

铜阳极泥浸出液置换沉淀铜铋试验研究

江城

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650031;

2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364200)

[摘要] 针对铜阳极泥盐酸浸出液,利用溶液中相对负电性的金属置换正电性金属离子的原理进行铁粉置换沉淀铜铋试验研究,并考察还原温度、铁粉用量、pH值、反应时间对铜、铋沉淀效果的影响。结果表明:在pH=0.5、反应温度为50℃、铁粉加入量为理论用量的1.5倍、搅拌反应1h条件下,溶液中铜、铋的沉淀效果最好,沉淀率分别达到90.06%和95.21%,沉淀渣中铜、铋含量为95.66%。该方法既增加了企业经济效益,提升了企业资源综合利用水平,也为后续制备铜铋合金提供优质原料。

[关键词] 铜阳极泥;浸出液;铁粉还原;回收铜铋;置换;铜铋合金

[中图分类号] TF817; TF811

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)03-0007-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.03.002

0 前言

铋是全世界公认的一种安全无毒的稀有金属,主要与铅、铜、钼等矿物共生^[1-4]。目前世界上冶炼铋金属,除了少部分采用铋精矿外,其余主要采用铅、铜副产品作为铋回收原料^[5]。随着科技发展进步及人们对身体健康的重视,这种“绿色金属”的生产越来越受到关注,应用越来越广泛。例如,用铋代替铅等与铜形成合金用于制作食品级管材;利用铋熔点低的特性,与铜形成低熔点铜铋合金用作低温开关触头材料、保险丝、低温焊接材料等^[6-8]。

福建某铜冶炼厂铜阳极泥含铜17%~25%、含铋1%~10%,是同时回收铜、铋的上佳原料。铜、铋同时回收还可实现金、银、铂、钯等可回收稀贵金属有效富集,不仅增加企业经济效益,还有利于提升企业资源综合利用水平和实现行业循环经济发展^[5]。从含铋阳极泥中回收铜、铋的方法主要有火法和湿法两种。火法精炼渣量大,渣中含铋量较高,导致铋直收率低、作业环境差等;电解精炼对含铋原料的适应性较差,且存在电解反应时间长、对设备要求高等问题^[9-10]。随着“十四五”规划对绿色发展、

环保要求执行力度的加大,铋的湿法回收技术将会受到更多关注^[11-16]。

本文针对铜阳极泥采用“盐酸+硫酸钠”工艺浸出产生的浸出液,采用铁粉还原的方法制备铜铋合金原料,并重点考察还原温度、铁粉用量、pH值对铜、铋沉淀效果的影响,合理优化工艺条件确保铜、铋沉淀率。

1 试验部分

1.1 物料性质

试验原料采用氯化铋溶液,取自某铜冶炼厂铜阳极泥“盐酸+硫酸钠”氯化浸出液,主要含铜、铅、砷、铋等元素。其元素分析见表1。

1.2 试剂与设备

主要试剂:氢氧化钠(分析纯)、还原铁粉(分析纯),浓度均 $\geq 96.0\%$ 。

主要设备:HJ-4s型四联电动搅拌水浴锅;LQ-C30002型电子天平;SHZ-95A型循环水式多用真空泵;GZX-GF-2A型鼓风干燥箱。

1.3 试验原理及方法

1.3.1 试验基本原理

试验采用铁粉置换浸出液中的铜、铋、砷等元素,主要原理是利用溶液中相对负电性的金属置换正电性金属离子。浸出液中相关金属的标准电极电位见表2。

铁粉还原金属铋的化学反应为:

[收稿日期] 2021-12-01

[作者简介] 江城(1975—),男,福建龙岩人,高级工程师,长期从事有色金属工程研究与管理工

[引用格式] 江城.铜阳极泥浸出液置换沉淀铜铋试验研究[J].有色冶金节能,2022,38(3):7-10.

