

# 浓硫酸预氧化-浸出工艺处理铋渣

赵祝鹏, 张善辉, 张 腾, 贺东晓

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

[摘要] 采用火法工艺处理铜、铅阳极泥时,在分银炉氧化精炼过程中会产生氧化渣,即铋渣,其中富含金、银、铜、铋。采用火法工艺处理铋渣,除铜工序采用硫化法或融析脱铜方法,存在生产成本低、能耗高问题,且铜渣会夹带金银,导致金银分散。现有采用湿法处理铋渣的工艺均存在含氯废水产生量大的问题,增加了废水处理成本。本文采用浓硫酸实现铋渣中氧化亚铜及单质铜的氧化,然后在稀硫酸的条件下分离铜、铋,浸出液经电积获得黑铜粉,浸出渣经转炉还原熔炼可获得粗铋。条件试验结果表明,在料酸比1:0.65、液固比5:1、反应温度75℃、反应时间1.5h、搅拌速率250r/min的条件下,铋渣浸出渣中铜的含量可降至0.1%以下,铋可以富集到46%以上。该方法在不产生含氯废水的条件下实现了铋渣中铜的开路,具有良好的经济与环保效益。

[关键词] 铜阳极泥; 铅阳极泥; 铋渣; 含氯废水; 铜铋分离; 浓硫酸预氧化; 铋回收; 铜回收

[中图分类号] TF803.2; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0054-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2023.02.007

铜铅阳极泥是回收有价金属的重要原料。山东某冶炼厂采用火法工艺处理铜铅阳极泥,在分银炉氧化精炼的过程中会产生氧化渣,即铋渣。铋渣中主要成分为氧化铋、氧化铅、氧化铜及少量的氧化亚铜,并含有一定量的氧化银。铋渣是生产精铋的主要原料<sup>[1-2]</sup>,当前不同的冶炼企业采用不同的工艺处理铋渣生产精铋,主流处理工艺包括火法工艺、湿法工艺及火法和湿法相结合处理工艺。其中火法工艺包括卡尔多炉法、低温熔炼法、超重力法、富氧侧吹法等<sup>[3-7]</sup>,湿法工艺包括氯化浸出法、氧化还原法、氧压浸出法、选择浸出法、电积/电解法等<sup>[8-13]</sup>。

火法工艺为传统工艺,在采用铋渣生产精铋的过程中,除铜工序采用硫化法或采用熔析脱铜方法,存在生产成本低、能耗高、铜渣会夹带金银的问题,导致金银分散,损失效益。湿法生产精铋工艺产生

大量含氯废水,后续处理成本高,另外电解法对原料的指标要求高,需增加除杂工艺。湿法与火法相结合生产工艺流程为:首先将铋渣采用盐酸进行浸出<sup>[14-15]</sup>,并通过控制浸出液中pH值,实现浸出液中铋与铜、铅的分离,最终将得到的氯氧铋通过在转炉或反射炉里加入焦炭等辅料进行还原熔炼得到粗铋。此工艺不仅会产生大量的含氯废水,增加废水处理成本,而且氯根会对炉体腐蚀。

针对目前铋渣处理工艺存在的问题,本文主要针对解决铋渣火法熔析脱铜的不足,提出湿法处理铋渣,利用浓硫酸实现铋渣中氧化亚铜及单质铜的氧化,然后在稀硫酸的条件下实现铜开路回收,不使用盐酸或含氯氧化剂,避免引入氯根,并避免火法处理过程中铜浮渣反复处理,有利于缩短工艺流程,具有较好的经济效益。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料、试剂及设备

试验原料:铋渣取自山东某冶炼厂,铋渣成分分析见表1。

试验试剂:浓硫酸(工业级,山东恒邦冶炼股份有限公司)。

试验设备:烧杯(3L)、机械搅拌(JJ-1 60W,金

[收稿日期] 2022-11-26

[第一作者] 赵祝鹏(1985—),男,山东海阳人,硕士,工程师,研究方向为稀贵金属综合回收。

[基金项目] 国家重点研发计划项目“黄金冶炼氰渣多相安全解离及稳定处置技术研究”(2018YFC1902002)。

[引用格式] 赵祝鹏,张善辉,张腾,等.浓硫酸预氧化-浸出铋渣中的铜[J].中国有色冶金,2023,52(2):54-59.

