

粗硒蒸硒渣有价金属综合回收试验研究

孔德颂¹, 罗劲松¹, 夏挺¹, 向成喜¹, 王选兵², 蒋文豪², 朱云², 徐瑞东^{2*}

(1. 云南铜业股份有限公司 西南铜业分公司, 云南 昆明 650000;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 粗硒蒸硒渣是粗硒真空蒸馏过程产生的一种副产物, 富含铜、铅、硒、碲、金、银、铂和钯等有价金属, 是回收贵金属的重要原料之一。该渣中硒、碲含量高且以多种物相结构存在, 并与铜、金、银等形成互化物和包裹体结构, 限制铜、铅、硒、碲等组分的选择性脱除, 制约了其综合回收主干技术路线的选择。本文提出采用“两段氧化焙烧-常压碱浸和硝酸浸出”工艺, 一段氧化焙烧-常压浸出可实现碲的较完全浸出, 二段氧化焙烧-常压浸出可以实现脱硒, 稀硝酸浸出可以除去渣中的铜和铅, 从而实现贵金属富集。经过3段简单的工序, 在几乎不损失贵金属的前提下, 硒的脱除率达到92.72%, 碲达到95.84%, 铜达到95.43%, 铅达到99.57%, 该工艺为粗硒蒸硒渣中的贵金属与贱金属的分离提供了一条切实可行的路线。

[关键词] 粗硒蒸硒渣; 贵金属回收; 贱金属分离; 铜、铅、硒、碲回收; 氧化焙烧-常压碱浸; 硝酸浸出; 资源利用

[中图分类号] TF843.5; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0031-09
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.005

铜阳极泥是在铜电解精炼过程中产出的一种副产品, 富含硒、碲、金、银、铂、钯等稀贵金属^[1-2]。为了实现阳极泥中金属的综合回收利用, 常规的回收方法有硫酸化焙烧蒸硒法^[3-4]和选冶联合法^[5-6]。

硫酸化焙烧蒸硒法产出的蒸硒渣可以用“(稀硫酸)水浸分铜-控电位氯化氧化分金-亚钠沉金-锌粉置换”工艺进行处理, 该方法已经用于生产实践。选冶联合法流程产生的粗硒, 采用真空蒸馏工艺制取精硒, 工艺过程中产生的渣通常也称为“蒸硒渣”(工厂俗名)。这两类蒸硒渣存在本质不同。为了区别, 本文把后者定义为粗硒蒸硒渣, 其中含有大量的铜、铅、硒、碲等贱金属, 阻碍金、银、铂、钯等贵金属的回收, 需要进行“脱杂”处理, 实现贵-贱金属分离后进一步综合利用。

目前, 关于蒸硒渣研究多为硫酸化焙烧产生的二次产物, 常采用水浸除去其中的铜^[7-8]; 关于粗硒真空蒸馏火法过程产生的粗硒蒸硒渣目前未见报道。粗硒真空蒸馏火法过程产生的粗硒蒸硒渣惰性大、活性差、致密度高, 且存在微量的固态熔融物, 影响贱金属铜、铅和稀散金属硒、碲的高效分离, 以及贵金属金、银、铂、钯的高度富集。此外, 粗硒蒸硒渣中硒、碲含量高, 且以多种物相结构存在, 并形成包裹体结构, 限制了铜、铅、硒、碲等组分的选择性脱除。本文提出“两段氧化焙烧-常压碱浸和硝酸浸出”工艺, 以实现硒、碲、铜、铅的梯级脱除, 为粗硒蒸硒渣中有价金属的高效综合回收提供一条新思路。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

为确保工艺流程和条件对蒸硒渣物料处理的适应性, 本研究总共选取三个位置堆存的样品混合形成综合样。综合样由“50% 1[#]样+25% 2[#]样+25% 3[#]样”组成, 各位置粗硒蒸硒渣及综合样的成分如表1所示。图1是粗硒蒸硒渣综合样的XRD衍射图谱。

[收稿日期] 2022-05-19 [修订日期] 2022-06-25

[录用日期] 2022-06-27 [出版日期] 2022-10-28

[作者简介] 孔德颂(1978—), 云南宣威人, 高级经济师, 主要从事铜冶炼全流程技术管理工作。

[基金项目] 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司-昆明理工大学校企合作项目(XNTY-研发-11-2021-0046)。

[引用格式] 孔德颂, 罗劲松, 夏挺, 等. 粗硒蒸硒渣有价金属综合回收试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(6): 31-39.

表 1 粗硒蒸硒渣主要成分组成

Table 1 The main composition of crude selenium steamed selenium slag

样品	Cu/%	Pb/%	Se/%	Te/%	Ag/%	Au/(g·t ⁻¹)	Pt/(g·t ⁻¹)	Pd/(g·t ⁻¹)
1 [#]	13.4	13.7	21.0	10.7	3.65	1 125	382	641
2 [#]	12.6	16.9	25.1	6.92	4.40	1 608	160	870
3 [#]	11.4	7.01	16.5	11.7	2.34	1 342	869	376
综合样	13.34	10.81	20.13	8.17	3.24	1 374	455	642

