

氰化金泥处理过程产生的银渣中金、银的回收

张新岗¹, 吕超飞^{1*}, 贾佳林², 赵亚峰¹, 张焘¹, 李铁栓¹, 负亚新¹, 张永峰¹, 郭晓亮¹

(1. 潼关中金冶炼有限责任公司, 陕西 潼关 714300; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 为了回收金精炼氯化分金后生产银锭过程中副产品银渣中的金和银, 对直接氰化及先酸溶再氰化处理效果进行了对比研究。结果表明, 银渣经酸处理后, 在优化条件下, 其金浸出率可达95%以上, 银浸出率可达90%左右, 明显高于直接氰化; 采用直接氰化处理方法, 当银渣细磨至-0.038 mm占95%以上粒度时, 氰化过程中加入碳酸氢铵, 且氰化分段进行洗涤, 延长浸出时间, 可显著提高金、银浸出率。通过多次分段洗涤-氰化浸出工业试验, 银渣中金回收率高达92.93%, 银回收率84.17%。采用的方法操作过程简单, 试剂消耗少, 经济效益显著。

关键词: 有色金属冶金; 银渣; 直接氰化; 酸处理; 细磨

中图分类号: TD953 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0026-06

Recovery of Au and Ag from Silver Slag Produced in the Treatment of Cyanide Gold Mud

ZHANG Xingang¹, LV Chaofei^{1*}, JIA Jialin², ZHAO Yafeng¹, ZHANG Tao¹,

LI Tieshuan¹, YUN Yaxin¹, ZHANG Yongfeng¹, GUO Xiaoliang¹

(1. Tongguan Zhongjin Smelting Co. Ltd., Tongguan 714300, Shaanxi, China;

2. Northwest Institute For Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to recover Au and Ag from silver slag, which was the by-product of the silver ingot fabrication process after the refinement of Au from chlorination solution of gold, the effects of two different processing methods were compared. One was directly cyaniding the silver slag, the other was firstly dissolving the slag in acid and then cyaniding. The results showed that, after dissolving into acid and cyaniding by the optimal condition, the leaching rate of Au was higher than 95%, and that of silver was ~90%, which were both higher than direct cyanidation. While in the direct cyanidation process, by grinding the silver slag to -0.038 mm (more than >95%), adding ammonium bicarbonate, multiple washing during cyaniding process, and prolonging the leaching time, the leaching rate of both Ag and Au both could be obviously increased. With multiple industrial tests with washing-cyaniding leaching process, the recovery rate of Au from silver slag reached 92.93%, and that of Ag was 84.17%. The results provided a new method for the industrial recovery of silver slag with simple operation and low reagent consumption.

Key words: nonferrous metallurgy; silver slag; direct cyanidation; acidation; fine grinding

随着金银应用领域的不断扩大, 银渣作为重要的二次资源, 从其中回收金、银日益重要。但是银渣品种多, 成分复杂, 导致金银回收方法复杂, 流程长, 成本高, 金银回收率低。因此, 从银渣中回

