铜冶炼降低分银渣中金、银含量的生产实践

黄向祥[1,2]　王亚东[1,2]　李　伟[1,2]　袁双喜[1,2]　廖朝辉[1,2]
(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北黄石 435002;
2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北黄石 435002)

[摘　要]　某铜冶炼厂采用半湿法工艺处理铜阳极泥,产出的分银渣中金、银含量较高,返回铜冶炼系统处理后造成金、银的损失。针对此问题,分析铜阳极泥处理工艺中原料、浆化、硫酸化焙烧、酸浸分铜、氯化分金、氨浸分银等工序影响最后分银渣金、银含量的因素,最后提出优化工艺优化建议。通过优化工艺参数,强化渣洗涤作业,分银渣中金、银含量分别由 200 g/t、15 000 g/t 降至 38 g/t,银含量为 4 756 g/t,金、银回收率均为 99%,经济效益显著提高。

[关键词]　铜阳极泥; 蒸硒渣; 分银精矿; 金含量; 银含量
[中图分类号] TF811　　[文献标志码] B　　[文章编号] 2097 - 2423(2023)05 - 0028 - 05
DOI:10.19610/j.cnki.cn10 - 1873/tf.2023.05.005

0　前言

目前,铜阳极泥处理主要有火法冶炼、全湿法冶炼、半湿法冶炼、选冶联合法、卡尔多炉法[1-9]。某有色冶炼厂(以下简称“冶炼厂”)稀贵系统铜阳极泥处理采用半湿法工艺提取贵金属,其工艺流程为:硫酸化焙烧-低酸分铜-氯化分金-氨水分银。分银渣为氨水分银后得到的尾渣,含有铅、砷、铋、锑、锡等贱金属元素,此外还含有少量稀贵金属,其中银含量达到 15 000 g/t 以上,金含量达到 100 g/t 以上,而行业内分银渣中银含量通常为 3 000 ~ 4 000 g/t,金含量低于 55 g/t,因此,该厂的分银渣具有很高的经济价值[10]。目前,冶炼厂对分银渣处理方式为返回铜冶炼系统处理,但会造成部分金、银损失。针对此情况,冶炼厂通过试验及优化工艺操作参数,降低分银渣中金、银含量,减少金、银的损失,提高金、银回收率。

1　铜阳极泥提取金银工艺

1.1　原料成分

冶炼厂铜阳极泥主要来自于铜电解系统,其主要成分见表 1。

表 1　铜阳极泥主要成分　　%

元素	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te	Pb	Bi	As	Sb	Sn	Ni
含量	21.08	0.36	8.94	0.000 4	0.006	4.28	1.24	5.94	0.98	1.5	0.63	0.04	0.18

1.2　铜阳极泥提取金银工艺流程

铜阳极泥提取金银工艺流程如图 1 所示。铜阳极泥经过硫酸化焙烧脱硒得到蒸硒渣,蒸硒渣再进行酸浸分铜、氯化分金、氨水分银。分金液使用亚硫酸钠还原得到粗金粉,再经过化学还原法精制得到精制金粉,并熔铸得到 4N 金锭;分银液经水合肼还原得到粗银粉,粗银粉经银转炉造渣并浇铸成粗银阳极板,经电解、铸锭得到 4N 银锭。

1.3　铜阳极泥提取金银工艺操作参数

硫酸化焙烧:浆化酸泥比 0.8 ~ 1,浆化时间 3 ~ 4 h,焙烧温度 350 ~ 650 ℃,出渣时间 2 ~ 3 h/次。

酸浸分铜条件:液固比(体积质量)为 2∶1,$\rho(NaCl) = 25 \sim 35$ g/L,$\rho(H_2SO_4) = 30 \sim 80$ g/L,反应温度为 80 ~ 90 ℃,反应时间 4 h。

氯化分金条件:液固比(体积质量)为(2.5 ~ 3)∶1,$\rho(NaClO_3) = 25 \sim 35$ g/L,$\rho(H_2SO_4)$ 约为 50 g/L,$\rho(NaCl)$ 约为 50 g/L,反应温度 80 ~ 90 ℃,反应时间 4 h。

[收稿日期] 2023 - 04 - 27
[作者简介] 黄向祥(1988—),男,广西贵港人,本科,工程师,主要从事稀贵金属生产与研发工作。
[引用格式] 黄向祥,王亚东,李伟,等. 铜冶炼降低分银渣中金、银含量的生产实践[J]. 绿色矿冶,2023,39(5):28 - 32.