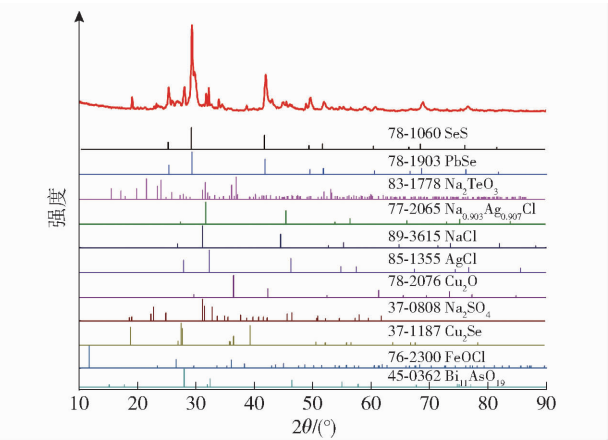


图 1 粗硒蒸硒渣 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD pattern of steamed selenium residue

从图中可以明显地看出该综合样物相包括 SeS、PbSe、NaTeO₃、Na_{0.903}Ag_{0.907}Cl、NaCl、AgCl、Cu₂O、Na₂SO₄、Cu₂Se、FeOCl 和 Bi₁₁AsO₁₉，但是并未检测到贵金属金铂钯的衍射峰，这可能是由于其含量太低而无法被检测到。此外，物相中的 Na₂SO₄、NaCl 和 Na₂TeO₃ 为可溶性物质，这与课题组前期水洗试验结果类似，在水洗时，粗硒蒸硒渣的减重情况维持在 30% 左右。

此外，本研究涉及的化学试剂包括氢氧化钠（工业级）、碳酸钠（工业级）、硝酸（分析纯）、氯化钠（分析纯），采用自来水配制过程所需的溶液。

1.2 试验设备

本研究涉及的试验仪器包括马弗炉（KSS-1400℃，洛阳鲁威炉窑公司）、水浴锅（HH-2Ss，金坛市大地自动化仪器厂）和机械搅拌（HJ-4B，上海仪电科学仪器股份有限公司）。分析设备主要包括 X 射线衍射仪（D/Max-2200，日本理学公司）和电感耦合等离子体光谱仪（iCAP 7200 Du，赛默飞世尔 Thermofisher Scientific 公司）。

1.3 试验方案选择

如图 2 所示，粗硒蒸硒渣成分复杂，含有多种元素组成。实验室探索研究发现，蒸硒渣中含有大量可溶性氯离子，若简单的采用酸浸的方式处理粗硒蒸硒渣，氢离子和可溶性氯离子结合形成盐酸，不可避免的会造成贵金属的损失。

电位-pH 图是分析判断冶金过程中发生冶金相关反应的重要工具，通过对特定的氧化还原电位和 pH 值分析，可判断反应发生的热力学可能性。通过查阅相关热力学数据手册，利用 HSC 软件得到了在常温（25℃）和 80℃ 下 Se-H₂O 系、Te-H₂O 系的电位-pH 图，如图 2 所示。可见，在采用氢氧化钠溶液进行浸出过程中，通过控制适当的 pH 值以及溶液电位，硒、碲能够以 SeO₃²⁻ 和 SeO₄²⁻、TeO₃²⁻ 的形式进入到碱性溶液中。

通过以上分析，本研究提出采用两段氧化焙烧-常压碱浸和稀硝酸浸出工艺来实现粗硒蒸硒渣中的铜、铅、硒、碲的梯级脱除。第一段：控制焙烧温度（350℃），实现碲向可溶性亚碲酸钠转化；第二段：提高焙烧温度（500℃），实现脱硒的目的；稀硝酸浸出除去铜和铅，对于伴随浸出的银采用氯化钠沉淀法回收。通过以上工序，可高效除去粗硒蒸硒渣中的铜铅硒碲。粗硒蒸硒渣中铜、铅、硒、碲梯级分离流程见图 3。

1.4 试验方法

1) 一段氧化焙烧-碱浸。取 1 000 g 粗硒蒸硒渣，破碎至通过 200 目^①标准筛，加入 80% Na₂CO₃ 混匀，置入马弗炉，在不同温度下（300℃、350℃ 和 400℃）氧化焙烧 40 min；待自然冷却后，加入预先配制好的 20 g·L⁻¹ NaOH 溶液，液固比（体积质量比，mL:g）设置为 4:1、6:1 和 8:1，加热至 80℃，保温 60 min，然后过滤。

