

用铁粉置换回收氰化金泥精炼废水中的金和银

王明双

(山东黄金冶炼有限公司, 山东 莱州 261441)

摘要: 采用铁粉置换处理山东黄金冶炼有限公司氰化金泥精炼废水, 考察了铁粉用量、pH 值、反应温度和置换时间等因素对金、银置换率的影响。条件实验确定的最佳工艺技术条件为: 保持原液 pH=0.5, 铁粉用量 2.5 kg/m³、反应温度 60°C、置换时间 30 min, 金和银的置换率在 95%和 97% 以上; 在工业应用中银的置换率进一步提高到 98%以上。与锌粉置换法相比, 铁粉对金和银的置换回收率更高, 生产环境得到改善, 具有物料消耗小、成本低等优点, 经济效益明显。

关键词: 氰化金泥; 废水; 铁粉; 置换率; 工业应用

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0007-04

Replacement and recovery of gold and silver in cyanide gold slime refining wastewater with iron powder

WANG Ming-shuang

(Shandong Gold Smelting Co. Ltd., Laizhou 261441, Shandong, China)

Abstract: The cyanide gold slime refining wastewater of Shandong Gold Smelting Co. Ltd was treated by iron powder replacement method. The effects of iron powder dosage, replacement time, reaction temperature and pH value on the replacement rate of gold and silver were investigated. The obtained optimum replacement conditions are: maintaining iron powder dosage of 2.5 kg/m³, reaction temperature of 60°C, pH value of 0.5, and reaction time of 30 min. The replacement rates under the optimum conditions are above 95% and 97% for gold and silver, respectively. The silver replacement rate can reach over 98% in the industrial application. Compared with zinc powder replacement method, the iron powder replacement method has high replacement rate, low cost and good production environment advantages, and its economic benefits are obvious.

Key words: cyanide gold slime; wastewater; iron powder; replacement rate; industrial application

目前, 国内外的大型黄金冶炼厂主要采用氯化法^[1-3]、王水法^[4]、电解法^[5-7]等工艺精炼提纯黄金, 应用效果较好。无论哪种方法都会产生酸性废水。废水中除金和银外, 还含有铜、铅、锌、铁、硝酸根、硫酸根和氯离子等, 具有很高的回收价值。从废水中回收金、银的方法很多, 主要有金属置换法、化学还原法、活性炭吸附法、萃取法等^[8-11]。其中金属置换法是最常用的方法, 具有操作简单、金属回收率高、反应速度快等优点。

山东黄金冶炼有限公司氰化金泥精炼工艺包括金泥预浸除杂、氯化分金、一次金还原、二次金还

原、废水中和沉淀等工序。本文研究的废水主要由二次金还原工序产生。过去采用锌粉置换法处理废水, 金的置换率能够达到 90%以上, 金离子浓度可降至 2 mg/L 以下, 但银的置换率不到 60%, 银离子浓度约为 50~150 mg/L。银最终进入废水中和沉淀形成的污泥中, 造成银的损失。此外, 采用锌粉置换法锌粉消耗量大, 有时超过 5 kg/m³, 反应过程还释放出类似臭鸡蛋的气体, 生产现场环境差。

生产实践中锌粉对银的置换率低, 笔者分析认为: 氰化金泥精炼废水中的金主要以 HAuCl₄ 形式存在; 废水中银离子浓度要比金离子浓度高很多,

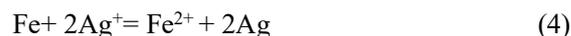
但银并不是完全以氯化银(AgCl)形式存在。在氯化分金过程中,金溶解进入溶液、银形成氯化银沉淀;当氯离子过量时,氯化银会形成配合物[AgCl₂]⁻,氯离子浓度越高氯化银的溶解度也越大,这在很多研究报告中已经得到证实^[12-13]。在金还原工序中一般选择二氧化硫、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等还原金,这几种还原剂对金的选择性好,金的还原率高,银、铜、铁、铅等金属离子会留在废水中。当向废水中加入锌粉时,铜、铁、铅等金属离子会竞相参与置换反应。由于锌粉属于活泼金属,整个过程反应速度很快溶液中会产生大量黑色的沉淀物,这对银的置换起到了抑制作用。

针对以上问题,本文选择活性较弱的铁粉作为置换剂替代锌,进行氰化金泥精炼废水中置换金和银的研究。考察铁粉用量、pH 值、反应温度和置换时间对金和银置换率的影响,采用最佳工艺条件进行工业应用,以期提高金、银的置换率和降低废水处理成本,为现有生产工艺的优化提供技术支撑。

