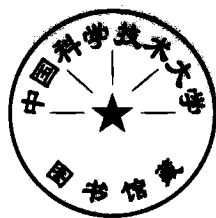


577
62

从铜阳极泥中提炼金银

黄贵才 編著



冶金工业出版社

出版者的話

銅鉛電解中都要產生陽極泥。陽極泥內含有大量有價金屬，它是提煉貴金屬及稀有金屬的寶貴原料。隨着我國有色金屬工業的發展，銅鉛陽極泥的處理已成為一個比較迫切的並帶有普遍意義的問題。

本書比較全面地介紹了從銅陽極泥中提煉金銀的經驗。書中按照生產過程說明了一些基本理論，但更著重於實踐，對國內有關部門有一定參考價值，由於寫得比較淺近實際，特別適於作培訓這方面技工用的教材。

目 录

前 言

第一章 緒 論	1
一、金的性質、用途及合金	1
二、銀的性質、用途及合金	3
三、有色重金屬冶煉副产法生产金和銀	5
第二章 阳極泥的反射爐熔煉	14
一、熔煉的目的和过程的理論基础	14
二、爐料的調剂	15
三、熔煉过程中的化学作用	16
四、反射爐熔煉的實踐	17
五、熔煉的产品及其处理	21
六、反射爐的构造、維護和修理	25
第三章 貴鉛的再精煉	29
一、再精煉的目的和过程的理論基础	29
二、精煉时各种雜質的行为	31
三、精煉过程中的化学作用	32
四、分銀爐精煉的實踐	34
五、精煉的产品及其处理	38
六、分銀爐的构造和尺寸	40
第四章 金銀的分离与精煉的各种方法	42
第五章 銀的电解精煉	46
一、銀电解精煉的理論基础	46

第一章 緒 論

一、金的性質、用途及合金

物理性質 純金為正黃色。在含有雜質時，金的顏色會發生改變，銀使其顏色變淡，銅使其顏色變深。在粉碎成細末時，金會呈青紫色、紅色、紫色、深褐色或黑色。金的原子量為 197.2，熔點 1063°C ，沸點 2530°C 。

金在任何溫度下，都比其它金屬的展性大，可以錘成厚度小於 $\frac{1}{1000}$ 毫米的金箔，一小粒金，可以拉成長 150 毫米以上的絲。雜質會使金的性質變脆，即使含有少量的鉛、銻、鎳、砷和錫也會變脆，如果含有 0.05% Bi 則幾乎可以用手搓碎，碲也有同樣的作用。

金比銀軟，比錫硬，摩氏硬度為 3—2.5。

純金的抗拉強度約為 10 公斤/毫米²，伸長率為 30.8%。

金的比重約為 19.29—19.37，金鑄成錠後，可能要包含一些空氣，所以比重要小些，經過壓延後，比重要大些。

在一般的工業用爐中（溫度在 $1000—1300^{\circ}\text{C}$ 之間），金的揮發性極微。熔金時，如果熔融金屬表面上的氣氛不改變，則無論是氧化性氣氛，或是還原性氣氛，金都不會揮發，即使通風很強烈，揮發逸出的金仍然非常小。某些金合金在熔化時，從含氧的氣氛中吸收氧氣，當氣氛改變為還原性氣氛時，所吸收的氧從合金中放出，發生類似沸騰的現象。在還原性氣氛下熔化時，這些合金會從氣氛中吸收氫及一氧化碳，當氣氛改變為氧化性氣氛時，氫和一氧化碳也會從合金

