславливающие ее способность растворяться в воде, приводят к заражению водных объектов в зоне действия предприятия и загрязнению дождевых масс, что может привести к многофакторному негативному воздействию гидроцианида на компоненты окружающей среды.

Согласно принятой практике, сточные воды золотоперерабатывающих предприятий подлежат размещению в хвостохранилищах, изолированных от контакта с грунтовыми и поверхностными водами, а также с естественным почвенным покровом. С течением времени простые растворимые цианиды, входящие в состав сточных вод, под влиянием природных факторов разрушаются путем взаимодействия с углекислым газом, что приводит к выделению в атмосферный воздух цианистого водорода [4]



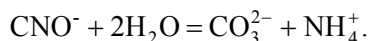
Таким образом, процесс самоочистки циансодержащих сточных вод под действием природных факторов сопровождается эмиссиями синильной кислоты в воздух. Становится ясным, что изоляции жидких отходов от контакта с природными водами и почвами недостаточно для предотвращения выделений высокотоксичных компонентов в окружающую среду.

Минимизация негативного воздействия золотоперерабатывающих производств требует реализации инженерных природоохранных решений, направленных на глубокое обезвреживание всех образующихся при производстве отходов – жидких, твердых, газообразных. Причем, из-за процессов разложения комплексных цианистых соединений и выделения летучей синильной кислоты недопустимо размещение необезвреженных жидких и твердых отходов в естественных условиях на продолжительные периоды.

Для обезвреживания циансодержащих сточных вод в мировой практике используют ряд методов, направленных на окисление цианистых соединений до менее опасных веществ: обработка кислотой Каро, щелочное хлорирование, автоклавное окисление кислородом и окисление озоновоздушной смесью [2].



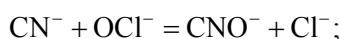
Широкое распространение в США и Канаде получил метод окисления кислотой Каро [3] – смесью диоксида серы и воздуха в присутствии медного катализатора. Этот метод может предусматривать использование в качестве окислителя SO_2 из различных источников (сжигание серы, сжиженный газ и пр.) и воздуха. Образующиеся при окислении цианат-ионы нестабильны и гидролизуются до углекислого газа и солей аммония:



Процесс очистки реализуют при перемешивании с использованием контактного чана, в нижнюю часть которого через диспергаторы подается смесь диоксида серы и воздуха под низким давлением. Подача кислоты Каро регулируется дозатором по остаточному содержанию цианид-иона в обезвреженном растворе.

Данный метод обеспечивает высокую очистку от свободного и связанного цианида, но практически не влияет на содержание роданид-иона. Это делает метод непригодным для обезвреживания стоков после извлечения тонковкрапленного золота из пирита.

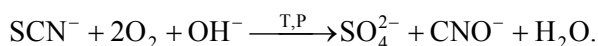
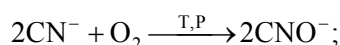
Обезвреживания роданид-ионов можно добиться при использовании процесса щелочного хлорирования [1]. Процесс хлорирования цианосодержащих стоков и хвостов основан на окислении токсичных соединений хлорсодержащим окислителем, в качестве которого обычно используют гипохлорит кальция. Метод позволяет обезвреживать практически весь комплекс токсичных веществ, за исключением нерастворимых цианистых комплексов железа. Метод обеспечивает окисление роданидов не более чем на 75 %:



Процесс хлорирования проводят в щелочной среде при $\text{pH} > 10$ для исключения образования сильно токсичного летучего соединения – хлорциана. Процесс щелочного хлорирования проводят в реакторах, оборудованных насосами-дозаторами гипохлорита кальция и механическими мешалками.

К минусам данного метода можно отнести необходимость поставки большого количества жидких реагентов, что может давать значительную материальную нагрузку при удаленном расположении золотоперерабатывающего предприятия.

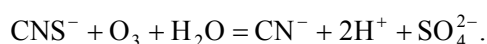
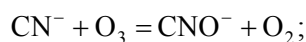
Метод автоклавного окисления кислородом [6] позволяет очищать сточные вод от цианидов, комплексных цианистых соединений и роданидов (до 80 %). Процесс ведется в автоклавах при температуре 250 °С, давлении около 4 МПа и длится около 5 ч. В этих условиях достигается ускорение реакций окисления и повышается эффективность очистки. Для достижения требуемой степени очистки процесс автоклавного окисления аппаратно реализуют в несколько ступеней:



Указанные параметры обуславливают высокую энергоемкость процесса очистки и возможность ее реализации лишь на производствах с низкими расходами сточных вод.

Очистка стоков методом озонирования предполагает наиболее полное обезвреживание широкого спектра цианосодержащих комплексных соединений, входящих в состав образующихся сточных вод, в том числе устойчивых роданидов [6]. Получение озона осуществляется непосредственно на месте потребления. Наиболее распространенным и эффективным способом получения озона является электросинтез в разряде, протекающий в озонаторе.

