氰化浸金贫液中的锌、铜与氰化物的协同资源化回收

邝文俊[1]，杨世迎[1,2,3]

(1. 中国海洋大学 环境科学与工程学院，山东 青岛　266100；
2. 海洋环境与生态教育部重点实验室，山东 青岛　266100；
3. 山东省海洋环境地质工程重点实验室，山东 青岛　266100)

摘要：金氰化贫液中富含铜/锌氰配合物，具有较高回收价值，但现有工艺通常须将铜氰配合物转化为化合物沉淀后再进行冶炼回收，流程较为复杂且能耗较大。针对该问题，提出采用耦合亚铁沉淀与零价铝还原联合工艺实现贫液净化与有价资源回收，先通过亚铁选择性沉淀锌氰配合物回收锌，再用亚铁辅助零价铝还原铜氰配合物回收单质铜，最后采用亚铁沉淀亚铁氰根回收普鲁士蓝。研究结果表明：采用该方法处理后，溶液中总锌质量浓度由 1.95 g/L 降至 0.01 g/L，总铜质量浓度由 2.25 g/L 降至 0.03 g/L，总氰质量浓度由 10.30 g/L 降至 0.20 g/L；所得锌泥中含锌 22%，铜粉含单质铜 90%以上，铁泥含普鲁士蓝 50%以上。经济性分析显示，综合试剂成本约 78.4 元/m^3 贫液，而产出单质铜泥的直接收益约 200 元/m^3。该方法可为氰化浸金贫液的资源化回收利用提供技术参考。

关键词：氰化浸金贫液；亚铁；沉淀；零价铝；还原；铜氰配合物；资源化

中图分类号：TF803.21；TF811；TF813　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2026)05-0676-09

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.007

氰化法作为一种成熟的浸金技术，应用广泛，目前全球约 80%的黄金产量均源自该工艺[1]。随着金矿石品位持续下降，含铜金矿逐渐成为氰化冶金的主要对象，由此产生大量含铜氰化贫液[2]。当该贫液中铜浓度累积至一定水平时，若直接回用，将严重降低氰化工艺效率，因此对其进行净化处理十分必要[3]。

当前，含铜氰化浸金贫液的主要处理方法分为破氰法和回收法[4]。破氰法因试剂消耗量大且氰根未能回收，导致经济效益不佳[5]。回收法包括酸化法、配合沉淀法、溶剂萃取法、树脂吸附法和电沉积法。其中，酸化法和配合沉淀法所得铜泥需进一步提炼，且酸化法易产生氰化氢，存在安全隐患[6-7]；溶剂萃取法和树脂吸附法仅能分离铜氰配合物，仍需后续进一步处理才能实现铜回收[8-9]；电沉积法可回收单质铜，但设备投资大、能耗高，且氰根同样无法有效回收[10]。因此，亟需开发一种在碱性条件下不氧化氰根、直接以单质铜形式回收贫液中有价金属的新技术。

零价铝在碱性条件下具有较强的还原活性，已用于重金属配合物处理[11-12]。但目前，关于其直接还原铜氰配合物的研究较少，仅有用于处理氰化贵液时同步还原铜的相关报道[13]；而在处理氰化贵液时，游离氰的累积会强烈抑制该还原反应，导致零价铝仅能使铜氰配合物部分还原，无法满足贫液回用要求。亚铁沉淀法利用亚铁与氰根的强配位作用，可将氰根转化为亚铁氰根，并生成普鲁士蓝沉淀[14]。在处理氰化贫液时，亚铁可使锌氰配合物转化为氢氧化锌沉淀[15]。但铜氰配合物稳定性强，单一亚铁沉淀法难以有效去除，需联合硫化钠以生成硫化亚铜沉淀[16]。基于此，针对某黄金冶炼企业锌粉置换提金后的含铜氰化贫液，研究提出采用耦合亚铁沉淀与零价铝还原联合工艺，即利用亚铁沉淀锌氰配合物、固定游离氰

收稿日期：2025-05-22；**修订日期**：2025-06-11

基金项目：山东省自然科学基金(ZR2024ME131)；国家自然科学基金(52370089)。

第一作者简介：邝文俊(2002—)，男，硕士，主要研究方向为氰化贫液的资源化。

通信作者简介：杨世迎(1977—)，男，博士，教授，主要研究方向为重金属络合物废水的破络处理方法。E-mail：ysy@ouc.edu.cn。

并沉淀亚铁氰根，同时借助零价铝还原铜氰配合物，通过沉锌、铜还原和沉铁三步分级回收锌、铜和亚铁氰根，最终实现单质铜的直接回收，减少铜泥的二次冶炼步骤，为氰化贫液的资源化提供一种可选择的处理方案。

1　试验部分

1.1　试验原料、试剂及设备

试验原料：某黄金冶炼企业锌粉置换提金后产生的含铜氰化贫液，pH＝11.00，化学成分见表 1。

表 1　含铜氰化贫液的化学成分

Table 1　Chemical composition of copper-bearing cyanide barren solution　　g/L

Cu	Zn	Ca	Au	Ag	CN_T	CN^-
2.25	1.95	0.40	0.03×10^{-3}	0.18×10^{-3}	10.30	0.35

注：CN_T代表总氰化物；CN^-代表游离氰根。

试验试剂：七水合硫酸亚铁、碳酸钠、氢氧化钠和浓硫酸，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；试验用铝粉由商品铝粉经球磨机球磨后筛分获得。

