

冶炼工艺

银电解液净化渣中银和铜的分离回收

赵祝鹏, 张善辉, 崔家友, 张 腾, 贺东晓

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

[摘 要] 银电解液净化过程中产生的净化渣中铜含量较高, 采用火法工艺处理, 存在除铜周期长、金银直收率低的问题, 而且产生的含金银烟灰需要二次处理, 增加了处理成本。本文探索使用硫酸法处理银电解液净化过程中产生的净化渣。结果表明, 采用硫酸法湿法工艺处理净化渣, 控制硫酸浓度 6%、反应温度 75 ℃、反应时间 2 h、液固比 5:1、食盐加入量为 27.5 kg/t 的条件, 净化渣中铜的浸出率可达到 99% 以上, 反应后液中银含量降到 0.5 mg/L。生产实践中, 浸出渣中银含量可稳定在 70% 以上, 铜含量为 0.4% 以下, 实现了银铜的分离。相较于传统处理工艺, 本工艺具有操作简单, 且具有良好的经济与环保效益。

[关键词] 银电解液; 净化渣; 铜; 硫酸; 银; 湿法工艺

[中图分类号] X758; TF832; TF811 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)01-0041-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.005

在银粉的实际生产过程中, 随着银电解运行时间的不断延长, 电解液中的杂质含量逐渐升高, 当电解液中铜杂质含量达到一定值后, 将影响电解银粉质量, 需及时将电解液进行报废并更换电解液以保证电解银粉质量^[1-4]。目前对于电解液的报废与净化工艺主要为沉银置换法和净化法。沉银置换法主要原理是在要报废的电解液中加入食盐进行沉银得到氯化银, 然后将氯化银在酸性条件下加入铁粉还原为粗银粉, 最后将得到的粗银粉转入分银炉进行熔炼产银阳极板; 净化法的原理为在碱性条件下, 将部分贱金属形成沉淀, 从而实现电解液中杂质去除的目的, 净化法可以实现电解液的循环使用, 避免重新制备电解液导致环保压力增大。当前很多厂家主要采用加入片碱试剂对电解液中的杂质进行沉淀从而达到实现电解液净化的目的, 通过净化后可以得到富含银铜的净化渣。

针对净化渣的处理方法, 目前主要有 2 种主流方法。一种采用焙烧法除硝再湿法浸出^[5]或返火法系统进行回收金银^[6-7]。本方法为火法处理工艺, 减少了废水的产生, 但由于净化渣中铜含量较高, 导致在火法除铜产银阳极板过程中消耗大量的辅料, 同时除铜周期延长, 在氧化除铜的过程中, 净化渣中部分金银会随着烟气进入烟尘, 导致净化渣中金银的分散、金银直收率的下降, 且产生的含金银烟灰需要二次处理, 增加了处理成本和能耗。另一种方法为使用硝酸对净化渣进行湿法处理, 由于净化渣含有硝酸根, 可以实现净化渣中银和铜的分离, 但是在净化渣浸出过程中会出现溶金问题, 金与铜进入溶液, 通过加入沉淀试剂形成金铜渣, 再返铜系统处理, 影响金的直收率。同时由于采用硝酸处理, 在反应的过程中会产生氮氧化物, 增加后续氮氧化物吸收塔的压力, 导致环保负荷增大。

针对以上生产过程中存在的问题, 本文探索采用改进的湿法处理工艺, 即先对净化渣进行水洗, 除去净化渣中存在的硝酸根离子, 然后采用硫酸体系(硫酸和食盐)对净化渣进行脱铜处理, 实现铜的开路, 而金银则富集在渣中, 从而实现净化渣中有价元素金银铜的分离回收。

[收稿日期] 2022-07-16 **[修订日期]** 2022-08-28

[录用日期] 2022-09-02 **[出版日期]** 2023-02-28

[作者简介] 赵祝鹏, 男, 硕士, 工程师, 研究方向为稀贵金属综合回收。

[基金项目] 国家重点研发计划项目“铜冶炼危废源头减量及全过程控制技术与示范”(2018YFC1900300)。

[引用格式] 赵祝鹏, 张善辉, 崔家友, 等. 银电解液净化渣中银和铜的分离回收[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 41-45.

