

高铋铅阳极泥浸出工艺研究

邵泽华, 刘艳敏

赤峰云铜有色金属有限公司, 内蒙古 赤峰

收稿日期: 2024年10月23日; 录用日期: 2024年12月10日; 发布日期: 2024年12月19日

摘要

本文研究了高铋铅阳极泥的浸出工艺; 考察了浸出剂、浸出时间、浸出温度、液固体积质量比、浸出剂浓度、双氧水加入量对锑、铋浸出率的影响。结果表明: 在液固比3:1, 盐酸浓度为6 mol/L, 反应温度30°C~50°C, 双氧水加入量为375 kg/吨铅阳极泥的条件下, 锑、铋浸出率均达95%以上, 金、银几乎不浸出。

关键词

高铋铅阳极泥, 浸出, 锑, 铋, 金, 银, 浸出率

Study on Leaching Technology of High Bismuth Lead Anode Slime

Zehua Shao, Yanmin Liu

Yunnan Copper Chifeng Non-Ferrous Metals Co., Ltd., Chifeng Inner Mongolia

Received: Oct. 23rd, 2024; accepted: Dec. 10th, 2024; published: Dec. 19th, 2024

Abstract

In this paper, the leaching process of high bismuth lead anode slime was studied. The effects of extractant, leaching time, leaching temperature, volume-to-mass ratio of liquid to solid, concentration of leaching agent and amount of hydrogen peroxide on the leaching rate of antimony and bismuth were investigated. The results show that under the conditions of liquid-solid ratio of 3:1, concentration of hydrochloric acid of 6 mol/L, reaction temperature of 30°C~50°C, addition of hydrogen peroxide of 375 kg/ton of high bismuth lead anode slime, the leaching rate of antimony and bismuth is more than 95%, and gold and silver are hardly leached.

Keywords

High Bismuth Lead Anode Slime, Leaching, Antimony, Bismuth, Gold, Silver, Leaching Rate

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

铅阳极泥是铅电解精炼过程产出的一种副产物, 其成分主要取决于铅阳极板的成分、铸造质量和电解的技术条件[1]。铅阳极泥是电铅生产过程中的高附加值物料, 不但含有金、银等稀贵金属同时还富集有各类有价金属如锑、铋、铜、铅等[2], 这些金属在国民经济中占有很重要的地位, 从铅阳极泥中提取这些金属, 可以获得很大的经济效益[3]。随着有色金属富矿的日益匮乏, 从铅阳极泥等二次资源中综合回收各种有价金属元素越来越受到重视[4]。本试验的高铋铅阳极泥来源于粗铅火法精炼及铅铋电解处理流程。粗铅火法精炼及铅铋电解流程为粗铅经火法除铜、锡后浇铸成铅阳极板, 铅阳极板经电解后产出析出铅和铅阳极泥, 析出铅经熔化后浇铸成铅锭外售。

在铅阳极板电解过程中附着于残阳极表面的不溶性泥状物, 即本试验的原料高铋铅阳极泥。目前, 铅阳极泥处理技术主要有火法处理工艺、湿法处理工艺及两者的联合处理工艺三大类; 火法处理铅阳极泥的实践指出, 铜、铋是最难排除的杂质元素, 在氧化精炼时只有靠提高温度和强化氧化条件才能将其氧化造渣, 但又由于铜铋渣粘度较大, 不可避免地导致金银损失[5]。于是出现了铅阳极泥全湿法处理工艺及两者的联合处理工艺。

湿法-火法联合处理工艺是先将铅阳极泥中的铜、锑、铋、砷等贱金属浸出, 熔炼及精炼提取金银[6]。

本研究对高铋铅阳极泥采用湿法-火法联合处理工艺。铅阳极泥中锑、铋、铅等金属大部分以氧化物状态存在, 金银以单质存在。当铅阳极泥中含铋较高时, 不仅影响金银回收过程中各工序的技术经济指标, 而且对银的电解造成很大的困难。同时, 锑进入金银冶炼后相对分散, 难以回收。因此, 分离锑铋等金属元素是铅阳极泥生产金银必不可少的步骤, 具有经济效益和社会效益[7]。

