

铜阳极泥定向脱除砷锑铋研究

廖春发, 邹建柏, 徐振鑫, 邹耕, 周迅, 曾颜亮
(江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

[摘 要] 铜阳极泥是提取稀贵金属的重要原料, 现有的工艺技术均不理想。本文采用盐酸、硫酸与氯化钠的不同组合浸出体系对铜阳极泥进行了浸出试验, 结果表明: 单一盐酸、硫酸、氯化钠为浸出剂时, Au、Ag、Se、Pb、As、Sb、Bi 无法得到有效分离; 当浸出剂为盐酸、硫酸、氯化钠的两两组合时, 只有以盐酸-硫酸为浸出剂时, 定向脱除砷锑铋的效果较好, 但含酸太高, 易造成设备腐蚀且后续处理成本增加; 当浸出剂为盐酸-硫酸-氯化钠时, As、Sb、Bi 进入酸浸液, Au、Ag、Pb、Se 进入酸浸渣中, 实现了铜阳极泥定向脱除砷锑铋的目的, 且降低了浸出液的酸度。通过 XRD、SEM-EDS 分析盐酸-硫酸-氯化钠浸出铜阳极泥前后固相中物相的变化, 结果表明: 浸出前后 Ag、Se 主要以 Ag_2Se 、 AgCl 形式存在, 部分 Se 转变为硒酸盐; Pb 主要以 PbSO_4 形式存在。

[关键词] 铜阳极泥; 稀贵金属; 盐酸-硫酸-氯化钠体系; 浸出剂; 浸出率; 砷锑铋; 除杂; 酸浸渣

[中图分类号] TF811; TF803.2⁺7; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0021-07
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.004

铜阳极泥富含 Au、Ag、Se、Te、Sb、Bi 等稀贵金属, 是提取稀贵金属的重要原料^[1-2], 同时含有 As、Sb、Bi 等杂质元素。铜精矿中 As、Sb、Bi 含量越来越高, 致使铜阳极泥中 As、Sb、Bi 含量增加, 造成回转窑蒸硒时结料频繁和银过多进入分银渣等问题^[3], 故需要对铜阳极泥先进行脱除砷锑铋处理。

铜阳极泥砷、锑、铋的分离除杂方法有酸浸法^[4]、碱浸法^[5]、真空还原法^[6]。碱浸法采用碱性物质氧化阳极泥来脱除砷锑, 砷锑的浸出率高, 但处理含硒的阳极泥时硒会进入溶液; 真空还原法采用真空动态蒸发和真空动态闪蒸还原两步法处理富砷阳极泥, 砷去除率 99.96%, 锑和银进入合金; 酸浸法采用硫酸和氯化钠溶解砷锑铋, 并且控制酸浸液中酸度和氯离子浓度, SbCl_3 、 BiCl_3 会分步水解为其对应的氯氧化物, 可达到分步回收 Sb、Bi 的目的^[7-8], 而且回转窑结料问题好转^[9], 分银工序渣率

下降且粗银粉品位提高^[10], 但 Ag 过多进入溶液, 造成稀贵金属分散。

本文以铜阳极泥为原料, 采用盐酸、硫酸、氯化钠组合的单元、二元和三元体系为浸出剂, 对铜阳极泥进行浸出, 以实现砷锑铋的定向脱除, 减少稀贵金属的损失。

1 实验原料和方法

实验原料为铜阳极泥, 成分见表 1。

表 1 铜阳极泥中各元素含量									%
元素	Au	Ag	Cu	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te
含量	0.25	0.76	21.88	5.89	5.43	7.53	2.84	6.80	3.15

采用盐酸、硫酸、氯化钠一种或多种复合浸出铜阳极泥, 实验时取铜阳极泥 10 g, 控制固液比 1:10, 酸浸液进行 ICP(ICP-OES 7000 型)检测, 铜阳极泥和复合酸浸滤渣进行 XRD(Empyrean 型)、SEM-EDS(X130 型)检测。

2 结果与讨论

2.1 盐酸、硫酸、氯化钠的单元体系浸出铜阳极泥
分别以盐酸、硫酸、氯化钠为浸出剂, 考察浸出剂浓度对铜阳极泥浸出率的影响, 实验结果见图 1。

[收稿日期] 2020-11-20 [修订日期] 2021-01-07
[录用日期] 2021-01-09 [出版日期] 2021-06-28
[作者简介] 廖春发(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事稀有金属分离提取研究。
[基金项目] 国家自然科学基金项目资助(U1802251)
[引用格式] 廖春发, 邹建柏, 徐振鑫, 等. 铜阳极泥定向脱除砷锑铋研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 21-27.

