

某黄金矿山利用含氰矿浆中铜离子代替因科法硫酸铜做催化剂的工艺研究及工业实践

罗联诗^{1,2*}, 范红春^{1,2}, 苑兆志^{1,2}

¹奥罗拉金矿有限公司, 圭亚那 乔治敦

²紫金矿业集团股份有限集团, 福建 上杭

收稿日期: 2025年8月3日; 录用日期: 2025年8月28日; 发布日期: 2025年9月5日

摘要

某黄金矿山针对传统因科法破氰工艺中药剂消耗高、pH冲突导致处理效率不稳定的问题, 提出了利用矿浆中内源性铜离子替代外加硫酸铜作为催化剂的“以废治废”绿色破氰除铜新工艺。通过实验室模拟试验对比了外源与内源铜离子的催化效能及反应动力学, 结果表明, 当矿浆中内源铜离子浓度占比80%~85%情况下, 在矿浆pH 8.0~9.0、充气量稳定等工艺条件下, 破氰除铜过程中内源铜离子催化路径与硫酸铜一致, 具备良好破氰效果。现场工业试验数据进一步验证了该工艺的可行性, 尾矿库外排水CN⁻与Cu²⁺浓度稳定达标, 药剂年成本节省超118万美元。结合尾矿库自然降解机制, 进一步强化了工艺的环境友好性, 为氰化尾浆的绿色处理提供了技术支撑与实践经验。

关键词

因科法, 破氰除铜, 内源铜离子, 以废治废, 尾矿库

Process Study and Industrial Application of Replacing Copper Sulfate with Endogenous Copper Ions in the INCO Cyanide Detoxification Process at a Gold Mine

Lianshi Luo^{1,2*}, Hongchun Fan^{1,2}, Zhaozhi Yuan^{1,2}

¹AGM Inc., Georgetown Guyana

²Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang Fujian

Received: Aug. 3rd, 2025; accepted: Aug. 28th, 2025; published: Sep. 5th, 2025

*第一作者。

文章引用: 罗联诗, 范红春, 苑兆志. 某黄金矿山利用含氰矿浆中铜离子代替因科法硫酸铜做催化剂的工艺研究及工业实践[J]. 冶金工程, 2025, 12(3): 124-133. DOI: 10.12677/meng.2025.123016

Abstract

The conventional INCO process for cyanide destruction is often challenged by excessive reagent consumption and unstable treatment efficiency caused by pH control conflicts. To address these issues, a novel green process was proposed, in which naturally occurring copper ions in the slurry were utilized as catalysts, replacing externally added copper sulfate. Laboratory simulation experiments were conducted to systematically compare the catalytic performance and reaction kinetics of endogenous versus exogenous copper ions. The results indicated that when endogenous copper accounted for 80%~85% of the total copper ions, effective cyanide degradation was achieved under optimized conditions (pH 8.0~9.0 and controlled aeration), following the same catalytic pathway as copper sulfate. Industrial field trials further demonstrated the feasibility of the process: concentrations of CN^- and Cu^{2+} in discharged tailings water consistently met regulatory standards, while annual reagent costs were reduced by over USD 1.18 million. Considering the natural attenuation mechanisms in tailings impoundments, the process offers both economic and environmental benefits, providing technical support and practical experience for the green treatment of cyanide-bearing tailings slurry.

Keywords

INCO Process, Detoxification and Copper Removal, Endogenous Copper Ions, Waste-to-Treat-Waste, Tailings Impoundment

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氰化浸出法因其高回收率和经济性,已成为金属冶炼尤其是黄金选矿的主流技术,而氰化尾浆的安全处理则直接关系到环境保护和矿山可持续发展[1]。尾浆中残留的 WADCN(弱络合氰)、自由氰根(CN^-)、 Cu^{2+} 具有较高毒性,若排放不经处理,将对水体和土壤生态系统造成严重威胁[2]。

国外某黄金选矿厂工艺流程由破碎、磨矿、氰化浸出、炭吸附解吸、电积、脱氰系统等工艺组成,现场氰化尾浆脱氰以 SMBS (焦亚硫酸钠)为 SO_2 来源、硫酸铜为催化剂、空气中的氧气为氧化剂条件下进行两级脱药,年均硫酸铜耗量 200 余吨,SMBS 消耗 2000 吨左右,尾矿浆脱药系统合计年试剂成本 184 万美元左右。

