

# 含金银废水处理技术研究及应用实践

侯绍彬, 王 兴, 崔家友, 杨晓宇, 贾 辉, 林 浩  
(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

**摘 要:** 介绍了恒邦股份公司研发的关于湿法冶金过程中产生的含有金银等有价金属废水的综合回收利用技术。通过验证采用硫酸亚铁处理含金银废水的工艺技术及生产实践, 对工艺改进、指标优化进行了探讨。实践证明, 采用硫酸亚铁处理冶金废液, 具有金银贵金属回收率高, 处理成本低, 工艺简单易操作, 日处理量大等优点, 具有较高的经济效益和社会效益。

**关键词:** 有色金属冶金; 含金银废水; 回收率; 硫酸亚铁

**中图分类号:** TF831, TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0012-03

## Wastewater Containing Gold Processing Technology and Application of Practice

HOU Shaobin, WANG Xing, CUI Jiayou, YANG Xiaoyu, JIA Hui, LIN Hao  
(Shandong Humon Smelting Co. Ltd., Yantai 264109, Shandong, China)

**Abstract:** Comprehensive recycling Humon developed on the gold, silver and other valuable metals containing wastewater produced in hydrometallurgical process were introduced. By verifying the technology and production of gold and silver-containing wastewater treatment using ferrous sulfate, the process improvement and index optimization were discussed. The practice has proved that metallurgical waste processing with ferrous sulfate has many advantages such as high recovery of gold and silver, low processing costs, process is simple and easy to operate and daily processing volume. And it has high economic and social benefits.

**Key words:** nonferrous metallurgy; wastewater containing gold and silver; recovery; ferrous sulfate

金、银用途的日益广泛, 黄金需求量逐年提高, 金精矿资源逐渐减少, 合理处理各种冶炼废水, 回收废液中各有价金属, 减少能源消耗, 使矿产资源得到有效地开发利用, 有必要针对湿法冶炼行业产生的废水中回收稀贵金属进行研究, 选用适用的废水处理药剂及技术, 降低废水处理成本, 提高各有价元素的综合回收, 提高企业效益。

目前含有稀贵金属冶炼废水主要处理方法有电解法、沉淀法、还原取代法、离子交换法和吸附法等。根据废水元素含量及废水量, 选择采用适合的废水处理方式。由于采用电解法存在废水处理周期长, 设备投资高等不足; 采用单独的还原取代法、离子交换法及吸附法均存在金属回收率低且废液中

各种有价金属不能完全被回收等不足。因此, 恒邦股份公司针对冶炼废水处理方法进行了研究, 采用研发的新工艺处理废水, 取得了较好的效果。

## 1 传统冶炼废水处理方法

### 1.1 沉淀法

沉淀法回收含银废液中的银是在含银废液中加入适当的阴离子使废液中的银以沉淀方式富集, 经过滤、洗涤干燥得到银的沉淀形式, 然后将沉淀与一定量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合并在  $1100^\circ\text{C}$  左右焙烧, 从而得到单质银。

### 1.2 电解法

电解法<sup>[1]</sup>多用于废定影液和镀银废液。其最大的优点是不引入杂质。同时由于银的电极电位高(+0.799 V)，因此在电解过程中，其它金属离子不易析出，故能回收纯度较高的金属银，对于电镀废液，还能在回收银的同时破除一部分氰。但由于电解法在低金属离子浓度条件下无法进行，回收银时，回收槽中银的质量浓度宜控制在 200 mg/L 以上，故此法不适于银离子浓度低的含银废液的银回收<sup>[2]</sup>。有时为了发挥电解法的优势，常将它与其它银回收方法联合使用。

### 1.3 置换法

置换法通常是将损耗性金属作为还原剂，使废液中的银还原沉积下来的一种方法。由于锌和铁的价格相对较便宜，故常用作损耗性金属。铝也可作为损耗性金属，在回收含有液相中以离子形式存在的稀贵金属时，总体回收率达到了 55%~80%。还原剂也可以是其它试剂，如强还原性的硼氢化钠等<sup>[3]</sup>。单独使用置换工序主要存在回收率低等缺点。

### 1.4 离子交换法

与上述提到的常见含稀贵金属废液中银的回收方法相比较，离子交换法具有能回收废液中微量稀贵金属的优点。但由于其自身的一些无法克服的缺点因而在推广中受到了一定的限制。

### 1.5 吸附法

吸附法<sup>[4]</sup>回收冶炼废水中的稀贵金属，吸附剂存在吸附效果不理想，易被细微颗粒、杂质阻塞失效，吸附剂中贵金属因杂质多品位低在后续提纯工序中存在工艺流程复杂，成本高等不足。

## 2 研发废液处理新方法

### 2.1 初处理后废液的基本情况

金银湿法冶炼所产废水中以离子形式存在，采用传统铁粉置换工艺进行置换<sup>[5]</sup>，产生单质的金、银、铜、铂、钯等与液相分离。处理后的废液分析结果如表 1 所示。

**表 1 废液铁粉置换处理后成分分析结果** (mg/L)  
**Tab.1 Component analysis of waste after replacement process using iron**

| 元素 | Au  | Ag  | Cu   | Pb   | Zn   | As    | Pt*  | Pd*  |
|----|-----|-----|------|------|------|-------|------|------|
| 废液 | 1.0 | 1.9 | 5244 | 16.2 | 1035 | 55.24 | 1.23 | 1.57 |