从图 1(a)可知:随着盐酸浓度的增大,Cu、As、Sb、Bi、Te 的浸出率均呈现出先上升后逐渐趋于平稳的趋势,当盐酸浓度为 4 mol/L 时,Cu、As、Sb、Bi、Te 浸出效果良好,之后浸出率变化较小;Pb、Ag 随着盐酸浓度的增大,其浸出率一直呈现出增大的趋势,原因是随着盐酸浓度的增大,溶液中氯离子浓度也在不断增大,银、铅离子与氯离子结合形成多配位化合物而溶于溶液中^[11-12];Au、Se 随着盐酸浓度的增大,其浸出率一直维持在 1.5% 左右,因此盐酸浓度的变化对 Au、Se 的浸出率影响不大。

从图 1(b)可知:随着硫酸浓度的增大,Cu 的浸出率缓慢下降,因为过高的硫酸浓度会导致出现少量的硫酸铜盐类结晶;Bi 的浸出率呈现出缓慢上升的趋势,最终达到 20% 左右;As、Te 的浸出率几乎不受硫酸浓度变化的影响,分别维持在 48%、16% 左右;Au、Ag、Se、Pb、Sb 浸出率一直在 0.5% 左右,说明硫酸对于其浸出效果较差。

从图 1(c)可知:随着氯化钠浓度的增大,Pb 的浸出率呈现出一直上升趋势,但是浸出率不是很高,原因是部分 Pb 会与不断增多的氯离子形成多配位

化合物,进而溶于溶液中,其他大部分 Pb 以硫酸铅形式沉淀;Cu 的浸出率先上升后稳定在 30% 左右,氯化钠体系脱除铜阳极泥中的铜,其本质类似于水浸脱铜法,所以铜的浸出率最终趋于稳定,达到饱和状态;Au、As、Sb、Se、Te 的浸出率几乎为 0,表明氯化钠对其浸出没效果;当氯化钠浓度大于 4 mol/L 时,Bi、Ag 的浸出率有少量的增加,但是其浸出率仍在 3% 以下,浸出效果并不理想。

综上所述,盐酸、硫酸、氯化钠单元体系均无法实现砷锑铋进入溶液和金银硒铅进入渣中的目的,造成稀贵金属分散。因此继续研究铜阳极泥在盐酸、硫酸、氯化钠的二元体系下各元素的浸出效果。

2.2 盐酸、氯化钠、硫酸的二元体系浸出铜阳极泥

将盐酸、硫酸、氯化钠按浓度比为 1:1 两两组合,形成盐酸-氯化钠、硫酸-氯化钠、盐酸-硫酸二元体系,考察各体系浸出剂浓度对铜阳极泥中各元素浸出率的影响,实验结果见图 2。