① 200 目相当于孔径 0.075 mm。

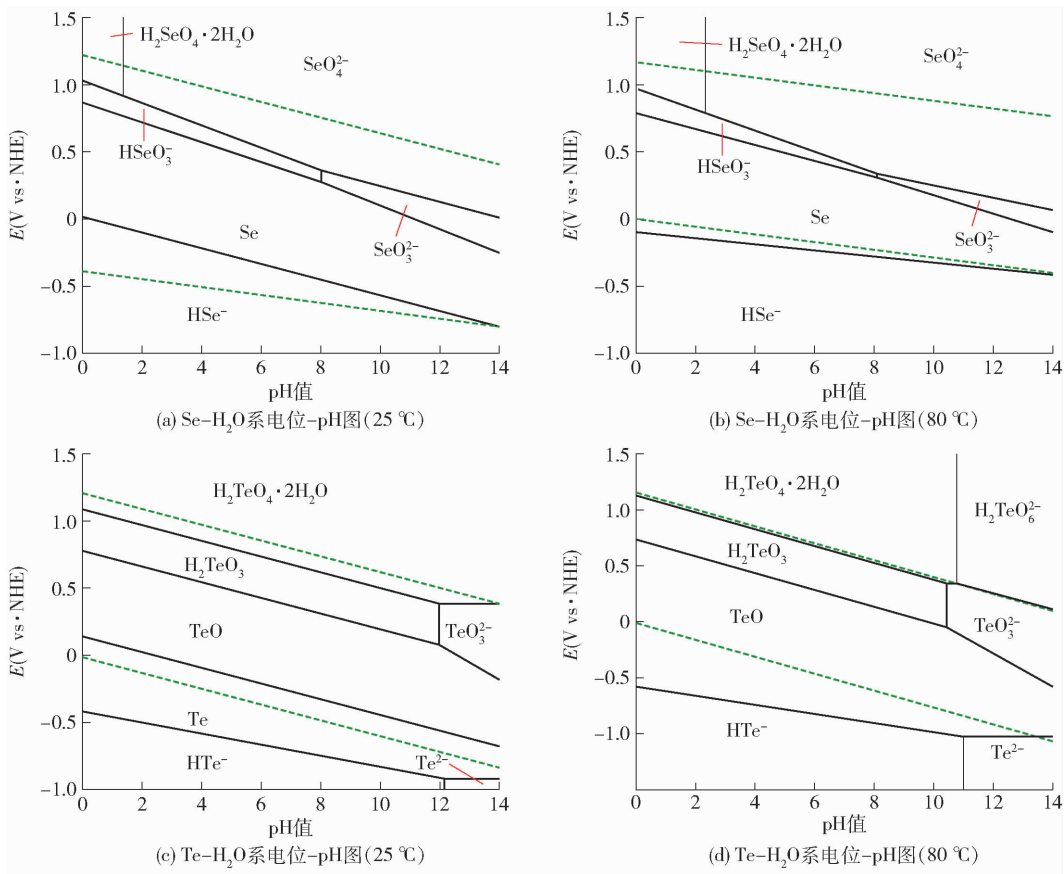


图 2 25 °C 和 80 °C 下 Se-H₂O、Te-H₂O 系电位-pH 图

Fig. 2 The Pourbaix diagram of Se-H₂O at 25 °C and 80 °C

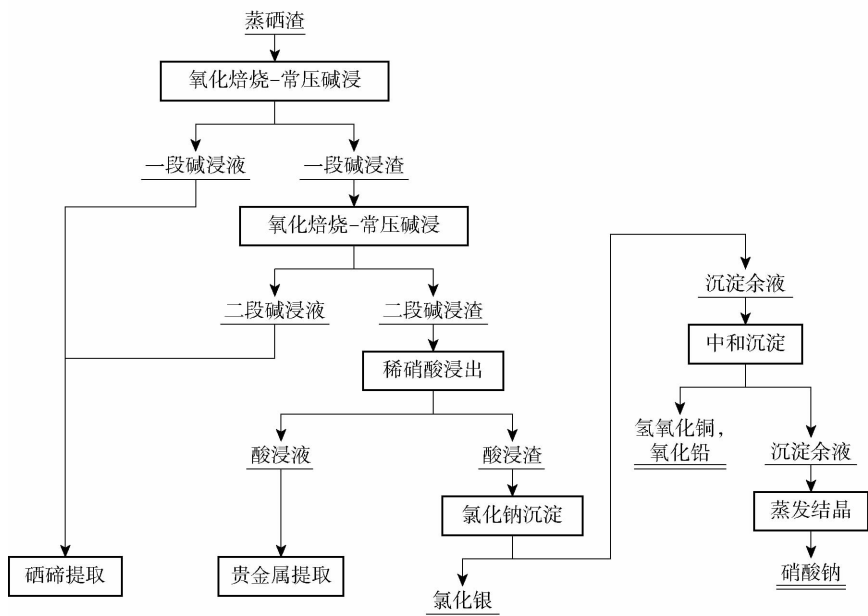


图 3 粗硒蒸硒渣中铜铅硒碲梯级分离流程

Fig. 3 The flow chart for metal separation insteamed selenium residue

2)二段氧化焙烧-碱浸。将一段氧化焙烧-碱浸过滤得到的滤渣配以 100% Na_2CO_3 混匀,置入马弗炉,在不同温度(400 ℃、450 ℃和 500 ℃)下氧化焙烧 60 min,待自然冷却后加入预先配制好的 $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,液固比(体积质量比, mL: g)设置为 4:1、6:1 和 8:1,加热至 80 ℃,保温 120 min,然后过滤。

3)稀硝酸浸出,脱除铜、铅。将二段氧化焙烧-碱浸过滤得到的滤渣加入预先配制好的不同浓度的稀硝酸溶液($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3),液固比(体积质量比, mL: g)设置为 6:1、8:1 和 10:1,加热至 80 ℃,保温 120 min,然后过滤。硝酸浸出液中银采用加入氯化钠沉淀回收,取 100 mL 硝酸浸出液,加入银理论消耗量 2 倍的氯化钠,搅拌 30 min 后过滤。

2 结果与讨论

2.1 一段氧化焙烧-碱浸脱硒、碲

表 2 为一段低温焙烧-碱浸试验结果。结果显示,温度为 300 ℃、350 ℃、400 ℃时粗硒蒸硒渣碱浸的渣率均低于 70.0%,分别为 65.9%、58.3% 和 61.9%。随着温度升高至 350 ℃,粗硒蒸硒渣一段碱浸的渣率最低为 58.3%,继续升高温度,渣率反而增加,这可能是由于在 400 ℃条件下部分金属碲发生了过氧化反应,生成不溶性碲酸钠。

