

铜阳极泥分银渣综合利用新工艺

邓成虎, 张丽萍

(江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂, 江西 贵溪 335424)

[摘要] 铜阳极泥分银渣是阳极泥提取贵金属的尾渣,产率约为阳极泥的 50%,含有铅、锡、钡、铋、铊以及金银铂钯等有价金属,具有较大回收价值。传统的处理方法倾向于单一元素或者金银等贵金属的提取,从分银渣中回收钡等有价金属的方法较少。本文以铅、钡和锡含量高的铜阳极泥分银渣为原料,采用碳酸转铅-盐酸浸铅-碳酸转钡-盐酸浸钡-金银提取处理工艺分步直接提取铅和钡,考察了铅、锡、钡、金和银在工艺中的分离与富集,及其分布情况。结果表明:铜阳极泥分银渣中的铅、钡、锡的直收率分别为 76.69%、93.16% 和 99.91%;铅、钡、锡分别以硫酸铅、硫酸钡、锡精矿的形式得到回收,品位分别达 97.5%、95% 和 45.84%,金、银在分银渣中富集率分别达 98.74%、95.14%;锡精矿的产出率为 23.44%。本工艺实现了铅、钡、锡、金、银的高效分离与综合回收,而且铅、钡的浸出体系循环使用,试剂消耗少、工艺条件温和,可为同类企业处理铜阳极泥提供参考。

[关键词] 铜阳极泥;分银渣;铅回收;锡回收;钡回收;贵金属富集;资源综合利用;绿色冶金

[中图分类号] TF811; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0031-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.004

铜阳极泥分银渣是阳极泥提取贵金属的尾渣,其产率约为阳极泥的 50%,因其含有铅、锡、钡、铋、铊以及金银铂钯等有价金属,具有较高的综合利用价值^[1-2]。随着资源的日益匮乏,分银渣中有价金属的提取逐渐引起重视,已成为研究中的难点和热点^[3]。

传统的处理方法倾向于单一元素或者金银等贵金属的提取,其他元素仍存于尾渣中,造成资源浪费和环境污染^[4-7]。开发绿色高效的新技术,实现铜阳极泥分银渣高效资源化利用的综合回收方法很有必要。由于分银渣性质复杂,不同成分的分银渣综合利用方法也不相同。针对铅、锡、铋、铊含量高的分银渣,陆凤英等^[8]采用全湿法工艺进行综合回收,先三段逆流提取金银,再分离回收铋、铊和铊,但没有回收铅。针对铅、锡、铋和铊含量高的铜阳极泥分银渣,诸向东等^[9]采用碳质还原剂熔炼-铅锡合

金电解的方法,使锡、铅以焊锡的形式回收,但铋进入烟尘而没有得到回收。针对铅、铋含量高的分银渣,文献[10-13]采用盐酸与氯盐或复合氯盐作为浸出试剂,先将铅、铋等金属共同浸出到溶液,再从多金属浸出液中分离回收,但选择性差,浸出液成分复杂,有价金属的分离困难。另外,还有学者采用高温碱熔或低温碱性焙烧等方法预处理,再与湿法浸出相结合的工艺从分银渣中回收铅、锡、铋等有价金属,但工艺对设备要求高,浸出液成分也较复杂,有价金属分离困难^[14-17]。同时,铜阳极泥分银渣中一般含有较高的铅、钡和锡等有价金属,其中铅、钡的含量占分银渣总量的 40% 以上^[18-20],从这类铜阳极泥分银渣中回收钡等有价金属的方法至今鲜有报道。

本文以某企业铅、钡和锡含量高的铜阳极泥分银渣为原料,利用分银渣中有价金属行为差异,以分钡为核心,采用碳酸转铅-盐酸浸铅-碳酸转钡-盐酸浸钡-金银提取工艺分步直接提取铅、钡、锡和金银,铅、钡、锡分别以硫酸铅、硫酸钡、锡精矿的形式得到回收,并通过有效开路方案的设计,实现溶液体系的循环,降低了试剂的消耗,具有工艺条件温和、环境友好、分离回收效果好的特点。

[收稿日期] 2022-11-26

[第一作者] 邓成虎(1979—),男,四川射洪人,高级工程师,研究方向为有色金属冶金。

[引用格式] 邓成虎,张丽萍.铜阳极泥分银渣综合利用新工艺[J].中国有色冶金,2023,52(2):31-38.