本研究主要对高铋铅阳极泥的酸性浸出氯盐进行研究, 铅阳极泥酸性浸出工艺主要包括氯盐浸出、三氯化铁浸出、控电位氯化、硫酸浸出等[8], 阮书峰[9]等采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 体系选择性浸出 Sb、Bi, 解决了传统铅阳极泥湿法综合回收出现的金属分离不彻底、贵金属直收率不高等问题; 吴文华等[10]采用采用控电位的方法, 能很好地实现贵金属与非贵金属的分离; 且随着堆放氧化时间的延长, 保证各元素浸出率的条件下, 氧化剂用量可以减少。

本文主要研究对高铋铅阳极泥的浸出试验。通过对浸出剂、浸出工艺条件的实验, 获取适合此工艺的高铋铅阳极泥浸出条件。

2. 试验部分

2.1. 试验原料

所用原料为赤峰云铜有色金属有限公司稀贵厂粗铅火法精炼及铅铋电解产出的高铋铅阳极泥, 其成分见表 1。

Table 1. Composition of high bismuth lead anode sludge (Quality fraction/%)

表 1. 高铋铅阳极泥的成分(质量分数/%)

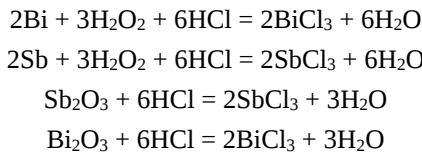
Cu	Au (g/t)	Ag (g/t)	Pb	As	Sb	Bi
0.3~2.15	197.8~459.87	23032.2~42182	10.4~23.99	0~0.987	8.21~30.34	35.06~58.58

由表 1 可看出高铋铅阳极泥成分复杂, 含铜、铅、锑、铋、金、银等有价金属, 具有较高的回收价值; 如何高效地回收有价金属, 工艺选择尤为重要。

2.2. 试验原理

通过分析高铋铅阳极泥原料来源和成分, 发现高铋铅阳极泥中含有铜、铅、锑、铋、金、银等多种元素, 且其中元素含量随上游原料成分的波动而变化很大, 铅阳极泥的成分十分复杂。

铅阳极泥中的金属在氧化作用下与盐酸发生反应生成氯化物, 主要发生的化学反应如下:



故试验方案选择盐酸氧化浸出回收锑、铋等金属。

2.3. 试验器材及试剂

2.3.1. 试验器材

试验过程需要的试验器材见表 2。

Table 2. Main information of experimental equipment

表 2. 试验仪器主要信息

仪器名称	型号	生产厂家
数显恒温电动搅拌器	FK-J1500H	方科仪器有限公司
智能磁力搅拌器	ZNCL-TS	上海雷磁仪器有限公司
玻璃器皿	-	外购
ICP	Optima 8000	铂金埃尔默公司
火试金灰吹炉	HNJC-HC	洛阳海纳检测仪器有限公司
密封式化验制样粉碎机	F77-3	华东化验设备制造有限公司
电子天平	XPR226CDR	梅特勒托利多科技(中国)有限公司
真空抽滤装置	GM-0.33A	天津津腾室验设备有限公司
浸出槽	Φ1500*2000	-
压滤机	10 m ²	京津压滤机集团有限公司

2.3.2. 试验试剂

试验过程需要的主要试剂见表 3。

Table 3. Main information Of test instruments reagent

表 3. 试验试剂主要信息

试剂	规格	生产厂家
氢氧化钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
双氧水	工业纯	葫芦岛市渤海化学试剂厂
氯酸钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司

3. 试验过程

3.1. 结果分析

3.1.1. 浸出剂的选择

选择硫酸、硫酸 + 氯化钠、硫酸 + 盐酸、盐酸为浸出剂分别进行浸出试验, 试验条件为: 浸出温度 80℃, 液固比 3:1, 浸出时间 3 h, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 4。

