

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.019

加压氧化处理黄金冶炼氰化废水

董文强¹, 谢锋¹, 王伟¹, 白云龙¹, 高腾跃², 李光胜²

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;
2. 山东黄金矿业科技有限公司 选冶实验室分公司, 山东 烟台 261441)

摘要: 采用加压氧化方法对黄金冶炼氰化废水进行脱氰处理, 研究了反应温度、氧分压、处理时间及酸度等对加压氧化降解氰化废水中总氰、硫氰根及重金属离子脱除规律的影响。结果表明, 提高反应温度、氧分压、反应时间和酸度均有利于含氰废水中总氰的脱除, 当反应温度 80 °C、氧分压 0.3 MPa、反应时间 1 h、酸化时浓硫酸用量 0.31 mol/L 时, 总氰降至 22.2 mg/L, 静置两天后进一步降至 7.73 mg/L, SCN⁻ 降至 13.8 g/L, Cu 降至 30.3 mg/L, Fe 降至 3.21 mg/L, Zn 降至 2.2 mg/L。铜、铁、锌几乎全部分别以 Zn₃(Fe(CN)₆)₂、Cu₂Fe(CN)₆·2H₂O 和 Fe₄(Fe(CN)₆)₃ 的形式固定在沉淀物中, 进而降低黄金冶炼废水的毒性。降解处理后的废水经调节 pH 后返回金矿氰化浸出工序, 实现废水循环再利用。

关键词: 加压氧化; 含氰废水; 协同沉淀

中图分类号: TF831; TF803.2; X52

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)10-0147-07

Treatment of Cyanide Wastewater from Gold Smelting by Pressurized Oxidation

DONG Wenqiang¹, XIE Feng¹, WANG Wei¹, BAI Yunlong¹,
GAO Tengyue², LI Guangsheng²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Electrometallurgical Laboratory Branch of Shandong Gold Mining Science and Technology Co., Yantai 261441, Shandong, China)

Abstract: A pressurized oxidation method was adopted for the decyanation of cyanide wastewater from gold smelting, and the effects of reaction temperature, oxygen partial pressure, reaction time and acidity on the removal of total cyanide, thiocyanate ion and heavy metal ions from cyanide wastewater degraded by pressurized oxidation were investigated. The results show that increasing the reaction temperature, oxygen partial pressure, reaction time and acidity are all favorable to the removal of total cyanide from cyanide-containing wastewater. When the reaction temperature is 80 °C, oxygen partial pressure is 0.3 MPa, reaction time is one hour, and the dosage of concentrated sulfuric acid is 0.31 mol/L during acidification, the total cyanide can reduce to 22.2 mg/L and further reduce to 7.73 mg/L after two days of static storage, the SCN⁻ reduces to 13.8 g/L, Cu reduces to 30.3 mg/L, Fe reduces to 3.21 mg/L, and Zn reduces to 2.2 mg/L. Cu, Fe, and Zn are almost all immobilized in the precipitates in the form of Zn₃(Fe(CN)₆)₂, Cu₂Fe(CN)₆·2H₂O and Fe₄(Fe(CN)₆)₃, respectively, which in turn reduces the toxicity of

收稿日期: 2024-04-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0604604)

作者简介: 董文强(1998-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 谢锋(1970-), 男, 教授, 博士生导师

gold smelting wastewater. After pH adjustment, the degraded wastewater can be returned to the gold mine cyanide leaching process to realize the recycling of wastewater.