1 试验介绍

1.1 试验原料、试剂及设备

1) 试验原料。试验所用的净化渣取自恒邦冶炼厂,净化渣中金、银、铜及其他杂质元素含量分析见表1。

表1 净化渣中各元素含量

Table 1 The element content in purification residue

元素	Au *	Ag	Se	Cu	Pb	Te	As	Sb
含量	17.3	19.17	0.01	29.74	0.43	0.01	0.03	0.05

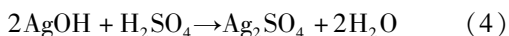
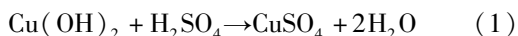
注:带*单位为g/t。

2) 试验试剂。硫酸(工业级,98%,山东恒邦冶炼股份有限公司)、食盐($\text{NaCl} \geq 95\%$)。

3) 试验设备。烧杯(3L)、机械搅拌器、水浴锅、水环式真空泵。

1.2 反应原理

银电解液净化得到的净化渣中银和铜以氢氧化物和氧化物的形式存在,通过使用稀硫酸浸出工艺可以实现净化渣中的铜和银分离。在浸出过程中,少量的银会以硫酸银的形式浸出,针对银的浸出采用食盐沉淀的方法实现银的沉淀回收,从而达到银与铜分离的目的,具体反应原理见式(1)~(5)。



1.3 试验方法

称取净化渣样品20 kg进行洗涤,低温烘干;每次称取400 g净化渣样品于烧杯中,加入一定体积的自来水、工业硫酸和工业食盐,恒温水浴锅控制反应温度,启动搅拌,控制不同浸出条件硫酸浓度、反应温度、反应时间、液固比 L/S (体积质量比,下同)、食盐加入量等;浸出结束后采用真空过滤,浸出渣经洗涤、烘干,用原子吸收光谱法测定浸出渣中铜、银含量,计算浸出率,测定浸出液的银含量。

1.4 现有工艺与试验工艺

净化渣火法处理工艺流程和硝酸处理流程分别如图1、图2所示。本试验净化渣硫酸处理工艺流程如图3所示。

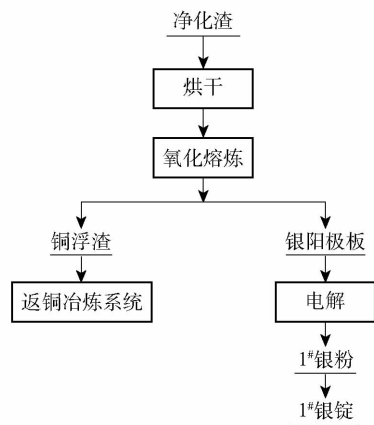


图1 净化渣火法处理工艺流程

Fig. 1 Pyrometallurgical process flow of purification residue

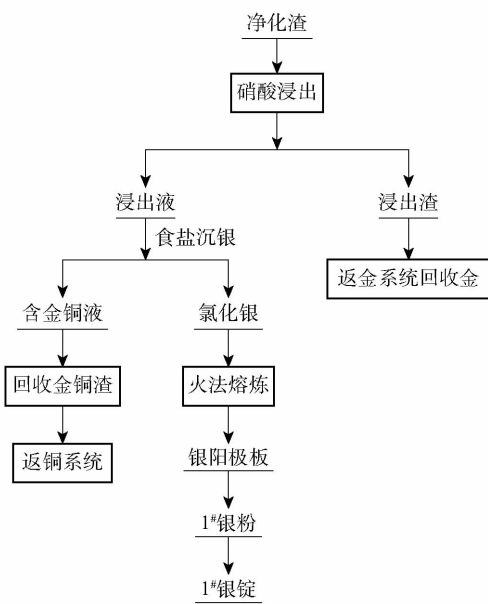


图2 净化渣硝酸处理工艺流程

Fig. 2 Nitric acid treatment process of purification residue

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度对净化渣中铜浸出率的影响

固定试验条件:称取洗涤烘干净净化渣400 g,食盐的加入量11 g,反应液固比5:1,浸出反应温度75℃,反应时间2 h。考察硫酸浓度对净化渣中铜浸出率的影响,试验结果如图4所示。

