

高铋铅阳极泥中有价组分 分离与富集技术

GAOBI QIANYANGJINI ZHONG YOUJIA ZUFEN
FENLI YU FUJI JISHU

■ 徐瑞东 何云龙 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

要 對 容 內

高铋铅阳极泥中 有价值组分 分离与富集技术

徐瑞东 何云龙 著

冶金工业出版社

2019

内 容 提 要

本书系统介绍了铅阳极泥处理技术的国内外最新进展,主要针对我国有色冶炼企业产生的高铋铅阳极泥多组分复杂物料,提出采用“水热碱性氧化浸出脱砷铋铅-碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极-粗铋合金阳极电解精炼提铋并富集金银”的火-湿法联合处理新工艺,在高效分离砷、铋、铅的基础上,实现铋的电解清洁提取及金银的高度富集。重点开展了砷、铋、铅、铋在水溶液中的热力学行为,铅、铋电极在 NaOH-NaNO_3 溶液中的电化学氧化溶出行为,高铋铅阳极泥原料水热碱性氧化浸出规律,高铋铅阳极泥碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极,粗铋合金阳极电解精炼提铋并富集金银等领域的系统研究;明确了高铋铅阳极泥原料中的主要组分在各单元流程及全流程中的走向分布。

本书适合于冶金工程、冶金电化学、化学工程等专业的研究生阅读,也可供相关领域的科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高铋铅阳极泥中有价组分分离与富集技术/徐瑞东,
何云龙著. —北京:冶金工业出版社, 2019. 10

ISBN 978-7-5024-8195-7

I. ①高… II. ①徐… ②何… III. ①铋—阳极泥—
分离法 ②铅—阳极泥—分离法 ③铋—阳极泥—富集
④铅—阳极泥—富集 IV. ①TF81

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 178919 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 宋 良 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8195-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 10 月第 1 版, 2019 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 12 印张; 232 千字; 180 页

48.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前言

随着有色金属富矿资源的日益枯竭,高效清洁回收冶金二次资源中的有价值物质意义重大。铅阳极泥是粗铅电解精炼过程中的副产物,约占粗铅量的1.20%~1.80%。由于粗铅生产原料来源的不同,铅阳极泥中含有的元素种类与含量均有所不同,一般含有金、银、硒、碲、铅、铜、砷、铋、锑、铟、锡等,是一种典型的多组元复杂物料。综合回收其中的有价值物质,是实现该类物料回收利用的有效途径之一。

铅阳极泥组分复杂,需要结合物料性质及工艺的特点统筹考虑、权衡利弊,选择更为科学、环保、经济的技术路线。本书针对我国有色冶炼企业产生的高铋铅阳极泥原料富含铋、砷、锑、铅、金、银等特点,采用“水热碱性氧化浸出脱砷锑铅—碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极—粗铋合金阳极电解精炼提铋并富集金银”的火—湿法联合处理新工艺,在高效分离砷、锑、铅的基础上实现铋的电解清洁提取及金银的高度富集,能够为我国该类复杂物料中多组元有价值物质的高效提取提供理论依据和技术支撑。

本书共8章,结合高铋铅阳极泥原料中有价组分分离与富集技术科研过程中的实际问题开展分析,力求展示该领域的最新研究进展,重点突出分离、富集与提取技术体系的科学性。通过本书,读者在掌握本领域基本理论和基本方法的同时,了解如何利用冶金热力学、冶金电化学等基本原理解决工程实际问题。

本书由昆明理工大学徐瑞东教授和红河学院何云龙博士执笔撰写,徐瑞东教授负责统稿和审稿。撰写过程中,得到了昆明理工大学朱云教授、沈庆峰老师、何世伟博士、李阔硕士、陈汉森硕士,以及云南铜业股份有限公司华宏全教授级高工、舒波工程师、李英伟工程师、

杨坤彬工程师等人的大力支持。本书的研究与出版得到了国家自然科学基金、校企合作项目、省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室自主研究课题的资助，在此一并表示衷心的感谢！