收金银的新方法研究引起人们的广泛关注^[1]。

氰化金泥是氰化提金尾液经锌粉置换后得到的一种中间产品, 金泥通过精炼工艺, 采用盐酸预处理除去金泥中铜、铅、锌、铁等杂质^[2], 酸浸渣再

收稿日期: 2014-10-20

基金项目: 陕西省渭南市工程技术研究中心组建项目(2013TCZX-1)。

第一作者: 张新岗, 男, 工程师, 研究方向: 有色金属冶炼研发与项目管理工作。E-mail: 346304692@qq.com

*通讯作者: 吕超飞, 男, 工程师, 研究方向: 有色金属、贵金属选冶方法研究。E-mail: lvchaofei6294359@126.com

氯化分金，回收其中的金。氯化分金后的氯化渣经铁粉置换得到粗银。为了除去粗银中的残余金属，一般在高温熔炼过程中加入硼砂、纯碱等熔剂，使其与贱金属结合生成低熔点物质而提纯粗银。在造渣过程中，由于渣自身黏性以及生成 Fe_3O_4 增加渣粘度等因素的影响，导致大量贵金属与渣的沉降分离不彻底而残留于银渣中。银渣成分复杂，提取难度较大^[3]，以前常采用传统工艺混汞法处理，严重污染环境，国家已禁止使用。目前，银渣的湿法处理方法也比较多，主要有硝酸浸出法^[4-5]、硫代硫酸盐浸出法^[6-8]、氨浸法^[9]和亚硫酸钠浸出法^[10-11]。这些方法提银回收率高，操作过程也比较简单。但是针对以硼酸盐和硅酸钠为主的银渣，以上方法并不太理想，而且也不利于和主工艺氰化法相衔接，需研究一种经济、高效的回收方法。

根据研究，在银渣中加入碳酸钠、煤粉与铁屑进行火法处理可以得到较好的金银回收率。孙文达等^[12]采用火法熔炼处理银渣，将铅作为捕集剂，将金、银等贵金属富集于粗铅中，随后采用灰吹法将其分离，但此法劳动强度大、处理量较小、环境污染严重。

为了与火法对比，本研究拟采用银渣细磨，氰化浸出分段洗涤，延长氰化浸出时间的方法来优化提取过程，浸液直接返回主流程的锌粉置换工序而回收其中的金和银。该工艺与氰化浸出-锌粉置换流程相衔接，工艺控制较为简单，为此类银渣的工业处理提供一个可选方案。

1 材料与方 法

1.1 实验材料和仪器

实验所用银渣由陕西某黄金冶炼厂精炼车间提供。该银渣是由锌粉置换得到的金泥经预浸除杂氯化分金后的氯化渣，再经铁粉置换得到粗银，粗银最后在高温熔炼提银过程产生银渣。银渣经 105℃ 干燥后，对其进行颞式破碎，最后将其细磨至-400 目占 95% 以上。对其中的元素进行分析，其结果如表 1 所示。银渣生产工艺流程如图 1 所示。

表 1 银渣的主要元素分析结果

Tab.1 Analytical results of main elements in silver slag

元素	Au/(g/t)	Ag/(g/t)	Cu	Pb	Fe	S
含量/%	441.4	15676.5	0.84	3.05	9.16	0.76

从表 1 可见，银渣中含有的主要贵金属成分是

金和银，其余为贱金属铅、铁、铜等，As、Zn、Pt、Pd 未检测出，具有回收价值的主要是金和银。渣中铁含量高达 9.16%；铁主要以 Fe_2O_3 形式存在，也含有少量 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 会使渣粘度、密度增大，熔点升高，导致渣与银分离不彻底，造成渣含金银升高； Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 本身对 CN⁻ 呈惰性，对后续氰化提银过程无影响，但如果粗银生产过程温度过高，会导致部分 Fe_2O_3 烧结致密化，包裹金、银，影响浸出率。铅、铜主要以 PbO 、 CuO 形式存在，铜含量虽较低，但是在浸出过程部分铜被溶解进入溶液中，并与矿浆中 CN⁻、OH⁻ 形成铜的氰化络合物，消耗氰化物和碱，对金、银浸出率影响较大。