坛区西城新瑞仪器厂)、水浴锅(HH-2Ss,金坛市大地自动化仪器厂)、水环式真空泵(SHZ-D(III),巩义市瑞德仪器设备有限公司)、球磨机(MQYg0930,山东鑫海矿业技术装备股份有限公司)。

表1 铋渣成分分析

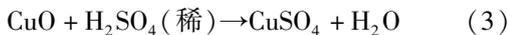
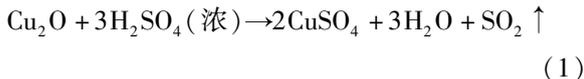
Table 1 The element content in bismuth slag

元素	Au*	Ag	Bi	Cu	Pb	Te	As	Sb
含量	17.3	1.17	27.44	10.74	9.43	0.71	2.03	3.95

注:带\*元素单位为g/t。

## 1.2 反应原理

铋渣中主要物相成分为氧化铋、氧化铅、氧化铜、铜及少量的氧化亚铜,还含有少量的金、银、碲等稀贵元素。稀硫酸可将铋渣中的氧化铜浸出,但氧化亚铜及单质铜中的铜则需要加入氧化剂转化成 $\text{Cu}^{2+}$ 才能浸出。本文采用浓硫酸氧化达到浸出铋渣中铜的目的,整个流程脱铜反应的原理见式(1)~(3)。



## 1.3 试验方法

称取铋渣样品20 kg,使用小型颚破机粉碎,然后使用球磨机进行磨样,控制铋渣样品的粒度 $-74 \mu\text{m}$  90%;样品低温烘干,每次称取400 g于烧杯中,加入一定体积的浓硫酸进行氧化,并升温至 $60 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氧化时间为1 h;将氧化好的硫酸和铋渣混合物加入到一定比例的自来水中,控制硫酸的浓度,采用恒温水浴锅控制反应温度,启动搅拌,通过条件试验考察氧化料酸比、浸出温度、浸出时间、液固比 $L/S$ (体积质量比,单位, $\text{mL/g}$ ,下同)和搅拌速率对浸出结果的影响。浸出结束后采用真空泵抽滤,浸出渣洗涤和烘干后,用原子吸收光谱法测定浸出渣中的铜含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 料酸比对浸出渣中铜、铋含量的影响

称取6份400 g铋渣基准样品,分别加入不同质量的浓硫酸,升温至 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ,氧化时间为1 h,氧化反应结束后,加入自来水,控制液固比为5:1,搅拌

速率为 $250 \text{ r/min}$ ,反应温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间为1.5 h,考察不同的料酸比(物料与硫酸质量比,下同)对铋浸出渣中铜、铋含量的影响,试验结果如图1所示。

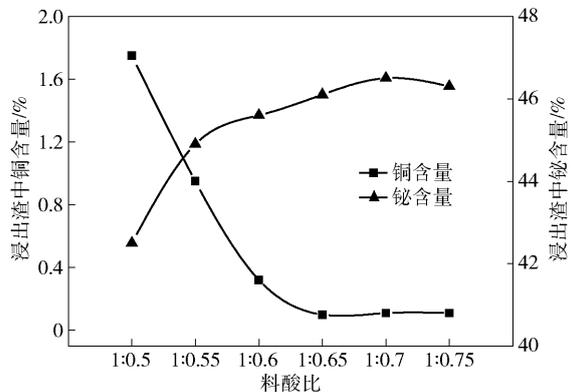


图1 酸料比对浸出渣中铜、铋含量的影响  
Fig. 1 Effect of materials to acid ratio on the content of copper and bismuth in bismuth slag

