全湿法处理回收银锌渣中有价金属

龚竹青[1] ,李景升[1] ,郑雅杰[1] ,杨兴文[2]

(1 .中南大学 冶金科学与工程学院,湖南 长沙,410083;
2 .江西铜业公司,江西 贵溪,335424)

摘要:对采用 $NaClO_3$- NaCl- HCl 体系浸出 Bi 等贱金属,全湿法处理银锌渣回收有价金属的工艺进行了研究 .研究结果表明:当浸出温度为 70~ 80 ℃,液固比为 8~ 10, $NaClO_3$ 质量为 10~ 15 g, NaCl 质量为 60 g,浓盐酸体积为 80 ~ 120 mL,浸出时间为 4~ 5 h 时,Bi 浸出率可达 99%;浸 Bi 液用废铁皮置换可得 Bi 含量达 86%的粗海绵铋,将浸铋液水解可得纯度为 99%的氯氧铋;浸 Bi 后,余渣中银含量达到 70%,金含量达到 1%,金和银高度富集于浸出渣中 .

关键词:金; 银; 铋; 浸出; 回收; 富集
中图分类号:TF111 .31　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1005- 9792(2003)05- 0506- 04

银锌渣是火法精炼铋时用锌作捕收剂,捕收 Ag,Cu,Au,Pb 等杂质而形成的浮渣,其中主要成份是 Bi,另外还含有一些 Ag,Cu,Zn,Pb 及少量 Au 等有色金属和贵金属,具有很高的综合利用价值 .作者针对某冶炼厂的银锌渣进行了回收铋和金银等的研究 .银锌渣的处理有火法、火法- 湿法及全湿法处理 3 种方式 .火法处理是将银锌渣先熔析脱铋,熔析渣再返回到银转炉配料或送到鼓风炉[1,2] .其缺点是操作复杂,难控制,金属回收率低,环境污染严重 .火法- 湿法联合处理是将银锌渣经熔析分离出部分铋,然后再氧化浸出进一步分离铋,贵金属富集于渣中进一步提取[2];或者将银锌渣先经氯酸盐氧化浸出分离出铋等贱金属,浸出渣还原熔炼再提取贵金属 .全湿法一般是先氧化浸出分离铋和其他贱金属,金和银富集于渣中,再通过湿法处理[3,4] .全湿法工艺流程和设备比较简单,回收率也较高,既可制取金属产品,也可制取各种化工产品[5-7] .

1　银锌渣的组成及全湿法处理工艺流程

银锌渣的主要元素含量如表 1 所示 .

表 1　银锌渣的主要成分　　*w*/%

Bi	Zn	Ag	Au	Cu	Pb	Sb
70 .00 ~ 76 .00	4 .00 ~ 6 .80	6 .00 ~ 10 .00	0 .04 ~ 0 .11	3 .74	2 .07	0 .42

银锌渣中 Bi,Ag 和 Au 3 种元素的物相组成如表 2 所示 .

表 2　银锌渣中 Bi,Ag 和 Au 的物相组成　*w*/%

	游离态	Bi_2O_3	Bi_2S_3	Ag_2S	AgCl
Bi	47 .50	22 .87	0 .01		
Ag	10 .49			0 .13	0 .09
Au	0 .0823				
	包裹银	包裹金	其他	总含量	
Bi			0	70 .38	
Ag	0 .01		0 .2	10 .74	
Au		0 .0029	0	0 .0852	

从表 1 和表 2 可以看出,银锌渣中 Bi, Ag 和 Au 含量较高,它们主要以金属元素形式存在 .

根据原料的特点,选择全湿法处理工艺,工艺流程如图 1 所示 .

