

高杂质氰化金泥生产高纯金、高纯银实践

叶跃威

(浙江省遂昌金矿有限公司, 浙江 遂昌 323304)

摘 要: 遂昌金矿针对高杂质氰化金泥采用的工艺为: 硫酸加络合剂联合酸洗除铜锌、还原熔炼气氛下铅捕集金银生产银阳极板、一次银电解过程实现金银铅的分离、酸碱联合处理黑金粉、高酸低铜银电解生产工艺、非对称交流电源用于金电解生产等。该工艺生产的高纯银达 99.996% 以上、高纯金的质量稳定在 99.997% 以上, 杂质含量远远小于高纯金(99.999%)的要求, 流程操作简单, 成品金银质量在国内处于领先地位。

关键词: 有色金属冶金; 高杂质氰化金泥; 高纯金; 高纯银

中图分类号: TF831, TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0007-05

Practice of Extracting High Pure Gold and High Pure Silver from High Impurity Cyaniding Gold Mud

YE Yuewei

(Suichang Gold Mine Limited Company, Suichang 323304, Zhejiang, China)

Abstract: Considering its high impurity, Suichang Gold Mine smelts the cyaniding gold mud using the following processes: remove copper and zinc by combined pickling of sulfuric acid and complexing agent; produce silver positive plate by using lead to capture the gold and silver in the reduction smelting atmosphere; separate gold, silver and lead through the first electrolysis of silver; treat the black gold powder by acid-alkali-combination method; high-acid and low-copper silver electrolysis process; asymmetric ac power applied to gold electrolysis process; and etc. By using this process, the content of high pure silver produced can reach up to more than 99.996%, the content of high pure gold produced is stably more than 99.997%, and the contents of impurities are far less than the state-specified standard of high pure gold, which is 99.999%. The flowsheet is simple and convenient to operate, and the quality of finished product of gold and silver is in the leading position nationwide.

Key words: nonferrous metallurgy; high pure silver high impurity cyaniding gold mud; high pure gold; high pure silver

国内企业及科研部门对高杂质氰化金泥的处理方法一直在探索着不同的生产工艺。如平度市大庄子金矿^[1]提出的氧化焙烧除硫-还原熔炼-空气氧化除铅、锌-酸浸-沉银工艺, 较好地解决了金银铜的分离。但此法存在银的损失较大, 铅害严重等问题。招远黄金冶炼厂采用“焙烧-湿法除杂-火法熔炼流程”^[2], 该工艺存在湿法预处理工序过多、流程较长, 酸浸液中同时含有铜、锌、铁等需要分别处理的问题。有些企业在湿法工艺上进行了有益的探

索, 如蓬莱市黄金冶炼厂采用“盐酸除锌-硝酸分银铜-王水浸金全湿法工艺流程”^[3], 该流程赶硝操作繁琐, 容易造成金的损失。焦家金矿采用“盐酸脱铅锌-硫酸脱铜-氨水分银-熔炼金的湿法和火法联合工艺流程”^[4], 该工艺用液氯化法代替王水溶金, 操作环境大为改善。中原黄金冶炼厂采用: 控制体系电位, 使贱金属选择性浸出的“控电氯化法在处理氰化金泥中的应用”^[5]工艺, 达到贵贱分离。该工艺现场通氯气, 环境较差且对设备防腐要求严。

有学者进行“氰化金泥低温焙烧预处理冶炼工艺的研究”^[6],该工艺是在湿法冶金的基础上,采用低温硫酸焙烧预处理工艺,使铜、锌、银等生成可溶于水的硫酸盐,并根据金在氯化环境中电位变低的特性,实现贵贱金属的分离。该工艺不,具有投资少、生产成本低、经济效益高等优点。浙江省遂昌金矿于 2003 年开始进行全泥氰化工艺改造,基本实现了含氰污水的零排放,但由此也带来了铜、铅等贵金属的明显累积。氰化金泥中的铜铅含量持续走高,铜最高达 29.7%,铅最高达 38.1%,一般成分(质量分数)为: Au 1.5%~6.5%, Ag 17%~47%, Cu 7%~29.7%, Pb 5%~38.1%, Zn 8%~35%。遂昌金矿有限公司通过反复实践,找到了一条处理高杂质氰化金泥,并能生产高纯金、高纯银产品的工艺。

