

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2023.06.012

络合沉淀法净化处理铜氰贫液

刘 强^{1,2} 伍赠玲² 高世康² 王 弘² 韩 良² 林国钦²

(1. 浙江大学 环境与资源学院, 杭州 310058;

2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364200)

摘 要: 针对某黄金生产企业产生的氰化贫液, 采用络合沉淀法用复配亚铜溶液对贫液进行净化处理, 考察初始 pH 值、硫酸铜与亚硫酸钠加药量对氰化物和铜离子去除效果的影响。采用 BBD 试验设计和响应面法建立贫液中氰化物和铜离子剩余含量的响应面方程。通过对数学模型进行求解得知, 在硫酸铜和亚硫酸钠投加量分别为 3.01 g/L 和 2 g/L 的条件下, 处理后贫液中氰化物和铜离子浓度同时达到最低值, 分别为 0.38 mg/L 和 61.94 mg/L, 响应面法的预测值与试验值吻合较好, 所建模型的可信度较高。对处理后的贫液过滤后调节 pH 值至 10, 除去剩余的铜离子, 铜离子、氰化物和硫氰酸盐浓度分别达到 7.26、0.35 和 1.42 mg/L, 达到回用于生产流程的条件要求。

关键词: 铜氰贫液; 络合沉淀; 净化处理; 响应面法

中图分类号: TF831; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2023)06-0088-08

Complexation precipitation method for the treatment of copper-cyanide barren solution

LIU Qiang^{1,2} WU Zengling² GAO Shikang² WANG Hong² HAN Liang² LIN Guoqin²

(1. College of Environmental & Resources Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Zijin Mining Group Co. Ltd., Longyan 364200, Fujian, China)

Abstract: A complexation precipitation method was used to purify the barren solution with compounded cuprous solution generated by a gold production enterprise, and the effects of initial pH value, dosing amounts of copper sulfate and sodium sulfite on the removal effect of cyanide and copper ions were investigated. A response surface equations for the residual content of cyanide and copper ions in the lean solution were established using the BBD experimental design and the response surface method. By solving the mathematical model, it was found that the cyanide and copper ion concentrations in the treated lean solution reached the lowest values of 0.38 mg/L and 61.94 mg/L at the same time under the conditions of the dosage of 3.01 g/L and 2 g/L of copper sulfate and sodium sulfite, respectively. The results of the validation experiments showed that the predicted values of the response surface method were in good agreement with the experimental results, and the reliability of the established model was high. The treated barren solution was filtered and the pH value was adjusted to 10 to remove the remaining copper ions, and the concentrations of copper ions, cyanide, and thiocyanate reached 7.26, 0.35, and 1.42 mg/L, respectively, which met the requirements for reuse in the production process.

Key words: copper-cyanide barren solution; complexation precipitation; purification processing; response surface methodology

收稿日期: 2023-06-26

第一作者: 刘强, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为有色金属矿山环境保护。E-mail: liuqiang27@163.com

氰化贫液是氰化提金过程中产生的脱金后溶液、真空过滤液或脱浆吸附后的尾液, 一般循环利用于氰化提金工艺过程中, 但因一些企业体系涨

水, 返回量有限, 且贫液中含有大量的杂质, 影响氰化提金的生产指标, 需要对贫液进行净化处理。此外, 随着金矿开采品位的日益降低, 难处理多金属矿资源逐渐成为开发的主要对象, 特别是一些含铜金矿石, 开采中产生了大量含有铜氰络合物的贫液, 回用时由于含有氰化物、铜、硫氰酸盐等污染物, 对浮选工艺和氰化工艺都会造成不同程度的不利影响^[1], 因此, 需要研究针对铜氰贫液的净化处理方法, 脱除其中的污染组分, 回收其中的有价物质, 为贫液回用于生产创造条件。

目前, 常用处理氰化贫液的方法有破氰处理法和回收处理法^[2,3]。其中, 破氰处理法包括碱氯法、因科法、双氧水氧化法、臭氧氧化法等^[4], 主要是将氰化物氧化分解, 破除铜氰络合物进而回收铜。这种方法药剂消耗较多, 有价物质没有得到有效回收, 影响经济效益。回收处理法包括酸化沉淀法、酸化—挥发—中和法(AVR法)、硫化—酸化—返回—浓密法(SART法)和络合沉淀法^[5], AVR法需要调节溶液至强酸, 对设备、工艺运行及人员操作要求都非常高, 且存在安全风险隐患^[6]。SART法是在弱酸环境下通过加入硫化钠或硫氢化钠产生沉淀, 回收其中的铜, 沉铜后的滤液用石灰

