

回收分银渣中有价金属的工业试验研究

房孟钊^{1,2}, 李伟^{1,2}, 宁瑞^{1,2}

(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北黄石 435002; 2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北黄石 435002)

[摘要] 分银渣是铜阳极泥被提取主要贵金属后所剩下的尾渣, 大冶有色金属有限责任公司每年产出分银渣约 2 000 t, 为回收其中的有价金属, 公司设计了分段综合回收工艺流程。分银渣完成熔炼、水碎、浸出工序后, 铅、铋、锑、锡、金、银、铂、钯、碲的平均直收率分别为 93.65%、95.42%、95.28%、90.66%、99.07%、98.39%、96.15%、90.13%、95.65%。粗锡酸钙的品位均值为 12.03%, 沉锡试验中锡的直收率平均为 97.01%; 锡的精制试验, 得到酸洗锡酸钙含锡平均为 15.97%, 在分银渣中的平均直收率为 81.57%。粗锑酸钠含锑均值为 44.56%, 沉锑试验中锑的直收率平均为 94.97%; 粗锑酸钠的精制试验, 得到锑酸钠含锑品位为 51.3%, 分银渣中锑的平均直收率为 82.63%。贵铅中金、银、铅、铋、铂、钯直收率分别为 98.01%、97.57%、86%、83.44%、80%、79.98%; 浮渣中碲的直收率为 85.03%。该工艺条件下, 整个生产过程中在碱性、还原性环境下进行, 熔炼过程中无有害气体溢出, 1 t 分银渣可以实现经济效益 40 739.5 元。

[关键词] 铜阳极泥; 分银渣; 综合回收; 锡酸钙; 锑酸钠; 贵铅; 碲; 浮渣

[中图分类号] TF811; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2021)03-0100-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.018

大冶有色金属有限责任公司(以下简称“大冶公司”)年处理铜电解阳极泥 5 000 t, 主要回收铜电解阳极泥中的金、银、铜、铂、钯、硒、碲。分银渣是铜阳极泥被提取主要贵金属后所剩下的尾渣, 铜电解阳极泥分别经过硫酸化焙烧脱硒工序、硫酸浸出脱铜工序、氯酸钠分金工序、氨浸分银工序, 之后得到分银渣, 目前国内有许多大型的铜冶炼厂均产出这种尾渣。分银渣中含有金、银、铋、锑、碲、铅、锡等多种有经济价值的稀贵金属, 大冶公司每年产出分银渣约 2 000 t, 由于没有成熟的生产工艺处理技术, 所以只能销售, 造成了金、银、铅、铋、锑、碲、锡等有价金属的流失。因此, 探索出一条经济有效的方法对分银渣中有价金属的回收利用至关重要, 既可以达到资源的有效循环利用, 也可增加企业新的利润点。

1 试验介绍

1.1 试验原料

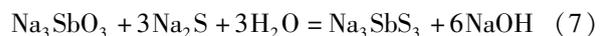
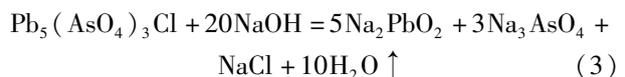
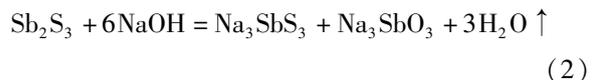
随机取出 6 批分银渣, 分别化验其中的金属含量, 如表 1 所示。

1.2 试验设备

工业化试验中的主要设备为碱性熔炼炉、3 m³ 钛反应釜、3 m³ 搪瓷反应釜、3 m³ 玻璃钢反应釜、水碎槽、板框压滤机、真空桶、储液槽等。

1.3 试验原理

1) 低温碱性熔炼-浸出过程发生的主要反应见式(1)~(9)。



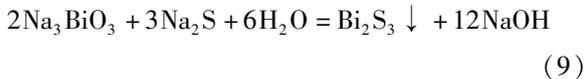
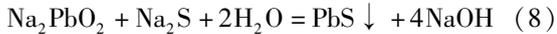
[收稿日期] 2020-09-08

[作者简介] 房孟钊(1988—), 男, 汉族, 河南荥阳人, 硕士研究生, 冶金工程师, 主要从事有色金属冶金资源综合利用方面的研究工作。
E-mail: 269338425@qq.com。

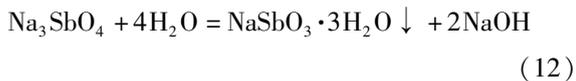
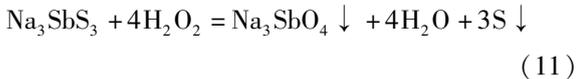
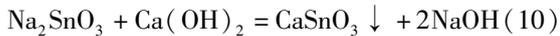
[引用格式] 房孟钊, 李伟, 宁瑞. 回收分银渣中有价金属的工业试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(3): 100-107.

