

亚硫酸钠浸出-甲醛还原回收氯化渣中的银

王宪忠¹, 张绍辉¹, 郭晓亮^{1*}, 吕超飞², 乔广军¹, 宋振海¹, 董文龙¹, 王永峰²

(1. 潼关中金冶炼有限责任公司, 陕西 潼关 714399; 2. 国投金城冶金有限责任公司, 河南 灵宝 472500)

摘要: 为了改善氰化金泥湿法精炼过程中氯化渣铁粉置换工艺熔炼粗银时的工作环境, 提高银的回收率, 采用亚硫酸钠浸出-甲醛还原方法处理氯化渣。结果表明, 在 pH=8.5、液固质量比为 20:1、35℃的条件下用浓度为 250 g/L 的亚硫酸钠溶液浸出氯化渣 3 h 后, 银浸出率大于 99%; 浸银液在 40% 甲醛与银比例为 5:2 (mL/g)、50℃的条件下还原 1.5 h, 银还原率达 99% 以上。浸出渣返回金泥氯化分金流程, 浸银液还原后可再生循环使用, 银综合回收率可达 98% 以上。

关键词: 氰化金泥; 氯化渣; 银精炼; 亚硫酸钠浸出; 甲醛还原

中图分类号: TF832, TF114 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0054-06

Recovery of Silver in Chloride Residue by Sodium Sulfite Leaching-Formaldehyde Reduction Process

WANG Xian-zhong¹, ZHANG Shao-hui¹, GUO Xiao-liang^{1*}, LÜ Chao-fei²,
QIAO Guang-jun¹, SONG Zhen-hai¹, DONG Wen-long¹, Wang Yong-feng²

(1. Tongguan Zhongjin Smelting Co. Ltd., Tongguan 714399, Shaanxi, China;

2. SDIC Jincheng Metallurgy Co. Ltd., Lingbao 472500, Henan, China)

Abstract: In order to improve the working environment of smelting coarse silver by the replacement process of iron powder from chloride residue in the wet refining process of cyanide gold mud and the recovery of silver, selective leaching of silver from chlorinated residue and silver reduction with formaldehyde have been investigated. The results showed that the silver leaching ratio of chlorinated residue was over 99% after leaching by 250 g/L sodium sulfite solution with a liquid-solid mass ratio (*L/S*) of 20:1 for 3 hours at pH 8.5 and 35℃. The leached solution was reduced by formaldehyde with a ratio of 40% formaldehyde to silver of 5:2 (mL/g) for 1.5 h at 50℃, and the silver reduction rate was over 99%. The leached residue was returned to the gold slime chlorination process, and the silver leaching solution could be reused, and the comprehensive recovery rate of silver could reach over 98%.

Key words: cyanide gold mud; chlorinated residue; silver refining; sodium sulfite leaching; formaldehyde reduction

陕西某黄金冶炼厂采用瑞典 Boliden 黄金精炼工艺提纯金银。氰化金泥经过盐酸预浸除去铜、铅、锌、铁等贱金属杂质。酸浸渣进行氯化分金, 含金贵液经还原精炼回收金。氯浸后的氯化渣经铁粉置换得到粗银, 粗银经烘干后熔炼铸银阳极板, 经银电解精炼回收银。电解阳极泥返回金湿法精炼回收

金。氰化金泥处理流程如图 1 所示。

氯化渣中银的回收提纯是银精炼过程中的关键一环, 传统的工艺主要有以下几种: 直接熔炼、金属置换和氨浸-水合肼沉淀银^[1-5]。这些方法精炼银虽然回收率高, 操作也比较简单, 但在工作环境方面均存在着一些缺陷: 直接熔炼和金属置换后熔炼

收稿日期: 2019-06-14

基金项目: 陕西省渭南市科技计划项目(2015TCZX-22)

第一作者: 王宪忠, 男, 工程师, 研究方向: 冶炼生产技术管理。E-mail: 835692250@qq.com

*通讯作者: 郭晓亮, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属选冶和精炼。E-mail: guoxiaoliang1985@126.com

