

铜阳极泥全湿法处理过程中贵贱金属的行为

金哲男, 马致远, 杨洪英, 刘新建
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 针对某铜冶炼企业在铜阳极泥回收处理过程中出现的效率低、污染大等问题, 提出了一种全湿法处理铜阳极泥的工艺, 并且采用物质流方法对其工艺过程中的铅、铜、银、金、铂、钯等贵贱金属的行为进行研究. 结果表明: 在全湿法处理阳极泥工艺中, 铅、铜、银、金的分布比较集中, 铅、铜对处理工艺影响较小, 99%左右的金富集到粗金粉中; 粗银粉富集了阳极泥中近99%的银; 铂和钯的直收率较低, 分布较分散, 大部分金属铂和钯存在于铂钯精矿、析铂钯后液和分铅渣中.

关键词: 铜阳极泥; 物质流方法; 贵金属; 贱金属; 直收率

中图分类号: TP 111.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)09-1305-05

Behaviors of Precious and Base Metals in Process of Copper Anode Slime Hydrometallurgical Treatment

JIN Zhe-nan, MA Zhi-yuan, YANG Hong-ying, LIU Xin-jian

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIN Zhe-nan, E-mail: jinzn@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The low efficiency and serious pollution are the main problems needed to be solved in the process of copper anode slime treatment for a copper smelting enterprise. A process of hydrometallurgical treatment of copper anode slime was proposed. The behaviors of the precious and base metals such as Pb, Cu, Ag, Au, Pt and Pd were studied using the substance flow analyses. The results showed that Pb, Cu, Ag and Au distribute intensively in the process of hydrometallurgical treatment and the effects of Pb and Cu on the hydrometallurgical treatment of copper anode slime are insignificant. Almost 99% Au and 99% Ag are enriched in the crude Au powders and crude Ag powders, respectively. The direct recovery rates of Pt and Pd are low and Pt and Pd distribute dispersedly in the Pt-Pd concentrate, Pt-Pd precipitated solution and Pb leached residue.

Key words: copper anode slime; substance flow analysis; precious metals; base metals; direct recovery rate

随着金属原生资源的不断消耗和利用,“二次资源”的回收利用越来越受到人们的关注. 铜阳极泥是有色金属冶金过程中的一种重要的“二次资源”,因含有大量的有价金属而成为提炼有价金属的重要原料^[1]. 铜阳极泥的合理利用对于实现资源的综合利用具有重要意义^[2]. 铜阳极泥的处理工艺首先是预处理脱除部分贱金属,然后

再用火法熔炼或湿法溶解的技术富集,并精炼产出贵金属产品^[3]. 铜阳极泥的处理工艺可以分为三种:第一种是传统火法工艺,即硫酸化焙烧-酸浸脱铜-贵铅炉还原熔炼-分银炉氧化精炼-金、银电解精炼-铂、钯提取回收;第二种是湿法工艺,即预处理-低酸分铜-还原分硒-碱浸分碲-氯化分金-亚硫酸钠分银;第三种是半湿法

收稿日期: 2014-08-06

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE06B05); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130602004); 国家自然科学基金资助项目(51174062, 51104036); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA061502, 2012AA061501); 辽宁省自然科学基金资助项目(2014020037).

作者简介: 金哲男(1970-),男,朝鲜族,黑龙江汤原人,东北大学副教授; 杨洪英(1960-),女,河北张家口人,东北大学教授,博士生导师.

工艺,即硫酸化焙烧-湿法处理工艺、低温氧化焙烧-湿法处理工艺等^[4].传统火法流程的工艺已经比较成熟,但存在生产周期长、资金易积压、环境污染等问题.与传统火法工艺相比,湿法工艺具有流程短、能耗低、综合利用经济效益好及有利于环境保护等诸多优点,已被广泛应用于从低品位矿石或“二次资源”提取有价金属^[5].

本文提出了一种全新的全湿法处理铜阳极泥的工艺,并采用物资流方法^[6-8],对工艺中铅、铜、银、金、铂、钯等元素的走向进行研究,并且验证工艺的可行性,从而为铜阳极泥全湿法工艺的高效综合利用提供理论指导.

1 实验材料和实验方法

本实验研究是以某铜冶炼企业自产的铜阳极泥为原料,对一种铜阳极泥全湿法处理工艺进行模拟实验研究,对各工序所得固液产物进行元素含量分析,得出主要贵贱金属的分布走向图,为铜阳极泥全湿法处理工艺的改进提供指导.本文采用的试剂为分析纯,图 1 为全湿法处理工艺流程图.铜阳极泥中铅、铜、银的质量分数分别为 22.25%, 22.80% 和 4.25%,金、钯、铂质量分数较低,分别为 391.5, 21.39 和 8.15 g·t⁻¹.

