

文章编号: 1003-7837(2002)02-0085-05

# 从罗定铅阳极泥中回收银

关 通

(广州有色金属研究院选矿研究所, 广东 广州 510651)

**摘 要:** 用氯化法处理罗定铅阳极泥, 先经酸浸选择性地浸出贱金属, 银留在浸渣中, 将浸渣通氨, 银以  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  转入溶液, 然后用水合肼还原, 获得 99.8% 银粉, 银的直收率 97%。

**关键词:** 阳极泥; 湿法冶金; 回收; 铅; 银

**中图分类号:** TF803.2, TF832      **文献标识码:** A

铅阳极泥是铅电解精炼过程中产生的一种副产品, 含有贵金属金、银及贱金属铜、铅、铋、铊等。在铅阳极泥中贵金属含量较高, 是生产银的主要原料。常规处理铅阳极泥的方法是火法, 即将铅阳极泥与助熔剂一起加入转炉中还原熔炼, 使砷、铋烟化, 用灰袋收尘, 同时产出以铅、铋、金、银为主的贵金属合金。但火法所产生的烟气中含有有毒的砷氧化物, 污染环境; 铜、铋、铅在火法熔炼渣时, 夹带金、银, 导致金、银的损失, 且返渣多, 金、银直收率低, 生产周期长。而湿法处理铅阳极泥具有金、银直收率高, 生产周期短等优点。因此, 对含金、银较低的铅阳极泥, 湿法工艺较火法工艺具有明显优势。对于罗定铅阳极泥, 采用氯化法处理。

## 1 试料性质

罗定某厂铅阳极泥中主要元素的分析结果见表 1。由表 1 可知, 银的质量分数为 25.6%, 贱金属以 Sb, Bi, Pb 为主, 其次为 Cu, As, Te。

表 1 铅阳极泥主要元素的分析结果

Table 1 Analysis results of main elements in lead anode mud

元素	Ag	Bi	Sb	Pb	Cu	Te	As
w%	25.6	18.1	20.3	12	2.6	0.3	0.48

收稿日期: 2001-08-08

作者简介: 关通 (1968-), 男, 广东德庆人, 工程师, 学士。

## 2 原理及工艺流程

铅阳极泥中的贱金属易氧化,通过氧化剂氧化浸出,可使银以  $\text{AgCl}$  形式沉淀在浸渣中,贱金属则进入浸出液.浸渣通氨,可将银络合成  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  而转入溶液,再用水合肼将其还原成海绵银粉.对浸出液中的贱金属可综合回收.该工艺的主要反应<sup>[1]</sup>如(1)~(8)式,回收银的工艺流程见图 1.

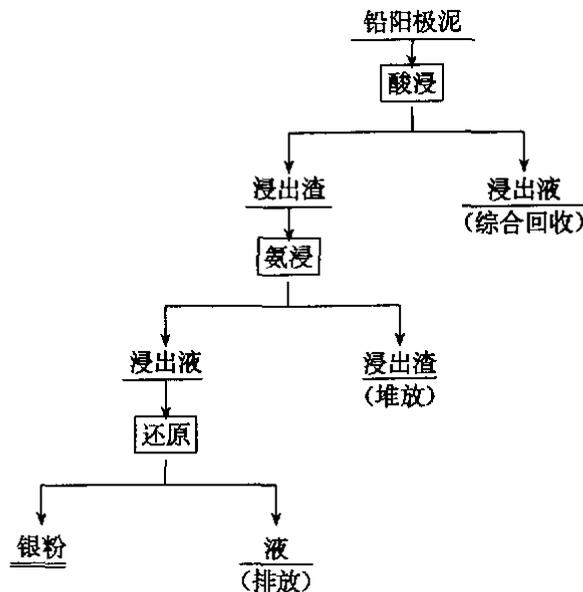
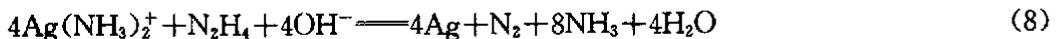
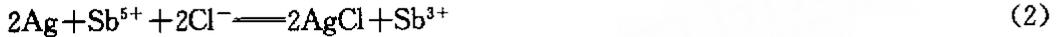
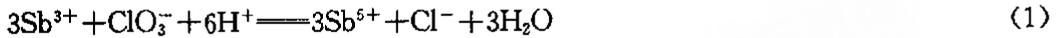


图 1 回收银的工艺流程

Fig. 1 Technological flowsheet for recovering Ag

## 3 结果与讨论

### 3.1 酸 浸

酸浸的目的是脱除贱金属,以利于下一步氨浸收银.试验证明,氯化效果不好,脱除贱金属不彻底,银的回收率极低.