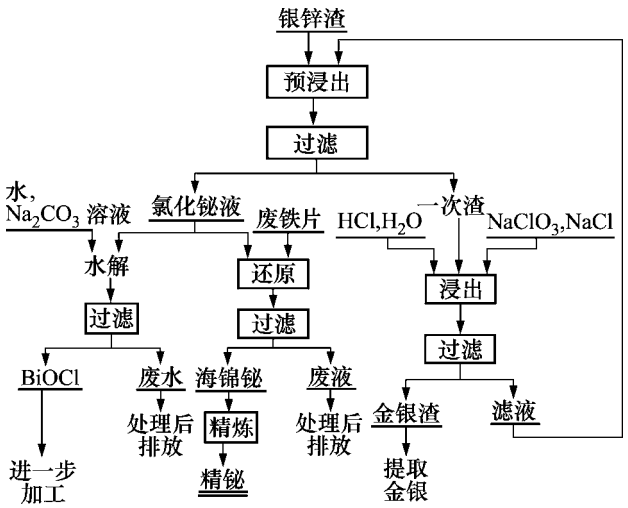


图 1　湿法处理银锌渣工艺流程图

收稿日期:2003 - 03 - 11

作者简介:龚竹青(1941 -),男,湖南汉寿人,中南大学教授,博士生导师,从事电化学、资源综合利用的研究 .

2　实验结果及讨论

银锌渣中 Bi,Zn,Cu 和 Pb 基本上是以金属元素形式存在,因此,必须对其采用氧化酸浸取 .常用的氧化剂有 $FeCl_3$,$NaClO_3$,HNO_3 等[2,8-10] . HNO_3 作氧化剂时,操作环境恶劣并严重污染空气;$FeCl_3$ 作氧化剂时,溶液中会有大量铁离子,不利于铋化工产品的净化 .因此,采用 $NaClO_3$ 作氧化剂,其反应式如下:

$$2Bi + ClO_3^- + (2n-1)Cl^- + 6H^+ = 2BiCl_n^{(n-3)-} + 3H_2O,\ n=1\sim 6;$$

$$3Cu + ClO_3^- + (3n-1)Cl^- + 6H^+ = 3CuCl_n^{(n-2)-} + 3H_2O,\ n=1\sim 4;$$

$$Zn + 2H^+ + nCl^- = ZnCl_n^{(n-2)-} + H_2,\ n=1\sim 4;$$

$$Pb + 2H^+ + nCl^- = PbCl_n^{(n-2)-} + H_2,\ n=2\sim 4.$$

金和银部分氧化,其反应式如下:

$$2Au + ClO_3^- + 6H^+ + 7Cl^- = 2AuCl_4^- + 3H_2O,$$

$$6Ag + ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ = 6AgCl\downarrow + 3H_2O,$$

$$AgCl + Cl^- = AgCl_2^-.$$

2 .1　$NaClO_3$ 浸 Bi 工艺条件

分别考察 $NaClO_3$,HCl 和 NaCl 的质量、温度、浸出时间及液固比对 Bi 浸出率的影响 .在浸出实验中若无特殊说明,都是在液固比 10∶1 的条件下进行,浸出液的体积都为 1 L .

2 .1 .1　$NaClO_3$ 质量对 Bi 浸出率的影响

将 100 g 银锌渣加入三颈瓶中,在反应温度为 80 ℃,浸出时间为 5 h,盐酸体积为 120 mL 的条件下,$NaClO_3$ 的质量对 Bi 浸出率的影响如图 2 所示 .

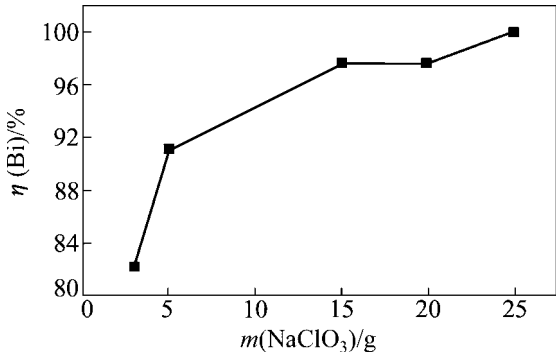


图 2　$NaClO_3$ 质量 $m(NaClO_3)$ 对铋浸出率 η(Bi) 的影响

从图 2 可以看出,随着 $NaClO_3$ 质量的增大,Bi 浸出率上升 .当 $NaClO_3$ 质量达 15 g 时,Bi 浸出率已上升到 98%,此时,铜、锌、铅等贱金属也应溶解完全 .$NaClO_3$ 质量过大,将使金和银大量浸出,不利于金银的富集 .