1.2　试验原理

试验采用分步处理氰化贫液的工艺路线，包括碳酸根沉淀钙离子、亚铁沉锌氰配合物、零价铝还原铜氰配合物、偏铝酸根沉淀和亚铁氰根沉淀 5 个步骤。在氰化浸金体系中，铜氰配合物的配位数随游离氰根浓度变化，主要以$[Cu(CN)_4]^{2-}$形式存在，但在高氰根浓度下亦可转化为$[Cu(CN)_4]^{3-}$，因此本文在不同反应式中，根据不同反应条件分别采用相应配位形式。

1.2.1　钙离子的沉淀

氰化贫液内含有大量钙离子，在零价铝还原铜氰配合物时，这些钙离子会参与反应，生成大量偏铝酸钙并覆盖于零价铝表面，导致零价铝活性降低，如式(1)所示[13]。因此，需在贫液处理前投加碳酸钠以沉淀钙离子，如式(2)所示。

$$Ca^{2+}+2Al(OH)_4^- \longrightarrow Ca(AlO_2)_2\downarrow+4H_2O \quad (1)$$

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\downarrow \quad (2)$$

1.2.2　锌氰络合物的沉淀

锌氰配合物的沉淀基于亚铁氰根配合物稳定常数($\lg\beta(Fe(CN)_6^{4-})=35.00$)大于锌氰配合物($\lg\beta(Zn(CN)_4^{2-})=21.60$)原理，在碱性条件下，亚铁离子可竞争锌氰配合物中的氰根，使锌氰配合物转化为氢氧化锌或亚铁氰化锌沉淀，如式(3)、(4)所示[15]。由于铜氰配合物的稳定常数($\lg\beta(Cu(CN)_4^{3-})=30.30$)同样大于锌氰配合物，因此亚铁的引入优先将贫液内锌氰配合物转化为氢氧化锌沉淀，又因亚铁氰化物的配合稳定常数与铜氰配合物较为相近，故仅投加亚铁难以有效沉淀贫液内的铜氰配合物。

$$3Zn(CN)_4^{2-}+2Fe^{2+}+6OH^- \longrightarrow 3Zn(OH)_2+2Fe(CN)_6^{4-} \quad (3)$$

$$6Zn(CN)_4^{2-}+4Fe^{2+} \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}+3Zn_2Fe(CN)_6 \quad (4)$$

1.2.3　铜氰配合物的还原

零价铝还原法是利用其强还原性，直接将铜氰配合物还原为单质铜与游离氰根，如式(5)所示。该过程伴随大量游离氰根的生成与积累，积累的氰根作为产物会强烈抑制反应的正向进行，故仅通过零价铝还原难以实现铜氰配合物的完全去除。因此，需在零价铝还原过程中适量引入亚铁离子，以结合铜氰配合物还原释放的游离氰根，从而实现铜氰配合物的完全去除，如式(6)所示。

$$3Cu(CN)_4^{3-}+Al+4OH^- \longrightarrow 3Cu+Al(OH)_4^-+12CN^- \quad (5)$$

$$3Cu(CN)_4^{3-}+Al+4OH^-+2Fe^{2+} \longrightarrow 3Cu+Al(OH)_4^-+2Fe(CN)_6^{4-} \quad (6)$$

1.2.4　铝的沉淀

在铜氰配合物的还原过程中，零价铝溶解并以偏铝酸根形式进入贫液。偏铝酸根仅能稳定存在于强碱性条件下，pH 降低时会使其转化为氢氧化铝沉淀，如式(7)所示。为避免在亚铁氰根沉淀步骤中，因生成氢氧化铝沉淀而影响普鲁士蓝纯度，需优先调控 pH 以沉淀偏铝酸根。

$$Al(OH)_4^-+H^+ \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow+H_2O \quad (7)$$

1.2.5　亚铁氰根的沉淀

亚铁氰根的沉淀基于亚铁离子在空气中氧气的氧化作用下转化为铁离子，铁离子与贫液中的亚铁氰根结合，生成普鲁士蓝沉淀，如式(8)所示[14]。

$$3Fe(CN)_6^{4-}+4Fe^{2+}+O_2+2H_2O \longrightarrow Fe_4(Fe(CN)_6)_3\downarrow+4OH^- \quad (8)$$

1.3 试验及分析方法

1.3.1 试验方法

氰化贫液的处理流程如图 1 所示。取 500 mL氰化贫液，加入碳酸钠以沉淀去除其中的钙离子。向除钙后贫液中加入硫酸亚铁溶液并搅拌反应 10 min，过滤后得锌泥和除锌贫液。调节除锌贫液的 pH 至强碱性，加入零价铝进行还原反应，反应过程中分批次加入硫酸亚铁溶液以固定铜氰配合物还原释放的氰根，反应结束后，过滤，得铜泥和除铜贫液。用硫酸调节除铜贫液 pH 至弱碱性，使偏铝酸根转化为氢氧化铝沉淀，过滤后向滤液中加入硫酸亚铁溶液搅拌反应1 h，再过滤，得铁泥和净化贫液。锌泥、铜泥和铁泥分别经真空冷冻干燥后，用硝酸溶解，并测定锌、铜和铁含量，氰化物含量采用酸化蒸馏-硝酸银滴定法测定。以上操作均在室温(25 ℃)下进行。

