

ЛЕКЦИЯ

СОСТАВИТЬ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИИ В ТЕТРАДЕ!!!
Фото загрузить в личный кабинет студента одним файлом.

ТЕМА 9. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЦИАНИДСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ

9.1 Химический состав цианидсодержащих хвостов

Химический состав жидкой фазы хвостов зависит от вещественного состава перерабатываемого минерального сырья и применяемых в технологии реагентов. В цианисто-сорбционном процессе применяются цианистый натрий, каустическая сода, известь и другие. При дозировании в процесс переработки они взаимодействуют с компонентами руды, в результате чего, в растворе пульпы образуются не только цианистые соединения золота и серебра, но и цианистые комплексы цветных металлов, роданиды и другие вредные вещества.

Химические соединения, входящие в группу цианидов, разнообразны по физико-химическим свойствам и токсикологическому воздействию. Рассмотрим основные из них.

Простые растворимые ядовитые цианиды представляют собой соли синильной кислоты HCN . Они загрязняют раствор пульпы цианид-ионами CN^- . Простые цианиды наиболее опасны для живых организмов, т.к. составляют основу яда. Как правило, простые цианиды в хвостовой пульпе составляют большую часть.

Простые нерастворимые цианиды. К ним относятся цианистая медь $\text{Cu}(\text{CN})_2$, цианистое железо $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и некоторые другие. Их можно было бы отнести к нетоксичным веществам, однако, находясь в воде в тонкодисперсном состоянии и попадая в организм человека, они под действием кислой среды желудочного сока начинают растворяться, переходя в простые ядовитые цианиды и вызывая отравление. Установлено, что в твердых отвалах хвостохранилищ простые нерастворимые цианиды под действием дождевой воды, солнечной радиации и температуры могут постепенно переходить в растворимые цианистые соединения и загрязнять природные водоемы.

Комплексные растворимые цианиды меди и цинка. Самым устойчивым из них является двухвалентный цианистый комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, который почти всегда присутствует в жидкой фазе хвостов. Эти соединения весьма ядовиты и опасны для окружающей среды.

Комплексные неядовитые растворимые цианиды. Они представляют собой комплексные цианистые соединения железа в виде ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. При определенных условиях эти соединения могут разлагаться с образованием простых ядовитых цианидов.

К нетоксичным веществам относятся некоторые **комплексные нерастворимые цианиды**, среди которых типичным представителем является т.н. берлинская лазурь, имеющая формулу $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Из описанных пяти групп цианистых соединений почти все ядовиты - некоторые во всех формах, другие - при соответствующих условиях. Вообще говоря, если циан-группа присутствует в каком-либо химическом соединении-твердом или жидком, она всегда представляет собой опасность, поскольку всегда может при изменении условий пребывания отщепиться и превратиться в простой ядовитый химикат.

В цианосодержащей хвостовой пульпе, поступающей на обезвреживание, содержатся не все пять групп, а только отдельные виды цианидов. Однако, учитывая непостоянство химического состава руды, поступающей в обработку, нужно всегда быть готовым к подавлению и разрушению любых образующихся в процессе цианистых соединений - простых и комплексных, ядовитых и неядовитых.

9.2 Характеристика методов обезвреживания цианистых хвостов

Обезвреживание цианистых хвостов фабрик основано на физико-химических свойствах применяемых реагентов. Существует ряд методов обезвреживания, одни из которых широко применяются на золотоизвлекательных фабриках, другие находятся либо в стадии разработки, либо только внедряются в производство. Некоторые из методов обезвреживания сводятся к окислению цианидов и последующему их распаду на безвредные вещества, другие - переводят токсичные цианистые соединения в нетоксичные, третьи - образуют нерастворимые осадки простых цианидов.

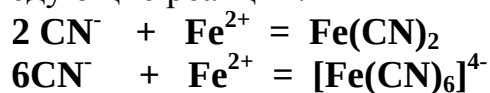
Среди методов окисления и разрушения цианидов наиболее надежным и распространенным является **метод обезвреживания активным хлором**. К методам перевода цианидов в нетоксичные соединения относится менее эффективный, но достаточно распространенный **способ обезвреживания с использованием железного купороса**.

В последнее время интенсивно развиваются и начинают применяться другие методы - **выдувка цианидов из кислой среды в виде синильной кислоты, очистка от цианидов с использованием ионообменных смол, электрохимическое окисление цианидов электролизом** и, наконец, **окисление цианида озоном O_3** . Рассмотрим подробно основные методы обезвреживания.

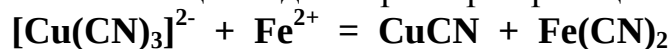
Обезвреживание железным купоросом

Это один из давно применяемых и распространенных на цианистых фабриках методов обезвреживания, с помощью которого ядовитые цианиды переводятся в нетоксичные комплексные цианиды железа. В качестве основного реагента используется сульфат закиси железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, называемый железным купоросом.