Table 4. The effect of hydrochloric acid concentration on the leaching efficiency of high bismuth lead anode mud
表 4. 盐酸浓度对高铋铅阳极泥浸出效果的影响

条件变量			分析结果(g/L)					浸出率%				
浸出剂	浸出剂浓度	氧化剂	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
H ₂ SO ₄	2 mol/L		未检出	未检出	2.38	1.83	1.64	0	0	1.63	3.56	11.58
H ₂ SO ₄ + NaCl	2 mol/L + 5 mol/L		0.9755	3.048	37.01	7.674	0.0023	32.95	8.48	31.86	18.76	0.02
H ₂ SO ₄ + HCl	2 mol/L + 3 mol/L		0.0611	0.2085	13.94	1.916	未检出	3.59	1.01	20.81	8.12	0
HCl	5 mol/L		1.29	1.525	91.01	9.642	0.004	41.55	4.05	74.71	22.48	0.03
HCl	5 mol/L	H ₂ O ₂	2.47	0.0394	105.3	34.58	4.826	91.47	0.12	99.38	92.68	46.83

由表可知: 当铅阳极泥浸出以 6 mol/L 盐酸为浸出剂, 双氧水为氧化剂时, 铜、铋、铋等金属浸出效果较佳, 这是由于铅阳极泥中的铜、铋、铋等金属主要以氧化物、金属单质的形式存在, 氧化剂的存在使得单质状态存在的铜、铋、铋等被氧化为氧化物, 可提高其浸出率。

3.1.2. 盐酸浓度对浸出效果的影响

选择盐酸浓度分别为 4 mol/L, 5 mol/L, 6 mol/L 条件下进行试验, 试验条件为: 浸出温度 80℃, 液固比 3:1, 浸出时间 3 h, 双氧水加入量为 0.375 g/g 铅阳极泥, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 5。

Table 5. The effect of hydrochloric acid concentration on the leaching efficiency of high bismuth lead anode mud
表 5. 盐酸浓度对高铋铅阳极泥浸出效果的影响

条件变量		分析结果(g/L)					浸出率%				
盐酸浓度		Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
4 mol/L		2.27	0.03	98.22	29.60	3.86	84.06	0.09	92.70	79.33	37.46
5 mol/L		2.47	0.0394	105.3	34.58	4.826	91.47	0.12	99.38	92.68	46.83
6 mol/L		2.49	0.039	105.1	34.63	4.83	92.21	0.12	99.19	92.81	46.87

上述试验结果表明, 固定反应时间、反应温度、液固比和双氧水加入量不变的条件下, 随盐酸浓度的增加, 铜、铋、铋的浸出率有所提升, 但是盐酸浓度继续升高时铅阳极泥中铜、铋、铋的浸出率变化不明显, 因此在铅阳极泥浸出过程中可控制盐酸浓度为 5 mol/L。

3.1.3. 双氧水加入量对浸出效果的影响

选择双氧水加入量为 0.3 g/g、0.375 g/g、0.4 g/g 条件下进行试验, 试验条件为: 浸出温度 80℃, 液

固比 3:1, 浸出时间 3 h, 盐酸浓度为 5 mol/L, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 6。

Table 6. The effect of hydrogen peroxide addition on the leaching efficiency of high bismuth lead anode mud
表 6. 双氧水加入量对高铋铅阳极泥浸出效果的影响

条件变量	分析结果(g/L)					浸出率%				
双氧水加入量	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
0.3	2.0	0.03	95.21	29.75	3.98	74.06	0.09	89.86	79.73	38.62
0.375	2.47	0.0394	105.3	34.58	4.826	91.47	0.12	99.38	92.68	46.83
0.4	2.52	0.04	105.06	34.56	4.82	93.32	0.12	99.15	92.63	46.77