由于作者水平所限，书中或有疏漏和不足之处，恳请读者批评指正。

作 者

2019年5月

目 录

1 概论	1
1.1 粗铅的电解精炼	1
1.1.1 粗铅电解精炼原理	1
1.1.2 粗铅电解精炼过程中的杂质行为	2
1.2 铅阳极泥概述	3
1.3 铅阳极泥火法处理工艺进展	5
1.3.1 铅阳极泥还原熔炼工艺	7
1.3.2 铅阳极泥贵铅氧化精炼工艺	8
1.3.3 铅阳极泥三段法及电热连续熔炼工艺	9
1.3.4 铅阳极泥真空处理工艺	10
1.4 铅阳极泥湿法处理工艺进展	10
1.4.1 铅阳极泥预处理工艺	11
1.4.2 铅阳极泥酸性浸出工艺	13
1.4.3 铅阳极泥碱性浸出工艺	17
1.5 铅阳极泥直接制备纯物质工艺进展	18
1.6 铅阳极泥中铋的回收工艺进展	20
1.6.1 铅阳极泥中回收铋的火法工艺	20
1.6.2 铅阳极泥中回收铋的湿法工艺	22
1.7 小结	23
2 实验与研究方法	25
2.1 实验思路与技术路线	25
2.2 实验材料、试剂与仪器	27
2.3 实验与分析测试方法	29
2.3.1 铅、铋电极在 NaOH-NaNO_3 溶液中的电化学氧化溶出 实验方法	29
2.3.2 高铋铅阳极泥原料水热碱性氧化浸出实验方法	30
2.3.3 高铋铅阳极泥碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极实验方法	31
2.3.4 粗铋合金阳极电解精炼提取铋并富集金银实验方法	32

2.3.5 铋电沉积过程的阴极动力学实验方法	33
2.3.6 其他分析测试方法	33
2.4 小结	34
3 砷、锑、铅、铋在水溶液中的热力学行为	35
3.1 φ -pH 图基础理论	35
3.2 As-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	36
3.2.1 体系的物种及热力学数据	36
3.2.2 As-N-Na-H ₂ O 系的热力学方程	37
3.2.3 不同热力学温度下的 N-H ₂ O 系的 φ -pH 图	37
3.2.4 不同热力学温度下的 As-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	40
3.3 Sb-N-Na-H ₂ O 系 φ -pH 的图	44
3.3.1 体系的物种及热力学数据	44
3.3.2 Sb-N-Na-H ₂ O 系的热力学方程	44
3.3.3 不同热力学温度下的 Sb-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	44
3.4 Pb-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	50
3.4.1 体系的物种及热力学数据	50
3.4.2 Pb-N-Na-H ₂ O 系的热力学方程	51
3.4.3 不同热力学温度下的 Pb-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	51
3.5 Bi-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	56
3.5.1 体系的物种及热力学数据	56
3.5.2 Bi-N-Na-H ₂ O 系的热力学方程	56
3.5.3 不同热力学温度下的 Bi-N-Na-H ₂ O 系的 φ -pH 图	58
3.6 砷、锑、铅、铋在高温碱性水溶液中的氧化顺序	60
3.7 小结	62
4 铅、锑电极在 NaOH-NaNO₃ 溶液中的电化学氧化溶出行为	64
4.1 铅、锑电极在纯 NaOH 溶液中的电化学氧化溶出行为	64
4.1.1 NaOH 浓度对铅电极表面电化学氧化溶出行为的影响	64
4.1.2 NaOH 浓度对锑电极表面电化学氧化溶出行为的影响	66
4.2 NaOH 溶液中 NaNO ₃ 浓度对铅电极表面电化学氧化溶出行为的 影响	68
4.2.1 铅电极在 NaOH 溶液中不同 NaNO ₃ 浓度下的循环伏安曲线	68
4.2.2 铅电极在 NaOH 溶液中不同 NaNO ₃ 浓度下的交流阻抗图谱	70