1 试验介绍

1.1 试验原料

铜阳极泥分银渣中含有多种有价元素,一般含量为钡 25%~30%、铅 14%~26%、锡 6%~16%、锑 0.17%~4.26、碲 0.01%~1.57%、银 0.23%~1.93%、金 0.001%~0.061%。铜阳极泥经硫酸化焙烧、水浸分铜、碱浸分碲、氯化分金、亚钠分银等工序处理后,得到分银渣,典型成分见表 1。

表 1 分银渣主要成分

Table 1 Chemical compositions of silver separation slag %

成分	Pb	Sb	Cu	Ni	Se	Te	Bi
含量	19.41	1.43	0.12	0.02	0.02	0.22	0.09
成分	As	Au	Ag	Sn	Ba	Na	Si
含量	0.05	145×10^{-4}	4601×10^{-4}	11.49	25.89	1.93	0.67

分银渣中的铅主要以 $PbSO_4$ 、 $PbCl_2$ 、 PbS 、 PbO 和 Pb 形式存在,硫酸铅占 95% 以上;锡主要以二氧化锡形式存在;钡主要以硫酸钡的形式存在。

1.2 技术原理和工艺流程

根据分银渣中各元素的赋存特征,开发了以钡为核心的分银渣综合利用新工艺,采用“碳酸转铅-盐酸浸铅”→“碳酸转钡-盐酸浸钡”→金银提取工艺流程处理分银渣,实现 Pb、Ba、Au、Ag、Sn 的高效分离与综合回收,主要工艺路线见图 1。为便于讨论,结合工艺特点,将整个工艺过程分为分铅工艺、分钡工艺、分金银工艺三个阶段。

1.2.1 分铅工艺

分银渣中的 Pb 主要以 $PbSO_4$ 形式存在,分铅工艺利用 $PbSO_4$ 与 $PbCO_3$ 溶度积的不同实现 $PbSO_4$ 向 $PbCO_3$ 的转化。在 25℃ 下, $PbSO_4$ 溶度积为 1.6×10^{-8} , $PbCO_3$ 溶度积为 7.4×10^{-14} , 主要反应见式(1)。



铅碳酸转化渣中的 Pb 主要以 $PbCO_3$ 形式存在,利用 HCl 将 $PbCO_3$ 中 Pb 浸出进入溶液,主要反应见式(2)。



浸出得到的分铅渣送分钡系统; $PbCl_2$ 浸出液采用 H_2SO_4 沉淀 Pb, 再生 HCl 返回浸出 $PbCO_3$ 。主要反应见式(3)。

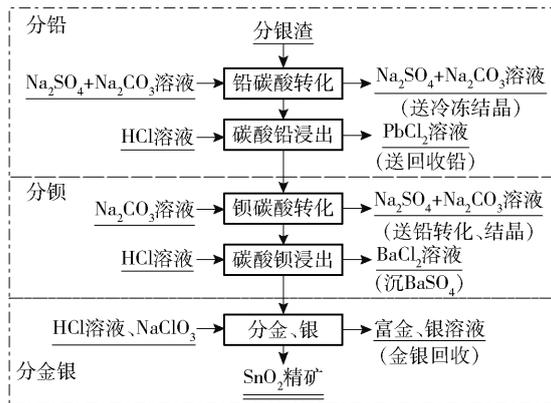


图 1 分银渣综合利用工艺技术路线

Fig. 1 Technical route for comprehensive utilization of silver separated residue



分铅工艺流程如图 2 所示。

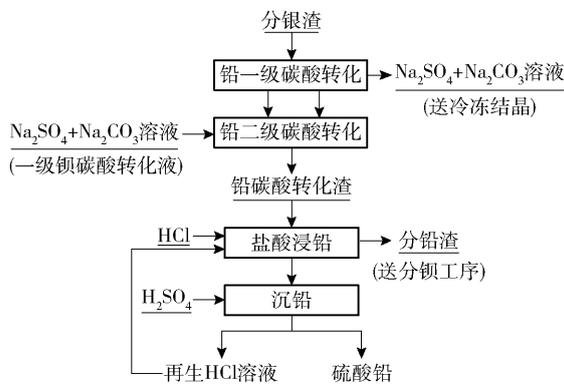


图 2 分铅工艺流程

Fig. 2 Process flow of precipitating lead

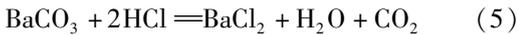
1.2.2 分钡工艺

分铅渣中的 Ba 主要以 $BaSO_4$ 形式存在,碳酸转钡工艺的核心在于 $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$ 的溶度积平衡。在 25℃ 下, $BaSO_4$ 溶度积 1.08×10^{-10} , $BaCO_3$ 溶度积 8.1×10^{-9} , 但如将固体硫酸钡与浓碳酸钠溶液共同煮沸,则 $BaSO_4$ 可转变为 $BaCO_3$ 。即控制高浓度的碳酸根离子使 $[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$ 大于碳酸钡的溶度积,使碳酸钡沉淀,同时将 $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ 减至低于硫酸钡的溶度积,这样可使更多的硫酸钡溶解。通过控制浸出条件,实现 $BaSO_4$ 至 $BaCO_3$ 的转化。主要反应见式(4)。