由图4可以看出,当硫酸浓度低于5%时,净化渣中的铜浸出不完全,这是由于净化渣呈碱性,在硫

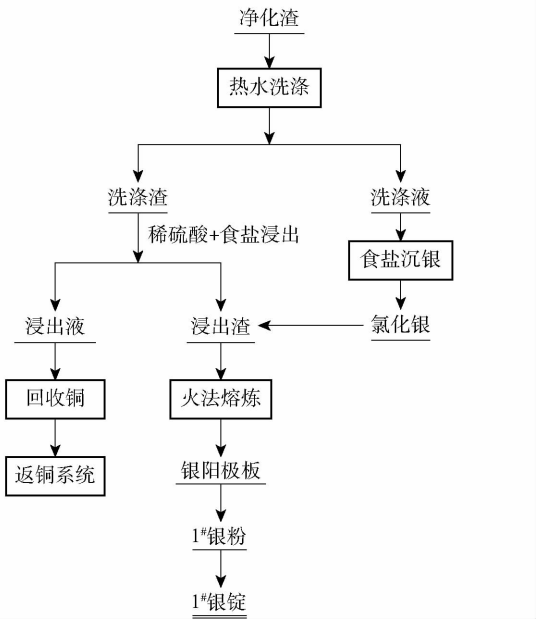


图3 净化渣硫酸处理工艺流程

Fig.3 Sulfuric acid treatment process of purification residue

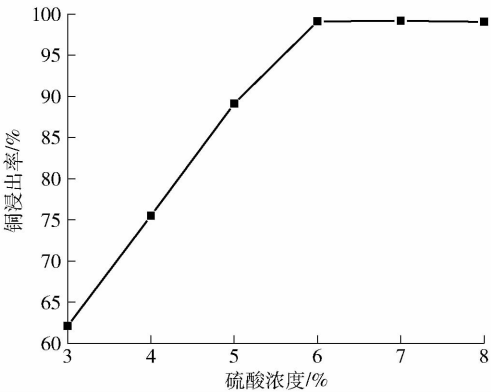


图4 硫酸浓度对净化渣中铜浸出率的影响

Fig.4 Effect of sulfuric acid concentration on copper leaching rate in purification residue

酸浸出的过程中会消耗一定量的硫酸。但随着硫酸浓度的增加,净化渣中铜的浸出率逐渐升高,当硫酸浓度超过 6% 后,净化渣中铜的浸出率趋于稳定,继续增加硫酸浓度,对于净化渣中铜的浸出影响较小,因此最优的硫酸浸出浓度以 6% 为宜。

2.2 反应温度对净化渣中铜浸出率的影响

固定试验条件:称取洗涤烘干净化渣 400 g,食盐加入量 11 g,控制硫酸浓度 6%,液固比 5:1,反应时间 2 h。考察温度对净化渣中铜浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。

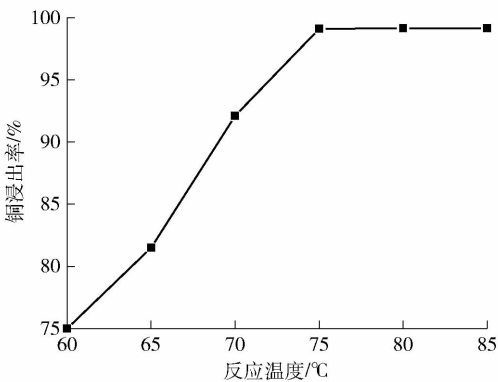


图5 反应温度对净化渣中铜浸出率的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on copper leaching rate in purification residue