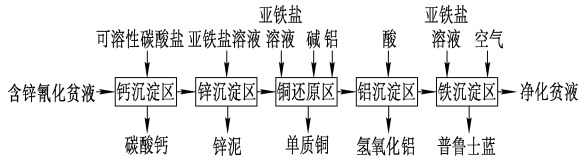


图 1 氰化贫液的处理流程

Fig. 1 Treatment process of cyanide barren solution

1.3.2 分析方法

用酸化蒸馏-硝酸银滴定法测定氰化物含量；用火焰原子吸收光谱法(普析 TAS-990 AFG，中国)测定氰化贫液内的铜、锌和铁，用酸度计(雷磁 PHS-3C，中国)测定 pH。

2 试验结果与讨论

2.1 钙离子的沉淀

取实际贫液投加碳酸钠固体进行钙离子沉淀试验，碳酸钠投加量($n(CO_3^{2-})$ ∶ $n(Ca^{2+})$)对钙离子沉淀的影响如图 2 所示。可以看出：随碳酸钠投加量增大，溶液中总钙质量浓度降低，说明钙去除率升高；相同反应时间条件下，$n(CO_3^{2-})$ ∶ $n(Ca^{2+})$ = 1.1 ∶ 1的钙离子去除率比 $n(CO_3^{2-})$ ∶ $n(Ca^{2+})$ = 0.5 ∶ 1或 0.8 ∶ 1 的钙离子去除率高；反应 3 min 时，$n(CO_3^{2-})$ ∶ $n(Ca^{2+})$ = 1.1 ∶ 1 下的钙离子去除率达 99%，之后基本保持不变。理论上，等物质的量比即可完全沉钙，但因碳酸根会发生水解，因此，确定沉钙的最佳条件为：$n(CO_3^{2-})$ ∶ $n(Ca^{2+})$ = 1.1 ∶ 1，反应时间为 3 min。

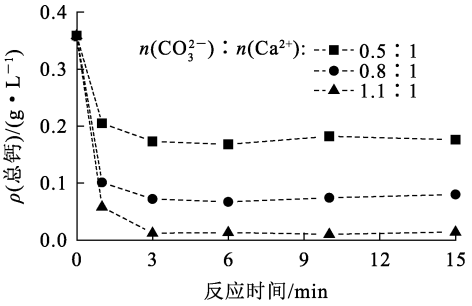


图 2 碳酸钠投加量对钙离子沉淀的影响

Fig. 2 Effect of sodium carbonate dosage on calcium ion precipitation

2.2 锌氰配合物的沉淀

2.2.1 亚铁投加量与反应 pH 对锌沉淀的影响

取除钙后贫液，加入硫酸亚铁搅拌反应 15 min，亚铁投加量对锌、铜沉淀的影响如图 3 所示。可以看出：亚铁投加量在 0～35 mmol/L 范围内，随投加量增大，溶液中总锌质量浓度明显下降，总铜质量浓度略微下降，此时亚铁与锌氰配合物反应生成氢氧化锌；在 35～40 mmol/L 范围内时，经计算可知，总锌去除率达 99%，总铜去除率仅为 5%，此时过量的亚铁转化为氢氧化亚铁，不与铜氰配合物反应，因此亚铁可从含锌、铜氰配合物的贫液中选择性分离锌氰配合物。试验确定最佳亚铁投加量为 40 mmol/L，其与贫液中总锌的物质的量比为 1.5 ∶ 1，此时铜共沉淀率仅 5%。

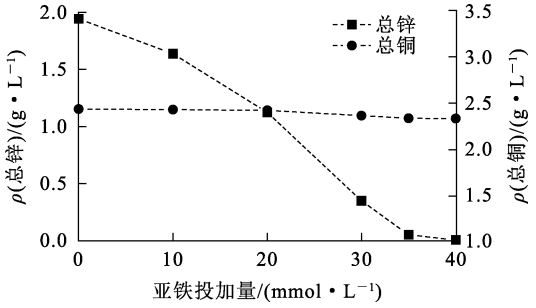


图 3 亚铁投加量对锌、铜沉淀的影响

Fig. 3 Effect of ferrous dosage on precipitation of zinc and copper

取除钙后贫液，按 40 mmol/L 投加硫酸亚铁，控制反应 pH 为 9～12，反应 60 min，不同 pH

下贫液总锌质量浓度随时间的变化如图 4 所示。可以看出：在 pH＝9～12 范围内，随 pH 升高，总锌去除率均呈先快速下降后趋于稳定趋势；反应 5 min时，不同 pH 下的总锌去除率基本均可达 99%，这是因为在碱性条件下，当亚铁将锌氰配合物中的氰根完全置换后，释放的锌离子会立刻转化为氢氧化锌或亚铁氰化锌沉淀，且转化和沉淀过程迅速且不可逆。因此，沉锌过程无须调控 pH，最佳反应时间为 5 min。

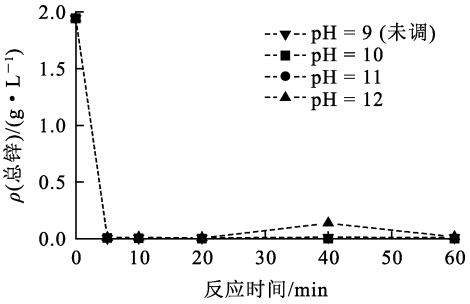


图 4　不同 pH 下贫液中总锌质量浓度随时间的变化

Fig. 4　Variation of total zinc mass concentration in barren solution with time at different pH values