При взаимодействии железного купороса с простыми цианидами протекают следующие реакции:



Для комплексных цианидов характерна реакция:



Параллельно образующийся простой цианид железа, взаимодействуя со свободными цианид-ионами, образует комплексный растворимый цианид железа по реакции:



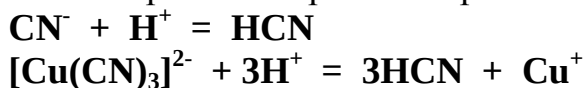
Необходимую дозу железного купороса для перевода простых и комплексных цианидов меди и цинка в цианистые комплексы железа рассчитывают по вышеприведенным реакциям. В целом же, чтобы реакция связывания растворенных цианидов протекала в нужном направлении, на 1 г содержащихся в хвостах цианидов расходуют не менее 4 г железного купороса.

Продолжительность обработки цианосодержащей пульпы сульфатом железа должна быть не менее 2-х часов. После добавления железного купороса за 15-20 мин до окончания процесса в пульпу добавляют известковое молоко до pH=9-10. Это необходимо для соосаждения образующихся простых цианидов меди и железа совместно с гидроокисью железа.

Недостаток метода обезвреживания железным купоросом заключается в том, что во всех случаях не удастся достичь предельно-допустимой концентрации по растворимым цианидам и, кроме того, не ликвидируется угроза появления растворимых цианидов при длительном хранении обезвреженной пульпы в хвостохранилище.

Метод выдувки цианида из кислой среды

Этот метод основан на свойстве синильной кислоты легко улетучиваться при подкислении цианистой пульпы. Для перевода цианидов в летучую синильную кислоту в пульпу добавляют серную или соляную кислоту до установления pH=2-4. При этом протекает реакция:



Образующийся цианистый водород выдувают из пульпы сжатым воздухом. Воздух с парами синильной кислоты направляют в поглотительные колонны или фильтры с орошением раствором щелочи. Пары HCN растворяются в щелочи с образованием цианистого натрия, который повторно используется в процессе цианирования руды. Остающиеся в пульпе цианиды после выдувки дообезвреживают до ПДК активным хлором.

Достоинствами этого метода обезвреживания являются регенерация цианида и повторное его использование в технологическом процессе, простой механизм очистки. Однако, осуществление этого способа очистки

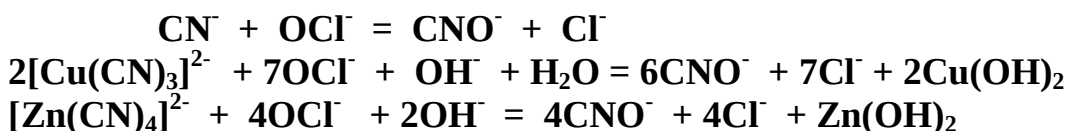
требует специальной герметичной аппаратуры, мощной вентиляции, высокого уровня автоматизации процесса, принятия специальных мер безопасности, а также большого расхода кислоты. *К недостаткам этого метода* следует также отнести то, что выдувкой цианида из пульпы не достигается ПДК и приходится применять дополнительный способ очистки. Из-за указанных недостатков этот метод не нашел широкого применения в золотодобывающей промышленности.

Обезвреживание активным хлором

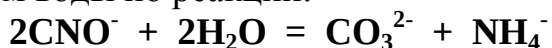
При осуществлении этого метода простые и комплексные цианиды окисляются и разрушаются нацело до безвредных веществ. Большим *достоинством этого метода* является то, что при его использовании вторичное загрязнение воды хвостохранилища цианидами практически невозможно.

Так называемым “**активным**” хлором является соединение OCI^- в виде иона, который образуется при растворении хлорной извести, гипохлорита кальция и других солей хлорноватистой кислоты. Ион OCI^- обладает большим окислительным потенциалом, поэтому воздействуя на любые растворимые цианиды, он быстро их окисляет с образованием цианатов, которые распадаются на простые безвредные вещества под действием воды.

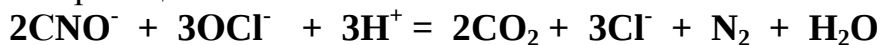
Механизм окисления цианидов можно представить следующими реакциями:



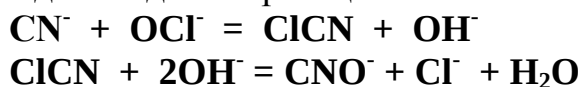
Образующиеся цианаты CNO^- либо постепенно гидролизуются под действием воды по реакции:



либо могут быть окислены до элементарного азота и двуокиси углерода введением избыточного активного хлора. В этом случае окисление цианатов протекает по реакции:



Оптимальные условия протекания реакции окисления цианидов обуславливаются величиной pH, которая должна быть не менее 10-11. При недостаточной величине pH поступающей на обезвреживание пульпы может образоваться промежуточный продукт – **хлорциан** - газ с сильным запахом, вызывающий обильное слезоотделение. В этом случае окисление цианида протекает в две стадии по реакциям:



Поэтому, чтобы не допустить выделения хлор-циана в помещении обезвреживания, пульпу необходимо подкреплять раствором щелочи или

известкового молока до указанной величины рН еще до подачи пульпы в процесс.

В качестве реагентов, содержащих активный хлор, для обезвреживания используется хлорная известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия. Жидкий хлор тоже используется для обезвреживания, но его применяют в виде хлор-газа, которым хлорируют известь. В случае применения жидкого хлора при растворении его в жидкой фазе известкового молока, а затем и в пульпе может происходить образование соляной кислоты по реакции:



Поэтому окислять цианиды хлором надо при постоянном добавлении щелочи для нейтрализации свободной соляной кислоты.