1 遂昌金矿原有工艺存在的问题

氰化金泥单独采用硫酸浸出时,锌的浸出率能达到 95%以上,铜的浸出率只有 20%左右,铅基本没有浸出,造成在酸洗金泥中的富集。熔炼过程中为了尽可能的除杂,采用氧化气氛,造酸性渣,由于铜高,兼有部分硫,极易形成“冰铜”,使炉渣中金银含量偏高,造成金银直收率下降。阳极熔铸时为了降低铅的含量,通过提高温度挥发除铅,实践表明,挥发除铅效率不高,大部分铅仍进入阳极板中。高杂质阳极板的电解,要频繁造液并更换电解液,电解银粉的质量无法把控,特别是杂质铅的含量会超国标二号银多倍的现象。

遂昌金矿原用氰化金泥处理流程如图 1 所示。

2 工艺改造后氰化金泥的湿法-火法工艺

从 1998 年开始,金银市场逐步放开,金银产品的市场门槛提高,如果按现有工艺基本无法生产出高质量的成品金银。必须针对生产中出现的问題,从整个流程出发,对工艺进行改造。

2.1 工艺原理

从湿法冶金理论上,铜锌可以从酸洗过程中去除,故可以通过添加配合剂助浸;铅具有很好的捕集金银的作用,故在熔炼过程中要充分发挥铅的这种功能,尽量降低炉渣含金量,从而增加金银的直收率。改在电解环节进行金银铅的分离,并使铅形成开路流程,避免在流程中的循环。工艺流程如图 2 所示。

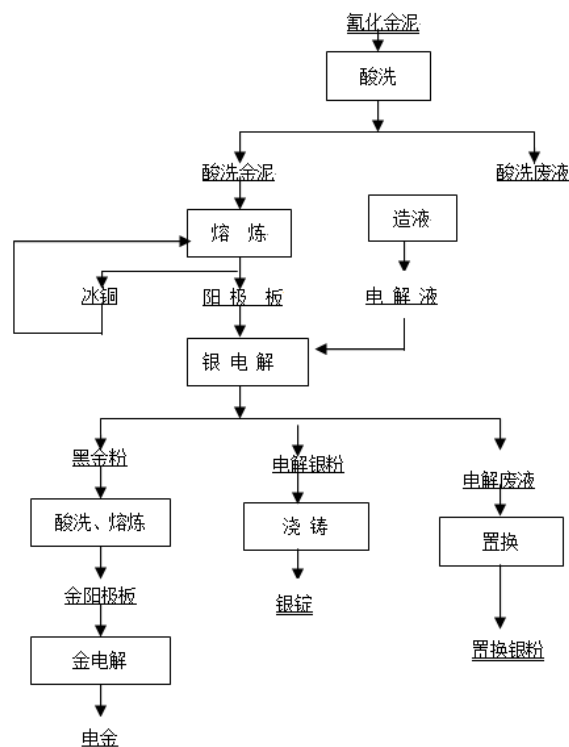


图 1 遂昌金矿氰化金泥原处理流程

Fig.1 Former processing flow of high pure silver cyaniding gold mud in Suichang Gold Mine

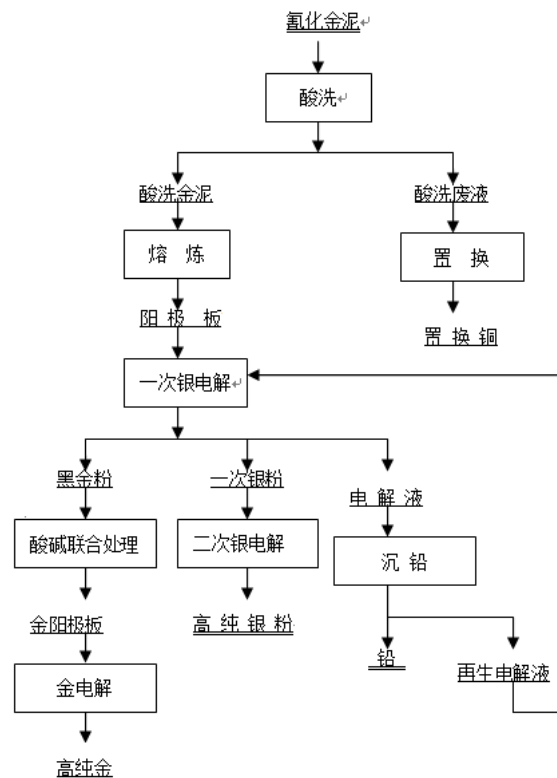


图 2 改进后的高杂质氰化金泥处理流程

Fig.2 Improved processing flow of high pure silver high impurity cyaniding gold mud

