

粗铋精炼冶金工艺试验研究

马少卫

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

[摘要] 湿法炼铋工艺所产出的阴极铋含有铁、砷、铅、硫等杂质,其含铋品位和纯度难以达到商品铋的品位,需要对其进行精炼。目前工业上对铋的精炼包括火法精炼和水溶液电解精炼。所产粗铋杂质较多且富含大量的贵金属金、银,需要在除杂提纯的同时使金、银等有价金属富集并得到回收,采用水溶液电解能够实现这一目的。由于铋的特殊物理化学性质,这一过程需要考虑粗铋的熔铸过程所采用的设备材质和电解精炼所选用的电解体系。

[关键词] 粗铋; 熔铸; 预处理; 电解; 贵金属

[中图分类号] TF818

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2022)03-0027-05

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.03.007

硫化钠浸出-硫代压铋酸钠溶液电积工艺是目前成熟的湿法炼铋工艺,适用于处理含金铋矿,但该法产出粗铋中金含量高,具有极大回收价值。粗铋精炼包括碱性火法精炼、水溶液电解精炼、熔盐电解精炼等,火法精炼难以完全实现金的高效富集,水溶液电解精炼适合处理含贵金属粗铋。本文基于此

开展试验研究。

1 粗铋精炼

1.1 粗铋的化学组成

试验用粗铋通过 ICP-AES 检测,其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 粗铋化学成分分析

元素	As	Ca	Ni	Sb	Pb	Zn	Bi	Cu	Fe	S	Na	Au(g/t)	Ag(g/t)	%
含量/%	0.071	0.065	0.043	78.6	0.065	<0.05	0.048	0.059	0.12	5.14	6.05	100	50	

1.2 粗铋洗涤—去除可溶性硫和钠盐

该物料为硫化钠和氢氧化钠组成的碱性体系电解所得粗铋,由化学组成可以看出,其中含有一定量的碱性电解质成分,熔铸前需要对其进行洗涤,去除其中的可溶性硫和钠盐。实验过程针对 50 g 料采用 60 °C 热水进行分段洗涤,各段洗水、滤液、粗铋中 Na、S 和 Sb 的分配情况如表 2 所示。

1.3 粗铋火法初步除杂—浮渣

反射炉是粗铋火法精炼的常用设备,具有结构简单、操作方便、容易控制等优点。该公司场地富足

表 2 粗铋洗涤的实验结果

实验编号	洗水体积/mL	S 所占比例/%	Na 所占比例/%	滤饼中 Sb 含量/%
一段洗水	100	44.5	39.2	86.6
二段洗水	100	29.4	30.3	92.4
三段洗水	100	18.6	17.6	95.1
洗涤后含 X%		0.54	0.90	95.1

且相关火法工艺中具备天然气的使用,故采用反射炉熔融粗铋,浇铸采用铸铁模具,在熔融过程中杂质金属能够形成密度较铋轻的浮渣分离除去,同时实现粗铋的初步除杂,减少电解过程的负担。

实验研究: 由于铋能够与元素周期表中许多金属生成金属间化合物(Li、Na、K、Cu、Ag、Mg、Ca、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、S、Te、Fe、Ni、Pt),因此熔融采用石

[收稿日期] 2022-01-20

[作者简介] 马少卫(1973—),男,河南杞县人,副高级工程师,大学本科,主要从事选矿、冶金工作。

[引用格式] 马少卫.粗铋精炼冶金工艺试验研究[J].有色设备,2022,36(3):27-31.

