

绿色节能型黄金电解精炼技术研究与应用

倪迎瑞^{1,2}, 李海涛^{1,2}, 熊鹏程^{1,2}, 张圣杰^{1,2}, 闵丁丁^{1,2}, 宁创路^{1,2}, 王轶博^{1,2}

(1. 陕西黄金集团西安秦金有限责任公司; 2. 西安汇创贵金属新材料研究院有限公司)

摘要:针对传统黄金电解精炼过程存在的高污染、高损耗、高能耗和高成本问题,引入绿色、环保的离子交换膜电解技术、粉末冶金技术、湿法无氨工艺和 Ag-Ti 双金属复合材料,实现了黄金电解精炼从铸板、造液、电解到废电解液净化、金阳极泥处理整个过程的提质降耗。该技术的应用使得总金回收率从 99.85 % 提高到 99.95 %, 银回收率从 66 % 提高到 99 %, 能耗降低了约 30 %, 从源头上杜绝了氮氧化物的产生及氨水的使用,为企业带来了显著的经济效益和环境效益。

关键词:离子交换膜电解技术;湿法无氨工艺;复合材料;电解精炼;提质降耗

中图分类号:TF831

文章编号:1001-1277(2024)05-0054-03

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20240512

引言

近年来,中国积极推进“五位一体”发展战略,黄金行业生态文明建设势在必行。《黄金行业污染防治技术政策》明确提出了“防治黄金行业环境污染,改善环境质量,保护生态环境和人体健康,促进黄金行业健康持续发展和污染防治技术进步”发展要求,以及污染物“源头减量、过程控制、末端治理、资源化利用”的总体原则。电解法作为黄金电解精炼行业主流技术被广泛使用,其产能占黄金电解精炼总产能的 80 % 以上。中国黄金电解精炼产业主要集中在大、中城市或其周边地区,需考虑存储、运输、交割和安全管理等问题,环保压力更为突出。故从源头减少或杜绝污染物排放已成为黄金电解精炼技术研究的核心问题。在此背景下,研究绿色、环保的黄金电解精炼技术成为行业面临的重要共性挑战,对于推动黄金行业向高质量、可持续方向发展具有重要意义。

1 技术概述

该研究针对传统黄金电解精炼技术存在的黄金损失大、白银回收率低、生产成本低、工序周期长及污染严重等复杂问题^[1],将离子交换膜电解技术^[2-3]、高性能复合材料^[4]、粉末冶金技术^[5]和湿法无氨工艺^[6]应用于陕西黄金集团西安秦金有限责任公司生产实践中,结果显示,金、银回收效果良好,环保效益显著。通过创新技术的应用,成功解决了传统黄金电解精炼过程中高污染、高损耗、高能耗和高成本等问题,为黄金行业的可持续发展提供了重要技术支撑。具体工艺流程见图 1。

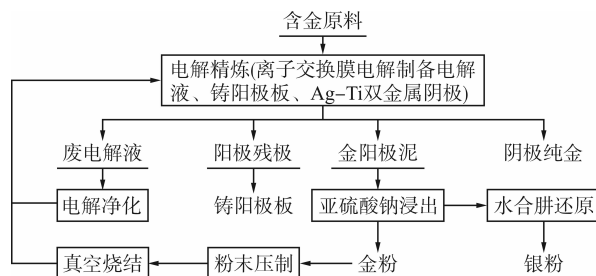


图 1 黄金电解精炼绿色节能技术工艺流程

Fig.1 Gold electrolytic refining green energy-saving technology process

2 离子交换膜电解技术

传统黄金电解精炼过程通常使用王水溶金进行电解制备,不仅消耗大量硝酸试剂,还会产生大量氮氧化物污染环境;废电解液处理过程需经过沉银、过滤、化学还原等步骤,易造成资源浪费^[7-10]。为解决传统黄金电解精炼过程存在的问题,采用离子交换膜电解技术进行黄金电解液制备和废电解液提纯。离子交换膜对离子具有选择透过性,其阳离子膜中活性基团在电离后带电荷,在固定基团附近与电解质溶液中带相反电荷的离子形成双电层。这种特性使带正电荷的离子易透过阳离子交换膜被吸入膜孔隙中,排斥带负电荷的离子。为了突破传统方法限制,本研究将离子交换膜电解技术应用于黄金电解精炼过程中,用于黄金电解液的制备及废电解液的提纯。这一创新方法为黄金电解精炼行业带来了新的可能性。

