

铜铅阳极泥处理

銅鉛阳极泥处理

崔瑞柏 戴义山 著
曹大义 張紹第 彭树家



中国工业出版社

书中較詳細地敘述了从銅鉛阳极泥中提取純度較高的 碲、金、銀、鉍、銻与銻的工艺过程、工艺过程的理論基础与操作实践，并列举了銅、鉛、銻的回收方法。介紹了上述各金屬的性质与用途。此外，对于工业上处理阳极泥的技术发展趋向也进行了探討。

本书适合于有色重金屬、稀有金屬生产的工程技術人員和設計人員使用，也可供有关院校的教師与学生参考。

銅 鉛 阳 极 泥 处 理

曹 大 义 等 著

冶金工业部图书編輯室編輯（北京市大街92號）

中国工业出版社出版（北京德勝門外西10號）

（北京市書刊出版事業許可證出字第110號）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $1/16$ · 字数108,000

1962年11月北京第一版 · 1962年1月北京第一次印刷

印数001—500 · 定价(10—5)0.67元

統一書号：15165 · 1916(冶金-236)

前 言

随着现代技术的发展，有色金属，尤其是稀有金属、贵金属与纯金属在国民经济发展中占着极为重要的地位。在工业上综合利用原料，从各种原料中提取稀有金属已受到普遍的重视。

在现代的有色重金属生产过程中，阳极泥通常都需经过专门的处理，以提取其中的贵金属与稀有金属。近十年来，我国在综合利用铜、铅电解精炼阳极泥的工艺流程上做了许多改进，生产上积累了一定的经验，将这些经验加以总结和整理是很必要的。另外，目前国内尚没有专门叙述这方面生产技术的图书。因此，我们搜集了国内外一些有关资料，结合工作实践中的经验着手编写此书。在编写中本着理论结合实际的原则，且偏重于实践经验，对各主要过程按理论基础及过程实践顺序地进行了叙述。

书中较详细地叙述了从阳极泥中提取纯度较高的硒、金、银、铂、钯、铋、碲的工艺过程，并介绍了铜、铅、铋的回收方法。为了便于读者比较全面的了解阳极泥处理技术的发展趋向，在第一章中对国内外几种典型生产流程作了分类，和比较了其优缺点，并探讨了工艺方法选择要点。

限于理论水平和业务能力，对于各项技术问题的看法可能很不全面，作者诚恳地希望读者给予批评和指正。

最后，我们特别感谢编辑同志在本书编写过程中给予的帮助和在内容上所做的增补工作。

作者

1962.5.

At 561 70/02

目 录

前言

第一章 概論	1
§1. 銅鉛阳极泥的性质	1
§2. 阳极泥的处理方法	4
§3. 阳极泥处理流程的討論	12
第二章 硒的制取	17
§1. 硒的性质和用途	17
§2. 硫酸化法提取粗硒	18
§3. 用其他方法提取粗硒	28
§4. 粗硒的提純	32
第三章 金銀的制取	37
§1. 金銀的性质和用途	37
§2. 金銀合金的熔炼	38
§3. 金銀电解精炼	66
§4. 金銀的鑄錠	91
§5. 从金电解废液提取鉑与鈀	93
§6. 炉气及烟尘的处理	95
第四章 鉍的制取	97
§1. 鉍的性质和用途	97
§2. 粗鉍的熔炼	97
§3. 粗鉍的电解精炼	106
§4. 阴极鉍的精炼与鑄錠	110
第五章 碲的制取	117
§1. 碲的性质和用途	117
§2. 氧化碲的提炼	117
§3. 金属碲的提炼	124
§4. 从鉍阳极泥中提取碲	127
参考文献	129