采用浓硫酸氧化过程是铋渣中的氧化亚铜及单质铜转化为硫酸铜的过程,也是一个耗酸过程,料酸比高,硫酸浓度降低,影响了铋渣浸出铜的反应,因此,浸出渣中铜含量高。由图1可以看出,随着料酸比降低,铋渣中铜含量呈现下降趋势,铋渣中铋含量则出现先升高而后趋于平稳,在料酸比为1:0.65时,铋渣浸出渣中铜含量降至到0.1%以下,铋含量稳定在46%左右,继续降低料酸比,浸出渣中铋和铜含量变化不大且趋于稳定,因此铋渣氧化料酸比以1:0.65为宜。

### 2.2 浸出温度对浸出渣中铜、铋含量的影响

称取铋渣基准样品2 800 g,控制料酸比为1:0.65,氧化结束后,将氧化混合料分为7份,分别将混合料加入到自来水中,控制液固比为5:1,搅拌速率 $250 \text{ r/min}$ 、反应温度 $60 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间1.5 h,考察不同浸出温度对浸出渣中铜、铋含量的影响。试验结果如图2所示。

升高浸出温度可以提高反应的活性及增加硫酸铜的溶解度。从图2可以看出,随着温度升高,浸出渣中铜含量下降较为明显,在反应温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,铋渣浸出渣中铜含量低于0.1%,铋含量达到46%以上;继续提高反应温度后,浸出渣中铜和铋含量趋于稳定。为避免反应温度过高导致反应过程中能耗增加,反应温度以 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 为宜。

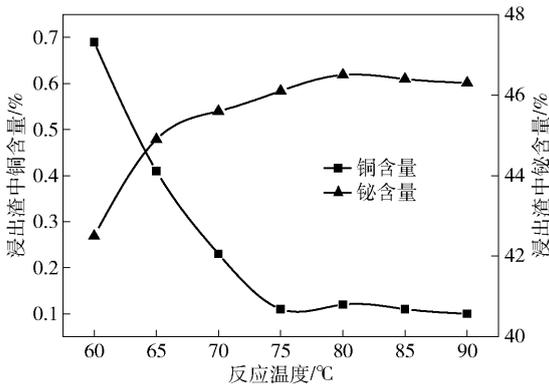


图2 反应温度对浸出渣中铜、铋含量的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the content of copper and bismuth in bismuth slag

### 2.3 搅拌速率对浸出渣中铜、铋含量的影响

采用2.2中预氧化方法,控制液固比5:1、搅拌速率100~400 r/min、反应温度75 °C、反应时间1.5 h,考察不同搅拌速率对浸出渣中铜、铋含量的影响。试验结果如图3所示。

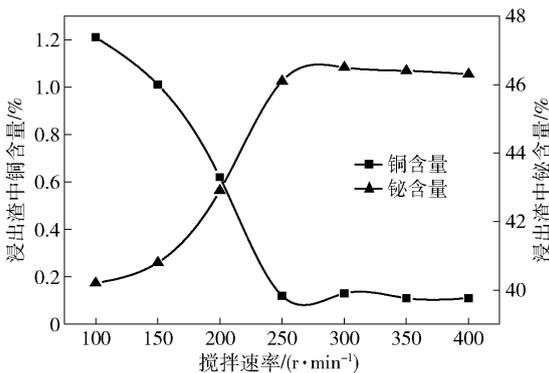


图3 搅拌速率对浸出渣中铜、铋含量的影响

Fig. 3 Effect of stirring rate on the content of copper and bismuth in bismuth slag

搅拌速率主要通过增加固体铋渣与酸液的接触来加强铜的有效浸出,使铋得到富集。由图3可以看出,随着搅拌速率的增加,浸出渣中铜含量逐渐降低,铋含量逐渐升高;当搅拌速率为250 r/min时,浸出渣中铜含量降至0.1%以下,铋含量在46%左右;继续提高搅拌速率,浸出渣中铜、铋的含量变化不大。综合考虑生产能耗,搅拌速率以250 r/min为宜。