上述试验结果表明, 固定反应时间、反应温度、液固比和盐酸浓度不变的条件下, 在双氧水加入量为 0.4 g/g 时浸出效果较双氧水加入量为 0.375 g/g 不太明显, 因此在铅阳极泥浸出过程中可控制双氧水加入量为 0.375 g/g。

3.1.4. 反应时间对浸出效果的影响

选择反应时间为 2 h、3 h、4 h 条件下进行试验, 试验条件为: 浸出温度 80℃, 液固比 3:1, 双氧水加入量为 0.375 g/g, 盐酸浓度为 5 mol/L, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 7。

Table 7. The effect of reaction time on the leaching efficiency of high bismuth lead anode mud
表 7. 反应时间对高铋铅阳极泥浸出效果的影响

条件变量	分析结果(g/L)					浸出率%				
反应时间	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
2 h	2.21	0.03	95.68	30.15	3.89	81.84	0.09	90.3	80.81	37.75
3 h	2.47	0.0394	105.3	34.58	4.826	91.47	0.12	99.38	92.68	46.83
4 h	2.51	0.04	105.0	34.6	4.84	92.95	0.12	99.1	92.73	46.96

上述试验结果表明, 固定反应温度、液固比、盐酸浓度和双氧水加入量不变的条件下, 随着反应时间的延长, 浸出效果有所提升, 但反应时间为 4 h 时, 浸出效果较 3 h, 浸出效果变化不明显, 因此在铅阳极泥浸出过程中可控制反应时间为 3 h。

3.1.5. 反应温度对浸出效果的影响

选择反应温度为 70℃、80℃、90℃条件下进行试验, 试验条件为: 液固比 3:1, 反应时间 3 h, 双氧水加入量为 0.375 g/g, 盐酸浓度为 5 mol/L, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 8。

Table 8. The effect of reaction temperature on the leaching efficiency of high bismuth lead anode mud
表 8. 反应温度对高铋铅阳极泥浸出效果的影响

条件变量	分析结果(g/L)					浸出率%				
反应温度	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
70℃	2.18	0.034	93.96	29.13	3.95	80.73	0.10	88.68	78.07	38.33
80℃	2.47	0.0394	105.3	34.58	4.826	91.47	0.12	99.38	92.68	46.83
90℃	2.53	0.042	105.2	34.62	4.83	93.69	0.13	99.29	92.79	46.87

上述试验结果表明, 固定反应时间、液固比、盐酸浓度和双氧水加入量不变的条件下, 在反应温度为 80℃时铅阳极泥中铜、锑、铋的浸出效果较佳, 继续升高温度浸出率反而降低, 是由于温度升高, 双氧水分解利用率降低, 因此在铅阳极泥浸出过程中可控制反应温度为 80℃。

3.1.6. 液固比对浸出效果的影响

选择液固比为 3:1、4:1、5:1 条件下进行试验, 试验条件为: 盐酸浓度 5 mol/L, 反应温度 80℃, 反应时间 3 h, 双氧水加入量为 0.375 g/g, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 9。

Table 9. The influence of liquid-solid ratio on the leaching effect of high bismuth lead anode mud

表 9. 液固比对高铋铅阳极泥浸出效果的影响

条件变量	分析结果(g/L)					浸出率%				
液固比	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
3:1	2.47	0.0394	105.3	34.58	4.826	91.47	0.12	99.38	92.68	46.83
4:1	2.48	0.041	105.1	34.60	4.83	91.84	0.12	99.19	92.73	46.87
5:1	2.52	0.04	105.2	34.56	4.82	93.32	0.12	99.29	92.63	46.77

上述试验结果表明, 固定反应时间、反应温度、盐酸浓度和双氧水加入量不变的条件下, 在液固比为 3:1 时铅阳极泥中铜、锑、铋的浸出率均达 90%以上, 浸出效果较好, 继续增大液固比, 浸出效果提高不明显, 因此在高铋铅阳极泥浸出过程中可控制液固比为 3:1。