第一章 概 論

銅鉛電解精煉過程中獲得的陽極泥，是生產中副產物料里最重要的一種，其中富集着原礦石中所含的貴金屬和一些稀有元素。通常，陽極泥中含有金、銀、銅、鉛、硒、碲、鉍、砷、銻、鎳以及鉑族元素，還含有二氧化矽等化合物。所以，這是一種貴重的原料，綜合利用這些有價金屬具有很大的經濟意義。隨着工業技術的發展，這種原料的綜合利用受到了普遍的重視。因此，在現代的有色重金屬生產過程中，陽極泥均經過專門的處理，提取出其中的貴金屬和稀有金屬。

陽極泥中有價金屬的回收種類、程度和採用的方式，不僅同陽極泥成分與性質有關，而且還受到原礦石成分、整個生產過程技術條件、各中間產物的技術標準、工業技術水平等一系列因素的影響。通常，在陽極泥處理過程中，銅、鉛等重金屬均以副產物形式加以回收，而貴金屬、稀有元素則是最終產品。

在選擇處理陽極泥的流程和確定各元素回收時，不僅僅需考慮到生產技術水平，同時需結合國民經濟發展情況和各元素的經濟價值來決定方案。

§ 1. 銅鉛陽極泥的性質

一、銅陽極泥

銅電解精煉中產出的陽極泥，是由陽極中不溶於電解液中的各種成分和一些已溶入溶液後又發生水解作用的金屬的不溶性鹽類而組成的。實際上，陽極泥含的成分變動範圍頗大，這主要與原礦石成分有關。表 1 列有幾種陽極泥的化學成分。

根據表 1 中第 4、第 5 號陽極泥化學成分，可以算出其組成，其數據列於表 2。

陽極泥中含的銅具有兩種形態：細粉狀金屬銅和呈硫酸銅、

几种阳极泥化学成分(%)

表 1

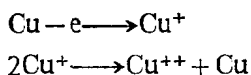
编号	Ag	Au	Cu	Pb	As	Sb	Se	Te	Bi	Fe	Ni	Sn	Zn	S-S _总	SiO ₂	S-SO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	O ₂
1	9.356	1.276	40.0	10.0	0.8	1.5	21.0	1.0	0.8	0.04	0.5	—	1.0	S _总 3.5	0.3	—	0.05	—	—
2	15.399	1.039	37.3	—	0.57	0.48	20.54	2.97	—	0.61	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.94	0.173	66.23	1.0	0.7	0.05	3.28	痕跡	0.001	—	0.05	—	—	S _总 9.8	1.4	—	—	—	—
4	8.094	0.305	29.27	18.42	1.35	5.54	4.02	1.35	0.48	0.94	1.54	—	0.75	4.85	2.01	8.54	0.2	1.42	—
5	13.416	0.412	24.37	16.51	1.95	3.15	5.60	1.20	0.30	0.35	2.18	—	—	2.77	3.10	7.25	0.3	1.50	—
6	7.338	4.253	11.02	2.62	0.7	0.04	4.33	—	—	0.60	45.21	1.0	痕跡	0.15	2.25	2.17	—	痕跡	17.89
7	27.183	1.154	12.71	—	3.35	8.11	1.4	0.14	0.59	—	7.7	—	1.29	—	14.7	—	—	—	—

阳极泥各組成的計算

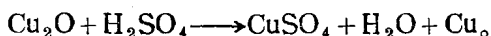
表 2

編 号	組 成 , %							Cu 形 态 比 率, %				Se 形态比率, %				
	Ag ₂ Se	Cu ₂ Se	Cu ₂ Te	Cu ₂ S	Cu	PbSO ₄	NiO	合計	Cu	Cu ₂ Se	Cu ₂ Te	Cu ₂ S	合計	Ag ₂ Se	Cu ₂ Se	合計
4	11.05	2.77	2.69	24.07	7.00	26.96	1.99	76.53	23.9 (7.00)	5.8 (1.71)	4.6 (1.34)	65.7 (19.22)	100.00 (29.27)	73.6 (2.96)	26.4 (1.06)	100.00 (4.02)
5	18.33	1.80	2.40	13.75	11.08	23.76	2.77	73.89	45.5 (11.08)	4.5 (1.11)	4.9 (1.20)	45.1 (10.98)	100.00 (24.37)	87.7 (4.91)	12.3 (0.69)	100.00 (5.6)