Key words: pressurized oxidation; cyanide-containing wastewater; cooperative precipitation

氰化提金技术具有成本低、金提取率高、工艺简单等优点,在黄金提取领域占据主导地位^[1],但在提金过程中会不可避免地产生大量氰化废水。黄金冶炼废水成分复杂,废水中的主要氰化物为铜络合氰化物($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$)、锌络合氰化物($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$)和铁络合氰化物($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$),以及游离的氰根(CN^-)和硫氰根(SCN^-)等^[2]。氰化物为剧毒物,大量的含氰废水在处理或存储过程中极易危害周围的生态环境^[3]。针对含氰废水的危害,国家在《污水综合排放标准》中限定了其最高允许排放浓度,以总氰化合物浓度为标准,一级和二级最高为 0.5 mg/L,三级排放标准为 1.0 mg/L^[4]。因此,不论从人类自身生存考虑,还是从保护自然环境和生物多样性角度考虑,都应非常重视含氰废水的排放和治理。

根据废水中氰化物和重金属的去向,现有的处理方法主要分为净化法和回收法^[5]。净化法包括化学氧化法和生物降解法,主要针对的是低浓度含氰废水,几种典型净化方法包括:碱性氯化法^[6-8]、高铁酸盐氧化法^[9-10]、光催化氧化法^[11-12]、酸化挥发—碱液吸收法^[13-14]和生物法^[15-16]等。回收法主要针对高浓度含氰废水和一些有价金属含量高、具有回收价值的含氰废水,该类方法包括:活性炭吸附法^[17-18]、离子交换法^[19-20]和膜分离法^[21-22]等。部分方法虽实现了含氰废水达标排放或循环再利用,但却普遍存在成本高、处理效率低和易造成二次污染等问题。针对黄金冶炼废水中的有毒性(硫)氰化物和重金属离子,提出采用加压氧化降解技术处理黄金冶炼氰化废水,该技术不仅有效降解了黄金冶炼废水中的(硫)氰化物,还去除了铜、铁、锌等重金属离子,为处置黄金冶炼废水提供了新的解决方案。

1 试验部分

1.1 原料

黄金氰化废水来自于某黄金冶炼厂,pH 为 10.8,废水的主要成分为(g/L):总氰 10.359、 CN^- 3.189、 SCN^- 20.31、Cu 1.60、Fe 1.30、Zn 0.87、 Cl^- 1.19。

1.2 方法

取 400 mL 氰化废水于烧杯中,加入硫酸进行

酸化处理,将酸化后的废水迅速加入高压反应釜中加热,待溶液温度达到设定温度后,采用机械搅拌进行搅拌并立即通入氧气,调节氧分压至目标值,搅拌速率为 500 r/min。反应结束后,反应釜快速降温至 80 °C 以下后,用 40 g/L 的 NaOH 溶液作为吸收液,排净反应釜中气体。用循环水式真空泵进行抽滤,固液分离,记录滤液体积,测量 pH,滤渣经洗涤后干燥。

滤液中金属离子浓度采用火焰原子分光光度法分析测定(Hitachi Z-2300), SCN^- 采用铁盐分光光度法测定^[23],总氰与游离氰按照标准 HJ 484—2009《水质氰化物的测定 容量法 分光光度法》^[24]进行测定,氯离子按照 GB/T 3051—2000《无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法》^[25]进行测定。滤渣采用 X 射线衍射仪分析表征(X'Pert Pro, PANalytical B. V.),扫描范围 10°~90°,扫描速率 10°/min。

2 结果与讨论

2.1 温度对加压氧化降解的影响

在氧分压 0.3 MPa、浓硫酸用量 0.6 mol/L、保温时间 6 h 的条件下,探究了反应温度对氧压降解废水中氰化物残留量的影响。试验结果如图 1 和图 2 所示。

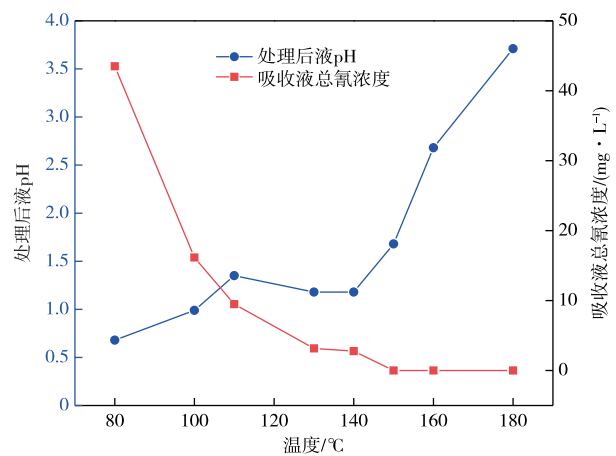


图 1 反应温度对处理后液 pH 及吸收液总氰浓度的影响(自然降温后排气处理)