墨坩埚/刚玉坩埚在马弗炉中进行,浇铸则采用石墨槽。

通过化学分析可以看出,粗锑原料中含有的杂质主要为铁、砷、铅,在熔融过程中加入一定量

的磷酸二氢氨和碳酸钠,通过造渣使杂质金属浮于锑液表面除去,如图1所示。此外,为了防止熔融过程中锑被氧化,还需加入一定量的煤进行保护。

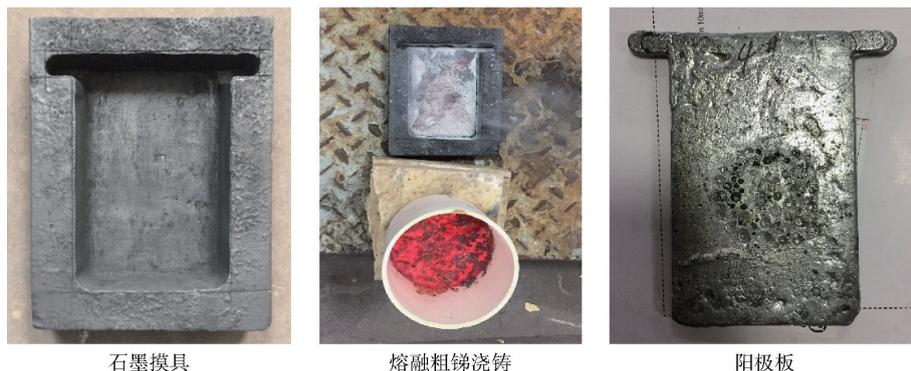


图1 粗锑的实验室熔铸过程

金属锑属于易挥发的金属,由表3可以看出,900℃以上,锑的蒸汽压急剧上升,为了减少锑在熔

铸过程中的挥发损失,熔铸温度需要控制在800~900℃范围内。

表3 锑在不同温度下的蒸汽压

温度/℃	630	700	800	900	1 000	1 100
蒸汽压/Pa	18.67	58.26	221.32	670.61	1719.85	3853.01
蒸汽压/mmHg	0.14	0.437	1.66	5.03	12.90	28.90
蒸汽压/Pa	1 200	1 300	1 400	1 500	1 600	1 700
蒸汽压/mmHg	7 506.03	13 732.17	27 864.30	51 862.26	87 992.52	101 324.7
蒸汽压/Pa	56.3	103.0	209.0	389.0	660.0	760

2 电解精炼

2.1 电解介质选择

锑的盐类大多数难溶于水,如锑的硫酸盐和硝酸盐均不溶于水,硅氟酸盐和硼酸盐的溶解度也很小。粗锑水溶液电解精炼可采用的电解液体系可分为碱性体系和酸性体系两种。碱性电解液体系:碳酸钠-氢氧化钠,硫化钠-氢氧化钠,前者缺点较多,未能得到推广,后者阴极沉积物不致密,尤其在溶液中锑浓度较低时易生成锑粉。由于氧的去极化作用,贵金属以硫代钠盐转入溶液并在阴极析出,导致贵金属的损失。酸性电解液体系主要有氢氟酸-硫酸体系,盐酸-氯盐体系、酒石酸体系、柠檬酸-柠檬酸盐体系以及硫酸盐-氨络合物-氟化物体系等,其优缺点列于表4中,从电解液的毒性和经济性进行比较,本研究采用价格较廉、环境污染较小的盐

酸-氯盐体系。

2.2 电解技术参数实验研究

(1) 锑电解阴极材料:粗锑的电解精炼不能采用电负性比锑强的金属阴极,本实验采用的是钛板。

(2) 电解液的主要成分:盐酸-氯盐体系用盐酸、三氧化二锑和氯化钠,配制, Sb^{3+} 的浓度为40 g/L,游离酸浓度为1 mol/L,氯化钠浓度为150 g/L。

(3) 电流密度的影响

本研究所选电流密度的变化范围为100~300 A/m²,阴极电流密度和阳极电流密度基本相当,研究结果如表5所示。电流密度主要影响电解过程的槽电压、阴极锑的产出率,对电流效率影响不大。随着电流密度增加,槽电压升高,电能消耗增大,但同时阴极锑的产量也明显提高。在试验研究的电流密度范围内,电流密度对阴极锑的表面形貌

表 4 各种酸性电解液体系的组成及优缺点

体系	氢氟酸-硫酸	盐酸-氯盐	酒石酸	硫酸盐-氨络合物-氟化物
成分/(g/L)	Sb ³⁺ 100 ~ 130 SO ₄ ²⁻ 360 ~ 400 总氟 70 ~ 90 游离氟 > 20	Sb ³⁺ 40 ~ 60 NaCl 180 游离 H + 1.5	Sb ³⁺ 60 酒石酸 100 ~ 150	Sb ³⁺ 90 ~ 120 SO ₄ ²⁻ 300 ~ 360 总氟 70 ~ 90 NH + 50
优点	易溶于水, 稀释时不水解; 价格较低	易溶于水, 锑离子浓度不会贫化; 电流效率接近理论值	溶解度较大; 电流效率接近理论值	易溶于水; 可采用高的电流密度; 电解液毒性较小; 阴极锑质量优良; 价格较低
缺点	不能采用高电流密度; 电解液毒性较大	易生成爆锑; 电解液稀释时易发生水解反应; 电解液再生困难	阴极电流密度较大时, 沉积物结构变坏; 易出现阳极钝化; 价格昂贵	

表 5 不同电流密度时的电解研究结果 ($t = 5 \text{ h}$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, 异极距 25 mm, 粗锑含 Sb 97%)