中放出，發生类似沸騰的現象。隨着氣體從合金中噴出，有許多大大小小的金屬小珠噴起，形如落雨，較小的金屬小珠，特別是直徑在 0.001 毫米以下的，隨同氣流逸出，很難回收。這是在坩堝中熔化這些合金不用熔渣復蓋時，引起合金損失的原因。造幣廠熔化金銅合金時損失約為 0.02—0.025%，在平常的熔化爐中，熔化 34 公斤左右的金銀或金銅合金時，合金損失很少超過 0.01%。含有揮發性雜質時，損失即增大。鉛使金的揮發損失略為增大，銅及鋅的影響則較大，在 1245°C 下熔化含銻或汞 5% 的金合金時，則金的損失將達 0.2%，當溫度在 1100°C 時，確不致引起金的揮發損失。

金具有一定的吸氣性。金在熔化時，可吸收 37—46 倍於其體積的氫，可吸收 33—48 倍於其體積的氧。

以銀的導電率為 100 時，金的導電率為 76.7。

化學性質 金是金屬中最安定的元素，在自然情況下不與任何元素化合。工業上金的主要溶劑是王水、氯及鹼金屬氰化物的溶液（如氰化鉀或氰化鈉）。硫酸、鹽酸或硝酸對金的作用都很小。鹼對金無顯著的侵蝕作用。同時含有硝酸及硫酸的溶液可把金溶解，鹼金屬硫化物也會侵蝕金，而生成可溶性的硫化金。

金的合金和用途 金主要用于作錢幣、飾物、低價金屬的包金及科學用具等，有時金還用作制特種化學藥品時的容器及導管，鍍金金屬也是常用的。

由於純金太軟而且價昂，所以常常是在制成合金後再應用，金可以與許多金屬成為合金，但較重要的只有金銀、金汞及金銅合金。

金與銀不論其比例如何，都能成為合金。金銀合金的展

性及延性都很好，当金銀合金含銀高于 70% 时，銀可以全部被硫酸或硝酸溶解。低于此数时，則只能溶解一部分。

王水能溶解金銀合金，但因有氯化銀生成，将合金表面复住，而使作用停止。

金与汞在任何比例下都能成为合金。其合金状态成为固体或液体，須視其金汞成分而定。在用混汞法处理金矿石时，是先获得汞膏（金汞合金），汞膏是固体和液体的混合物，可以用过滤的方法将其分为固相和液相，此固体产物再用蒸馏法排除汞以提取金。

金与銅也可以任何比例制成合金。此合金較純金或純銅硬，展性及延性較差，但彈性較好。金銅合金含金 87~98% 者作貨幣鑄造之用。金銅合金內加入銀，可供裝飾品制造之用。

金銅合金与金銀合金相同，当銅多时，易受硫酸或硝酸之侵蝕，而使銅溶解。

二、銀的性質、用途及合金

物理性質 銀是最白的金屬。原子量为 107.88，熔点 960.5°C 。沸点 1955°C 。鑄銀的比重 10.5，在軋幣机中受压后为 10.57。

銀的展性和延性很大，仅次于金，可以錘成厚度約为 $1/40$ 毫米的銀箔，一小粒銀可以拉成長 120 毫米的絲。但当含有少量的 As、Sb、Bi 时，銀即变脆。

銀的硬度为摩氏硬度 2.7，比金硬，比銅軟。抗拉强度，在 0°C 时約为 27 公斤/毫米²。

銀在坩堝中受热至比其熔点高很多的温度时，稍有揮發，一当有 Pb、Zn、As 及 Sb 存在时，会使銀的揮發量大大增加。

銀在空气中熔化时，約吸收 21 倍于其体积的氧。这些氧在銀凝固时放出，使銀的表面呈泡状，使銀成小珠溅出。若銀中含有少量的銅、鉛、鉍或鋅，就可以防止这种現象；在熔純銀时，在其表面盖以木炭粉、食盐或其它沒有氧化作用的物質，也可以防止。氧可能是以 Ag_2O 存在于熔融銀中， Ag_2O 在高温时是稳定的化合物，但在紅热温度下，会立即分解。