#### 3.1.1 盐 酸

盐酸除与贱金属反应外,还可使溶液有一定的酸度,防止反应生成的金属氯化物水解并形

万方数据

成沉淀. 试验结果见表 2. 由表 2 可知, 当盐酸浓度低时, 贱金属浸出率低; 当盐酸浓度高时, 银的浸出率增加, 造成 Ag 的损失. 当盐酸浓度为 3.5 mol/L 时, 氯化效果较好.

表 2 盐酸浓度对金属浸出率的影响

Table 2 Effect of HCl concentration on leaching rate of metal

盐酸浓度 (mol · L <sup>-1</sup> )	浸出率/%			
	Ag	Bi	Sb	Cu
2.5	0.05	82.7	81.9	80.6
3.5	0.09	99.5	99.3	99.16
4.5	1.5	99.8	99.8	99.7

### 3.1.2 氯酸钠和食盐

氯酸钠用量的试验结果见表 3. 由表 3 可知, 在氯化过程中, 随着氯酸钠用量的增大, 贱金属的浸出率增加, 当用量达到物料 14.5% 时, 贱金属的浸出率达 99% 以上, 贱金属的脱除较彻底, 氯化效果较佳.

表 3 氯酸钠用量对金属浸出率的影响

Table 3 Effect of NaClO<sub>3</sub> consumption on leaching rate of metal

氯酸钠质量分数 w/%	浸出率/%		
	Bi	Sb	Cu
8	85.1	84.8	84.5
12	92.2	91.5	91.3
14.5	99.5	99.3	99.16

添加食盐的作用是提供 Cl<sup>-</sup>, 使反应物形成稳定的络合阴离子, 从而提高难溶金属氯化物的溶解度, 消除钝化, 加速溶解反应. 但另一方面, 银以 AgCl 形式沉淀在渣中, 当 Cl<sup>-</sup> 浓度过高时, 会产生如下络合反应:  $AgCl + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$ , Ag 以  $AgCl_3^{2-}$  进入溶液, 造成 Ag 的损失. 经试验, 食盐用量为物料的 27.3% 较合适.

### 3.1.3 温 度

浸出温度升高, 化学反应速度加快; 但温度过高, 会使氯气在水溶液中的溶解度降低, 而减慢氯化速度. 温度保持在 70℃ 较合适, 试验结果见表 4.

表 4 温度对金属浸出率的影响

Table 4 Effect of temperature on leaching rate of metal

浸出温度 t /℃	浸出率/%		
	Bi	Sb	Cu
50	88.4	87.9	87.5
70	99.5	99.3	99.16
90	96.2	95.8	95.3

温度对 AgCl 在氯盐水溶液中的溶解度影响很大. 根据 O · 代纳多的计算公式<sup>[2]</sup>  $S = a + bt + ct^2$  (其中 S 为溶解度(饱和浓度), mg/L; t 为温度, °C), 如果控制合适的温度, 可大大降低 AgCl 在氯盐水溶液中的溶解度. 因而在氯化结束后, 最好将浸出渣液冷却到室温, 再过滤, 以减少银的损失.

### 3.1.4 液固比

在酸浸过程中,液固比过小,难以澄清,液固分离非常困难;当液固质量比为4:1时,效果较好,过滤速度较快。

综合以上试验结果,酸浸较合适的条件为:HCl浓度3.5 mol/L,  $m(\text{液}):m(\text{固})=4:1$ ,  $m(\text{物料}):m(\text{氯酸钠}):m(\text{食盐})=10:1.45:2.73$ ,浸出温度70℃,机械搅拌4 h。浸出结果见表5。由表5可知,Bi,Sb,Cu基本被浸出,浸出率高于99%;仅少量Pb被浸出,而Ag被浸出极少量,约99.9% Ag留在浸渣中。

表5 酸浸结果

Table 5 Test results of acid leaching

	Ag	Pb	Bi	Sb	Cu
浸出渣中含量 $w/\%$	59.2	25.2	0.21	0.33	0.05
浸出率/ $\%$	0.09	9.28	99.5	99.3	99.16

### 3.2 氨浸

经试验,氨浸的合适条件为:氨水浓度5%,液固质量比18.5:1,常温下机械搅拌2.5 h。在此条件下氨浸,银的浸出率为97.5%;氨浸渣含银6.5%,渣率22.77%,对原物料总渣率9.8%,氨浸渣可用氰化或直接火法熔炼回收银。