表1 铜阳极泥盐酸浸出液含量分析

元素	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Bi	As	Sb
含量	<0.05	6.41	1 546.20	39.60	<0.05	13 966.60	1 333.80	14.66

表2 浸出液中相关元素标准电极电位

元素	Ag ⁺ /Ag	Cu ²⁺ /Cu	Pb ²⁺ /Pb	Sb ³⁺ /Sb	Bi ³⁺ /Bi	Fe ²⁺ /Fe
ϕ^0/V	+0.210	+0.377	-0.268	+0.152	+0.160	-0.440



各离子的电极电位计算根据能斯特方程^[17]:

$$\phi = \phi^0 + \frac{0.0591}{n} \lg(a_{Me^{n+}})$$

式中: ϕ 为电极电位, V; ϕ^0 为标准电极电位, V; $a_{Me^{n+}}$

为离子活度系数, mol/L; n 为电子转移数。

由于溶液中各离子的活度系数难以获得, 现以浸出液中的离子浓度代替活度系数计算各离子电极电位, 结果见表3。

表3 浸出液中相关元素电极电势

元素	Ag ⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	As ³⁺	Sb ³⁺	Bi ³⁺	Fe ²⁺
ϕ/V	-0.0396	0.3292	-0.3780	0.2125	0.0748	0.1369	-0.4400

由表3可以看出, 铜的电极电位比铋的正, 它的电极电势更大, 因此将优先被置换。

1.3.2 铜阳极泥氯化浸出-铁粉置换铜铋工艺

脱铜阳极泥前期经盐酸浸出预处理: 按液固比5:1调制矿浆, 初始盐酸含量2 mol/L、初始硫酸钠用量40 g/L, 反应温度90℃, 机械搅拌反应时间0.5 h, 冷却后进行真空过滤。铋浸出率高于77%, 滤液作为后续铁粉置换沉铜、铋的原料。工艺流程如图1所示。

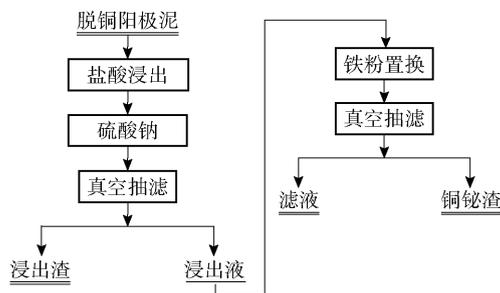


图1 铜阳极泥氯化浸出-铁粉置换铜铋工艺流程

1.3.3 试验方法

将含铋浸出液置于烧杯中, 用氢氧化钠调节 pH 值, 然后加入适量还原铁粉进行置换反应, 常温搅拌至反应结束, 然后进行真空过滤, 沉淀渣用水淋洗后烘干, 沉铜铋后液送样检测, 分析沉铜、铋效果。

2 试验结果与讨论

经过多次试验发现, 砷几乎不被铁粉置换, 原因主要是 pH 值和温度偏低, 铁粉用量不足, 且置换的

砷易覆盖在铁粉表面, 阻滞置换反应进行^[18]。因此, 在本次试验中只讨论铜、铋的沉淀效果。

2.1 铁粉用量对铜、铋沉淀的影响

取 200 mL 浸铋溶液, 加入氢氧化钠调节 pH 值为 0.5, 控制反应温度为 50℃, 分别按理论用量的 1 倍、1.2 倍、1.5 倍、1.8 倍加入铁粉, 搅拌反应 1 h, 然后进行真空过滤分离, 考察铁粉用量对铜、铋的置换效果影响, 结果如图 2 所示。

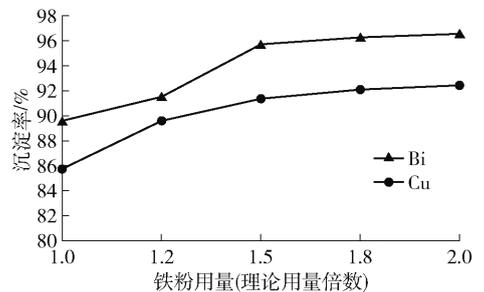


图2 铁粉用量对铜、铋沉淀的影响

从图2可知, 铁粉用量从理论用量 1 倍增加到 1.5 倍时, 铜、铋的沉淀率显著提高。当铁粉用量为 1.5 倍理论用量时, 铜、铋的沉淀率分别为 91.33%、95.67%; 继续增加铁粉用量, 铜、铋沉淀率增幅不大。综合考虑铁粉成本和沉淀效果, 选用铁粉用量为 1.5 倍理论用量。