2.2.2　pH 对锌泥组成的影响

取除钙后贫液，按 40 mmol/L 投加硫酸亚铁，控制反应 pH 为 9～12，搅拌反应 5 min，过滤并冻干所得锌泥，pH 对锌泥化学组成的影响如图 5 所示。可以看出：锌泥中含锌、铁和氰，这是因为沉锌过程中除生成氢氧化锌外还形成亚铁氰化锌，而过量亚铁会生成普鲁士蓝；随 pH 升高，锌泥中锌、铁质量分数升高，氰质量分数下降，这是因为亚铁氰化锌和普鲁士蓝在碱性条件下发生了分解，如式(9)、(10)所示，锌泥中的亚铁氰根返溶，导致锌泥中氰根比重下降，进而提高了锌和铁的比重。综合考虑，在 pH 为 9(未调控)时，锌泥中锌质量分数已达 22%，而 pH 调至 12 时，锌质量分数仅提升至 30%，且调碱会增加试剂消耗。上述结果进一步说明，沉锌过程无须调控 pH，维持 9 左右即可，所得锌泥可作为锌矿原料用于提炼。

$$Zn_2Fe(CN)_6+4OH^- \longrightarrow 2Zn(OH)_2+Fe(CN)_6^{4-} \quad (9)$$

$$Fe_4(Fe(CN)_6)_3+12OH^- \longrightarrow 4Fe(OH)_3+3Fe(CN)_6^{4-} \quad (10)$$

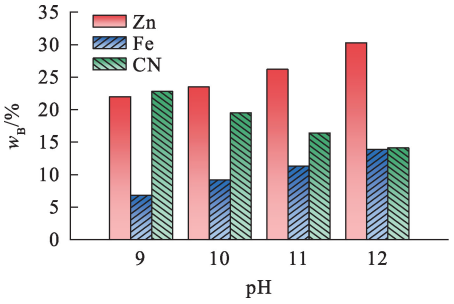


图 5　pH 对锌泥化学组成的影响

Fig. 5　Effect of pH on composition of zinc sludge

2.3　铜氰配合物的还原

2.3.1　亚铁投加方式及投加量的影响

取沉锌后贫液，加入 1 g/L 铝粉并控制反应 pH，在反应 2、4、8 h 时分 3 次等量投加总量分别为 0、6、12、18 mmol/L 的亚铁，考察亚铁投加量对铜氰配合物还原的影响，结果如图 6 所示。

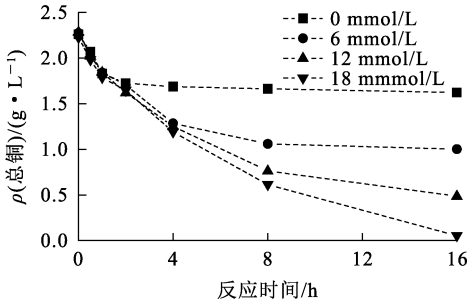


图 6　亚铁投加量对铜氰配合物还原的影响

Fig. 6　Effect of ferrous dosage on reduction of copper cyanide complexes

由图 6 看出：即使不投加亚铁，铝粉仍可在反应前2 h内去除 25%的铜，这是因为亚铁除锌已大幅降低游离氰浓度，使铝粉能直接还原铜氰配合物，但还原过程中释放的游离氰会抑制反应正向进行，导致 2 h后反应停止；相同反应时间下，随亚铁投加量增加，铜去除率升高，在亚铁投加总量为18 mmol/L条件下反应 16 h时，铜去除率最高，可达 97%。依据反应式(11)可知，结合全部铜氰配合物还原释放的游离氰理论所需亚铁约为17.7 mmol/L，可见在 18 mmol/L 的亚铁投加量下(亚铁与溶液中总铜物质的量比为 1∶2)，还原释放的游离氰能被亚铁充分固定，从而不断推动还原反应正

向进行，使铝粉对铜氰配合物的还原效果达到最佳。因此，确定在铝粉还原铜氰配合物过程中，亚铁最佳投加量为总铜物质的量的 1/2。

$$6Cu(CN)_3^{2-}+2Al+3Fe^{2+}+8OH^- \longrightarrow 6Cu+3Fe(CN)_6^{4-}+2Al(OH)_4^- \quad (11)$$

取沉锌后贫液，加入 1 g/L 铝粉并控制反应 pH，分别以 1 次投加（反应 2 h 时）、分 2 次等量投加（反应 2、4 h 时）、分 3 次等量投加（反应 2、4 和 8 h 时）的方式投加总量为 18 mmol/L 的亚铁，考察亚铁投加方式对铜氰配合物还原的影响，结果如图 7 所示。可以看出，在相同亚铁投加总量下，分 3 次等量投加时，贫液中总铜去除率最大，而 1 次投加时最低。这是因为 1 次投加时，早期释放氰根有限，过量亚铁生成氢氧化亚铁沉淀，后期释放的氰根难以与其发生反应，而分次投加使亚铁与氰根释放速率匹配，减少氢氧化亚铁生成，保证铜充分还原。因此，铝粉还原铜氰配合物过程中，亚铁应分批多次投加以避免无效沉淀。