### 2.4 液固比对浸出渣中铜、铋含量的影响

采用2.2中预氧化方法,控制液固比2:1~

7:1、搅拌速率250 r/min、反应温度75 °C、反应时间1.5 h,考察不同液固比对浸出渣中铜、铋含量的影响。试验结果如图4所示。

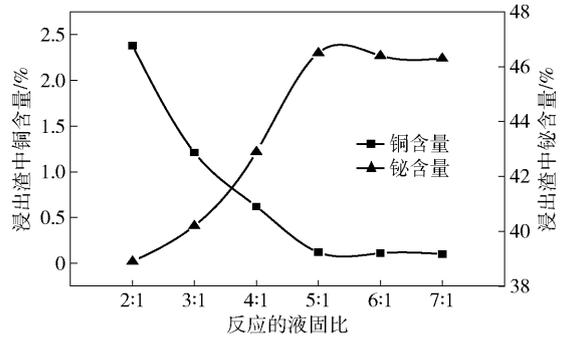


图4 液固比对浸出渣中铜、铋含量的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on the content of copper and bismuth in bismuth slag

液固比主要通过增加反应过程中离子扩散速率来影响反应效果。从图4可以看出,在不同液固比下,浸出渣中铜含量随着液固比增加而减少,液固比由2:1增至5:1,铋渣中铜含量降幅较大;当液固比达到5:1以后,铋渣中铜含量趋于稳定,不再减小。较高的液固比不仅会导致后续废水量增加,增加废水处理成本,而且在反应过程中影响搅拌效果。综合考虑,液固比以5:1为宜。

### 2.5 浸出时间对浸出渣中铜、铋含量的影响

采用2.2中预氧化方法,控制液固比5:1、搅拌速率250 r/min、反应温度75 °C、反应时间0.5~3 h,考察不同浸出时间对浸出渣中铜、铋含量的影响。试验结果如图5所示。

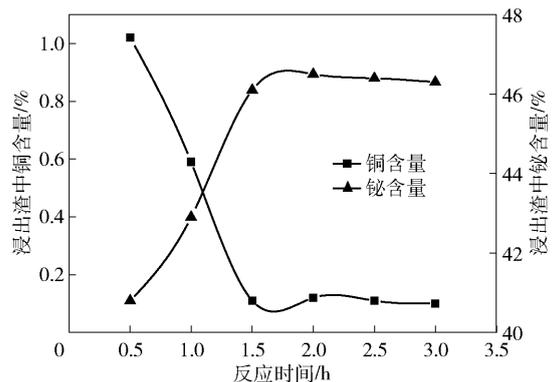


图5 浸出时间对铋渣浸出渣中铜、铋含量的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the content of copper and bismuth in bismuth slag

从图5可以看出,随着浸出时间的延长,浸出渣中铜含量下降,铋得到富集。在反应时间为1.5 h时,浸出渣中铜含量达到低点,铋含量达到富集高点;随着时间的延长,浸出渣中铜和铋的含量均趋于稳定;继续延长反应时间,浸出渣中铜的含量出现轻微波动,原因可能是有少量的硫酸铜析出,影响了浸出渣中铜含量。综上,反应时间以1.5 h为宜。

## 2.6 该工艺对浸出渣和浸出液中的金、银含量的影响

在该工艺优化条件下,对铋渣进行浓硫酸氧化-浸出,浸出渣和浸出液中金、银含量情况见表2。

表2 浸出渣及浸出液中金、银含量分析

Table 2 Analysis of gold and silver content in leaching residue and leaching solution

铋渣 平行样	浸出渣		浸出液	
	Au/(g·t <sup>-1</sup> )	Ag/%	Au/(mg·L <sup>-1</sup> )	Ag/(mg·L <sup>-1</sup> )
1#	38.9	2.36	0.20	1.12
2#	39.5	2.42	0.15	0.86
3#	38.5	2.38	0.21	1.10