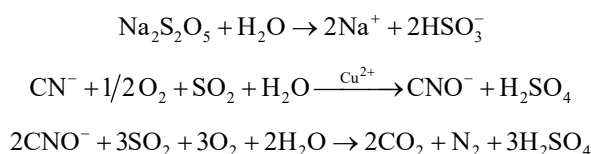
该方法工艺成熟、操作简单,但在实际应用中存在两大矛盾:一是硫酸铜和 SMBS 用量大,药剂成本高;二是在同一反应体系中,破氰($\text{pH} \approx 8.0$)与脱铜($\text{pH} > 9.0$)的最优 pH 区间不一致,难以同时满足,易引起尾矿库外排水中 Cu^{2+} 或 CN^- “此消彼长”的现象,造成其浓度超标,存在安全环保风险。

针对存在的问题,为进一步降低药剂耗量、实现稳定达标排放,提出利用尾矿浆中天然溶解的内源性铜离子[3](来源于矿石中的辉铜矿等)替代外加硫酸铜的破氰方案,构建“以废治废”破氰除铜工艺。该工艺不仅减少了外源重金属的输入,还充分发挥了矿浆自带资源的催化潜力。通过控制药剂添加量、反应时间、PH 值等关键参数,从而解决了药剂用量大、系统不稳定问题,预计每年节约药剂成本 118 万美元左右,最终实现企业降本增效及安全环保水平提升,实现绿色矿山“以废治废”的闭环处理模式。

2. 工艺简介

目前主要破氰工艺有因科法[4]、过氧化氢法、碱性氯化法[5]、臭氧法、电化学法、生物破氰法，现场所用为因科法。

因科法[6]是利用二氧化硫(SO₂)与空气或氧气，在铜离子或其他催化剂存在下将 CN⁻氧化为 CNO⁻，再进一步分解为 CO₂ 与 N₂ 的方法，其中固体二氧化硫药剂用焦亚硫酸钠，铜离子用硫酸铜。因操作简单、工艺成熟被广泛应用于国内外主要破氰工艺。焦亚硫酸钠-空气氧化法主要化学反应式如下：



铜离子作为电子传递媒介，可以显著降低反应活化能，增加反应速率。pH 在 7.5~8 之间，铜离子的催化活性最高，但是除去铜离子最佳 pH 范围 > 8 [7]，同时应避免铜离子添加过量对环境造成影响，铜可能与沉淀物结合形成污泥，若处置不当则有二次污染风险，对矿区周边水质、生物栖息地造成破坏。

来自于矿石中自带的铜矿物(如辉铜矿、斑铜矿等)中的内源性铜离子在氰化过程中被浸出，形成 [Cu(CN)₄]³⁻ 等络合物或游离 Cu²⁺ [8]。焦亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)在碱性条件下分解生成 SO₃²⁻，作为还原剂，利用矿浆中原有铜离子作为催化剂，与氰反应生成中间产物并最终氧化为无毒的 CO₂、N₂、SO₄²⁻ 等。由于矿浆中已含有足够的铜离子，无需外加硫酸铜即可实现催化作用，从而节省药剂成本并降低外源重金属负担，同时简化工艺。同时处理过的尾矿进入尾矿库进行进一步自然降解，现场取尾矿库下游水质进行检测，Cu²⁺ 含量小于 0.3 mg/L，符合 IFC 国际标准。该工艺具有明显的环境优势，相比传统硫酸铜催化方式降低了化学品药剂消耗、减少了重金属污染，适合矿山就地资源化处理。

3. 实验部分

3.1. 仪器及药剂

实验仪器：磁力搅拌器、反应釜(烧杯 5L)、空气压缩机(流量 0~5 L/min 可调)。

实验药剂：焦亚硫酸钠、五水硫酸铜，均为工业级。

3.2. 试验方法

实验分为对照组和实验组，对照组添加外源硫酸铜(浓度 10%、40 g/t)，实验组利用矿浆中内源铜离子。取炭浸出末槽矿浆各 3000 ml 分别加入药剂进行搅拌，每隔 20 分钟取样分析矿浆中 WADCN、游离氰、铜浓度、pH 和溶解氧(DO)，根据结果分析铜离子的催化效能及反应动力学。

4. 实验结果及讨论

4.1. 矿浆中铜离子占比分析

在氰化矿浆中，溶解在矿浆中的铜离子以 [Cu(CN)₂]⁻、[Cu(CN)₃]²⁻、[Cu(CN)₄]³⁻ 等络合物形式存在[9]。运用 AAS (原子吸收光谱法) 方法测定矿浆中总铜含量和紫外可见分光光度法测定矿浆中铜离子含量，铜离子含量占比 80%~85%，见表 1。