钡碳酸转化渣中 Ba 主要以 $BaCO_3$ 形式存在,利用 HCl 将 $BaCO_3$ 中 Ba 浸出进入溶液,主要反应见

式(5)。



浸出得到的分钡渣送分金银系统; BaCl_2 浸出液采用 H_2SO_4 沉淀 BaSO_4 , 再生 HCl 返回浸出 BaCO_3 , 主要反应见式(6)。



分钡工艺流程如图3所示。

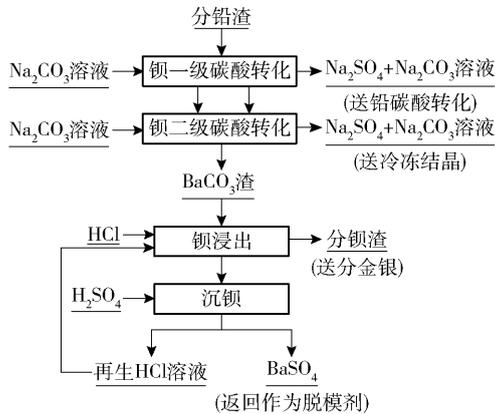
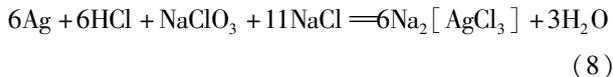
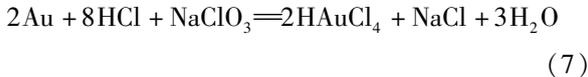


图3 分钡工艺流程

Fig. 3 Process flow of extracting barium

1.2.3 分金银工艺

分钡渣在 HCl 、 NaClO_3 、 NaCl 作用下同步浸出 Au 、 Ag , 主要反应见式(7)~(8)。



浸出渣即 SnO_2 精矿产品, 浸出液中的金银采用 Pb 粉置换, 获得富含金银的贵金属精矿, 工艺流程如图4所示。

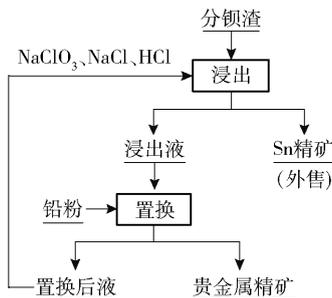


图4 分金银工艺流程

Fig. 4 Process flow of extracting gold and silver

1.3 试验步骤

本试验分两个阶段进行, 第一阶段试验采用初

始配置溶液, 初步完成溶液循环, 共3组; 待溶液循环稳定进入第二阶段验证试验, 全部采用上一组试验循环溶液进行, 共10组。

1) 试验用量及计渣方法。分银渣分析水分后, 密封包装, 每次试验取分银渣 500 g, 按 SnO_2 计渣率。

2) 分银渣洗涤。分银湿渣采用清水按 2:1 浆化洗涤后矿浆过滤, 过滤后的湿渣进入后续试验, 洗涤后液返回分银工序。

3) 分钡试验。铅一级碳酸转化试验: 洗涤后分银渣与铅二级碳酸转化溶液反应, 液固分离后滤饼铅一段碳酸转化渣送铅二段碳酸转化, 滤液送储槽。铅二级碳酸转化试验: 铅一段碳酸转化渣与钡一段碳酸转化溶液反应, 液固分离后滤液送铅一段碳酸转化, 滤饼铅二段碳酸转化渣洗涤后送盐酸浸铅。碳酸铅浸出试验: 铅二段碳酸转化渣与再生 HCl 、补加 HCl 反应, 液固分离后滤饼分钡渣洗涤后送分钡试验, PbCl_2 滤液送 PbSO_4 沉淀工序。沉钡试验: PbCl_2 滤液与 H_2SO_4 反应, 液固分离后再生 HCl 滤液送 PbCO_3 浸出, 滤饼即为 PbSO_4 产品。

4) 分钡试验。钡一级碳酸转化试验: 洗涤后分钡渣与配置的 Na_2CO_3 溶液反应, 液固分离后滤饼钡一段碳酸转化渣送钡二段碳酸转化, 滤液送钡二段碳酸转化。钡二级碳酸转化试验: 钡一段碳酸转化渣与配置的 Na_2CO_3 溶液反应, 液固分离后滤饼钡二段碳酸转化渣洗涤后送盐酸浸钡, 滤液送储槽。碳酸钡浸出试验: 钡二段碳酸转化渣与再生 HCl 、补加 HCl 反应, 液固分离后滤饼分钡渣洗涤后送分金银试验, BaCl_2 滤液送 BaSO_4 沉淀工序。沉钡试验: BaCl_2 滤液与 H_2SO_4 反应, 液固分离后再生 HCl 滤液送 BaCO_3 浸出, 滤饼即为 BaSO_4 产品。