表 2 一段氧化焙烧-常压浸出试验结果

Table 2 The leaching rate of Te, Se, Cu and Pb in the first oxidizing roasting-leaching procedure

试验 编号	焙烧温 度/℃	液固 比	渣率/ %	金属浸出率/%			
				碲	硒	铜	铅
01	300	8:1	65.9	85.65	25.20	0.06	15.24
02	350	8:1	58.3	94.48	40.15	0.05	17.81
03	400	8:1	61.9	80.25	45.62	0.03	18.57
04	350	4:1	66.2	78.63	35.22	0.02	9.52
05	350	6:1	59.0	89.62	39.12	0.05	10.56

温度为 300 ℃、350 ℃、400 ℃时碲的浸出率分别为 85.65%、94.48% 和 80.25%。当温度控制在 300~350 ℃时,随着温度升高碲的浸出率明显提高,主要是因为 300 ℃时空气中的氧气无法完全实现碲向亚碲酸的转化;随着温度的升高,氧气的氧化性逐渐增加,当温度达到 350 ℃时,碲的浸出率达到 94.48%;随着温度进一步升高,碲的浸出效率出现

降低。从图 4 XRD 图谱中可以明显看出,焙烧温度升高后,碲的存在形式为碲化银(AgTe 、 Ag_2Te)、亚碲酸铜(CuTeO_3)、亚碲酸银(Ag_2TeO_3)、亚碲酸铅(Pb_2TeO_5),尽管焙烧过程中碲发生过氧化生成碲酸根,但是碲化银、亚碲酸铜、亚碲酸银和氧化铅碲等物相的存在导致碲的浸出率降低,因此在第一段焙烧过程保持合适的焙烧温度有利于碲的浸出^[9]。

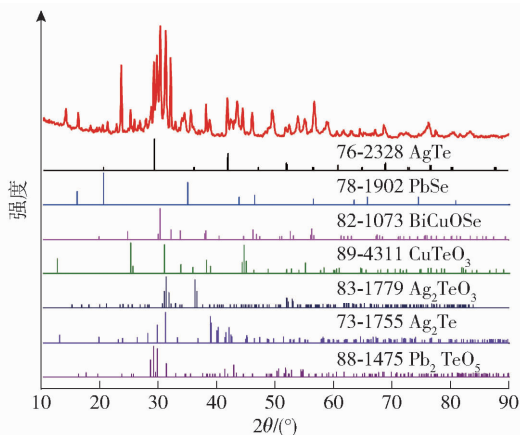


图 4 400 ℃下粗硒蒸硒渣焙烧-常压浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 4 The XRD pattern of the residue postfirst oxidizing roasting-leaching procedure

对于硒来说,在整个温度范围内随着温度的升高,元素硒的浸出率呈现一直增加的趋势,这主要是由于元素硒不存在过氧化反应,价态为 +4 和 +6 的含硒化合物均属于水溶性物质,但是在第一段焙烧过程中应尽可能将元素碲去除彻底,选取 350 ℃作为本阶段的较优温度。

液固比 4:1 时,碱浸渣率最大,其值为 66.2%;随着进一步增加液固比,碱浸渣率逐渐降低,对应硒、碲的浸出率也出现增加的趋势。液固比为 8:1 时,元素硒、碲的浸出率分别为 40.15% 和 94.48%。前两段需要尽可能将元素硒、碲脱除干净,如采用 10:1 的液固比,会导致溶液量增加,溶液中硒和碲的浓度降低,为后续的回收试验带来困难。所以,选取 8:1 作为最优浸出液固比。

2.2 二段氧化焙烧-碱浸脱硒

二段氧化焙烧-碱浸主要目的是脱硒,试验结果如表 3 所示。表中数据显示,渣率随焙烧温度的升高呈现逐渐降低趋势,400 ℃、450 ℃和 500 ℃焙烧温度下的渣率分别为 56.2%、54.8% 和 53.3%。

硒的浸出率随焙烧温度的升高呈现出逐渐增加

表 3 二段氧化焙烧-碱浸试验结果

Table 3 The leaching rate of Te, Se, Cu and Pb in the second oxidizing roasting-leaching procedure

试验 编号	焙烧温 度/℃	液固 比	渣率/ %	金属浸出率/%			
				碲	硒	铜	铅
01	400	8:1	56.2	1.65	44.95	0.13	17.45
02	450	8:1	54.8	1.78	49.91	0.15	18.78
03	500	8:1	53.3	1.23	50.12	0.17	25.41
04	500	4:1	56.5	0.95	36.52	0.08	16.85
05	500	6:1	55.3	1.56	47.53	0.12	19.64

的趋势。当焙烧温度从 400 ℃ 提高到 500 ℃ 时, 硒的浸出率从 44.95% 提高到 50.12%, 表明升高焙烧温度有利于硒的脱除; 继续升高温度会导致烧结现象发生, 浸出难以进行。因此, 二段焙烧温度选择 500 ℃ 为宜。

此外, 由于绝大部分的碲进入到一段碱浸液, 所以在本阶段只有极少量的碲被浸出。本阶段, 在焙烧过程中需要尽可能实现硒的氧化以脱除硒, 但不可避免有微量铜也进入二段浸出液中, 从而使碱浸液呈现浅绿色。