1 实验

1.1 实验基本原理

金属置换法是一种金属从溶液中将另一种金属离子置换出来的氧化还原过程,此时作为置换剂的金属被氧化呈离子形态进入溶液中,被置换的金属离子被还原成金属态析出。从热力学上讲,只能用较负电性金属去置换出溶液中较正电性金属。氰化金泥精炼废水中主要含金、银、铜、铅、铁等金属离子,这几种金属在酸性溶液中的标准氧化还原电位(ΔE^\ominus)如表 1 所示^[14]。根据表 1,铁的标准氧化还原电位比其他金属都负,可将其他金属从溶液中置换出来;金的标准氧化还原电位最大,最先和铁粉反应,银和铜次之,铁粉和铅的反应最弱,向氰化金泥精炼废水中加入铁粉时主要发生以下反应:



1.2 实验原料及材料

实验所用原料为该公司氰化金泥精炼二次金还原工艺产生的废水,初始 pH=0.5。其主要化学成分及浓度如表 2 所示。

主要试剂包括铁粉(工业级)、液碱(NaOH 浓度为 30%)。实验器材包括 1000 L 烧杯、79-1 型磁力

表 1 25°C 时金属在酸性溶液中的标准氧化还原电位(ΔE^\ominus)

Tab.1 Standard redox potential (ΔE^\ominus) of metal in acidic solution at 25°C

元素	ΔE^\ominus vs SHE /V	元素	ΔE^\ominus vs SHE /V
Fe ²⁺ /Fe	-0.447	Ag ⁺ /Ag	+0.7996
Pb ²⁺ /Pb	-0.1262	Au ³⁺ /Au	+1.498
Cu ²⁺ /Cu	+0.3419	2H ⁺ /H ₂	0.000

表 2 废水的主要成分及浓度

Tab.2 Main composition and content of wastewater

成分	Au/ (mg/L)	Ag/ (mg/L)	Cu/ (g/L)	Pb/ (g/L)	Fe/ (g/L)	Cl ⁻ / (g/L)	SO ₄ ²⁻ / (g/L)
含量	1.58	132.7	0.75	0.61	0.43	35.24	67.81

加热搅拌器、量筒、玻璃漏斗、锥形瓶、水银温度计等。

1.3 实验过程

量取一定体积的氰化金泥精炼废水于烧杯中,置于磁力加热搅拌器上,开启搅拌。加热到一定温度后,向原液中加入适量的铁粉,反应一段时间后过滤,记录反应前后的液体体积。原液及滤液分别取样化验分析金、银含量,计算金和银的置换率:

$$\eta = [1 - (V_1 \times \delta_1) / (V_0 \times \delta_0)] \times 100\% \quad (6)$$

式中 η 为金属置换率,%; V_0 、 V_1 为原液及滤液的体积, mL; δ_0 、 δ_1 为原液及滤液中的金属含量, mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 铁粉置换条件实验

2.1.1 反应时间对金、银置换率的影响

对初始 pH=5 的原料废液,铁粉用量为 2 kg/m³,反应温度为 60°C 的条件下,考察了置换反应时间对金、银置换率的影响,结果如图 1 所示。

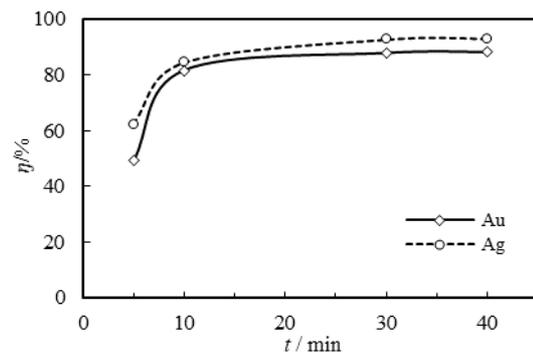


图 1 置换反应时间对金和银置换率的影响

Fig.1 Effect of replacement time on Au and Ag replacement rate

从图1可以看出,当置换反应时间为5 min时,金、银的置换率都不高,说明刚开始铁粉参与置换反应速度较慢。随着反应时间的延长,金、银的置换率逐渐提高,反应30 min时,金的置换率达到87.8%,银的置换率达到92.7%;继续延长置换反应时间,金、银的置换率变化不大。因此,置换时间选择30 min比较合适。

2.1.2 铁粉用量对金、银置换率的影响

对初始pH=0.5的原料废液,60°C反应30 min,考察不同铁粉用量对金、银置换率的影响,结果如图2所示。从图2可以看出,随着铁粉用量的增加,金、银的置换率不断提高。当铁粉用量为2.5 kg/m³时,金的置换率达到95.6%、银的置换率达到97.8%;继续增加铁粉用量,金、银的置换率增幅不大。尽管增加铁粉用量对提高金、银的置换率有利,但也会增加废水处理成本,因此,铁粉用量为2.5 kg/m³。