从图 2 可知:随着浸出剂浓度的提高,As、Sb、Bi 的浸出率呈现出先上升后平稳的现象,最后 As、Sb、

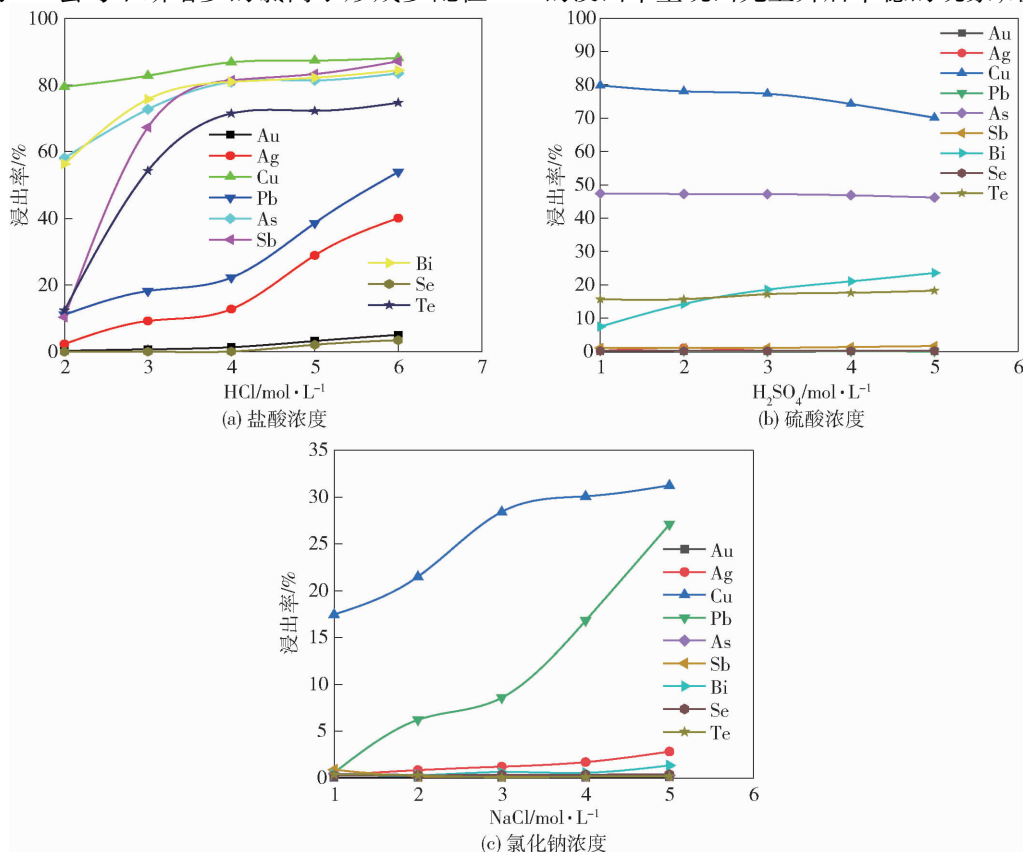


图 1 盐酸、硫酸、氯化钠单元浸出铜阳极泥各元素浸出率图

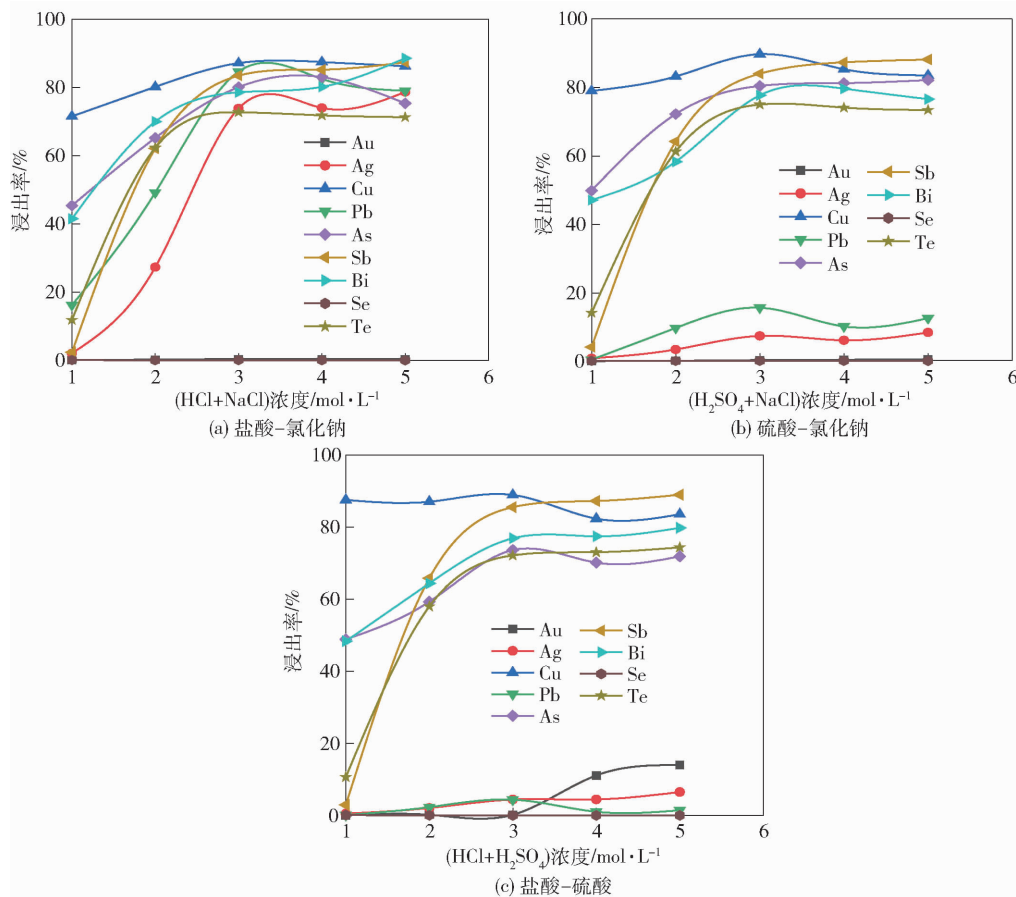


图2 盐酸、氯化钠、硫酸二元浸出铜阳极泥时各元素浸出率

Te 浸出达到饱和。在盐酸-氯化钠浓度为 3 ~ 5 mol/L、盐酸-硫酸为 3 ~ 4 mol/L 时, As 的浸出率出现小范围下降的波动, 这是因为在酸性条件下, 部分砷离子形成砷酸根与溶液中的金属离子形成沉淀; 在硫酸-氯化钠浓度为 3 ~ 5 mol/L 时, Bi 的浸出率出现小范围下降的波动, 原因在于随着硫酸体积的增加, 溶液中氯化钠会出现部分结晶, 导致小部分铋离子被包裹形成沉淀。Cu、Te 的浸出率均呈现出先上升后平稳的趋势; Au、Se 的浸出率一直不变, 几乎为 0。在酸性条件下, 较高的氯离子浓度会使大部分 Ag、Pb 生成相应的配位化合物进入溶液; 硫酸的加入使 Ag、Pb 生成硫酸盐进入渣中; 在盐酸-硫酸二元体系下, Ag、Pb 的浸出率一直在 10% 以下, 并且溶液酸性过强使 Au 出现少量的溶解。