在金屬中銀的导电性最强。

化学性質 銀在空气中于常温下不能氧化，温度稍高时，有較微的氧化現象。銀溶解于正在沸騰的濃硫酸，但不溶于稀硫酸。容易溶解于硝酸而生成硝酸銀。盐酸仅可使銀的表面發生变化，生成氯化銀薄膜。其它酸类对銀无侵蝕作用。銀成粉末状时，也溶解于氰化物溶液。把粉末状的銀与食盐共热，則生成氯化銀。銀極易与硫化合生成黑色的硫化銀 (Ag_2S)。銀有时在空气中会变黑，这是因为銀与空气中少量的硫化氢 (H_2S) 作用而生成了硫化銀的緣故。

銀的合金和用途 在起初，銀的最大用途是制造錢幣，也常用于制造一些家庭用具，或做为电镀材料，用于汽車灯头和便宜的銀具。銀的另一重要用途是在照像方面。电影事业的迅速发展增加了对銀的需求量。銀的其它用途是制造裝飾品、牙汞剂、銀焊藥、化学及照像仪器的保护物、电接触物、其它容器、紀念物和軸承合金等。

銀与金、鉛、銅、鋅共熔时，極容易成合金。与汞接触时，生成銀汞合金。普通含銀合金之成分列在表 1 中。

普通含銀合金的成份

表 1

名 称	組 成				
	Ag	Cu	Sn	Zn	Cd
銀焊藥 熔点778°C 熔点820°C	72	28	—	—	最多0.5
	10	52	—	38	—
牙 汞 剂	65~70	3~6	25~29	最多2	—
錢 幣	90	10	—	—	—
軸 承 合 金	2.5	—	—	—	97.5

三、有色重金屬冶煉副產法生產金和銀

金和銀可以由金（或銀）礦石、含金（或銀）礦石和有色重金屬冶煉的中間產物中來提取。後者稱做有色重金屬冶煉副產法。事實上，近一、二世紀以來，很大一部分貴金屬都是從有色重金屬冶煉的副產物中得來。同時，很多有色重金屬礦床的開發，在經濟上也是因為它含有相當多的貴金屬才成為可能。歷史上，很早就把鉛礦當成銀礦，因為古代絕大部分的銀，是從鉛礦中產出的。近代電解精煉銅的普遍採用，固然一方面是因為它能夠用比較簡便的方法，將各種粗銅提煉成為很純的銅。而另一方面，也是由於它同時可以提出銅中幾乎所有的貴金屬，它們的價值，不僅僅可以彌補昂貴的電解費用，而且可以獲得很高的利潤。

有色重金屬冶煉副產法，通常又包括：1）從煉銅（或鎳）廠的電解陽極泥中來提取。2）從煉鉛廠火法精煉車間所產出之鋅渣（壳）或電解精煉車間所產出的陽極泥中來提取。3）從煉鋅廠火冶車間的蒸餾殘渣或濕法車間的浸出及

淨化殘渣中來提取。4) 从錫、鉍、銻、汞礦的精選中或冶煉副產物中來提取。

我們在本書中所要討論的，是从銅電解陽極泥中提煉金銀的過程。現在首先討論下面兩個問題。

1. 陽極泥的組成和性質

陽極泥由陽極中不溶于電解液的成分所組成。陽極泥的數量和成分，取決于陽極銅的純度及其中含金量和含銀量。陽極泥通常含有銅、銀、金、硫、硒、碲、鉛、砷、銻、鎳、鐵、錫、鉍、鋅、鈷和二氧化矽等，此外，陽極泥通常還含有40~45%的水分。在表2、表3和表4中所列，是我國、蘇聯和美國某些工廠的陽極泥的化學成分。

陽極泥中，各種成分的存在狀態一般如下：金呈單體存在，其一部分和碲結合，有時也會與銀形成合金。銀則與硒、碲結合。當硒、碲與銀之比過剩時，則硒、碲與銅結合。蘇聯烏拉爾銅電解廠的陽極泥含Se13.5%，Te1.4%，其中呈 Cu_2Se 占2.1%，呈 Cu_2Te 占0.5%，其它部分的Se成 Ag_2Se 。另一種陽極泥含Se4.8%，Te0.45%，其中呈 Cu_2Se 0.1%，其它部分成 Ag_2Se 。