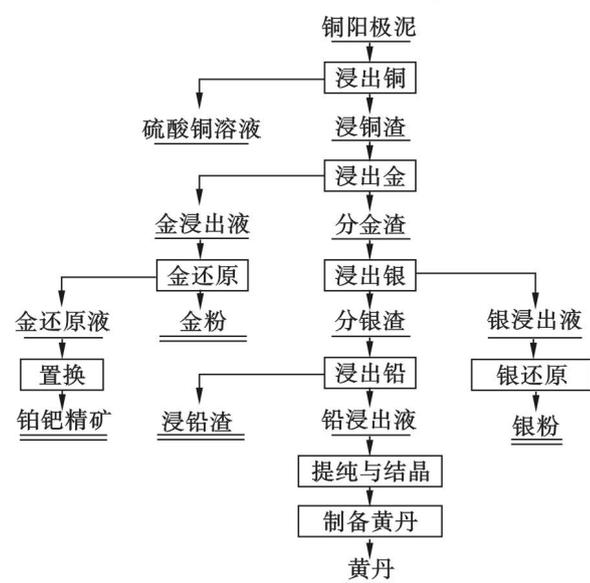


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram

1.1 浸铜工序

浸铜工序中,需要通过提供足够的 Cl⁻ 使进入溶液的 Ag 形成 AgCl 进入浸出渣中^[9].往反应器内分别加入 1 000 g 铜阳极泥和浓度为 150 g·L⁻¹ 的 H₂SO₄,双氧水的用量为 300 g,将固液比控制

在 1:5, NaCl 用量为 0.4 倍的沉银理论量,在 90 °C 搅拌反应 5 h,过滤后将溶液定容至 5 L.烘干后的分铜渣为 609.7 g.结合相应元素的检测结果,根据式(1)计算出在浸铜工序中各元素在产物中的质量分配比:

$$R_i = \frac{m_i}{m_{s+1}} \quad (1)$$

式中:R 为分配比;m 为质量;i 代表 s(固体)或 1(液体).

1.2 分金工序

阳极泥经过预处理脱除贱金属后,所得分金原料中,大部分金、铂族金属是以金属形态存在,过去一般采用水溶液氯化法,目前大多采用在硫酸或盐酸介质中加入氯酸钠和氯化钠浸出金.分金后液通常采用 SO₂ 或草酸还原制得金粉^[10].

1.2.1 氯化分金

将浸铜渣(609.7 g)放入烧杯,添加质量浓度为 100 g·L⁻¹ 的 H₂SO₄, NaCl 的质量浓度为 20 g·L⁻¹, NaClO₃ 加入量为 m(NaClO₃):m(Au) = 3:1,加水控制固液比为 1:4,在温度为 90 °C 的条件下搅拌反应 6 h,过滤、烘干得 594.2 g 分金渣,将分金后液定容至 3 L.根据式(1),计算得出各元素在分金渣和分金液中的分配情况.

1.2.2 草酸还原

往氯化分金后的溶液中加入理论量两倍的草酸,先用 NaOH 缓慢中和分金液至 pH = 1 ~ 1.5,在 80 °C 的温度条件下,搅拌反应 4 h,过滤、烘干得到 0.42 g 粗金粉,将沉金后液定容至 3.5 L.同理,根据式(1),计算得出在草酸还原过程中各元素的分配情况.

1.2.3 置换铂钯

将沉金后液 pH 调至 3.0,添加锌粉 10 g,在室温下搅拌反应 3 h,过滤、烘干得到 18.8 g 铂钯精矿,将浸出液定容至 6 L.同理,根据式(1),可计算出在置换铂钯过程中各元素的分配情况.

1.3 分银工序

主要的分银方法有:稀硫酸浸出法、氨浸络合法、亚硫酸钠溶液络合浸出法等.工业较多采用的方法为氨浸分银-水合肼还原法和亚硫酸钠分银-甲醛还原法^[11].氨浸分银法主要存在氨气挥发治理难的缺点;亚硫酸钠分银法具有可循环使用、环保条件良好、作业环境好等特点.