综上所述, 盐酸-氯化钠体系下, 氯离子浓度的增大会导致 Ag、Pb 过多的进入复合酸浸液中, 造成稀贵金属分散; 硫酸-氯化钠体系下, Ag、Pb 会有 10% 左右进入复合酸浸液中; 在盐酸-硫酸体系下,

Ag、Pb 的浸出率一直在 10% 以下, 达到定向脱除砷铋的目的, 但有部分 Au 进入溶液, 且浸出液酸度太高, 后续处理成本高。因此继续研究在盐酸、硫酸、氯化钠三元体系下各元素的浸出效果。

2.3 盐酸、硫酸、氯化钠的三元体系浸出铜阳极泥

将盐酸、硫酸、氯化钠按照浓度比 1:1:1 组合, 形成复合酸浸剂, 考察浸出剂浓度对铜阳极泥浸出的影响, 实验结果见图 3。

从图 3 可知: 随着复合浸出剂浓度的提高, As、Bi、Sb 的浸出率均呈现先上升后平稳的趋势, 最终浸出率分别为 91.44%、92.46% 和 93.28%; 在复合酸浸剂浓度 1 mol/L 提高到 2.5 mol/L 过程中, Te 的浸出率提高了 34.96%, 达到最大值 76.16%; 在复合酸浸剂浓度 1 mol/L 时 Cu 的浸出率为 77.61%, 之后 Cu 的浸出率随复合酸浸剂浓度的增加在 80% 左右波动; Pb 的浸出率一直在 10% 以下, 会随着复合酸浸剂浓度的提高而先上升后下降, 硫酸浓度的增加使部分铅离子形成沉淀, 所以出现浸出率下降

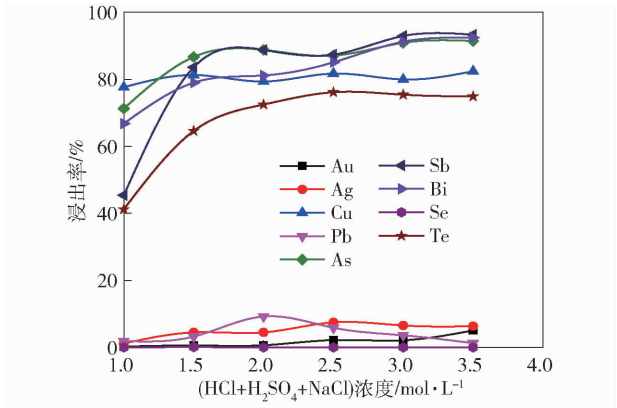
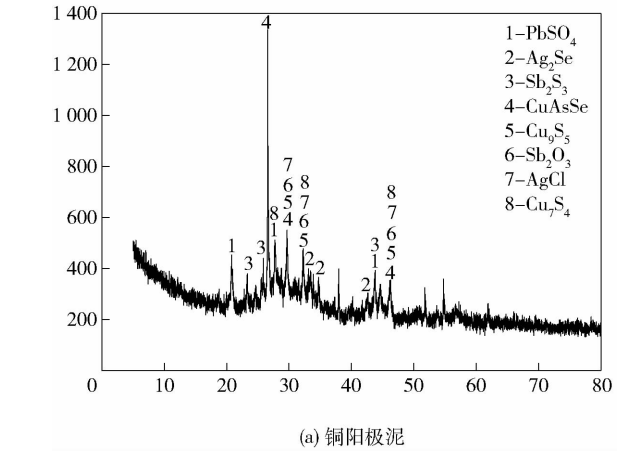