2.2 主要技术改进及效果

2.2.1 酸洗

采用在硫酸介质中添加络合剂，即用 14% H₂SO₄和 3%络合剂溶液，在液固比为 1:5 及 80~90℃ 下浸出铜锌，使铜锌呈铜(锌)配离子脱除，铜锌的浸出率达 85%~95%，酸洗后的金泥一般成分如下：Cu 0.78%~1.06%，Pb 5%~38.13%，Zn 0.51%~2.65%，酸洗废液经沉铜锌后达标排放^[7]。

2.2.2 中频熔炼

通过生产实践发现，碱性渣具有更好的流动性及较小的黏度。在配料中增大了纯碱及还原剂的用量，改原来的酸性渣为碱性渣，消除了“冰铜”的生成，并大大降低了炉渣中金银含量。产出炉渣中 Au <100 g/t、Ag<10000 g/t。阳极板成分为：Au 3%~10%，Ag 40%~75%，Cu 1%~2%，Pb 10%~40%。

2.2.3 一次银电解

一次电解的功能是进行金、银、铅的分离。一次电解时，阳极中铅优先溶解，大部分铅进入溶液，由于阴极只析出银，会引起电解液中银急剧下降，我们采用了两项措施：一是采用高酸度电解，高酸度对银有返溶作用，返溶的银量补充了由于铅高而引起贫化的银量；二是在电解液中铅升高时，添加硫酸除铅，利用硫酸铅的低溶度积与银分离，反应式为：

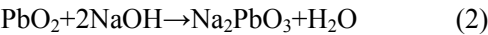


硫酸重新把硝酸“置换”了出来。由于电解液中的铜变化极其微小，在整个电解过程电解液可以重复使用，而不需造液。但在电解生产中，阳极板含铅过高会造成阳极钝化，因此，要采用银钩来加强导电性。

2.2.4 黑金粉的处理

一次电解结束后，阳极袋中收集的黑金粉中存在一部分 PbO₂，由于 PbO₂呈酸性，故采用 NaOH 浓溶液进行碱洗，生产过程中一般采用固液比为 1:1，NaOH 浓度 140~160 g/L，搅拌时间 2 h，水洗

至 pH=7~8，碱浸过程中 PbO₂ 转化为可溶性的 Na₂PbO₃ 反应式为：



除去包裹层后，再硝酸酸洗，即能使金粉达到 96%以上，为金电解创造很好的条件^[2]。

2.2.5 二次银电解工艺

将一次电解的银粉重新浇注成二次阳极板，由于二次阳极板的杂质较低，考虑到电解液含铜高会对银粉质量造成较大的影响，故决定采用低铜电解液。为了提高电解液的活度，降低电解液的粘度，增加导电性及避免杂质的水解，采用了高酸低铜工艺。生产的国标 1[#]银粉一次合格率达 98%以上。

有一种观点^[8]认为，电解液中游离的 HNO₃的作用是增加电解液的导电性，但浓度过高会引起阴极析出银的化学溶解，并放出氮氧化物气体污染环境，同时使 H⁺浓度增高而放电，降低阳极板电流效率。但经过我们多年的生产实践表明，在 HNO₃含量控制在一定范围时，并不会放出氮氧化物气体污染环境，对车间的环境影响并不大，相反，此范围的酸度很好地抑制了杂质的水解，同时返溶部分银，补充于电解液中，在连续多年的二次电解中，没有进行一次造液，实现了银离子的自我补给；析出的银粉颗粒粗大、白亮，很容易洗涤。同时，我们在导电系统、电解液的循环系统，专用工具、设备等必须采用专用制度，不许混乱使用。操作中使用专用手套及专用工具，专用物品摆放在专用工具箱中，对通风等设施均采用木质、塑料等材料，避免铁钉的使用。