Fig. 1 Effects of reaction temperature on pH value of post-treatment solution and total cyanide concentration in absorbent solution (Natural cooling and exhaust treatment)

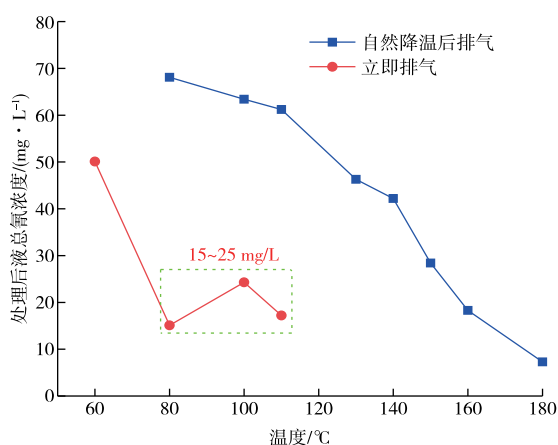


图2 反应温度对处理后液总氰浓度的影响

Fig. 2 Effects of reaction temperature on total cyanide concentration in post-treatment solution

在自然降温后进行排气处理,反应温度由 180 °C 降低至 80 °C 的过程中,处理后液与吸收液中的总氰含量均随温度的降低而升高,处理后液的 pH 则随温度降低而降低。当反应温度 ≥ 150 °C 时,NaOH 吸收液中未检测到 CN^- ,表明在高温条件下可充分氧化挥发进入气相中的 HCN。随着反应温度进一步降低至 80 °C,处理后液的 pH 降至 0.68,处理后液与吸收液中的总氰含量分别升高至 68.3、43.5 mg/L。这表明降低反应温度会导致氧气氧化废水中的氰化物与挥发进气相的氢氰酸的能力减弱,虽减少溶液中 H^+ 的消耗量,但处理后废水与吸收液中总氰含量会进一步增加。

在反应釜降温过程中,气相中的 HCN 可通过溶解进入液相,影响处理后液中的总氰残留量。在后续试验操作中,在反应结束后立即排出反应釜内气体,以防止气相中的 HCN 溶解进入液相。当反应温度为 110 °C 时,立即排气处理后的总氰残留量为 17.2 mg/L,相同条件下,自然降温排气处理后废水中总氰残留量为 61.2 mg/L,这表明在反应结束后立即排出反应釜内气体对控制处理后液中的总氰残留量是有效的。当反应温度由 110 °C 降低至 80 °C 时,处理后液中的总氰残留量基本保持不变(由 17.2 mg/L 降低至 15.2 mg/L),当反应温度继续降低至 60 °C 时,处理后液中的总氰残留量则增大至 50.1 mg/L。后续选择反应温度为 80 °C,且在反应结束后立即排气进行试验探索。

2.2 氧分压对加压氧化降解的影响

在反应温度 80 °C,浓硫酸用量 0.6 mol/L,反应时间 6 h 的条件下,氧分压对氧压降解后废水中总

氰残留量的影响试验结果如图 3 所示。通过向反应釜中通入氮气排净釜内残留空气,控制氧分压为 0,由于溶解在废水中的残留氧的氧化及氢氰酸的挥发,加热处理后的废水中总氰残留量降至 157.6 mg/L。当氧分压由 0.1 MPa 升高至 0.6 MPa,增加了氧气在溶液中的溶解量,废水中的总氰残留量先减小后基本保持不变,在 0.3 MPa 时达到最低,为 15.1 mg/L。为进一步对比氧压降解工艺的效果,对相同的黄金冶炼废水在大气压下,加热温度为 80 °C,酸化时浓硫酸用量 0.6 mol/L 的条件下进行了 6 h 吹脱处理,吹脱后的总氰残留量平均为 70.4 mg/L,表明氧压氛围对控制总氰残留量有重要作用。