2.1 黄金电解液的制备

采用改性阳离子交换膜为隔膜,并以 4 mol/L 盐

酸溶液为电解液,通过电化学反应,使阳极区纯金电极氧化(即单质金氧化为 $[AuCl_4]^-$),无法穿过隔膜进入阴极区。而 H^+ 可以穿过隔膜到达阴极区,被还原为氢气。在阳极区, $[AuCl_4]^-$ 不断溶解并积累,形成金质量浓度为 $300 \sim 500\text{ g/L}$ 的溶液。经过 $1:1$ 稀释后,该溶液可作为黄金电解液使用。与传统的王水溶金方法相比,该技术利用了电化学反应,提高了溶金效率;同时,反应试剂中不含硝酸,节约了试剂成本,并且不会产生氮氧化物污染环境。此外,该技术节约盐酸用量 50% 左右,为企业带来显著的环境效益和经济效益。利用离子交换膜电解技术制备黄金电解液示意图见图 2。

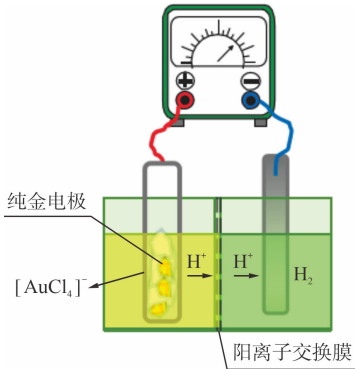


图 2 黄金电解液制备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of gold electrolyte preparation

2.2 废电解液的净化

采用改性阳离子交换膜将废电解液与新鲜电解液有效分隔,形成 2 个独立的电解室。将废电解液置于阳极区,以 DSA 不溶性电极(钛系涂层钛电极)为阳极材料。该电极耐腐蚀性能好,溶解度低,同时能够防止产生氯气,使槽电压降低。阴极区采用 2 mol/L 盐酸溶液为电解液。废电解液中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 等杂质元素以阳离子形式存在。在电场作用下,这些杂质元素与 H^+ 一同进入阴极区被还原,从而达到了净化废电解液的目的。相较于传统废电解液处理方法,提纯后的电解液可循环使用,有效避免了传统净化工艺中沉银、过滤、化学还原、王水溶金等复杂步骤,使电解液净化时间由 32 h 缩短至 16 h 内,也避免了污染性化学试剂的使用,工艺简单,显著节约了人力成本。利用离子交换膜电解技术净化废电解液示意图见图 3。

3 高性能复合材料的应用

传统黄金电解精炼过程阴极材料通常选用纯金、纯钛等,这些材料能耗较高且部分导电性较差。为解决这一问题,本研究将 Ag-Ti 双金属复合材料作为阴极材料,将导电性能优良的纯银与耐腐蚀性能较好的纯钛结合,通过热压扩散法使其在一定温度和压力下发生元素扩散。制备成钛包银双金属复合材料,并

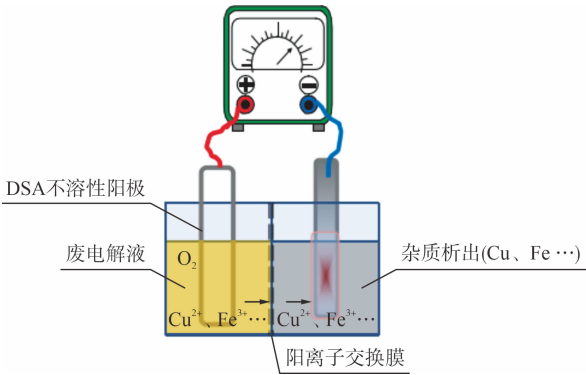


图 3 废电解液净化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of waste electrolyte purification