进行中和, 然后返回至氰化浸出系统中使用^[7-9], 但该方法反应环境需控制在弱酸环境下, 易产生氰化氢和硫化氢气体, 具有一定安全环境隐患^[10,11]。络合沉淀法是利用亚铜溶液将贫液中氰化物和硫氰酸盐转化成氰化亚铜和硫氰化亚铜沉淀, 并同时沉淀回收贫液中的金、银等有价金属离子。本文以某黄金生产企业的氰化贫液为研究对象, 通过单因素试验和 Box-Behnken(BBD)试验设计, 考察硫酸铜和亚硫酸钠投加量、初始 pH 值对氰化物和铜离子去除效果的影响, 利用响应面法建立贫液中氰化物和铜离子含量的响应面方程, 然后对处理后的贫液进行进一步过滤、调碱除铜, 以期达到回用于生产过程中氰化物和铜离子浓度的要求, 进而为具有同类废水的氰化企业提供技术参考。

1 试验

1.1 试验样品

试验样品为某黄金生产企业炭浸氰化工艺产生的氰化贫液, pH 值为 11.47, 主要污染物为铜、氰化物和硫氰酸盐, 含有少量的金和银, 主要化学成分见表 1。

表 1 氰化贫液的主要成分

成分	Au	Ag	Cu	CN	SCN
含量	0.12	1.24	121.46	150.84	252.65

备注: CN 为总氰化物。

1.2 试验方法

采用硝酸银滴定法和异烟酸-吡啶啉酮法测定氰化物含量, 酸度计法检测 pH 值, 原子吸收光谱法测定液相中的金、银和铜, 泡沫塑料富集原子吸收光度法测定渣中的金, 微波消解原子吸收光度法测定渣中的铜。

在单因素试验基础上, 根据 BBD 的重选组合

试验设计原理, 选择影响氰化物和铜离子去除效果的主要因素硫酸铜投加量、亚硫酸钠投加量和贫液的初始 pH 值进行组合。试验因素及水平编码见表 2。表 2 中的 X_1 、 X_2 、 X_3 分别为 CuSO_4 投加量、 Na_2SO_3 投加量和 pH 值, 具体试验设计方案见表 3。表 3 中 Y_1 和 Y_2 分别为贫液中氰化物和铜离子的含量。

表 2 实验因素和水平

因素	水平			
	编码	-1	0	1
CuSO_4 投加量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	X_1	2.8	3.0	3.2
Na_2SO_3 投加量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	X_2	1.8	2.0	2.2
pH 值	X_3	8	9	10

表 3 响应面试验设计与结果

Table 3 Response surface experimental design and result

序号	实验设计			响应值/(mg · L ⁻¹)	
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂
1	1	0	1	1.36	126.35
2	0	-1	-1	1.12	87.24
3	0	0	0	0.94	71.37
4	-1	1	0	1.38	63.42
5	0	1	-1	0.49	64.55
6	0	0	0	0.87	73.26
7	1	1	0	0.52	116.78
8	0	-1	1	1.65	82.14
9	0	0	0	0.90	68.45
10	-1	0	-1	1.43	96.31
11	1	-1	0	1.69	135.26
12	0	0	0	0.91	73.48
13	-1	0	1	1.82	95.36
14	1	0	-1	0.61	113.52
15	0	1	1	0.66	60.26
16	0	0	0	0.88	72.43
17	-1	-1	0	1.95	100.16

采用二阶经验模型对变量的响应行为进行表征：

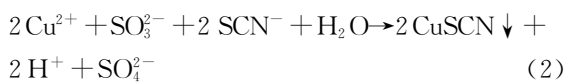
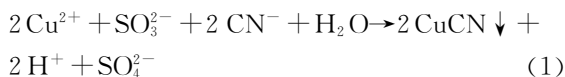
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

式中：Y 为响应值；β₀、β_i、β_{ii} 分别为偏移项、线性偏移和二阶偏移系数；β_{ij} 是交互效应系数；X_i 与 X_j 是各因素水平值。多项式模型方程拟合可靠性由 R² 表达，其统计学上的显著性由 F 值检验。影响因素的线性效应、平方效应及其交互效应的显著性由模型系数的 P 值检验^[12]。