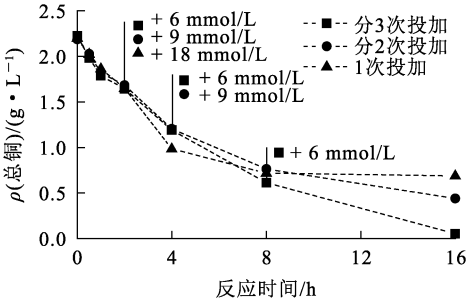


图 7 亚铁投加方式对铜氰配合物还原的影响

Fig. 7 Effect of ferrous addition method on reduction of copper cyanide complexes

2.3.2 pH 的影响

取沉锌后贫液，加入 1 g/L 铝粉并控制反应 pH 为 10、11 和 12，通过 3 次等量投加方式分别在反应 2、4 和 8 h 时投加总量为 18 mmol/L 的亚铁，考察 pH 对铜氰配合物还原的影响，结果如图 8 所示。可以看出：pH 为 10 和 11 时，溶液中总铜质量浓度变化不大，无明显还原；而 pH＝12 时，在 16 h 内实现了铜氰配合物 97%的还原。这是因为在高 pH 下，可利用铝粉快速释放电子促进铜氰配合物还原。取 pH＝12 时还原所得铜粉进行冷冻干燥，测得其中铜、铝质量分数分别为 92.3%和 7.7%，具有一定回收价值。

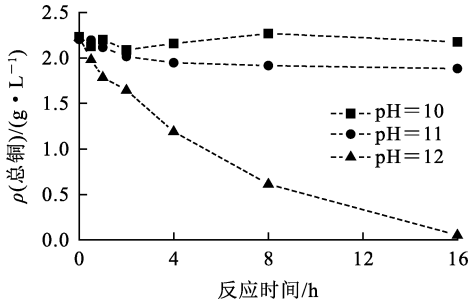


图 8 pH 对铜氰配合物还原的影响

Fig. 8 Effect of pH on reduction of copper cyanide complexes

2.3.3 铝粉投加量的影响

取沉锌后贫液，分别加入 0.5、0.7、1.0 g/L 的铝粉并控制反应 pH，通过 3 次等量投加的方式分别在反应 2、4 和 8 h 时投加总量为18 mmol/L的亚铁。不同铝粉投加量下，铝粉对铜氰配合物的还原效果如图 9、10 所示。可以看出：铝粉投加量由 0.5 g/L增至 1.0 g/L 时，总铜去除率和铜回收率明显提升，其中 1 g/L 铝粉投加量可实现 97%的总铜去除和 92%的铜回收；随铝粉投加量增加，反应所得铜粉的铜品位无明显变化，均在 90%以上，但铝粉利用率有所下降，这是因为在高 pH 条件下，除了铜氰配合物的还原反应，在铝粉上还发生了析氢反应，该反应与铜氰配合物还原反应共同竞争铝粉释放的电子，在较大铝粉投加量下（1.0 g/L，约为铜氰配合物还原理论需求量的 3 倍），反应所得铜粉中铜品位无明显下降，说明有更多的铝粉被消耗于产氢，故铝粉利用率有所下降。综上，在铝粉还原铜氰配合物的过程中，铝粉投加量约为理论投加量的 3 倍时，可在产氢反应将铝粉消耗殆尽前，使铜氰配合物完全去除，从而实现铜的最大化还原回收。

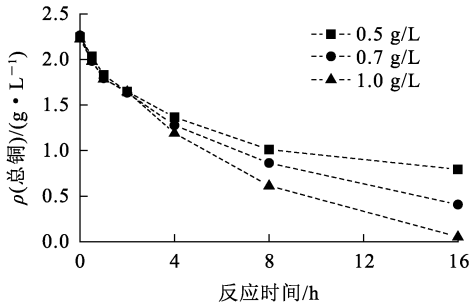


图 9 铝粉投加量对铜氰配合物还原的影响

Fig. 9 Effect of aluminum powder dosage on reduction of copper cyanide complex

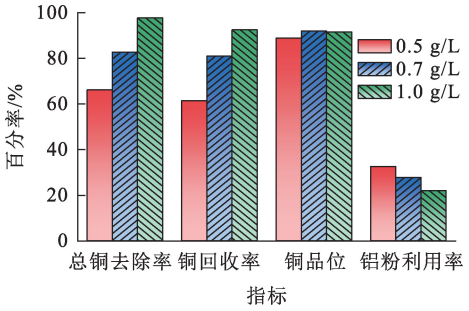


图 10　不同铝粉投加量下的铜回收和铝粉利用情况

Fig. 10　Copper recovery and aluminum utilization under different aluminum powder dosages

2.3.4　铝粉粒径的影响

取沉锌后贫液，以 1.0 g/L 的投加量分别投加粒径为 20～60 目、60～120 目、120～200 目和小于 200 目的铝粉并控制反应 pH，通过 3 次等量投加的方式分别在反应 2、4 和 8 h 时投加总量为 18 mmol/L 的亚铁。不同粒径铝粉对铜氰配合物的还原效果如图 11、12 所示。

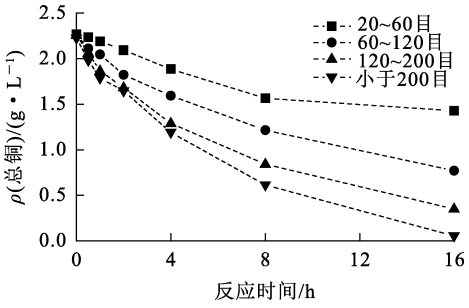


图 11　铝粉粒径对铜氰配合物还原的影响

Fig. 11　Effect of aluminum powder particle size on reduction of copper cyanide complex