图3 盐酸、硫酸、氯化钠三元浸出铜阳极泥时各元素浸出率图

现象;Au、Ag 基本不浸出;Se 的浸出率一直不变,几



乎为0。
盐酸-硫酸-氯化钠体系下,Au、Ag、Pb、As、Sb、Bi、Se 实现了较好的分离,达到了定向脱除砷锑铋和减少金银硒损失的目标,且降低了体系的酸性。

2.4 铜阳极泥及三元复合酸浸渣的表征

为明确三元复合酸浸铜阳极泥前后固相中物相的变化,对铜阳极泥和三元复合酸浸渣进行了XRD、SEM-EDS 分析,结果见图4~6。

由图4(a)可知:铜阳极泥的物相为 Cu_7S_4 、 PbSO_4 、 Ag_2Se 、 AgCl 、 Sb_2S_3 、 Sb_2O_3 、 CuAsSe ;经过盐酸-硫酸-氯化钠复合酸浸后,由图4(b)可知,铜阳极泥酸浸渣的物相为 Cu_7S_4 、 PbSO_4 、 AgCl 、 Se_3 、 PbSeO_3 、 AuTe_2 、 Cu_3SbS_3 。

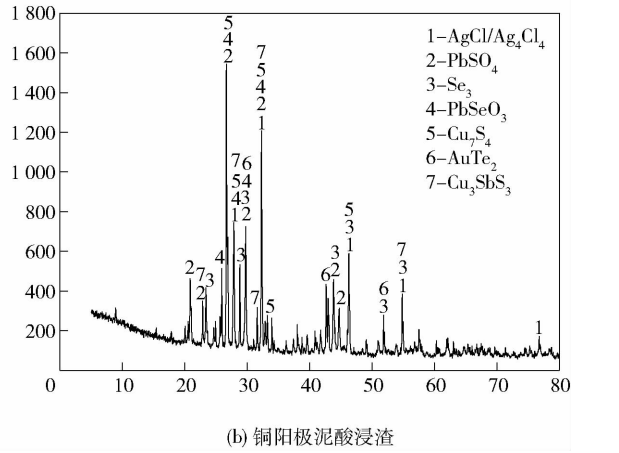


图4 铜阳极泥及复合酸浸渣 XRD 图

铜阳极泥原料的SEM-EDS 分析见图5,能谱点元素质量比见表2。由图5 可知:Cu、S、O 出现位置几乎一致,根据表2 中点35、36、37、38 中 Cu、S、O 的质量比,再结合铜阳极泥原料 XRD 分析,可知铜阳极泥原料中 Cu 是以 CuS 、 CuSO_4 等形式存在;As、

Bi、Pb 出现位置大概一致,根据表2 中点34、35、36、37、38 元素质量比可知,其主要以氧化物、硫酸盐形式存在;Te、Sb 出现位置几乎一致,形状主要以棒状或者球状存在,结合铜阳极泥原料 XRD 分析,可知 Sb 主要以氧化物形式存在;Se、Ag 出现位置大概一

表2 铜阳极泥能谱上点的元素质量比表

能谱点	O	S	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Pb
31	14.47	2.24	—	24.72	6.86	—	0.91	—	26.1	—	—	24.39
32	19.62	1.78	—	6.53	0.90	—	0.77	65.68	—	4.72	—	—
33	5.63	2.72	—	30.65	—	17.76	20.89	—	5.03	8.50	—	8.82
34	6.78	12.33	—	75.69	—	—	—	5.21	—	—	—	—
35	30.28	2.14	2.19	27.67	4.11	1.57	1.12	—	25.34	—	—	5.58
36	27.33	5.10	5.29	23.27	—	2.68	4.95	—	10.47	5.38	—	15.52
37	41.00	4.34	2.11	15.56	2.15	0.26	1.69	—	7.31	—	3.82	21.75
38	24.52	—	—	16.87	8.13	—	—	—	39.74	—	—	10.74