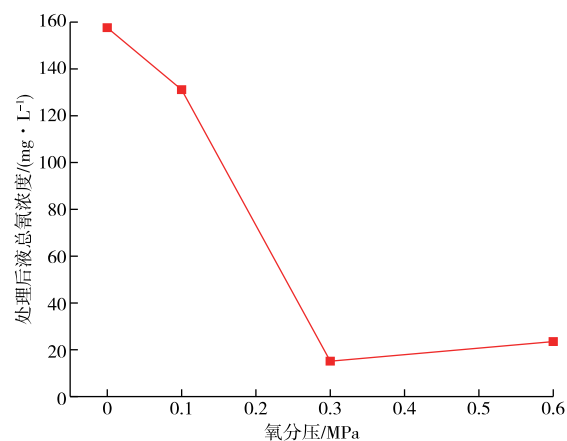


图3 氧分压对处理后液总氰浓度的影响

Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure on total cyanide concentration in post-treatment fluids

2.3 反应时间对加压氧化降解的影响

在反应温度 80 °C、硫酸用量 0.6 mol/L、氧分压 0.3 MPa 的条件下,探究了反应时间对氧压降解废水中总氰残留量的影响,结果如表 1 所示。

表1 反应时间对氧压降解废水的影响

Table 1 Effects of reaction time on oxygen pressure degradation of wastewater

| 反应时间/h | 处理后液 pH | 处理后液总氰/(mg·L ⁻¹) |
|--------|---------|------------------------------|
| 1 | 0.78 | 55.7 |
| 3 | 0.72 | 31.6 |
| 6 | 0.68 | 15.1 |

当氰化废水加压氧化时间为 1 h 后,氰化废水中的总氰含量即可由 10 359 mg/L 降低至 55.7 mg/L,总氰脱除率可达 99.46%。因此,加压氧化 1 h 即可获得良好的总氰脱除效果。进一步延长加压氧化时间,氰化废水中的总氰含量继续缓慢降低,加压氧化处理 3 h 和 6 h 后,氰化废水中的总氰含量分别降低至 31.6 mg/L 和 15.1 mg/L。反应时间由 1 h 延长至

6 h,处理后废水的 pH 基本保持一致,说明大多数氰化物在 H⁺ 参与下被氧气基本氧化。综合考虑脱氰效果和时间成本,选择反应时间为 1 h。

2.4 硫酸用量对加压氧化降解的影响

在反应温度 80 °C、氧分压 0.3 MPa、保温时间 1 h 的条件下,探究了硫酸用量对氧压降解后废水中总氰残留量的影响,试验结果如图 4 所示。

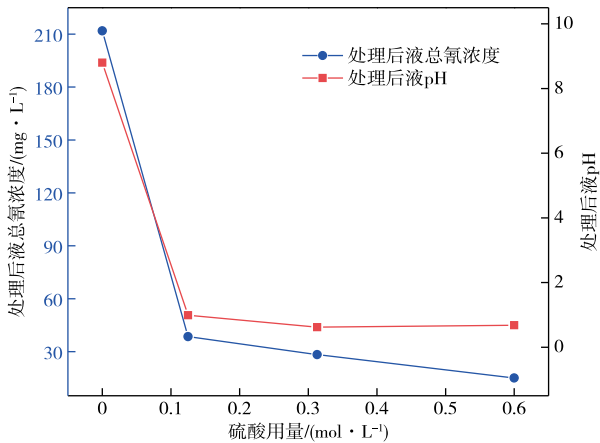


图 4 硫酸用量对处理后液总氰浓度及处理后液 pH 的影响

Fig. 4 Effects of sulfuric acid dosage on total cyanide concentration in post-treatment solution and pH value of post-treatment solution