增大液固比, 渣率呈现继续降低趋势, 表明增加

液固比有利于金属的浸出。500 ℃ 下, 液固比为 4:1、6:1 和 8:1 时, 渣率分别为 56.5%、55.3% 和 53.3%, 元素硒的浸出率分别为 36.52%、47.53% 和 50.12%, 尽管保持一个较大的液固比有利于金属的浸出, 但是也要考虑后续金属回收工序, 若液固比过大, 溶液量增大, 溶液中金属离子浓度降低, 不仅不利于金属的后续回收, 同时还增加了废液处理压力。因此, 选取 8:1 作为最佳的浸出液固比。

2.3 稀硝酸浸出脱铜、铅

稀硝酸浸出主要目的是脱铜、铅。将二段碱浸渣采用硝酸浸出, 硝酸浓度对渣率及铜、铅、银浸出率的影响如表 4 所示。表 4 数据显示, 当硝酸浓度为 50 g/L、80 g/L 和 110 g/L 时, 渣率分别为 27.0%、20.5% 和 17.2%。经过硝酸浸出, 渣率已经从二段碱浸的 50% 左右降低至 20% 左右, 表明有大量的物质溶解进入硝酸浸出液。此外, 随着硝酸浓度的升高, 铜、铅、银的浸出率均呈现逐渐升高的趋势, 特别是当硝酸浓度为 110 g/L 时, 铜、铅的浸出率分别为 95.85% 和 58.14%, 但银的浸出率也提高至 22.91%, 不利于银的富集。因此, 在脱除铜、铅过程中硝酸浓度控制在 80 g/L 为宜。

表 4 硝酸浸出不同硝酸浓度的渣率和铜铅硒碲银浸出率

Table 4 The leaching rate of Te, Se, Cu and Pb on various HNO₃ concentration and various ratio of solid to liquid

试验编号	硝酸浓度/ (g · L ⁻¹)	液固比	渣率/%	金属浸出率/%				
				铜	铅	银	硒	碲
01	50	8:1	27.0	82.62	16.62	2.52	1.23	0.14
02	80	8:1	20.5	89.84	57.76	4.26	2.56	0.12
03	110	8:1	17.2	95.85	58.14	22.91	3.25	0.15
04	80	6:1	21.7	78.63	55.43	4.13	1.42	0.12
05	80	10:1	19.7	95.21	56.35	4.42	2.45	0.13

表 4 数据表明, 液固比为 8:1 时渣率比较高, 为 20.5%, 随着液固比的增加, 渣率有略微降低, 当液固比增加至 10:1 时对铜、铅和银的浸出率影响也相对较小。总得来说, 铜的浸出率稳定在 95% 左右, 铅的浸出率稳定在 56% 左右, 而银的浸出率控制在 5% 以内, 符合试验设想。为了将粗硒蒸硒渣中的铜、铅尽量浸出到溶液中, 选取液固比 10:1 较合适, 此时铜、铅、银的浸出率分别为 95.21%、56.35%、4.42%。

2.4 工艺浸出效果

各浸出阶段最优试验结果的浸出液成分见表 5, 浸出渣成分见表 6。表 5 数据表明, 该工艺经过三个简单的工序, 在几乎不损失贵金属的前提下, 粗硒蒸硒渣中硒的脱除率达到 92.72%, 碲达到 95.84%, 铜达到 95.43%, 铅达到 99.57%。表 6 数据表明, 浸出后剩余的浸出渣有效富集了金、银、铂、钯, 为后续的湿法贵金属回收工序提供了资源。

表 5 全流程铜铅硒碲脱除率

Table 5 The remove efficiency of Cu, Pb, Se and Te after the whole procedures

工序	硒脱除率	碲脱除率	铜脱除率	铅脱除率
一段氧化焙烧-碱浸	40.15	94.48	0.05	17.81
二段氧化焙烧-碱浸	50.12	1.23	0.17	25.41
硝酸浸出	2.45	0.13	95.21	56.35
合计	92.72	95.84	95.43	99.57

表 6 粗硒蒸硒渣和硝酸浸出渣主要成分组成

Table 6 The content comparison between crude selenium distillation slag and HNO₃ leaching residue

元素	Cu/%	Pb/%	Se/%	Te/%	Ag/%	Au/(g·t ⁻¹)	Pt/(g·t ⁻¹)	Pd/(g·t ⁻¹)
粗硒蒸硒渣	13.34	10.8	20.13	8.33	3.24	1 366.6	486.6	633.3
硝酸浸出渣	4.32	4.34	2.20	1.37	14.96	6 105.1	2 204.3	3 002.1

图 5 给出氯化钠处理前、后硝酸溶液中的 Ag⁺ 浓度。加入沉淀溶液中银理论消耗量 2 倍的氯化钠,可以将银离子浓度从 259.5 mg·L⁻¹ 降低至 0.449 mg·L⁻¹,回收率高达 99.8%。

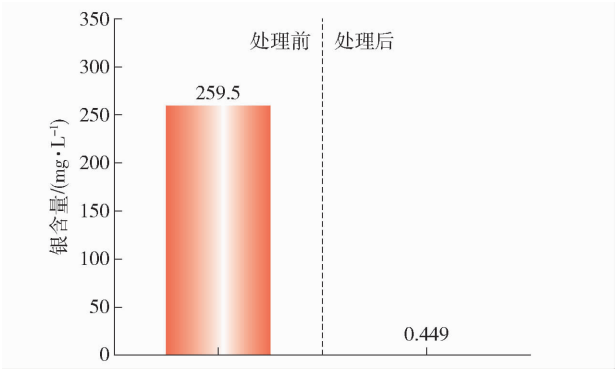


图 5 氯化钠沉淀前后硝酸溶液中 Ag⁺ 浓度对比

Fig. 5 The concentration changes of Ag⁺ in the HNO₃ leaching solution post addition of NaCl