5) 分金银试验。第二阶段 10 组试验每个分钡渣样品取 40 g, 混合均匀后分别进行 2 组平行金银浸出试验: 分钡渣采用 HCl 、 NaClO_3 、 NaCl 浸出, 液固分离后滤饼即为锡精矿产品, 含 $\text{Sn} \geq 45\%$ 。滤液用于回收金银。

2 结果与讨论

2.1 铅、钡和锡的分离与富集

2.1.1 铅的分离

取分银渣 500 g, 进行 10 组铅分离试验。

铅一级碳酸转化工艺条件: Na_2CO_3 浓度 320 ~ 330 g/L, Na_2SO_4 浓度 35 ~ 40 g/L, 液固比 5:1 (体积

质量比, mL: g, 后文同), 转化时间 2 h, 转化温度 90 ℃。

铅二级碳酸转化工艺条件: Na_2CO_3 浓度 320 ~ 330 g/L, Na_2SO_4 浓度 35 ~ 40 g/L, 液固比 5: 1, 转化时间 2 h, 转化温度 90 ℃。

盐酸浸出工艺条件: 浸出温度 60 ~ 65 ℃, 浸出时间 2 h, 浸出终点 pH 值 1.0, 液固比 12: 1 ~ 15: 1。

沉硫酸铅工艺条件: 沉铅溶液 98% H_2SO_4 , 沉淀温度 20 ~ 60 ℃, 沉淀时间 1 h, 沉淀终点溶液中 $[\text{Pb}^{2+}]$ 为 0.5 ~ 1.0 g/L, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 小于 5 mg/L。

HCl 浸出获得的分铅渣以湿渣直接进入钡碳酸转化, 按湿渣含水 20% 计算, 分铅工序的渣率为 69.3% ~ 73.7%。10 组验证试验结果见表 2, 数据显示沉淀 PbSO_4 中 Pb 含量达到 66.64% ~ 67.46%, S 含量为 10.48% ~ 10.71%, 以铅计核算 PbSO_4 含量为 97.55% ~ 98.75%。

表 2 沉淀 PbSO_4 试验数据

Table 2 Test results of lead separation process

样品 批次	渣率/%	沉淀 PbSO_4 成分/%				
		Pb	Ba	S	SO_4^{2-}	PbSO_4
1#	71.8	66.68	1.01	10.69	32.07	97.60
2#	71.4	66.90	0.41	10.48	31.44	97.93
3#	71.1	67.29	0.44	10.62	31.86	98.50
4#	73.7	67.46	0.67	10.65	31.95	98.75
5#	69.3	67.12	0.55	10.61	31.83	98.25
6#	73.4	67.20	0.55	10.71	32.13	98.37
7#	72.6	67.31	0.75	10.68	32.04	98.53
8#	71.8	66.77	0.78	10.53	31.59	97.74
9#	71.4	67.01	2.47	10.64	31.92	98.13
10#	72.2	67.43	1.97	10.53	31.59	98.70

2.1.2 钡的分离

以 10 组分铅试验得到的分铅渣为原料, 进行 10 组分钡试验。

钡一级碳酸转化工艺条件: Na_2CO_3 浓度 345 ~ 355 g/L, Na_2SO_4 浓度 2 ~ 5 g/L, 液固比 5: 1, 转化时间 2 h, 转化温度 90 ℃。

钡二级碳酸转化工艺条件: Na_2CO_3 浓度 200 ~ 250 g/L, 液固比 6: 1, 转化时间 2 h, 转化温度 90 ℃。

BaCO_3 渣浸出工艺条件: 室温, 浸出时间 2 h, 浸出终点 pH 值 1.0 ~ 1.5, 液固比 5.5: 1。

沉钡工艺条件: 沉钡溶液为 98% H_2SO_4 , 室温, 沉淀时间 1 h, 沉淀终点溶液中 $[\text{Ba}^{2+}]$ 为 2 ~ 5 g/L,

$[\text{SO}_4^{2-}]$ 小于 5 mg/L。

10 组验证试验的结果见表 3, 数据显示沉淀 BaSO_4 中 Ba 含量为 55.87% ~ 56.88%, 以 Ba 核算 BaSO_4 含量为 95.02% ~ 96.74%; Pb 含量为 1.26% ~ 1.92%。如果对 BaSO_4 产品返回作为脱模剂的 Pb 含量有要求, 可进一步深度分离。