1.3.1 亚硫酸钠分银

将分金渣(594.2 g)放入烧杯,添加浓度为 300 g·L⁻¹ 的亚硫酸钠,加水控制固液比为 1:9,调节 pH 值为 9,在常温的条件下搅拌反应 3 h,过

滤、烘干得 461.8 g 分银渣,将浸出液定容至 6 L. 同理,根据式(1),可计算各元素在分银渣和分银液中的分配比.

1.3.2 甲醛还原

往亚硫酸钠分银后的溶液中加入甲醛(36%),甲醛的加入量为 $m(36\% \text{ 甲醛}):m(\text{Ag}) = 1:3$,调节溶液 pH 为 14,在常温条件下,进行还原反应,时间为 10 min,过滤、烘干得到 44.5 g 粗银粉,将还原后液定容至 6 L. 同理,根据式(1),计算在甲醛还原银过程中各元素的分配情况.

1.4 浸铅工序

氯盐法是一种很有效的浸铅方法. 采用 HCl - NaCl 体系,并适当加入定量的 CaCl_2 ,分银渣中的 PbSO_4 , Pb, PbO, PbS 都可以大部分地浸出到溶液中. 经 HCl - NaCl - CaCl_2 浸出后,贵金属 Au, Pt, Pd 等留在渣中, Pb, Ag, Cu, Sn, Sb 等进入溶液中,使得浸铅液的成分变得复杂,为了便于对铅的进一步处理,以及回收这些有价元素,必须对浸铅液进行净化^[12].

1.4.1 氯盐浸出铅

将分银渣(461.8 g)放入反应器中,添加浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 1 倍理论加入量的 CaCl_2 , NaCl 的质量浓度为 $350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,控制固液比为 1:10,在温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下搅拌反应 1 h.

1.4.2 提纯与结晶

在浸出阶段结束之后过滤之前,将两片铅板插入溶液中进行置换. 每 10 min 刷一次铅板,将置换出的金属银和铜重新刷到溶液中,置换时间为 1 h.

置换结束后,将过滤后的溶液静置,冷却至室温结晶出 PbCl_2 . 通过调节 pH 值的办法将 Sb 和 Sn 分步沉淀出来而使之与 Pb 分离. 首先调节溶液的 pH = 1.5,可使 Sb 全部沉淀出来,与 Pb、Sn 分离;再调节溶液的 pH = 4.5,Sn 可以沉淀出来,从而达到含铅溶液净化的目的. 最后过滤、烘干得到 207.6 g 分铅渣,将浸出液定容至 6 L. 根据式(1),计算出各元素在分铅渣和分铅液中的分配情况.

1.4.3 制备黄丹

调节分铅后液 pH 至 9,往溶液中加入理论量两倍的 NaOH,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下,反应 30 min,过滤、烘干得到 220.3 g 黄丹,将浸出液定容至 6.5 L. 同理,根据式(1),计算得出在制备黄丹的过程中,各元素在黄丹和制备后液中的分配情况.

2 贵贱金属元素的物质流分析

2.1 铅与铜的元素走向

根据分配比可以绘制各元素的走向分布图,

图 2 和图 3 分别为铅、铜的走向分布图. 由图 2 可以看到,本研究采用的氯盐法是一种有效的湿法浸铅方法. 采用 HCl - NaCl - CaCl_2 体系,分银渣中的铅的化合物大部分溶解到溶液中,铅的浸出率达到 94% 以上,分离效果明显. 分银渣中富集了铜阳极泥中 99.88% 的铅,说明铅在分金、分银工艺中的影响很小,最后制得的铅产品黄丹含氧化铅量为 99.12%.