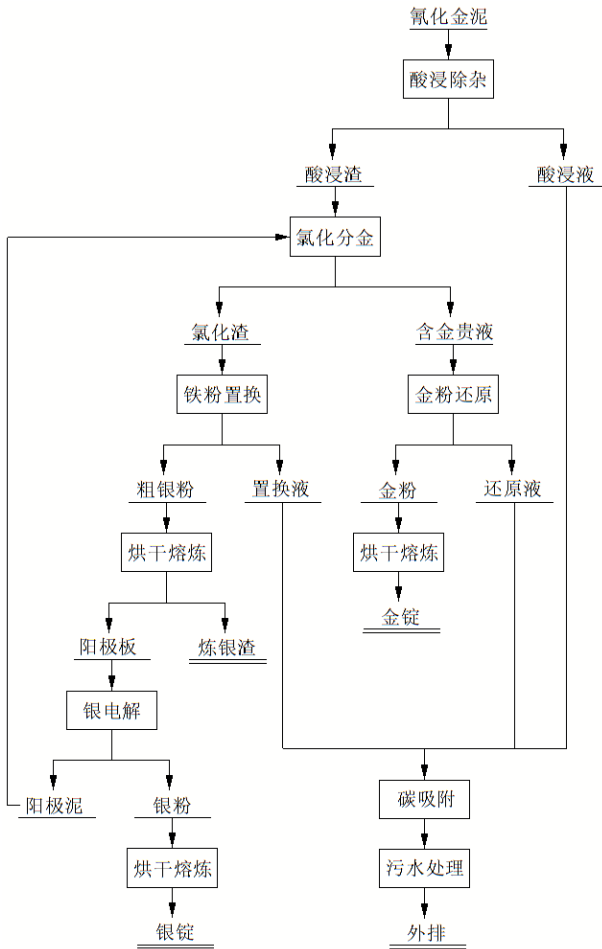


图 1 氰化金泥精炼工艺流程图

Fig.1 The production process of refining cyanide gold mud

均会产生大量含铅、汞粉尘，氨浸提银时氨气有刺激性气味。因此有必要研究一种经济、高效、环保处理氯化渣的方法。且该冶炼厂氯化渣经过铁粉置换工艺，在熔炼粗银时会产出 10 t/a 的炼银渣。这部分炼银渣品种多，成分较为复杂，导致金银回收困难，成本高，且金银回收率低。

基于改善工作环境和提高金银回收率的目的，本文拟采用亚硫酸钠浸出-甲醛还原的方法处理氯化渣，替代铁粉置换的方式，并研究影响处理效率的因素。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用氯化渣由陕西某冶炼厂提供，对其中的主要元素进行分析，其结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出，氯化渣主要成分是银，其次是铅、金、铜和汞，还有一些其他杂质。氯化渣中

表 1 氯化渣中主要元素分析结果

Tab.1 Analytical results of main elements in chloride residue

元素	Au	Ag	Cu	Pb	Hg	其他
含量/%	0.61	57.61	0.45	11.67	0.17	29.49

铅含量 11.67%，主要以 PbCl₂ 形式存在，是后续熔炼过程含铅粉尘的主要来源。

1.2 实验仪器和试剂

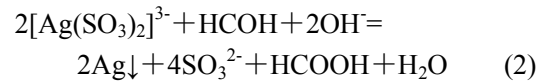
实验所用的主要仪器为恒温水浴锅、顶置式搅拌机、真空抽滤机。使用的主要试剂无水亚硫酸钠 (Na₂SO₃)、氢氧化钠(NaOH)、40%甲醛(HCOH)等均为分析纯。

1.3 实验原理

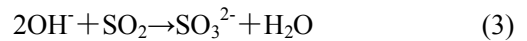
亚硫酸钠可以浸出氯化渣中的银，原理是 AgCl 与 SO₃²⁻生成可溶配离子 [Ag(SO₃)₂]³⁻，反应为^[6]：