2.6 浸出液中铜、铅的回收

氯化钠沉银后,沉银后液中还含有大量的铅与铜,需要进行处理。结合西南铜业现有工艺,采用蒸发工序对沉银后液中的铜、铅进行固化处理。

试验操作时,取 400 mL 氯化钠沉银后液,分成两份 200 mL。其中一份直接蒸发处理,记录溶液量及结晶产物随时间的变化情况,对蒸发结晶物进行过滤-风干-称量。另一份 200 mL 溶液在蒸发前加入过量的工业氢氧化钠沉淀铜、铅,然后对过

2.5 浸出液中银的回收

在硝酸浸出除铜铅的过程中,粗硒蒸硒渣中有少量银不可避免进入浸出液。经过试验探索,可将金属银的浸出率控制在 5% 以内,虽然银的浸出率得到了有效控制,但是仍需对浸出液中的银进行回收。由于氯化铅和氯化银的溶度积常数相差 5 个数量级^[10],因此,可以采用氯盐(NaCl)沉淀的方法回收硝酸浸出液中的银。在操作时需严格控制氯化钠的加入量,加入量不足会导致银沉淀不完全,过量则会导致大量铅的沉淀析出,给后续的分离带来麻烦。

滤余液进行蒸发,其他条件不变,随着蒸发时间的延长,溶液体积逐渐减少,而结晶产物逐渐增加,保持温度蒸发 90 min 后,溶液量体积变为原始溶液量的 5% 时到达蒸发终点。如果继续延长蒸发时间,结晶产物容易黏附在烧杯壁上,在生产上也会造成结晶器壁变厚,使得器皿容量变小,而且结晶产物除去困难。

研究发现,沉银后液直接蒸发的结晶产物带有大量的结晶水,难以干燥;相反,采用氢氧化钠中和后,产物不带有结晶水,容易干燥。所以,建议采用“中和沉淀+蒸发”的方式对沉银后液进行处理。沉银后液直接蒸发结晶产物、中和沉淀渣和氢氧化钠中和后蒸发结晶产物的实物照片,及这 3 种产物的 XRD 衍射图谱如图 6 所示。从图 6 可以看出,直接蒸发的结晶产物为非常纯的硝酸铜和硝酸铅;中和沉淀产物由 Cu(OH)₂、Cu₆PbO₈、Pb₂O₃ 组成,中和后再蒸发的结晶产物为非常纯的 NaNO₃。

3 元素平衡

为了深入了解铜、铅、硒、碲、金、银、铂、钯在浸出过程中的走向和分布情况,对元素进行了平衡统计,见表 7。结果表明,所有元素在三段浸出过程中的不平衡率均维持在 100% ± 10% 范围内,出现误差的原因主要为测试误差和试验过程中的损失。此外,一段氧化焙烧-常压浸出碲和硒的浸出率分别为 94.48% 和 40.15%;二段氧化焙烧-