氧化亚铜、硒化铜等状态的化合物。在电解过程中，除由阳极脱落下来大粒晶体状金属铜以外，电化过程还形成细粉状金属铜。细粉状铜的生成原因有二：一为电解过程中与一价铜离子氧化伴生而生成的：



另一原因为阳极中氧化亚铜与电解液中硫酸中和生成的：



铜呈化合物状态存在的是： Cu_2S ， Cu_2Se ， CuTe 与 CuSO_4 等。在阳极泥中，镍是以 NiO 状态存在；铅以 PbSO_4 状态存在。金除呈单体状态外，还同银及碲形成金银合金及碲化物。银主要与硒、碲结成 Ag_2Se 与 Ag_2Te 。砷、锑、铋等则呈碲式盐或化合物状态而存在。

铜阳极泥是相当稳定的物料，在常温时不易氧化，在没有空气翻动的情况下稀硫酸及稀盐酸也难与其作用。同硝酸能起化学作用。铜阳极泥在空气中加热，其中含的一般金属均氧化成氧化物。

干阳极泥具有很大的吸水性，加入20%的水时仍有起尘现象，加入30%的水时才变湿。干阳极泥难润湿，用冷水润湿时需更长的时间。

铜阳极泥的比重随其中水分含量而差异甚大，干阳极泥的比重为1.8，含水量达45%时其比重只有1.2左右。

二、铅阳极泥

柏兹法铅电解精炼中产出的阳极泥成分波动范围甚大。铅阳极泥性质同铜阳极泥类似，其特点是砷、锑、铋的含量较高。以砷、锑、铋等金属为基的合金熔点较低，所以铅阳极泥较易熔化。表3列有几种铅阳极泥成分。

热的铅阳极泥长时间同空气接触，会发生氧化现象，此时阳极泥表面好像复上一层白霜。另外，铅阳极泥温度上升时能促使其中水分散失，这有利于下一工序作业的进行。

鉛阳极泥的成分 (%)

表 3

編号	Pb	Au	Ag	Bi	Sb	Cu	As	S	Sn	Te	Fe	Se
1	19.20	—	—	30~31	23~24	0.8	12~13	—	—	—	—	—
2	18.40	0.004	5.4	3	47.3	2.3	6.4	0.8	—	—	—	—
3	8~10	0.32	15.35	5~8	45~55	0.6	2~3	—	0.058	0.43	0.1~0.2	0.2
4	8.28	0.0207	12.82	—	43.26	10.05	—	—	2.13	—	0.27	—
5	20.50	1.42	1.47	2.27	6.46	0.22	16.99	—	—	—	—	—
6	13.26	0.069	4.89	—	49.55	—	0.51	6.77	0.91	—	—	—
7	7.44~13.43	0.04~0.06	13~18	8.51~15.3	20~28	0.3~0.8	15~24	—	—	0.56~0.7	—	痕跡

§ 2. 阳极泥的处理方法

阳极泥的处理方法有很多种，这同阳极泥的成分及生产规模的大小等有关。在现代工业上采用的处理阳极泥的方法，通常可以分为两类：一种是在从阳极泥提取金银之前先进行脱硒脱碲作业；另一种是在阳极泥提取金银时平行地回收硒与碲。用这两类方法时阳极泥在进行提取金银前均进行脱铜作业。