碱性条件下甲醛还原银的反应为^[7]：



亚硫酸钠浸出液用甲醛还原，分离银粉后，通入 SO₂ 气体再生，可循环使用，母液可循环次数将在后续进行扩试研究，反应为：



1.4 实验流程

基于上述原理，采用的亚硫酸钠浸出-甲醛还原流程如图 2 所示。

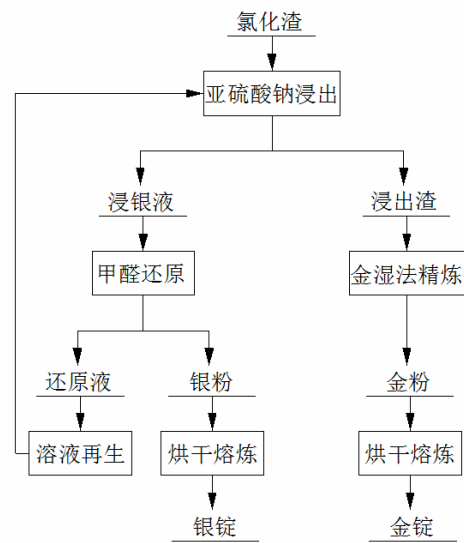


图 2 工艺流程图

Fig.2 The process of experimental

采用亚硫酸钠浸出替代原工艺中的铁粉置换,得到浸银液和浸出渣。这一过程不产生粗银粉,避免了烘干熔炼的粉尘污染等环境问题。浸出渣进入氰化金泥氯化分金流程,金、铜等进入含金贵液还原精炼金,铅生成微溶氯化物沉淀。浸银液采用甲醛还原,得到的银粉含量达95%左右,分析结果见表2。该银粉可直接熔炼铸锭,无需进行银电解。本工艺具有处理量大,操作过程简单,工作环境条件好等优点。

表2 银粉银含量分析结果

Tab.2 Analytical results of silver content in silver powder

批次	第1批	第2批	第3批	第4批	第5批	第6批
银含量/%	96.67	94.84	97.11	97.18	95.23	96.93

1.5 实验方法

1) 亚硫酸钠浸银。称取100 g氯化渣样品于烧杯中,加入一定体积的水和无水亚硫酸钠,恒温水浴锅控制温度,开启搅拌,控制浸出条件(液固质量比L/S、温度、时间、亚钠浓度和pH值等)。浸出结束后真空过滤,浸银渣经洗涤、烘干,用原子吸收光谱法测定浸出渣中银含量,计算浸出率,浸银液留待甲醛还原银实验用。

2) 甲醛还原银。量取1 L亚硫酸钠浸银液于烧杯中,恒温水浴锅控制温度,开启搅拌,控制条件(甲醛用量、温度和时间等)还原。反应结束后真空过滤,银粉经洗涤、烘干,用原子吸收光谱法测定还原液中银含量,计算还原率,还原液经处理后返回亚硫酸钠浸出。

2 结果与讨论

2.1 浸出条件对亚硫酸钠浸银的影响

2.1.1 液固质量比(L/S)

实验条件:氯化渣100 g,浸出温度35℃,浸出时间3 h, pH=8.5,亚硫酸钠浓度250 g/L,考察液固质量比对银浸出率的影响。结果如图3所示。

由图3可以看出,银浸出率随着液固比的增大逐渐升高,达到20:1以后,银浸出率高达99%,此时银浸出率变化逐渐平缓。液固比太小溶液浓度高,影响离子的扩散速度,不利于银的浸出,液固比太大溶液量增大,不利于下一步银的还原,且 $[Ag(SO_3)_2]^{-3}$ 配离子饱和浓度约为35 g/L,所以浸出

