

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.06.012

从铜阳极泥分银渣提取银和铅的研究

刘永平, 孙敬韬

(江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂, 江西贵溪 335424)

摘要:采用液碱溶解、硝酸浸出、沉银、硫酸沉铅工艺从分银渣提取银和铅。试验结果表明,加入甲醛可有效减少银的分散损失,氯化银沉淀中氯化银质量百分数为96.21%,硫酸铅沉淀含铅68.24%,方法简单易操作,成本较低。

关键词:分银渣;溶解;硝酸;沉银;沉铅

中图分类号:TF803.2

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)06-0072-06

Study on Recovering Silver and Lead from Slag after Silver Extraction of Copper Anode Slime

LIU Yong-ping, SUN Jing-tao

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Company Limited, Guixi 335424, Jiangxi, China)

Abstract: Silver and lead were recovered from residue after silver extraction of copper anode slime by dissolution with sodium hydroxide solution, leaching with nitric acid solution, silver precipitation, and lead precipitation. The results show that addition of formaldehyde can effectively reduce silver loss. Mass fraction of silver chloride in silver chloride precipitation is 96.21% and mass fraction of lead in lead sulfate precipitation is 68.24%. This process has the advantages of easy operation and low cost.

Key words: residue after silver extraction; dissolution; nitric acid; silver precipitation; lead precipitation

分银渣是铜阳极泥经过金、银、铂和钯等贵金属提取后产出的副产品,富含铅、锡,还含有少量银等贵金属,具有综合回收价值^[1-3]。分银渣的利用研究,国内研究最多的是采用火法冶炼和湿法冶炼工艺,也有人探索通过选矿等预处理的方式加以回收。

火法处理分银渣的难点在于分银渣中硫酸钡含量高,而硫酸钡熔点高达1580℃,钡含量高将大幅度抬高熔炼温度,导致物料熔化困难、合金与炉渣分离困难,整个熔炼过程燃料消耗大,熔炉炉砖损耗大^[4-6]。部分企业采用分银渣兑入其他物料处理,通过稀释分银渣中硫酸钡的含量达到降低火法冶炼温

度的目的^[7-8]。

目前,研究最多的是采用湿法冶炼工艺处理分银渣,但是大部分企业选择的工艺路线是先提取贱金属铅,而后回收贵金属银,最后回收锡。实际生产中,在铅的提取过程中,贵金属银分散严重,未达到预期的富集效率,没有发挥分银渣中有价金属综合回收价值^[9-10]。采用碳酸钠转化—醋酸浸出工艺回收分银渣中的铅^[11],制备较高纯度的硫酸铅产品,但贵金属银的分散严重;采用盐酸—氯盐浸出分银渣,浸出液加入硫酸沉铅、分布水解回收锑铋^[12],贵金属银未得到综合回收。

本文探索“液碱溶解—硝酸浸出—沉银—硫酸

收稿日期:2021-01-19

基金项目:江西省重点研发计划项目(20171BBG70039)

作者简介:刘永平(1982-),男,江西吉安人,高级工程师

沉铅”湿法工艺综合回收分银渣中有价金属。液碱溶解时分银渣中大部分铅得到浸出,随着硫酸铅、氯化铅的溶解,被包裹的银氨络合物也溶于液碱,为减少银的分散损失,在溶解液中加入甲醛,将银还原富集至渣相中;硝酸浸出过程中,难溶于液碱的铅得到有效浸出,银也溶解进入酸浸液^[10-11];酸浸液加入氯化钠,溶液中银以氯化银形式沉淀,得到纯度较高的氯化银产品;将酸浸液和碱浸液混合调质,继续加入硫酸控制反应终点 pH,产生硫酸铅沉淀。

1 试验部分

1.1 试验原料

分银渣显弱碱性,颜色为灰白色,典型化学成分(%): Ag 0.529、Pb 19.01、Sn 12.21、Te 0.25、Sb 1.72。分银渣中铅主要以硫酸铅、氯化铅形式存在,银主要以碲、锑、铅等金属间化合物形式存在,部分银氨络合物被硫酸铅、氯化铅颗粒包裹。试验所用试剂均为分析纯。