4.2.3 铅电极在 NaOH-NaNO ₃ 溶液中恒电位极化后的氧化产物	74
4.2.4 铅电极在 NaOH-NaNO ₃ 溶液中的电化学氧化溶出机制	77
4.3 NaOH 溶液中 NaNO ₃ 浓度对铈电极表面电化学氧化溶出行为的 影响	78
4.3.1 铈电极在 NaOH 溶液中不同 NaNO ₃ 浓度下的循环伏安曲线	78
4.3.2 铈电极在 NaOH 溶液中不同 NaNO ₃ 浓度下的交流阻抗图谱	79
4.3.3 铈电极在 NaOH-NaNO ₃ 溶液中恒电位极化后的氧化产物	81
4.3.4 铈电极在 NaOH-NaNO ₃ 溶液中的电化学氧化溶出机制	88
4.4 小结	91
5 高铋铅阳极泥原料水热碱性氧化浸出规律	93
5.1 实验原料	94
5.1.1 高铋铅阳极泥原料成分及粒度分析	94
5.1.2 水热碱性氧化浸出实验测试及浸出率计算方法	95
5.2 高铋铅阳极泥原料水热碱性氧化浸出规律	95
5.2.1 浸出温度对高铋铅阳极泥原料中的砷、铋、铅浸出率的影响	95
5.2.2 浸出时间对高铋铅阳极泥原料中的砷、铋、铅浸出率的影响	97
5.2.3 浸出液固比对高铋铅阳极泥原料中的砷、铋、铅浸出率的 影响	97
5.2.4 氢氧化钠浓度对高铋铅阳极泥原料中的砷、铋、铅浸出率的 影响	98
5.2.5 硝酸钠浓度对高铋铅阳极泥原料中的砷、铋、铅浸出率的 影响	100
5.2.6 优化条件下的小试实验验证	101
5.3 氢氧化钠溶液中硝酸钠浓度对高铋铅阳极泥碱浸渣性能的影响	102
5.3.1 氢氧化钠溶液中硝酸钠浓度对高铋铅阳极泥碱浸渣物相 转变的影响	102
5.3.2 氢氧化钠溶液中硝酸钠浓度对高铋铅阳极泥碱浸渣表面 形貌的影响	105
5.3.3 氢氧化钠溶液中硝酸钠浓度对高铋铅阳极泥碱浸渣中元素 价态变化的影响	108
5.3.4 氢氧化钠溶液中硝酸钠浓度对高铋铅阳极泥碱浸渣粒度 变化的影响	115
5.4 千克级高铋铅阳极泥原料水热碱性氧化浸出验证实验	117

5.5 高铋铅阳极泥原料水热碱性氧化浸出液的净化与再生	118
5.5.1 碱浸液中的砷、锑与铅的分离	118
5.5.2 碱浸液的再生与循环利用	120
5.6 小结	121
6 高铋铅阳极泥碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极	123
6.1 金属还原过程的热力学	123
6.1.1 热力学计算方法	123
6.1.2 热力学计算结果与讨论	126
6.2 高铋铅阳极泥碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极	129
6.2.1 还原熔炼时间对高铋铅阳极泥碱浸渣中的铋回收率的影响	130
6.2.2 四硼酸钠用量对高铋铅阳极泥碱浸渣中的铋回收率的影响	131
6.2.3 还原熔炼温度对高铋铅阳极泥碱浸渣中的铋回收率的影响	131
6.2.4 碳粉用量对高铋铅阳极泥碱浸渣中的铋回收率的影响	132
6.2.5 高铋铅阳极泥碱浸渣熔铸粗铋合金阳极	133
6.3 小结	135
7 粗铋合金阳极电解精炼提铋并富集金银	137
7.1 粗铋合金电解分离理论	137
7.2 粗铋合金阳极电解精炼实验条件	138
7.3 电解液组成与工艺条件对粗铋合金阳极电解过程的影响	139
7.3.1 铋离子浓度对粗铋合金阳极电解过程的影响	139
7.3.2 游离盐酸浓度对粗铋合金阳极电解过程的影响	141
7.3.3 氯化钠浓度对粗铋合金阳极电解过程的影响	142
7.3.4 电流密度对粗铋合金阳极电解过程的影响	144
7.3.5 电解液温度对粗铋合金阳极电解过程的影响	145
7.3.6 木质素磺酸钠浓度对粗铋合金阳极电解过程的影响	146
7.3.7 最佳工艺条件下粗铋合金阳极小试电解技术指标	155
7.4 千克级粗铋合金阳极电解验证实验技术指标	155
7.4.1 粗铋合金阳极不同电解时间下的阴极铋成分	156
7.4.2 粗铋合金阳极不同电解时间下的电解液成分	157
7.4.3 粗铋合金阳极不同电解时间下的阳极泥成分	158
7.4.4 粗铋合金阳极不同电解时间下的技术指标	159
7.4.5 粗铋合金阳极电解过程中的金银富集程度	160

7.5 小结	160
8 高铋铅阳极泥中的主要组分在全流程中的走向分布	162
8.1 砷、锑、铅、铋等在水热碱性氧化浸出流程中的走向分布	162
8.2 砷、锑、铅、铋等在碱浸渣还原熔铸粗铋合金阳极流程中的走向分布	164
8.3 砷、锑、铅、铋等在粗铋合金阳极电解提铋并富集金银流程中的走向分布	165
8.4 高铋铅阳极泥主要组分在全流程中的走向分布	166
8.5 小结	168
参考文献	170

Zn、Sn、Ni、Cu、Co、Sb、As、Bi、Ca、Au、Ag 等,含量在 3%~5% 之间,呈机械性能,等等。此外,以上杂质的存在还会导致铅的韧性降低、硬度加大,很难在工业上得以应用。

