文章编号：1004-0609(2013)02-0549-10

脱除铅阳极泥中贱金属的预处理工艺选择

刘伟锋[1,2]，杨天足[1]，刘又年[2]，陈　霖[1]，张杜超[1]，唐谟堂[1]

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院，长沙 410083；
2. 中南大学 化学化工学院，长沙 410083)

摘　要：提出碱性 NaOH 体系分步氧化浸出和盐酸浸出相结合的工艺预处理铅阳极泥，在碱性分步氧化浸出过程中，实现 As 的氧化溶解和 Bi 等金属的氧化沉淀，然后用盐酸溶解碱性浸出渣中的 Bi，使贵金属富集在盐酸浸出渣中。结果表明：无论碱性直接浸出或酸性直接浸出都不能有效分离铅阳极泥中的有价金属；改变烘烤温度、延长空气氧化时间和改变碱性加压氧化浸出温度都不能实现有价金属的分步分离。当双氧水用量大于 0.2 以后，碱性浸出过程 As 的浸出率达到 92%以上，碱性浸出渣盐酸浸出时，Bi 和 Cu 的浸出率分别达到 99.0%和 97.0%，且残余的 As 不溶解，实现铅阳极泥中有价金属分步分离的目的。
关键词：铅阳极泥；碱性氧化浸出；盐酸浸出；NaOH
中图分类号：TF83　　**文献标志码**：A

Selection of pretreatment process for removing base metals from lead anode slime

LIU Wei-feng[1,2], YANG Tian-zu[1], LIU You-nian[2], CHEN Lin[1], ZHANG Du-chao[1], TANG Mo-tang[1]

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The united process that combining alkaline multistage oxidation leaching and hydrochloric acid leaching was used to pretreat lead anode slime. When lead anode slime was leached by alkaline multistage oxidation, arsenic is dissolved into the solution, while bismuth, copper and other metals were oxidized and remained in the alkaline leaching residue. The alkaline leaching residue was leached with hydrochloric acid solution. The result shows that valuable metals can not be separated effectively whether the direct leaching is performed in alkaline solution or hydrochloric acid solution. The valuable metals can not be separated step by step when different oxidation modes, such as roasting, prolonging the time of air oxidation leaching and decreasing the temperature of pressure oxidation leaching, are applied to strengthen the NaOH leaching procedure. When H_2O_2 is added to strengthen NaOH leaching, the base metals in lead anode slime can be removed efficiently. The leaching ratio of arsenic can reach 92% when the coefficient of H_2O_2 is 0.2, while the alkaline leaching residue is leached in hydrochloric acid solution, the leaching ratios of bismuth and copper reach 99% and 97%, respectively, and the remained arsenic can not be dissolved in the acidic leaching solution.
Key words: lead anode slime; alkaline oxidation leaching; hydrochloric acid leaching; NaOH

铅阳极泥是粗铅电解精炼过程的副产物，主要含有 Pb、As、Sb、Bi、Au 和 Ag 等金属，是提取贵金属的重要原料[1]。铅阳极泥首先经过预处理过程脱除部分贱金属，然后用火法熔炼或湿法溶解的方法富集

基金项目：中南大学博士后基金资助项目(110768)；2009 年湖南省科技重大专项资助项目(2009FJ1007)
收稿日期：2012-02-20；**修订日期**：2012-06-05
通信作者：刘伟锋，讲师，博士后；电话：0731-88836791；E-mail：liuweifeng1214@163.com

并产出贵金属合金或粉末，最后经过精炼产出贵金属产品[2−3]，主要包括预处理、火法熔炼、湿法溶解和贵金属提纯等 4 个部分，这些处理过程环环相扣，构成完整的阳极泥处理工艺，相对来说，预处理过程是决定铅阳极泥处理工艺优劣最为重要的环节。