1.2 试验流程与原理

从分银渣提取银、铅的工艺研究如图 1 所示。

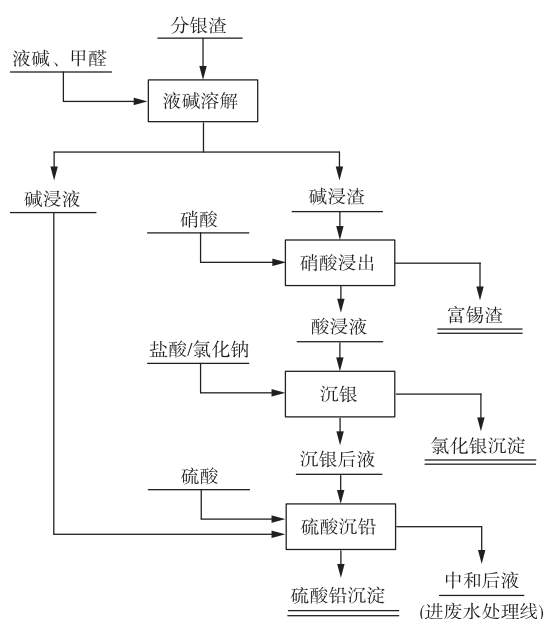
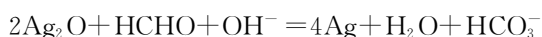
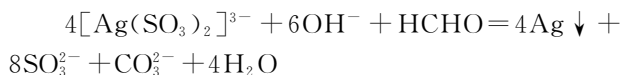


图 1 从分银渣提取银、铅的工艺流程

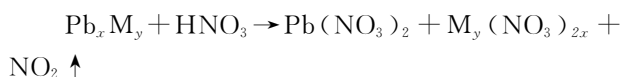
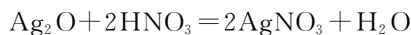
Fig. 1 Process of recovering silver and lead from slag after silver extraction

液碱溶解主要反应:



采用稀硝酸溶解碱浸渣,铅、银生成硝酸铅、硝酸银进入溶液,锡不浸出留在残渣中。过滤,得到酸浸液和富锡渣。

硝酸浸出主要反应:



(M 为其它金属或非金属元素)

酸浸液含有银、铅离子,向酸浸液中缓慢加入氯化钠或盐酸,使银离子以氯化银形式沉淀。静置后,过滤,得到氯化银沉淀和沉银后液。

将含液碱的碱浸液和含酸的沉银后液缓慢对冲,加入硫酸控制反应终点 pH,铅以硫酸铅或氢氧化铅形式沉淀下来。静置澄清,过滤得到硫酸铅沉淀和中和后液。

1.3 分析方法

溶液和固相中离子浓度采用 Thermo Scientific 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析,溶液中液碱浓度、硝酸浓度采用容量法滴定,溶液 pH 采用精密 pH 计测定。

2 试验结果与讨论

2.1 液碱溶解

按一定液固比(体积质量比, mL/g, 下同)将分银渣投入至反应釜内,再向反应釜中加入氢氧化钠和甲醛。控制液碱质量浓度,甲醛按与分银渣中银离子摩尔比加入(以下简称甲醛摩尔比),维持反应釜温度,搅拌反应一定时间。

2.1.1 液碱质量浓度对铅浸出的影响

控制液固比为 5,甲醛摩尔比为 2.5,维持反应釜温度 85 °C,搅拌反应 2 h,液碱质量浓度对铅浸出率的影响如图 2 所示。从图 2 可看出,随着溶液中液碱质量浓度的增大,铅浸出率增大;当液碱质量浓度从 60 g/L 增加至 80 g/L 时,铅浸出率急剧上升;液碱质量浓度高于 100 g/L 时,铅浸出率增幅很小。液碱质量浓度 100 g/L 时,铅浸出率为 74.97%。所以确定分银渣液碱溶解时适宜的液碱质量浓度为 100 g/L。

2.1.2 液固比对铅浸出率的影响

固定条件:液碱质量浓度 100 g/L、甲醛摩尔比 2.5、维持反应釜温度 85 °C、搅拌反应 2 h,考察液固

比对铅浸出率的影响,结果如图3所示。铅以离子形式进入溶液中,随着固液反应的进行,溶液中铅的浓度逐渐上升,达到饱和后,铅的浸出得到抑制。从图3可以看出,液固比从4提高至5时,铅浸出率急剧上升;液固比大于5后,铅浸出率变化不大。考虑溶液含铅浓度较高时,随着温度的变化铅容易析出沉降,因此选择液固比为6。

