

铅阳极泥氧化预处理工艺研究

王 雷

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东烟台 264109)

[摘要] 铅阳极泥是粗铅电解精炼的中间产物,含有大量可进一步提取的有价伴生元素,如金、银、铅等元素。本文从生产实际出发,对铅阳极泥湿法预处理工艺进行研究,采用双氧水对铅阳极泥进行氧化预浸处理,并确定了最佳氧化预浸条件。试验表明,在双氧水用量为 40 g、溶液盐酸浓度为 4.5 mol/L、液固比为 6:1、浸出时间为 3 h、浸出温度为 80 ℃ 的条件下,铅阳极泥氧化预浸效果良好,Bi、Sb 浸出率均可达到 98% 以上,As、Cu 浸出率达到 90% 以上,浸出液中 Au 浓度低于 0.1 mg/L,Ag 浸出浓度低于 30 mg/L,渣率降低至 25% 以下。本工艺过程简单,成本低,为铅阳极泥处理提供了一条新途径。

[关键词] 铅阳极泥; 氧化预浸; 浸出率; 渣率

[中图分类号] TF803.21; TF812 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2021)02-0020-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.02.006

Study on the Oxidation Pre-treatment Process of Lead Anode Mud

WANG Lei

Abstract: Lead anode mud was an intermediate product obtained by crude lead electrolytic refining, which contained a large number of valued accessory elements that can be further extracted, such as gold, silver, lead and other elements. Based on the actual production, the wet pretreatment process of lead anode slime was studied in this paper. The lead anode slime was oxidized by hydrogen peroxide, and the optimum oxidation prepreg conditions were determined. The results showed that under the conditions of hydrogen peroxide dosage of 40 g, hydrochloric acid concentration of 4.5 mol/L, liquid-solid ratio of 6:1, leaching time of 3 h, and leaching temperature of 80 ℃, the oxidation pre-leaching effect of lead anode slime was good, the leaching rate of Bi and Sb could reach more than 98%, and the leaching rate of As and Cu reached more than 90%, the concentration of Au in leaching solution below 0.1 mg/L, the leaching concentration of Ag was less than 30 mg/L, and the slag rate was reduced to less than 25%. The process was simple and low cost, which provided a new way for the treatment of lead anode mud.

Key words: lead anode mud; oxidation pre-immersion; leaching rate; slag rate

0 前言

铅阳极泥是由粗铅电解精炼得到的中间产物,富集了大量 Au、Ag、Sb、Bi、Pb 等伴生元素。目前铅阳极泥的处理方法分为火法和湿法两类。火法具有

处理能力大、工艺简单可靠的优势,但是火法处理过程产生的渣和烟尘仍然含有少量的贵金属,回收比较困难,导致 Au、Ag 的直收率低下^[1-2];湿法处理一般采用氯化法,此法的贵贱金属分离效率高,烟尘和渣的污染少,适用于中小规模生产。铅阳极泥中的金属元素基本上均以金属间化合物、氧化物或固溶体状态存在,因此需要对铅阳极泥进行预处理,使有价金属分离并转化为能够被盐酸溶解的形式^[3]。常用的氧化方法有自然氧化、高温强化氧化和氧化剂氧化。

[收稿日期] 2020-12-11

[作者简介] 王雷(1989—),男,山东临沂人,硕士,工程师,主要从事冶金、水处理等工艺研究。

刘伟锋^[4]通过对比阳极泥直接碱性氧化浸出和酸性浸出的金属分离效果,采用碱性氧化浸出和酸性浸出相结合的工艺成功处理了铜/铅阳极泥。碱性氧化浸出在有效分离了铜/铅阳极泥中的 As 和 Se 的同时将其他金属氧化,酸性浸出又分离了 Cu、Te 和 Bi 等金属,实现了贵金属的高效富集。李阔^[5]等采用焙烧碱浸方法对高铋铅阳极泥进行了脱砷研究,优选出较佳的工艺条件。在焙烧温度 400 ℃、碳酸钠用量为铅阳极泥质量的 40%、氧化剂用量为铅阳极泥质量的 10%、NaOH 浓度为 120 g/L、液固比 5:1 的试验条件下,As 的浸出率超过 95%。