2 .1 .2　浸出时间对 Bi 浸出率的影响

当 $NaClO_3$ 质量为 25 g,其他条件不变时,浸出时间对 Bi 浸出率的影响如图 3 所示 .

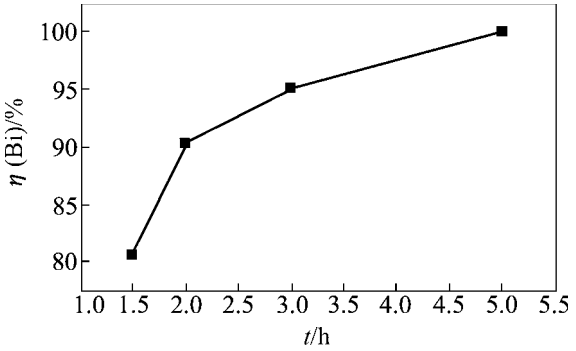


图 3　浸出时间 t 对铋浸出率 η(Bi) 的影响

由图 3 可以看出,随着浸出时间的延长,Bi 的浸出率上升,浸出时间达到 5 h 时 Bi 已完全浸出 .

2 .1 .3　浸出温度对 Bi 浸出率的影响

当 $NaClO_3$ 质量为 25 g,其他条件不变时,反应温度对 Bi 浸出率的影响如图 4 所示 .

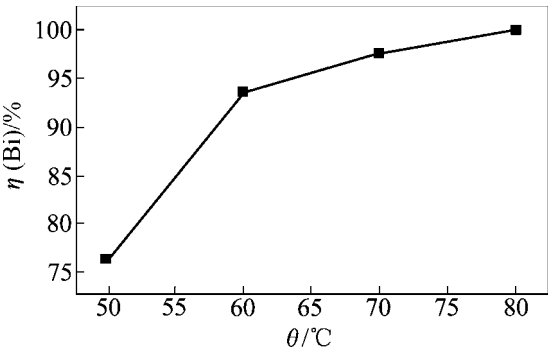


图 4　浸出温度 θ 对铋浸出率 η(Bi) 的影响

由图 4 可见,随着浸出温度升高,Bi 浸出率上升,浸出温度达 80 ℃时 Bi 完全浸出 .

2 .1 .4　HCl 体积对 Bi 浸出率的影响

HCl 的加入可防止金属离子水解,增加 Cl^- 浓度,也有利于 Bi 浸出 .但盐酸的浓度太高,会使反应环境恶劣,$NaClO_3$ 分解加快,原料消耗增加 .盐酸体积对 Bi 浸出率的影响如图 5 所示 .可见,浓盐酸的体积以 80~ 120 mL 为宜 .

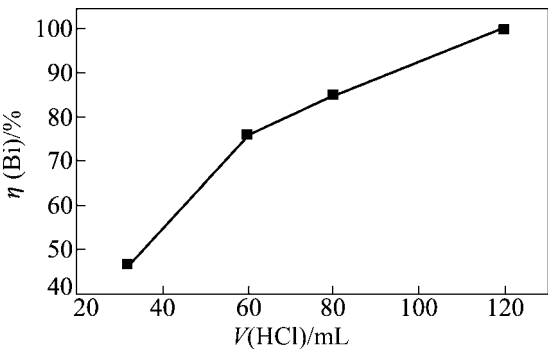


图 5　盐酸体积 $V(HCl)$ 对铋浸出率 η(Bi) 的影响

2.1.5 NaCl 质量对 Bi 浸出率的影响

NaCl 的加入会使溶液中 Cl^- 浓度增高,有利于 Bi 等有色金属溶解后形成配离子,从而有利于浸出反应的进行.$NaClO_3$ 质量为 10 g,其他条件同上,NaCl 质量对 Bi 浸出率的影响如图 6 所示.由图 6 可知,Bi 的浸出率随 NaCl 质量的增加而增加.增加 NaCl的质量可以适当减小 $NaClO_3$ 的质量,但 NaCl 质量过高会促进金和银溶解.