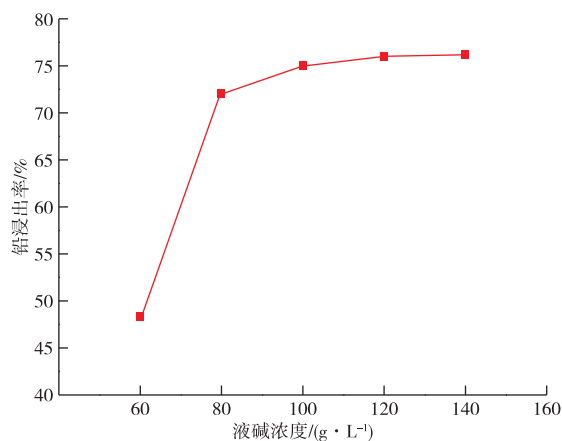


图2 液碱质量浓度对铅浸出率的影响

Fig. 2 Effect of mass concentration of sodium hydroxide on leaching of lead

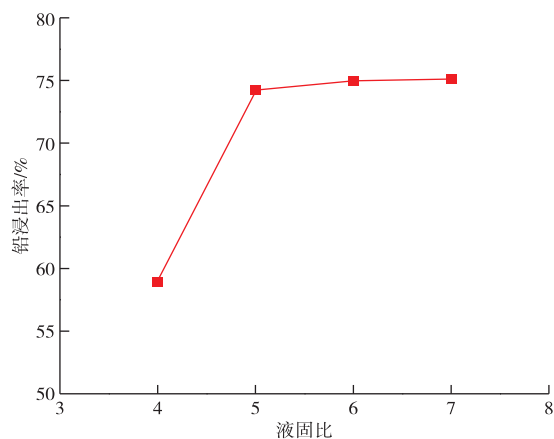


图3 液固比对铅浸出率的影响

Fig. 3 Effect of L/S on leaching of lead

2.1.3 反应温度对铅浸出率的影响

在液碱质量浓度 100 g/L、液固比 6、甲醛摩尔比 2.5、反应时间 2 h 条件下,反应温度对铅浸出率的影响见图4。综合考虑铅浸出效果和节约生产能耗,反应温度 85 °C 较为合适。

2.1.4 反应时间对铅浸出率的影响

固定条件:液碱质量浓度 100 g/L、液固比 6、甲醛摩尔比 2.5、维持反应釜温度 85 °C 进行搅拌反

应,不同反应时间时的铅浸出率见图5。从图5可看出,随着浸出反应的进行,铅浸出率逐渐升高,反应 2 h 后,铅浸出率达到最大且趋于稳定。因此确定反应时间 2 h 较为合适。

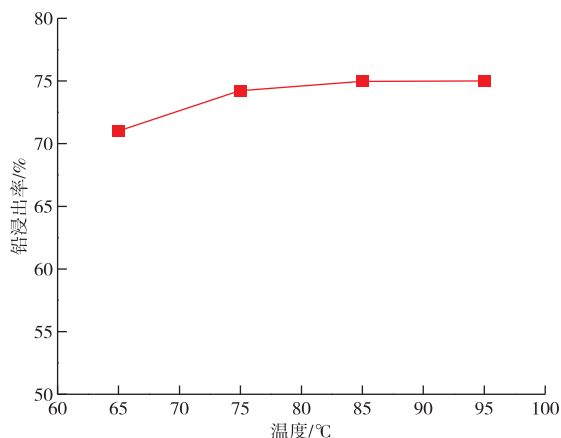


图4 反应温度对铅浸出率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on leaching of lead

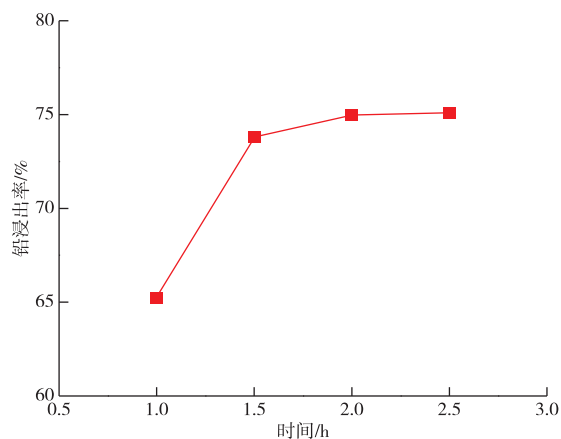


图5 反应时间对铅浸出率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on leaching of lead