的液固比以20:1为最佳。

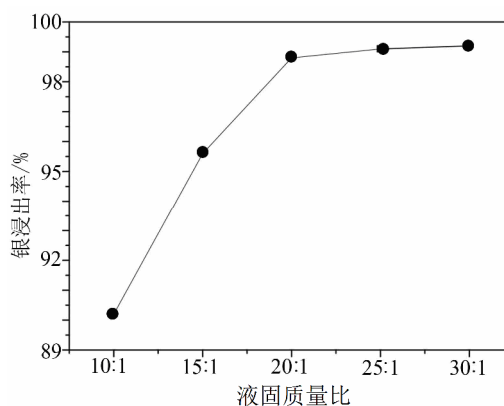


图3 液固质量比对银浸出率影响

Fig.3 Effect of liquid-solid mass ratio on the leaching ratio of Ag

2.1.2 浸出温度

实验条件:氯化渣100 g,液固比20:1,浸出时间3 h, pH=8.5,亚硫酸钠浓度250 g/L,考察浸出温度对银浸出率的影响。结果如图4所示。

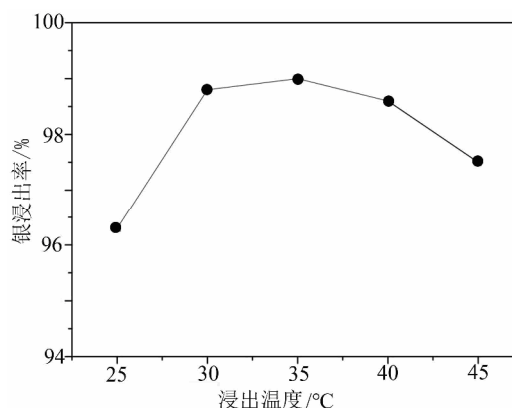


图4 浸出温度对银浸出率影响

Fig.4 Effect of leaching temperature on the leaching ratio of Ag

由图4可以看出,浸出温度对银浸出率的影响较大,当温度低于30℃时,银的浸出率随温度升高而增大;浸出温度在30~40℃之间时,银浸出率为99%基本保持不变;温度高于40℃后,银浸出率随温度的升高而降低。原因可能是由于在高温条件下亚硫酸钠分解生成的二氧化硫将已经溶解的 $[Ag(SO_3)_2]^{-3}$ 配离子还原成单质银,不利于银浸出^[8]。所以最适宜的浸出温度为35℃。

2.1.3 浸出pH值

实验条件:氯化渣100 g,液固比20:1,浸出温度35℃,浸出时间3 h,亚硫酸钠浓度250 g/L,考察pH值对银浸出率的影响。实验结果见图5。

由图 5 可见, pH 低于 8.5 时, 随 pH 值的增大,

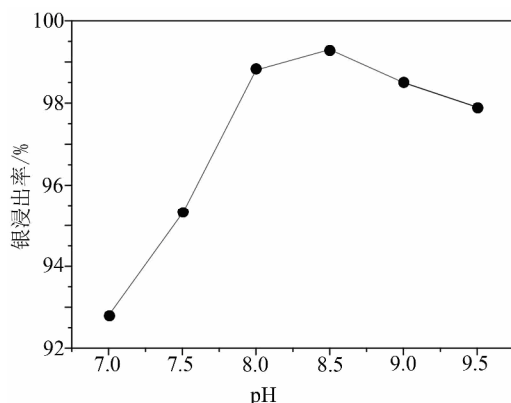


图 5 pH 对银浸出率影响

Fig.5 Effect of pH on the leaching ratio of Ag

银浸出率升高, 因为亚硫酸钠在 pH 低时不稳定、易分解; pH 大于 8.5 后, 银浸出率随 pH 增大而降低, 碱性过高银生成 Ag_2O 沉淀^[9]。所以选取浸出的最佳 pH 为 8.5。

2.1.4 浸出时间

实验条件: 氯化渣 100 g, 液固比 20:1, 浸出温度 35℃, pH=8.5, 亚硫酸钠浓度 250 g/L, 考察浸出时间对银浸出率的影响。实验结果如图 6 所示。

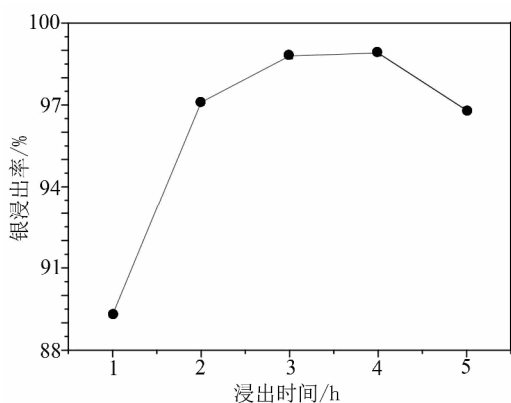


图 6 浸出时间对银浸出率影响

Fig.6 Effect of leaching time on the leaching ratio of Ag

由图 6 可以看出, 浸出时间小于 3 h 时, 反应时间过短, 浸出不完全。随着浸出时间的延长, 银浸出率逐渐升高, 当浸出时间超过 4 h 后, 银浸出率反而降低, 这是由于亚硫酸钠既是银的配合剂, 也是还原剂, 浸出反应时间过长将导致银浸出率降低^[10]。所以浸出时间以 3 h 为宜。