表 3 沉淀 BaSO_4 试验数据

Table 3 Test results of barium separation process

样品 批次	渣率/%	沉淀 BaSO_4 成分/%			
		Ba	Pb	Cl	BaSO_4
1#	23.6	56.84	1.26	0.27	96.72
2#	22.1	56.02	1.46	0.35	95.27
3#	23.0	56.23	1.92	0.42	95.63
4#	23.7	56.09	1.79	0.45	95.39
5#	22.7	56.76	1.82	0.30	96.53
6#	23.6	55.87	1.64	0.40	95.02
7#	23.7	55.92	1.52	0.42	95.10
8#	22.6	56.14	1.69	0.52	95.48
9#	24.7	56.56	1.82	0.44	96.19
10#	24.8	56.88	1.61	0.26	96.74

因沉淀 BaSO_4 中夹带溶液, 含有少量 Cl^- , 通过滤饼淋洗后 BaSO_4 产品中仍残余 0.26% ~ 0.52% Cl, 进一步通过浆化洗涤可将 Cl 降至 0.2% 以下, 淋洗结果见表 4。

表 4 洗涤对 Cl 含量的影响

Table 4 Effect of different washing methods

样品编号	on Cl content		%
	滤饼淋洗	浆化洗涤	
1#	0.27	0.17	
2#	0.45	0.15	
3#	0.42	0.18	
4#	0.26	0.15	

2.1.3 分钡渣的成分

洗涤后的分钡渣中含 Sn 11.52%、Pb 20.10%、Ba 26.32%、Sb 3.49%。工艺过程中分钡渣经过分铅、分钡后, Sn、Sb 有效在锡精矿(分钡渣)中实现富集。通过 10 组验证试验, 数据稳定, 得到分钡渣的平均渣率为 23.44%, 渣中各成分的平均含量为 Sn 45.84%、Pb 2.38%、Ba 0.97%、Sb 12.93%。Sn 的富集情况见表 5。

试验中, 分钡渣综合回收工艺开路部分为

表5 锡的富集情况

Table 5 Test results of enrichment of tin

%

样品批次	分银渣				分钡渣				渣率
	Sn	Pb	Ba	Sb	Sn	Pb	Ba	Sb	
1#	11.26	19.90	26.36	3.30	46.16	2.35	1.82	12.42	23.58
2#	11.67	20.44	26.16	3.43	48.57	3.13	0.51	13.05	22.06
3#	11.51	20.59	26.34	3.57	43.70	2.13	1.31	12.81	23.04
4#	11.22	20.49	26.54	3.50	45.12	3.45	0.64	12.16	23.70
5#	11.52	19.57	26.42	3.40	46.05	2.11	1.02	13.10	22.69
6#	11.20	20.29	26.21	3.49	44.97	2.18	0.87	13.60	23.60
7#	11.52	20.15	26.55	3.54	45.58	2.02	0.83	12.65	23.70
8#	11.95	19.77	25.74	3.57	45.94	2.08	0.97	13.40	22.58
9#	11.66	19.58	26.46	3.53	46.36	2.00	0.81	12.20	24.66
10#	11.67	20.20	26.36	3.56	45.94	2.38	0.89	13.93	24.83
平均	11.52	20.10	26.32	3.49	45.84	2.38	0.97	12.93	23.44

PbSO₄、BaSO₄、分钡渣、铅一级碳酸转化溶液、钡二级碳酸转化溶液,其余溶液在系统内循环。

取代表性批次样品,分析各工序浸出溶液及获得产品中的 Au、Ag 含量,分析 Au、Ag 在分银渣分步提取过程中的走向。各工序浸出液中 Au、Ag 浓度见表 6,各工序固体物料中 Au、Ag 的品位见表 7。由表 6 可知,在分铅、分钡过程的溶液中,Au、Ag 浓度均较低,Au、Ag 均未进入溶液,基本控制在分钡渣中。

表6 各工序浸出液中 Au、Ag 的含量

Table 6 Concentration of Au and Ag in leaching solution g·L⁻¹

元素	第一级	第二级	铅渣盐 酸浸出 溶液	第一级	第二级	钡渣盐 酸浸出 溶液
	铅碳酸 转化 溶液	铅碳酸 转化 溶液		钡碳酸 转化 溶液	钡碳酸 转化 溶液	
Au	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ag	0.002	0.003	0.003	0.004	0.005	0.011

表7 各工序固体物料中 Au、Ag 的含量

Table 7 Content of Au and Ag in solid material g·t⁻¹

样品 编号	Au			Ag		
	PbSO ₄	BaSO ₄	分钡渣	PbSO ₄	BaSO ₄	分钡渣
1#	2.10	0.40	202.10	521.1	35.9	16 017.2
2#	2.00	0.40	223.60	417.2	22.7	16 168.2
3#	2.20	0.40	166.20	573.3	313.4	16 099.3
平均	2.10	0.40	197.30	503.87	124.0	16 094.90