兹将上述两类处理阳极泥的方法分述如下：

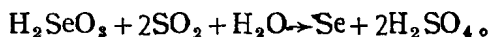
一、阳极泥进行金银熔炼前回收硒与碲

目前，采用这类方法的工厂较多，但提取硒碲的方法却有所不同。下文簡略介紹日本佐賀关冶炼厂、加拿大銅精炼公司与瑞典保利頓采矿公司实际采用的三种流程。

例一：佐賀关冶炼厂处理阳极泥的方法。該厂处理的阳极泥的流程如图 1 所示。阳极泥成分为：Au 0.3~0.42%；Ag 7~13.5%；Cu 21~30%；Ni 0.9~2.2%；Se 4~6%；Te 1~2.5%。将生阳极泥在迴轉焙烧炉内进行硫酸化焙烧，使 SeO_2 挥发。焙烧中硫酸用量为阳极泥量的 50%。焙烧作业分二段进行；預先焙烧与挥发焙烧。預先焙烧的作业温度为 300℃。当焙烧物料近于干燥时，将温度提升到 500~550℃进行硒的挥发焙烧。焙烧中硒的挥发率为 95%，挥发出的 SeO_2 溶解于水中：



再用亚硫酸还原其中的硒。 H_2SO_3 分解成 SO_2 及 H_2O ，分解出的 SO_2 使 H_2SeO_3 还原，析出Se来。其反应式如下：



用亚硫酸还原粗硒时，硒的回收率为85%。

焙烧物料經破碎，用稀硫酸（含 H_2SO_4 100~150 克/升）浸出，脫去銅、鎳与碲，浸出渣含有Au 0.5%，Ag 1.8%，Cu 1.4%，Pb 35.5%，Sb 11%，Bi 0.8%，Se 0.25%，Te 1.1%，Ni 0.8%，As 0.5%。浸出过程中銀的浸出率为85~90%，銅为 95~99%，鎳为80~85%，碲为70%。

获得的浸出液先用銅粉在高温下置换銀，然后繼續用銅粉置换出碲。碲泥經硫酸化焙烧，脫去銅与銀，碲則被氧化。含碲物料經浸出与中和处理，制得氧化碲，然后溶于苛性鈉溶液进行电解而获得电解碲。碲的全程回收率为50%。

获得的浸出渣則用于提取金銀。浸出渣在还原气氛下熔炼，得出貴鉛，将貴鉛装入反射炉使銻氧化揮发，得出銻白。銻的全程回收率为50%。

脫銻后的貴鉛同粗銀一起送入分銀炉熔炼出金銀合金。获得的金銀合金进行电解，提出金、銀、鉑与鈾。分銀炉渣經还原熔炼得到粗鉛（实际是鉛合金），再进行电解回收鉛。电解时鉍富集于阳极泥中，含鉍阳极泥經处理获得粗鉍，再电解制得电解鉍。鉍的全程回收率为65%。

例二：加拿大銅精炼公司处理阳极泥的方法。該公司处理阳极泥的流程如图 2 所示。阳极泥 成分为 Cu 32.9%，Ag 16.7%，Se 20.83%，Te 3.76%。物料經過硫酸化焙烧，浓硫酸 用量为阳极泥量的223%。焙烧作业分二段进行。先进行預先焙烧，阳极泥与浓硫酸在焙烧鍋中于150~230°C下起作用，得出的物料用鏈式运输带送入馬弗炉进行揮发焙烧。物料在料盘中厚度为 20 毫米，作业温度为425~480°C。硒的揮发率为87~93%。