2 结果与讨论

2.1 络合沉淀处理原理

络合沉淀反应的原理是利用亚铜溶液将贫液中氰化物和硫氰酸盐转化成氰化亚铜和硫氰化亚铜沉淀，以硫酸铜和亚硫酸钠为反应药剂，其反应方程式为：



由式 1~2 可知，络合沉淀法处理效果主要受硫酸铜和亚硫酸钠加药量的影响。

2.2 药剂量的影响

根据上述方程式，铜离子与氰化物和硫氰酸盐

之和摩尔比为 2 : 1，在不调节 pH 值条件下，按硫酸铜投加量在 2、2.5、3、3.5 g/L 时，亚硫酸钠投加量分别为 1、1.5、2、2.5 g/L 进行试验，搅拌反应 60 min，试验结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出，在硫酸铜加药量一定时，随着亚硫酸钠加药量的增加，贫液中氰化物与铜离子的浓度逐渐降低。这是因为增加亚硫酸钠的添加量，产生的亚铜离子量也逐渐增加，形成氰化亚铜和硫氰化亚铜沉淀量随之增加，从而造成氰化物和硫氰酸盐处理效果的提高，但达到一定程度后，由于氰化物的浓度已经降低到很低，再增加亚硫酸钠的量，去除效果提升不明显。随着硫酸铜量的增加，贫液中氰化物的浓度逐渐降低，铜离子浓度则出现先降低后升高的趋势。这是因为亚铜离子的产生量随着硫酸铜量的增加而增加，因而形成氰化亚铜和硫氰化亚铜的量也逐渐增加，造成贫液中氰化物的浓度逐渐降低，贫液中的铜离子则一开始被亚硫酸根还原成亚铜离子，与添加的亚铜离子共同与氰化物和硫氰酸盐反应形成络合沉淀，随着硫酸铜量的增加，铜离子形成沉淀的量逐渐小于添加的量，造成溶液中铜离子浓度的逐渐增加。当硫酸铜和亚硫酸钠投加量分别在 3 g/L 和 2 g/L 时，贫液中的氰化物和铜离子含量同时达到相对较低的水平，因此，后面采用响应面法设计探索最佳的加药量。