2.1.5 甲醛摩尔比对银浸出率的影响

在液碱质量浓度 100 g/L、液固比 6、反应釜温度 85 °C、搅拌反应时间 2 h 的条件下,考察甲醛摩尔比对银浸出率的影响。试验结果如图6所示。甲醛摩尔比为 0 也就是不加入甲醛进行溶解时,溶液中银的浸出率达到 19.15%;甲醛随着摩尔比增加,银浸出率逐渐下降,当甲醛摩尔比大于 2.5 时,银浸出率仅为 0.12%,溶液中含银浓度为 0.001 g/L,接近检测的下限。因此,甲醛摩尔比选择 2.5。

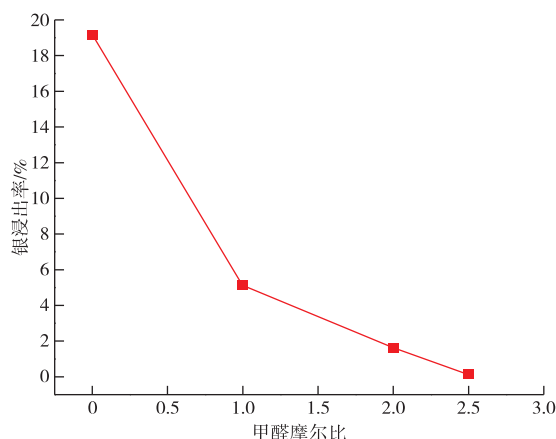


图6 甲醛摩尔比对银浸出率的影响

Fig. 6 Effect of molar ratio of formaldehyde on leaching of silver

2.2 硝酸浸出

2.2.1 硝酸质量浓度对银、铅浸出率的影响

在液固体积质量比 2.5、维持反应温度 60 °C、搅拌反应时间 2 h 的条件下,考察硝酸质量浓度对银、铅浸出率的影响。试验结果如图 7 所示。从图 7 可看出,随着硝酸质量浓度的上升,铅浸出率变化不大,银浸出率增幅很大。说明银的浸出需要在较高的硝酸浓度下进行,综合考虑选择硝酸质量浓度 350 g/L,此时银浸出率为 92.08%、铅浸出率为 91.09%。

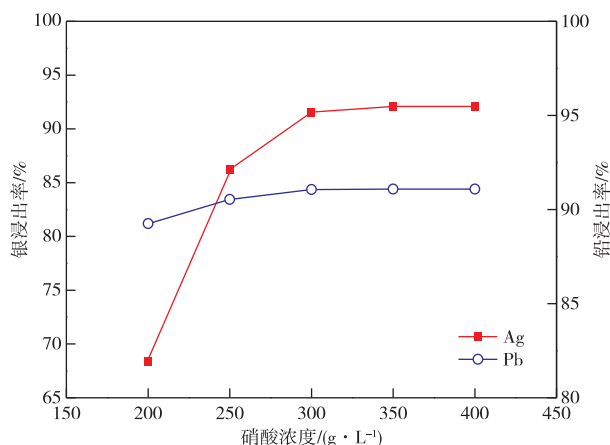


图7 硝酸质量浓度对银、铅浸出率的影响

Fig. 7 Effects of mass concentration of nitric acid on leaching of silver and lead