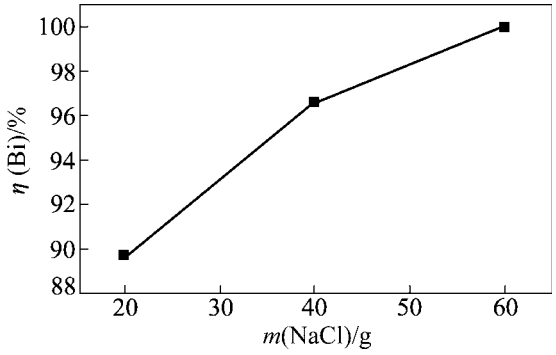


图 6 NaCl 质量 m(NaCl)对铋浸出率 η(Bi)的影响

2.1.6 液固比对 Bi 浸出率的影响

在 $NaClO_3$ 质量为 15 g、盐酸体积为 120 mL、NaCl 质量为 60 g、温度为 60 ℃、浸出时间为 4 h 的条件下,液固比对 Bi 浸出率的影响如图 7 所示.由图 7 可知,适宜的液固比为 8~ 10.

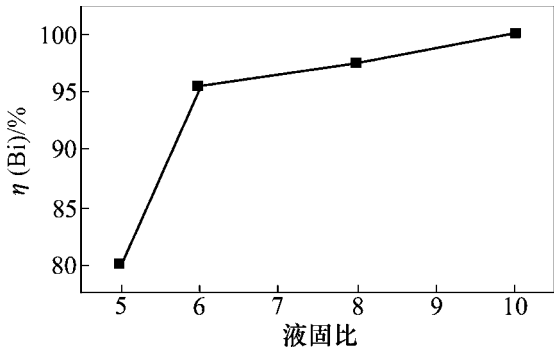


图 7 液固比对铋浸出率的影响

根据以上条件试验可得出浸出 Bi 的最佳条件:液固比为 8~ 10,$NaClO_3$ 质量为 10~ 15 g, NaCl 质量为 60 g, 盐酸体积为 80~ 100 mL,浸出温度为 70~ 80 ℃,浸出时间为 4~ 5 h,在此条件下 Bi 等贱金属基本上全部浸出.

2.2 金和银的富集

使用 $NaClO_3$ 作氧化剂,浸出 Bi 的同时,约有 10%~ 20%的金被浸出,Ag 被氧化后与 Cl^- 结合生成 AgCl 沉淀.由于溶液中 Cl^- 浓度较大,也会有少量 AgCl 再与 Cl^- 结合形成配合物而溶解.为了减少金和银的损失,可将浸出 Bi 后的溶液再与银锌渣反应,溶液中的贵金属离子被银锌渣中的 Bi 等贱金属还原成金属进入渣中.因此,在流程中采用预浸出,实验结果如表 3 所示.

表 3 银锌渣浸出液和还原后液 Au 和 Ag 的质量浓度

	$\rho_{浸出液}$/(mg·L^{-1})	$\rho_{还原后液}$/(mg·L^{-1})	
		80 ℃	室温
Au	13.16	<0.01	<0.01
Ag	45.0	28.0	28.0

注:实验条件为 Bi 浸出液 500 mL,加银锌渣 10 g,还原 4 h.

从表 3 可知,置换反应可在室温下进行.将浸 Bi 溶液返回浸出新的银锌渣,一方面可还原浸出的金银,减少金银的损失;另一方面可充分利用氧化剂 $NaClO_3$,降低原材料消耗.在最佳工艺条件下,渣率为 12%~ 16%,渣中银含量可达 70%左右,金含量为 1%.该渣是提取金和银的优良原料,用氨浸银和 $NaClO_3$ 浸金可以回收金、银[3].

2.3 浸 Bi 液中 Bi 的提取与利用

将浸铋液中的 Bi^{3+} 还原得到海绵铋,进一步精炼可得到精铋.若回收银锌渣中的锌,则可采用锌粉或锌片还原,还原液经浓缩可得副产物 $ZnCl_2$.因为废铁皮价格便宜,故一般采用铁皮作还原剂,在室温和机械搅拌条件下,使用铁皮还原浸铋液可得 Bi 含量为 86%以上的海绵铋.