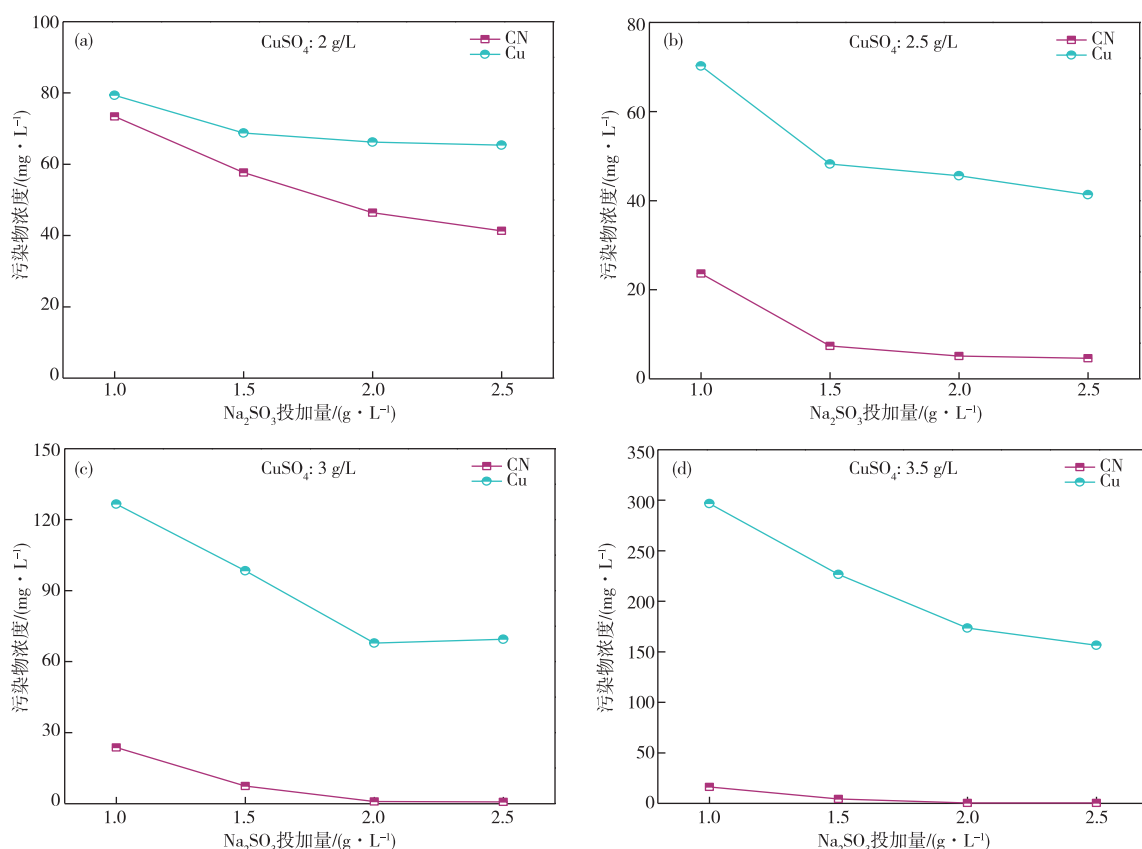


图 1 硫酸铜与亚硫酸钠投加量对污染物浓度的影响

Fig. 1 Effects of copper sulfate and sodium sulfite dosages on the concentrations of cyanide and copper ions

2.3 pH 值与反应时间的影响

在硫酸铜与亚硫酸钠投加量分别为 3 g/L 和 2 g/L 的条件下，考察调节贫液初始的 pH 值分别为 7、8、9、10 和不调 pH 值、反应时间为 60 min 时络合沉淀的效果；此外，考察不调 pH 值，采用液体和固体两种加药方式，反应时间分别为 30、60、90、120 min 时络合沉淀的效果，试验结果如图 2 所示。

从图 2(a)可知，初始 pH 值对络合沉淀氰化物的浓度影响不大，低 pH 值时，随 pH 值的降低，铜离子浓度小幅度增加，原因是高 pH 值环境下，

铜离子会形成部分氢氧化铜沉淀，低 pH 值环境下，亚硫酸根也会有部分形成二氧化硫挥发出去，造成贫液中形成亚铜离子量的减少，铜离子含量相对较多。由于氰化物在低 pH 值环境下也形成氰化氢而少量挥发，因而浓度变化不明显。从图 2(b)可知，采用液体加药时，在 30 min 已基本反应完全，延长反应时间对氰化物和铜离子的浓度没有明显影响，采用固体加药，30 min 时，由于反应不充分，造成络合沉淀效果不佳，在反应时间超过 60 min 后，二者浓度基本没有明显变化。

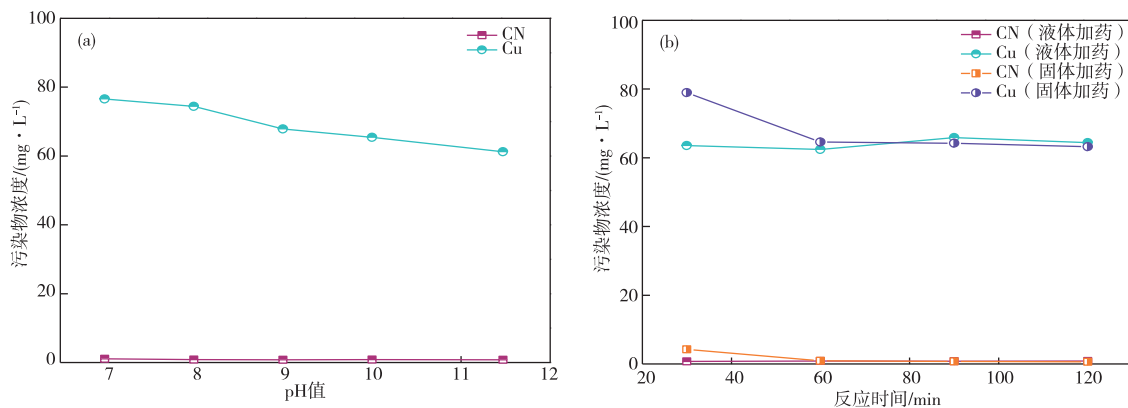


图 2 pH 值与反应时间对污染物浓度的影响

Fig. 2 Effects of pH value and reaction time on the concentrations of cyanide and copper ions