电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	槽电压/V	电流/A	阳极 减重/g	阴极锑 产量/g	阴极锑 纯度/%	电耗/ ($\text{kW} \cdot \text{h}^{-1} \text{ Sb}$)	电流 效率/%
100	0.39	1.19	9.7	9.05	99.35	257.8	~ 100
150	0.44	1.581	12.2	12.38	> 99	293.9	98.94
200	0.59	2.108	16.9	16.96	99.93	389.9	~ 100
250	0.78	2.635	20.3	20.53	99.67	521.8	98.80
300	0.87	3.162	24.6	24.63	> 99	576.4	99.75

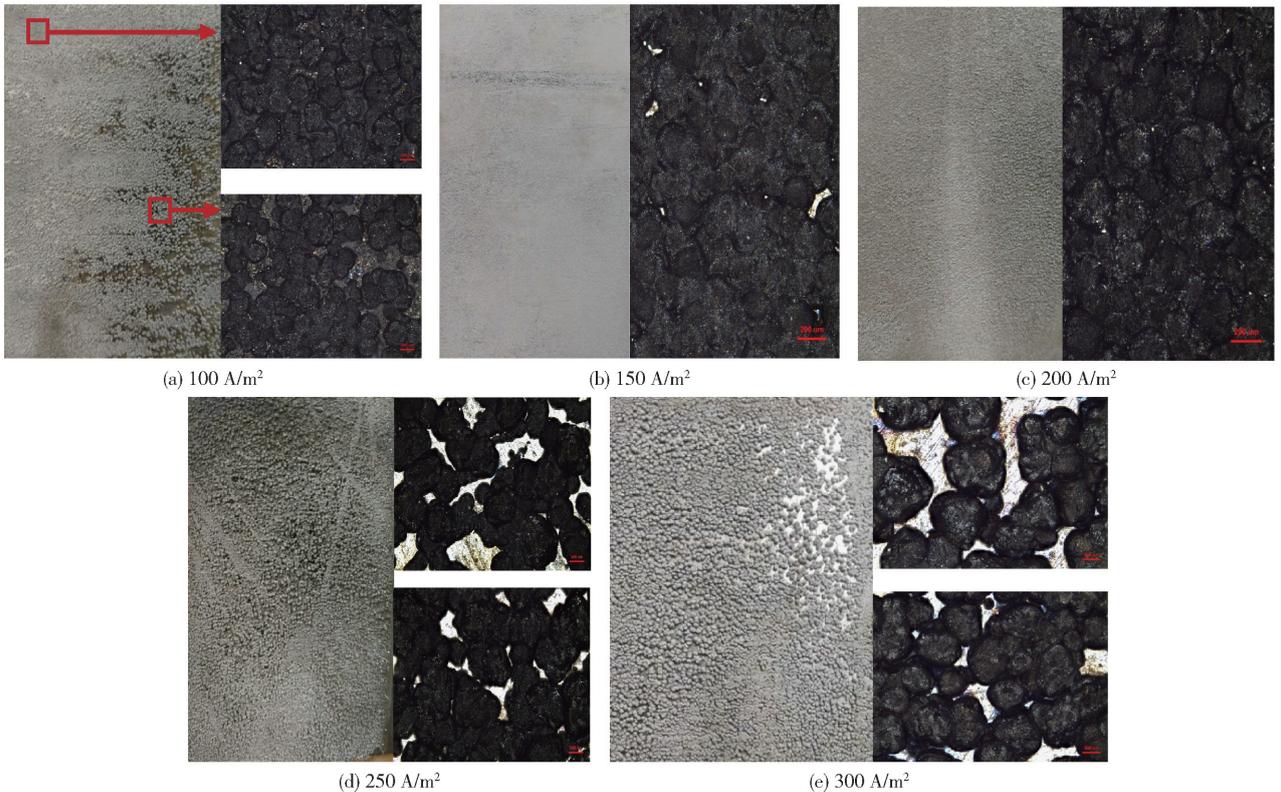


图 2 不同电流密度下阴极锑的表面

影响较大,在电流密度小于 200 A/m^2 时,锑呈球形析出在阴极板上且颗粒均匀致密;当电流密度大于 250 A/m^2 时,阴极板上锑呈堆积状生长。

(4) 电解温度的影响

电解温度是影响电解精炼的重要因素之一,影响着电解液的挥发、电解车间的环境以及杂质金属

的分布和走向,本实验研究了 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的电解效果。由表 1~6 可以看出,随着电解温度升高,电流效率略有下降,阴极锑呈纵向生长,颗粒堆积且不够致密。同时,电解温度升高对电解液的维护和电解车间的环境有害,因此该过程在较低温度下进行比较适宜。

表 6 不同电解温度下的电解研究结果 ($t=5 \text{ h}$, 电流密度 200 A/m^2 , 异极距 25 mm)