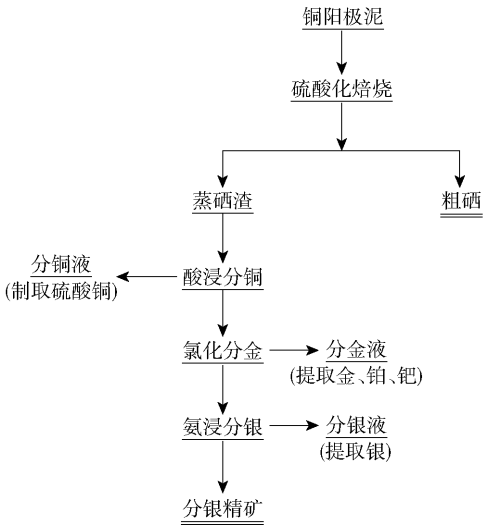

图 1　铜阳极泥湿法提取金银工艺流程图

氨浸分银条件:液固比(体积质量)为(2 ~3):1,氨水浓度 8% ~10%,反应温度 20 ~40 ℃,反应时间 4 h。

2　分金、分银效果影响因素分析

2.1　阳极泥原料

近年来,铜冶炼系统处理原料杂质含量高,产出的铜阳极泥成分复杂,含有较多的 Pb、Cu、Te、Se、Ag,甚至出现部分高铜、高碲、高银、高硒的阳极泥。

2022 年下半年,阳新弘盛铜业有限公司(以下简称“阳新弘盛”)顺利投产,产出的铜阳极泥呈现砷、铅、铋含量较高的特点(表 2)。冶炼厂承接处理这种阳极泥(以下称为“双闪阳极泥”)。阳新弘盛采用双闪工艺,目前国内采用双闪工艺的铜冶炼厂仅有四家[11],其他三家双闪阳极泥的处理工艺均为“预处理脱除杂质 + 卡尔多炉处理 + 金银精炼”,而冶炼厂对双闪阳极泥采用回转窑硫酸化焙烧处理工艺,无可借鉴的经验,处理难度增加。

表 2　双闪阳极泥主要成分　%

元素	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te	Pb	Bi	As	Sb	Sn	Ni
含量	21.08	0.23	8.5	0.000 8	0.007	3.6	0.89	35	6.26	6.5	1.25	0.08	0.24

此外,阳极泥含有一定量的水分,阳极泥中 Cu^+ 发生歧化反应放热时,会导致阳极泥中水分在堆存过程中大量蒸发,产生结块并,并将金、银包裹。

2.2　阳极泥浆化

铜阳极泥中存在大颗粒物或块状物,存放时间过长会产生结块,浆化的目的是加入浓硫酸充分混合,使铜阳极泥颗粒变小。但浆化后仍有部分硬质块状物未能完全细化,其中包裹有金、银,导致焙烧不完全。阳极泥浆化过程中液固比偏小,渣流动性差,浆化效果不理想,影响阳极泥焙烧工序 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 的转化。

2.3　硫酸化焙烧

铜阳极泥中的金、银主要呈金属状态存在,但一部分金、银与碲和硒结合形成合金,形成 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se。硫酸化焙烧将 Au_2Te 转化为单质金,将 Ag_2Te、Ag_2Se 转化为可溶于水的 Ag_2SO_4,分铜工序加入氯化钠使 Ag_2SO_4 转化为 AgCl。若金、银与碲和硒结合形成的合金焙烧不彻底,不利于在后续工序中将金转化为 $AuCl_4^-$,以及将银转化为 $Ag(NH_3)_2^+$。铜阳极泥焙烧提取金、银过程中,主要发生的化学反应见式(1) ~(3)。

$$Au_2Te + H_2SO_4 + O_2 = 2Au + TeO_3 + H_2O + SO_2\uparrow \quad (1)$$

$$Ag_2Te + 3H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + TeSO_3 + 3H_2O + SO_2\uparrow \quad (2)$$

$$Ag_2Se + 4H_2SO_4 = SeO_2\uparrow + 3SO_2\uparrow + 4H_2O\uparrow + Ag_2SO_4 \quad (3)$$