通常自然氧化成本低,但氧化不彻底且用时长;高温强化氧化能耗大且易烧结,同时会造成铅阳极泥中的部分有价金属会流失;氧化剂氧化效果明显,且可以与酸浸同时进行,效率高,用时少,是较为理

想的氧化方式。因此,最佳的预处理办法是使用安全可靠的氧化剂对铅阳极泥进行氧化处理,控制氧化剂的加入量,实现有价金属的分离。本文介绍了以山东某公司铅电解车间产出的中间产物铅阳极泥为原料,研究铅阳极泥湿法氧化预处理工艺条件,实现铅阳极泥中 Cu、As、Bi 和 Sb 的浸出,为铅阳极泥处理提供了一条新途径。

1 铅阳极泥氧化试验

1.1 原料

使用的盐酸、硫酸、双氧水、氯化铁、氯化钠、氯酸钠、氯化铵、氨水等化学药品均为国药化学试剂。铅阳极泥取自山东某冶炼公司的铅电解车间,化学成分见表 1。铅阳极泥中重金属 As、Sb、Bi 主要以 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 形式存在^[6-7]。

表 1 铅阳极泥主要化学元素分析

名称	Au/kg·t ⁻¹	Ag/kg·t ⁻¹	Cu/%	Pb/%	Se/%	Te/%	As/%	Bi/%	Sb/%	H ₂ O/%
含量	0.520	52.780	0.410	12.610	0.004	0.710	24.080	11.560	28.330	18.560

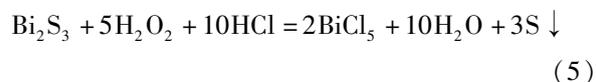
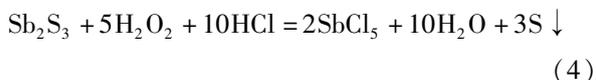
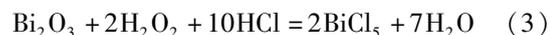
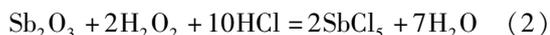
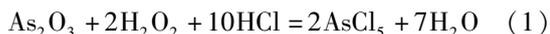
1.2 试验方法

预处理过程包括氧化和 Bi、Sb 等贱金属回收两个过程,选用的预浸酸一般为盐酸。在氧化过程中,氧化电位过高会导致 Au 的氧化浸出,电位低会导致 Bi、Sb 等贱金属氧化不彻底,因此要控制氧化剂的用量,在保证 Au 不浸出的前提下,提高 Bi、Sb 等贱金属的浸出率。本试验选用双氧水作为氧化剂,通过试验对比研究确定最佳氧化预浸条件。