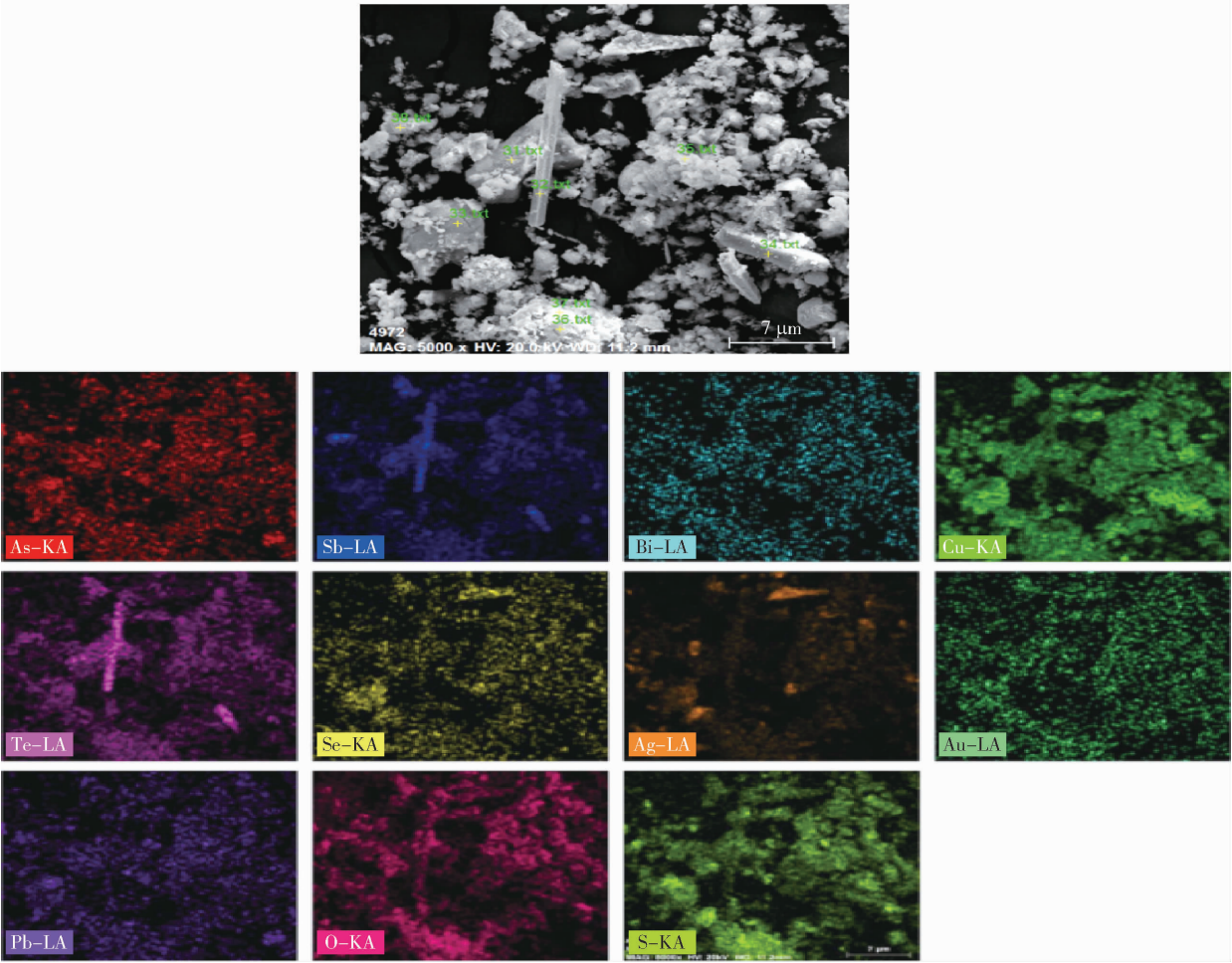


图5 铜阳极泥 SEM-EDS 图

致,以不规则的三角形状的立体物存在,结合表 2 中点分析可知,Se、Ag 主要在铜阳极泥中以 Ag_2Se 形式存在。

铜阳极泥酸浸渣的 SEM-EDS 分析见图 6,能谱点元素质量比见表 3。由图 6 可知;Cu、S、O 出现位置几乎一致,并根据表 3 中点 41、42、45、46 元素质量比,可知铜阳极泥酸浸渣中 Cu 是以 CuS 、 CuSO_4 形式存在;As、Bi 在能谱图中十分分散,没有明显的形状,根据表 3 可以看出酸浸渣中 As、Bi 含量极低,结合铜阳极泥酸浸液的化学分析可知,As、Bi 几乎全部进入酸浸液中;Ag、Cl、Se 出现位置大概一致,根据点 43 元素质量比分析可知,Ag、Se 主要以 AgCl 、 Ag_2Se 形式存在于酸浸渣中;Te、Sb 出现位置几乎一致,形状主要以棒状存在,结合点 39、40、44 元素含量百分比分析可知,Sb 在酸浸渣中主要以酸根形式存在;Au 在酸浸渣比较分散,没有固定的形状;Pb 主要以 PbSO_4 形式存在。

实际生产运行表明,采用盐酸-硫酸-氯化钠浸出脱除阳极泥中 As、Sb、Bi 效果较好,而且在回转窑蒸晒时结料频繁的现象也大幅降低。

3 结论

通过采用盐酸、硫酸、氯化钠的单元、二元和三元体系浸出铜阳极泥,考察浓度对 Au、Ag、Se、Pb、As、Sb、Bi 等元素浸出率的影响,得出以下结论。

1) 盐酸体系下,Ag、Pb 过多进入酸浸液中;硫酸体系下,As、Bi、Sb 浸出率较低;氯化钠体系下,仅 Cu、Pb 有少量浸出。

2) 盐酸-氯化钠体系下,过多的氯离子使大部分 Ag、Pb 进入复合酸浸液中;硫酸-氯化钠体系下,Ag、Pb 仍有 10% 进入复合酸浸液中;在盐酸-硫酸体系下,Ag、Pb 几乎全部转化为沉淀,达到预期目标,但酸浸液酸性过强,易腐蚀设备,且后续处理成本高。