\*: 单位为 μg/L。

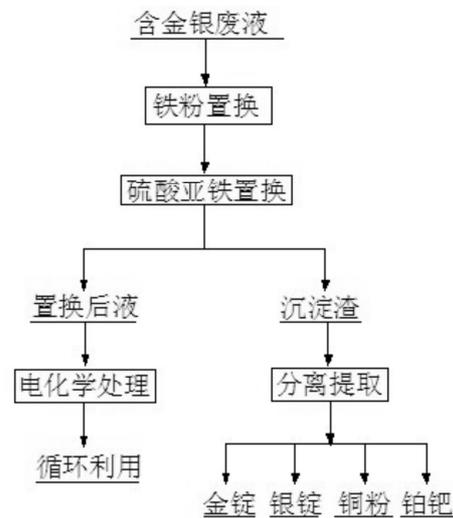
从表 1 可以看出，采用铁粉置换后的废液中铜含量较高，对后续废水处理造成很大影响，且含有较高的金、银、铂、钯等贵金属，对资源造成很大的浪费。

### 2.2 工艺简介

山东恒邦为实现资源综合回收利用，提高贵金属回收率，对金泥、铜阳极泥湿法冶炼废水处理工艺进行了研究，研发采用铁粉置换与硫酸亚铁联合置换工艺处理废液。经过 1 年来的实践应用，证明采用此工艺存在废水处理量大，处理周期短，废水适应性强，处理成本低，贵金属回收率高等优点。

### 2.3 改造后废液处理工艺流程

采用铁粉置换-硫酸亚铁还原联合工艺处理冶炼废液处理工艺见图 1。

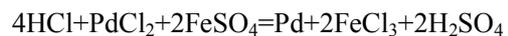
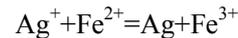
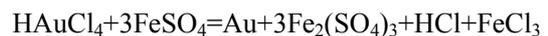


**图 1 改造后废水处理工艺流程图**

**Fig.1 After the transformation of wastewater treatment process diagram**

### 2.4 工艺原理

处理的工艺原理是硫酸亚铁与废液中金、银、钯等发生还原反应，其主要化学式如下：



硫酸亚铁的加入，不仅与溶液中的氯金酸发生还原反应，且与废液中微量的银、铂、钯及大量的铜发生反应，产生单质沉淀，从而实现了与液相分离提取。处理后的废液分析结果如表 2 所示。

表 2 新工艺处理后成分分析结果 / (mg/L)

Tab.2 Component analysis of waste treated by new process

| 元素 | Au    | Ag   | Cu     | Pb   | Zn    | As   | Pt*  | Pd*  |
|----|-------|------|--------|------|-------|------|------|------|
| 废液 | 0.001 | 0.05 | 1658.5 | 8.63 | 368.2 | 23.5 | 0.06 | 0.08 |

\*: 单位为  $\mu\text{g/L}$ 。

改造后的工艺对铁粉置换后的废水进一步采用硫酸亚铁还原, 对比表 1、2, 各元素的含量大幅降低, 其中金元素的回收率达到 99.98% 以上, 在有效回收有价金属的同时, 对环境有害元素 Cu、Pb 的含量也明显降低。

### 3 结论

贵金属资源匮乏, 矿产资源属于不可再生资源。特别是金、银、铂、钯的工业储藏量较少。因此含稀贵金属废液的有效回收不仅可以对资源的回收利用, 还可以取得可观的经济价值, 同时也起到对环境保护的重要作用。

经过生产实践证实, 采用铁粉置换, 硫酸亚铁还原联合工艺处理冶炼废水, 存在稀贵金属回收率高, 操作简单、废水处理量大、处理成本低等优点。此工艺的研发采用, 具有较深远的经济效益及社会

效益, 具有较高的推广应用价值。

### 参考文献:

- [1] 曹绍文. 从含银废液中提取白银的方法[J]. 今日科技, 1995(7): 13-14.
- [2] 姚如富. 回收处理含银废液的一种新方法[J]. 化学教育, 1997(8): 4-5.
- [3] 黄美荣, 李振宇, 李新贵. 含银废液来源及其回收方法[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(1): 57-58.  
Huang M, Li Z, Li X. Sources of silver-containing liquid waste and methods for recovery of the silver[J]. Industrial Water & Wastewater, 2005, 36(1): 57-58.
- [4] 孟宪慧. 含银废水中银离子及银的配位离子的吸附与解吸研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
- [5] 王瞳距, 王瑞雪, 陈庆雨, 等. 从含银废液中回收银和高纯银研制[J]. 黄金, 1997, 18(1): 49-51.  
Wang T, Wang R, Chen Q, et al. The recovery of silver from silver-bearing waste liquid and the development of pure silver[J]. Gold, 18(1): 49-51.
- [6] 邵学俊, 董平安, 魏益海. 无机化学: 上册[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2002: 490.
- [7] 张超予. 含银废液的提纯[J]. 佳木斯医学院学报, 1990, 13(1): 29-29.