由  $\text{AgCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  系电位-pH图<sup>[3]</sup>(图2)可知,在合适的pH范围内,AgCl才能转化为  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。pH过高,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 将转变为  $\text{Ag}_2\text{O}$ 沉淀。由杨显万等计算的AgCl在氨水中的溶解度结果表明<sup>[2]</sup>,在25℃时,同一氨水浓度,在pH 5~10范围内,随pH的增加,AgCl的溶解度快速增加;在pH>10以后,AgCl的溶解度基本不变。AgCl的溶解度随氨水浓度增加而增大,在氨水浓度大于5%以后,其溶解度增加缓慢。这与生产实践相一致。

### 3.3 还原及熔炼

对进入溶液的银,需用水合肼将其还原。如果水合肼用量不足,溶液混浊不清,还原不彻底。在还原过程中,温度升高可加快反应,但温度过高,会使反应过快,引起冒槽。试验表明,合适的还原条件为:水合肼用量0.07kg/kg·Ag,温度45℃,机械搅拌0.5 h。在此条件下,还原前溶液含Ag 31.2 g/L,还原后溶液含Ag 0.006 g/L。银还原率99.98%,银粉含银99.8%。

水合肼还原银粉,在1000℃时,熔炼铸锭,可得品位大于99%的银锭,银直收率为97%。从氨浸渣回收银后,银总收率大于99%。

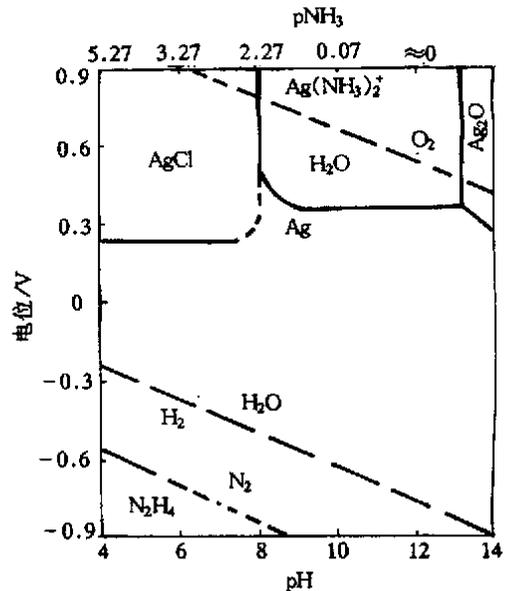


图2  $\text{AgCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系电位-pH图

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.5 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0.6 \text{ mol/L}$ ,

$[\text{NH}_3]_T = 1 \text{ mol/L}$ ,  $p(\text{O}_2) = p(\text{H}_2) = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

Fig. 2  $E_h$ -pH diagram for  $\text{AgCl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$

## 4 结 论

根据罗定铅阳极泥的特点,采用氯盐选择性浸出铜、镉、铋等贱金属,银则富集在浸出渣中,使各有价金属易于回收,银的直收率为97%,总收率大于99%。该工艺简单,流程短,对环境污染小。生产实践证明,该工艺是处理铅阳极泥的好方法。

### 参考文献:

- [1] 鲁君乐,唐漠堂,贺春蒲, *et al.* 新氯化-水解法处理铅阳极泥[J]. 有色金属(冶炼部分), 1992, (3): 21.
- [2] 杨显万,邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998. 120-124.
- [3] 卢宜源,宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1994. 222.

## Recovery of silver from lead anode slime in Luoding

GUAN Tong

(*Research Department of Mineral Processing Engineering, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

**Abstract:** The lead anode slime in Luoding can be processed by chlorination. First, when the lead anode slime is leached with acid, cheap metals in it can be choicely leached out and silver in it stays in the solid part. Then the solid part is leached with  $\text{NH}_3$  in order that silver in it enter liquid phase in the form of  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . Finally Ag from  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  is reduced with  $\text{N}_2\text{H}_4$ , and the silver powder containing 99.8% Ag can be obtained. The direct recovery of silver is 97%.

**Key words:** anode mud; hydrometallurgy; recovery; lead; silver

---

## 更 正

由于疏误,在本刊2002年增刊中《高纯铈的制备方法》一文,漏掉该文作者之一王求新。该文作者应为:王英,陈少纯,顾珩,王求新。特此更正,并向王求新同志致歉。