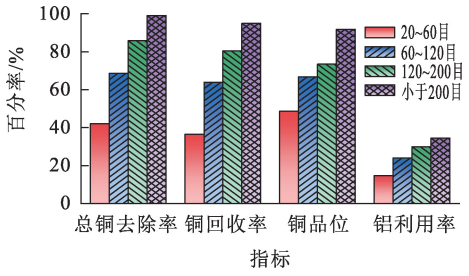


图 12　不同铝粉粒径下的铜回收和铝粉利用情况

Fig. 12　Copper recovery and aluminum utilization under different aluminum powder particle sizes

由图 11、12 看出：铝粉粒径越小，铜氰配合物去除率与铜回收率越高，其中粒径小于 200 目的铝粉可在反应 16 h 内去除 97%的铜氰配合物，实现 92%的铜回收，这是因为大粒径铝粉活性点位较少，反应速率慢，同时铜易大面积附着于其表面，减少铝粉与溶液的有效接触概率，使铝的活性无法充分发挥；铝粉粒径越小，铜粉中铜品位和铝粉利用率越高，这是因为大粒径铝粉反应时，因铜在铝表面大面积附着使铝失活，导致大量单质铝残留于铜泥中。因此，确定铜氰配合物还原用铝粉的最佳粒径应小于 200 目。

2.4　铝的沉淀

取完成铜还原后贫液，分别调节 pH 至 7、8、9、10、11 和 12，考察 pH 对铝沉淀的影响，结果如图 13 所示。可以看出：随 pH 降低，贫液内总铝质量浓度逐渐下降；pH 降至 9 以下时，贫液内总铝去除率达 98%以上。这是因为在弱碱性条件下，贫液中偏铝酸根会转化为氢氧化铝沉淀。为确保铜还原步骤中溶出的偏铝酸根完全沉淀，确定 pH 以控制在 7～9 为宜。

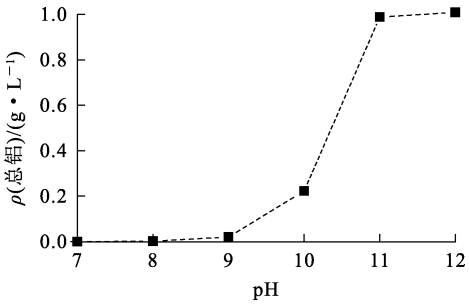


图 13　pH 对铝沉淀的影响

Fig. 13　Effect of pH on aluminum precipitation

2.5　亚铁氰根的沉淀

2.5.1　亚铁投加量对亚铁氰根沉淀的影响

取沉铝后贫液，滴加 1 mol/L 的硫酸亚铁溶液，在空气气氛中搅拌反应 30 min，考察亚铁投加量对亚铁氰根沉淀的影响，结果如图 14 所示。可以看出：随亚铁投加量增大，溶液中总氰质量浓度下降，总铁质量浓度先降后升。通过贫液中总氰和总铁质量浓度计算得到，沉淀亚铁氰根所需亚铁投加量约为 44 mmol/L，而实际投加量在 40～50 mmol/L 之间时，总氰和总铁质量浓度均达最低。亚铁投加量大于 40 mmol/L 后，总铁质量浓度反而升高，这是因为过量亚铁以铁离子形式残留于贫液中。反应后贫液 pH 约为 7，确保普鲁士蓝（$Fe_4(Fe(CN)_6)_3$）的稳定存在，利于其分离回收。因此，在亚铁氰根的沉淀过程中，确定最佳亚铁投加量为 40 mmol/L。

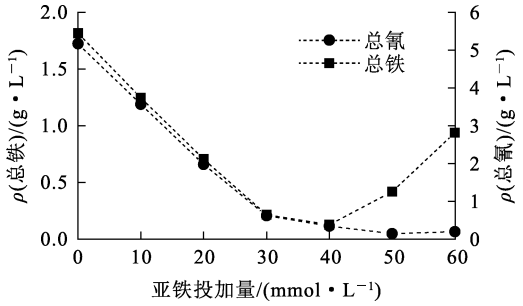


图 14 亚铁投加量对亚铁氰根沉淀的影响

Fig. 14 Effect of ferrous dosage on ferrous cyanide precipitation

将亚铁投加量为 40 mmol/L 反应后贫液过滤得铁泥，将铁泥冷冻干燥，并测定其中铁和氰含量。结果表明，铁质量分数达 24.7%，氰根质量分数达 28.7%，铁氰物质的量比为 1∶2.5，基本对应普鲁士蓝的物质的量比，因此认为铁泥中普鲁士蓝质量分数达 53.4%，具备一定价值，可考虑进一步提纯后作为染料出售。