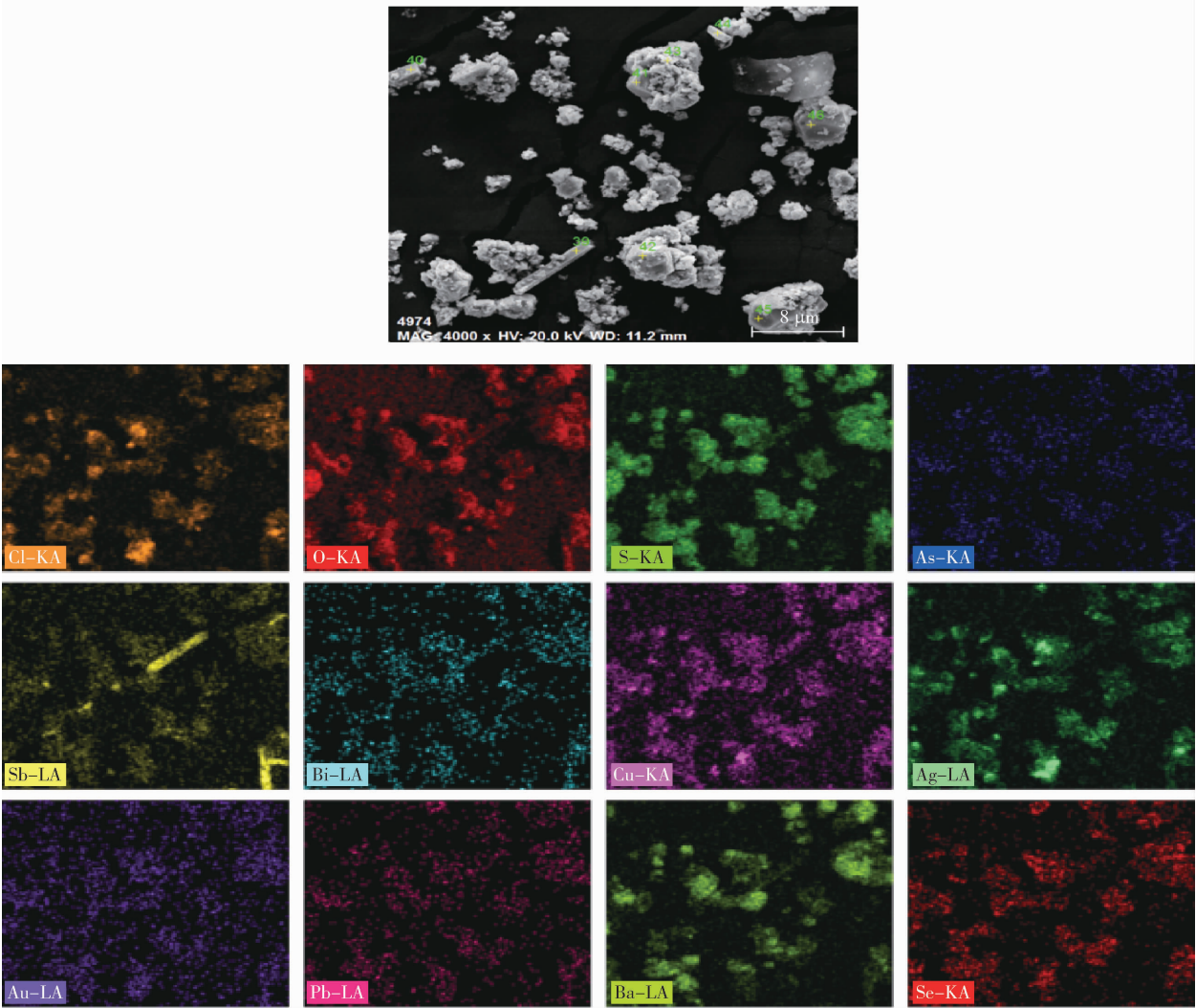


图6 铜阳极泥复合酸浸渣的SEM-EDS图

表3 铜阳极泥复合酸浸渣能谱上点的元素质量比表

能谱点	O	S	Cl	Cu	Se	Ag	Sn	Sb	Ba	Au	Pb
39	20.25	0.92	—	4.95	—	0.12	69.41	2.18	—	2.16	—
40	24.71	0.56	1.27	3.18	—	1.68	65.36	1.73	—	1.50	—
41	33.39	12.02	—	3.50	—	—	—	—	49.06	2.03	—
42	8.28	14.80	—	4.56	—	—	—	—	70.67	1.68	—
43	11.83	4.82	2.20	10.15	23.80	41.24	—	—	—	5.96	—
44	12.97	0.71	0.28	4.34	0.97	0.71	77.23	1.49	—	1.30	—
45	10.02	12.26	—	4.56	—	—	—	—	71.80	0.93	0.42
46	18.91	10.35	0.42	4.84	—	1.21	—	—	61.37	2.89	—