废水的初始 pH 为 10.8 左右,当硫酸用量为 0 时的几乎不会生成 HCN 挥发,氧压降解后总氰含量降至 211.9 mg/L。这是由于废水中的氰化物与溶液中的溶解氧反应,生成氰酸盐并进一步水解成 NH₄⁺ 和 CO₃²⁻[2],这表明加压氧化技术是通过化学反应来大幅度降解氰化物。当硫酸用量由 0.13 mol/L 增大至 0.6 mol/L 时,一方面氰化废水经酸化后金属氰络合离子发生解离,另一方面提高了氧气的氧化电位。氧压降解后废水中的总氰含量由 38.5 mg/L 缓慢降低至 15.1 mg/L,增大硫酸用量对总氰残留量降低的影响并不明显。过量的硫酸用量会导致处理后液的残酸含量升高,这不仅对反应设备提出了更高要求,还会增加中和酸性废水的成本。控制氧压降解后的总氰残留量在 30 mg/L 以下,综合脱氰效果和硫酸的使用成本考虑,选择硫酸用量为 0.31 mol/L。

2.5 优化条件下加压氧化降解的效果

在反应温度 80 °C、氧分压 0.3 MPa、硫酸用量 0.31 mol/L、反应时间 1 h 的优化条件下进行了氧压降解废水中氰化物的平行验证试验,结果如表 2 所示。

表 2 优化条件下加压氧化降解的效果

Table 2 Effectiveness of pressurized oxidative degradation under optimal conditions/(mg · L⁻¹)

| 序号 | 处理后液中总氰 | 敞口放置两天后总氰 |
|----|---------|-----------|
| 1 | 22.8 | 6.8 |
| 2 | 15.3 | 8.6 |
| 3 | 28.5 | 7.8 |
| 平均 | 22.2 | 7.73 |

三次平行试验的处理后液总氰残留量基本保持不变,平均 22.2 mg/L。净化后尾液在经过两天静置后,总氰含量进一步下降,平均为 7.73 mg/L。加压氧化黄金冶炼废水技术在优化条件下有较好脱氰效果,可以使废水中的总氰残留量降至 10 mg/L 以下。

2.6 加压氧化氰化物脱除机理分析

为确定废水中的氰化物及主要金属元素在加压氧化降解过程中的转化规律和固体沉淀物的物相组成,对优化条件下加压氧化处理后的氰化废水进行了化学组成分析,结果如表 3 所示。沉淀物中各物质的质量分数为:总氰 11.9 kg/t、Cu 12.2%、Zn 7.28%、Fe 10.3%、Cl⁻ 1.08%、Ag < 3.0 g/t。

表 3 处理前后废水中主要成分浓度

Table 3 Concentration of major components in wastewater before and after treatment

| | /(mg · L ⁻¹) | | | | | |
|-----|--------------------------|------------------|-------|-----|-------|-----------------|
| 废水 | 总氰 | SCN ⁻ | Cu | Zn | Fe | Cl ⁻ |
| 处理前 | 10 359 | 20 310 | 1 600 | 870 | 1 300 | 14.1 |
| 处理后 | 22.2 | 13 800 | 30.3 | 2.2 | 3.21 | 13.6 |

从表 3 可以看出,加压氧化降解后废水中总氰和金属离子含量均明显降低,而硫氰根的脱除效果并不显著。在优化条件下处理后,总氰含量由 10 359 mg/L 降低至 22.2 mg/L,脱除率可达 99.79%,而 SCN⁻ 含量由 20.31 g/L 降低至 13.8 g/L,脱除率仅为 32.05%;铜含量由 1 600 mg/L 降至 30.3 mg/L,脱除率为 98.11%;铁含量由 1 300 mg/L 降至 3.21 mg/L,脱除率为 99.75%;锌含量由 870 mg/L 降至 2.2 mg/L,脱除率为 99.75%。固体沉淀物中的主要金属元素为铜、铁和锌,除此之外还存在少量的 Cl⁻。