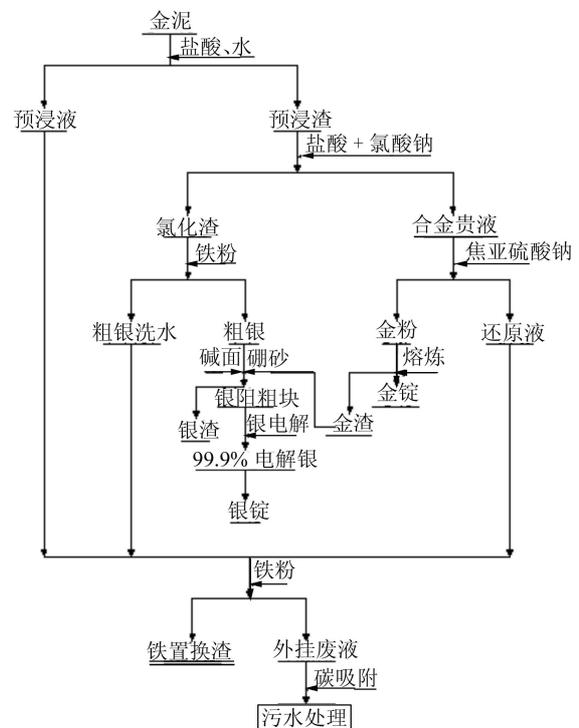


图 1 银渣回收工艺流程

Fig.1 The recovery process of silver slag

实验室主要药剂 H_2SO_4 、 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 均为分析纯， $NaCN$ 规格为工业用。