3)在盐酸-硫酸-氯化钠体系下,As、Sb、Bi 进入浸出液, Au、Ag、Pb、Se 留在渣中,铜阳极泥中砷铋铊可定向脱除,稀贵金属损失减少,浸出液的残余酸

度较低。铜阳极泥浸出前后 Ag、Se 物相变化不大,主要以 Ag₂Se、AgCl 形式存在,部分 Se 转变为硒酸盐;铜阳极泥中 Pb 物相基本不变,主要以 PbSO₄形式存在。

[参考文献]

- [1] 马致远, 杨洪英. 响应曲面法优化铜阳极泥微波浸出硒工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(7): 2391 – 2397.
- [2] 董竑君, 蒋训雄, 范艳青, 等. 从铜阳极泥中回收和制备碲粉[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(10): 69 – 71.
- [3] 尹湘华. 高杂质铜阳极泥的处理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005(5): 16 – 18.
- [4] 王超, 蒋训雄, 蒋伟, 等. 从铜阳极泥分银渣中回收铋和锑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(9): 16 – 18.
- [5] 李阔, 徐瑞东, 何世伟, 等. 采用碱性加压氧化浸出从高铋铅阳极泥中脱除砷锑[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1394 – 1402.
- [6] LIN D, QIU K. Removing arsenic from anode slime by vacuum dynamic evaporation and vacuum dynamic flash reduction[J]. Vacuum, 2012, 86(8): 1155 – 1160.
- [7] 田庆华, 辛云涛, 杨丽, 等. 配位沉淀体系中氯化锑水解分离的理论模拟及实验研究[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2016, 26(10): 2746 – 2753.
- [8] 赵瑞荣, 石西昌. 锑冶金物理化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
- [9] 王日. 回转窑焙烧蒸硒工艺优化研究[J]. 铜业工程, 2004(4): 30 – 31.
- [10] 梁君飞, 柳松, 谢西京. 铜阳极泥处理工艺的研究进展[J]. 黄金, 2008, 29(12): 32 – 38.
- [11] POWELL K J, BROWN P L, BYRNE R H, et al. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: the $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report)[J]. Pure & Applied Chemistry, 2009, 81(12): 2425 – 2476.
- [12] 黄礼煌. 贵金属提取新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.

Study on arsenic, antimony, bismuth removal from copper anode slime

LIAO Chun-fa, ZOU Jian-bai, XU Zhen-xin, ZOU Geng, ZHOU Xun, ZENG Yan-liang

Abstract: Copper anode slime is an important raw material for extracting rare and precious metals, and the separation of impurities arsenic, antimony and bismuth has always been a research hotspot. In this paper, different combined leaching systems of hydrochloric acid, sulfuric acid and sodium chloride were used to carry out leaching tests on copper anode slime. The results showed that Au, Ag, Se, Pb, As, Sb and Bi could not be separated effectively when single hydrochloric acid, sulfuric acid and sodium chloride were used as leaching agents. When the leach agent is a combination of hydrochloric acid, sulfuric acid and sodium chloride, the directional removal of arsenic-antimony bismuth is better when hydrochloric-sulfuric acid is the leach agent, but the acid content is too high, which will easily cause equipment corrosion and increase the cost of subsequent treatment. When the leaching agent is hydrochloric acid, sulfuric acid and sodium chloride, As, Sb and Bi enter the acid leaching solution, and Au, Ag, Pb and Se enter the acid leaching residue, realizing the goal of directional removal of arsenic, antimony and bismuth from copper anode slime, and reducing the acidity of the leaching solution. By XRD and SEM-EDS, the changes of the solid phase before and after the copper anode slime leaching with hydrochloric acid, sulfuric acid and sodium chloride were analyzed. The results showed that Ag and Se existed in the form of Ag_2Se and AgCl before and after the leaching, and part of Se was converted into selenate. Pb mainly exists in the form of PbSO_4 .

Key words: copper anode slime; rare and precious metals; hydrochloric acid-sulfuric acid-sodium chloride leaching system; leaching agent; leaching rate; arsenic antimony bismuth; impurity removal; acid leaching residue