温度/ $^\circ\text{C}$	槽电压/V	电流/A	阳极减重/g	阴极锑产量/g	阴极锑纯度/%	电耗/ $(\text{kW}\cdot\text{h}^{-1} \text{ Sb})$	电流效率/%
35	0.57	2.108	16.9	16.92	>99	376.7	~100
45	0.59	2.108	16.9	16.96	>99	389.9	~100
55	0.58	2.108	16.1	16.18	>99	391.3	97.97

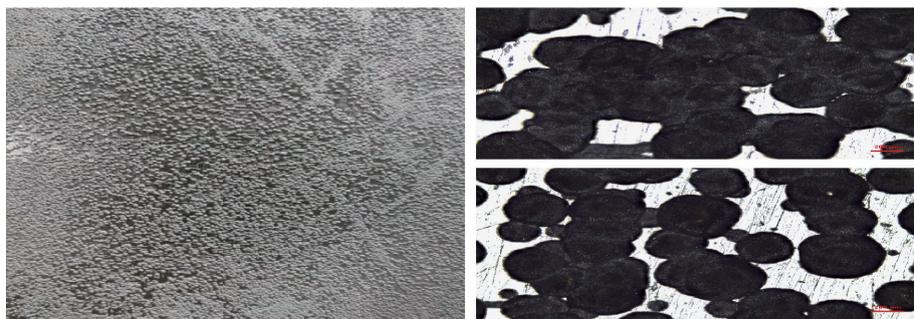


图 3 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下阴极锑的表面形貌

3 总结

(1) 在电解试验过程中遇到了阳极钝化现象,致使槽电压升高,电流降低较快而无法继续进行电解,间隔 24 个小时以上槽电压就会慢慢上升,越来越快,阳极板清洗后槽电压回复正常,为此采取了电源定时反向电解 1 分钟,阳极钝化现象有所缓解。

(2) 锑阳极板浇铸过程中锑很容易氧化挥发,因此为了尽量较少电解的残极率,在试验过程中验证无残极电解的可行性,将残极放到阳极框中进行电解,摸索电解过程中电压和电流的变化,阳极钝化情况,主要缺点是阳极泥不便清理。

(3) 在该试验研究中由于电解液运行时间较短,电解液杂质富集不明显,因此没有对电解液的杂质富集情况对电解的影响进行分析,如果以后工业化生产还需要考虑杂质净化处理。

(4) 粗锑中含有较高含量的金 (100 g/t), 直接

作为产品销售, Sb 计价系数仅 85%, Au 计价系数仅约 82%, 大幅降低了产品价值和企业效益, 采用“火法熔铸—电解精炼—火法铸锭”工艺, 粗锑熔化预脱杂, 浇铸锑阳极氯盐体系电解, 产出的阴极锑含 Sb >99.5%, 熔化铸锭后锑锭达到国标 2# 锑标准, 粗锑中 Au 富集于阳极泥中, 实现了锑金的高效分离与回收, 可以获得一定的经济效益。

[参考文献]

- [1] 雷霆, 朱从杰, 张汉平. 现代有色金属冶金科学技术丛书—锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [2] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [3] Gandhi T, Raja K S, Misra M. Room Temperature Electrodeposition of Aluminum Antimonide Compound Semiconductor[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(24): 733–7337.
- [4] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 国内锑冶金技术现状及进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 6–10.
- [5] 王成彦. 复杂锑铅矿矿浆电解工艺及理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.

Experimental Research on Metallurgical Process of Crude Antimony Refining

MA Shao-wei

Abstract: The antimony cathode produced by the antimony hydrometallurgical process contains impurities such as iron, arsenic, lead, and sulfur, and it is difficult for the grade and purity of antimony to reach a level that's commercially viable, hence the antimony needs refining. The current industrial refining of antimony includes pyrorefining and aqueous electrolytic refining. The crude antimony produced has many impurities and is rich in a large amount of precious metals like gold and silver. Therefore, it is necessary to enrich and recover valuable metals such as gold and silver while removing impurities for purifying antimony. The application of aqueous electrolysis can achieve this purpose. Due to the special physical and chemical properties of antimony, attention should be paid to equipment material used in the melting and casting process of crude antimony and the electrolytic system selected for electrolytic refining.

Key words: crude antimony; casting; pretreatment; electrolysis; precious metals



敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591 联系。

《有色设备》编辑部

恩菲期刊微信公众号上线通知

2021年1月1日,中国恩菲工程技术有限公司期刊杂志部正式开通“恩菲期刊”微信公众号,着力打造全天候的媒体服务平台,定期更新期刊动态;分享写作、投稿技巧;及时为读者、作者、审稿专家、编委带来新鲜、生动、有价值的信息资讯。微信用户可通过扫描下方二维码或微信搜索公众号“恩菲期刊”关注我们。

“恩菲期刊”公众号诚邀您的关注!



《有色设备》编辑部