获得的焙烧物料用水浸出，脫去銅。然后浸出液用銅置换銀与碲，剩下的溶液則用于制取硫酸銅。

在用水浸出过程中，物料中的碲有20%溶入溶液，其余的全进入浸出渣。浸出渣用10%的苛性钠溶液进行浸出，以提取其中的碲，碲的浸出率为原含量的50%。

经过碲溶液浸出的阳极泥中含Cu 3.7%, Se 6.5%, Te 3.3%,

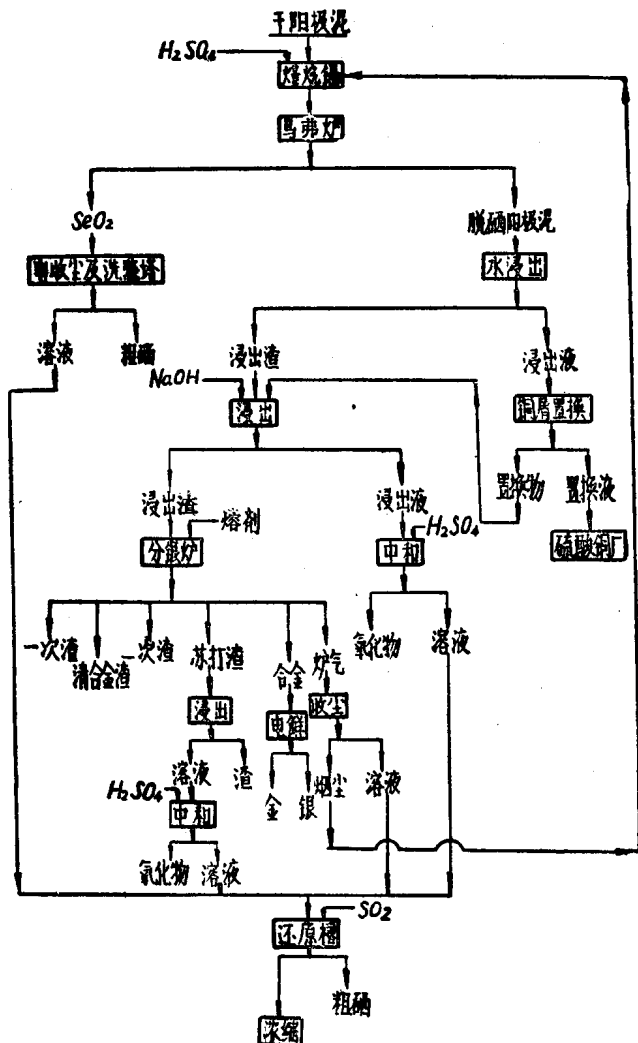


图 2 加拿大铜精炼公司阳极泥处理流程

Ag 33.67%, Au 3.4%。将此物料送去提取金银。物料在分银炉内熔化, 先扒出由硅酸盐、硝酸盐和硝酸盐组成的硅酸盐炉渣, 然后鼓入空气并加入苏打使硒与碲造渣, 获得的苏打渣为提取硒碲的原料。该公司硒的全程回收率达93%。

例三: 保利顺采矿公司处理阳极泥的方法。该公司处理阳极泥的流程如图3所示。阳极泥中含Se 21%, Te 1%。阳极泥在电阻炉内(易于调整温度)焙烧, 焙烧时最高温度为450°C, 苏打用量为阳极泥量的45%。获得的焙烧料用水浸出, 浸出溶液中含Se 52克/升, 含 Na_2CO_3 32克/升。硒的浸出率为70~97%。

将浸出液蒸干, 获得硒酸钠、亚硒酸钠及苏打的混合物, 再加入焦粉在电炉中熔炼使其还原。获得的硒化钠用水溶出, 并以空气使其氧化而析出硒, 硒的析出率为90%, 剩下的溶液用 CO_2 饱和后, 再通空气氧化使剩余的硒析出。