采用 XRD 对优化条件下处理后的固体沉淀物进行分析,结果如图 5 所示。滤渣中的主要物相为 Zn₃(Fe(CN)₆)₂、Cu₂Fe(CN)₆ · 2H₂O 和 Fe₄(Fe(CN)₆)₃。加压氧化降解后的主要金属元素在液相和固体沉淀物种的分布如表 4 所示,进入固相中的铜的占比为 98.1%,残留液相中的铜占比为 1.9%,铁和锌几乎全部进入固相。

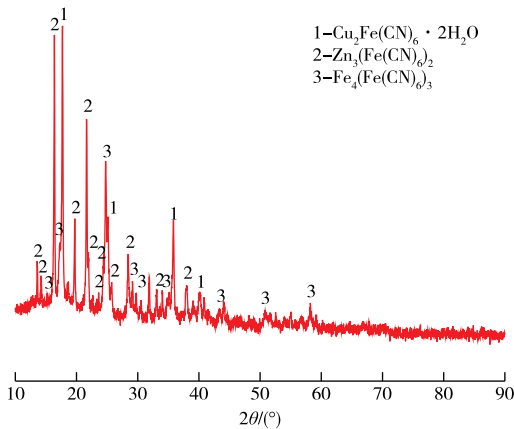


图5 最优条件下氧压降解废水沉淀物的XRD谱

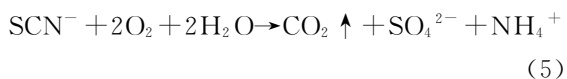
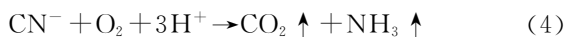
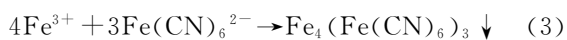
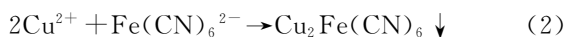
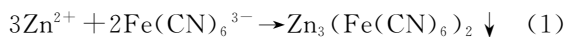
Fig. 5 XRD spectrum of wastewater precipitates degraded by oxygen pressure under optimal conditions

表4 处理后废水中主要金属元素的平衡关系

Table 4 Balance of major metal elements in

| 金属元素分布 | treated wastewater | | | /% |
|--------|--------------------|-------|-------|----|
| | Cu | Fe | Zn | |
| 脱氧后液 | 1.9 | 0.25 | 0.25 | |
| 固体沉淀物 | 98.1 | 99.75 | 99.75 | |

结合脱氧后液与固体沉淀物的化学分析,在加压氧化处理过程中,氰化废水中的铜离子、锌离子、铁离子、 CN^- 和 SCN^- 的脱除反应分别如式(1)~(5)所示。在加压氧化降解氰化物过程中,铜、铁、锌几乎全部以铁氰化物或者亚铁氰化物的形态形成固体沉淀物,降低了加压氧化处理后废水的重金属含量。



2.7 加压氧化降解后废水再利用

黄金冶炼氰化废水在经加压氧化降解处理后,总氰及主要有价重金属的脱除率均达到98%以上,大大降低了氰化废水的毒性,但是降解处理后的氰化废水仍然没有达到排放标准。目前对于低浓度氰化废水的深度处理方法主要有过氧化氢氧化法、生物法、电解法等,考虑到深度处理所需药剂成本及相应设备投资建设等问题,可将经加压氧化降解处理后的废水经调节pH后,以溶剂的形式重新返回到金矿氰化浸出工序,实现废水循环再利用。

3 结论

1)采用加压氧化技术对黄金氰化废水进行了脱氧处理,在自然降温排气处理后,废水中总氰残留量随温度降低而升高;而在试验结束后立即排气,在反应温度80~110℃时总氰残留量基本保持不变(最低为15.2 mg/L)。当氧分压为0(通氮气)时,直接加热黄金冶炼废水处理6 h后,总氰残留量平均为70 mg/L;而氧分压为0.3 MPa时,总氰残留量仅为15.1 mg/L,表明氧气氛围对控制总氰残留量具有重要作用。当硫酸用量为0时,加压氧化降解后的总氰含量由10 359 mg/L降低至211.9 mg/L,表明加压氧化技术是通过氧化反应来大幅度降解氰化物的,而不仅仅是HCN挥发。