2.5.2 pH 对亚铁氰根沉淀的影响

取沉铝后贫液，按照 40 mmol/L 的投加量投加亚铁，分别控制溶液 pH 为 7、8、9、10 和 11，不同 pH 条件下亚铁氰根的沉淀效果如图 15、16 所示。可以看出：当 pH 为 7～9 时，加入亚铁后可在 20 min 内实现贫液中 94%亚铁氰根的沉淀去除；当 pH 升至 9～11时，随 pH 升高，贫液中总铁去除率有所下降；随 pH 升高，反应所得铁泥中氰质量分数下降，铁质量分数上升。这主要是因为碱性越强，普鲁士蓝越不稳定，易分解为氢氧化铁和亚铁氰根[14]，而亚铁氰根重新进入溶液，致使贫液内总铁去除效果下降，铁泥中氰根比重减少，相比之下，铁泥中铁占比增大。因此，为获得较好的亚铁氰根沉淀效果，在完成沉铝后，无须对贫液 pH 进行额外调节，保持在 7～9 之间即可实现 90%以上亚铁氰根的去除。

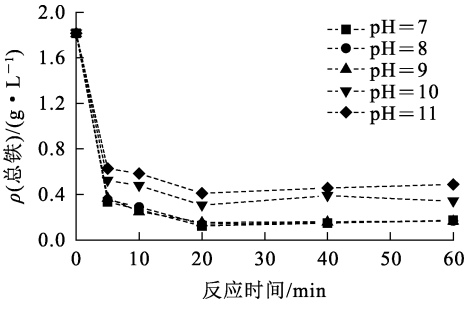


图 15 pH 对亚铁氰根沉淀的影响

Fig. 15 Effect of pH on ferrous cyanide precipitation

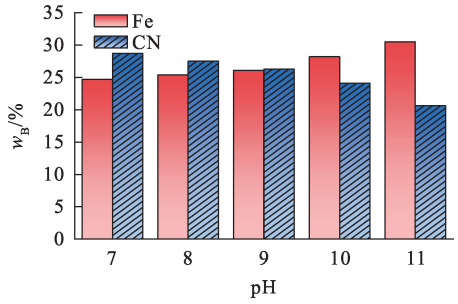


图 16 不同 pH 下铁泥的化学组成

Fig. 16 Chemical composition of iron sludge under different pH values

2.6 工艺成本核算

对上述最佳工艺条件下涉及的试剂成本与效益进行计算，结果见表 2。

表 2 试剂成本与效益

Table 2 Reagent cost and benefit

工序	试剂	用量/(kg·m⁻³ 贫液)	成本/(元·m⁻³ 贫液)	效益
沉钙＋沉锌	碳酸钠	0.95	1.5	每方贫液可产出 20 kg含锌 22%的锌泥，可作为锌矿原料
	七水合硫酸亚铁	11.12	6.4	
铜还原	氢氧化钠	6.00	18.0	每方贫液可产出 2.54 kg含单质铜 91.7%的铜泥，直接收益达 200 元/m³
	七水合硫酸亚铁	4.00	2.3	
	微米铝粉	1.00	40.0	
沉铝＋沉铁	硫酸	0.50	0.5	每方贫液可产出 16.6 kg 含普鲁士蓝 53.4%的铁泥，可提纯染料
	七水合硫酸亚铁	16.68	9.7	

由表 2 看出：整个工艺的综合试剂成本约 78.4 元/m³ 贫液，其中主要试剂成本来源于铝粉、氢氧化钠和七水合硫酸亚铁；在整个处理工艺中，仅铜还原步骤产出的单质铜泥即可带来 200 元/m³的直接收益，加之锌泥可作为锌矿回收、铁泥可提纯为普鲁士蓝所带来的间接受益，可有效推动贫液的资源化利用，说明该工艺具备较好的经济可行性。此外，该工艺全程运行于碱性环境，且反应过程中亚铁对氰具有强固定作用，可有效避免剧毒氰化氢气体的生成，安全性较高。

3 结论

针对某黄金冶炼厂锌粉置换提金后所产生的实

际含铜氰化贫液，采用亚铁沉淀与零价铝还原耦合工艺进行处理，可实现锌、铜和亚铁氰根的逐级分离回收。其中，贫液中总锌质量浓度由1.95 g/L降至0.01 g/L，总铜质量浓度由2.25 g/L降至0.03 g/L，总氰质量浓度由 10.30 g/L 降至0.20 g/L；产出锌泥中锌质量分数为 22%，产出铜粉中单质铜质量分数大于 90%，产出铁泥中含普鲁士蓝 50%以上；该工艺的综合试剂成本约 78.4 元/m^3 贫液，其中产出铜泥可带来直接收益约 200 元/m^3，产出锌泥和铁泥经处理后可考虑进一步资源化利用。该工艺整体运行于碱性环境，有效避免了剧毒氰化氢气体的产生，安全性较高。亚铁沉淀法与零价铝还原法耦合可有效实现氰化贫液的资源化利用，有望成为氰化贫液处理的全新替代方案。

参考文献：

[1] 陈俊南，衷水平，翁威，等. 湿法提金技术进展及机理探讨[J]. 矿冶，2025，34(1)：1-11.
Chen Junnan，Zhong Shuiping，Weng Wei，et al. Insight into the progress and mechanism of hydrometallurgical gold leaching technologies[J]. Mining and Metallurgy，2025，34(1)：1-11.

[2] Liu Wengang，Li Weichao，Liu Wenbao，et al. A new strategy for extraction of copper cyanide complex ions from cyanide leach solutions by ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids，2023，383：122108.

[3] Liu Qi，Song Shuoshuo，Zhang Mingqing. Enhanced copper cyanide complex precipitation using polymer-surfactant aggregates[J]. Separation and Purification Technology，2023，313：12346.