2.4　酸浸分铜

硫酸化焙烧得到的蒸硒渣中,绝大部分的金、铂、钯以单质形式存在,银以硫酸银形式存在,铜以硫酸铜形式存在。在低酸条件下浸铜,并加入氯化钠沉银,发生的主要反应见式(4) ~(5)。

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O \quad (4)$$

$$Ag_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2AgCl\downarrow \quad (5)$$

酸浸分铜工序与氯化分金工序、氨浸分银工序均为一对一的生产模式,蒸硒渣单批次投料量直接影响着酸浸分铜、氯化分金工序与氨浸分银工序渣量的产出。蒸硒渣投入量与分铜渣、分金渣、分银渣的产出量存在一定的比例系数关系。蒸硒渣转化为分铜渣的比例系数约为 0.8,转化为分金渣的比例系数约为 0.65,转化为分银渣的比例系数约为 0.5。反应釜单批次投料量过多,液固比小,对浸出产生不利影响,同时会导致压滤机进料量增加,滤饼偏厚,滤板挤压过紧,造成洗渣困难。在现有的设备及工艺条件下,若蒸硒渣单批次投入量超过 6 t,分金渣及分银渣的量过大,会导致分金洗渣及分银洗渣效果差。

2.5　氯化分金

由于处理双闪阳极泥成分复杂、金和银被包裹,

部分 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 未完全转化而进入分铜渣中。在硫酸体系下加入氯化钠、氯酸钠,产生氯气和氧气,具有很强的氧化性[12],可将金、铂、钯氧化进入溶液中,使银以氯化银的形式进入渣中。同时,也可将 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 氧化,主要反应见式(6)~(10)。

$$4NaClO_3 + 4H_2SO_4 = 4NaHSO_4 + 2Cl_2\uparrow + 5O_2\uparrow + 2H_2O \quad (6)$$

$$NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O \quad (7)$$

$$2Au + 3Cl_2 + 2NaCl + H_2SO_4 = 2HAuCl_4 + Na_2SO_4 \quad (8)$$

$$3Ag_2Te + 4NaClO_3 + 6HCl = 6AgCl\downarrow + 4NaCl + 3H_2TeO_4 \quad (9)$$

$$3Ag_2Se + 4NaClO_3 + 6HCl = 6AgCl\downarrow + 4NaCl + 3H_2SeO_4 \quad (10)$$

如果氯化效果不佳,则会导致 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 转化不彻底进入渣中,最终导致分银渣中金、银含量升高。

氯化分金结束后,使用隔膜压滤机对分金渣进行洗涤、压榨,得到的分金渣含水量为 15% ~20%。在现有设备和洗涤工艺条件下,渣饼厚度是影响分金洗渣效果的关键因素。分金渣量越大,渣饼越厚,洗渣效果越差。若洗涤不彻底,部分金以氯金酸离子形式进入分金渣中,并在氨水分银工序中与 OH^- 反应生成 $Au(OH)_3$ 沉淀,最终进入分银渣,导致分银渣中金含量偏高。

2.6 氨浸分银

氯化分金得到的分金渣中的银主要以氯化银形式存在,为了使银与其他杂质分离,使用氨水浸出分金渣,发生的主要反应见式(11)。

$$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \quad (11)$$

在一定氨水浓度条件下,AgCl 转化为 $Ag(NH_3)_2^+$;当氨水浓度过高时,$Ag(NH_3)_2^+$ 将转变为 Ag_2O 沉淀[13]。因此,分银氨水浓度的控制很关键,通常氨浸分银在室温下进行,氨水浓度为 8% ~10%。