2.1.5 亚硫酸钠浓度

实验条件: 氯化渣 100 g, 液固比 20:1, 浸出温度 35℃, 浸出时间 2 h, pH=8.5, 考察亚硫酸钠浓度对银浸出率的影响。实验结果见图 7。

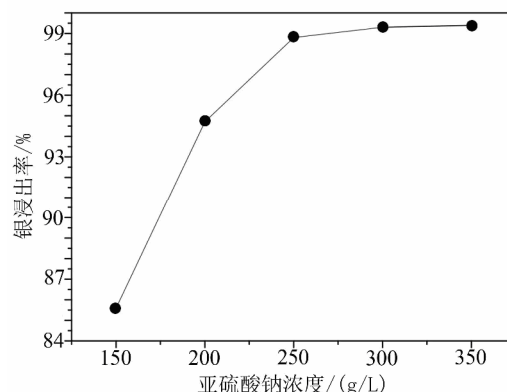


图 7 亚硫酸钠浓度对银浸出率影响

Fig.7 Effect of Na_2SO_3 concentration on the leaching ratio of Ag

由图 7 可以看出, 银浸出率随着亚硫酸钠浓度的增加而增大, 当亚硫酸钠浓度为 150 g/L 时, 银浸出率 85.6%, 提高亚硫酸钠浓度至 350 g/L, 银浸出率高达 99.4%, 考虑到药剂成本, 亚硫酸钠浓度选取 250 g/L。

2.2 还原条件对甲醛还原银的影响

在最佳浸银条件下进行扩大试验, 所得浸液用于甲醛还原银实验。经测定浸液中银含量为 20 g/L。还原后的溶液再生后返回循环使用。

2.2.1 甲醛用量

实验条件: 浸液 1 L (含银 20 g), 还原温度 50℃, 还原时间 1.5 h, 考察甲醛用量对银还原率的影响。实验结果如图 8 所示。

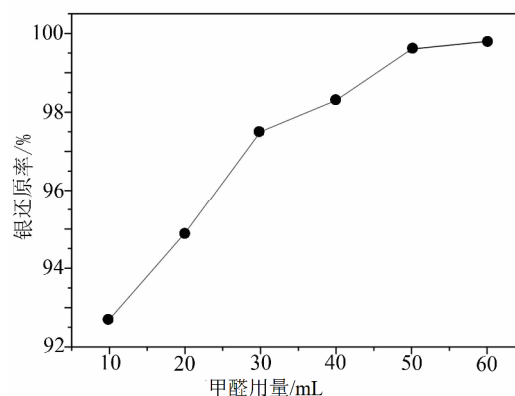


图 8 甲醛用量对银还原率影响

Fig.8 Effect of HCHO dosage on the reduction ratio of Ag

由图 8 可看出, 随甲醛用量的增加, 银回收率逐渐升高。当甲醛用量为 10 mL 时, 银还原率仅为

92.66%；甲醛用量提高至 50 mL 时，银还原率高达 99.5%；继续提高甲醛用量，银还原率基本不再变化。因此甲醛最佳用量选取 50 mL。甲醛用量太低时，浸液中的银还原不彻底；用量太高增加药剂成本，而且污染亚硫酸钠母液。根据甲醛还原银的化学反应方程式计算，理论上用 1 g 纯甲醛（约 3 mL 40%甲醛溶液）可以还原 7 g 银，由于甲醛的挥发、溶液中其他杂质元素的影响，以及还原过程有酸的生成造成溶液 pH 值变化等因素影响，实际甲醛消耗量要比理论量大^[11]。本实验适宜的甲醛用量为 50 mL 的 40%甲醛溶液，即 40%甲醛溶液与银体积质量比(mL/g)为 5:2。