Благодаря высокому окисляющему потенциалу озон эффективно окисляет все цианосодержащие соединения, кроме комплексных соединений железа, осаждение которых возможно производить при дальнейшем использовании железного купороса:





Величина pH влияет на процессы окисления цианидов и роданидов. Так, при значениях $\text{pH} < 7,0$ озоном окисляются только роданиды. В щелочной среде окислению подвергаются как роданиды, так и цианиды. В кислой среде цианид-ионы начинают присоединять свободные ионы водорода, что ведет к образованию синильной кислоты.

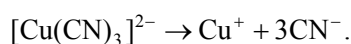
Ввиду изменения pH среды при озонировании, для реализации системы очистки сточных вод, содержащих простые и комплексные цианистые соединения, а также роданиды, необходимо использование двухстадийной технологии окисления озоном: на первой стадии основным процессом будет являться окисление роданидов, на второй стадии будут происходить процессы удаления оставшихся цианидов, окисления комплексных цианистых соединений меди озоном. Для осаждения ферроцианатов и арсенатов при реализации второй стадии очистки необходимо добавление раствора сернокислого железа.

Процесс озонирования проводят в реакторах озонирования колонного типа, оснащенных механическими перемешивающими устройствами. Для подачи озono-воздушной смеси в основании реактора по периметру устанавливается форсуночный пояс с горизонтальной ориентацией форсунок. Исходные стоки подаются насосом в верхнюю часть реактора. В днище установлен канал для опорожнения камеры реактора. В крышке реактора располагается канал отвода газовой смеси, оснащенный каплеуловителем и датчиками определения содержания синильной кислоты и озона.

На первом этапе при подаче озона в реактор первой ступени параллельно происходят процессы окисления роданидов и цианидов. Роданиды окисляются в две стадии, на первой стадии происходит образование цианид-ионов и ионов водорода, вследствие чего наблюдается подкисление раствора.

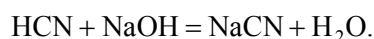
В реакторе второй ступени предполагается доочистка стоков с применением как озона, так и раствора сульфата железа. Процессы осаждения нерастворимых соединений, образующихся при очистке стоков, проходят параллельно с процессами доочистки стоков от цианид-ионов, комплексных цианистых солей меди и окисления цианатов. Основными процессами здесь будут являться процессы удаления из состава стоков остатков цианидов, в том числе выделившихся при окислении трицианокупратов, а также окисление цианатов. Стоит учитывать, что в результате гидролиза железного купороса будет происходить выделение ионов водорода, которые в дальнейшем будут связывать оставшиеся цианид-ионы в синильную кислоту.

После того как все цианид-ионы, содержащиеся в растворе, будут удалены, начнется взаимодействие озона с комплексными циансодержащими ионами меди. Трицианокупраты под действием озона распадаются с образованием иона меди и цианид-иона:



В процессе обезвреживания стоков образуется синильная кислота. Часть синильной кислоты отводится непосредственно из реакторов-озонаторов вместе с отработанной газовой фазой, а другая часть остается в растворе. В современной промышленной практике для удаления остатков синильной кислоты из раствора после его очистки от цианистых соединений стоки барботируют в течение некоторого времени воздухом с целью возгона остатков синильной кислоты в газовую фазу.

Возгоны, полученные из барботажных баков и реакторов озонирования, по воздуховодам подаются в систему очистки отходящих газов, где синильная кислота нейтрализуется раствором гидроксида натрия с образованием цианида натрия, используемого на предприятии в качестве реагента:



Таким образом, использование технологии озонирования с добавлением раствора железного купороса позволяет обезвредить весь перечень опасных циансодержащих соединений, содержащихся в стоках переделов по извлечению тонковкрапленного золота из коренных пород методом цианирования. Внедрение предложенной системы очистки приведет к значительному снижению негативной нагрузки, оказываемой золотоперерабатывающими предприятиями на компоненты окружающей природной среды.

На основании анализа существующей практики, для обеспечения экологической безопасности следует реализовывать процессы непрерывной очистки сточных вод с одновременным замкнутым водооборотом. Тогда обезвреженные сточные воды можно использовать для удовлетворения производственных потребностей, тем самым сократив объем водозабора чистых природных вод. Помимо этого, минимизируются опасности, связанные с размещением неочищенных циансодержащих отходов в естественных условиях.

Хвосты цианирования представляют собой смесь пустой породы с отработанными цианистыми растворами. Для их обезвреживания целесообразно использовать процессы многократной фильтрации с промежуточной промывкой чистой водой. Промытые твердые отходы с минимальным содер-



жанием влаги и, соответственно, пониженными концентрациями токсичных компонентов, пригодны для длительного хранения в специализированных хранилищах в виде штабелей. Фильтрационные воды, образующиеся при очистке хвостов цианирования, целесообразно направлять на обезвреживание совместно со сточными цианосодержащими водами предприятия.