4.2. 铜离子催化效能对比[10]

研究设置实验组以及对照组来进行矿浆中铜离子的催化性能比较，实验原料为现场炭浸出末槽矿浆，

对照组添加外 10%源硫酸铜(40 g/t)，实验组利用矿浆内源铜离子。反应条件温度 25℃左右，焦亚硫酸钠 3 ml (浓度 10%)，充气量 3 L/min，pH 控制在 8.0~9.0。结果如表 2、表 3 所示。

Table 1. Analysis of copper ion content
表 1. 铜离子占比分析

总铜/ppm	铜离子/ppm	含量/%
11.26	9.57	84.99
12.00	9.87	82.25
13.76	11.23	81.61
13.04	10.57	81.06
12.69	10.79	85.03
8.46	6.80	80.38
7.62	6.38	83.73
7.02	5.62	80.06
6.77	5.59	82.57
5.85	4.70	80.34

Table 2. Experimental group: No exogenous copper sulfate was added
表 2. 实验组：未添加外源硫酸铜

Time/min	Cu/ppm	WADCN/ppm	Free CN ⁻ /ppm	pH	DO/ppm
0	9.69	57.29	17.30	9.40	7.80
3	9.58	50.20	<DL	8.25	6.30
7	8.85	48.20	<DL	8.21	3.86
10	9.74	46.47	<DL	8.05	5.01
15	9.48	43.93	<DL	8.26	6.98
20	9.52	42.35	<DL	8.21	8.11
40	9.75	41.86	<DL	8.11	9.10
60	9.70	40.82	<DL	8.07	9.80

Table 3. Control group: Exogenous copper sulfate was added
表 3. 对照组：添加外源硫酸铜

Time/(min)	Cu/ppm	WADCN/ppm	Free CN ⁻ /ppm	pH	DO
0	15.58	57.86	18.10	9.95	7.20
3	15.56	43.26	<DL	8.90	5.70
7	15.74	42.68	<DL	8.70	6.70
10	14.88	42.62	<DL	8.53	4.39
15	15.43	42.53	<DL	8.51	7.09
20	15.16	42.45	<DL	8.49	7.33
40	15.56	41.17	<DL	8.43	7.44
60	15.80	41.69	<DL	8.39	8.99