2.2.2 还原温度

实验条件：浸出液 1 L，甲醛 50 mL，还原时间 1.5 h，考察了还原温度对银还原率的影响(图 9)。

由图 9 可看出，温度升高利于还原反应的进行，随着还原温度的升高，银还原率逐渐升高，温度达到 50℃以后，还原率基本不再变化，银还原率高达 99.8%。当还原温度较高时，则会造成甲醛挥发，污染工作环境^[12]，所以适宜的还原温度为 50℃。

2.2.3 还原时间

实验条件：浸出液 1 L，甲醛 50 mL，还原温度 50℃，考察了时间对银还原率的影响(图 10)。

由图 10 可看出，随着时间的延长，银回收率逐渐升高；到 1.5 h 后，还原率基本不变化，此时银还原率可达 99%以上。综合考虑还原时间选取 1.5 h。

2.3 经济效益测算

本工艺与原氯化渣处理工艺相比，亚硫酸钠浸出-甲醛还原，可替换原工艺中的“铁粉置换-烘干熔炼-银电解”部分。根据该冶炼厂历年来的生产数据，结合实验数据，对经济效益进行简单测算，结果如下：

1) 原工艺中“铁粉置换-烘干熔炼-银电解”部分，历年银生产成本为 41 元/kg。

2) 亚硫酸钠母液单次使用成本：平均产银 30 g，需亚硫酸钠 250 g，甲醛 60 g。药剂单价：亚硫酸钠 4 元/kg，甲醛 2 元/kg。银生产成本为 37 元/kg。

3) 李卫锋等^[13]研究亚硫酸钠浸出液通入 SO₂ 再生可循环多次，若浸出液循环 5 次，则银生产成本将降低至 11 元/kg。

不考虑银渣折价出售的损失，该冶炼厂平均年产白银 5 t，若亚硫酸钠浸出液单次使用，银生产成本将降低 4 元/kg，每年可降低成本 2 万元；若亚硫酸钠浸出液循环使用 5 次，银生产成本将降低 30

元/kg，每年可降低生产成本 15 万元。更准确的数据有待于采用扩大试验验证。

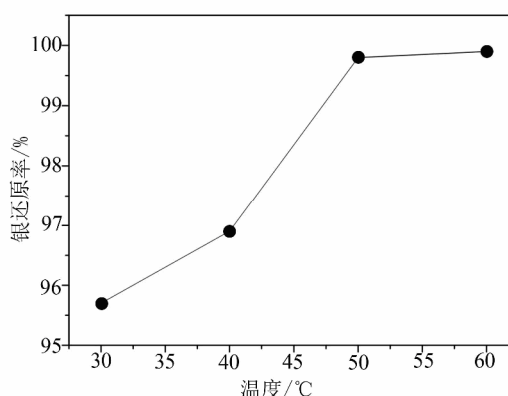


图 9 还原温度对银还原率影响

Fig.9 Effect of reducing temperature on the reduction ratio of Ag

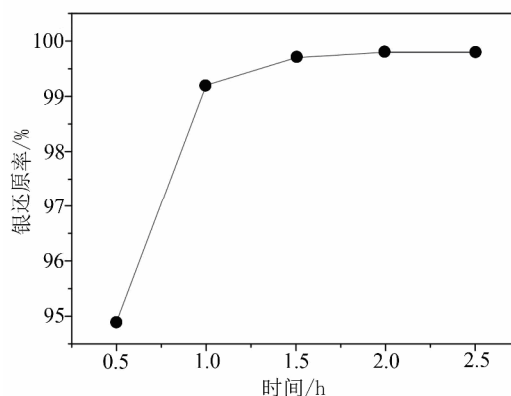


图 10 时间对银还原率影响

Fig.10 Effect of reducing time on the reduction ratio of Ag

3 结论

1) 亚硫酸钠浸出氯化渣中银时，在 pH=8.5，液固质量比 20:1，亚硫酸钠溶液浓度 250 g/L，35℃浸出 3 h 时银的浸出率在 99%以上。

2) 采用甲醛还原浸液中银，40%甲醛溶液与银体积质量比(mL/g) 5:2，50℃反应 1.5 h，银的还原率在 99%以上。

3) 亚硫酸钠浸出-甲醛还原法回收银，还原银粉纯度高，银综合回收率可达 98%以上，初步测算可明显降低生产成本。这一工艺可以避免粗银熔炼的粉尘污染，改善工作环境。

参考文献:

[1] 宋裕华, 王维国. 从氯化银中提取银的方法[J]. 黄金, 2013, 34(6): 57-59.