表1 分银渣的金属含量

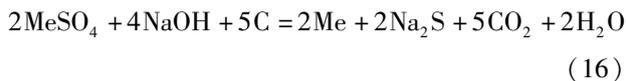
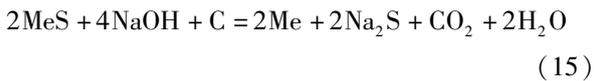
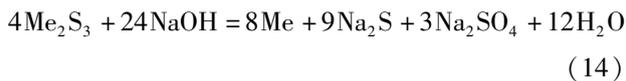
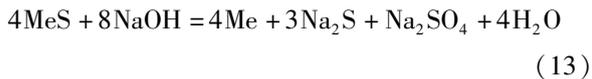
| 样品编号 | Pb/% | Bi/% | Sb/% | Sn/% | As/% | Au/g·t ⁻¹ | Ag/g·t ⁻¹ | Pt/g·t ⁻¹ | Pd/g·t ⁻¹ | Te/% |
|----------------|-------|------|------|------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|
| 1 [#] | 28.72 | 1.66 | 2.30 | 4.43 | 3.21 | 32.30 | 14 117 | 4.24 | 3.44 | 0.77 |
| 2 [#] | 28.72 | 1.66 | 2.30 | 4.43 | 3.21 | 32.30 | 14 117 | 4.24 | 3.44 | 0.77 |
| 3 [#] | 30.19 | 1.58 | 3.23 | 5.90 | 4.45 | 53.40 | 14 624 | 2.85 | 3.45 | 1.07 |
| 4 [#] | 28.97 | 1.52 | 9.96 | 6.25 | 4.53 | 31.20 | 15 119 | 2.97 | 3.49 | 1.00 |
| 5 [#] | 33.48 | 6.59 | 5.88 | 1.47 | 3.28 | 48.20 | 3 092.0 | 1.91 | 2.51 | 0.57 |
| 6 [#] | 37.34 | 2.28 | 6.60 | 5.46 | 3.05 | 36.70 | 8 035.0 | 1.42 | 4.44 | 0.46 |



2) 浸出后液沉锡过程和沉锡后液沉锑过程发生的主要反应见式(10)~(12)。



3) 浸出渣的造贵铅试验过程发生的主要反应见式(13)~(16)。



1.4 试验思路

大冶有色自2008年开始进行分银渣深度回收的技术开发工作,采用低温碱性熔炼流程进行研究,通过长期的试验探索工作,形成了初步的工艺流程,如图1所示。

3 试验结果与讨论

3.1 熔炼-水碎-浸出试验

按照前期实验室优化试验条件,选定分银渣:硫化钠:氢氧化钠=5:3:2的比例,熔炼温度450℃,每次熔炼按分银渣500kg配料,先投入200kg氢氧化钠升温,融化后投入300kg硫化钠,待硫化钠完全

溶于氢氧化钠熔体后,继续搅拌,在熔炼温度下保温3h后放料至水碎槽,然后采用浆液泵输送至反应釜进行浸出试验,恒温80℃,浸出时间3h,液固比2.5:1,浸出试验结束后进行固液分离。6批分银渣完成熔炼-水碎-浸出工序试验得到的浸出渣化验结果见表2。

由于反应设备为间接加热,导致炉内熔体温度不均匀,部分接触炉壁的物料升温过高,直接发生造贵铅反应,产生部分合金,导致浸出渣无法均匀取样,不能全面真实反映Pb、Bi、Au、Ag、Pt、Pd、Te的直收率,因此采用从浸出后液含量中分析各金属的直收率情况。此试验主要考察浸出渣中Sn、Sb的残留情况,从表中可看出,Sn、Sb的残留量仍然相对较高,对于后续工序的产品粗锡酸钙、粗锑酸钠的品位会产生一定的影响。

6批分银渣完成熔炼-水碎-浸出工序试验得到的浸出后液化验结果见表3。由表3可知:Pb、Bi、Te金属微量进入浸出后液,富集到浸出渣中;Au、Pt、Pd基本不进入浸出后液。通过表1与表2的金属平衡计算可以看出,Sn、Sb有约20%残留在浸出渣中,由于浸出渣目前未进行洗涤,水分均在60%以上,浸出渣洗涤后,浸出渣Sn、Sb残留率能降低至10%~15%左右。