从表2中可以看出,铋渣经过硫酸预氧化,在优化工艺条件下浸出后,浸出液中金含量为0.2 mg/L左右,银含量为1.0 mg/L左右,金、银浸出较少,避免了脱铜过程中金、银分散。

## 3 生产实践

为验证浓硫酸氧化-浸出工艺预处理铋渣的脱铜效果,进行了工业放大试验,工艺流程见图6。该工艺流程中,电积后液经过水处理后进一步回收铜元素,转炉产出的弃渣可进入公司内铅冶炼炉系统回收金银及铅铋锑元素。

首先对铋渣进行颞破处理,然后进行球磨处理,试验过程中共球磨铋渣300 kg,控制铋渣粒度-74 μm占比不小于90%。分别称取球磨后铋渣3份,每份100 kg,均以干重计;按料酸比1:0.65将铋渣与浓硫酸加入到钛槽中,并用蒸汽盘管加热至60~70℃,保持温度反应1 h;将预氧化后的铋渣与浓硫酸投入到容积为1 000 L的反应釜中,并按液固比5:1加入自来水,通过蒸汽加热控制温度在75℃,搅拌速率控制在250 r/min,反应时间控制在1.5 h;反应结束后,放槽压滤,滤渣称重测水分,并取样化验浸出渣中铋和铜含量,试验数据见表3。

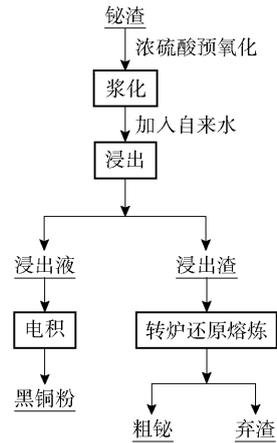


图6 铋渣湿法处理工艺流程

Fig. 6 Hydrometallurgical process of bismuth slag

表3 铋渣浸出渣中有价元素的含量

Table 3 The content of valuable elements in leaching residue

浸出渣 平行样	%							
	Au*	Ag	Bi	Cu	Sb	Pb	Te	As
1#	37.5	2.35	46.80	0.09	3.12	10.12	0.52	0.32
2#	38.2	2.39	46.12	0.05	3.10	10.50	0.54	0.34
3#	38.5	2.40	46.53	0.08	3.15	10.34	0.56	0.29

注:带\*元素单位为g/t。

从表3中可以看出,浸出渣中铜含量降至0.1%以下,铋含量达到46%以上,表明浓硫酸预氧化-浸出工艺可以实现铋渣中铜与铋的分离,达到铋富集的目的。

将得到浸出渣按照一定的比例加入焦炭、纯碱及硼砂在中频炉内进行还原熔炼,将浮渣倾倒后得到粗铋合金,化验结果见表4。

表4 粗铋化验结果分析

Table 4 Test results of crude bismuth

元素 含量	%							
	Au*	Ag	Bi	Cu	Sb	Pb	Te	As
	85.6	5.53	58.1	0.01	7.2	21.6	0.68	0.12

注:带\*元素单位为g/t。

从表4中可以看出,通过将浸出渣还原熔炼后,得到的粗铋中铋含量达到58.1%,铜含量为0.01%。该工艺避免了采用熔析脱铜方法除铜周期长、能耗高、铜渣中易夹带金银等问题,而且产生的弃渣和废液可以循环利用,经济效益和社会效益显著。

## 4 结论

本文采用浓硫酸预氧化-浸出工艺处理铋渣,以实现铋渣中铜的分离及铋和贵金属的富集,通过实验室条件试验得到最优工艺参数后,进行了工业扩大试验,得到以下主要结论。

1)采用浓硫酸预氧化-浸出工艺处理铋渣,控制预氧化料酸比 1:0.65、反应温度 75 ℃、反应时间 1.5 h、液固比 5:1、搅拌速率 250 r/min,此条件下,铋渣浸出渣中铜含量可降至 0.1% 以下,铋含量可富集到 46% 以上。