铅阳极泥预处理过程一方面是脱除 Bi、Sb 和 Cu 等金属富集贵金属，另一方面是转化铅阳极泥中贵金属的赋存物相，常用的预处理方法有焙烧−盐酸浸出和控电位氯化浸出等[4−8]，这些方法依然存在设备腐蚀严重、金属回收率低、贵金属溶解分散和环境污染等问题，相关研究主要集中于精细化控制和提高金属回收率等方面。近些年，铅阳极泥成分越来越复杂，尤其是 As、Bi 和 Cu 含量的增加，对铅阳极泥预处理方法特提出了更高要求，因此，开发合理和有效的预处理方法尤为迫切。

借鉴相似领域的研究经验[9−10]，碱性体系浸出方法被用来分离铅阳极泥中的贱金属，蔡练兵和杨跃新[11]提出用空气氧化方式强化 NaOH 体系铅阳极泥的浸出过程。熊宗国[12]采用加压氧化的方式强化铅阳极泥的碱性脱砷过程，As 的浸出率可以达到 95.35%。刘湛等[13]采用 NaOH 溶液循环浸出阳极泥中的 As，这些研究都取得了一定的效果，但是未曾研究碱性浸出过程和后续处理过程其他金属的走向与行为，限制该方法的工业化应用[14−15]。通过研究铅阳极泥在碱性体系和盐酸体系浸出过程中的金属溶解行为，结合不同强化方式的影响，本文作者提出采用碱性分步氧化浸出和盐酸浸出相结合的工艺预处理铅阳极泥，研究结果对于铅阳极泥预处理工艺的改革有积极的促进作用。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为国内某铅冶炼厂的铅阳极泥，其主要成分见表 1。

主要试剂 NaOH、HCl 和 H_2O_2 均为分析纯，氧气纯度为 99.9%。

表 1 铅阳极泥主要化学成分

Table 1 Chemical composition of lead anode slime (mass fraction, %)

Cu	Bi	Pb	Sb	As	Se	Au	Ag
0.65	36.80	12.67	14.20	6.30	0.015	0.02	3.75

为了研究铅阳极泥中各金属的存在形态，其 XRD 谱见图 1。

从图 1 可以看出，铅阳极泥中可以检测出的物相主要有$(Bi_2O_3)_{0.2}(BiF_3)_{0.8}$、$Ag_3Sb$ 和 Ag，其余的元素形态均无法显示，原因可能是由于铅阳极泥中大多数金属元素没有晶型，在 X 射线扫描时不能产生仪器可识别的衍射线，故不能检测出相应金属的物相。所以，对铅阳极泥中 Bi、Sb 和 As 的存在状态进行化学物相分析，结果见表 2。

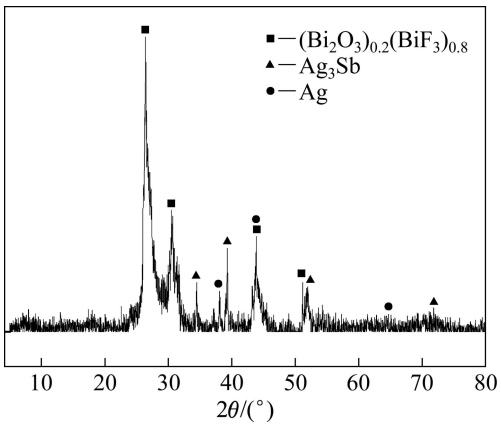

图 1 铅阳极泥的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of lead anode slime

表 2 铅阳极泥中 Bi、Sb 和 As 的物相分析结果

Table 2 Phase analysis results of Bi, Sb and As in lead anode slime

Phase	Mass fraction/%		
	Bi	As	Sb
Sulfide	0.31	0.021	0.15
Oxide	34.52	1.30	9.63
Metal	0.49	−	4.32
Compound	1.48	4.76	0.10
Other	−	0.219	−
Total	36.80	6.30	14.20

由表 2 可以看出，铅阳极泥中的 Bi、As 和 Sb 分别主要以硫酸盐、化合物和氧化物等物相存在。

1.2 实验方法

为了实现从铅阳极泥中脱除贱金属和富集贵金属的双重目的，通过研究铅阳极泥在碱性溶液和盐酸溶液中金属的溶解行为，选择合理的预处理工艺，所采用的浸出方式较多，重点介绍碱性加压氧化浸出的实验过程与装置示意图。