从图 5 可以看出,不同的反应温度对净化渣中铜的浸出影响较大,提高反应温度可以提高浸出反应活性,缩短反应时间。随着温度的提高,净化渣中铜的浸出率也逐渐升高,当反应温度超过 75 ℃ 后,铜的浸出率稳定在 99% 左右,为降低反应过程中的能耗,同时又保证净化渣较高的铜浸出率,反应温度以 75 ℃ 为宜。

2.3 反应时间对净化渣中铜浸出率的影响

固定试验条件:称取洗涤烘干净化渣 400 g,食盐加入量 11 g,硫酸浓度 6%,液固比 5:1,反应温度 75 ℃。考察反应时间对净化渣中铜浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,当反应时间低于 2 h 时,由于反应时间短,净化渣中铜的浸出率不高;当反应时间超过 2 h 后,净化渣中铜的浸出率趋于稳定。综合考虑生产效率,反应时间以 2 h 为宜。

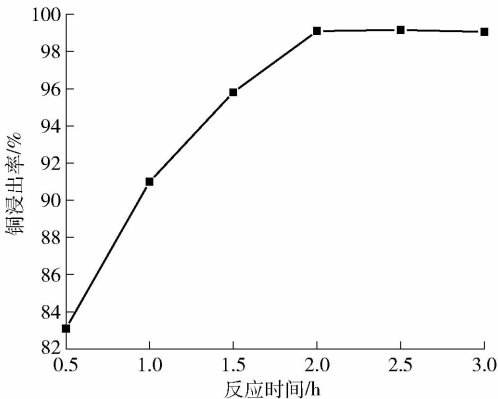


图6 反应时间对净化渣中铜浸出率的影响

Fig.6 Effect of reaction time on copper leaching rate in purification residue

2.4 液固比对净化渣中铜浸出率的影响

固定试验条件:称取洗涤烘干净化渣 400 g,控制食盐加入量 11 g,硫酸浓度 6%,反应温度 75 ℃,反应时间 2 h。考察液固比对净化渣中铜浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。

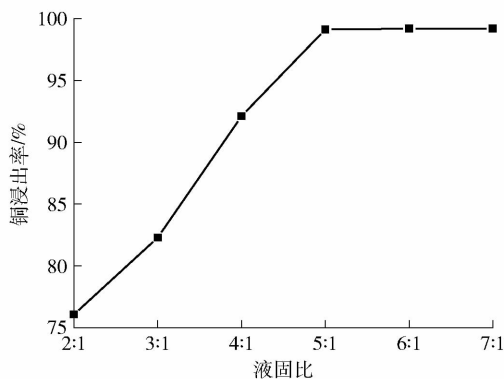


图 7 液固比对净化渣中铜浸出率的影响

Fig.7 Effect of liquid-solid ratio on copper leaching rate in purification residue

从图 7 可以看出,在不同液固比下,净化渣中铜浸出率随着液固比的增加而增加,在低液固比下,铜的浸出率不高,但当液固比达到 5:1 以后,铜的浸出率达到 99% 以上,继续增加液固比,净化渣中铜浸出率趋于稳定。分析原因主要为液固比较小时,影响反应过程中离子反应的扩散,从而影响反应效果,但是较高的液固比则会导致后续废水量增加,增加废水处理成本。综合考虑,液固比以 5:1 为宜。

2.5 食盐加入量对净化渣浸出液中银含量的影响

固定试验条件:称取洗涤烘干净化渣 400 g,控制硫酸浓度 6%,反应温度 75 ℃,反应液固比 5:1,反应时间 2 h。考察食盐加入量对净化渣浸出液中银含量的影响,试验结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出,净化渣硫酸浸出后液中银的含量随着食盐加入量增加出现先降低后上升的情况。在食盐加入量为 11 g 时,反应后液中银含量达到最低 0.5 mg/L,继续增加食盐,反应后液中银含量上升。分析主要原因可能是过量的氯离子与氯化银结合生成银的络合离子^[8-9],增加了氯化银的溶解度,从而导致浸出液中银含量升高,因此,在最佳的反应条件下,食盐加入量以 11 g 为宜。