氯化铋溶液也可经水解沉淀得到氯氧铋.由于 BiOCl 的溶度积很小,K_{SP} = 1.8× 10^{-31},$BiCl_3$ 水解的 pH 值远低于其他金属离子水解的 pH 值[10],因此,控制适当的水解条件可得到很纯的氯氧铋,由氯氧铋可制取各种高质量的化工产品.水解试验在室温下进行,先将氯化铋溶液稀释 8~ 10 倍,然后用 Na_2CO_3 溶液将 pH 值调到1.5~ 2.5,再过滤和适当洗涤,可得到纯度高于 99%的 BiOCl.

3 结 论

a.采用全湿法流程处理银锌渣,工艺简单,操作容易,不仅有效地回收了贵金属金和银,而且铋也得到合理利用.

b.当浸出温度为 70~ 80 ℃,液固比为 8~ 10,$NaClO_3$ 质量为 10~ 15 g,NaCl 质量为 60 g,盐酸体积为 80~ 120 mL,浸出时间为 4~ 5 h 时,Bi 浸出率可达 99%;浸 Bi 液用废铁皮置换可得 Bi 含量达

86%的粗海绵铋,将浸铋液水解可得纯度达 99%的氯氧铋;浸 Bi 后,余渣中银含量达到 70%,金含量达到 1%,金和银得到高度富集 .

参考文献:

[1] 李春旺,王宝安 . 高银粗铋处理工艺的改进[J] . 有色冶炼,1995,(1):20-23 .

[2] 夏兆泉,章　广 . 湿法-火法联合工艺回收银锌渣中有价金属[J] . 矿产保护与利用,2000,(5):43-46 .

[3] 杨新生 . 盐酸浸出法处理高铋银锌渣[J] . 江西冶金,1994,14(4):32-33 .

[4] 赵源泽,朱建春 . 制取铋盐新工艺的研究[J] . 广东有色金属学报,1995,5(2):126-132 .

[5] 唐冠中,杨新生,许秀莲 . 从氯氧铋制取高纯度铋化工产品的研究[J] . 有色金属(冶炼部分),1995,(2):9-11 .

[6] 李学军 . 氯氧铋湿法直接提取铋盐新工艺研究[J] . 湖南有色金属,2000,16(2):18-20 .

[7] 唐谟堂,鲁君乐 . 由柿竹园高硅含氟铋精矿直接制取铋品[J] . 中南工业大学学报(自然科学版),1995,26(2):186-191 .

[8] 段学臣,涂石桥 . 超细氧化铋的制备与结构特性[J] . 中南工业大学学报(自然科学版),1997,28(2):164-66 .

[9] 王延岑 . 银锌渣提银工艺研究[J] . 有色冶炼,1991,(6):27 .

[10] 许秀莲,徐志峰 . 从锡电解阳极泥中综合回收 Pb、Bi 的研究[J] . 有色冶炼,2001,(6):15-17 .

Study on recovering valuable metal from silver-zinc slag by wet method

GONG Zhu-qing[1], LI Jing-sheng[1], ZHENG Ya-jie[1], YANG Xing-wen[2]

(1. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Jiangxi Copper Company, Guixi 335424, China)

Abstract: Feasible technology of recovering noble metal by wet method was studied from silver-zinc slag. The low-priced metal such as Bi was leached by $NaClO_3$-NaCl-HCl system. The leaching ratio of Bi is up to 99% when reaction temperature is 70~80℃, the ratio of liquid to solid is 8-10, $NaClO_3$, NaCl and hydrochloric acid are 10-15 g, 60 g, 80-120 mL respectively, leaching time is 4-5 h. The coarse sponge bismuth, which contains above 86% Bi, is got after the leaching liquid is displased by sbeet iron. BiOCl, whose content is up to 99%, is gained when the leaching liquid is hydrolyzed. The residues containes 70% Ag and 1% Au after leaching Bi. Gold and silver are concentrated highly in leaching slag.

Key words: gold; silver; Bi; leaching; recovery; concentration