2)在温度80℃、氧分压0.3 MPa、硫酸用量0.31 mol/L、加压氧化时间1 h的最佳条件下处理后,黄金冶炼废水中的总氰含量由10 359 mg/L降低至22.2 mg/L, SCN^- 含量由20.3 g/L降低至13.8 g/L,铜含量由1 600 mg/L降低至30.3 mg/L,铁含量由1 300 mg/L降低至3.21 mg/L,锌含量由870 mg/L降低至2.2 mg/L。静置两天后,总氰含量可进一步降至7.73 mg/L。铜、铁、锌几乎全部以 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ 和 $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ 的形式固定在沉淀物中。

参考文献

- [1] 谢锋,杨志伟,王伟,等. 黄金矿山含氰废水净化与回收工艺研究进展[J]. 黄金,2023,44(4):80-85.
XIE F, YANG Z W, WANG W, et al. Research progress of gold mine cyanide wastewater purification and recycling process[J]. Gold,2023,44(4):80-85.
- [2] 高大明. 氰化物污染及其治理技术[J]. 黄金,1998,19(1):57-59.
GAO D M. Cyanide contamination and its treatment technologies[J]. Gold,1998,19(1):57-59.
- [3] 张大同,高素萍,谢爱军. 金矿尾矿及废水中氰化物的处理研究进展[J]. 山西冶金,2016,39(3):48-51.
ZHANG D T,GAO S P,XIE A J. Research on cyanide treatment in gangue and wastewater [J]. Shanxi Metallurgy,2016,39(3):48-51.
- [4] 仲崇波,王成功,陈炳辰. 氰化物的危害及其处理方法综述[J]. 金属矿山,2001,30(5):44-47.
ZHONG C B,WANG C G,CHEN B C. Review of the dangers of cyanides and their treatment methods[J]. Metal Mine,2001,30(5):44-47.
- [5] 刘锐利,赵次娟,戴镇璇,等. 黄金湿法冶炼含氰废水深