2.1.3 初始pH值对金和银置换率的影响

向初始pH=0.5的氰化金泥精炼废液原料加液碱调整废水的pH值后,加入铁粉2.5 kg/m³,60°C反应30 min,考察初始pH值对金、银置换率的影响,结果如图3所示。由图3可知,pH值为0.5时金、银的置换率最高,分别为95.3%和97.6%;随着废水pH值的升高,金、银的置换率呈现下降趋势。这主要是因为加入液碱导致废水中杂质金属离子不断水解,产生的沉淀物对金、银的置换反应形成了一定的阻力。尽管如此,当pH提高至3时,金、银的置换率还在94%以上。因此,不加碱调整溶液,保持原液初始pH=0.5进行置换反应。

2.1.4 反应温度对金、银置换率的影响

铁粉用量为2.5 kg/m³,pH=0.5,置换反应30 min,考察不同反应温度对金、银置换率的影响,结果如图4。从图4可以看出,当温度从25°C升高的60°C时,金的置换率由36.2%提高至95.3%,而银的置换率由37%提高至97.5%,由此可见温度的升高促进了置换反应的进行,为其提供了动力。继续升温到80°C,金、银的置换率变化不大,因此确定反应温度为60°C。

2.2 工业应用

采用前述实验确定的最佳工艺条件,对初始pH=0.5的废液原料,铁粉用量为2.5 kg/m³、60°C反应30 min进行工业应用试验。为确保顺利进行,将二次金还原反应釜管路进行了改造,用泵将过滤后的还原后液重新输送到反应釜内,待液体全部输送完成后开启搅拌,按照最佳工艺条件进行置换反应,结果如表3所列。

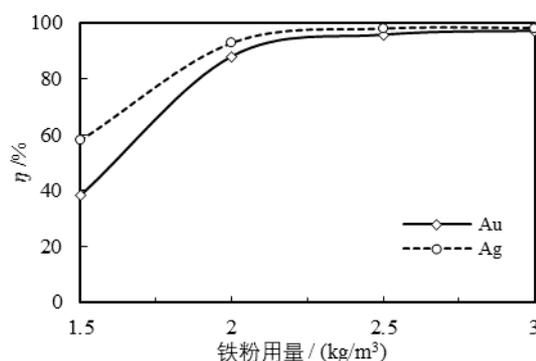


图2 铁粉用量对金和银置换率的影响

Fig.2 Effect of Fe powder dosage on Au and Ag replacement rate

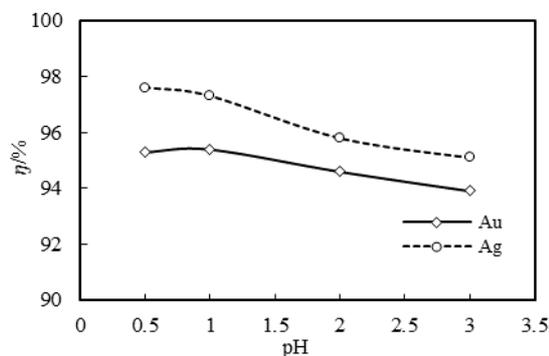


图3 pH值对金和银置换率的影响

Fig.3 Effect of pH value on Au and Ag replacement rate

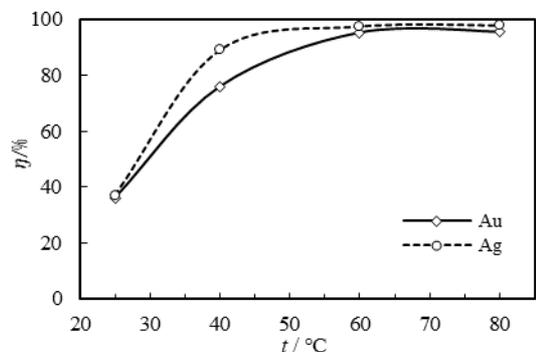


图4 反应温度对金和银置换率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on Au and Ag replacement rate

表3 工业应用结果

Tab.3 Results of industrial application

批次	处理前/(mg/L)		处理后/(mg/L)		置换率/%	
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
1 [#]	1.02	99.54	0.03	1.48	96.7	98.5
2 [#]	0.53	120.1	0.02	1.64	95.8	98.6
3 [#]	0.86	67.67	0.03	1.25	96.3	98.1

从表3可以看出,工业应用获得较高的金、银置换率,其中的银的置换率可达98%以上,可见实验确定的工艺条件完全满足实际生产。采用铁粉置

换反应平稳,整个过程没有产生类似臭鸡蛋的气体,操作环境得到了明显改善。此外,本方法铁粉用量仅为 2.5 kg/m^3 ,而过去锌粉置换法锌粉用量高达 5 kg/m^3 ,因此铁粉置换更具成本优势。