3 生产实践应用

为验证硫酸法处理银电解液处理过程中产生的

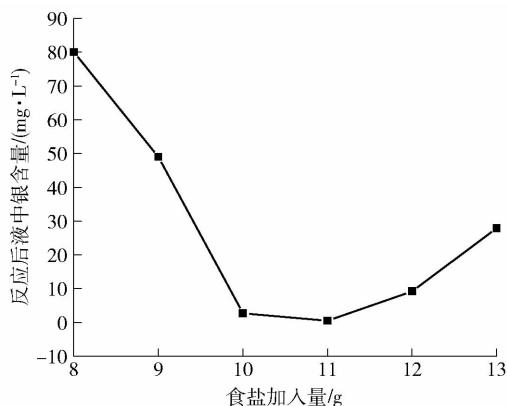


图 8 食盐加入量对净化渣反应后液中银含量的影响

Fig.8 Effect of salt addition amount on silver content of reaction mixture from purification residue

净化渣效果,分别称取净化渣 1.2 t, 1.5 t, 1.8 t, 2.0 t, 以上均以干重计,投入到钛反应釜中,采用本工艺参数进行流程试验,控制硫酸浓度为 6%,液固比为 5:1,通过蒸汽加热控制反应温度在 75 ℃,每吨净化渣加入食盐的量为 27.5 kg,反应时间控制在 2 h。反应结束后,放槽压滤,滤渣称重测水分,并取样化验浸出渣中银和铜的含量,浸出后液中银含量,试验数据如表 2 所示。

表 2 不同净化渣量试验效果

Table 2 Test results of different amount of purified slag

净化渣重量/t	净化渣中 Ag、Cu 含量/%		浸出渣中 Ag、Cu 含量/%		浸出液中银含量/ (mg·L ⁻¹)
	Ag	Cu	Ag	Cu	
1.2	20.12	26.81	71.31	0.32	0.5
1.5	18.91	28.90	70.20	0.30	0.7
1.8	17.65	29.56	71.02	0.33	0.6
2.0	16.70	30.23	71.12	0.35	0.7

表 2 数据表明,将净化渣处理工艺应用在生产过程中,采用优化后的工艺参数指标,可以实现净化渣中银铜的分离,浸出后,浸出渣中的银得到有效富集,银含量达到 70% 以上,浸出渣中铜含量降至 0.4% 以下,净化渣浸出液中银离子含量在 1 mg/L 以下,达到了预期目的。

4 结论

1) 使用硫酸法处理银电解液净化过程中产生

的净化渣,在较佳试验条件硫酸浓度 6%、液固比 5:1、食盐加入量 27.5 kg/t、反应温度 75 ℃、反应时间 2 h 下,净化渣中铜浸出率可达到 99% 以上,浸出后液中银含量可降至 0.5 mg/L。

2) 生产实践表明硫酸法处理净化渣工艺适用性强,并且运行稳定。净化渣通过硫酸浸出,实现了铜和银的有效分离,浸出渣中银含量稳定在 70% 以上,而浸出渣中铜的含量低于 0.4%,净化渣浸出液中银离子含量在 1 mg/L 以下。

3) 采用硫酸法处理净化渣,可有效实现净化渣中铜的开路,并可将金银富集到浸出渣中。相较于火法处理工艺及硝酸湿法处理净化渣工艺,本工艺操作简单,具有良好的经济与环保效益。

[参考文献]