氨浸分银反应结束后,采用隔膜压滤机进行洗涤、压榨,得到含水率为 15% ~20% 的分银渣。若洗涤不彻底,部分银以银氨络合离子形式进入分银渣,后期分解生成氧化银,导致分银渣中银含量偏高。

3 生产实践优化工艺参数

3.1 优化焙烧工序

3.1.1 强化阳极泥浆化效果

1)提高阳极泥浆化的液固比,强化浆化效果。将液固比由 0.85∶1 调整至 0.97∶1,按照每吨阳极泥加入 10% 的浓硫酸进行浆化,可有效改善阳极泥在浆化过程中的流动性,使大颗粒渣含量下降 20% ~30%。

2)改进浆化放料方式,并增加滤网拦截块状物料。将浆化釜放料口设置在距离反应釜底部 1.5 m 左右的位置,作为上清浓浆放料口,底部放料口作为浓浆放料口,且增加滤网过滤大颗粒渣。使用球磨机将滤网拦截下来的大颗粒渣球磨至 200 目粒径以下,再返回浆化反应釜。

3.1.2 优化酸泥比参数

焙烧原料主要为铜阳极泥,铜阳极泥来源不同,其成分差异较大,但实际生产中酸泥比均采用 0.5 ~1。因此有必要对不同物料的酸泥比进行调整。依据物料平衡,其调整参数见表 3。

表 3 不同原料采用的酸泥比

物料	B 系列	C 系列	D 系列	E 系列	H 系列	浆化渣	氯化渣	高含金银物料
酸泥比	0.4	0.75	0.72	0.6	0.62	0.3	0.5	0.6

此外,通过生产试验,摸索出双闪阳极泥的最佳酸泥配比 0.55 ~0.60。

3.1.3 优化焙烧温度

冶炼厂铜阳极泥硫酸化焙烧,采用四段温度焙烧:一段燃烧温度 450 ~470 ℃、二段燃烧温度 550 ~570 ℃、三段燃烧温度 600 ~620 ℃、四段燃烧温度 630 ~650 ℃。其中一段焙烧温度是影响阳极泥 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 转化的关键。因冶炼厂阳极泥中 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 含量高,因而将一段温度调高至 530 ~550 ℃,使回转窑内物料干燥得更快,延长焙烧区域,使 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 转化更彻底,同时将窑头干燥,延长窑头石墨盘根寿命,保证回转窑内的负压,为回转窑内的 Au_2Te、Ag_2Te、Ag_2Se 转换提供有利条件。

3.1.4 调整阳极泥配比

双闪阳极泥具有高铅、高砷、高铋的特点,需与冶炼厂阳极泥进行配比,以降低杂质对后序工序质量的影响。2023 年初,冶炼厂稀贵系统开始对双闪阳极泥处理进行生产试验,最初冶炼厂阳极泥与双闪阳极泥配比为 1。双闪阳极泥酸泥比为 0.55,冶

炼厂阳极泥按照表 1 成分进行配酸,进行阳极泥与双闪阳极泥不同配比试验,蒸硒渣硒含量与分银精矿金、银含量结果分别如图 2、图 3 所示。

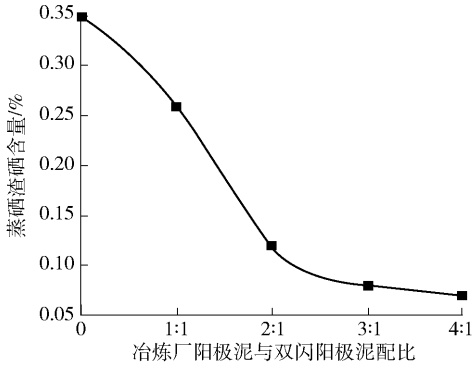

图 2　不同阳极泥配比对蒸硒渣硒含量的影响

从图 2 可以看出,当冶炼厂铜阳极泥与双闪阳极泥配比为 2∶1时,蒸硒渣中的硒含量低于 0.2%;当冶炼厂铜阳极泥与双闪阳极泥配比提高至 3∶1,蒸硒渣中的硒含量低于 0.1%;继续再增加冶炼厂铜阳极泥与双闪阳极泥配比,蒸硒渣硒含量变化不大。因此冶炼厂阳极泥与双闪阳极泥配比为 3∶1 时,Ag_2Se 转化效果最佳。