6批分银渣进行熔炼-水碎-浸出工序后的金属直收率计算结果见表4。对选取的每批次500kg的分银渣进行烘干处理,重量分别为384kg、384kg、335.6kg、344.6kg、444.2kg、420.15kg;对得到的浸出渣进行烘干处理,重量分别为350.7996kg、358.074kg、310.3kg、315.606kg、420.132kg、414.45kg;浸出后液2500L。熔炼-水碎-浸出工序后Pb、Bi、Sb、Sn、Au、Ag、Pt、Pd、Te的金属直收率均值分别为93.65%、95.42%、95.28%、90.66%、99.07%、98.39%、96.15%、90.13%、95.65%。

表3 浸出后液结果

| 样品编号 | Pb | Bi | Sb | Sn | As | Au | Ag | Pt | Pd | Te |
|----------------|---------|---------|-------|------|------|----|---------|----|----|---------|
| 1 [#] | 微 | 0.002 2 | 12.88 | 4.86 | 2.96 | 微 | 0.006 6 | 微 | 微 | 0.001 |
| 2 [#] | 0.011 | 0.004 1 | 12.63 | 6.15 | 3.12 | 微 | 0.016 | 微 | 微 | 0.002 2 |
| 3 [#] | 0.002 | 0.001 8 | 15.38 | 6.87 | 1.57 | 微 | 微 | 微 | 微 | 0.003 9 |
| 4 [#] | 0.052 | 0.004 4 | 14.67 | 6.51 | 1.70 | 微 | 0.015 | 微 | 微 | 微 |
| 5 [#] | 微 | 0.001 7 | 10.78 | 4.41 | 2.79 | 微 | 0.026 | 微 | 微 | 0.004 4 |
| 6 [#] | 0.003 6 | 0.004 4 | 7.72 | 5.66 | 5.14 | 微 | 微 | 微 | 微 | 微 |
| 平均 | 0.006 8 | 0.005 | 9.35 | 4 | 3.20 | — | 0.010 3 | — | — | 0.002 2 |

表4 金属直收率

| 样品 | 指标 | Pb/kg | Bi/kg | Sb/kg | Sn/kg | Au/g | Ag/g | Pt/g | Pd/g | Te/kg |
|--------------------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|-----------|-------|-------|-------|
| 1 [#] 分银渣 | 分银渣中各元素量 | 110.285 | 6.374 | 8.832 | 17.010 | 12.403 | 5 420.928 | 1.628 | 1.321 | 2.957 |
| | 浸出渣中各元素量 | 105.112 | 6.269 | 3.057 | 2.733 | 12.323 | 5 334.735 | 1.568 | 1.123 | 2.809 |
| | 浸出后液中各元素量 | 0 | 0.006 | 7.950 | 12.150 | 0 | 16.500 | 0 | 0 | 0.003 |
| | 直收率/% | 90.31 | 98.34 | 90.00 | 87.49 | 99.35 | 98.41 | 96.30 | 85.00 | 95.00 |
| 2 [#] 分银渣 | 分银渣中各元素量 | 110.285 | 6.374 | 8.832 | 17.010 | 12.403 | 5 420.928 | 1.628 | 1.321 | 2.957 |
| | 浸出渣中各元素量 | 102.560 | 6.056 | 0.286 | 2.988 | 12.211 | 5 330.399 | 1.551 | 1.283 | 2.833 |
| | 浸出后液中各元素量 | 0.028 | 0.010 | 8.037 | 15.380 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0.006 |
| | 直收率/% | 93.00 | 95.01 | 91.00 | 90.42 | 98.45 | 98.33 | 95.30 | 97.12 | 95.80 |
| 3 [#] 分银渣 | 分银渣中各元素量 | 101.318 | 5.303 | 10.840 | 19.800 | 17.920 | 4 907.814 | 0.957 | 1.158 | 3.591 |
| | 浸出渣中各元素量 | 97.112 | 5.020 | 0.136 | 2.066 | 17.882 | 4 831.743 | 0.929 | 1.092 | 3.452 |
| | 浸出后液中各元素量 | 0.005 | 0.005 | 10.728 | 17.180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.010 |
| | 直收率/% | 95.85 | 94.67 | 98.97 | 86.77 | 99.79 | 98.45 | 97.10 | 94.33 | 96.14 |
| 4 [#] 分银渣 | 分银渣中各元素量 | 99.831 | 5.238 | 34.322 | 21.540 | 10.752 | 5 210.007 | 1.024 | 1.202 | 3.449 |
| | 浸出渣中各元素量 | 98.343 | 5.116 | 0.051 | 1.248 | 10.600 | 5 124.563 | 0.986 | 1.005 | 3.287 |
| | 浸出后液中各元素量 | 0.130 | 0.011 | 34.270 | 20.588 | 0 | 37.500 | 0 | 0 | 0 |
| | 直收率/% | 98.51 | 97.68 | 99.85 | 95.58 | 98.59 | 98.36 | 96.30 | 83.61 | 95.30 |
| 5 [#] 分银渣 | 分银渣中各元素量 | 148.735 | 29.276 | 26.122 | 12.530 | 21.413 | 1 373.621 | 0.849 | 1.115 | 2.532 |
| | 浸出渣中各元素量 | 145.520 | 25.953 | 1.099 | 0.949 | 21.057 | 1 352.467 | 0.807 | 0.937 | 2.429 |
| | 浸出后液中各元素量 | 0 | 0.004 | 25.065 | 11.402 | 0 | 6.5 | 0 | 0 | 0.011 |
| | 直收率/% | 97.84 | 88.65 | 95.95 | 91.00 | 98.34 | 98.46 | 95.10 | 84.04 | 95.94 |
| 6 [#] 分银渣 | 分银渣中各元素量 | 156.884 | 9.579 | 27.730 | 22.940 | 15.420 | 3 375.905 | 0.597 | 1.866 | 1.933 |
| | 浸出渣中各元素量 | 135.525 | 9.405 | 0.848 | 1.008 | 15.407 | 3 318.515 | 0.578 | 1.803 | 1.850 |
| | 浸出后液中各元素量 | 0.009 | 0.011 | 26.593 | 21.265 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 直收率/% | 86.39 | 98.18 | 95.90 | 92.70 | 99.92 | 98.30 | 96.80 | 96.65 | 95.70 |
| | 直收率平均值/% | 93.65 | 95.42 | 95.28 | 90.66 | 99.07 | 98.39 | 96.15 | 90.13 | 95.65 |