2.4 响应面试验结果

利用软件 Design-Expert 13 对表 3 中的试验结果进行回归分析, 分别得到总氰去除率(Y_1)的响应面方差和铜去除率(Y_2)的响应面方程, 两个方程的方程分析结果分别见表 4 和表 5, 模型可靠性分析结果见表 6。

$$Y_1 = 88.21 - 58.8X_1 + 5.2X_2 - 0.22X_3 - 3.75X_1X_2 + 0.45X_1X_3 - 0.45X_2X_3 + 10.13X_1^2 + 2X_2^2 - 4.06 \times 10^{-15}X_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 8701.07 - 5281.2X_1 - 302.33X_2 - 104.95X_3 + 114.13X_1X_2 + 17.23X_1X_3 + 1.01X_2X_3 + 830.56X_1^2 - 27.88X_2^2 + 2.86X_3^2 \quad (2)$$

表 4 氰化物浓度模型方差分析

Table 4 Analysis of variance for cyanide concentration model

类别	平方和	自由度	均方值	F 检验值	P 检验值
模型	3.45	9	0.382 9	83.24	<0.000 1
A	0.72	1	0.72	156.52	<0.000 1
B	1.41	1	1.41	306.78	<0.000 1
C	0.423 2	1	0.423 2	92.00	<0.000 1
AB	0.090 0	1	0.090 0	19.57	0.003 1
AC	0.032 4	1	0.032 4	7.04	0.032 8
BC	0.032 4	1	0.032 4	7.04	0.032 8
A ²	0.690 6	1	0.690 6	150.14	<0.000 1
B ²	0.026 9	1	0.026 9	5.86	0.046 1
C ²	0.000 0	1	0.000 0	0.000 0	1.000 0

备注: A-CuSO₄ 浓度; B-Na₂SO₃ 浓度; C-pH 值。下同。

表 5 铜浓度模型方差分析

Table 5 Analysis of variance for copper concentration model

类别	平方和	自由度	均方值	F 检验值	P 检验值
模型	8 451.46	9	939.05	22.66	0.000 2
A	2 334.49	1	2 334.49	56.33	0.000 1
B	1 244.76	1	1 244.76	30.04	0.000 9
C	0.775 0	1	0.775 0	0.018 7	0.895 1
AB	83.36	1	83.36	2.01	0.199 1
AC	47.47	1	47.47	1.15	0.320 0
BC	0.164 0	1	0.164 0	0.004 0	0.951 6
A ²	4 647.23	1	4 647.23	112.14	<0.000 1
B ²	5.24	1	5.24	0.126 4	0.732 7
C ²	34.55	1	34.55	0.833 8	0.391 5

表 6 模型可靠性分析结果

Table 6 Model reliability test analysis results

模型	标准偏差	平均值	拟合度	调整后拟合度	预测拟合度	变异系数	信噪比
Y_1	0.0 678	1.13	0.9 907	0.9 788	0.8 643	6.01	29.51
Y_2	6.44	88.26	0.9 668	0.9 241	0.4 967	7.29	13.84

由表 6 数据可知, 两个拟合模型的 P 值均小于 0.001, 说明方程回归极为显著, 决定系数 R^2 的值分别为 0.990 7 和 0.966 8, 表明两个模型的拟合程度都很高, 信噪比(Adeq precision)都很高, 表明两个模型的可信度很高, 两个模型的 CV 值都比较低, 说明试验操作可信, 用这两个模型能很好地拟合硫酸铜和亚硫酸钠投加量与 pH 值去除总氰化物和铜离子的行为。

由 F 值的大小推断, 3 个因素对总氰去除效果

影响排序为亚硫酸钠投加量(X_1) > 硫酸铜投加量(X_2) > 溶液初始 pH 值(X_3); 对铜离子去除效果影响排序为硫酸铜投加量(X_2) > 亚硫酸钠投加量(X_1) > 溶液初始 pH 值(X_3)。

为了更直观地反应各因素间的交互作用对氰化物和铜离子浓度的影响, 分别将硫酸铜投加量、亚硫酸钠投加量和溶液初始 pH 值以两两为自变量做出响应曲面图和等高线图, 结果如图 3 和图 4 所示。