实验结果表明, 两组催化速率一开始较快, 随着反应的进行, 内源铜离子和外源硫酸铜催化效率在 40 min 后趋于平缓, 催化效率达到一致, 见图 1。

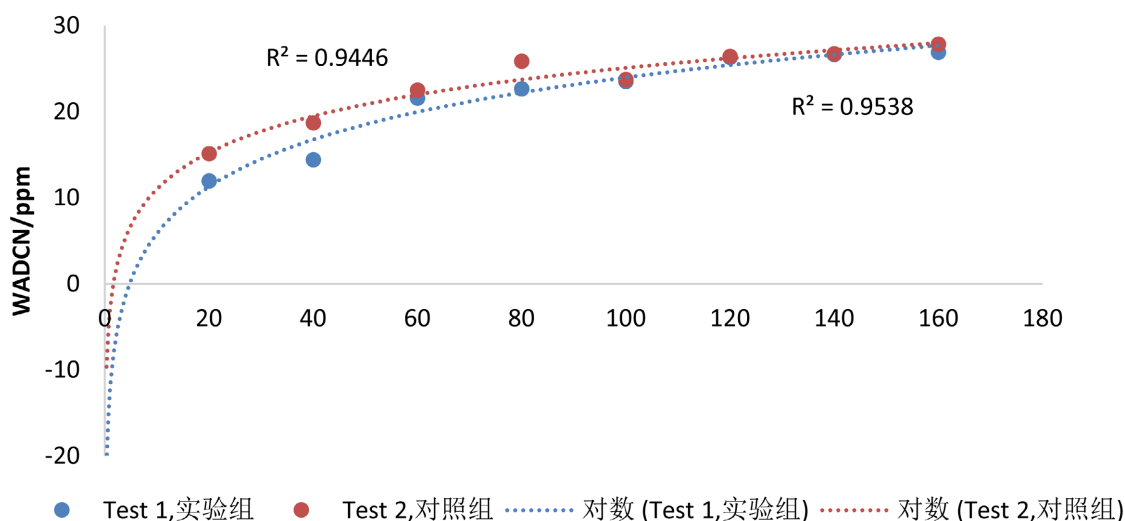


Figure 1. Comparison of copper ion catalytic rates

图 1. 铜离子催化速率对比图

4.3. 反应动力学分析

研究设置实验组以及对照组来进行矿浆中铜离子的反应动力学, 各取现场碳吸附末槽矿浆 3000 ml, 分别添加 6.1 mL 10% 焦亚硫酸钠(0.61 g), 对照组添加 0.8 mL 10% 硫酸铜(40 g/t), 实验组利用矿浆内源铜离子。每 20 分钟取样分析 WADCN、游离氰、铜离子浓度、pH 和溶解氧(DO)。取样测试 WADCN 降解过程符合准一级动力学模型, 结果如表 4、表 5 所示。

结果表明, 对照组: 速率常数 $R^2 = 0.9446$; 试验组: 速率常数 $R^2 = 0.9538$; 表明内源 Cu^{2+} 催化路径与外源硫酸铜催化路径一致, 反应速率相近, 如图 2 所示。

此外, 根据实验组与对照组中 WADCN/Cu 初始摩尔比 RO 进行分析, 定量分析该工艺使用的“内源性铜离子”浓度范围。实验组 RO = 10.23、对照组 RO = 6.83, 结合现场经验, 建议在工业应用中 WADCN/Cu 初始摩尔比 RO 控制在 6~12 [11]-[13]。

在本部分的动力学实验中, 对照组与实验组的初始反应物浓度(CN^- 或 Cu^{2+})存在一定差异。尽管初始条件并未完全统一, 但应当强调的是:

(1) 催化路径一致性: 在所有实验条件下, CN^- 的主要氧化途径均为 INCO 法特征反应: SO_2 -空气体系在 Cu^{2+} 催化下生成 HSO_3^- 中间体, 进而加速 CN^- 的氧化。由于催化剂作用机理相同, 反应遵循相同的速率控制步骤, 因此反应的本质动力学不受初始浓度差异影响。

(2) 速率常数的可比性: 虽然不同初始浓度导致残氰绝对值曲线有所差异, 但拟合得到的速率常数 k 在同一数量级, 且随 RO 变化趋势一致。这表明, 即使初始条件不完全一致, 动力学参数仍然能够反映体系的固有反应特征。

(3) 局限性说明: 需要指出, 若初始 CN^- 浓度过高或 Cu^{2+} 浓度极低(导致 RO 偏离 6~12 区间), 则可能出现速率常数下降或副反应增强的情况。因此, 本研究的结论主要适用于 RO 落在经验可行区间内的条件。

综上, 本部分的实验虽然存在初始浓度差异, 但由于反应路径相同、速率控制机理一致, 所得动力学规律仍具有科学合理性和可比性。

Table 4. Experimental group: No exogenous copper sulfate was added
表 4. 实验组：未添加外源硫酸铜

Time/min	Cu/ppm	WADCN/ppm	Free CN ⁻ /ppm	pH	DO/ppm
0	9.18	38.41	14.10	9.41	5.90
20	9.63	26.48	4.70	8.31	8.77
40	8.85	24.01	4.70	8.17	8.57
60	8.49	16.84	4.70	8.11	8.24
80	8.71	15.75	0.00	8.05	8.24
100	8.66	14.90	0.00	8.05	8.54
120	8.94	12.10	0.00	8.08	8.74
140	8.52	11.78	0.00	8.06	8.71
160	8.60	11.52	0.00	8.02	8.66

Table 5. Control group: Exogenous copper sulfate was added
表 5. 对照组：添加外源硫酸铜

Time/min	Cu/ppm	WADCN/ppm	Free CN ⁻ /ppm	pH	DO/ppm
0	15.60	43.60	16.50	8.84	7.56
20	15.48	28.48	4.70	8.54	7.89
40	15.39	24.92	0.00	8.38	7.99
60	15.15	21.09	0.00	8.42	8.17
80	14.75	17.75	0.00	8.33	8.08
100	14.57	19.88	0.00	8.20	8.11
120	14.76	17.20	0.00	8.15	8.54
140	14.64	16.88	0.00	8.10	8.62
160	14.47	15.79	0.00	8.08	8.81