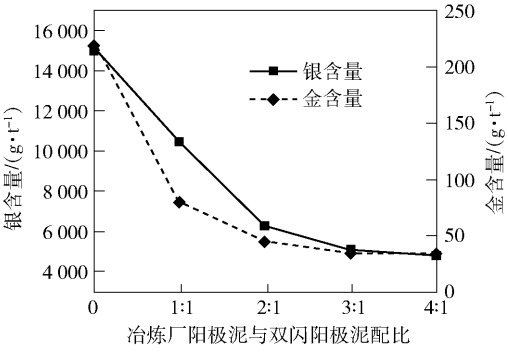

图 3　不同阳极泥配比对分银渣中金、银含量的影响

从图 3 可以看出,当冶炼厂阳极泥与双闪阳极泥配比提高至 2∶1时,分银精矿中的金含量降低至 55 g/t 以下,银含量降低至 7 000 g/t 以下;当冶炼厂阳极泥与双闪阳极泥配比提高至 3∶1后,分银精矿中的金、银含量降低趋势减缓。

综合图 2 和图 3 可知,冶炼厂阳极泥与双闪阳极泥配比为 3∶1最佳。

3.1.5　优化回转窑内部传热

优化回转窑内部传热效果。在不改变回转窑内部结构及反应氛围的前提下,将螺旋直径尺寸加大,使回转窑内部物料翻动得到优化,传热及传质效果得到明显改善。同时,使焙烧好的物料及时从窑头向窑尾移动,彻底解决了窑内壁结窑问题,避免产生过烧现象。

3.2　优化酸浸分铜工序

在酸浸分铜工序,降低蒸硒渣单批次投料量。进行蒸硒渣单批次投料量生产试验,其分银渣中金、银含量如图 4 所示。

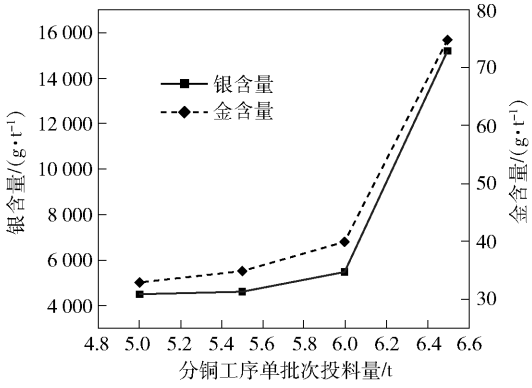

图 4　不同投料量对分银渣中金、银含量的影响

由图 4 可知,降低分铜单釜投料量,可使单釜产出分铜渣量、分金及分银工序洗渣量降低,改善洗渣效果,从而达到降低分银渣金、银含量的目的。试验结果表明,将蒸硒渣单次投料量从 6.5 t 降至 6 t,效果最优。

此外,分铜结束后,在低酸条件下浆化分金渣,并增加滤网,过滤较大颗粒的分金渣,然后进行球磨细化。

3.3　优化氯化分金工序

优化氯酸钠加入过程,强化氯化效果。按照少量多次添加原则,将氯酸钠由“一次性加入”改为“先加入 75 kg 调节反应溶液氧化性氛围,然后每间隔 0.5 h 加入 50 kg,直至氧化剂加入结束”。在大部分金银化合物氧化结束后,再加入 25 kg 氯酸钠,对反应进行微调,使更多的 Au_2Te、Ag_2Te 、Ag_2Se 被氧化。

3.4　强化分金、分银洗涤效果及压榨效果

对压滤机进行改型,分金、分银工序均采用进口压滤机进行四段洗渣、压榨,其洗渣方式为双向洗涤。出液口管径由 DN80 改为 DN65,增加一台加压泵,在清洗滤饼时增大水压,使水能够透过滤饼内部,达到强化洗涤的目的,且增加 1 m^2 洗水量,严格控制洗渣出水颜色呈清亮色。