主要设备有充气搅拌器、恒温水浴、真空抽滤机及振动磨样机。

金、银检测按照 GB/7739.1-2007《金精矿化学分析方法-火试金测定金量和银量》。

1.2 实验步骤

本实验模拟工业生产条件，采用单因素实验法进行浸出实验，分别考察酸浸过程中硫酸浓度、酸浸时间、酸浸温度和氰化过程中碳酸氢铵用量对金、

银浸出效率的影响。实验流程如图 2 所示。

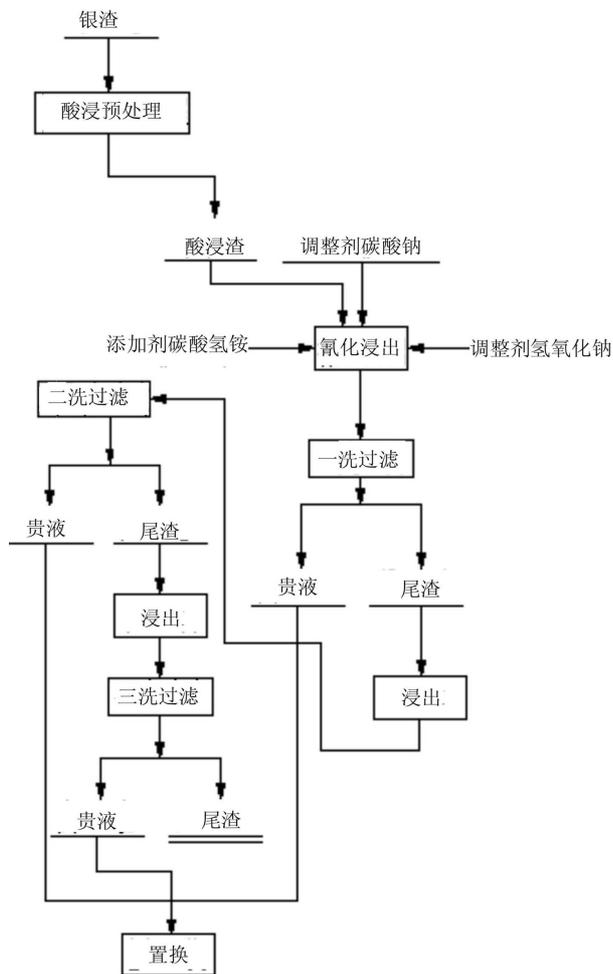


图 2 实验工艺流程

Fig.2 The process diagram of experiment

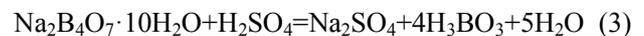
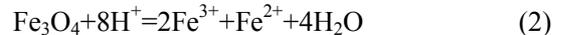
称取 300 g 细磨后银渣样品于 2 L 烧杯中进行酸浸预处理：液固比(L/S, m/m)为 3:1，加入一定体积的浓硫酸，恒温水浴锅控制温度，搅拌反应一定时间后对矿浆进行过滤洗涤至中性，烘干后得到酸浸渣。对酸浸渣进行氰化浸出：加入适量水调节其矿浆浓度(L/S)为 2:1，随后用 NaOH 和 Na₂CO₃ (m(Na₂CO₃):m(NaOH)=3:1)调节其 pH 至 11，充气搅拌一定时间后加入一定量的 NaCN (0.40%)和 NH₄HCO₃ 进行浸出。对试样进行分段洗涤和浸出，分别在 8、24 和 48 h 对试样进行洗涤，加入新水，调节矿浆 pH 至 11，继续浸出一定时间后，滤饼过滤洗涤至中性，渣烘干，分析氰渣中金、银含量，

计算其浸出率。

2 实验结果与讨论

2.1 实验原理

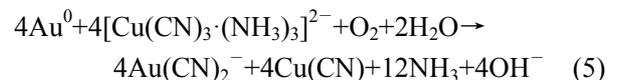
为了保证炉渣具有良好的流动性和较低的熔点，在粗银熔炼过程中加入了硼砂、纯碱等熔剂造渣。银渣在熔化造渣过程中生成硼酸盐、致密化氧化铁以及粘度较大的 Fe₃O₄，会造成渣中含有一定量的金银。因此氰化浸出前，采用硫酸对银渣进行预处理，除去渣中部分杂质，提高后续氰化过程金银的浸出率。酸浸过程中发生的主要化学反应式为：



银渣中溶解的 Cu 与 CN⁻、OH⁻形成铜的氰化络合物 Cu(CN)₃²⁻，其反应式为：



此时在矿浆中加入碳酸氢铵后，氨性化合物迅速形成混合配位络离子 [Cu(CN)₃·(NH₃)₃]²⁻，该类混合配位络离子具有较强的溶金能力，其反应式为：



从上式可以看出，通过加入碳酸氢铵，不仅可以消除铜对氰化浸出的影响，提高其浸出率，而且降低了氰化钠的使用量，节约了试剂成本^[13]。

王瑞祥等^[14]进行了难处理金精矿氰化浸出金、银的试验研究，在氰化过程中加入复合保护碱 Na₂CO₃ 和 NaOH，可以明显提高金银浸出率，NaOH 为强碱，少量添加既可提高金、银的浸出率，又能减少 Na₂CO₃ 用量，因此在后续的氰化浸出过程中，采用复合保护碱来调节浸出体系的 pH。

2.2 酸浸对金、银氰化浸出率的影响

2.2.1 硫酸浓度对金、银氰化浸出率的影响

实验条件：银渣 300 g，反应温度为 90℃，按照实验所需加入水和浓硫酸(控制液固比 3:1)，酸浸 1 h 后，再进行三段氰化浸出，考察预浸出硫酸体积分数对浸出率的影响。结果如图 3 所示。由图 3 可看出，金、银浸出率随酸浓度的增大而增大，当硫酸浓度达到 25%时，金的浸出率高达 98.05%，银的浸出率达 89.76%。可见银渣的预处理对金、银的浸出率影响较大。后续实验取预浸酸浓度为 25%。

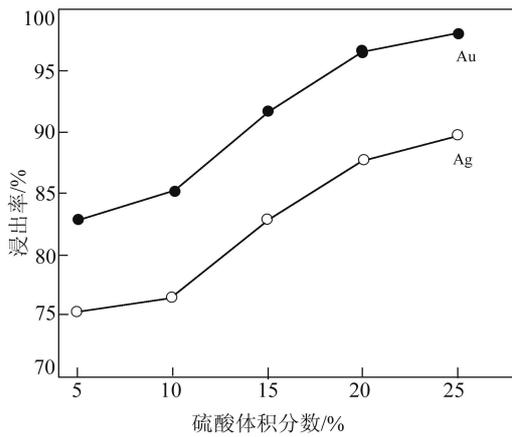


图 3 硫酸浓度对金、银浸出率的影响
Fig.3 Effect of H₂SO₄ concentration on the extraction ratio of Au, Ag