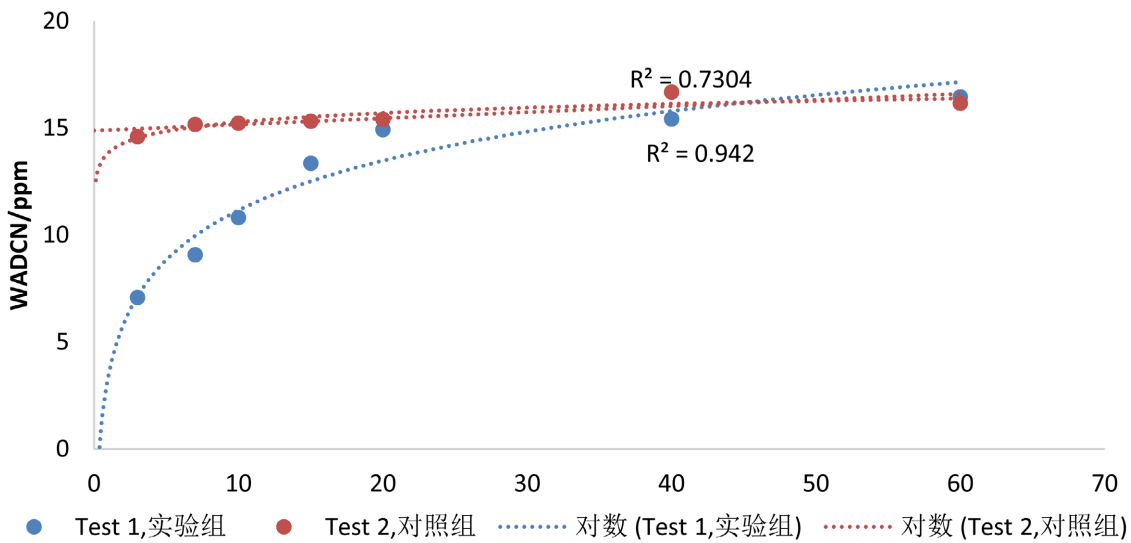


Figure 2. Comparison of reaction rates
图 2. 反应速率对比图

5. 工业应用及经济性对比

基于实验结果,现场对利用外源硫酸铜和矿浆中内源铜离子,从破氰效果、尾矿库外排水铜离子数据、药剂成本方面进行经济性对比分析。

5.1. 破氰效果对比

通过对比外源硫酸铜与内源铜离子做催化剂破氰效果数据,结果如图3、图4所示:外源硫酸铜催化时,部分时段 WADCN 超出 IFC 标准值;内源铜离子催化时, WADCN 快速降至标准值以下, WADCN 在两级反应及尾矿库自然降解后稳定达到 0.5 mg/L (WADCN)的合规目标[14]。

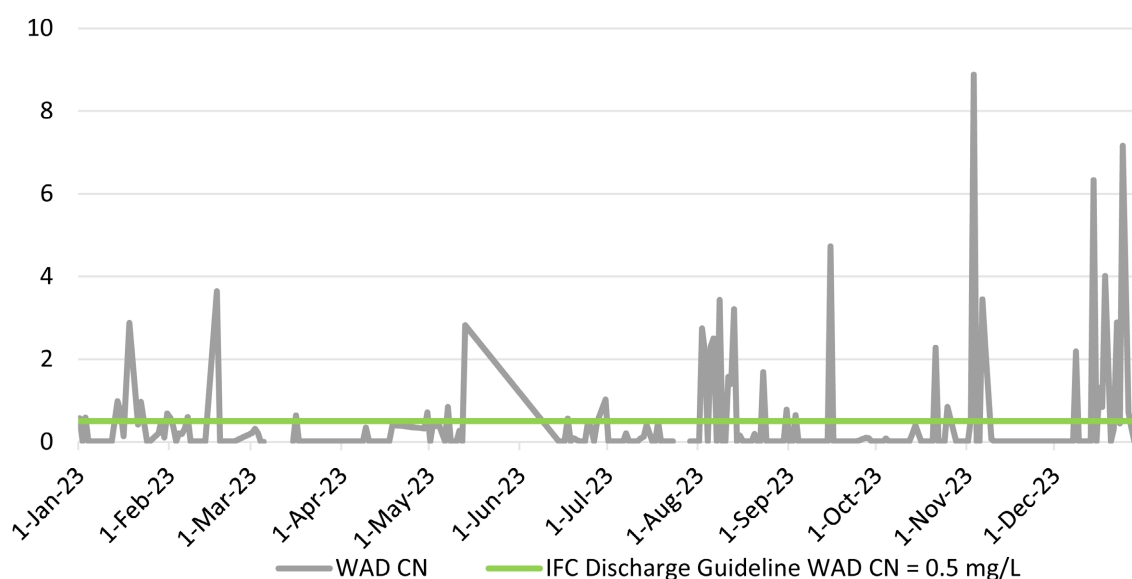


Figure 3. Trend chart of cyanide removal efficiency using exogenous copper sulfate as catalyst