在粗铅投入使用之前,需要采取一定的方法去除粗铅中对铅的使用性能不利的杂质元素,即粗铅精炼。粗铅精炼有火法精炼和电解精炼两种方法。其中,电解精炼最大的优势是可以将有害杂质集中于阳极泥泥中,有利于有价金属的综合回收且能够获得质量较好的精铅。

1.1.1 粗铅电解精炼原理

铅的电化当量比较大,标准电极电位又很低,给粗铅电解精炼制造了有利的条件。在粗铅电解精炼过程中,是利用主金属铅与杂质金属之间电极电位的差异来实现铅与其他杂质元素的分离。电解液通常由硫酸和硫酸铅的水溶液组成,含有杂质元素的粗铅渣作为阳极,纯铅片作为阴极,按照一定的槽间距将阳极、阴极合理地布置在电解槽中,然后直接地进行电解。在电解精炼前,粗铅通常要经过初步火法精炼以除去电解过程中无法除去或设计是整过没有害的杂质,同时调整粗铅中砷、锑含量,然后浸铸成粗铅阳极板,与纯铅的火法精炼比较,电解精炼具有流程简单、中间产物少、铅的产品质量和回收率都比较高等优势,获得的阳极产品中的铅含量可以达到 99.9% 以上。

采用电解法进行粗铅的精炼,电解槽外加直流电,电解体系中有直流电流通过,阳极和阴极表面就会发生一系列的电化学反应,粗铅电解精炼基本原理如图 3-1 所示。

当电解体系中有电流通过时,阳极区的粗铅发生氧化反应开始溶解,最终以铅离子的形式进入电解液中,如式(1.1)所示。



1 概 论

1.1 粗铅的电解精炼

粗铅的成分因其原料组成和熔炼条件的差异存在很大区别。通常情况下,粗铅中的铅含量约在 97%~98% 左右,如果以铅的二次资源为原料,粗铅中的铅含量会有所降低,约在 92%~95% 左右。粗铅中含有少量的杂质元素,包括 Fe、Zn、Sn、Ni、Cd、Co、Sb、As、Bi、Cu、Au、Ag 等,含量在 3%~5% 之间,虽然杂质含量不高,但却极大地影响铅的使用性能,如导电性、导热性、延展性及机械性能,等等。此外,以上杂质的存在还会导致铅的韧性降低、硬度加大,很难在工业上得以应用。

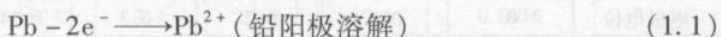
在粗铅投入使用之前,需要采取一定的方法脱除粗铅中对铅的使用性能不利的杂质元素,即粗铅精炼。粗铅精炼有火法精炼和电解精炼两种方法。其中,电解精炼最大的优势是可以将有价金属富集于铅阳极泥中,有利于有价金属的综合回收且能够获得质量较好的精铅^[1]。

1.1.1 粗铅电解精炼原理

铅的电化当量比较大,标准电极电位又较负,给粗铅电解精炼创造了有利的条件。在粗铅电解精炼过程中,是利用主金属铅与杂质金属之间电极电位的差异来实现铅与其他杂质元素的分离。电解液通常由硅氟酸和硅氟酸铅的水溶液组成,含有杂质元素的粗铅板作为阳极,纯铅片作为阴极,按照一定的槽间距将阴极、阳极合理地布置在电解槽中,通以直流电进行电解。在电解精炼前,粗铅通常要经过初步火法精炼以除去电解过程不能除去或对电解过程有害的杂质,同时调整粗铅中砷、锑含量,然后浇铸成粗铅阳极板。与粗铅的火法精炼比较,电解精炼具有流程简单、中间产物少、铅的产品质量和回收率都比较高等优势,获得的阴极产品中的铅含量可以达到 99.9% 以上。

采用电解法进行粗铅的精炼,当施加外电压时电解体系中有直流电流通过,阴极和阳极表面就会发生一系列的电化学反应,粗铅电解精炼基本原理如图 1.1 所示。

当电解体系中有电流通过时,阳极区的粗铅发生氧化反应开始溶解,铅最终以铅离子的形式进入电解液中,如式 (1.1) 所示。



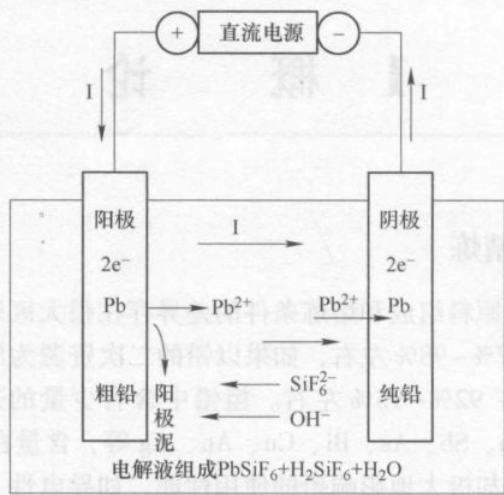
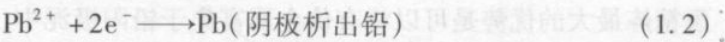