3.1.7. 综合试验

从整个试验过程及试验数据中看出, 铅阳极泥浸出工艺最佳反应条件为: 温度 80℃、盐酸浓度 5 mol/L, 液固比为 3:1, 双氧水加入量为 0.375 g/g 铅阳极泥, 反应时间 3 h, 采用单一变量法确定的最佳试验条件进行平行试验, 反应结束后抽滤, 滤液进行分析, 试验结果见表 10。

Table 10. Comprehensive test effect

表 10. 综合试验效果

试验编号	分析结果(g/L)					浸出率%				
	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
1	2.49	0.035	104.2	34.55	4.81	92.21	0.11	98.34	92.6	46.67
2	2.45	0.04	104.5	34.60	4.83	90.73	0.12	98.62	92.73	46.87
3	2.50	0.038	104	34.58	4.80	92.58	0.12	98.15	92.68	46.58

综合试验结果表明, 采用试验确定最佳工艺条件, 铜、锑浸出率均在 90%以上, 效果显著。

3.1.8. 中试

将高铋铅阳极泥放入浸出槽浸出, 试验条件为: 温度 80℃、盐酸浓度 5 mol/L, 液固比为 3:1, 双氧水加入量为 0.375 g/g 铅阳极泥, 反应时间 3 h, 实验结果见表 11。

中试试验结果表明, 采用试验确定的最佳工艺条件, 铜、锑、铋的浸出效果均与实验室条件下的结果相符。

Table 11. Pilot test result
表 11. 中试试验结果

试验编号	分析结果(g/L)					浸出率%				
	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Bi	Sb	As
1	2.46	0.038	103.8	34.55	4.8	91.10	0.12	97.96	92.60	46.58
2	2.45	0.041	104.1	34.57	4.76	90.73	0.12	98.25	92.65	46.19
3	2.59	0.039	103.2	34.56	4.82	95.91	0.12	97.40	92.63	46.77

4. 结论

- 1) 通过试验研究表明, 用硫酸、硫酸 + 氯化钠、硫酸 + 盐酸、盐酸浸出高铋铅阳极泥, 铜、铋、铊浸出率都很低, 均低于 80%, 用盐酸 + 双氧水浸出时, 铜、铋、铊的浸出率较高, 均高于 90%。
- 2) 通过试验研究, 采用盐酸作为浸出剂时的最佳工艺条件为温度 80℃、盐酸浓度 5 mol/L, 液固比为 3:1, 双氧水加入量为 0.375 g/g 铅阳极泥, 反应时间 3 h 时, 铜、铋、铊浸出率均达到 90%以上, 浸出效果较好。

参考文献

- [1] 黄宗耀. 铅阳极泥湿法处理工艺实践[J]. 上海有色金属, 2014(3): 115-118+127.
- [2] 黄海飞, 陈兰, 黄健斌. 铅阳极泥综合回收技术升级改造生产实践[J]. 中国有色冶金, 2021(1): 41-46+69.
- [3] 株洲冶炼集团股份有限公司. 一种洗涤铅阳极泥并回收铅阳极泥中铅的方法[P]. CN106916954A. 2017-01-20.
- [4] 何云龙, 徐瑞东, 何世伟, 等. 铅阳极泥处理技术的研究进展[J]. 有色金属科学与进展, 2017, 8(5): 40-51.
- [5] 沈庆峰. 低压催化氧化处理铅阳极泥工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- [6] 林宏义. 铅阳极泥湿法处理新工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [7] 魏洪洁. 铅阳极泥中铋铊分离提取的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [8] 何云龙. 高铋铅阳极泥中有价金属分离与富集的应用基础研究[D]: [博士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [9] 阮书锋, 尹飞, 王成彦, 王军, 王振文. H₂SO₄ + NaC 选择性浸出铅阳极泥的研究[J]. 矿业, 2012, 21(3): 30-32.
- [10] 吴文华, 刘吉波, 王志坚, 等. 铅阳极泥有价金属的分离研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(7): 47-50.