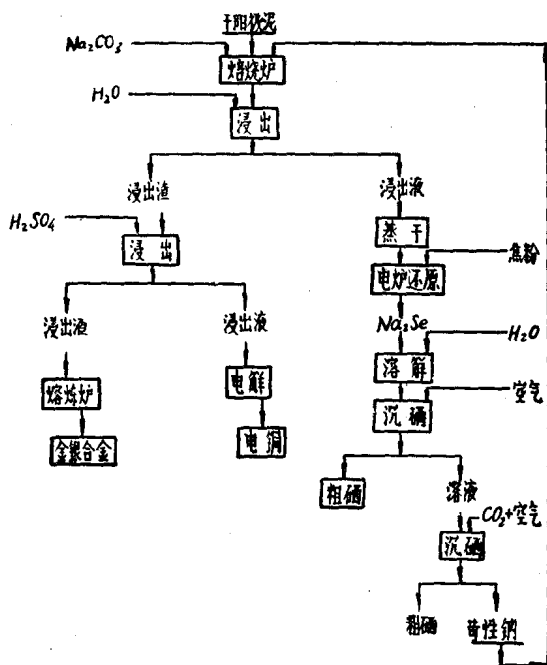


图3 保利顺采矿公司阳极泥处理流程

水浸出渣再用稀硫酸浸出,获得含Cu 62克/升、Ag 3.9克/升、 H_2SO_4 32克/升的溶液。此种溶液送去电解提铜,而酸浸出渣则送去熔炼制取金银合金。

二、阳极泥进行提炼金银时回收硒及碲

这类流程较老,但目前采用的工厂仍不算少。兹将澳大利亚 E. R&S 公司和德国诺耳捷特舍·阿非涅利工厂采用的流程简略叙述如下。

例一: E. R&S 公司处理阳极泥的流程如图 4 所示。该公司经脱铜的阳极泥含Cu 2%, Ag 11%, Au 3%, Se 0.7%, Te 4.35%, Pb 28.79%, Bi 0.05%。阳极泥在分银炉内熔炼,大部分硒氧化而挥发,经洗涤塔润湿后进入电收尘器。从收集的溶液中可回收硒碲。在分银炉中熔炼时,需加入苏打及火硝以使硒碲造渣,得出的苏打渣用水浸出,再从溶液回收硒碲。该公司处理阳极泥时各中间产物的成分如表 4 所示。

E. R&S 公司处理阳极泥的各中间产物成分

表 4

产 物	成 分 , %												
	Cu	Ag	Au	Se	Te	Pb	Ni	Fe	S	As	Sb	Bi	SiO ₂
脱铜阳极泥	2.18	11.0	3.0	0.7	4.35	28.79	0.39	—	5.62	1.04	9.6	0.05	—
分银炉渣	4.82	1.2	0.04	—	—	17.18	—	—	—	0.66	12.31	0.24	—
苏 打 渣	6.0	2.5	0.05	2.0	6.8	—	—	—	—	—	—	—	—
冰 铜	16.0	14.2	3.1	0.26	2.38	1.0	0.42	3.6	—	0.1	2.4	—	37.6
烟 尘	5.6	0.025	3.9	2.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—

例二: 诺耳捷特舍·阿非涅利工厂处理阳极泥的流程如图 5 所示。该厂处理的阳极泥含Cu 2.3%, Se 4~10%, Te 0.6~1.3%, Pb 9~18%, Ni 0.6~4.0%, As 3~4%, Sb 5~7%, Sn 1.1~4%, Fe 0.25%, SiO₂ 5.9%, Bi 0.4~1.0%, Ag 1.16~1.73%, Au 0.074~0.37%。由于阳极泥内含硒高,含金银低,金银熔炼分二段进行。先将阳极泥(掺有其他工厂来的阳极泥)装入分银炉熔炼,得到 Au+Ag 30~40%, Pb 50%, Cu 6%的贵铅。大部份硒挥发,用湿式电收尘器收集,湿烟尘用于回收硒。后一阶