浸出液后续可通过调节 pH 值分步水解沉淀 Bi、Sb,然后选择湿法工艺或火法工艺提纯 Bi、Sb;浸出渣则进行氯化分金和氨浸提银等处理。

1.3 试验原理

铅阳极泥中的重金属在双氧水氧化下与过量盐酸发生反应生成氯化物,Au、Ag 的浸出率较低,主要发生的化学反应式如下所示。



2 试验结果与讨论

2.1 双氧水用量对铅阳极泥氧化浸出的影响

取 50 g 铅阳极泥加入烧杯中,加入 300 mL 纯水,再加入适量的盐酸调节盐酸浓度为 4.5 mol/L,搅拌的同时升高温度,温度稳定后缓慢加入一定量的双氧水,控制双氧水的加入时间为 30 min,然后在 80 ℃ 温度下反应 3 h。通过改变双氧水的用量,考察双氧水的用量对铅阳极泥氧化浸出的影响,实验完全反应后进行过滤、洗涤、烘干和取样化验分析,分析结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着双氧水用量的增加,铅阳极泥中 Cu、As、Bi、Sb 的浸出率先增大后趋于稳定,渣率逐渐降低,浸出液中 Ag 浓度逐渐增大。当双氧水加入量为 50 g 时,浸出液含金量为 0.24 mg/L,含银量为 32.1 mg/L。这表明过量的双氧水会导致金的浸出和较多银的浸出,因此必须严格控制双氧水的加入量,防止金、银的流失。根据 Cu、As、Bi、Sb 的浸出率和渣率的变化,当双氧水的加入量为 40 g 时,浸出效果较好,此时浸出液 Au 浓度 < 0.1 mg/L,Ag 浓度为 25.2 mg/L,Cu、As、Bi、Sb 浸出率分别为 92.25%、95.89%、99.25% 和 98.58%,渣率为 24.52%。

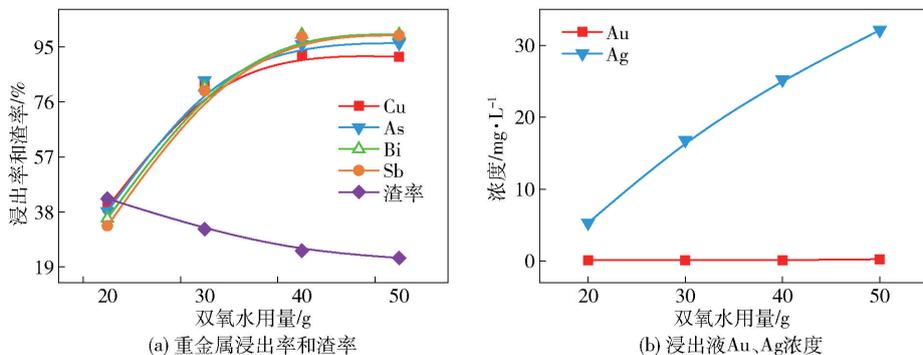


图1 双氧水用量对铅阳极泥氧化浸出的影响

2.2 盐酸浓度对铅阳极泥氧化浸出的影响

取 50 g 铅阳极泥加入烧杯中,加入 300 mL 纯水,再加入适量的盐酸调节盐酸浓度,搅拌的同时升高温度,温度稳定后缓慢加入 40 g 双氧水,控制双

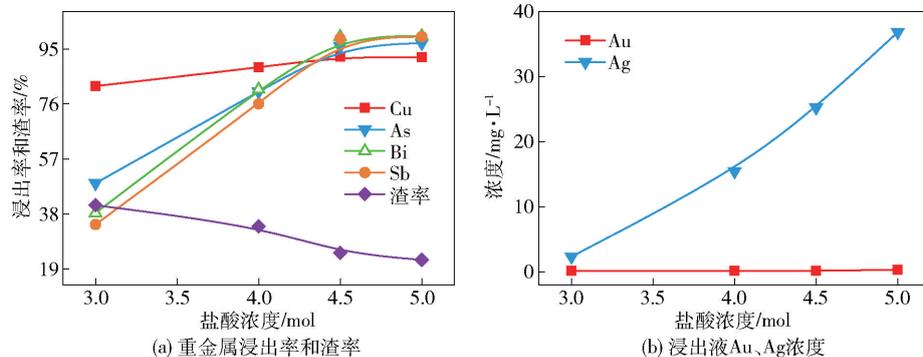


图2 盐酸浓度对铅阳极泥氧化浸出的影响

由图 2 可知,随着盐酸浓度的增大,Cu、As、Bi、Sb 的浸出率先增大后趋于稳定,渣率逐渐降低,浸出液中的 Ag 浓度逐渐增大。当溶液中的盐酸浓度从 3.0 mol/L 增加至 4.5 mol/L 时,Cu、As、Bi、Sb 的浸出率逐渐增大,渣率越来越低,这说明盐酸浓度对铅阳极泥中 Cu、As、Bi、Sb 的浸出具有重要影响;当盐酸浓度大于 4.5 mol/L 时,Cu、As、Bi、Sb 的浸出率趋于稳定;当盐酸浓度为 5.0 mol/L 时,浸出液中 Au 浓度为 0.31 mg/L,含 Ag 浓度为 36.8 mg/L。综合考虑,为了防止阳极泥中 Au、Ag 过度流失,溶液中盐酸浓度以 4.5 mol/L 为最佳。