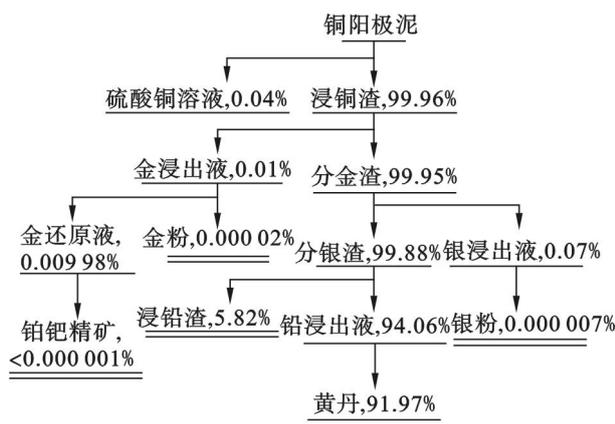


图 2 铜阳极泥处理工艺中铅的分布

Fig. 2 Distribution of lead in treatment process for copper anode slime

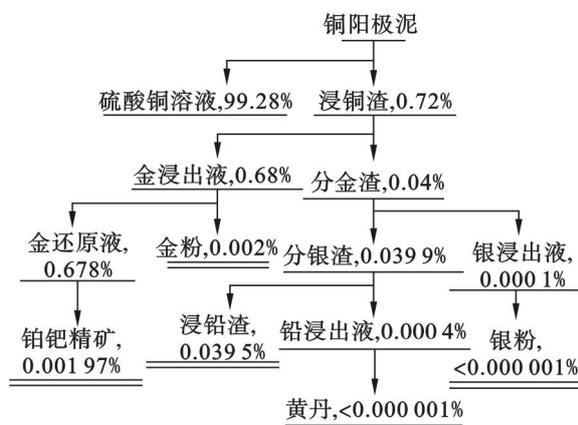


图 3 铜阳极泥处理工艺中铜的分布

Fig. 3 Distribution of copper in treatment process for copper anode slime

向已放入铜阳极泥的硫酸溶液中加入双氧水,不但能氧化金属铜和氧化亚铜,并将其转化为硫酸铜,还能氧化分解硒化铜和碲化铜的铜使之转化为硫酸铜. 如图 3 所示,浸铜工艺中,铜分布较集中,采用双氧水作为氧化剂,阳极泥中 99.28% 的铜进入浸出液中,分离效果较好,并且粗金粉、粗银粉和铂钯精矿中质量分数都小于 0.01%.

2.2 银与金的元素走向

图 4 和图 5 分别为银、金的元素走向分布图. 如图 4 所示,采用亚硫酸钠 - 甲醛还原工艺处理分金渣,最终可得到纯度为 93% 以上的银粉. 分

金渣中银以 AgCl 形式存在. SO_3^{2-} 能与 Ag^+ 形成稳定的络合物 $\text{Ag}(\text{SO}_3)^-$, $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^-$, $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$. 在碱性溶液中甲醛容易将 $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^-$, $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$ 还原, 溶液 pH 越高, 甲醛的还原能力越强^[13]. 本工艺中粗银粉富集了铜阳极泥中近 99% 的银, 即在铜阳极泥全湿法处理工艺中, 银的直收率都能够达到 99%, 银的回收效果明显.

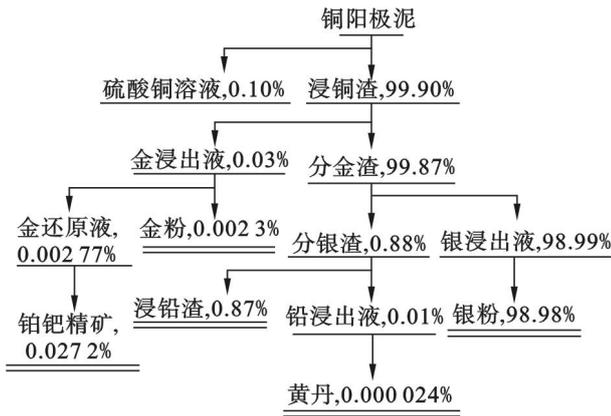


图 4 铜阳极泥处理工艺中银的分布

Fig. 4 Distribution of silver in treatment process for copper anode slime

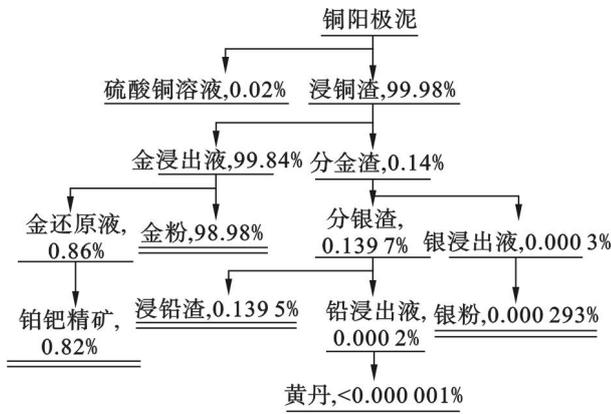


图 5 铜阳极泥处理工艺中金分布

Fig. 5 Distribution of gold in treatment process for copper anode slime

分铜渣中的金得到富集, 以金属态存在, 为使金溶解, 本研究采用氯化法, 即用氯酸钠作为氧化剂, 在 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ 溶液中溶解金, 采用 H_2SO_4 能够有效抑制 PbCl_2 生成, 提高金粉的品位, 在强氧化剂氯酸钠存在的条件下, 分金液中的金主要以 AuCl_4^- 存在^[14]. 草酸是一种二元酸, 在水溶液中, 当溶液 pH < 1.27 时, 主要以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 形式存在; 溶液 pH 在 1.27 ~ 4.27 时, 主要以 HC_2O_4^- 的形式存在; 当 pH > 4.27 时, 主要以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形式存在^[15]. 在还原工艺上先缓慢中和分金液至 pH 为