2)放大试验表明,浓硫酸预氧化浸出工艺处理铋渣适用性强,实现了铋渣中铜的有效分离,具备工业生产使用条件。

浓硫酸预氧化-浸出工艺可有效实现铋渣中铜的开路,相较于火法处理工艺及盐酸湿法处理铋渣工艺,该工艺便于操作,环境友好,并具有良好的经济效益和社会效益,具有推广价值。

### [参考文献]

[1] 欧亚晖,韩雯翰,崔胜,等. 从氧化铋渣中高效回收金、银、铜等有色金属的生产实践[J]. 世界有色金属, 2021(16): 173-174. OU Yahui, HAN Wenhan, CUI Sheng, et al. Efficient recycling of new processes for the treatment of valuable metals such as lead, silver and gold in palladium ice copper[J]. World Nonferrous Metals, 2021(16): 173-174.

[2] 刘金铭. 从铋渣中回收铋的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(4): 47-50. LIU Jinming. Operating practice for recovering Bismuth from Bismuth Dross[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(4): 47-50.

[3] 张永锋,张焕然,袁水平,等. 卡尔多炉熔炼渣提取铅铋工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(11): 21-24. ZHANG Yongfeng, ZHANG Huanran, ZHONG Shuiping, et al. Study on Extraction of Lead & Bismuth from Kaldo Furnace Smelting Slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(11): 21-24.

[4] 高晓婷,卢苏君,欧晓健,等. 铋铋渣低温熔炼新工艺研究[J]. 中国冶金, 2021, 31(1): 64-67, 74. GAO Xiaoting, LU Sujun, OU Xiaojian, et al. Study on new low-temperature smelting process of antimony bismuth slag[J]. China Metallurgy, 2021, 31(1): 64-67, 74.

[5] WEN X, YANG Y, BAO Q, et al. A green method for extraction of Bi and Pb from bismuth-rich melt by super-gravity[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 164: 209-218.

[6] YANG T, XIAO H, CHEN L, et al. Element distribution in the oxygen-rich side-blow bath smelting of a low-grade bismuth-lead concentrate[J]. JOM, 2018, 70(6): 1005-1010.

[7] LIN W, YANG S, TANG C, et al. One-step extraction of bismuth from bismuthinite in sodium carbonate-sodium chloride molten salt using ferric oxide as sulfur-fixing agent[J]. RSC advances, 2016, 6(55): 49717-49723.

[8] HA T K, KWON B H, PARK K S, et al. Selective leaching and recovery of bismuth as Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from copper smelter converter dust[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 116-122.

[9] 高腾跃. 铋冶炼渣 NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系浸出综合利用研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(11): 23-25. GAO Tengyue. Study on comprehensive utilization of bismuth smelting slag with NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(11): 23-25.

[10] 刘远,李耀山,李金琼,等. 氧化协同浸出复杂铜铋渣中的铋及有价金属[J]. 矿冶工程, 2021, 41(2): 75-79. LIU Yuan, LI Yaoshan, LI Jinqiong, et al. Recovering tellurium and valuable metals from complex Cu-Te-Bi slag by a synergistic approach of oxidation leaching[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(2): 75-79.

[11] 王永斌,王怡霖,黄建芬,等. 一种湿法分离回收卡尔多炉熔炼渣中有价金属的方法; CN106086 440A[P]. 2016. WANG Yongbin, WANG Yilin, HUANG Jianfen, et al. A wet separation and recovery of the Kaldo melting the slag of valuable metal in the method; CN106086 440A[P]. 2016.

[12] XING P, MA B, WANG C, et al. Extraction and separation of zinc, lead, silver, and bismuth from bismuth slag[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55(1): 173-183.

[13] CHE J, CHEN Y, MA B, et al. Recovery of metallic Bi from PbBi slag: An integrated process of chloride leaching and electro-winning[J]. Hydrometallurgy, 2020, 193: 105321.