分8次投料完毕。试验结果如表5所示,从表中看出后液含锡最低降至0.11 g/L,粗锡酸钙中锡含量能达到10%以上,且分银渣中锡含量越高,后续工

序得到的锡酸钙中锡含量越高,但是仍然没有达到技术指标要求的锡含量20%,通过分析,原因有:①浸出液中杂质较多,大部分会与氢氧化钙反应生成

沉淀,产生包裹现象,影响 Sn 的沉淀效果;②氢氧化钙溶解度很低,且浸出液中 OH⁻ 浓度很高,阻碍 Ca(OH)₂ 转化为 Ca²⁺;③沉淀剂氢氧化钙加入量高

于沉淀 Sn 所需量,过量的沉淀剂未参与反应仍以固体形式存在,影响粗锡酸钙含 Sn 品位;④分银渣含锡品位过低,不利于沉锡试验,影响锡酸钙含锡品位。

表 5 粗锡酸钙品位

| 样品编号 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 沉锡后液含锡/g·L ⁻¹ | 0.11 | 0.26 | 0.32 | 0.28 | 0.24 | 0.18 |
| 粗锡酸钙含锡/% | 11.28 | 10.75 | 12.42 | 14.56 | 10.85 | 12.31 |
| 品位平均值/% | 12.03 | | | | | |

由表 6 可知,浸出后液含锡品位越高,进行沉锡试验得到的粗锡酸钙中锡的直收率越高,对于后面

锡的精制工序越有利,即最终分银渣中锡的直收率越高。沉锡中锡的直收率达到 95% 以上。

表 6 沉锡中锡的直收率

| 序号 | 1 [#] 含锡量 | 2 [#] 含锡量 | 3 [#] 含锡量 | 4 [#] 含锡量 | 5 [#] 含锡量 | 6 [#] 含锡量 | kg |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----|
| 浸出后液(2 500 L) | 12.15 | 15.375 | 17.175 | 16.275 | 11.03 | 14.15 | |
| 沉锡后液(2 500 L) | 0.275 | 0.65 | 0.8 | 0.7 | 0.34 | 0.45 | |
| 粗锡酸钙 | 11.59 | 15.01 | 16.96 | 16.02 | 10.48 | 13.70 | |
| 直收率/% | 95.386 | 97.648 | 98.748 | 98.431 | 95.02 | 96.847 | |
| 直收率均值 | 97.01 | | | | | | |