将其应用于黄金电解精炼中。Ag-Ti 双金属复合材料不仅充分发挥了银良好的导电性能,有效解决了电极材料消耗量大和易发热问题,同时利用了钛优良的耐腐蚀性能,使阴极材料能够长时间稳定地处于电解液中。该 Ag-Ti 双金属复合材料不仅在黄金电解精炼过程中能够节约 30% 左右电耗,还保持了钛抗腐蚀能力强的优点。Ag-Ti 双金属复合材料结构示意图见图 4。

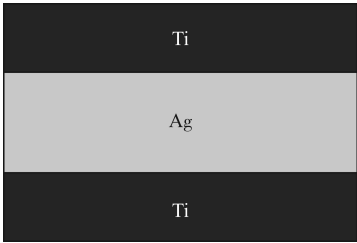


图 4 Ag-Ti 双金属复合材料结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Ag-Ti double-metal composite material structure

4 湿法无氨工艺

通常采用火法工艺回收金阳极泥中富含的氯化银和金,但该工艺无法实现金、银的彻底分离,导致金、银纯度较低,无法用来制备金-银复合电极。湿法工艺主要包括氨浸-水合肼还原、亚硫酸钠浸出一甲醛还原沉淀等,这些工艺虽能有效分离金、银,但氨水和甲醛的使用易造成环境污染。此外,氨浸-水合肼还原工艺中使用的银氨溶液不稳定,存在安全隐患;而亚硫酸钠浸出一甲醛还原沉淀工艺中存在甲醛还原速率慢、生成的银粉颗粒粒径微细等问题。

为解决上述问题,研究一种基于亚硫酸钠浸出一水合肼还原的湿法无氨工艺来回收金阳极泥中金、银。该工艺通过亚硫酸钠浸出、水合肼还原等步骤,在无氨条件下能够较为彻底地分离金、银。具体操作:将一定质量浓度的亚硫酸钠溶液与金阳极泥充分混合,室温下浸出后过滤,得到的滤液加入适量水合肼搅拌还原,再用氢氧化钠溶液调节 pH 至碱性,沉淀完全后进行过滤,得到固体银粉。该工艺未使用极

易造成环境污染的氨水和甲醛,得到的金、银纯度较高,即银纯度高达 99 %、金纯度高达 98 %,这些金、银铸成阳极板后可完全满足黄金电解精炼要求,降低了该过程中金积压量,有效改善了工作环境。

5 金阳极泥制备阳极板

金阳极泥分离金、银后,通常直接将金粉熔铸成阳极板进行再次电解精炼,该过程易导致金损失且污染环境。为了解决这一问题,本研究基于金阳极泥特性,将粉末冶金技术应用到黄金电解精炼过程中。将处理后的金阳极泥进行压制烧结,直接作为阳极板进行再次电解精炼。该技术的应用解决了传统金阳极泥处理过程中易产生大量烟尘,对操作人员及环境危害较大的问题。相比传统工艺,该工艺使金回收率提高 1.6 百分点。此外,该技术显著降低了企业运营成本,具有显著的经济效益和环境效益。金阳极泥制备阳极板流程见图 5。

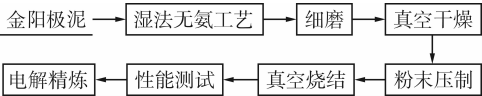


图 5 金阳极泥制备阳极板流程

Fig. 5 Flow chart of anode plate preparation with gold anode slime

6 生产应用效果

该技术在陕西黄金集团西安秦金有限责任公司的应用效果良好,为公司带来了显著的经济效益和环境效益。

6.1 经济效益

该技术的应用使得该公司黄金电解精炼生产线的综合成本(包括直接生产成本、损耗成本和人员成本)从原来的 0.49 元/g 降低至 0.16 元/g,近 3 年生产成本累计减少了 630 万元;银回收率从原来的 66 % 提高到 99 %,银回收量累计增加了 460 kg,总金回收率由 99.85 % 提高到 99.95 %。

6.2 环境效益

该技术的应用显著改善了环境,黄金电解精炼过

程多环节采取以“源头减量”为核心的创新措施,取得了显著成效。例如,黄金电解液制备、废电解液净化及金阳极泥制备阳极板等过程从源头上消除了氮氧化物的产生,且使盐酸溶液中挥发性酸气排放量降低了约 95 %。入口废气中二氧化氮和盐酸浓度分别为 0.043 mg/m³ 和 0.115 mg/m³,远低于国家大气污染物排放限量,接近空气质量标准限量,真正实现了绿色清洁生产。