图3. 外源硫酸铜做催化剂破氰效果趋势图

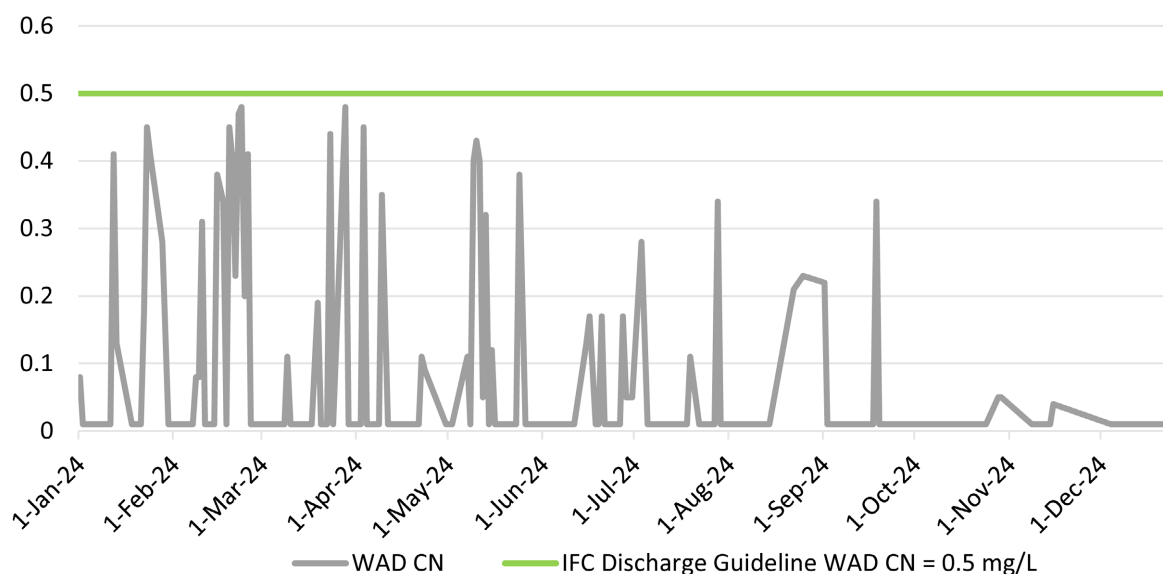


Figure 4. Trend chart of cyanide removal efficiency using endogenous copper ions as catalyst

图4. 内源铜离子做催化剂效果趋势图

5.2. 尾矿库外排水铜离子对比[15]

在尾矿库碱性环境中，铜离子与尾矿浆中的氢氧根离子反应生成难溶于水的氢氧化铜沉淀，从而沉积在尾矿库底部。

通过对比外源硫酸铜与内源铜离子分别催化时尾矿库自然降解外排水铜离子数据，结果如图 5、图 6 所示：外源硫酸铜做催化剂时外尾矿库排水中铜离子结果不稳定，部分时间超出 0.3 mg/L；内源铜离子做催化剂时尾矿库外排水中铜离子结果比较稳定，基本在 IFC 国际标准临界值且达标排放。