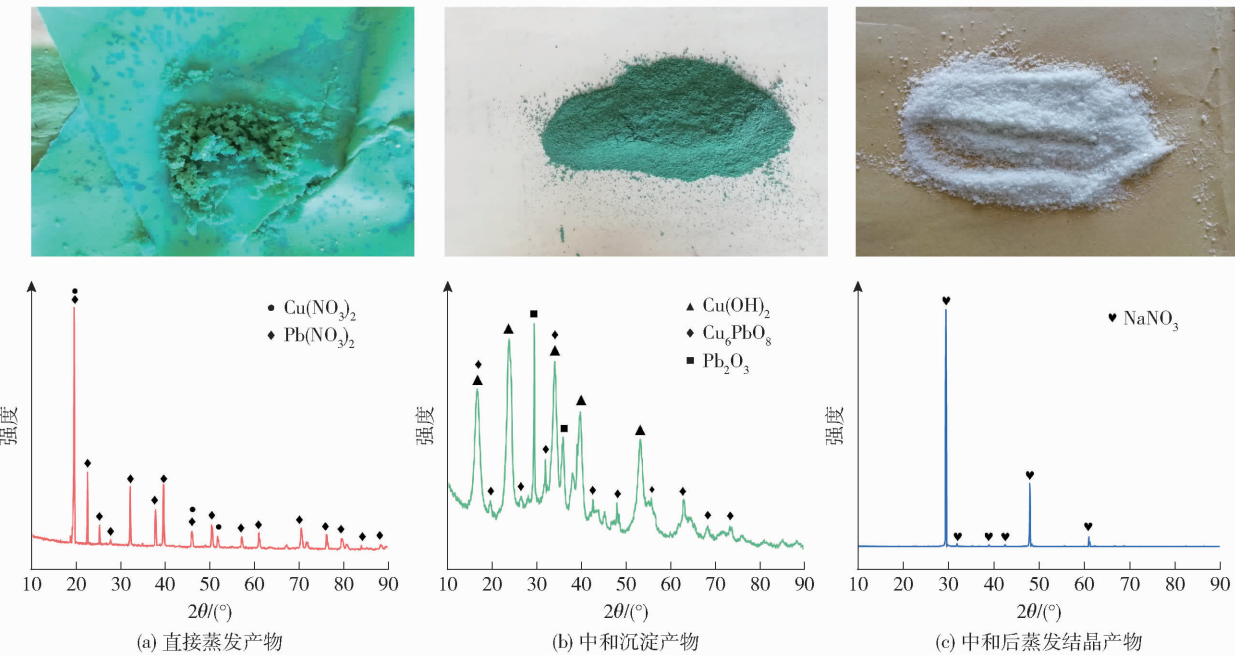


图 6 结晶析出产物及沉淀实物照片和 XRD 图谱

Fig. 6 The photographs crystallized product and the corresponding XRD patterns

表 7 铜铅硒碲金银铂钯在整个流程中的元素平衡表

Table 7 The elements equilibrium in the whole procedures

		%							
工序	分析项	Cu	Pb	Se	Te	Au	Ag	Pt	Pd
一段氧化焙烧-碱浸	入渣率	97.58	80.51	64.78	9.6	107.52	104.98	96.47	105.26
	入液率	0.06	17.81	40.15	94.48	1.21	0.06	0.59	0.53
	不平衡率	-2.36	-1.67	4.93	4.08	8.87	5.04	-2.94	5.79
二段氧化焙烧-碱浸	入渣率	97.90	78.59	31.75	65.00	104.06	104.32	95.12	106.5
	入液率	0.17	31.55	77.01	35.83	0	0.04	0.61	0
	不平衡率	-1.93	10.14	8.77	0.83	4.06	4.36	-4.27	6.5
硝酸浸出	入渣率	8.37	15.68	72.95	65.38	97.61	104.41	98.72	103.76
	入液率	86.71	90.69	28.8	35.9	0.22	3.56	1.28	0
	不平衡率	-4.92	6.37	1.75	1.28	-2.17	7.97	0	3.76

常压浸出中碲和硒的浸出率分别为 1.23% 和 50.1%；稀硝酸浸出中铜、铅、银的浸出率分别为 95.21%、56.35% 和 4.42%，此阶段进入硝酸浸出液中 4.42% 的银，回收率可达 99.8%。经过 3 个工序后，硒、碲、铜、铅的脱除率分别达到 92.72%、95.84%、95.43% 和 99.57%。一段和二段氧化焙烧-常压浸出的浸出液经过中和处理后可直接嫁接企业现有的硒碲回收生产工序，硝酸浸出渣中富含贵金属金、银、铂、钯，可采用后续湿法工序进行综合回收贵金属。沉银渣可直接利用贵铅熔炼

工艺进行回收银，硝酸浸出液采用中和结晶进行固化。

4 效益分析

以处理 100 t 粗硒蒸硒渣为基准，粗硒蒸硒渣中可以回收的稀贵金属总价值为 11 718 万元，如表 8 所示；产业化投资成本预算为 318 万元，产业化生产运行成本预算为 269.65 万元，如表 9 所示。因此，处理 100 t 粗硒蒸硒渣的产业化预期经济效益 = 11 718 - (318 + 269.65) = 11 130.35 万元。

表 8 100 t 蒸硒渣中可以回收的稀贵金属总价值

Table 8 The overall value of rare and precious metal in 100 t crude selenium steamed selenium slag

稀贵金属 及总价值	贵金属价值/ 万元	贵金属回收率/ %	回收贵金属 价值/万元
金	5 423	99	5 369
银	1 733	98	1 698
铂	999	96	959
钯	3 231. 6	96	3 102
硒	272	90	245
碲	383	90	345
总价值	12 024. 8	—	11 718

表 9 100 t 蒸硒渣产业化投资成本与生产运行成本预算

Table 9 The investment cost budget and production operation cost budget of industrialization for 100 t crude selenium steamed selenium slag treatment

成本类别	投资成本 预算	运行成本预算			
		化学试剂消耗	水电气 耗费	溶液 处理	工资 支出
成本消耗/万元	318	72. 2	18. 25	71. 2	108
成本合计	318	269. 65			

本研究提出的“两段氧化焙烧-常压碱浸-硝酸浸出”工艺产生的浸出液前两段产生的碱性浸出液通过加酸中和后可直接并入企业现有硒碲提取工序,实现完美衔接。沉银后液通过中和沉淀结晶后可实现固化,整个流程不会再产生三废,环境友好。

5 结论

本研究采用“两段氧化焙烧-常压碱浸和硝酸浸出”展开铜铅硒碲综合分离研究。

1)一段氧化焙烧-常压浸出工序中焙烧的目的是实现碲向可溶性亚碲酸钠转化,以实现碲的较完全浸出。最佳工艺条件:焙烧温度 350 ℃,液固比为 8:1,NaOH 浓度 20 g/L,浸出温度 80 ℃,浸出时间 60 min。此条件下,渣率为 58.3%,碲和硒的浸出率分别为 94.48% 和 40.15%。

2)二段氧化焙烧-常压浸出工序中焙烧的目的是提高焙烧温度,实现浸出脱硒。最佳工艺条件:焙烧温度 500 ℃,液固比为 8:1,NaOH 浓度 20 g/L,浸

出温度 80 ℃,浸出时间 120 min。此条件下,渣率为 53.3%,碲和硒的浸出率分别为 1.23% 和 50.12%。

3)稀硝酸浸出的目的是除去渣中的铜和铅。最佳工艺条件:液固比 10:1,硝酸浓度 80 g/L,浸出温度 80 ℃,浸出时间 120 min。此条件下,渣率为 19.7%,铜、铅、银的浸出率分别为 95.21%、56.35% 和 4.42%。此阶段进入硝酸浸出液中 4.42% 的银,采用加入 Ag⁺ 理论量 2 倍的氯化钠进行沉淀回收,回收率可达 99.8%。