- 度处理工艺比选[J]. 广东化工, 2024, 51(4): 107-110.
- LIU R L, ZHAO C X, DAI Z X, et al. Comparison and selection of advanced treatment processes for cyanide containing wastewater from gold hydrometallurgy[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(4): 107-110.
- [6] 王洋, 王宝山, 高慧娟, 等. 碱性氯化法处理某金矿遗留含氰废水[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(1): 69-72.
- WANG Y, WANG B S, GAO H J, et al. Treatment of cyanide-containing wastewater from a gold mine by alkaline chlorination process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(1): 69-72.
- [7] 许永, 邵立南, 杨晓松. 碱性氯化法处理黄金氰化废水[J]. 有色金属工程, 2013, 3(3): 38-40.
- XU Y, SHAO L N, YANG X S. Treatment of gold cyanide wastewater by alkaline chlorination [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013, 3(3): 38-40.
- [8] 黄德文, 俞于怀, 莫炳辉. 碱氯化法在高浓度废弃氰化物处理中的应用[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(6): 21-22.
- HUANG D W, YU Y H, MO B H. Treatment of high concentration cyanide rejectamenta by method of chlorination[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2006, 35(6): 21-22.
- [9] 朱铭桥, 黄华山, 苑宝玲, 等. 液体高铁酸钠同时去除电镀废水中氰化物和重金属[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1540-1544.
- ZHU M Q, HUANG H S, YUAN B L, et al. Removal of cyanide and heavy metals in electroplating wastewater by sodium ferrate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(3): 1540-1544.
- [10] 朱铭桥. 电化学在线制备高铁酸盐装置的开发及用于实际含氰废水的处理研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2016.
- ZHU M Q. Developing apparatus for on-line electrochemical preparation of ferrate(VI) for treating wastewater containing cyanide[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2016.
- [11] 张洋, 张亚莉, 黄耀国, 等. Mn-N 共掺杂 TiO₂/ZSM-5 复合材料及光催化降解含氰废水[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(1): 191-202.
- ZHANG Y, ZHANG Y L, HUANG Y G, et al. Mn-N co-doped TiO₂/ZSM-5 composite and its photocatalytic degradation of cyanide-containing wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(1): 191-202.
- [12] 吴雅睿. ILs-TiO₂ 光催化降解含氰废水的研究[J]. 应用化工, 2012, 41(10): 1719-1721, 1725.
- WU Y R. Study on ILs-TiO₂ applied in photocatalytic degradation of CN⁻ wastewater[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(10): 1719-1721, 1725.
- [13] XIE F, DREISINGER D, DOYLE F. A review on recovery of copper and cyanide from waste cyanide solutions [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2013, 34(1/2/3/4/5/6): 387-411.
- [14] 孙彦文, 林明国, 孙留根, 等. 含氰废水综合处理技术试验研究[J]. 矿冶, 2016, 25(5): 67-71, 76.
- SUN Y W, LIN M G, SUN L G, et al. Experiment on synthetical treatment technology of cyanide wastewater[J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(5): 67-71, 76.
- [15] LI Q Y, LU H, YIN Y X, et al. Synergic effect of adsorption and biodegradation enhance cyanide removal by immobilized *Alcaligenes* sp. strain DN25 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 367-375.
- [16] 施永生, 朱友利, 龙滔, 等. 生物法处理含氰废水的研究进展[J]. 给水排水, 2011(增刊1): 278-282.
- SHI Y S, ZHU Y L, LONG T, et al. Research progress of biological treatment of cyanide-containing wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2011(Suppl. 1): 278-282.
- [17] 王先华, 孟凡钰, 高飞翔, 等. 活性炭在黄金行业含氰废水处理中的应用研究进展[J]. 黄金, 2015, 36(5): 69-71.
- WANG X H, MENG F Y, GAO F X, et al. Research progress of the application of activated carbon in the treatment of cyanide wastewater in gold industry[J]. Gold, 2015, 36(5): 69-71.
- [18] 任大军, 王晶, 刘红, 等. 活性炭纤维处理含氰废水的研究[J]. 化学工程师, 2008, 22(1): 21-23.
- REN D J, WANG J, LIU H, et al. Study on wastewater with cyanogens by active carbon fiber[J]. Chemical Engineer, 2008, 22(1): 21-23.
- [19] OSATHAPHAN K, BOONPITAK T, LAOPIROJANA T, et al. Removal of cyanide and zinc-cyanide complex by an ion-exchange process [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, 194(1/2/3/4): 179-183.
- [20] DAI X, SIMONS A, BREUER P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores[J]. Minerals Engineering, 2012, 25(1): 1-13.
- [21] 董凯伟, 白云龙, 谢锋, 等. 氰化废水回收技术综述[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(4): 75-83.
- DONG K W, BAI Y L, XIE F, et al. Review on recovery technologies of cyanide-containing wastewater[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4): 75-83.
- [22] 李玉萍, 王献科. 液膜法除去工业废水中氰化物[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2001(2): 36-38.
- LI Y P, WANG X K. Removal of cyanide from

- industrial wastewater by liquid membrane method[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2001(2): 36-38.
- [23] 洪义, 张玉琴. 氰化液中微量硫氰酸根的分光光度测定[J]. *铀矿冶*, 1989, 8(2): 61-64.
HONG Y, ZHANG Y Q. Spectrophotometric determination of trace thiocyanate in cyanide solution[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 1989, 8(2): 61-64.
- [24] 中华人民共和国环境保护部. 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法: HJ 484—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water quality: determination of cyanide: volumetric and spectrophotometry method: HJ 484—2009 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [25] 国家质量技术监督局. 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法: GB/T 3051—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Inorganic chemical products for industrial use: general method for determination of chloride content: mercurimetric method: GB/T 3051—2000[S]. Beijing: China Standards Press, 2001.