7 结 论

1) 通过离子交换膜电解技术解决了黄金电解液制备和废电解液净化过程氮氧化物排放问题;通过引入 Ag - Ti 双金属复合材料作为阴极材料,降低了能耗,并提高了抗腐蚀性能;采用湿法无氨工艺有效分离金阳极泥中金、银;利用粉末冶金技术将金阳极泥直接制备成阳极板,避免了传统熔铸过程中造成的金损失。

2) 上述技术的成功应用,使总金回收率由 99.85 % 提高到 99.95 %,银回收率由 66 % 提高到 99 %,能耗降低约 30 %,生产成本下降约 60 %,有效解决了传统黄金电解精炼过程存在的高污染、高损耗、高能耗和高成本的问题,形成了具有完全自主知识产权的绿色节能黄金电解精炼技术,提升了中国黄金精炼在国际市场的竞争力。

[参 考 文 献]

[1] 孙戟. 金银冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.
[2] 薛振宇,李中玺,倪迎瑞,等. 一种金电解液制备装置及制备方法:201910426517. X[P]. 2019-08-09.
[3] 李中玺,薛振宇,倪迎瑞,等. 一种金电解废液的处理装置及处理方法:201910422003. 7[P]. 2019-08-02.
[4] 邹军涛,李祥,薛振宇,等. 真空热压扩散制备 Ag - Ti 双金属材料及其性能的研究[J]. 热加工工艺,2019,48(22):86-88,93.
[5] 倪迎瑞,薛振宇,李中玺,等. 粉末冶金技术在金电解精炼工艺中的应用研究[J]. 黄金,2021,42(10):69-71.
[6] 倪迎瑞,宁创路,李佳诚,等. 从金电解阳极泥中回收银实验研究[J]. 湿法冶金,2021,40(6):461-464.
[7] 李尚远,冯桂坤,王兵强,等. 黄金电解精炼新工艺研发与应用[J]. 现代矿业,2020,36(6):257-258.
[8] 杜主义. 某黄金冶炼厂黄金精炼工艺的优化改进[J]. 有色冶金节能,2020,36(1):9-12.
[9] 温建波,隆岗,陈敏. 黄金高效精炼电解新工艺的研究与应用[J]. 现代矿业,2016,32(8):94-96.
[10] 高小红,倪迎瑞,李海涛,等. 高银合质金电解精炼工艺优化[J]. 黄金,2014,35(9):68-69.

Research and application of green and energy-saving technology in gold electrolytic refining

Ni Yingrui^{1,2}, Li Haitao^{1,2}, Xiong Pengcheng^{1,2}, Zhang Shengjie^{1,2}, Min Dingding^{1,2}, Ning Chuanglu^{1,2}, Wang Yibo^{1,2}
(1. Xi'an Qinjin Co., Ltd. of Shaanxi Gold Group; 2. Xi'an Huichuang Precious Metal New Materials Research Institute Co., Ltd.)

Abstract: In response to the issues of high pollution, high losses, high energy consumption, and high costs in traditional gold electrolytic refining processes, green and environmentally friendly technologies such as ion exchange membrane electrolysis, powder metallurgy, wet ammonia-free processes, and the use of Ag - Ti bimetallic composite materials were introduced. This enabled the improvement of quality and reduction of consumption throughout the entire process of gold electrolytic refining, from ingot casting, solution preparation, electrolysis, to the purification of spent electrolytes and gold anode slime treatment. The successful application of this technology increased the gold recovery rate from 99.85 % to 99.95 % and the silver recovery rate from 66 % to 99 %, while reducing energy consumption by about 30 %. It effectively eliminated the generation of nitrogen oxides and the use of ammonia water from the source, bringing significant economic and environmental ecological benefits to enterprises.

Keywords: ion exchange membrane electrolysis technology; wet ammonia-free process; composite materials; electrolytic refining; quality improvement and consumption reduction