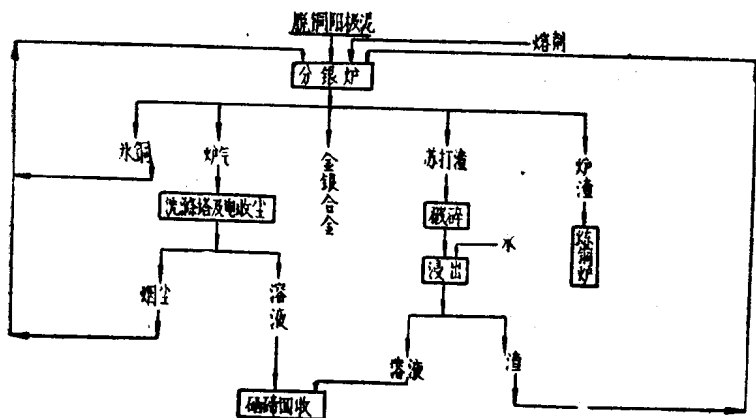


图 4 E·R&S公司阳极泥处理流程图

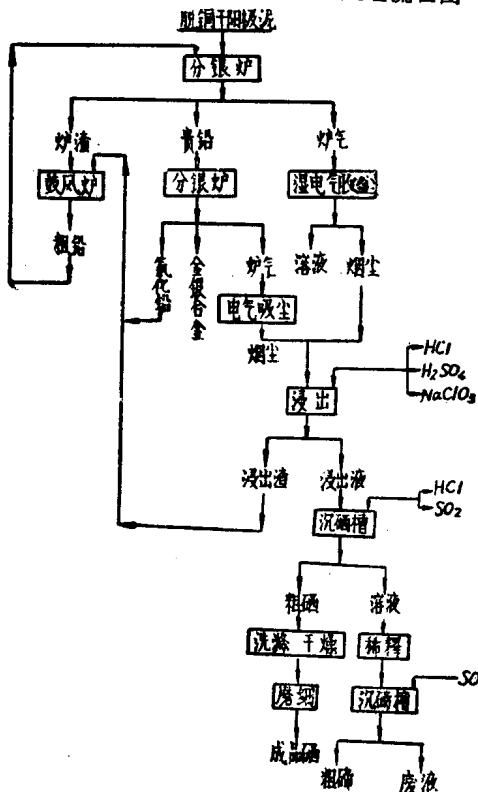


图 5 诺耳捷特舍·阿非涅利工厂阳极泥处理流程图

碲的苏打渣，这种苏打渣用作提碲原料。

§ 3. 阳极泥处理流程的讨论

处理铜铅阳极泥以回收其中有价金属的工艺流程，是涉及原料综合利用的问题。目前世界上碲生产量主要是从阳极泥提取出来的。人们可以用不同的方法回收它们，但比较完整而统一的流程仍待探讨。兹就处理流程类型的划分等做一些探讨性的阐述：

一、铜、碲、碲的提取在流程中的部位问题

阳极泥在金銀熔炼前，必须脱除其中所含的铜，已为冶炼者所公认，因此，现代各厂处理阳极泥的工艺流程，都规定有这一过程。至于脱除碲、碲的作业，在流程的那个部位比较妥当则是一个尚待探讨的问题。考察目前各阳极泥处理流程存在的问题及改革情况，人们不难得出一个与对待铜相同的结论：将含铜、碲、碲高的阳极泥送去进行金銀熔炼，不仅降低金、銀、铋、碲、碲、铜的回收率，而且会增加熔炼作业的困难。

加拿大铜精炼公司，在阳极泥熔炼过程中，各产出物料的成分见表5。从表中可以看出，由于送去熔炼金銀的阳极泥含碲、碲相当高，以致碲、碲分散于苏打渣、清合金渣、烟尘及洗滌塔泥中，需要从其中回收碲、碲，造成工艺过程的复杂化；而且一些返炉的物料中含碲、碲量亦高，使此类元素回收状况不良，所以该公司碲的回收率尽管高达93%，但每吨阳极泥损失碲量仍极可观，达14公斤之多。

澳大利亚E·R&S公司熔炼阳极泥时，亦有冰铜产出，其成分见表4。此项冰铜所含金銀量比原料还高，必须返回分銀炉处理，以回收其中金銀，其配料量占浸出阳极泥量的11.9%，不仅降低设备效率，增加生产成本，而且贵金属的生产占用量亦大。

日本佐賀冶炼厂在一九五一年以前，将生阳极泥直接熔炼，产出冰铜、貴鉛及炉渣，然后将冰铜再熔炼一次，所得二次