图 1.1 粗铅电解精炼基本原理示意图

溶解进入到电解液中的 Pb^{2+} 在电极电位的作用下开始向阴极区移动，并最终在阴极表面沉积析出，如式 (1.2) 所示。



当 SiF_6^{2-} 在电解液中电迁移到阳极表面时，与溶解的 Pb^{2+} 结合生成硅氟酸铅，这样 Pb^{2+} 就会不断地脱离阳极表面进入到电解液。由此可见，整个粗铅的电解精炼过程实质上包含了阳极反应与阴极反应，总反应如式 (1.3) 所示。



1.1.2 粗铅电解精炼过程中的杂质行为

粗铅中含有的杂质元素的存在形式较为复杂，除了以单质形式存在外，还能够以固溶体、氧化物、硫化物、金属间化合物等多种形式存在。在粗铅的电解精炼过程中，不同杂质元素的标准电极电位也是不同的，见表 1.1。

表 1.1 粗铅中杂质元素的标准电极电位表

元 素	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pd
阳离子	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pd^{2+}
电极电位	-0.7628	-0.409	-0.4026	-0.28	-0.23	-0.1364	-0.1263
元素	H	Sb	Bi	As	Cu	Ag	Au
阳离子	H^+	Sb^{2+}	Bi^{2+}	As^{2+}	Cu^{2+}	Ag^{2+}	Au^{2+}
电极电位	0	0.1	0.2	0.3	0.3402	0.7996	1.68

粗铅中的杂质元素按照电极电位的不同,主要分为三种类型^[2,3]:

(1) 电位比铅更负的金属,如锌、铁、镉、钴、镍等。这类金属在粗铅的火法精炼过程中大部分已除去,残余的部分在电解精炼过程中会以离子形式进入到电解液中,但难以在阴极析出,从而在电解液中不断积累。

(2) 电位比铅更正的金属,如铋、铊、砷、铜、银、金等。其中,铜、银、金、铋在粗铅电解精炼过程中很少溶解,大部分会存在于阳极泥中。砷、铋可能因电化学和化学的作用发生溶解,但因沉淀反应等作用使其最终进入阳极泥而不是被富集在电解液中。

(3) 电位与铅接近的金属,如锡等。这类金属在电解精炼过程中不仅可以阳极溶解进入电解液,还可以在阴极上析出影响阴极铅的品质。因此,在粗铅的火法精炼过程中,应该严格控制该类杂质金属的含量。

1.2 铅阳极泥概述

随着有色金属富矿资源的日益枯竭,高效清洁回收冶金二次资源中的多组元有价物质意义重大。铅阳极泥是粗铅电解精炼过程中产生的一种副产物,产量约占粗铅量的1.20%~1.80%。粗铅精炼有火法精炼和电解精炼两种,在世界范围内火法精炼生产能力约占总精炼能力的80%,电解精炼约占20%。根据国际铅锌研究小组(ILZSG)统计,2017年全世界铅产量1145.1万吨,其中粗铅电解精炼产出的铅阳极泥量约为2.75万~4.12万吨,综合回收其中的多组元有价物质,是实现该类物料回收利用的有效途径之一。

根据粗铅生产原料来源的不同,铅阳极泥中的元素种类及含量也有所不同,通常含有金、银、硒、碲、铅、铜、砷、铋、铊、锡等多种元素^[4-6],为复杂的多组元物料。铅阳极泥的成分和产率主要取决于阳极板成分、铸造条件及电解工艺条件,国内外部分冶炼企业产出的铅阳极泥成分及含量见表1.2,主要物相组成见表1.3。

表 1.2 国内外部分冶炼企业产出的铅阳极泥成分及含量

工 厂	铅阳极泥中的化学成分及含量/%						
	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Au	Ag
厂 A	4~6	10~14	5~7	18~25	30~35	0.03~0.05	8~11
厂 B	2~8	10~25	2~8	30~40	0.1~0.3	0.08~0.15	10~16
厂 C	0.4~5	15~28	4~7	24~46	17~29	0.003~0.015	3.6~6.3
厂 D	6~8	11~18	1~10	24~35	4~10	0.007~0.02	3.5~8.0
厂 E (日)	4~6	4~10	10~20	25~35	0.2~0.4	0.2~0.4	0.1~0.15
厂 F (日)	10.05	8.28	43.26	0.021	12.82	0.021	12.82
厂 G (加)	1.8	19.7	2.1	28.2	10.6	0.0016	11.5