锡的精制工序是采用盐酸对粗锡酸钙进行洗涤。工艺参数为:液固比 4:1,终点 pH = 1,搅拌时间 2 h。对 1[#]~6[#]的分银渣产出的粗锡酸钙进行锡的精制试验,酸洗锡酸钙化验结果如表 7 所示。酸洗锡酸钙含锡在 14% 以上,效果不佳,原因有:粗锡酸钙含锡品位过低;粗锡酸钙外观呈黑色,显示杂质含量高,影响洗涤效果。

表 7 酸洗锡酸钙含锡品位

| 样品编号 | 酸洗锡酸钙含锡/% | 酸洗锡酸钙后液含锡/g·L ⁻¹ |
|----------------|-----------|-----------------------------|
| 1 [#] | 15.35 | 0.001 8 |
| 2 [#] | 14.92 | 0.002 1 |
| 3 [#] | 16.43 | 0.001 5 |
| 4 [#] | 16.85 | 0.001 3 |
| 5 [#] | 14.85 | 0.002 3 |
| 6 [#] | 17.42 | 0.001 1 |
| 均值 | 15.97 | 0.001 7 |

分银渣中锡金属的回收最终产品为酸洗锡酸钙(或二氧化锡)。根据表 4,可以得到各批分银渣中锡的直收率,如表 8 所示。从表 8 可以看出,对粗锡酸钙进行酸洗之后,锡酸钙含锡品位得到提高,分银

渣中锡的直收率增加,均达到 80% 以上。

表 8 分银渣中锡的直收率

| 样品编号 | 酸洗锡酸钙干量/kg | 酸洗锡酸钙含锡/kg | 直收率/% |
|----------------|------------|------------|-------|
| 1 [#] | 89.25 | 13.70 | 80.54 |
| 2 [#] | 91.22 | 13.61 | 80.01 |
| 3 [#] | 98.17 | 16.13 | 81.46 |
| 4 [#] | 106.11 | 17.88 | 83.01 |
| 5 [#] | 67.81 | 10.07 | 80.35 |
| 6 [#] | 112.00 | 19.51 | 84.05 |
| 平均值 | 81.57 | | |

3.3 沉锑试验

沉锑工序是在沉锡后液中缓慢加入双氧水,将硫代锑酸钠转化为锑酸钠从溶液析出的过程,沉锑工序搅拌时间为 2 h,双氧水用量为理论量的 3 倍,生产现场根据反应现象判断终点,即投入双氧水至溶液基本不再冒泡后继续补加少许双氧水结束。1[#]~6[#]分银渣的沉锡后液分别进行沉锑试验,所得化验结果如表 9 所示。从表 9 可以看出,沉锑试验效果良好,沉锡后液含锑量均值为 0.041 g/L,粗锑酸钠含锑均值为 44.56%。

表9 粗铈酸钠含铈品位

| 样品编号 | 沉铈后液含铈/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 粗铈酸钠含铈/% |
|----------------|--------------------------------------|----------|
| 1 [#] | 0.006 | 45.02 |
| 2 [#] | 0.074 | 44.70 |
| 3 [#] | 0.044 | 44.52 |
| 4 [#] | 0.042 | 44.03 |
| 5 [#] | 0.019 | 44.67 |
| 6 [#] | 0.072 | 42.51 |
| 平均值 | 0.041 | 44.56 |

每一次沉铈试验使用沉铈后液 2 500 L。根据表 9,在第一步沉铈试验完成后对铈的直收率进行计算,结果见表 10。从表 10 可以看出,沉铈试验得到的粗铈酸钠含铈较高,铈的直收率较高,均达到 92% 以上;沉铈后液中铈含量很低,铈金属的损失较少。

铈酸钠精制工序是采用水洗-酸洗-中和工艺对粗铈酸钠进行处理。水洗液固比为 5:1,温度 80 ℃,搅拌 2 h;水洗后进行酸洗,使用 1:1 盐酸酸洗,

表10 沉铈中铈的直收率

| 指标 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 沉铈后液含铈/kg | 8.753 | 8.685 | 10.572 | 33.975 | 25.735 | 26.859 |
| 沉铈后液含铈/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 0.006 | 0.074 | 0.044 | 0.042 | 0.190 | 0.072 |
| 沉铈后液含铈/kg | 0.015 | 0.185 | 0.110 | 0.105 | 0.475 | 0.180 |
| 粗铈酸钠含铈/kg | 8.096 5 | 8.033 6 | 9.916 5 | 33.533 | 24.603 | 25.892 |
| 直收率/% | 92.50 | 92.50 | 93.80 | 98.70 | 95.60 | 96.40 |
| 直收率均值/% | 94.92 | | | | | |