铅阳极泥的碱性加压氧化浸出实验是在 250 mL 的不锈钢反应釜中进行，首先配制实验要求体积和浓度的碱性溶液并加入到反应釜内胆中，然后加入一定质量的铅阳极泥并拧紧螺母，开动搅拌器至指定转速，打开氧气瓶开关，调整减压阀门至指定压力，缓慢通入氧气 5 min，以排出釜内残余的空气；排气结束后关闭通气阀门同时升温，当达到指定温度时开始通气，达到要求的反应时间时，关闭加热元件同时取出反应釜自然冷却，当反应釜内温度降至 60 ℃以下时，关闭通气口并打开排气阀缓慢排气，至压力降为常压时开釜，在真空抽滤设备上过滤，量取浸出液的体积，浸出渣用热水洗涤后烘干并称质量，实验装置示意见图 2。

1.3　分析方法

Bi、Cu 和 Ag 分别用 EDTA 滴定法、碘量法和硫氰酸钾滴定法，Sb 和 As 采用硫酸铈滴定连续法，Se 采用高锰酸钾滴定法测定[16]。

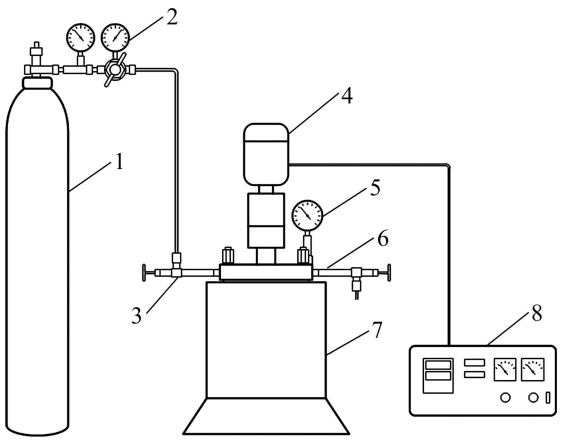

图 2　碱性加压氧化浸出实验装置示意图

Fig. 2　Experimental apparatus diagram of alkaline pressure oxidation leaching: 1—Oxygen; 2—Pressure reducing valve; 3—Intake valve; 4—Motor; 5—Pressure gauge; 6—Exhaust valve; 7—Heater; 8—Controller

2　结果与讨论

2.1　铅阳极泥直接浸出

根据铅阳极泥预处理过程需要脱除的 As 和 Bi 等金属的化学性质，选用 NaOH 溶液和 HCl 溶液作为浸出剂，初始条件：在铅阳极泥 30 g、[NaOH]=2.0 mol/L 或[HCl]=3.6 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、时间 2 h 和搅拌速度 300 r/min，盐酸氧化浸出过程双氧水的加入量与铅阳极泥的质量比为 1:1，考察碱性直接浸出和酸性直接浸出过程铅阳极泥中金属的溶解行为，结果见表 3。

由表 3 可以看出，碱性直接浸出过程的渣率为 88.35%，且只有 As、Sb 和 Pb 元素溶解，但是其浸出率都比较低，As 的浸出率只有 28.64%。而盐酸浸出过程实验结果则完全不同，盐酸浸出过程渣率降低至 40%左右，Cu、As、Sb、Pb 和 Bi 等元素均会溶解，其中 Bi 和 As 的浸出率分别达到 87.45%和 31.32%；当盐酸浸出过程加入氧化剂后，各金属浸出率都有不同程度的提高，As 和 Cu 的浸出率分别提高至 67.45%和 71.38%，Ag 的浸出率达到 4.98%，不仅没有实现有价金属分离的目的，而且带来的银的溶解损失。