銅呈 Cu_2Se 、 Cu_2Te 、 Cu_2S 及金屬銅（陽極碎屑、陰極銅粒及變價反應所產生的銅粉），同時，還含有硫酸銅，銅的砷化物和銻化物。鉛呈 PbSO_4 ，鎳呈NiO存在。砷、銻、鉍呈鹼式鹽或砷及銻的化合物狀態存在。有人對各元素在陽極泥中的組成狀態進行過研究，表5是他們的研究結果。

經過洗滌、過濾的陽極泥，呈灰黑色。粒度通常小于100~200目。在常溫下，陽極泥不受顯著的氧化。當在空氣中加熱時，許多重金屬生成相應的氧化物、亞硒酸鹽及亞碲

中国工厂的阳極泥化学成分, %

表 2

金	銀	銅	鉛	鋅	砷	鉍	鐵	鈷	錳	錫	銻	鈣	碲	SiO ₂
0.8	18.84	9.54	12.0	0.765	3.06	11.5	—	0.091	2.77	1.6	—	微	0.5	11.5
0.0784	8.207	6.84	16.53	0.928	4.5	9.06	0.22	0.76	0.96	1.59	—	0.41	—	—
0.1011	9.431	6.96	13.53	0.319	2.6	8.73	0.87	0.024	1.28	—	—	0.044	—	—
0.1071	7.543	10.95	13.43	0.305	4.39	6.35	0.26	0.080	1.12	4.57	—	0.005	—	—

苏联工厂的阳極泥化学成分

表 3

厂名	組成 %	銅	鉛	鋅	錳	鉍	砷	錳	碲	銻	SiO ₂	CaO	銀
阿拉維爾特	26.20	—	—	—	—	—	—	2.86	—	0.24	9.10	—	—
贊格祖爾	19.92	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29	4.30	—	—
基洛夫格勒	22.33	11.10	1.53	3.61	0.61	13.53	1.10	0.42	8.40	—	—	—	—
卡拉巴什	26.97	8.41	—	—	—	14.18	0.98	0.50	4.00	—	—	—	—
基洛夫格勒及卡拉巴什	19.3	7.2	0.1	0.2	0.1	4.8	0.3	0.3	8.3	0.5	0.9	—	—

美国工厂阳極泥的化学成分

表 4

厂名	组成 %	铜	銀	金	鉛	鉍	錫	砷	硒	碲	SiO ₂	鐵
拉里坦		12.26	53.68	0.28	3.53	0.45	6.76	5.42	—	—	—	—
巴尔蒂摩拉		23.36	15.7	0.65	3.15	—	2.24	3.14	9.12	0.82	—	—
卡尔提列特		18.22	22.28	0.54	11.15	无	2.5	1.2	4~2	2~3	3.0	1.5
格列特—福尔斯		1.5	13.3	0.075	4.6	—	—	5.0	2.0	15.6	—	—
拉乌维尔—希尔		25.0	15.4	0.44	9.75	—	4.00	1.25	8.0	1.0	17.0	—
蒙列里—依斯特		45.0	8.0	2.5	1.91	0.7	0.2	0.12	24.6	3.77	2.18	0.04
埃里—巴佐		20.0	30.2	0.69	10.0	—	2.0	0.5	12.5	12.5	4.5	—

各元素在阳極泥中的存在状态

表 5

元 素	存 在 状 态
銅	Cu Cu_2S CuSO_4 Cu_2Se Cu_2Te
鉛	PbSO_4
鉍	Bi_2O_3 $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$
砷	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$
銻	Sb_2O_3 $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$
硫	Cu_2S
鉄	FeO FeSO_4
硒	Ag_2Se Cu_2Se
碲	Ag_2Te Cu_2Te
金	Au
銀	Ag Ag_2Se Ag_2Te