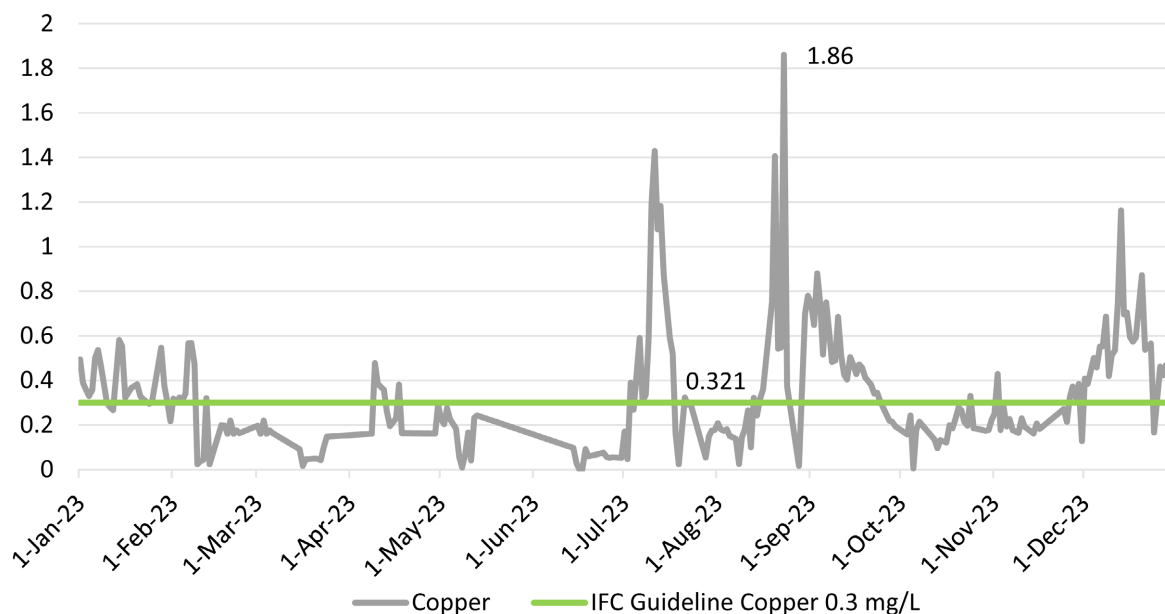


Figure 5. Trend chart of copper ion concentration in tailing discharge water using exogenous copper sulfate as catalyst
图 5. 外源硫酸铜做催化剂尾矿库外排水铜离子结果趋势图

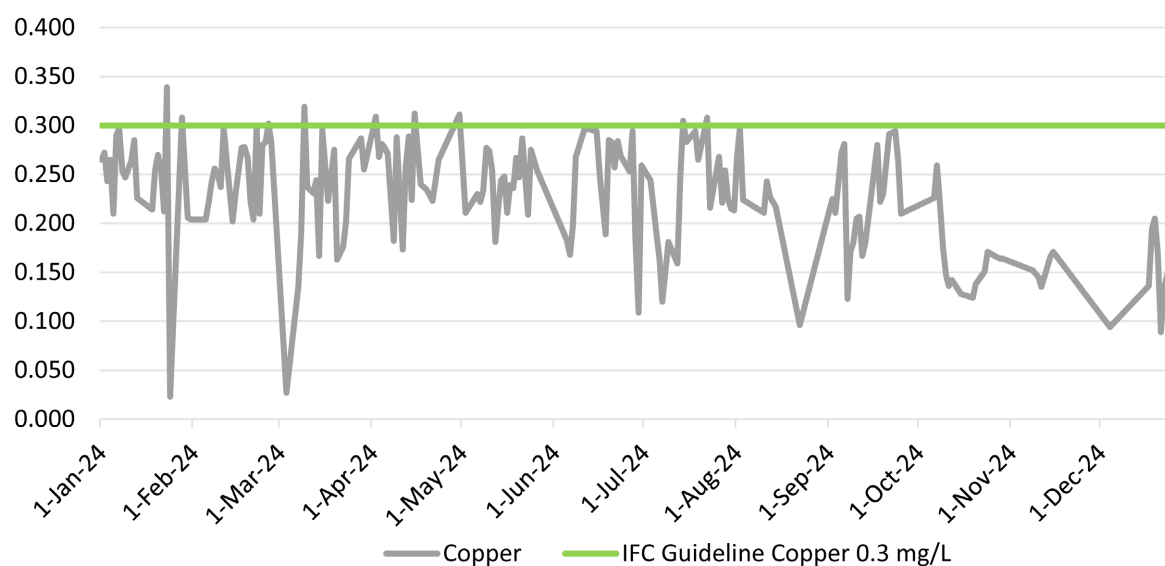


Figure 6. Trend chart of copper ion concentration in tailing discharge water using endogenous copper ions as catalyst
图 6. 内源铜离子做催化剂尾矿库外排水铜离子结果趋势图

5.3. 工业成本对比

对添加外源硫酸铜作为催化剂与使用内源铜离子做催化剂时的药剂综合成本对比，结果见表 6。

Table 6. Comparison of costs
表 6. 成本对比

条件	吨矿处理成本/(美元/吨)	年药剂总成本/美元
添加外源硫酸铜	0.56	1,848,000
使用内源铜离子	0.20	660,000
差值/美元	0.36	1,188,000

从表 5 可以看出，通过现场工艺技改优化，前后药剂吨矿成本减少 0.36 美元，按照目前现场万吨技改完成后年处理量 330 万吨，预计每年节省药剂费用 118.8 万美元。