[4] 刘强，伍赠玲，高世康，等. SART 法和配合沉淀法脱除氰化贫液中铜氰的对比研究[J]. 湿法冶金，2023，42(5)：497-502.
Liu Qiang，Wu Zengling，Gao Shikang，et al. Comparison of removal of copper and cyanide from cyanide barren solution by SART method and complex precipitation method[J]. Hydrometallurgy of China，2023，42(5)：497-502.

[5] Wang Pengyi，Chen Acong，Lian Huihuan，et al. A review of cyanide-containing wastewater：sources，hazard and treatment methods [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2026，14(2)：121344.

[6] 乔继扬，张凯，刘峰彪，等. SART 工艺处理黄金冶炼高浓度氰化贫液技术研究[J]. 有色金属(中英文)，2025，15(2)：335-340.
Qiao Jiyang，Zhang Kai，Liu Fengbiao，et al. Study on SART process for treating high-concentration cyanide barren solution in gold smelting[J]. Nonferrous Metals，2025，15(2)：335-340.

[7] 刘强，伍赠玲，高世康，等. 络合沉淀法—硫化沉淀法联合处理铜氰贫液试验研究[J]. 黄金，2024，45(2)：89-92.
Liu Qiang，Wu Zengling，Gao Shikang，et al. Experimental study on complex precipitation－sulfide precipitation joint treatment of copper cyanide barren solution[J]. Gold，2024，45(2)：89-92.

[8] Li Weichao，Liu Wenggang，Liu Wenbao，et al. Removal of copper and iron cyanide complex from cyanide solution by polymer-surfactant aggregates[J]. Colloids and Surfaces：A，2024，700：134788.

[9] 孙中建，孟庆秋，黄易周. 氰化贫液中铜回收试验研究[J]. 黄金，2018，39(8)：81-83.
Sun Zhongjian，Meng Qingqiu，Huang Yizhou. Experimental study on copper recovery from cyanide lean solution [J]. Gold，2018，39(8)：81-83.

[10] Li Mingxin，Li Binchuan，Chen Jianshe，et al. A study of AVR sediment leaching with copper-bearing cyanide effluent and electrowinning recovery of copper[J]. Minerals Engineering，2021，170：107005.

[11] Zhang Rong，Wang Jiaqi，Yang Shiying，et al. Interfacial regulation of Al^0's electron transfer for the recovery of gold from gold-cyanide complex wastewater[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2026，711：140099.

[12] Zhang Li，Yang Shiying. Uncovering and controlling the reactivity of zero-valent aluminum for water decontamination：a review[J]. Water Research，2026，297：125695.

[13] 杨秋良. 一种氰化置换贵金属的工艺：201310181890.6[P]. 2013-09-04.

[14] 袁嘉声，畅永锋，郑春龙，等. 氰化尾渣脱氰技术综述[J]. 中国有色金属学报，2021，31(6)：1568-1581.
Yuan Jiasheng，Chang Yongfeng，Zheng Chunlong，et al. Review on treatment technologies of cyanide tailing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2021，31(6)：1568-1581.

[15] 陆思成. 黄金尾矿两步法无害化处理技术研究[D]. 长沙：中南大学，2024：43.

[16] Wang Xiaoge，Li Binchuan，Chen Jianshe，et al. Purification of highly concentrated cyanide-containing wastewater via stepwise recovering of valuable components[J]. Minerals Engineering，2022，186：107760.

Synergistic Resource Recovery of Zinc, Copper and Cyanide from Cyanide Gold Leaching Barren Solution

KUANG Wenjun[1], YANG Shiying[1,2,3]

(1. *College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao* 266100, *China*;
2. *Key Laboratory of Marine Environment & Ecology, Ministry of Education, Qingdao* 266100, *China*;
3. *Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, Qingdao* 266100, *China*)

Abstract: Gold cyanidation barren solution is rich in copper/zinc cyano-complexes and possesses high recovery value. However, existing processes typically require the conversion of copper cyano-complexes into compound precipitates prior to smelting recovery, resulting in a relatively complex flowsheet and high energy consumption. To address this issue, a coupled process integrating ferrous precipitation and zero-valent aluminum reduction is proposed to achieve barren solution purification and valuable resource recovery. In this process, zinc cyano-complexes are first selectively precipitated by ferrous ions for zinc recovery; then, copper cyano-complexes are reduced by zero-valent aluminum assisted by ferrous ions to recover elemental copper; finally, ferrocyanide is precipitated by ferrous mass ions to recover Prussian blue. The results indicate that after treatment by this method, the total zinc concentration in the solution decreases from 1.95 g/L to 0.01 g/L, total copper mass concentration from 2.25 g/L to 0.03 g/L, and total cyanide mass concentration from 10.30 g/L to 0.20 g/L. The obtained zinc sludge contains over 22% zinc, the copper powder contains over 90% elemental copper, and the iron sludge contains over 50% Prussian blue. Economic analysis shows that the comprehensive reagent cost is approximately 78.4 CNY/m^3 of barren solution, while the direct revenue from the produced elemental copper sludge is about 200 CNY/m^3. This method provides a technical reference for the resource recycling and utilization of cyanide gold leaching barren solution.

Key words: cyanide gold leaching barren solution; ferrous iron; precipitation; zero-valent aluminum; reduction; copper cyano-complexes; resource utilization