2.2 溶液 pH 值对铜、铋沉淀的影响

取 200 mL 浸铋溶液, 加入氢氧化钠调节不同 pH 值, 控制反应温度为 50℃, 按理论用量的 1.5 倍加入铁粉, 搅拌反应 1 h, 然后进行真空过滤分离, 考

察 pH 值对铜、铋沉淀效果的影响,结果如图 3 所示。

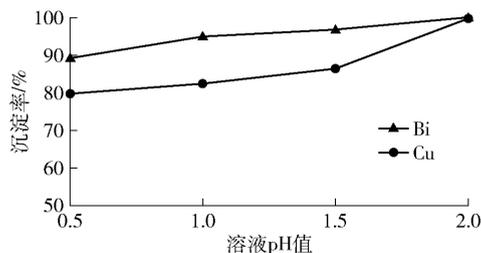


图3 溶液 pH 值对铜、铋沉淀的影响

由图 3 可知,溶液中 pH 值越高,铜、铋的沉淀率越大,但是经过观察试验现象发现当 pH = 1 时,溶液中的铋会水解形成白色沉淀氯氧铋;当 pH = 2 时,溶液中的铋全部形成氯氧铋,给后续铁粉置换沉淀带来困难,需要进一步精制金属铋,工艺流程延长,成本高。因此,选择反应溶液 pH 值为 0.5。

2.3 反应温度对铜、铋沉淀的影响

取 200 mL 浸铋溶液,加入氢氧化钠调节 pH 值为 0.5,控制不同反应温度,按理论用量的 1.5 倍加入铁粉,搅拌反应 1 h,然后进行真空过滤分离,考察反应温度对铜、铋的置换效果的影响,结果如图 4 所示。

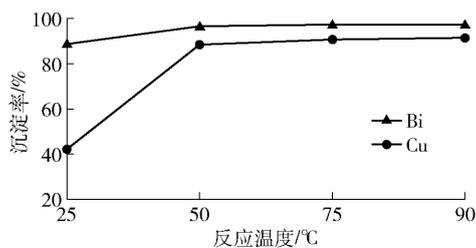


图4 反应温度对铜、铋沉淀的影响

由图 4 可知,低温对铋沉淀效果影响不大,但是铜沉淀效果较差;当温度达到 50 °C 时,铜的沉淀效果大幅度提高,沉淀率为 88.28%。继续升高温度,铜、铋的沉淀率提升不大,因此结合经济效益及安全性考虑,选择反应温度为 50 °C。

2.4 反应时间对铜、铋沉淀的影响

取 200 mL 浸铋溶液,加入氢氧化钠调节 pH 值为 0.5,控制反应温度为 50 °C,按理论用量的 1.5 倍加入铁粉,搅拌反应不同时间,然后进行真空过滤分离,考察反应时间对铋、铜的沉淀效果的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,反应时间越长,铜、铋的沉淀效果越好;当反应时间为 1 h 时,铜和铋沉淀率分别为 89.91%、93.18%;继续延长反应时间,铜、铋的沉淀率提高不大。因此,综合考虑选择反应时间为 1 h。

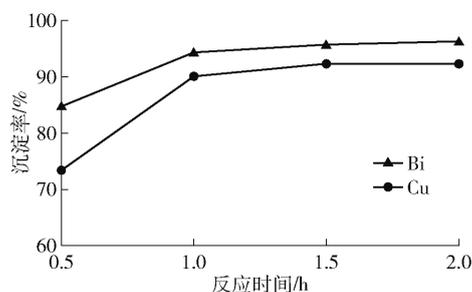


图5 反应时间对铜、铋沉淀的影响

2.5 综合实验条件

在上述单因素条件试验基础上,取 1 000 mL 浸铋溶液,加入氢氧化钠调节 pH 值为 0.5,控制反应温度为 50 °C,按理论用量的 1.5 倍加入铁粉,搅拌反应 1 h,然后进行真空过滤分离。铜、铋的沉淀率分别达到 90.06%、95.21%,置换液中铜、铋含量达到 95.66%。