1 ~ 1.5, 加温至沸, 再加入草酸还原, 并趁热过滤金粉. 由图 5 可以明显看到, 粗金粉富集了阳极泥中近 99% 的金, 金的回收效果显著.

2.3 铂与钯的元素走向

图 6 和图 7 分别为铂、钯元素的分布图. 由图 6 可以明显看出, 与金、银的直收率相比, 铂的直收率较低, 为 80.77%, 未能从金还原溶液中有效回收铂; 由图 7 可以看出, 钯与铂的分布相似, 钯的直收率要高于铂, 为 87.91%. 造成铂、钯直收率较低的主要原因是分金和锌粉置换铂、钯的工艺过程中, 铂、钯的分散比较严重. 如何提高铂、钯的置换效率是提高铂、钯直收率的关键. 锌粉置换过程主要发生的反应为

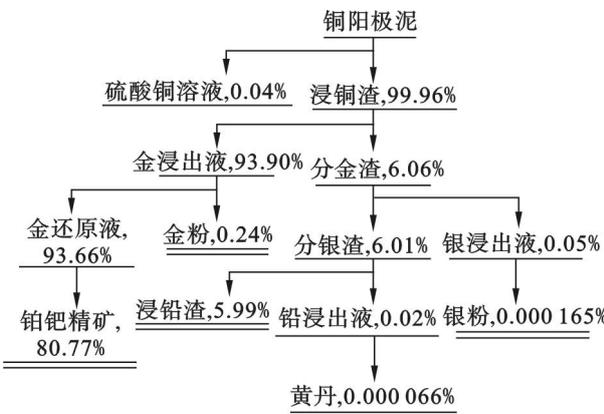


图 6 铜阳极泥处理工艺中铂的分布

Fig. 6 Distribution of platinum in treatment process for copper anode slime

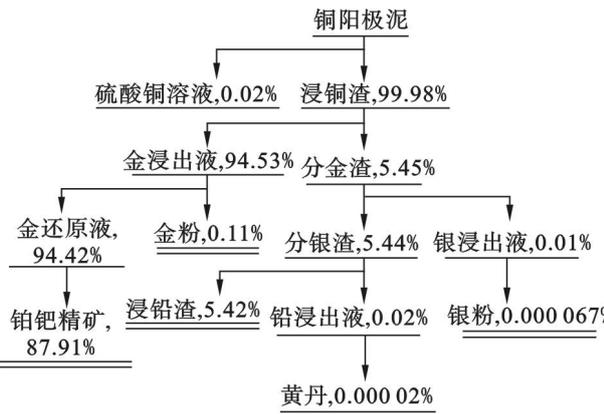
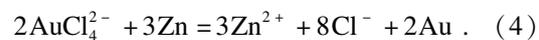
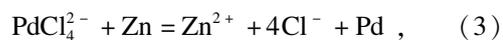
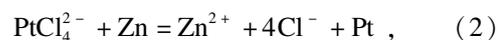


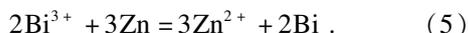
图 7 铜阳极泥处理工艺中钯的分布

Fig. 7 Distribution of palladium in treatment process for copper anode slime



反应(4)的发生, 增加了置换剂的消耗量, 同时也影响铂钯精矿品位, 所以分金工序中金浸出率的控制很重要, 本研究中分金工艺效果很好, 所以反应(4)不是影响铂钯回收率的主要原因.

溶液中的 Bi^{3+} 对置换工艺的影响较大,如果 Bi^{3+} 的浓度较大,直接置换会造成大量的铋被置换进入铂、钯精矿,增加了进一步提纯铂、钯的难度^[16]. 反应式如下:



在置换铂钯之前,可以通过调节溶液的 pH 值将 Bi^{3+} 先于铂钯析出,从而提高铂钯精矿品位. 因此提高沉金后液中杂质元素的分离率十分必要,并且可以减少后续置换铂钯工艺中锌的消耗量,提高效率.