2.3 液固比对铅阳极泥氧化浸出的影响

取 50 g 铅阳极泥加入烧杯中,加入适量的纯水,再加入适量的盐酸调节盐酸浓度为 4.5 mol/L,搅拌的同时升高温度,温度稳定后缓慢加入 40 g 双氧水,控制双氧水的加入时间为 30 min,然后在 80 °C 温度下反应 3 h。通过改变纯水的用量,考察液固比对铅阳极泥氧化浸出的影响,实验完全反应后进行过滤、洗涤、烘干和取样化验分析,分析结果

氧水的加入时间为 30 min,然后在 80 °C 温度下反应 3 h。通过改变盐酸的用量,考察盐酸浓度对铅阳极泥氧化浸出的影响,实验完全反应后进行过滤、洗涤、烘干和取样化验分析,分析结果如图 2 所示。

如图 3 所示。

由图 3 可知,随着液固比的增大,铅阳极泥中 Cu、As、Bi、Sb 的浸出率均逐渐增大后趋于稳定,渣率逐渐降低,浸出液中 Au 和 Ag 的浓度逐渐减小。当液固比为 2:1 时,铅阳极泥中 Cu、As、Bi、Sb 的浸出率分别为 82.17%、43.58%、43.59% 和 46.98%,渣率为 39.74%;当液固比为 6:1 时,铅阳极泥中 Cu、As、Bi、Sb 的浸出率分别提高至 92.25%、95.89%、99.25% 和 98.58%,渣率降至 24.52%;继续提高液固比,Cu、As、Bi、Sb 浸出率及渣率变化不显著。液固比为 6:1 ~ 8:1 时,浸出液 Au 浓度 < 0.1 mg/L,Ag 浓度 < 30 mg/L。综合考虑处理铅阳极泥的成本,确定最佳液固比为 6:1。

2.4 温度对铅阳极泥氧化浸出的影响

取 50 g 铅阳极泥加入烧杯中,加入 300 mL 纯水,再加入适量的盐酸调节盐酸浓度为 4.5 mol/L,搅拌的同时升高温度,温度稳定后缓慢加入 40 g 双氧水,控制双氧水的加入时间为 30 min,然后在不同温度下反应 3 h。通过改变反应的温度,考察温度对

铅阳极泥氧化浸出的影响,实验完全反应后进行过

滤、洗涤、烘干和取样化验分析,分析结果如图4所示。

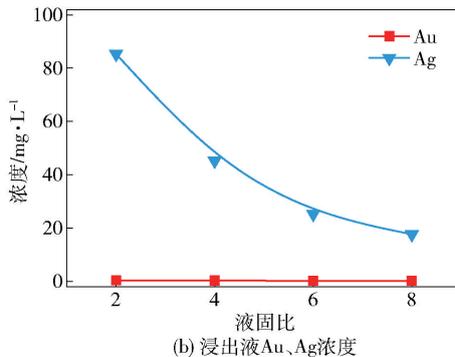
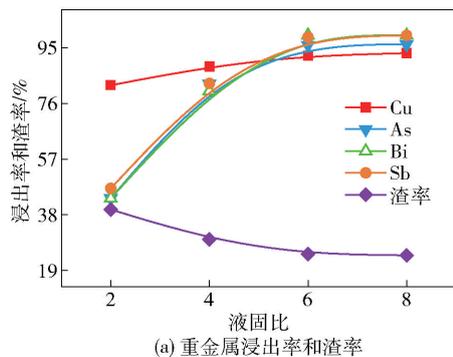