由于酸浸后铅以 PbSO₄ 形式存在，笔者原拟采用加入氯化钠进行除铅，但是根据图 3 金银浸出的实验结果，综合考虑试剂成本，后期实验均未进行盐浸除铅。

2.1.2 酸浸时间对金、银氰化浸出率的影响

实验条件：银渣 300 g，液固比为 3:1，硫酸体积分数 25%，进行不同时长的酸浸后进行三段氰化浸出。考察酸浸时间对金、银浸出率的影响，结果如图 4 所示。

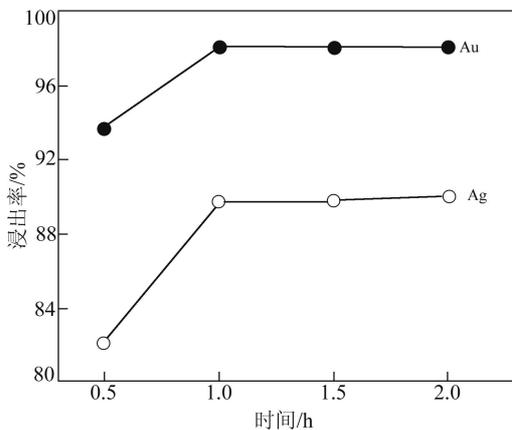


图 4 酸浸时间对金、银浸出率的影响
Fig.4 Effect of acid leaching time on the extraction ratio of Au, Ag

由图 4 可以看出，金、银浸出率随着酸浸时间的延长而增大，当浸出时间大于 1 h 后，金、银的浸出率变化较小。因此后续酸浸时间以 1 h 为宜。

2.1.3 酸浸温度对金、银氰化浸出率的影响

实验条件：银渣 300 g，液固比(L/S, m/m)为 3:1，硫酸体积分数 25%，酸浸时间 1 h，在不同温

度下酸浸后进行氰化浸出。考察酸浸温度对浸出率的影响，结果如图 5 所示。

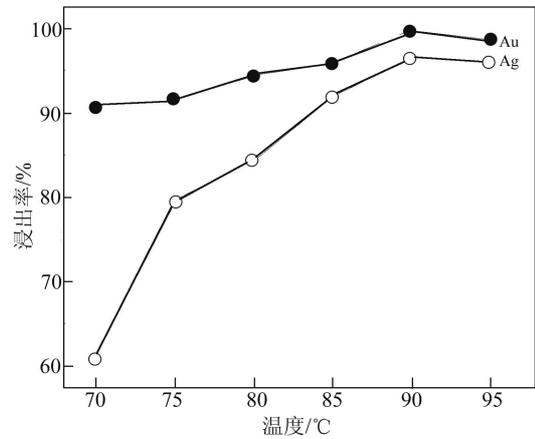


图 5 酸浸温度对金、银浸出率的影响
Fig.5 Effect of the acid leaching temperature on the extraction ratio of Au, Ag

由图 5 可见，酸浸温度对银浸出率影响较大，对金的浸出率影响相对较小。当温度低于 90°C 时，金和银的浸出率随着温度的升高而增加；90°C 时，金的浸出率高达 99.65%，银的浸出率也达到 96.43%；温度高于 90°C 后浸出率反而略有降低。综合考虑工业生产中能耗和经济效益，选定硫酸预处理温度为 85~90°C 为宜。

2.1.4 NH₄HCO₃ 用量对金、银氰化浸出率的影响

固定酸浸条件为银渣 300 g、液固比 3:1，硫酸体积分数 25%、温度 90°C，反应时间 1 h。酸浸结束后将渣洗涤至中性，过滤、烘干后得到酸浸渣。对其进行三段氰化浸出实验，L/S=2:1，考察氰化时不同 NH₄HCO₃ 用量对金、银浸出率的影响，结果如图 6 所示。