液固比 4:1,搅拌 2 h;酸洗后液用片碱中和,控制终点 pH=6,搅拌 2 h,沉淀出铈酸钠。对粗铈酸钠进行铈酸钠精制试验,化验结果如表 11 所示。从表 11 可知,酸洗后的粗铈酸钠中除了铈金属外,其他重金属杂质含量极低,得到的酸洗铈酸钠含 Sb 平均为 51.3%,与国标 1[#]铈酸钠含 Sb 57.60% 很接近。精制效果良好,按照水洗-酸洗-中和工艺流程对酸洗铈酸钠重复处理 1~2 次,可制得国标 1[#]铈酸钠。

表11 精制铈酸钠的品位

| 名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| 酸洗铈酸钠含铈/% | 48.7 | 48.5 | 49.8 | 57.4 | 51.5 | 51.8 |
| 平均值 | 51.3 | | | | | |

从表 12 中可以看出,分银渣中铈品位越高,铈的直收率越高。分银渣中铈的直收率平均达到了 82.63%。

3.4 造贵铅试验

试验条件:投入原料量(烘干水碎渣)2 578 kg,化学药品量(工业级氢氧化钠)1 025 kg,熔体温度 650 ℃,恒温作业时间 4 h。试验产出铅铋合金 2 批分别重 334 kg 和 341 kg,总计 675 kg。试验产出 2 批浮渣分别重 1 454 kg 和 1 239 kg,总计 2 693 kg,结果如表 13 所示。

表12 分银渣中铈的直收率

| 样品编号 | 酸洗铈酸钠含铈量/kg | 分银渣含铈量/kg | 直收率/% |
|----------------|-------------|-----------|-------|
| 1 [#] | 7.131 8 | 8.832 0 | 80.75 |
| 2 [#] | 7.123 0 | 8.832 0 | 80.65 |
| 3 [#] | 8.837 9 | 10.840 | 81.53 |
| 4 [#] | 29.556 4 | 34.320 | 86.12 |
| 5 [#] | 22.183 7 | 26.120 | 84.93 |
| 6 [#] | 23.767 4 | 27.730 | 85.71 |
| 平均值 | 82.63 | | |

考虑到分银渣在完成熔炼-水碎-浸出工序之后,金、银、铅、铋、碲进入浸出液中极少,所以直收率的计算以烘干的水碎渣中各金属的含量为标准,对二次低温碱性熔炼产出的贵铅中金银铅铋直收率和浮渣中的碲直收率计算结果如表 14 所示。表中可以看出,分银渣中金、银、铂、钯、铅、铋、碲的直收率分别为 98.01%、97.57%、80%、79.98%、86%、83.44%、85.03%。

4 经济效益估算

4.1 成本核算

工业试验总共处理 8 t 分银渣,其成本构成如表

15 所示,整个工业试验过程中,综合每吨分银渣直接加工成本为 $84\ 644/8 = 10\ 580.5$ 元。

表 13 铅铋合金与浮渣的金属含量

| 名称 | Pb/% | Bi/% | Sb/% | Sn/% | As/% | Au/g·t ⁻¹ | Ag/g·t ⁻¹ | Pt/g·t ⁻¹ | Pd/g·t ⁻¹ | Te/g·t ⁻¹ |
|---------|--------|--------|-------|---------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1# 铅铋合金 | 73.62 | 20.39 | 0.061 | 0.001 | 0.001 | 150 | 62 400 | 12 | 15 | 0.12 |
| 2# 铅铋合金 | 73.61 | 23.72 | 0.007 | 0.001 6 | 0.001 | 65 | 28 324 | 13 | 14 | 0.04 |
| 合计/kg | 496.90 | 148.99 | 0.23 | 0.008 8 | 0.004 | 72.3 | 30.50 | 8.44 | 9.70 | 0.53 |
| 1# 浮渣 | 0.064 | 0.009 | 1.12 | 0.037 | — | 0.01 | 123.8 | 0.01 | 0.01 | 0.40 |
| 2# 浮渣 | 25.04 | 1.50 | 1.32 | 0.99 | — | 53.9 | 7 699 | 3.34 | 7.13 | 0.29 |
| 合计/kg | 311.18 | 18.72 | 32.64 | 12.80 | — | 0.67 | 9.72 | 4.15 | 8.85 | 9.37 |