SONG Y H, WANG W G. Silver recovery from silver

- chloride[J]. Gold, 2013, 34(6): 57-59.
- [2] 贺小塘. 氯化银还原精炼技术[J]. 黄金, 1998, 19(2): 36-38.
HE X T. Technique of reducing refining of silver chloride[J]. Gold, 1998, 19(2): 36-38.
- [3] 李卫锋, 蒋丽华, 杨安国, 等. 铅阳极泥湿法工艺改进研究[J]. 湿法冶金, 1996, 15(4): 22-25.
LI W F, JIANG L H, YANG A G, et al. Study on improvement of lead anode slime wet process[J]. Hydrometallurgy of China, 1996, 15(4): 22-25.
- [4] 张杜超, 杜新玲, 杨天足, 等. 氯化银在含氯离子的亚硫酸钠溶液中的浸出研究[J]. 贵金属, 2007, 28 (3): 10-14.
ZHANG D C, DU X L, YANG T Z, et al. Study on leaching of silver chloride in sodium sulfite solution containing chloride ions[J]. Precious metals, 2007, 28(3): 10-14.
- [5] 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: 149-179.
YU J M. Separation and refining technology of precious metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 149-179.
- [6] 刘华英. 银精矿预氧化亚硫酸钠浸出湿法提银工艺研究[J]. 四川有色金属, 2004, (4): 36-38.
LIU H Y. Technological research on extracting silver from silver concentrate by pre-oxidation- Na_2SO_3 leaching method[J]. Sichuan nonferrous metals, 2004, (4): 36-38.
- [7] 耿桂秀, 李勤, 周晓勇, 等. 亚硫酸钠分银与氨浸分银工业实验[J]. 化学工程师, 2013(1): 63-66.
GENG G X, LI Q, ZHOU X Y, et al. Industrial experiments of silver extraction by sodium sulfite and ammonia leaching[J]. Chemical engineer, 2013(1): 63-66.
- [8] 李义兵. 分银渣综合利用回收工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
LI Y B. Study on technologic process of comprehensive recovery of silver separation residue[D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [9] 张小林, 李伟, 宁瑞. 用 Na_2SO_3 与 NH_3 分银实验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(1): 63-67.
ZHANG X L, LI W, NING R. Silver separation by using Na_2SO_3 and NH_3 [J]. Nonferrous metals science and engineering, 2014, 5(1): 63-67.
- [10] 李义兵, 陈白珍, 龚竹青, 等. 用亚硫酸钠从分银渣中浸出银[J]. 湿法冶金, 2003, 22(1): 34-38.
LI Y B, CHEN B Z, GONG Z Q, et al. Leaching of Ag from residue containing silver with sodium sulfite[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(1): 34-38.
- [11] 李运刚. 湿法处理铜阳极泥工艺研究(III)-银的分离[J]. 湿法冶金, 2001, 20(1): 18-21.
LI Y G. Study on hydrometallurgical process for copper anode mud(III) - Extraction of silver[J]. Hydrometallurgy of China, 2001, 20(1): 18-21.
- [12] 程德平, 夏式均. 甲醛还原 $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ 以沉析银的研究[J]. 杭州大学学报, 1989, 16(1): 59-65.
CHENG D P, XIA S J. Studies on the reduction of $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ by formaldehyde solution[J]. Journal of Hangzhou University, 1989, 16(1): 59-65.
- [13] 李卫锋, 孙中森, 宾万达, 等. 用亚硫酸钠从高铅氯化渣中提银[J]. 矿冶工程, 1993, 13(2): 47-49.
LI W F, SUN Z S, BIN W D, et al. The extraction of silver from lead-rich chlorination residue using sodium sulphite[J]. Mining and metallurgical engineering, 1993, 13(2): 47-49.