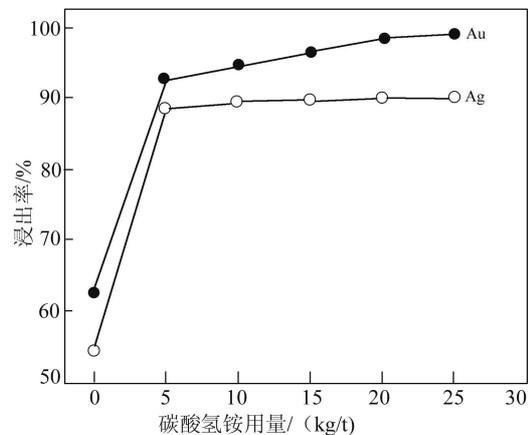


图 6 碳酸氢铵用量对金、银浸出率的影响
Fig.6 Effect of NH₄HCO₃ dosage on the extraction ratio of Au, Ag

由图 6 可以看出, 金的浸出率比银的浸出率高出 5%~10%。未加入碳酸氢铵时, 金的浸出率仅有 62.76%; 当碳酸氢铵用量从 0 增加到 5 kg/t 时, 金和银的浸出率明显提高, 此后浸出率随碳酸氢铵用量增加的提高不显著; 当碳酸氢铵用量达到 25 kg/t 时, 金的浸出率达到 98.82%。考虑到浸出成本要求, 碳酸氢铵用量以 20 kg/t 为最佳。

银渣经上述“酸浸预处理-氰化浸出”工艺处理, 金回收率虽可达 95%以上, 银回收率达 90%左右, 但是酸耗大、后续洗涤过程耗水量大, 操作过程复杂。因此, 后续研究舍弃酸浸步骤, 直接对银渣进行氰化浸出。

2.3 分段洗涤-浸出实验

取破碎细磨后的银渣 1 kg 直接氰化浸出, 液固比 2:1, 矿浆 pH=11, NH_4HCO_3 用量 20 kg/t, 充气搅拌 4 h 后加入氰化钠进行两段洗涤-浸出, 分别在浸出 48、72 h 取样分析浸出率, 结果如表 2 所示。

表 2 直接氰化浸出结果

		/%			
浸出率	Au	Ag	Au	Ag	
浸出时长	(48 h)	(48 h)	(72 h)	(72 h)	
未分段	48.78	64.73	53.37	67.35	
分段	66.22	76.93	84.51	87.90	
浸出率提高值	17.44	12.20	31.14	20.55	

由表 2 可见, 对银渣直接氰化浸出, 随着浸出时间的延长, 金、银的浸出率均有明显提高; 采用分段洗涤-浸出, 金、银的浸出率显著提高。

分段洗涤-氰化工艺浸出率提高的主要原因是, 浸出一定时间后, 浸出液中的金、银含量达到饱和, 此时渣中的金、银很难再被浸出, 通过分段洗涤浸出, 补加新浸出液来降低矿浆中的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 和 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, 达到提高金、银浸出率的目的^[15]。由此可见, 分段洗涤浸出对于提高金、银的浸出率有极为重要的作用, 这一结论成为选择工业试验工艺方案的基础。

2.4 银渣直接氰化浸出工业扩大试验

采用分段洗涤-浸出工艺, 对公司常年堆存的 6196 kg 银渣进行工业化浸出试验, 工艺流程如图 7 所示。由于银渣未经酸浸预处理, 所以渣中存在的杂质成分或者银渣的物理结构等都会影响浸出效果, 因此在工业试验中每隔 2 h, 测量一次氰根浓度, 并及时补加氰化钠保持氰化钠浓度为 0.40%。采用清水调浆, 浸出过程采用多次分段洗涤浸出, 每隔