4　优化效果

通过生产过程工艺及设备等改进优化,分银渣中金、银含量明显降低。2022 年 1—12 月份分银渣

金、银含量见表4,全年分银渣平均金含量为38 g/t,平均银含量为4 756 g/t。

由表4可知,优化前,分银渣中金含量为200 g/t,银含量为15 000 g/t;优化后,分银渣中金含量为38 g/t,银含量为4 756 g/t。全年产出1 200 t分银渣,返回铜火法冶炼系统处理,金、银的回收率为99%,则可多回收黄金1.944 kg、白银122.9 kg。按金350元/g、银4元/g计,则产生的利润约为117.2万元。

表4 2022年1—12月份分银渣金、银含量 g/t

月份	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	全年均值
金含量	43	37	45	40	42	32	28	34	41	46	39	31	38
银含量	5 435	4 316	5 130	3 028	3 356	6 532	6 210	6 895	5 794	2 815	3 245	4 320	4 756

5 结束语

生产实践表明,通过优化硫酸化焙烧、酸浸分铜、氯化分金、氨浸分银等工艺操作参数,改良设备,强化浸出渣洗涤,可以有效降低分银渣中金、银含量,减少金、银的损失,提高金、银回收率,增加经济效益。

[参考文献]

[1] 宾万达,卢宜源.贵金属冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2011.

[2] 宋庆双,符岩.金银提取冶金[M].北京:冶金工业出版社,2012.

[3] 杜新玲,刑相栋.贵金属冶金技术[M].长沙:中南大学出版社,2011.

[4] 孔祥峰,邓聚海.铜阳极泥处理研究现状[J].世界有色金属,2019(19):169,171.

[5] 王靖坤,周严,高凯,等.铜阳极泥处理技术研究进展[J].广州化工,2018,46(7):18-22,41.

[6] 梁君飞,柳松,谢西京.铜阳极泥处理工艺的研究进展[J].黄金,2008,29(12):32-38.

[7] 王宇宁,邱建森,葛素志,等.铜阳极泥卡尔多炉前端处理工艺优化研究[J].有色冶金设计与研究,2022,43(5):5-8.

[8] 李春侠,王爱荣,陈继平.铜阳极泥处理半湿法工艺与卡尔多炉工艺的比较[J].企业技术开发,2015,34(19):28-30.

[9] 叶钟林,李玉东,许波.铜阳极泥综合回收的技术经济分析[J].云南冶金,2020,49(4):73-77,87.

[10] 房孟钊.NaOH-$NaNO_3$熔融盐法分离分银渣试验[J].有色冶金节能,2022,38(5):40-45.

[11] 涂建华,罗铜."双闪"铜冶炼工艺技术的发展[J].有色金属(冶炼部分),2022(3):1-9.

[12] 王爱荣.优化工艺参数降低分银渣中银含量的生产实践[J].湿法冶金,2006,25(3):144-147.

[13] 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,2013,27(1):63-66.

Production Practice of Reducing Gold and Silver Content in Silver Slag in Copper Smelting

HUANG Xiangxiang, WANG Yadong, LI Wei, YUAN Shuangxi, LIAO Chaohui

Abstract: The semi-wet process was used to treat copper anode slime in a copper smelter. The content of gold and silver in the silver separation slag produced was high, and the gold and silver was lost after returning to the copper smelting system for treatment. In view of this problem, the factors affecting the content of gold and silver in the final silver slag were analyzed in the process of raw materials, slurrying, sulfating roasting, acid leaching of copper, chlorination of gold and ammonia leaching of silver in the copper anode slime treatment process. Finally, the optimization process optimization suggestions were put forward. By optimizing the process parameters and strengthening the slag washing operation, the content of silver in the silver slag was reduced from 15 000 g/t to 4 756 g/t, and the gold content was reduced from 200 g/t to 38 g/t. The recovery rate of gold and silver was 99%, and the economic benefit was significantly improved.

Key words: copper anode slime; selenium slag; points silver concentrate; gold content; silver content