2.2.2 液固比对银、铅浸出率的影响

固定条件:硝酸质量浓度 350 g/L、反应温度 60 °C、搅拌反应时间 2 h,图 8 为不同液固比时银、铅的浸出率。从图 8 可看出,随着液固比的增大,银

浸出率逐渐增大,铅浸出率变化不大,说明铅在硝酸溶液中溶解度很大。液固比越大,溶液体积越大,溶液中银、铅浓度越低,不利于后续回收,故选择液固比为 2.5。

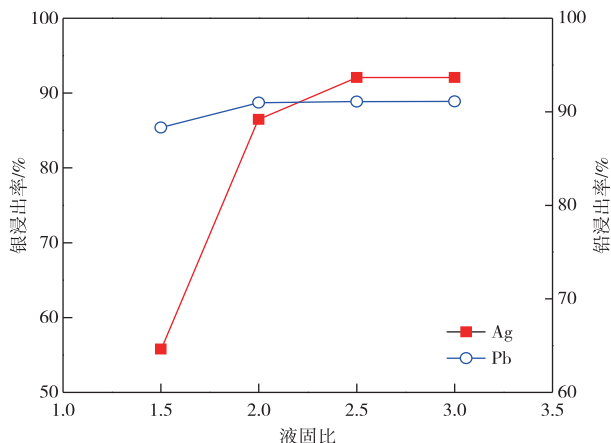


图8 液固体积质量比对银、铅浸出率的影响

Fig. 8 Effects of L/S on leaching of silver and lead

2.2.3 反应温度对银、铅浸出率的影响

固定条件:硝酸质量浓度 350 g/L、液固比 2.5,不同温度下搅拌反应 2 h,试验结果如图 9 所示。从图 9 看出,与银相比,反应温度的变化对铅浸出率的影响更加显著,反应温度升高,铅浸出率急剧增加,银浸出率上升幅度小。反应温度从 60 °C 上升至 70 °C 时,银浸出率基本没有变化,虽然铅浸出率略微有所增加,但是考虑到温度越高硝酸越易挥发,严重影响现场操作环境。为此,选择反应温度 60 °C 比较合适。

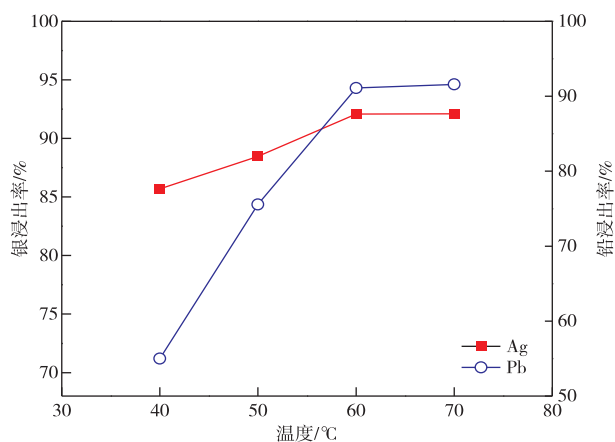


图9 反应温度对银、铅浸出率的影响

Fig. 9 Effects of reaction temperature on leaching of silver and lead

2.2.4 反应时间对银、铅浸出率的影响

固定条件:硝酸质量浓度 350 g/L、液固比 2.5, 60 °C下搅拌反应不同时间,银、铅浸出率如图 10 所示。从图 10 可看出,随着反应时间的延长,银浸出率稳步上升;铅浸出率增幅先大后小,至 1.5 h 以后浸出率就不再增加了;反应时间 2 h 时,银浸出率达到最高,再继续延长反应时间,银浸出率、铅浸出率均无变化。所以,反应时间以 2 h 为宜。

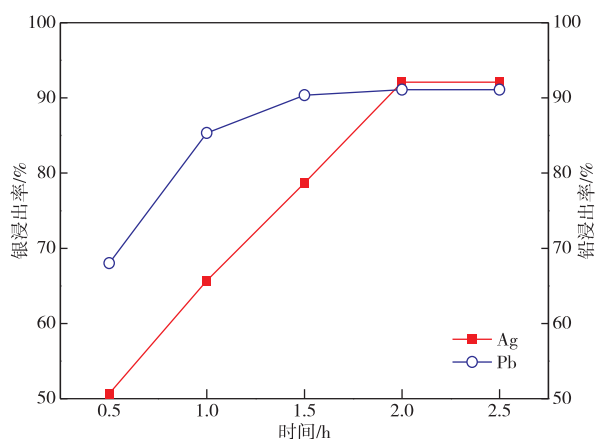


图 10 反应时间对银、铅浸出率的影响

Fig. 10 Effects of reaction time on leaching of silver and lead

2.3 沉银

硝酸浸出得到的酸浸液含银 3.05 g/L,在 30 °C 下向酸浸液中缓慢加入氯化钠,不再产生白色沉淀即到达反应终点。继续搅拌 30 min,静置,液固分离,得到氯化银沉淀和沉银后液。

当氯化钠中的氯离子与酸浸液中银离子摩尔比分别为 1.0、1.1、1.2、1.3、1.4 时,沉银后液含银分别为 0.85、0.12、0.004、0.002、0.002 g/L。可以看出,氯离子与银离子摩尔比达到 1.3 后,沉银后液含银仅为 0.002 g/L,继续增加氯化钠的加入量,沉银后液含银无变化。氯化银沉淀中氯化银的质量百分含量为 96.21%。