酸盐，硒和碲亦会生成氧化硒及氧化碲，并且可以部分的揮發。

2: 从銅阳極泥中提煉金銀的工艺过程

在起初，处理阳極泥只有一个目的，就是回收其中所含的金和銀。以后，由于技术的發展和对原料綜合利用程度要求的提高，处理阳極泥的方法就發生了根本的变化。目前，在阳極泥中，除了金、銀、銅以外，根据不同的情况，另作为回收对象的有硒、碲、鉛、砷、銻、鉍、鎳和鉑族金屬等。所以，处理阳極泥的整个过程，已經成为一个复杂而龐大的系統。

过去，从阳極泥中回收金銀，是采用直接进行熔煉的方法，即阳極泥在事先不經過脫銅。当时熔煉有两种方法：

1) 将阳極泥与苏打、硝石及二氧化矽混合，在反射爐的氧化气氛下进行熔煉。熔煉結果，产出大量爐渣，許多金和銀随銅一起含于渣中。所得到的合金，含有相当多的銅及其它雜質，需要进一步精煉。

2) 将經過洗滌和干燥的阳極泥，装入紙制袋中，放入分銀爐的鉛液池中熔煉。熔体用空气吹煉，使鋅、鉄、鎳、銅、砷、銻及其它雜質氧化并进入氧化鉛中，氧化一直进行到合金中金銀的总含量达 60~70% 为止。所得之銀鉛合金，移入另一小型分銀爐中，再次用空气吹煉，直至获得金銀总含量达到 95% 的合金为止。

阳極泥的直接熔煉法近代已不通用，因为它会产出大量的爐渣和冰銅，造成大量貴金屬、特别是銀的循环流轉。鉛池熔煉的方法，受鉛的損失相当大的限制，因此，只用来处理低品位的阳極泥，或在有鉛熔煉車間的工厂中应用。

所有現代的处理銅阳極泥的方法，都在事先經過脫銅，并且愈完全愈好。这样就可以縮短爐子的作业時間，因而可以降低原料和熔剂的消耗，减少冰銅和爐渣的产量。

圖 1 所示，是我国某工厂从銅阳極泥中提煉金銀的工艺流程。

如圖所示，事先經過硫酸盐化焙燒法提取砷并脫銅的阳極泥，与曹达、鉄屑、石灰和焦粉等混合，装入反射爐中，进行微还原性熔煉。此时，产出大量爐渣，此渣之上層較稀薄，流动性較好，它主要是由砷酸盐和銻酸盐組成，并且含有氧化鈉。直接在金屬上面的爐渣，主要是由矽酸盐組