表 1.3 铅阳极泥中主要元素的物相组成

元素名称	元素符号	常见物相组成
铅	Pb	Pb、PbO、PbFCl
铜	Cu	Cu、Cu _{0.95} As ₄
砷	As	As、As ₂ O ₃ 、Cu _{0.5} As ₄
锑	Sb	Sb、Ag ₃ Sb、Ag _y Sb _{2-x} (O·OH·H ₂ O) ₆₋₇ , x=0.5, y=1~2
铋	Bi	Bi、Bi ₂ O ₃ 、PbBiO ₄
锡	Sn	Sn、SnO ₂
铝	Al	Al ₂ O ₃ 、Al ₂ Si ₂ O ₃ (OH) ₄
银	Ag	Ag、Ag ₃ Sb、AgCl、ε-Ag-Sb
金	Au	Au、Au ₂ Te

铅阳极泥的稳定性相对较差，自然条件下极易被氧化，氧化过程中伴有热量的放出，放出的热量有时可使物料温度上升至 70℃ 以上^[7]。铅阳极泥的含水量通常在 35% ~ 40% 之间，随着水分的不断挥发，铅阳极泥会逐渐发生结块现象。铅阳极泥在未被氧化之前的颜色为深黑色，被氧化后则略显灰色。

按照锑、铋、砷、铅含量的高低，铅阳极泥可分为高锑型铅阳极泥、高铋型铅阳极泥、高铅型铅阳极泥及高砷型铅阳极泥^[8]。其中，高锑型铅阳极泥中的锑含量波动范围较大，通常在 10% ~ 60% 之间；例如，湖南省某锑业公司产出的高锑型铅阳极泥中的锑含量达 67.29%，高铋型铅阳极泥中的铋含量有时会高达 40% 以上，如云南某铜业集团的铅电解车间产出的铅阳极泥中铋含量达到了 45% 以上，是回收铋的重要二次资源，四川某冶炼企业产出的铅阳极泥中的铅含量高达 39.45%，是一种典型的高铅型铅阳极泥，具有较高的铅、银回收价值。一般情况下，高砷型铅阳极泥又可以分为低金高砷型、低金低砷型和高金高砷型三种类型。其中，低金高砷型铅阳极泥通常产自单一的硫化铅矿，我国株洲冶炼厂产出的铅阳极泥即为低金高砷型，砷含量高，处理困难；低金低砷型铅阳极泥产量较小，通常产自铅锌混合硫化矿，广东韶关冶炼厂产出的铅阳极泥属于该类型；高金高砷型铅阳极泥大多产自铅锌混合矿。例如，我国济源冶炼厂产出的铅阳极泥属于该类型，具有较高的贵金属回收价值。

铅阳极泥是综合回收金、银及其他有价金属的重要原料。据统计，我国约有 70% 的银从铅阳极泥中提取^[9,10]。近年来，针对不同类型的铅阳极泥，国内外冶金工作者开发了多种处理工艺，以最大限度地提取铅阳极泥中的贵金属，同时兼顾其他有价金属的综合回收^[11,12]。

铅阳极泥主要分为火法处理工艺、湿法处理工艺及两者联合处理工艺三大类，也有真空冶金处理技术及阳极泥直接制备纯物质等新方法的少量报道。

1.3 铅阳极泥火法处理工艺进展

铅阳极泥火法处理的典型传统流程是阳极泥经过还原熔炼获得贵铅，贵铅经过氧化精炼得到富含贵金属的熔体，熔体熔铸成金银合金板后电解提取金银，原则流程如图 1.2 所示。