6. 结论

(1) 内源性铜离子可有效替代硫酸铜在 SMBS 破氰工艺中的催化作用，在适宜 pH(约 8.0~8.5)和充气条件下，催化效率与反应速率与外源铜接近，满足氰化尾浆破氰处理需求。

(2) 工业应用表明，该技术在保证破氰效果达标前提下，减少了硫酸铜使用，年均节省药剂成本约 118.8 万美元，吨矿成本降低 0.36 美元，显著提升了企业经济效益。

(3) 通过系统调控矿浆 pH、反应时间及药剂投加量，工艺运行稳定，尾矿库外排水中 Cu^{2+} 及 CN^- 浓度长期保持在 IFC 国际标准限值以内，解决了传统工艺中“此消彼长”的难题。

(4) 尾矿库具备良好的自然降解功能，氰根可通过氧化、光降解与微生物作用降解为无毒产物，铜离子则通过沉淀、吸附与络合方式逐步去除，进一步强化环境合规。

(5) 研究实现了破氰除铜工艺从“加药处理”向“内源替代、自然耦合”的绿色转型，为高氰高铜尾矿的生态化治理提供了技术范式，推动矿山实现降本增效与绿色发展目标。

(6) 此方法适用于含有易溶或反应性较高的硫化铜矿物(辉铜矿等)或氧化铜矿物的矿石，其氰化过程更易释放足量内源铜；以难溶黄铜矿为主、整体原矿铜品位低且可浸出铜活性弱的矿石，易出现内源铜不足的情形。

参考文献

- [1] 鲁瑞智, 马印禹, 申培伦, 等. 提金废水中氰化物处理主要工艺评述及展望[J]. 矿冶, 2025, 34(2): 198-206+220.
- [2] 姜凯文, 李寿江, 王兆平, 等. 含氰废水酸化工艺优化与应用[J]. 黄金, 2023, 44(9): 123-127.
- [3] 蓝碧波, 李廷励, 陈淑萍, 等. 含铜金矿堆浸过程中铜的行为研究[J]. 黄金科学技术, 2013, 21(5): 136-139.
- [4] 李雪林, 孙浩杰, 杨俊彦, 等. 黄金矿山含氰废水深度处理工艺研究及应用[J]. 黄金, 2023, 44(7): 117-120.
- [5] 刘国晨. 福建某金矿选矿尾渣的无害化处置工艺[J]. 矿产综合利用, 2023(1): 177-181.
- [6] 刘影, 王莹, 郭雪婷, 等. 因科法-亚铁盐联合处理某黄金矿山含氰尾矿试验研究[J]. 黄金, 2019, 40(9): 71-74
- [7] 赵军生, 沈卫卫, 汪鹤鸣, 等. 哥伦比亚某含铜金矿石选冶过程优化生产实践[J]. 中国矿业, 2024, 33(5): 232-238.
- [8] 杨富, 高飞翔, 封东霞, 等. 某黄金矿山含氰废水处理技术研究[J]. 黄金, 2025, 46(1): 108-111.
- [9] Breuer, P., Dai, X. and Jeffrey, M. (2005) Leaching of Gold and Copper minerals in Cyanide Deficient Copper Solutions. *Hydrometallurgy*, 78, 156-165. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.004>
- [10] 郭雪婷, 刘强, 倪燕群, 等. 某黄金矿山氰渣脱氰处理方法试验研究[J]. 黄金, 2020, 41(11): 77-79.
- [11] Deschênes, G. and Ghali, E. (1988) Oxidation of Cyanide by the INCO SO_2 /Air Process: Kinetic Modelling. *Metallurgical*

-
- Transactions B*, **19**, 271-280.
- [12] Akcil, A. (2003) Destruction of Cyanide in Gold Mill Effluents: Biological versus Chemical Treatments. *Biotechnology Advances*, **21**, 501-511. [https://doi.org/10.1016/s0734-9750\(03\)00099-5](https://doi.org/10.1016/s0734-9750(03)00099-5)
- [13] Muir, D.M., *et al.* (2005) The INCO SO₂/Air Process: Improvements and Applications. *Minerals Engineering*, **18**, 785-794.
- [14] 肖晓林, 周勋. 氰化尾液除铜提高金氰化浸出率实践[J]. 黄金, 2010, 31(6): 50-53.
- [15] 周泽超, 李寻, 罗跃, 等. 铜离子在尾矿库坝体中迁移数值模拟[J]. 现代矿业, 2020, 36(2): 199-202.