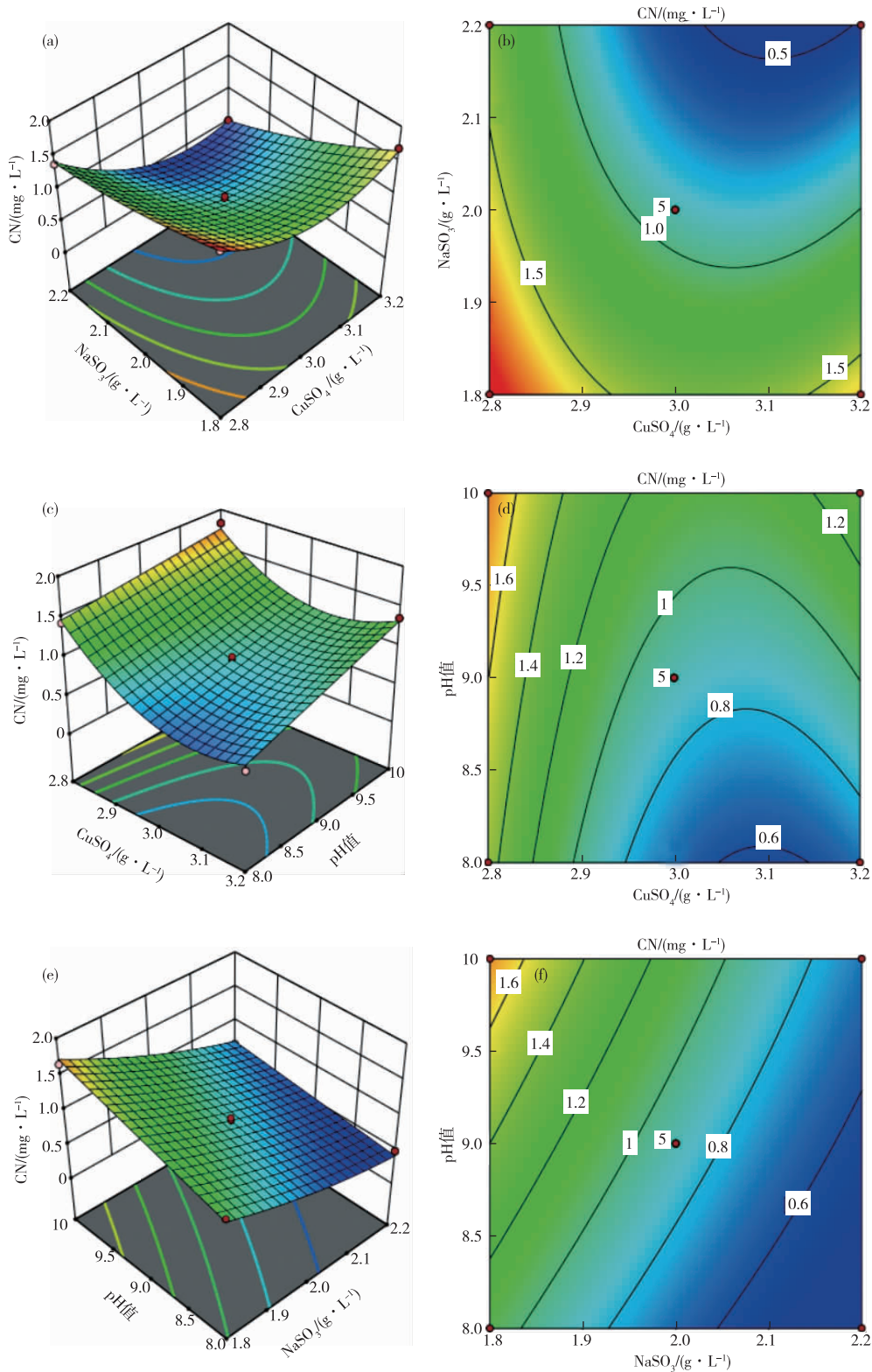


图 3 各因素交互作用对总氰去除效果的影响的三维曲面图和等高线图

Fig. 3 Three-dimensional surface and contour plots of the interaction effect of various factors on total cyanide removal

从图 3 和图 4 可看出，硫酸铜和亚硫酸钠投加量具有很强的交互性，两者加药量的多少直接影响亚铜离子产生量，进而对氰化物和铜离子浓度产生明显影响。pH 值与硫酸铜和亚硫酸钠投

加量交互性不大，这是因为 pH 值本身对氰化物和铜离子的浓度影响也较小。设定总氰去除率和铜离子浓度均取最小值，对两个响应面方程进行求解，得到硫酸铜投加量为 3.01 g/L，亚硫酸钠