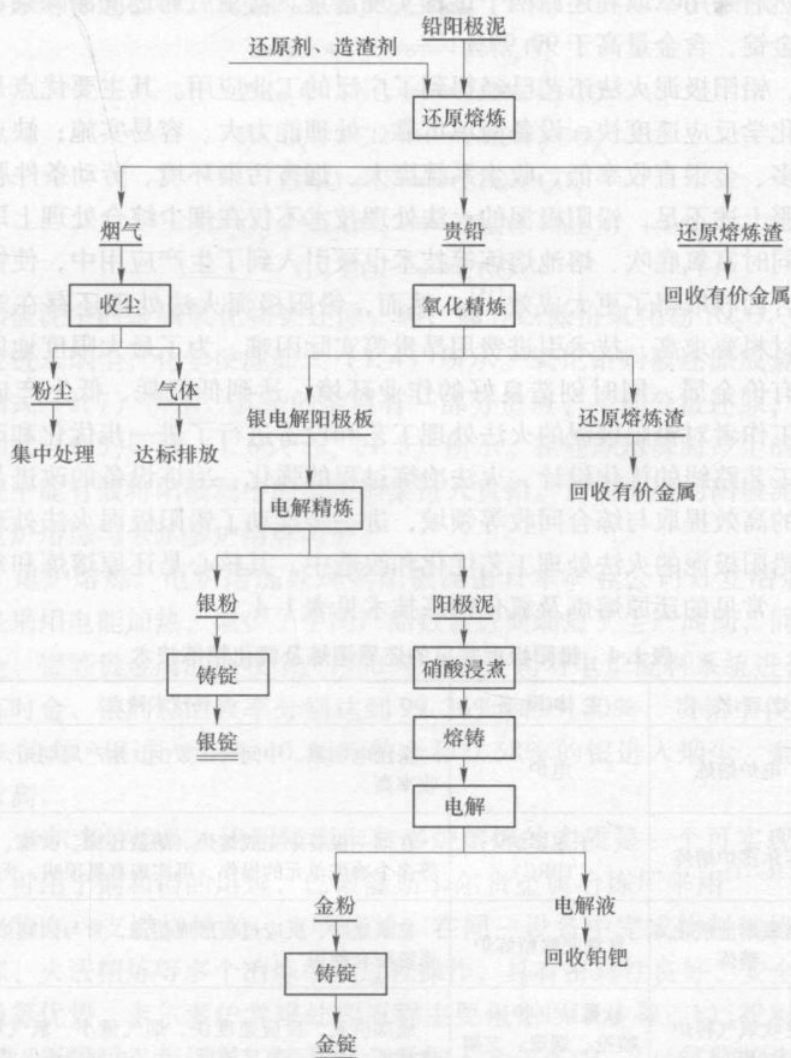


图 1.2 铅阳极泥火法处理工艺的原则流程

火法处理流程因原料成分的不同略有差异，工艺的主要流程为“还原熔炼—氧化精炼—电解分离提取贵金属”。阳极泥配入纯碱、萤石、焦炭等辅料，在弱还原性气氛下进行还原熔炼富集金银，得到金银品位为 20% ~ 30% 的贵铅。贵铅

中的铋、锑、砷等杂质元素在氧化精炼过程中除去，碲从氧化渣中进一步回收。贵铅经过氧化精炼后通过熔铸得到满足电解要求的金银阳极板。金银阳极板电解精炼产出高纯银，同时获得含金量较高的阳极泥。为去除电解银表面的杂质，通常需经洗涤、烘干、铸锭等工序，获得品位 99.99% 以上的金属银。电解提银后的阳极泥再采用硝酸浸煮、氯化分金等方式提取金，金与氯离子形成的配合物进入溶液，然后采用萃取和还原两个过程实现富集。富集后通过洗涤除杂、烘干铸锭后产出金锭，含金量高于 99.99%^[13]。

目前，铅阳极泥火法工艺已经得到了广泛的工业应用。其主要优点是原料适应性强、化学反应速度快、设备简单可靠、处理能力强、容易实施；缺点是流程长、工序多、金银直收率低、收尘系统庞大、烟害污染环境、劳动条件恶劣^[14]。

为克服上述不足，铅阳极泥的火法处理技术不仅在烟尘综合处理上取得了较大突破，同时富氧底吹、熔池熔炼等技术也被引入到了生产应用中，使铅阳极泥的火法综合回收取得了更大成效^[15]。然而，铅阳极泥火法处理还存在对冶炼设备和耐火材料要求高，技术引进费用昂贵等实际困难。为了最大限度地回收铅阳极泥中的有价金属，同时创造良好的作业环境，达到低能耗、低生产成本的目的，冶金工作者对铅阳极泥的火法处理工艺和设备进行了进一步优化和改造，主要集中在工艺路线的优化设计、火法冶炼过程的强化、冶炼设备的改进与研发以及贵金属的高效提取与综合回收等领域，进一步推动了铅阳极泥火法处理技术的发展。在铅阳极泥的火法处理工艺优化和改造中，其核心是还原熔炼和氧化精炼两个工段。常见的还原熔炼及氧化精炼技术见表 1.4。