3 结束语

铜阳极泥盐酸浸出液含铋约 13 g/L,采用常规中和沉淀工艺处理,耗碱量大,且产物为氯氧铋,需要进一步提纯制备金属铋。本文先采用碱调节 pH 值以降低部分铁粉用量,再用铁粉置换制备金属铋,减去了氯氧铋还原熔炼制备金属铋工艺,缩短了工艺流程,降低工艺成本。铁粉还原最佳工艺条件为: pH = 0.5,反应温度为 50 °C,铁粉用量为理论用量的 1.5 倍,搅拌反应时间 1 h。在最佳工艺条件下,铜、铋的沉淀率达到 90.06%、95.21%,置换液中的铜、铋含量为 95.66%。这种方法既增加了企业经济效益,提升了企业资源综合利用水平,也为后续制备铜铋合金提供优质原料。

[参考文献]

- [1] 黎元龙. 隔膜电积从盐酸氯化铋溶液中回收铋的研究[D]. 昆明理工大学,2014.
- [2] 吴绍华,刘春艳,兰尧中. 铁粉置换沉淀海绵铋的动力学研究[J]. 湿法冶金,2007(3):139-142.
- [3] 彭寿清. 绿色金属铋[J]. 金属世界,1997,(5):23.
- [4] 江涛宏. 以铋代铅前景广阔[J]. 中国金属通报,2005(23):13.
- [5] 包崇军,翟灿斌,邹利明,等. 从低品位含铋阳极泥中回收铋的工艺开发[J]. 云南冶金,2009,38(S1):74-77.
- [6] 伍跃华. 关于真空开关触头材料的初步探讨[J]. 高压电器,1974(4):22-34.
- [7] 金开生,张国栋,王忠. 韧性 Cu-Bi 合金的研制[J]. 有色金属(冶炼部分),1995(5):41-43.

- [8] 潘厚宏,刘拥军,张大向,等. 铜铋合金与 ZrO_2 陶瓷扩散焊接头的组织与剪切强度[J]. 机械工程材料, 2012,36(3):11-13,59.
- [9] 郭瑞. 全湿法处理含铋铅阳极泥工艺及铁片置换海绵铋动力学研究[D]. 中南大学,2013.
- [10] 陈汉森. 高铋铅阳极泥电解法回收铋的工艺研究[D]. 昆明理工大学,2013.
- [11] 定律. 碳中和,有色行业怎样抓住时代的机遇[N]. 中国有色金属报,2021-03-23(01).
- [12] 杨建华. 节能减排 驱动企业转型[N/OL]. 云南日报,2021-04-18. https://yndaily.yunnan.cn/html/2021-04/18/content_1410287.htm?div=-1.
- [13] 孟庆武. 氧化渣中粗铋回收的生产实践[J]. 有色矿冶,2013,29(1):34-35,38.
- [14] 王成彦,邱定蕃,江培海. 国内铋湿法冶金技术[J]. 有色金属,2001,(4):15-18.
- [15] 张永锋,张焕然,衷水平,等. 卡尔多炉熔炼渣提取铅铋工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2017,(11):21-24.
- [16] 廖春发,邹建柏,徐振鑫,等. 铜阳极泥定向脱除砷铋研究[J]. 中国有色冶金,2021,50(3):21-27.
- [17] 汪立果. 铋冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1986.
- [18] 刘志宏,潘庆琳,刘智勇,等. $As(III)$ 在酸性水溶液中与金属铁的反应行为[J]. 中国有色金属学报,2015,25(10):2945-2952.

Test Study to Recover Copper and Bismuth From Copper Anode Slime Leachate

JIANG Cheng

Abstract: Test study was conducted on the use of iron powder to precipitate copper and bismuth from the hydrochloric acid leachate of copper anode slime based on the principle that relatively electronegative metal replaces positive metal ion in a solution, and effects of reduction temperatures, iron powder dosage, pH values and reaction time on the precipitation of copper and bismuth were observed. Results indicate that precipitation of copper and bismuth from the solution is most efficient with 1.5 times the theoretical dosage of iron powder for 1 h agitation reaction at $pH = 0.5$ and $50\text{ }^\circ\text{C}$ reaction temperature. The precipitation rates are 90.06% and 95.21% respectively for copper and bismuth. The two account for 95.66% in the precipitate. The study brings more economic benefits for the enterprise by improving the comprehensive utilization efficiency of resources and also providing quality raw materials for the downstream production of copper-bismuth alloy.

Key words: copper anode slime; leachate; iron powder reduction; copper and bismuth recovery; replace; Cu-Bi alloy