Несомненно, реализация подобных природоохранных мероприятий требует привлечения значительных материальных затрат. Однако опасность попадания высокотоксичных веществ в окружающую природную среду диктует необходимость принятия комплексных средозащитных мер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барченков В.В. Технология гидрометаллургической переработки золотосодержащих флотоконцентратов с применением активных углей. Чита: Поиск, 2004. 242 с.
2. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. М: Металлургия, 1971. 384 с.
3. Оксенгендлер Г.И. Яды и противоядия. Л.: Наука, 1982, 192 с.
4. Панова В.А. Определение простых и комплексных цианидов в природных и сточных водах, химические процессы их превращения в воде водоемов и методы очистки от них сточных вод: Автореф. дис...канд. хим. наук / АН СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т водоснабжения, канализации, гидротехн. сооружений и инж. гидрогеологии «ВОДГЕО». М., 1963. 22 с.
5. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В.Тананаев, Г.Б.Сейфер, Ю.Я.Харитонов. М.: Наука, 1971, 285 с.
6. Укрупненное тестирование в лабораторных и производственных условиях проектного способа очистки избыточных стоков (обратный осмос) и разработка технологического регламента очистки сточных вод: Отчет о результатах укрупненного тестирования / ООО «Институт Гипроникель». СПб, 2013. 108 с.

Авторы: И.В.Федосеев д-р техн. наук, профессор, fn2-kf@bmstu-kaluga.ru (Калужский филиал МГТУ им. Н.Э.Баумана), М.Ш.Баркан, канд. техн. наук, доцент, barkan-msh@spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет).
Статья принята к публикации 28.01.2016.

THEME OF CYANIDE NEUTRALIZATION DURING ENVIRONMENT MEASURES IMPLEMENTING IN CASE OF NATIVE GOLD FINELY DISSEMINATED EXTRACTION FROM BEDROCKS

I.V.FEDOSEEV¹, M.Sh.BARKAN²

¹ Kaluga Branch of Bauman MSTU, Russia

² Saint-Petersburg Mining University, Russia

Exploitation of enrichment operating stages with sodium cyanide, leads to toxic waste production in large volumes: wastewaters, gas emissions, solid cyanidation waste.

As a result of incorrect environmental management on gold recovery plants, this negative impact leads to propagation of toxic pollutant substances. It could be the reason of nature widescale degradation in the gold factories affected area.

In turn, the environment protection measures realisation needs to accounting of the contaminants properties and their migration conditions in the natural environment.

Key words: environmental safety, gold production, cyanide compounds.

How to cite this article: Fedoseev I.V., Barkan M.Sh. Theme of cyanide neutralization during environment measures implementing in case of native gold finely disseminated extraction from bedrocks. Zapiski Gornogo instituta. 2016. Vol.219, p.472-476. DOI 10.18454/PMI.2016.3.472

REFERENCES

1. Barchenkov V.V. Tekhnologiya gidrometallurgicheskoi pererabotki zolotosoderzhashchikh flotokonsentratov s primeneniem aktivnykh uglei (*Technology of hydrometallurgical processing of gold-bearing flotation concentrate with active carbons*). Chita: Poisk, 2004. 242 p.
2. Milovanov L.V. Ochistka i ispol'zovanie stochnykh vod predpriyatii tsvetnoi metallurgii (*Cleaning and use of sewage-ferrous metallurgy*). Moscow: Metallurgiya, 1971, 384 p.
3. Oksegendler G.I. Yady i protivoyadiya (*Poisons and antidotes*). Leningrad: Nauka, 1982, 192 p.
4. Panova V.A. Opredelenie prostykh i kompleksnykh tsianidov v prirodnykh i stochnykh vodakh, khimicheskie protsessy ikh prevrashcheniya v vode vodoemov i metody ochistki ot nikh stochnykh vod (*Definition of simple and complex cyanides in natural and waste water, chemical processes of transformation in water reservoirs and purification methods of sewage from them*): Avtoref. dis...kand. khim. nauk. AN SSSR. Vsesoyuz. nauch.-issled. in-t vodosnabzheniya, kanalizatsii, gidrotekhn. sooruzhenii i inzh. gidrogeologii «VODGEO». Moscow, 1963. 22 p.
5. Tananaev I.V., Safer G.B., Kharitonov Y.Y. Khimiya ferrotsianidov (*Chemistry ferrocyanide*). Moscow: Nauka, 1971, 285 p.
6. Ukrupnennoe testirovanie v laboratornykh i proizvodstvennykh usloviyakh proektnogo sposoba ochistki izbytochnykh stokov (obratnyi osmos) i razrabotka tekhnologicheskogo reglamenta ochistki stochnykh vod: (*Enlargement testing laboratory and production conditions of the project of the purification process of excess runoff (RO) and the development of technological rules wastewater*): a report on the results of the test enlarged. ООО «Институт Гипроникель». St. Petersburg, 2013. 108 p.

Authors: I.V.Fedoseev, Dr. of Engineering Sciences, Professor, fn2-kf@bmstu-kaluga.ru (Kaluga Branch of Bauman MSTU, Russia), M.Sh.Barkan, PhD in Engineering, Associate Professor, barkan-msh@spmi.ru (Saint-Petersburg Mining University, Russia).
Manuscript Accepted 28.01.2016.