所以提出采用碱性浸出过程与盐酸浸出过程相结合的预处理工艺，即在碱性溶液中浸出分离铅阳极泥中的 As 等金属，然后在盐酸浸出过程中脱除 Bi 和 Cu，最后将贵金属完全富集到盐酸浸出渣中。那么碱性浸出过程的强化方式就是研究的重点，可以采用的强化方式有烘烤氧化、空气氧化浸出、双氧水氧化浸出、加压浸出和加压氧化浸出等。

表 3　铅阳极泥直接浸出实验结果

Table 3　Direct leaching results of lead anode slime

Leading mode	Leaching rate/%							Residue yield/%
	Cu	Ag	As	Sb	Pb	Bi	Se	
NaOH leaching	0	0	25.44	4.19	12.68	0	0	89.29
	0	0	28.63	4.56	13.88	0	0	88.35
HCl leaching	34.21	0	30.04	32.45	60.68	85.81	0	38.40
	35.83	0	31.32	35.48	55.32	87.45	0	40.50
HCl leaching with H_2O_2	68.76	5.65	65.36	23.65	58.26	88.46	10.58	35.65
	71.38	4.98	67.45	21.48	57.63	89.34	12.24	34.38

2.2 烘烤温度的影响

利用铅阳极泥易于氧化的特性，将其在不同温度下烘烤，鉴于不同温度烘干时所需要的时间不同，将水洗后未烘干处理的铅阳极泥定为 25 ℃、60 ℃烘干需要 360 h、120 ℃烘干需要 36 h、180 ℃烘干需要 24 h，烘干时间的延长和烘烤温度的提高都将有助于铅阳极泥的氧化。

2.2.1 烘烤温度对碱性浸出过程的影响

初始条件：在铅阳极泥 30 g、[NaOH]=2.0 mol/L、液固比 5:1、时间 3 h 和搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察烘烤温度对碱性浸出过程的影响，结果见图 3。

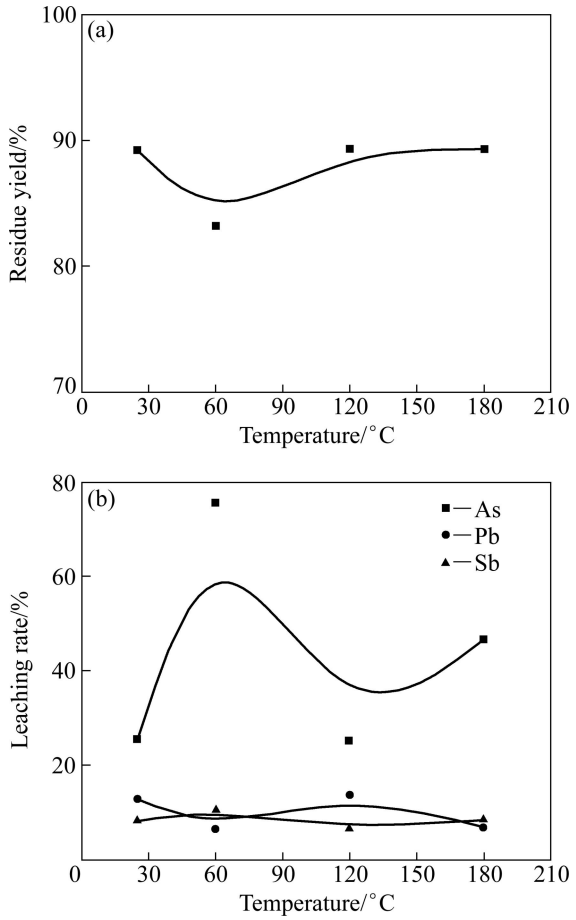

图 3 烘烤温度对碱性浸出过程的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature on NaOH leaching: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