3 结 论

1) 本文提出了一种全新的全湿法处理铜阳极泥的工艺,并对工艺过程进行了模拟实验研究,得出铅、铜、银、金、铂、钯等贵贱金属元素在工艺过程中的分布规律. 铅、铜、银、金、铂、钯等元素的直收率分别为 91.97%, 99.28%, 98.98%, 98.98%, 80.77% 和 87.91%.

2) 铅、铜等贱金属在工艺中的分布较集中,说明铅、铜在分金分银工艺中的影响很小.

3) 金、银的直收率较高,粗金粉和粗银粉中富集了阳极泥中近 99% 的金和银.

4) 铂、钯的直收率较低,主要原因是锌粉置换铂、钯的工艺过程中,铂、钯的分散较严重,铂、钯主要存在于铂、钯精矿和分铅渣中.

5) 针对此全湿法处理铜阳极泥工艺,需要加强铂、钯金属的回收,有效促进铂、钯在各工序中的分离程度.

参考文献:

[1] Amer A M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals[J]. *Waste Management*, 2003, 23(8): 763-770.

[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 Xue-yi, Xiao Cai-mei, Zhong Ju-ya, 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] 刘伟锋,杨天足,刘又年,等. 脱除铜阳极泥中贱金属的预处理工艺[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2013, 44(4): 1332-1337. (Liu Wei-feng, Yang Tian-zu, Liu You-nian, et al. Pretreatment process for removing base metals from copper anode slime[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2013, 44(4): 1332-1337.)

[4] 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 Xiao-long, Zhang Xin-hong. Discussion on process for treating copper anode slime[J]. *Mining & Metallurgy*,

2005, 14(4): 46-48.)

[5] Kilic Y, Kartal G, Timur S. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 124: 75-82.

[6] Chen P C, Su H J, Ma H W. Trace anthropogenic arsenic in Taiwan-substance flow analysis as a tool for environmental risk management[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 53: 13-21.

[7] Ma D C, Hu S Y, Chen D J, et al. Substance flow analysis as a tool for the elucidation of anthropogenic phosphorus metabolism in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2012, 29/30: 188-198.

[8] Yuan Z W, Shi J K, Wu H J, et al. Understanding the anthropogenic phosphorus pathway with substance flow analysis at the city level[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(8): 2021-2028.

[9] 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 Shao-hua. Recovery of gold and silver and price metals in copper anode slime[J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 1999, 13(3): 37-39.)

[10] 李运刚. 湿法处理铜阳极泥工艺研究—金的选择性浸出[J]. 湿法冶金, 2000, 19(4): 21-25. (Li Yun-gang. Study on hydrometallurgical process for copper anode mud—leaching of gold selectively [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2000, 19(4): 21-25.)

[11] 王吉坤,张博亚. 铜阳极泥现代综合利用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 110-113. (Wang Ji-kun, Zhang Bo-ya. Modern utilization technology of copper anode slime[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 110-113.)

[12] 刘新建. 铜阳极泥全湿法处理新工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009: 52-62. (Liu Xin-jian. Hydrometallurgical new process study on treating copper anodic slurry [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009: 52-62.)

[13] 李运刚. 湿法处理铜阳极泥工艺研究—银的分离[J]. 湿法冶金, 2001, 20(1): 18-21. (Li Yun-gang. Study on hydrometallurgical process for copper anode mud—extraction of silver[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2001, 20(1): 18-21.)

[14] 郑若锋,刘川,秦渝. 铜镍电解阳极泥中金、铂、钯的提取试验研究[J]. 黄金, 2004, 25(6): 37-41. (Zheng Ruo-feng, Liu Chuan, Qin Yu. Study on extraction of Au, Pt and Pd from anode slime of copper and nickel[J]. *Gold*, 2004, 25(6): 37-41.)

[15] 廖秋玲,姜东,龚卫星. 从铂钯精矿中回收铂、钯、金的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(8): 16-19. (Liao Qiu-ling, Jiang Dong, Gong Wei-xing. Study on technology of recycling Pt, Pd, Au from Pt, Pd rich mines [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2010, 28(8): 16-19.)

[16] 胡建辉. 从金还原后液中置换铂钯的工艺优化研究[J]. 湿法冶金, 2000, 19(2): 22-25. (Hu Jian-hui. Study on optimum process for displacing Pt and Pd from the solution Au reduced [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2000, 19(2): 22-25.)