验证试验中,Au、Ag 在开路物料中的分布见表 8。数据表明,98.74% Au、95.14% Ag 在分钡渣中实现有效富集;0.94% 的 Au、2.65% 的 Ag 进入 PbSO₄ 中,可以在铅冶炼中回收;0.33% 的 Au、1.20% 的 Ag 进入 BaSO₄ 中,如返回作为脱模剂,该部分 Au、Ag 仍在系统中循环。表 7 中 Ag 偏高,原因是 Cl 在钡沉淀过程中 HCl 累积,导致再生 HCl 中[Cl⁻]升高,致使 Ag 浸出,通过控制再生 HCl 中[Cl⁻],可控制 BaSO₄ 中 Ag 保持在 20~40 g·t⁻¹ 的水平。

表8 Au、Ag 在开路物料中的分布

Table 8 Distribution of Au and Ag in open circuit materials

分析项	Au		Ag	
	含量/(g·t ⁻¹)	比例/%	含量/(g·t ⁻¹)	比例/%
PbSO ₄	2.10	0.94	503.87	2.65
BaSO ₄	0.40	0.33	124.00	1.20
分钡渣	197.30	98.74	16 094.90	95.14
铅一级碳酸转化溶液	<0.001	0.00	0.005	0.63
钡二级碳酸转化溶液	<0.001	0.00	0.003	0.38
合计	—	100	—	100

2.2 金银的浸出

分钡渣中含 Au 和 Ag,对分钡渣中的 Au、Ag 进行浸出验证,工艺条件为 HCl 浓度 35.0 g/L、NaCl 浓度 40.0 g/L、液固比 5:1、温度 80~90℃、氯酸钠与金质量比 4.0:1、反应时间 3.0 h。对 10 组验证试验获得分钡渣取样,混合均匀后,按照上述条件进行 Au、Ag 浸出试验。氯化浸出金银的过程中锡、铅、钡

等成分均不会浸出,金、银浸出结果见表9。

表9 分金银的试验结果

Table 9 Test results of chlorination separation of gold and silver

分析项	Au	Ag
浸出渣成分/(g·t ⁻¹)	0.47	127
浸出率/%	99.78	99.24

分金、银试验中,Au的浸出效果较好,浸出率均大于99.5%;浸出渣中Ag降至127 g/t,浸出率达到99.24%,达到了预期的浸出效果。

2.3 铅、钡和锡的平衡

Au、Ag在分银渣分步提取过程中的走向和平衡已讨论,在此对Sn、Pb、Ba的平衡进行分析、讨论。重点关注分铅、分钡工艺,因此Sn、Pb、Ba的走向及平衡围绕验证试验分铅、分钡工艺进行讨论。对10组试验投入产出物料金属量累计核算Sn、Pb、Ba在分银渣分步提取过程中的平衡,结果见表10。数据表明,Sn主要富集在分钡渣中;Pb在PbSO₄产品中得到富集,还有一部分随再生HCl在系统中循环,随BaSO₄、分钡渣损失的Pb为5%~6%;Ba在BaSO₄产品中得到富集,还有少量随再生HCl在系统中循环(含在循环过程中析出),随PbSO₄、分钡渣损失较少。

表10 Sn、Pb、Ba的金属平衡

Table 10 Metal balance of Sn, Pb and Ba in the process %

项目	Sn	Pb	Ba
PbSO ₄	0.08	69.38	0.80
BaSO ₄	0.07	3.16	82.36
分钡渣	93.28	2.76	0.86
再生HCl	—	8.71	0.56
洗水	—	2.18	0.11
再生HCl析出固体	—	4.28	3.71
误差	6.57	9.54	11.60
合计	100	100	100

结合图5工艺中物料走向示意图,不考虑平衡误差,从产出产品(分钡渣、PbSO₄、BaSO₄)角度进行统计,结果见表11。数据表明,99.91% Sn进入分钡渣;6.54% Pb进入BaSO₄产品和分钡渣,铅的总回收率为93.46%,铅的直收率为76.69%,16.76%铅随再生HCl中循环;1.88% Ba进入PbSO₄产品和分钡渣中,钡的总回收率为98.12%,钡的直收率为93.16%,4.33%钡随再生HCl中循环。

表11 Sn、Pb、Ba的分布比例

Table 11 Distribution of Sn, Pb and Ba in the process %

分析项	Sn	Pb	Ba
PbSO ₄	0.09	76.69	0.91
BaSO ₄	0.01	3.49	93.16
分钡渣	99.91	3.05	0.97
再生HCl	0.00	9.63	0.63
洗水	0.00	2.41	0.13
再生HCl析出固体	0.00	4.73	4.20