表 14 分银渣中贵铅的直收率

| 名称 | Au/g | Ag/kg | Pt/g | Pd/g | Pb/kg | Bi/kg | Te/kg |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 铅铋合金 | 72.27 | 30.50 | 8.44 | 9.78 | 496.90 | 148.99 | 0.53 |
| 浮渣 | 0.66 | 1.719 | 1.153 | 1.849 | 68.18 | 18.72 | 9.37 |
| 烘干水碎渣 | 73.74 | 31.26 | 10.55 | 12.23 | 577.79 | 177.37 | 11.02 |
| 直收率/% | 98.01 | 97.57 | 80.00 | 79.98 | 86.00 | 83.44 | 85.03 |

表 15 成本消耗情况

| 名称 | 氢氧化钠/t | 硫化钠/t | 氢氧化钙/t | 27.5%工业双氧水/t | 31%工业盐酸/t | 焦炭/t | 水/t | 电/kW·h | 天然气/Nm ³ | 蒸汽/t |
|------|----------|---------|----------|--------------|-----------|-------|-------|--------|---------------------|-------|
| 消耗 | 5.775 | 4.80 | 0.503 | 3.605 | 19.45 | 0.05 | 639 | 20 845 | 4 178 | 40 |
| 单耗 | 0.72 | 0.60 | 0.063 | 0.45 | 2.43 | 0.006 | 79.88 | 2 606 | 522 | 5 |
| 单价/元 | 2 974.36 | 3 333.3 | 1 025.64 | 1 067.28 | 487.2 | 2 017 | 2.31 | 0.81 | 3.18 | 147 |
| 合计/元 | 17 177 | 16 000 | 516 | 3 848 | 9 476 | 101 | 1 476 | 16 884 | 13 286 | 5 880 |
| 总额/元 | 84 644 | | | | | | | | | |

4.2 产品经济估算

1) 锡酸钙。分银渣含锡 3.39%, 锡直收率 81.81%, 粗锡酸钙含锡总量 27.73 kg。锡价格按照 13.5 万元/t, 粗锡酸钙按照 80% 计价, 则产值为 2 995 元。

2) 铋酸钠。分银渣含铋 4.03%, 铋直收率 82.63%, 铋酸钠含铋总量 33.3 kg, 铋酸钠总量 58 kg。铋酸钠价格为 4.6 万元/t, 则产值为 2 668 元。

3) 贵铅。贵铅中计价元素为铅、铋、金、银。按照以下原则计算产值: 铅直收率为 80.54%, 价格 1.2 万元/t, 计价系数 90%; 铋直收率为 79.62%, 价格 6.4 万元/t, 计价系数 90%; 金直收率为 97.1%, 价格 28 万元/kg, 计价系数 94%; 银直收率为 96%, 价格 400 万元/t, 计价系数 92%。则每吨分银渣产出贵铅总价值为 45 657 元。

4.3 分银渣利润

加工边际利润 = 产品价值量 - 变动加工成本 = 40 739.5 元/t。

5 结论

大冶有色金属有限责任公司每年产出分银渣约 2 000 t, 为回收其中的有价金属, 公司设计了分段综合回收工艺流程, 并进行了大量试验, 得出以下结论。

1) 通过对浸出渣结果与浸出后液结果进行对比, 可以得出金属 Au、Ag、Pt、Pd、Pb、Bi 基本全部进入浸出后液, 有利于在贵铅中的富集; 金属 Sn、Sb 的直收率较高, 但与贵金属相比, 损失较多, 有待进一步的提高 Sn、Sb 的浸出率。熔炼-水碎-浸出工序后 Pb、Bi、Sb、Sn、Au、Ag、Pt、Pd、Te 的金属直收率均值分别为 93.65%、95.42%、95.28%、90.66%、99.07%、98.39%、96.15%、90.13%、95.65%。

2) 通过浸出液沉锡, 得到粗锡酸钙的品位均值为 12.03%, 沉锡试验中锡的直收率平均为 97.01%。锡的精制试验, 酸洗锡酸钙含锡平均为 15.97%, 在分银渣中的平均直收率为 81.57%。

3)通过沉锡后液沉锑,效果良好,得到的粗锑酸钠含锑均值为44.56%,沉锑后液含锑均值为0.041 g/L,沉锑试验中锑的直收率平均为94.97%。对粗锑酸钠的精制,得到锑酸钠含锑品位平均为51.3%,分银渣中锑的平均直收率达到82.63%。