图3 液固比对铅阳极泥氧化浸出的影响

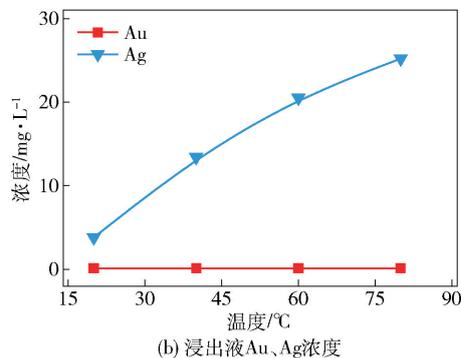
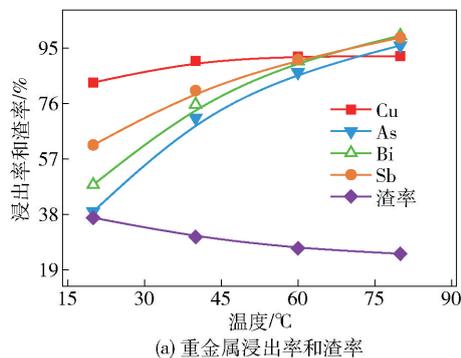


图4 温度对铅阳极泥氧化浸出的影响

由图4可知,随着温度的增加,铅阳极泥中Cu、As、Bi、Sb的浸出率均逐渐增大,渣率逐渐降低,浸出液中Ag浓度逐渐增大。当温度为20℃时,铅阳极泥中Cu、As、Bi、Sb的浸出率分别为83.21%、38.99%、48.14%和61.78%,渣率为36.85%;当温度升高至80℃时,铅阳极泥中Cu、As、Bi、Sb的浸出率分别提高至92.25%、95.89%、99.25%和98.58%,渣率降至24.52%;此时浸出液中Au浓度小于0.1 mg/L,Ag浓度小于30 mg/L,Bi、Sb浸出率均大于98%,As、Cu浸出率大于90%。综合考虑处

理铅阳极泥的成本,确定最佳浸出温度为80℃。

2.5 反应时间对铅阳极泥氧化浸出的影响

取50 g铅阳极泥加入烧杯中,加入300 mL纯水,再加入适量的盐酸调节盐酸浓度为4.5 mol/L,搅拌的同时升高温度,温度稳定后缓慢加入40 g双氧水,控制双氧水的加入时间为30 min,然后在80℃下反应不同时间。通过改变反应的时间,考察时间对铅阳极泥氧化浸出的影响,实验完全反应后过滤、洗涤、烘干和取样化验分析,分析结果如图5所示。

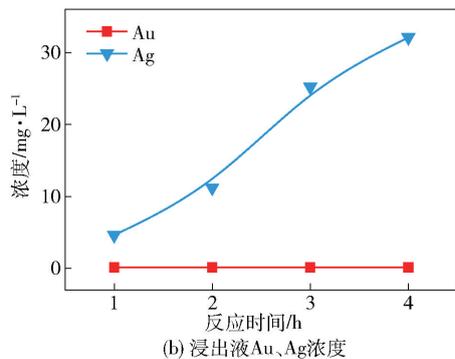
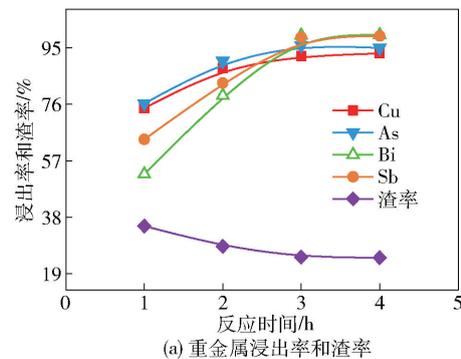


图5 反应时间对铅阳极泥氧化浸出的影响