从 2000 年遂昌金矿有限公司采用此工艺生产以来，电解银粉的质量始终维持 99.996%以上(如表 1 所示)，一次生产合格率在 98%以上，用此银粉浇铸的银锭品位在 99.996%以上，每年公司均对电解银粉、银锭送出进行外检，外检结果均好于 IC-Ag 99.99 的要求，获得了客户的追捧。

表 1 遂昌金矿二次电解银粉及银锭质量情况

Tab.1 Quality of secondary electrolytic silver ingot and powder in Suichang Gold Mine

样品名称	Ag/%	杂质元素质量分数/%							
		Cu	Bi	Fe	Pb	Sb	Pd	Se	Te
IC-Ag99.99	≥99.99	≤0.003	≤0.0008	≤0.001	≤0.001	≤0.002	≤0.001	≤0.0005	≤0.0005
高纯银粉	≥99.996	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0004	≤0.0005	≤0.0002	≤0.0002
银锭	≥99.996	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0004	≤0.0005	≤0.0002	≤0.0002

2.2.6 金电解工艺

(1) 金电解电源的选用

在使用电解法中，绝大部分企业使用的是交直流叠加电源。据资料^[9]介绍，国内黄金企业金电解的 Au99.99 牌号产品中，杂质品位(%，质量分数)一般为：Ag 0.0015~0.01，Cu 0.0003~0.003，Pb 0.0002~0.0021，Fe 0.0002~0.0036，Bi 0.0001~0.002，Sb 0.0001~0.001。可见，主要的杂质为银。为了解决银的危害，我公司采用了是非对称交流电源。该电源有如下优势：对处理含银较高的金阳极板，既可解决阳极钝化问题，又可降低电源本身引起的阴极瞬时贫化，从而获得较高纯度的电金^[10]。

表 2 不合格电金成分

Tab.2 Component of unqualified electrolytic gold

牌号	Au/%	杂质元素质量分数/%					
		Ag	Cu	Pb	Fe	Bi	Sb
不合格电金	99.96~99.99	0.001~0.03	0.0005~0.001	0.0005~0.004	0.001~0.004	0.0005	0.0005
Au-2 指标	≥99.95	≤0.02	≤0.015	≤0.003	≤0.003	≤0.002	≤0.002

(3) 对金电解操作环境的要求

对金电解液采用充气搅拌。由于电解液含金量大，静态生产时溶液易分层，当浓差极化严重时，生产出的电金下部分很好，而上部分出现黑色的海绵金。

为了克服浓差极化，某冶炼厂采用：在金电解系统中增设一个高位槽和一个低位槽，通过钛泵使金电解液采用下进上出的方式进行循环^[11]。这无疑增加了金的积压和操作环境对金纯度的影响因素。我们采用采用一套自制的充气装置，不需额外增加

(2) 金电解的过程控制措施

对金电解的工具、设备等必须采用专用制度，不许混乱使用。操作中使用专用手套及专用工具，专用物品摆放在专用工具箱中，对通风等设施均采用木质、塑料等材料，避免铁钉的使用。

阳极袋材料的选择很关键，材料必须耐酸、致密，能有效阻止氯化银等细颗粒物质的泄漏，从而避免颗粒的漂移、吸附等不良后果。在 2000 年前，由于对阳极袋材料选择问题，金电解过程中发生了阳极袋氧化破损现象，造成微量阳极泥外泄，电金含杂质超标，生产的不合格电金成分如表 2 所示。

金的积压，就很好地解决了浓差极化问题。

(4) 对操作人员的培训，形成操作的制度化

金电解工艺是一项精细化的工作，在各个因素中，人是最关键的。为此，我们先后制定了《冶炼工艺标准》、《金电解操作规范》、《金阳极验收规定》、《金阳极板浇铸操作规范》和《标准金锭生产操作规范》等规范性的作业指导书。我们生产的电金、金锭均好于 GB/T4135-1994 的 Au-1 要求(见表3)，受到了市场的追捧。