4)经过 3 个简单的工序后,硒的脱除率达到 92.72%,碲达到 95.84%,铜达到 95.43%,铅达到 99.57%,该工艺为粗硒蒸硒渣中的贵金属与贱金属分离提供了一条切实可行的路线。

5)本研究工艺产生的碱性浸出液在中和后可以直接并入企业现有的硒碲提取工序,富含贵金属的浸出渣可进入湿法贵金属回收工序,沉银后液通过中和沉淀结晶后可实现固化,沉银渣可进入贵铅冶炼工艺回收银。整个工艺不产生三废,环境友好,而且效益显著,为粗硒蒸硒渣中的稀贵金属综合利用提供了一个新的思路。

[参考文献]

[1] 郑雅杰,汪蓓,史建远,等. 铜阳极泥预处理富集金银的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(3): 62-67.
ZHENG Yajie, WANG Bei, SHI Jianyuan, et al. Pretreatment of copper anode slime for concentrating gold and silver [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(3): 62-67.

[2] 王小龙,张昕红. 铜阳极泥处理工艺的探讨[J]. 矿冶, 2005, 14(4): 46-48.
WANG Xiaolong, ZHANG Xinhong. Discussion on process for treating copper anode slime [J]. Mining & Metallurgy, 2005, 14(4): 46-48.

[3] 杨洪英,陈国宝,吕阳,等. 铜阳极泥除杂预处理工艺的研究[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(4): 66-69.
YANG Hongying, CHEN Guobao, Lv Yang, et al. Study on pre-treatment of copper anode slime for impurity removal [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(4): 66-69.

[4] 尹湘华. 预脱铜阳极泥回转窑蒸硒生产实践[J]. 铜业工程, 2000 (1): 35-37.
YIN Xianghua. To pave steel- fiber concrete road during repairing haul tunnel at dexing copper mine [J]. Copper Engineering, 2000 (1): 35-37.

[5] 张博亚,王吉坤. 用选冶联合流程处理铜阳极泥的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2007, 36(3): 59-62.
ZHANG Boya, WANG Jikun. Production practice of copper anode slime treatment by dressing-metallurgy combination method [J].

- China Nonferrous Metallurgy, 2007, 36(3): 59–62.
- [6] 杨勇, 陈鹤群. 铜阳极泥选冶联合流程的特点与展望[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2002, 27(1): 31–33.
- YANG Yong, CHEN Hequn. The usage of the FT-IR microscope system in the composites made of waste [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(1): 31–33.
- [7] 吴文花, 刘吉波, 汤杰雄, 等. 铜阳极泥蒸硒渣分铜的新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(12): 14–16.
- WU Wenhua, LIU Jibo, TANG Jiexiong, et al. Study on new technology to leach copper from selenium-removed residues of copper anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(12): 14–16.
- [8] 张福元, 张金池, 张广安, 等. 铜阳极泥分铜液综合回收稀贵金属[J]. 化工进展, 2020, 40(3): 1681–1688.
- ZHANG Fuyuan, ZHANG Jinchi, ZHANG Guangan, et al. Comprehensive recovery of rare and precious metals from copper-rich solution of copper anode slime [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 40(3): 1681–1688.
- [9] 符世继, 李宗兴, 王少龙, 等. 从碱渣中提取碲的工艺研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 124–129.
- FU Shiji, LI Zongxin, WANG Shaolong, et al. Extracting tellurium from alkaline residue [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(1): 124–129.
- [10] 马昀, 冯晖. 用含银氯化铅渣制备硫酸铅试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(4): 311–314.
- MA Yun, FENG Hui. Preparation of PbSO_4 using PbCl_2 slag containing AgCl [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4): 311–314.

Study on comprehensive recovery of valuable metals from distilled selenium slag

KONG De-song¹, LUO Jin-song¹, XIA Ting¹, XIANG Cheng-xi¹, WANG Xuan-bing²,
JIANG Wen-hao², ZHU yun², XU Rui-dong²

(1. Southwestern Copper Branch, Yunnan Copper Co., Ltd., Kunming 650000, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: As a by-product from vacuum distillation of crude selenium, distilled selenium slag is enriched in copper, lead, selenium, tellurium, gold, silver, platinum, palladium and other valuable metals and is an important resource for precious metals recovery. The high content of selenium and tellurium, as well as their presence in multiple phase structures, and the formation of intercalation and inclusions with copper, gold and silver have limited the selective removal of copper, lead, selenium, tellurium, etc. from the slag. To achieve subsequent enrichment of precious metals, the process flow of “two-stage oxidation roasting-atmospheric alkaline leaching and nitric acid leaching” was proposed to treat the slag, in which, the primary oxidation roasting - atmospheric leaching can completely leach tellurium out, the secondary oxidation roasting-atmospheric leaching can realize selenium removal, the nitric acid leaching can remove copper and lead. After the three simple steps, the removal rate of selenium, tellurium, copper and lead can reach 92.72%, 95.84%, 95.43%, 99.57%, resp. The process has provided a feasible way for separating precious metals from base metals in distilled selenium slag.

Key words: distilled selenium slag; recovery of precious metals; separation of base metals; recovery of copper, lead, selenium and tellurium; oxidation roasting-atmospheric leaching; nitric acid leaching; utilization of resource