2.4 矿浆过滤性能

过滤分离采用真空油泵+布式漏斗的方式进行,使用的布式漏斗直径为300 mm。试验中记录各试验矿浆过滤分离时间,分银渣分步提取工艺中铅一级碳酸转化、铅二级碳酸转化、盐酸浸铅、硫酸铅沉淀、钡一级碳酸转化、钡二级碳酸转化、盐酸浸钡、硫酸钡沉淀等不同工序矿浆过滤时间见表12。铅一级碳酸转化、铅二级碳酸转化、钡一级碳酸转化、钡二级碳酸转化、硫酸钡沉淀等工序矿浆过滤速度基本相近400 L/m²·h;盐酸浸铅、硫酸铅沉淀过滤速度较快,达到3000 L/m²·h以上,主要是由于矿浆中溶液量大,固含量低,所以过滤速度较快;盐酸浸钡工序,即分钡渣矿浆过滤速度较慢,平均只有139.22 L/m²·h。

表12 矿浆过滤性能

Table 12 Pulp filtration performance

分析项	铅一级碳酸转化	铅二级碳酸转化	盐酸浸铅	硫酸铅沉淀	钡一级碳酸转化	钡二级碳酸转化	盐酸浸钡	硫酸钡沉淀
矿浆体积/mL	2500	2500	15000	15000	2500	2500	1500	1500
漏斗面积/m ²	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071
抽滤速度/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	436.86	329.77	3278.98	6042.14	476.93	428.34	139.22	452.80

3 结论

本文以铅、钡和锡含量高的铜阳极泥分银渣为原料,基于分银渣中有价金属行为差异,结合分银渣的工艺矿物学特点,开发出以分钡为核心的铜阳极泥分银渣综合利用新工艺分步直接提取铅和钡,实现了铅、钡、锡、金、银的高效分离与综合回收。

1)铜阳极泥分银渣中的铅、钡、锡分别以硫酸铅、硫酸钡、锡精矿的形式得到综合回收,其品位分别达97.5%、95%和45.84%;金、银在分钡渣中富集率分别达98.74%、95.14%;铅、钡、锡的直收率分别为76.69%、93.16%和99.91%;锡精矿的产出率(渣率)仅为23.44%。

2)采用分步提取工艺处理分银渣,Au、Ag有效富集在分钡渣中,且易于浸出,Au、Ag的浸出率在99%以上。因此,分银渣提取工艺在有效分离Sn、Pb、Ba的基础上,可以实现Au、Ag的高效回收。

该试验通过有效开路方案的设计,实现了氯化溶液循环、碳酸溶液循环及盐酸再生循环,降低了试剂的消耗,工艺条件温和,环境友好,分离回收效果好,有利于实现大规模工业生产。

[参考文献]

- [1] 屈时汉. 铜阳极泥湿法工艺过程中铅铋的分布及回收方案[J]. 湿法冶金,1991(4): 10-15.
QU Shihan. Distribution and recovery scheme of lead and bismuth in copper anode slime wet process [J]. Hydrometallurgy of China, 1991(4): 10-15.
- [2] 郭学益,肖彩梅,钟菊芽,等. 铜阳极泥处理过程中贵金属的行为[J]. 中国有色金属学报,2010,20(5): 990-998.
GUO Xueyi, XIAO Caimei, ZHONG Juyang, et al. Behaviors of precious metals in process of copper anode slime treatment [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 990-998.
- [3] 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]. 金属材料与冶金工程,2011,39(4): 40-43.
CHENG Lizhen, LI Xiangxiang, ZHANG Sanpei, et al. The research progress of the technology for the recovery of valuable metals in silver separating residue [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2011, 39(4): 40-43.
- [4] 孙文达. 分银渣中贵金属的回收[J]. 铜业工程,2008(1): 35-36.
SUN Wenda. Precious metals recovery in silver separating residue [J]. Copper Engineering, 2008(1): 35-36.
- [5] 李义兵,陈白珍,龚竹青. 分银渣中贵金属的提取研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2002(6): 32-34.