2.3 经济效益分析

山东黄金冶炼有限公司自应用铁粉置换代替锌粉处理氰化金泥精炼废水以来,废水中金离子的浓度由 $1\sim 2 \text{ mg/L}$ 降至 0.03 mg/L 以下,银离子浓度由 $60\sim 150 \text{ mg/L}$ 降至 2 mg/L 以下。每年从废液中多回收的金、银产生的效益达 97.1 万元。

从生产成本估算,铁粉置换法处理废水铁粉的用量为 2.5 kg/m^3 ,而锌粉置换法处理废水锌粉用量高达 5 kg/m^3 ,单位用量降低了一半。市场上锌粉价格是铁粉的 6 倍,年减少的原料成本费用至少 30.2 万元。收支合计每年增加经济效益可达 127.3 万元。

3 结论

1) 铁粉置换条件实验表明,对初始 $\text{pH}=0.5$ 的氰化金泥精炼废液,在铁粉用量为 2.5 kg/m^3 、 60°C 反应 30 min 的条件下,金和银的置换率在 95%和 97%以上。

2) 采用铁粉置换法开展了工业应用,金的置换率保持在 95%以上,银的置换率达到 98%以上,生产稳定,现场工作环境改善。

3) 与锌粉置换法相比,铁粉置换法具有处理成本低、金银置换率高、废水中的金银浓度进一步降低,在实际生产中经济效益明显,值得在黄金生产企业推广应用。

参考文献:

- [1] 杜主义,王夏,王亭圆.液氯化法金精炼工艺优化与实践[J].黄金,2019,40(9):60-63.
DU Z Y, WANG X, WANG T Y. Optimization of the gold refining process by liquid chlorination and its practice[J]. Gold, 2019, 40(9): 60-63.
- [2] 王洪忠,刘心中,李中宇.氰化金泥控电氯化精炼工艺的研究[J].黄金,2006,27(10):33-35.
WANG H Z, LIU X Z, LI Z Y. Study on the refining of cyanidation gold slime by chloridizing of controlled electrowinning[J]. Gold, 2006, 27(10): 33-35.
- [3] 丛自范.氯化法处理氰化金泥[J].有色矿冶,2007,23(1):25-27.
CONG Z F. Processing gold mine by using chlorination method[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(1): 25-27.
- [4] 李光胜,王明双,马涌.化学还原法制备高纯金试验研究[J].黄金科学技术,2015,23(2):103-106.
LI G S, WANG M S, MA Y. Experimental study on the preparation of high purity gold by chemical reduction[J]. Gold Science and Technology, 2015, 23(2): 103-106.
- [5] 叶跃威.高纯金的电解工艺[J].贵金属,2014,35(1):23-26.
YE Y W. Electrolysis process of high purity gold[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 23-26.
- [6] 倪迎瑞,李中玺,李海涛,等.高银合质金快速电解精炼工艺[J].黄金,2013,34(1):52-54.
NI Y R, LI Z X, LI H T, et al. Quick electrolytic refining technology for ingots with high content of silver[J]. Gold, 2013, 34(1): 52-54.
- [7] 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.
FU G M. The application of non-symmetrical AC power supply in the operation of gold electrolysis[J]. Gold, 2000, 21(5): 37-39.
- [8] 申开榜.从金精炼酸性废水中提取金银的试验研究[J].黄金,2015,36(11):71-75.
SHEN K B. Experimental research on gold and silver recovery from acidic wastewater produced from gold refining[J]. Gold, 2015, 36(11): 71-75.
- [9] 王为振,王云,常耀超,等.铁粉还原法从含金滤液中回收金银铜[J].有色金属(冶炼部分),2016(11):43-44.
WANG W Z, WANG Y, CHANG Y C, et al. Recovery of Au, Ag and Cu from gold-bearing filtrate by iron powder reduction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(11): 43-44.
- [10] 罗电宏,马荣骏.用溶剂萃取技术从含微量金的废液中回收金[J].有色金属,2003,55(1):34-36.
LUO D H, MA R J. Recovery gold from waste solution containing trace gold by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(1): 34-36.
- [11] 杨喜增,杨万龙,于贵英,等.NK-1活性炭从含金废水中提金性能研究[J].黄金,1992,13(8):49-50.
- [12] 杨显万,何蔼平,唐光阳.氯化银的沉淀与溶解[J].有色金属(冶炼部分),1988(5):45-47.
- [13] DINARDO O, DUTRIZAC J E. The Solubility of silver chloride in ferric chloride leaching media[J]. Hydrometallurgy, 1985, 13(3): 345-363.
- [14] 张卯均.溶液中金属及其他有用成分的提取[M].北京:冶金工业出版社,1995.