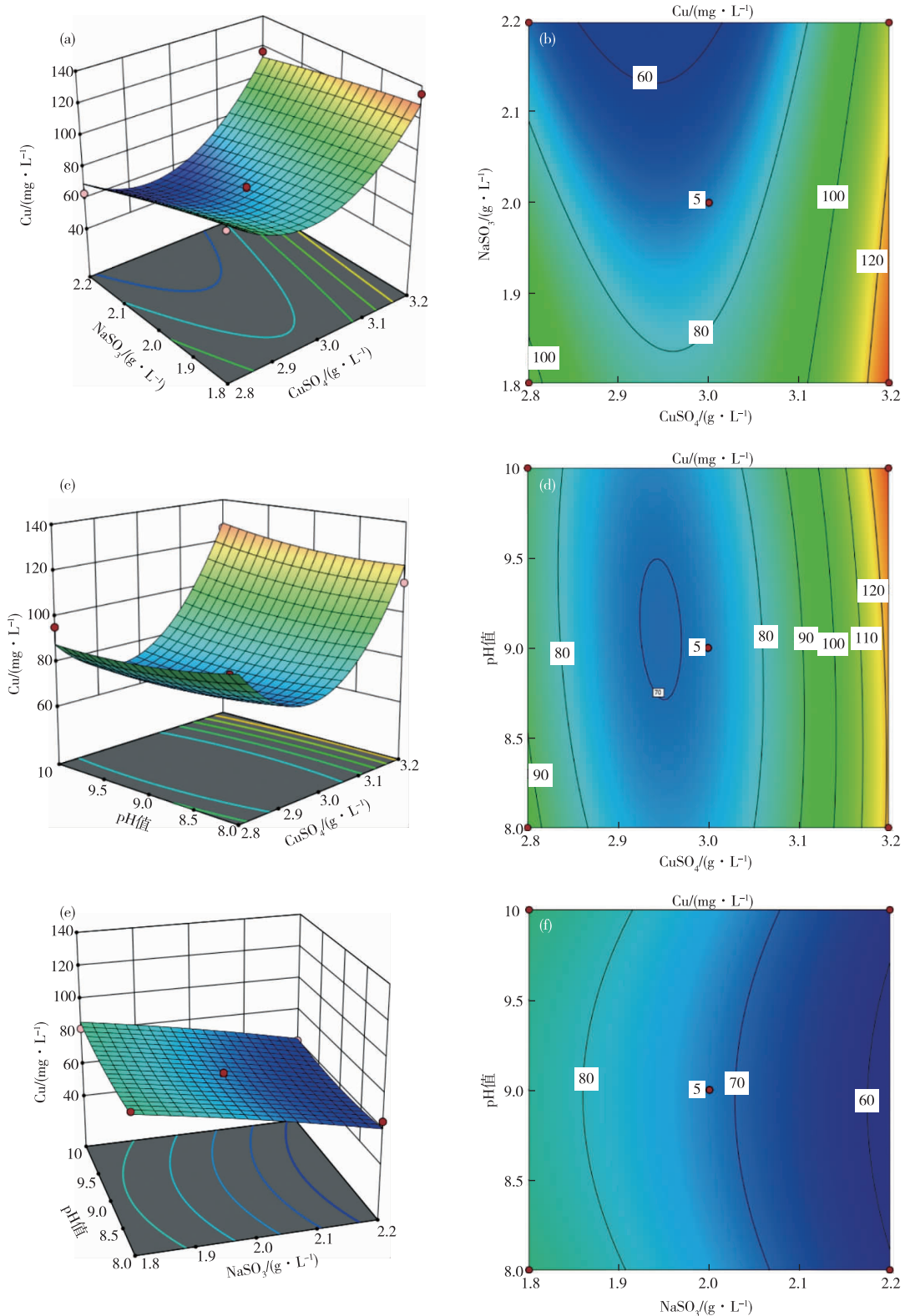


图 4 各因素交互作用对铜离子去除效果影响的三维曲面图和等高线图

Fig. 4 Three-dimensional surface and contour plots of the interaction effect of various factors on the removal of copper ions

投加量为 2.2 g/L，在此条件下，模型预测溶液中氰化物浓度为 0.39 mg/L，铜离子浓度为 61.94 mg/L。为验证回归模型预测试验结果的准确性，采用上述最优条件重复 3 次验证试验，得