72 h 将浸出槽停车。由于银渣比重略大于常规金精粉, 矿浆通过自然沉降分层, 上清液(贵液)用 40PV-SPR 泵打至前贵液池, 通过净化板框将贵液压滤进行置换, 随后补加置换后的贫液于浸出槽中, 调节液固比至 2:1, 加入液碱调节 pH 至 11, 然后补加氰化钠继续浸出, 直至测得浸渣中金银含量不再改变为止。11 次分段-浸出的工业试验结果如表 3 所示。

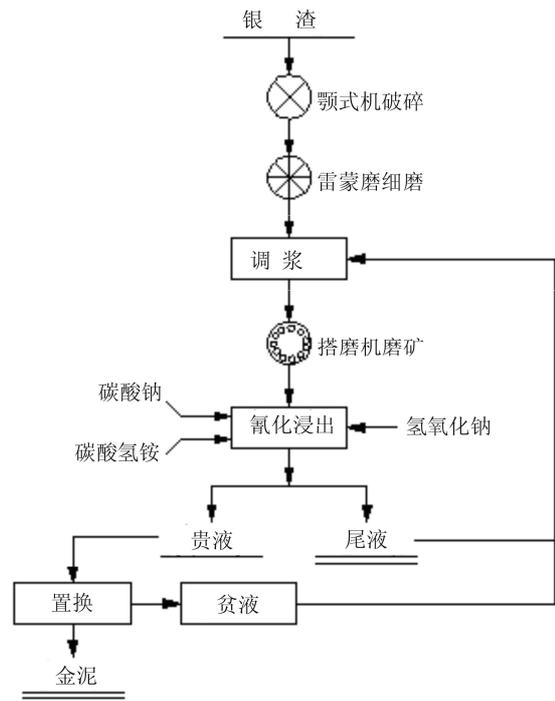


图 7 银渣工业处理工艺流程

Fig.7 Industrial treatment process for silver slag

表 3 工业处理银渣记录

分段次数	贵液量 /m ³	Au 浓度 /(g/m ³)	Ag 浓度 /(g/m ³)	贵液 Au 含量/g	贵液 Ag 含量/g
1	29.09	28.30	582.60	823.25	16947.83
2	28.12	12.20	623.30	343.06	14715.20
3	19.82	7.01	238.12	138.94	4719.54
4	23.34	5.96	300.76	139.11	7019.74
5	30.25	3.01	197.22	91.05	5965.91
6	29.25	5.86	200.30	171.41	5858.78
7	27.65	6.43	196.21	177.79	5425.21
8	29.42	5.42	186.41	159.46	5484.18
9	27.66	6.42	198.21	177.58	5482.49
10	26.40	6.62	192.33	174.77	5077.51
11	21.00	6.91	240.71	145.11	5054.91
合计	94.14	—	—	2541.53	81751.30

由表3可以看出,随着处理段次增加,时间延长,贵液中金、银含量逐渐降低,根据分析结果,原料投入金 2734.91 g、银 97131.59 g,计算得到金总浸出率为 92.93%、银总浸出率为 84.17%,尾渣含量为金 31.2 g/t,银 2481.59 g/t。表明采用细磨-多次分段洗涤直接氰化工艺,浸出时间延长,可提高金、银回收率。

2.5 经济效益测算

根据工业处理银渣的结果,对提取金、银进行粗略的效益测算:

(1) 试剂消耗量: 氰化钠: 127.8 kg/t; 碳酸氢铵: 20 kg/t; 碳酸钠: 18 kg/t; 液碱: 6 kg/t。

(2) 试剂单价: 氰化钠 3200 元/t (30%浓度), 碳酸氢铵 700 元/t, 碳酸钠 1500 元/t, 液碱 2380 元/t (折纯)。

(3) 试剂成本: 氰化钠 8446.4 元, 碳酸氢铵 86.74 元, 碳酸钠 167.3 元; 液碱 88.5 元。

(4) 设备动力消耗及人工成本: 5 万元。

(5) 其他费用: 5 万元。

(6) 产金价值计算: 通过分段洗涤-浸出后, 贵液总含金 2541.53 g, 银 81751.30 g, 后期金、银回收率按 99% 计算, 金(99.9%)价格 24 万元/kg, 银 3 千元/kg 计算, 得到的金价值为 603867.5 元, 银价值 242801.4 元。

则处理银渣带来的直接经济效益:

$$846669 - 100000 - 8446.4 - 86.74 - 167.3 - 88.5 = 73.79 \text{ (万元)}$$

3 结论

(1) 采用酸浸预处理金精炼过程产生的副产品银渣, 在液固比为 3:1, 硫酸体积分数为 20%, 90 °C 预浸 1 h 后进行氰化浸出, 金的浸出率达 95% 以上, 银浸出率可达 90% 左右。但考虑到成本及操作复杂性, 酸浸预处理不宜在生产工艺中使用。

(2) 氰化浸出时加入碳酸氢铵可以消除银渣中铜对氰化浸出的影响, 提高浸出率。

(3) 采用分段洗涤-氰化浸出, 延长浸出时间, 可以显著提高金、银的浸出率。

(4) 采用多次分段洗涤-氰化浸出工艺进行工业试验, 银渣中的金、银回收率分别为 92.93%、84.17%。经济效益显著。

参考文献:

[1] 孙传尧. 黄金生产工艺指南[M]. 北京: 地质出版社,

2000: 649.

[2] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 125-127.

[3] 陈晓红, 赵祥麟, 楚广, 等. 用亚硫酸钠从分银渣中浸出银[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2014, 45(2): 356-360.

Chen Xiaohong, Zhao Xianglin, Chu Guang, et al. Leaching of Ag from residue containing silver with sodium sulfite[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2014, 45(2): 356-360.

[4] 张华. 从富银渣中回收银的方法的研究[J]. 四川有色金属, 2000, 17(1): 32-35.

Zhang Hua. Research on the method for recovering silver from sludge with high silver[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2000, 17(1): 32-35.

[5] 邓昭玉. 几种银盐的提纯与还原方法[J]. 广西冶金, 1992, 4(1): 33-36.

Deng Zhaoyu. Several silver salt purification and reduction methods[J]. Guangxi Metallurgy, 1992, 4(1): 33-36.

[6] 张钦发, 龚竹青, 陈白珍, 等. 用硫代硫酸盐从分银渣中提取银[J]. 贵金属, 2003, 24(1): 5-9.

Zhang Qinfa, Gong Zhuqin, Chen Baizhen, et al. Extracting Ag from residue containing silver with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [J]. Precious Metals, 2003, 24(1): 5-9.

[7] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000: 375-385.

[8] 万宾达, 卢宜源. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 452-460.

[9] 林成福. 从阳极泥中提取金银的湿法工艺[J]. 黄金, 1991, 12(1): 43-45.

Lin Chengfu. The wet treatment process to extract gold and silver from anode copper mud[J]. Gold, 1991, 12(1): 43-45.

[10] 张钦发, 龚竹青, 陈白珍. 含银废料中银的综合回收和利用工艺方法[J]. 有色金属, 2004, 56(1): 60-62.

Zhang Qinfa, Gong Zhuqin, Chen Baizhen. Technologies for recycling of silver scrap[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(1): 60-62.

[11] 杨茂才, 周杨霁, 孙粤庭. 从阳极泥提取金和银[J]. 贵金属, 1997, 18(4): 24-27.

Yang Maocai, Zhou Yangji, Sun Yueting. Extraction of Au and Ag from anode-slime[J]. Precious Metals, 1997, 18(4): 24-27.

【下转第 36 页】