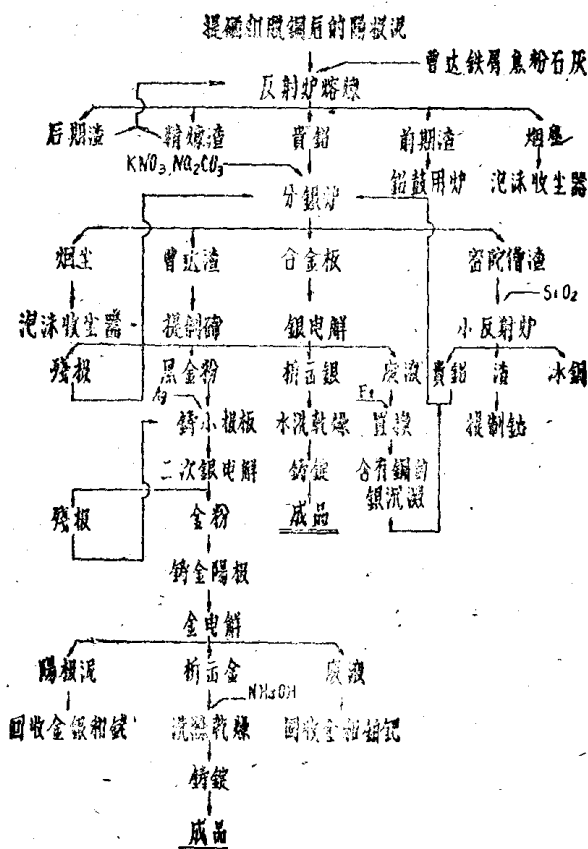


圖 1 我國某工廠提煉金銀的工藝流程

成，此渣發干，重而粘。按規定，前項爐渣含 Au 在 0.005% 以下，Ag 0.5% 以下者，送給鉛系統處理。而在含金銀較高時，需要經過返爐處理。重質渣總是含有多量的金和銀，所以，必須經過再次處理後，才可以送給鉛系統。

熔渣放出後，吹空氣入反射爐中，進行氧化精煉。此時，

获得精煉渣，它集有相当数量后，与重質渣一起返回反射爐处理。反射爐烟塵，經過泡沫收塵器收集。

貴鉛轉入分銀爐中，繼續吹風，进行氧化精煉，所得氧化鉛渣，集有相当数量后，加入适量的二氧化矽，入小反射爐中熔煉，以沉淀出其中机械夹带的貴鉛。熔渣送去提煉鉍。

在分銀爐中，当合金品位約至 60~70% 时，向爐中投入曹达及火硝，所得之曹达渣，送去提煉碲。分銀爐烟塵，在另一泡沫收塵器中收集。

分銀爐产出之合金，鑄为阳極板，进行銀的电解精煉。产出之析出銀，經洗滌和干燥后，熔化鑄錠。殘極返回分銀爐，熔化再鑄。廢液打至还原槽。黑金粉經過二次电解处理而得金粉，将其熔化，鑄成金阳極，进行金的电解精煉。

处理阳極泥的整个流程，不是固定不变的，没有一个标准的流程。这一点尤其明显的体现在硒和碲的提取上，有时硒和碲是在回收金銀的过程中产出，而不进行任何的提取硒和碲的补加作业。但在另一种情况下，为了更完全的回收硒和碲，在处理阳極泥的整个流程中，就包括一些和回收金銀无关的專門作业，如苏打燒結和硫酸盐化焙燒后使二氧化硒揮發等。

选择流程的主要根据，是阳極的成分（硒、碲、貴金屬含量）和生产規模。当阳極泥的数量多并且其中硒与碲的含量高时，則力求自阳極泥处理过程中所得的全部产品及廢渣中最大限度地回收这些稀有金屬。

在处理金銀含量很高的阳極泥时，可以在一个爐子里直接制得合金。而在相反的情况下，則首先是从阳極泥中制得

貴鉛，貴鉛移入另一小型爐中制得合金。圖 2 所示是苏联某厂处理銅阳极泥的概略流程，可作为另一个阳极泥处理方法的实例。

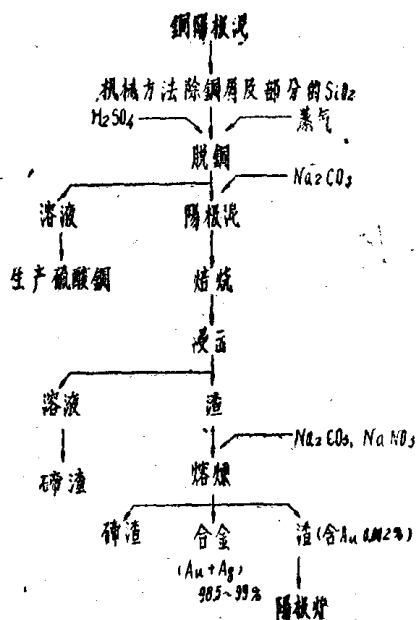


圖 2 苏联某厂处理銅阳极泥流程