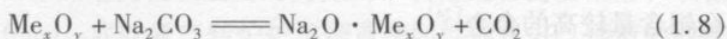
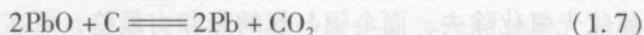
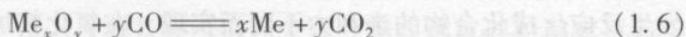
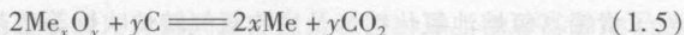
表 1.4 铅阳极泥常见的还原熔炼及氧化精炼技术

工 段	处 理 技 术	主 体 设 备	主要技术特点
还原熔炼	电炉熔炼	电炉	采用电加热，中间产品数少，生产周期短，贵金属回收率高
	卡尔多炉熔炼	卡尔多炉 (TBRC)	在同一设备中完成熔炼、熔渣还原、吹炼、火法精炼等多个冶炼单元的操作，可实现富氧顶吹，无烟气外溢
氧化精炼	富氧熔池氧化精炼	富氧底吹精炼炉	富氧底吹，反应过程形成熔池，常与回转炉焙烧熔炼系统配套使用
	底吹氧气转炉技术 (BBOC 法)	吹炼炉 (炉体、喷枪、烟罩、支架和倾动装置等)	底部供氧，反应速度快、烟气量小、氧气利用率高、能耗低，产品可直接铸板，无须中间包或保温炉
还原熔炼—氧化精炼	三段法	吹炼炉	在传统还原熔炼和氧化精炼工序之间增设了一个吹炼炉，用于低品位贵铅的初步精炼，工艺为：还原熔炼—初步精炼—深度精炼
	电热连续熔炼技术	电炉	采用电热，“投料-熔炼-放渣”工序连续生产，贵铅用熔池氧化精炼

1.3.1 铅阳极泥还原熔炼工艺

铅阳极泥还原熔炼阶段的主要产品是贵铅，熔融状态的铅是金银等贵金属的良好捕集剂，能将阳极泥中的大部分贵金属溶解。因此，在铅阳极泥中配入适当的还原剂，能将铅氧化物还原成熔融状态的铅，以利于贵金属的回收。

在还原熔炼过程中，发生的主要反应如式(1.4)~式(1.9)所示^[16]：



铅阳极泥中的金属氧化物被还原，砷、锑等以低价氧化物 As_2O_3 、 Sb_2O_3 的形式挥发进入烟尘，化学反应如式(1.4)所示。氧化铅则被还原成金属铅，化学反应如式(1.7)所示，其余的金属有一部分造渣、一部分被还原，发生的化学反应如式(1.5)、式(1.6)、式(1.8)所示。在还原熔炼时产生的铅在炉中沉降过程中能有效将阳极泥中的金银捕集进入贵铅。目前常用的阳极泥还原熔炼方法有电炉熔炼与卡尔多炉熔炼两种。

(1) 电炉熔炼。电炉熔炼处理铅阳极泥由日本矿业公司日立冶炼厂提出，其特点是采用电能加热，减少了中间产品数量进而缩短了生产周期，同时还有效提高了金、银等贵金属的回收率。1968年，该公司对电炉配料系统进行了改造，电炉熔炼时金、银的总回收率分别达到99.36%和99.30%，贵铅中仅有0.64%和1.36%的金、银进入炉渣，0.08%的金和0.58%的银进入烟尘，金、银的回收率非常高。

(2) 卡尔多炉熔炼。铅阳极泥卡尔多炉熔炼的实质是一个可实现富氧顶吹的转炉，可用于铜和铅的熔炼，已被隆斯卡尔贵金属冶炼厂采用^[17-21]。卡尔多炉炉内安装有一支燃烧枪和一支吹炼枪，在同一设备中完成物料熔炼、熔渣还原、吹炼、火法精炼等多个冶炼单元过程操作，具有密封性良好、安全可靠、无烟气外溢等优势。卡尔多炉常规处理流程主要包括以下步骤：1) 投料。将阳极泥预处理、干燥后，与返料、熔剂混合后加入卡尔多炉。2) 贫化放渣。采用碎焦还原脱银，使渣中的银含量降至0.3%以下，将炉渣放入渣包澄清分离，使含银物料沉积于渣包底部，渣包底部的含银物料经过破碎后产出含银颗粒返回卡尔多炉做进一步处理。3) 吹炼和精炼。采用富氧空气喷吹粗金属氧化除去铜、铅、硒等杂质；在吹炼过程中铜铅进入炉渣，硒则挥发进入烟尘^[22]。在工业实践方面，我国安徽铜陵有色稀贵金属冶炼厂引进了瑞典 Outotec 公司研制的卡尔多炉