表 3 黄金产品化学成分对照表

Tab.3 Comparison of chemical composition in gold product

标准	牌号	Au/%	杂质元素质量分数/%					
			Ag	Cu	Pb	Fe	Bi	Sb
GB/T4135-1994	Au-1	≥99.99	≤0.005	≤0.002	≤0.001	≤0.002	≤0.002	≤0.001
遂金电金、锭*	2001 年至今	≥99.997	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005	≤0.0005

*注：表内数据由浙江省技术监督局、国家金银及制品检验中心、沈阳造币厂等多家部门检测。

2013 年，我们随机取金锭样品一只，经国家金银及制品质量监督检验中心(长春)的分析检测，分

析结果表明：我们生产的金锭杂质远小于高纯金(99.999%)的要求。如表 4 所示。

表 4 高纯金检测结果

Tab.4 Testing results of high pure gold product

样品编号	杂质元素质量分数(≤/10 ⁻⁶)																	
	Ag	Cu	Fe	Pb	Bi	Sb	Pd	Mg	As	Cr	Ni	Cd	Al	Pt	Rh	Ir	Ti	Zn
高纯金标准	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
遂金金锭 AA13-2	0.5	0.2	1	0.2	0.2	0.2	0.2	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

3 结语

遂昌金矿对高杂质氰化金泥采用：硫酸加络合剂联合酸洗→还原熔炼气氛下铅捕集金银→一次银电解过程实现金银铅的分离，消除铅的累积与循环→二次电解生产工艺，生产的高纯银质量优于 IC-Ag 99.99 要求→金电解生产的电金的质量稳定在 99.997%以上，用该电金浇铸的金锭化学成份不仅好于国标一号金的要求，而且一次性生产出杂质含量远远小于高纯金(99.999%)要求的高纯金，该工艺流程操作简单，产品质量在国内处于领先地位。该工艺经十余年的实践表明，具有极好的推广价值。

参考文献：

[1] 刘全宝, 郝立民, 张晓良, 等. 含铜铅金泥的冶炼实践[J]. 黄金学报, 2001, 3(3): 184-186.
Liu Q, Hao L, Zhang X, et al. Practice of smelting gold containing copper and lead[J]. Gold Journal, 2001, 3(3): 184-186.

[2] 吕全志. 氰化金泥预处理工艺生产实践[J]. 山东黄金, 1994(3/4): 35~37.

[3] 刘先鹏. 金泥冶炼工艺研究及生产实践[J]. 金银工业, 1996(2): 29~32.

[4] 杨家景. 金泥全湿法炼金新工艺研究与应用[J]. 山东黄金, 1990(2): 52~56.

[5] 王友平, 谢斌, 赖友芳, 等. 控电氯化法在处理氰化金

泥中的应用[J]. 黄金, 1993, 14(8): 45-47.

[6] 王洪忠. 氰化金泥低温焙烧预处理冶炼工艺的研究[J]. 山东理工大学学报: 自然科学版, 2006, 20(4): 60-63.
Wang H. Researches on the refinery of cyanide gold mud with pretreatment by low temperature roast[J]. Journal of Shandong University of Technology: Science and Technology, 2006, 20(4): 60-63.

[7] 叶跃威. 高铜铅氰化金泥的处理实践[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2007(5): 30-32.
Ye Y. Plant practice on treating cyanided gold mud with high Cu and Pb content[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2007(5): 30-32.

[8] 包榕. 提高银电解电流强度的生产实践[J]. 云南冶金, 2009, 38(5): 34-36.
Bao R. The production practice of improving current intensity in silver electrolysis[J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(5): 34-36.

[9] 宋文代, 赵兰芳, 王青. 修订金银国标、提升产品质量、参予国标竞争[J]. 黄金, 2003, 24(2): 1-5.
Song W, Zhao L, Wang Q. Revise the national standard of gold and silver, improve product quality, participate in international competition[J]. Gold, 2003, 24(2): 1-5.

[10] 付国民. 非对称交流电源在金电解生产中的应用[J]. 黄金, 2000, 21(5): 37-39.

[11] 黄绍勇. 循环法在金电解中的应用[J]. 江西铜业工程, 1999(3): 17-19.