到氰化物和铜离子浓度平均值分别为 0.41 mg/L 和 63.35 mg/L，试验值与模型预测值的相对误差分别为 5.13% 和 2.28%，说明基于响应面优化所得到的工艺参数是可靠的。

2.5 调碱处理后污染物含量

对硫酸铜和亚硫酸钠投加量分别为 3.01 g/L

和 2.2 g/L 时反应后的滤液用石灰乳调节 pH 值至 10，反应后滤液中污染物含量如表 7 所示。

表 7 处理后氰化贫液化学成分分析结果

Table 7 Results of chemical composition analysis of cyanide barren liquid after treatment

成分	Au	Ag	Cu	CN	SCN
含量/(mg·L ⁻¹)	nd	nd	7.26	0.35	1.42

备注：CN 为总氰化物，nd 表示低于检测限。

由表 7 可知，贫液中氰化物、硫氰酸盐及金、银、铜有价金属离子已基本沉淀至沉渣中，在滤液中的含量很少，完全达到回用生产流程中的要求 (CN<1 mg/L, Cu<20 mg/L)。

3 结论

1) 硫酸铜和亚硫酸钠投加量是影响氰化物和铜离子去除效果的主要因素，两者具有很强的交互性，直接影响亚铜离子产生量，进而对氰化物和铜离子浓度产生明显影响，在硫酸铜和亚硫酸钠投加量分别为 3.01 g/L 和 2.2 g/L 时，氰化物和铜离子含量同时达到相对较低的水平。二次响应面模型显著性检验表明：回归模型达到显著性水平，在被研究的整个回归区域拟合的较好，试验可信度、精确度和精密度都在合理范围内。

2) 初始 pH 值氰化物的浓度影响不大，低 pH 值条件下，随 pH 值的降低铜离子浓度有小幅度增加；采用液体加药时，反应 30 min 已基本反应完全；采用固体加药时，需 60 min 才能充分反应。

3) 对处理后的贫液进行了进一步过滤、调碱除铜，达到回用于生产流程中氰化物和铜离子浓度的要求，贫液中氰化物、硫氰酸盐及金、银、铜有价金属离子已基本沉淀至沉渣中，可压滤后计价外售。

参考文献

- [1] KUYUCAK N, AKICAL A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 50-51: 13-29.
- [2] DAI X W, SIMONS A, BREUER P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 25: 1-13.
- [3] FLEMING C A. *Cyanide recovery* [M]. Elsevier, 2005: 703-727.
- [4] DUTRA A J B, ROCHA G P, POMBO F R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide

electroplating electrolyte [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 648-655.

- [5] 李想, 吴雅琴, 张高旗, 等. 含铜废水治理及资源化利用技术新进展 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(8): 34-40.
- LI X, WU Y Q, ZHANG G Q, et al. Advanced progress in treatment and resource utilization of copper containing wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(8): 34-40.
- [6] ALONSO-GONZALEZ O, NAVA-ALONSO F, URIBE-SALAS A. Copper removal from cyanide solutions by acidification [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22: 324-329.
- [7] ESTAY H, GIM-KRUMM M, SERICHE G, et al. Optimizing the SART process: a critical assessment of its design criteria [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 146: 106116. DOI: 10.1016/j. mineng. 2019. 106116.
- [8] ADAMS M, LAWRENCE R, BRATTY M. Biogenic sulphide for cyanide recycle and copper recovery in gold-copper ore processing [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 21: 509-517.
- [9] DENG Z, ORABY E A, EKSTEEN J J. The sulfide precipitation behaviour of Cu and Au from their aqueous alkaline glycinate and cyanide complexes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 218: 181-190.
- [10] ESTAY H, BECKER J, CARVAJAL P, et al. Impact of recycling cyanide and its reaction products on upstream unit operations [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 53: 241-255.
- [11] ESTAY H, BECKER J, CARVAJAL P et al. Predicting HCN gas generation in the SART process [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 113-114: 131-142.
- [12] 刘强, 李哲浩, 降向正, 等. 某黄金矿山尾矿库氰渣淋溶废水沉铜试验研究 [J]. *黄金*, 2013, 34(9): 71-76.
- LIU Q, LI Z H, JIANG X Z. Experimental study on copper precipitation in leaching liquor of cyanidation slag in one tailings reservoir of gold mine [J]. *Gold*, 2018, 34(9): 71-76.

(编辑：王爱平)