- LI Yibing, CHEN Baizhen, GONG Zhuqing. Extracting Study on precious metal in silver separating residue [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2002(6): 32-34.
- [6] 李义兵. 分银渣综合回收利用工艺研究 [D]. 长沙:中南大学,2003.
LI Yibing. Study on comprehensive recovery and utilization of silver separated residue [D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [7] 陈白珍,李义兵,龚竹青,等. 分银渣综合提取工艺研究 [C] //中国稀土学报编辑部. 2004年全国冶金物理化学学术会议专刊. 北京:冶金工业出版社,2004: 542-545.
CHEN Baizhen, LI Yibing, GONG Zhuqing, et al. Study of comprehensive extracting silver separated residue process [C] // Editorial Department of Chinese Journal of Rare Earth. 2004 National Symposium on Metallurgical physics and chemistry. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 542-545.
- [8] 陆凤英,魏庭贤,沈雅君,等. 分银渣综合利用新工艺扩大试验 [J]. 云南冶金,2001,30(3): 28-29.
LU Fengying, WEI Tingxian, SHEN Yajun, et al. Enlarged experiment on new technology for complex utilization of silver separating residue [J]. Yunnan Metallurgy, 2001, 30(3): 28-29.
- [9] 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,2012,32(6): 86-89.
ZHU Xiangdong, WANG Yang, LI Shixiong, et al. Efficient recycling of valuable metals from separating residue [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(6): 86-89.
- [10] 李义兵,陈白珍,王之平,等. 分银渣铅铋浸出工艺研究 [J]. 有色金属(冶炼部分),2004(5): 9-11.
LI Yibing, CHEN Baizhen, WANG Zhiping, et al. Study on leaching process of lead and antimony from silver separated residue [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004(5): 9-11.
- [11] 蒋伟,蒋训雄,汪胜东,等. 分银渣综合回收技术研究 [J]. 有色金属(冶炼部分),2019(8): 31-34.
JIANG Wei, JIANG Xunxiong, WANG Shengdong, et al. Study on comprehensive recovery technology for silver-separation slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(8): 31-34.
- [12] 胡少华. 铜阳极泥中金银及有价金属的回收 [J]. 江西有色金属,1999,13(3): 37-39.
HU Shaohua. Recovery of valuable elements in silver separating residue [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 1999, 13(3): 37-39.
- [13] 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): 60-62.
LIU Wei, JIANG Xunxiong, JIANG Wei, et al. Recovery and preparation of bismuth oxide from hydrochloric acid leaching solution of silver separation slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(11): 60-62.
- [14] 吴艳新. 从铜阳极泥分银渣中综合回收利用锡的研究 [D]. 赣州:江西理工大学,2013.

- WU Yanxin. Study on comprehensive recovery and utilization of tin from residue in copper anode slim[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [15] 程利振. 铜阳极泥分银渣综合回收新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- CHENG Lizhen. The novel process study on comprehensive recovery of silver separated residue from copper anod mud[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [16] 徐润泽, 郭学益, 李栋. 从铜阳极泥分银渣低温碱性熔炼浸出液中回收锑、锡的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(1): 44-49.
- XU Runze, GUO Xueyi, LI Dong. Recovering antimony and tin from leaching solution of silver separated residue after low-temperature alkaline reduction smelting[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2015, 43(1): 44-49.
- [17] 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.
- FANG Mengchao, LI Wei, NING Rui. Industrial test on recovering valuable metals from silver separated residue[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(3): 100-107.
- [18] 王敏. 稀贵厂分银渣综合回收利用[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- WANG Min. Comprehensive recovery and utilization of silver residue in rare and precious metal factory[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [19] 汪秋雨, 蔡璇, 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.
- WANG Qiuyu, CAI Hu, HE Qiang, et al. Tin extraction process from silver separating residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(7): 22-25.
- [20] 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.
- ZOU Xiangyu, LUO Qingwei, XU Feng, et al. Leaching mechanism and process of lead silver and antimony from silver separated residue[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2018, 17(1): 32-37.

New technology of extracting metals from silver separated residue of copper anode slime

DENG Chenghu, ZHANG Liping

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Corporation, Guixi 335424, China)

Abstract: The silver separated residue of copper anode slime is the tailings of extracting precious metals from anode slime. The yield is about 50% of anode slime. It contains valuable metals such as lead, tin, barium, antimony, bismuth, gold, silver, platinum and palladium, and has great recovery value. Traditional treatment methods tend to extract single elements or precious metals such as gold and silver, and there are few methods to recover valuable metals such as barium. In this paper, silver separated residue of copper anode slime with high content of lead, barium and tin is used as raw material to test, and lead and barium were directly extracted step by step by the process of lead carbonate-hydrochloric acid leaching lead-barium carbonate-hydrochloric acid leaching barium-gold and silver extraction. The separation, enrichment and distribution of lead, tin, barium, gold and silver in the process were analyzed. The results show that the direct recovery rates of lead, barium and tin in the silver separated residue of copper anode slime are 76.69%, 93.16% and 99.91% respectively. The lead, barium and tin were recovered in the form of lead sulfate, barium sulfate and tin concentrate, respectively. The grade of lead, barium and tin was 97.5%, 95% and 45.84%, respectively, the enrichment of gold and silver in barium separated residue was 98.74% and 95.14%, respectively. The yield of tin concentrate is 23.44%. This process realizes the efficient separation and comprehensive recovery of lead, barium, tin, gold and silver. The leaching system of lead and barium is recycled, with less reagent consumption and mild process conditions. It can provide reference for similar enterprises to treat copper anode slime.

Key words: copper anode slime; silver separated residue; lead recovery; tin recovery; barium recovery; concentration of precious metals; comprehensive utilization; green metallurgy