[14] 罗正波,陈丽梅,刘功成,等. 铋渣湿法处理-转炉熔炼生产粗铋的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(1): 38-39, 62. LUO Zhengbo, CHEN Limei, LIU Gongcheng, et al. The production practice of crude bismuth by bismuth slag using wet processing-converter[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2016, 32(1): 38-39, 62.

[15] 谭代娣,蒋朝金,杨跃新,等. 从铋渣中回收铜铋实验研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(6): 100-103. TAN Daidi, JIANG Chaojin, YANG Yuexin, et al. Recovery of copper and bismuth from bismuth slag[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(6): 100-103.

## Processing of bismuth slag by concentrated sulfuric acid preoxidation-leaching

ZHAO Zhupeng, ZHANG Shanhui, ZHANG Teng, HE Dongxiao

(Shandong Humon Smelting Co. Ltd., Yantai 264109, China)

**Abstract:** When copper or lead anode slime are treated by pyrometallurgical process, oxide slag, namely bismuth slag, will be produced in the oxidation refining process of silver separation furnace. Bismuth slag is rich in gold, silver, copper and bismuth. When bismuth slag is treated by pyrometallurgy process, the copper removal process adopts the vulcanization method or the melting copper removal method, which has the problems of high production cost and high energy consumption, and gold and silver will entrain the copper slag, resulting in gold and silver dispersion. The existing hydrometallurgy processes for bismuth slag produce a large amount of chlorine-containing wastewater, which increases the cost of wastewater treatment. In this paper, cuprous oxide and copper in bismuth slag is oxidized by concentrated sulfuric acid, and then copper and bismuth are separated under the condition of dilute sulfuric acid. The black copper powder is obtained from the leaching solution by electrowinning, and the crude bismuth can be obtained from the leaching slag by converter reduction smelting. Conditional test results show that under the condition of material-acid ratio of 1:0.65, liquid-solid ratio of 5:1, reaction temperature of 75 °C, reaction time of 1.5 h and stirring rate of 250 r/min, the content of copper in bismuth slag leaching residue can be reduced to less than 0.1%, and bismuth can be enriched to more than 46%. This method realizes the open circuit of copper in bismuth slag without producing chlorine-containing wastewater, and has good economic and environmental benefits.

**Key words:** copper anode slime; lead anode slime; bismuth slag; chlorine-containing wastewater; copper-bismuth separation; concentrated sulfuric acid preoxidation; copper recovery; bismuth recovery

## 中国恩菲与荷兰 WTT、澜唯环境签署技术合作协议

3月28日,中国恩菲工程技术有限公司与荷兰废弃物处理技术有限公司(以下简称荷兰WTT)、澜唯(上海)环境科技有限公司(以下简称澜唯环境)签署技术合作协议。中国恩菲总经理、党委副书记魏甲明,荷兰WTT总经理Alexander Horvath、澜唯环境总经理梁韵嘉出席签约仪式。

签约仪式上,魏甲明介绍了中国恩菲在综合固废处置方面的优势,并对荷兰WTT的MBT技术在处理中国县级/村镇地区小规模生活垃圾等有机垃圾方面展现出的独特优势表示赞赏。魏甲明表示,此次合作协议的签订,加强了协议方在固废技术产业化方面优势、资源的互补。希望各方进一步创新合作方式,在技术转化、装备开发和市场推广等方面加强协作,共同促进MBT技术在中国县级/村镇地区有机垃圾无害化、资源化、减量化处理处置方面的应用及市场化推广,共同打造行业标杆项目,实现合作共赢。

Alexander Horvath、梁韵嘉对中国恩菲的信任和支持表示感谢,高度评价了该公司在综合固废处置方面的创新能力和工程实力,并表示将以此次签约为契机,加强各方之间沟通,深化战略合作。中国恩菲副总工程师刘海威,科技管理部、能源环境与城建事业部、国际业务部相关负责人参加签约仪式。

(资料来源:中国恩菲)