4)采用在小转炉中低温碱性熔炼试验,产出的贵铅中金、银、铅、铋、铂、钯直收率较高,分别为98.01%、97.57%、86%、83.44%、80%、79.98%;浮渣中碲的直收率为85.03%。

5)工艺条件下,整个生产过程中在碱性、还原性环境下进行,熔炼过程中无有害气体溢出,1 t分银渣可以实现利润40 739.5元。

[参考文献]

- [1] 程利振,李翔翔,张三佩,等.我国铜阳极泥分银渣综合回收利用研究进展[J].金属材料与冶工程,2011,39(4):40-43.
- [2] 诸向东,汪洋,李仕雄,等.分银渣中有价金属高效回收利用[J].矿冶工程,2012(6):86-89.
- [3] 刘勇,刘珍珍,刘牡丹.电路板铜阳极泥分银渣的还原熔炼[J].有色金属(冶炼部分),2011(12):31-34.
- [4] 张静,李栋,田庆华,等.低温碱性一步熔炼处理分银渣[J].中国有色金属学报,2018,28(6):1260-1266.

- [5] 邹祥宇,罗清威,徐峰,等.分银渣中铅、银和锑一步浸出机理及工艺[J].材料与冶金学报,2018,17(1):32-37.
- [6] 李义兵,陈白珍,王之平,等.分银渣铅锑浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2004(5):9-10.
- [7] 汪秋雨,蔡琥,何强,等.分银渣中锡提取工艺[J].有色金属(冶炼部分),2016(7):22-25.
- [8] 宾智勇.复杂多金属物料综合回收铜铅锌锡试验研究[J].湖南有色金属,2004,20(6):16-17.
- [9] 刘巍,蒋训雄,蒋伟,等.从分银渣的盐酸浸出液中回收和制备氧化铋[J].有色金属(冶炼部分),2014(11):60-69.
- [10] 龙志娟.用锑神烟灰制取焦锑酸钠和砷酸钠[J].辽宁化工,2009,38(10):738-780.
- [11] 杜新玲.焦锑酸钠生产工艺研究[J].湖南有色金属,2008,24(5):24-27.
- [12] 廖亚龙,刘中华.辉锑矿氯化浸出制取焦锑酸钠的工艺研究[J].有色金属,2007,59(2):35-42.
- [13] 李仕庆,何静,唐漠堂.火法-湿法联合工艺处理铅铋银硫化矿综合回收有价金属[J].有色金属,2003,55(3):39-40.
- [14] 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):16-22.
- [15] 简志超,汪秋雨,王日,等.分银渣中铅的回收及硫酸铅的制备[J].铜业工程,2018,150(2):50-53.

Industrial test on recovering valuable metals from silver separated residue

FANG Meng-zhao, LI Wei, NING Rui

Abstract: Silver separated slag is the remaining tailings of copper anode slime extracted major precious metals. Daye Non-ferrous Metals Co., Ltd. produces about 2000 tons of silver separated slag each year. In order to recover valuable metals, the company designed a segmented comprehensive recovery process. After the smelting, water crushing and leaching processes of silver separated slag were completed, the average direct yields of lead, bismuth, antimony, tin, gold, silver, platinum, palladium and tellurium were 93.65%, 95.42%, 95.28%, 90.66%, 99.07%, 98.39%, 96.15%, 90.13% and 95.65%. The average grade of crude calcium stannate was 12.03%, and the average direct yield of tin in the tin precipitation test was 97.01%. The refining test of tin showed that the average tin content in acid-washed calcium stannate was 15.97%, and the average direct yield in silver separated residue was 81.57%. The average antimony content of crude sodium antimony is 44.56%, and the average direct yield of antimony in the antimony precipitation test is 94.97%. The refining test of crude sodium antimony showed that the grade of sodium antimony was 51.3%, and the average direct yield of antimony in the silver separation slag was 82.63%. The direct yields of gold, silver, lead, bismuth, platinum and palladium in precious lead are 98.01%, 97.57%, 86%, 83.44%, 80% and 79.98%, respectively. The direct yield of tellurium in slag is 85.03%. Under this process condition, the whole production process was carried out in alkaline and reductive environment, and there was no harmful gas overflow in the smelting process. The benefit of CNY 40739.5 can be achieved by processing 1 ton of silver separated slag.

Key words: copper anode slime; silver separated residue; comprehensive recovery; calcium stannate; sodium antimonite; lead containing precious metals; tellurium; sludge