2.4 硫酸沉铅

将含液碱的碱浸液和含酸的沉银后液缓慢对冲,酸碱中和放出大量热量,控制反应温度 90 °C,继续缓慢加入硫酸。达到反应终点 pH 后,继续搅拌 1 h,静置澄清,过滤得到硫酸铅沉淀和中和后液。当反应终点 pH 分别为 13.5、13.0、12.5、12.0、11.5 时,中和后液含铅分别为 20.75、2.35、0.051、0.047、0.045 g/L。从提高产品质量考虑,反应终点 pH 为 12~12.5 比较合适,此时硫酸铅沉淀中铅的

质量百分含量为 68.24%。

3 结论

采用液碱溶解—硝酸浸出—沉银—硫酸沉铅工艺从分银渣中回收银和铅,技术上是可行的。适宜条件下,所得氯化银沉淀中氯化银质量百分含量为 96.21%,硫酸铅沉淀中铅质量百分含量为 68.24%。方法简单易操作,成本较低,对于从铜阳极泥分银渣中回收有价金属有较好效果。

参考文献

- [1] 简志超,王日,韩亚丽.分银渣脱铅工艺研究[J].铜业工程,2019(3):43-46.
JIAN Z C, WANG R, HAN Y L. Study on technology of lead leaching from silver separating residue [J]. Copper Engineering, 2019(3): 43-46.
- [2] 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):32-35.
LI Y B, CHEN B Z, GONG Z Q. Extracting study on precious metals in silver separating residue [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2002(6): 32-35.
- [3] 吴艳新.从铜阳极泥分银渣中综合回收利用锡的研究[D].江西赣州:江西理工大学,2013.
WU Y X. Study on comprehensive recovery and utilization of tin from silver residue in copper anode slime [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [4] 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 X D, WANG Y, LI S X, et al. Efficient recycling of valuable metals from silver separating residue [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(6): 86-89.
- [5] 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):28-30.
LU F Y, WEI T X, SHEN Y J, et al. Enlarged experiment on new technology for complex utilization of silver separating residue [J]. Yunnan Metallurgy, 2001, 30(3): 28-30.
- [6] 陈白珍,李义兵,龚竹青,等.分银渣综合提取工艺研究[J].中国稀土学报,2004,22(专辑1):542-545.
CHEN B Z, LI Y B, GONG Z Q, et al. Study of comprehensive extracting silver separated residue process [J]. Chinese Journal of Rare Earth Science, 2004, 22(Z1): 542-545.
- [7] 王敏.稀贵厂分银渣综合回收利用[D].长沙:中南大

- 学,2010.
- WANG M. Comprehensive recovery and utilization of silver residue in rare and expensive factory [D]. Changsha:Central South University,2010.
- [8] 李义兵,陈白珍,龚竹青,等.用亚硫酸钠从分银渣中浸出银[J].湿法冶金,2003,22(1):34-38.
- LI Y B, CHEN B Z, GONG Z Q, et al. Leaching of Ag from residue containing silver with sodium sulfite[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(1): 34-38.
- [9] 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),2012(12):31-34.
- LIU Y, LIU Z Z, LIU M D. Reduction smelting of silver separating residue from circuit board copper anode slime [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(12): 31-34.
- [10] 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):16-19.
- WANG C, JIANG X X, JIANG W, et al. Recovery of bismuth and antimony from silver-separation slag of copper anode slime[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(9): 16-19.
- [11] 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(2):50-53.
- JIAN Z C, WANG Q Y, WANG R, et al. Recovery of lead in silver separating residue and preparation of lead sulfate[J]. Copper Engineering, 2018(2): 50-53.
- [12] 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):60-63.
- LIU W, JIANG X X, JIANG W, et al. Recovery and preparation of bismuth oxide from hydrochloric acid leaching solution of silver-separation slag [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(11): 60-63.
- [13] 安娟.分银渣中有价元素高效回收利用新工艺[D].长沙:中南大学,2012.
- AN J. New technology of efficient recycling of valuable elements in silver separating residue [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [14] 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 Y B. Study on comprehensive recovery and utilization technology of silver-separating residue [D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [15] 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):1260-1267.
- ZHANG J, LI D, TIAN Q H, et al. Process of silver separated residue by low temperature alkaline one-step smelting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(6): 1260-1267.