- [1] 周廷熙,王少龙,邓远久.粗银电解中银粉脱水-洗涤水处理-电解废液净化新工艺研究[J].中国有色冶金,2014,43(3):64-66.
ZHOU Tingxi, WANG Shaolong, DENG Yuanjiu. Study on new process of silver powder dehydration-washing water treatment-waste electrolysis solution purification in process of crude silver electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(3):64-66.
- [2] 张选冬,王欢,赵雨,等.银电解废液净化工艺分析[J].黄金,2018,39(3):74-76.
ZHANG Xuandong, WANG Huan, ZHAO Yu, et al. Analysis of purification technology for silver electrolyte waste solution[J]. Gold, 2018, 39(3):74-76.
- [3] 衷水平,王俊娥,张焕然,等.银电解液水解净化新工艺及应用实践[J].中国有色冶金,2018,47(5):45-48.
ZHONG Shuiping, WANG June, ZHANG Huanran, et al. A new process of hydrolysis and purification of silver electrolyte and its

application practice[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(5):45-48.

- [4] 李玉东,杨家旺,叶钟林,等.银电解液净化新工艺试验研究[J].中国有色冶金,2019,48(2):77-79,89.
LI Yudong, YANG Jiawang, YE Zhonglin, et al. Experimental study on new purification process of silver electrolyte[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019, 48(2):77-79,89.
- [5] 蒋朝金,黄前军,谢兆凤,等.一种银电解母液净化渣中有价金属的回收方法:CN108070712A[P].2018-05-25.
JIANG Chaojin, HUANG Qianjun, XIE Zhaofeng, et al. Recovery method for valuable metals in silver electrolysis mother liquor purification slag: CN108070712A[P]. 2018-05-25.
- [6] 杨德香,周先辉,杨继生,等.银电解液中有价金属综合回收生产实践[J].黄金,2016(11):62-65.
YANG Dexiang, ZHOU Xianhui, YANG Jisheng, et al. Practice of comprehensive recovery of valuable metals from silver electrolyte[J]. Gold, 2016(11):62-65.
- [7] 王少龙,丁旭,余秋雁.银电解废液综合利用新工艺[J].世界有色金属,2013(11):34-35.
WANG Shaolong, DING Xu, YU Qiuyan. New process of comprehensive recovery and utilization of silver electrolysis waste liquid[J]. World Nonferrous Metals, 2013(11):34-35.
- [8] DINARDO O, 赵百祥.氯化银在氯化铁浸出介质中的溶解度[J].湿法冶金,1986(3):12-23.
DINARDO O, ZHAO Baixiang. Solubility of silver chloride in ferric chloride leaching medium[J]. Hydrometallurgy of China, 1986(3):12-23.
- [9] 马昀,冯晖.用含银氯化铅渣制备硫酸铅试验研究[J].湿法冶金,2019,38(4):311-314.
MA Yun, FENG Hui. Preparation of PbSO₄ Using PbCl₂ slag containing AgCl[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4):311-314.

Study on separation of copper and silver from purification residue of silver electrolyte

ZHAO Zhupeng, ZHANG Shanhui, CUI Jiayou, ZHANG Teng, HE Dongxiao

(Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, China)

Abstract: The purification slag produced in the purification process of silver electrolyte has a high copper content. There are the features of long copper removal period, low gold and silver direct yield in the traditional pyrotechnic process and the generated soot containing gold and silver needs secondary treatment, which increases the treatment cost for the treatment of purification slag. In this paper, sulfuric acid method was used to treat the purification residue produced in the purification process of silver electrolyte. The results showed that the leaching rate of copper could reach more than 99% and the silver content in the solution could be reduced to 0.5 mg/L by sulfuric acid wet process with sulfuric acid concentration of 6%, reaction temperature of 75 ℃, reaction time of 2 h, liquid-solid ratio of 5:1, and salt dosage of 11 g. The separation of silver and copper was realized and the silver content in the leaching residue could be stabilized at more than 70% and the copper content was less than 0.4% by the production process application. Compared with the traditional treatment process, this process has the advantages of simple operation and good economic and environmental benefits.

Key words: silver electrolyte; purification residue; copper; sulfuric acid; silver; wet process