从图 3(a)可以看出，随着烘烤温度的变化，碱性浸出过程的渣率大部分在 89.0%左右，唯独 60 ℃时长时间烘干实验的渣率降低至 83.2%，主要是由于低温下烘烤时间较长引起的，这与图 3(b)中各金属浸出率变化趋势是相吻合的。未烘干和 120 ℃烘干的两种铅阳极泥，碱性浸出过程中 As、Pb 和 Sb 的浸出率都比较低，主要原因是这两种阳极泥的氧化程度都不充分。而 60 ℃烘干和 180 ℃烘干的两种阳极泥，碱性浸出过程中 As 的浸出率分别提高至 75.47%和 46.54%，而 Pb 和 Sb 的浸出率都降低至 5.0%左右，主要是这两种铅阳极泥的氧化比较完全，尤其是经 60 ℃烘干的铅阳极泥，烘烤时间比较长，氧化比较充分。

2.2.2 烘烤温度对碱性浸出渣盐酸浸出过程的影响

初始条件：在碱性浸出渣用量 20 g、[HCl]=3.0 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、时间 2 h 和搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察烘烤温度对碱性浸出渣盐酸浸出过程的影响，结果见图 4。

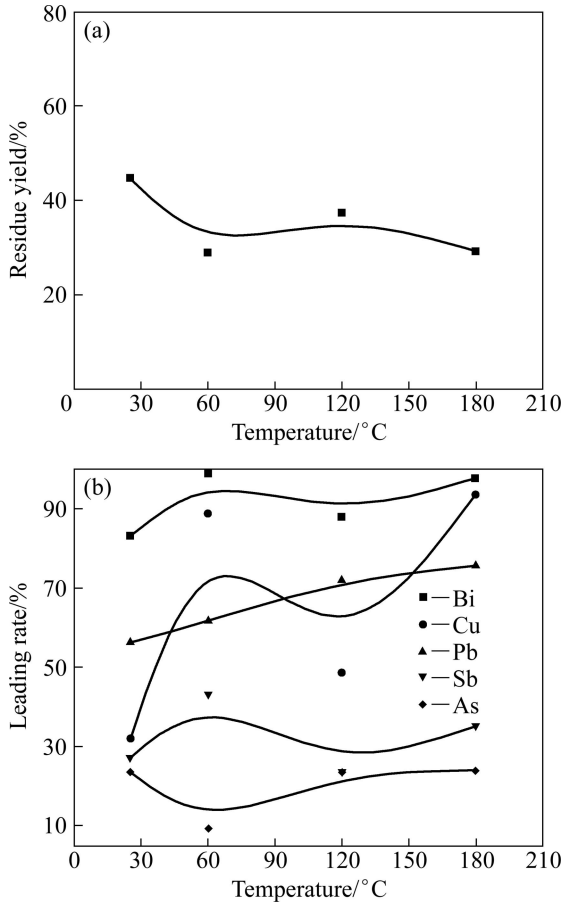

图 4 烘烤温度对盐酸浸出过程的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on HCl leaching of residue: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

从图 4 可以看出，碱性浸出渣盐酸浸出过程的变化趋势与碱性浸出过程相关，即铅阳极泥氧化越充分，盐酸浸出渣率越小，金属浸出率越高，60 ℃烘干的铅阳极泥，盐酸浸出过程渣率降低至 28.89%，Bi、Cu、Pb 和 Sb 的浸出率分别为 99.01%、88.88%、61.68%和 43.17%。但烘烤时间和温度对盐酸浸出过程的影响略有不同，低温长时间烘干有利于提高 Bi 的浸出率，高温短时间烘干有利于提高 Cu 的浸出率，当烘干温度

为 180 ℃时，Bi 和 Cu 的浸出率分别为 97.75%和 93.68%。另外，碱性浸出渣中残余的 As 在盐酸浸出过程会发生溶解。

可以看出，烘烤氧化方式虽然可以提高碱性浸出过程 As 的浸出率和碱性浸出渣盐酸浸出过程 Cu 和 Bi 的浸出率，但是金属均不能完全脱除，而且还会造成 As 的分散，难以达到预期的分步分离有价金属的目的。

2.3　氧化方式的影响

2.3.1　氧化方式对碱性浸出过程的影响

初始条件：在新鲜铅阳极泥 40 g、[NaOH]=2.0 mol/L、温度 80 ℃、液固比 5:1、时间 3 h 和搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察了空气氧化、双氧水氧化和加压氧化浸出等氧化方式对碱性浸出过程各种金属浸出率的影响，空气氧化过程空气泵压力为 0.1~0.2 MPa、双氧水氧化浸出时 H_2O_2 用量为 1:1、加压氧化浸出过程温度为 200 ℃和氧分压为 0.7 MPa，结果见表 4。

从表 4 可以看出，无论采用何种强化氧化方式，碱性氧化浸出过程的渣率都保持在 85.0%左右，与碱性直接浸出相比略有降低；Cu、Ag、Bi、Se 和 Te 的浸出率均为零，只有碱性加压氧化浸出过程中，Se 的浸出率达到 99.0%。随着氧化方式的不断强化，As 的浸出率逐渐提高，碱性加压氧化浸出过程中 As 的浸出率达到 97.48%，Pb 和 Sb 的浸出率分别保持在 4.60%和 3.80%以下。

2.3.2　氧化方式对碱性浸出渣盐酸浸出过程的影响

初始条件：在盐酸浓度 3 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、时间 2 h 和搅拌速度 300 r/min，考察碱性氧化浸出过程不同氧化方式对碱性浸出渣盐酸浸出过程中各种金属浸出率的影响，其结果见表 5。

从表 5 可以看出，碱性浸出渣用盐酸浸出时，在空气氧化、双氧水氧化和加压氧化方式时，盐酸浸出渣率分别为 30.19%、30.74%和 44.16。无论采用何种氧化方式，Ag、Se 和 Te 的浸出率为零，而空气氧化方式下 As 的浸出率为 21.95%，说明空气氧化方式会造成 As 的溶解分散。不同氧化方式对 Bi 和 Cu 浸出率的影响较大，采用双氧水氧化浸出时，Bi 和 Cu 的浸出率分别提高至 95.82%和 86.29%，但是加压氧化方式下 Bi 的浸出率只有 84.59%，主要是 Bi 在碱性加压氧化浸出过程生成了不利于盐酸浸出的物相。

可以看出，空气氧化方式不仅不能实现碱性浸出过程 As 的高效脱除，而且部分 As 会在碱性浸出渣的盐酸浸出过程中分散；双氧水氧化方式不仅有利于碱性浸出过程 As 的脱除，而且有利于碱性浸出渣盐酸浸出过程中 Bi 的脱除，为了降低生产成本，有必要进一步研究双氧水用量的影响。

2.4　空气氧化时间的影响

2.4.1　空气氧化时间对碱性浸出过程的影响

初始条件：在铅阳极泥 60 g、[NaOH]=2.0 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、压缩空气压力 0.1~0.2 MPa 和搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察了空气氧化时间对碱性浸出过程各种金属浸出率的影响，结果见图 5。

从图 5 可以看出，随着空气氧化时间的延长，碱性浸出过程渣率一直在 79%左右， Cu、Ag、Bi、Se 和 Te 等金属的浸出率均为零，As 和 Pb 的浸出率分别

表 4　氧化方式对碱性浸出过程的影响

Table 4　Effect of oxidation mode on NaOH leaching

Oxidation mode	Leaching rate/%							Residue yield/%
	Cu	Ag	Pb	Sb	As	Bi	Se	
NaOH leaching with air	0	0	3.10	3.04	43.06	0	0	83.87
NaOH leaching with H_2O_2	0	0	2.32	1.35	89.23	0	0	85.48
Pressure oxidation leaching	0	0	4.60	3.8	97.48	0	99.0	85.75

表 5　氧化方式对盐酸浸出过程的影响

Table 5　Effect of oxidation mode on HCl leaching of vesiclue

Oxidation mode	Leaching rate/%							Residue yield/%
	Cu	Ag	Pb	Sb	As	Bi	Se	
NaOH leaching with air	42.87	0	84.49	40	21.95	85.48	0	30.19
NaOH leaching with H_2O_2	86.29	0	75.49	22.59	0	95.82	0	30.74
Pressure oxidation leaching	83.69	0	48.43	8.97	0	84.59	0	44.16

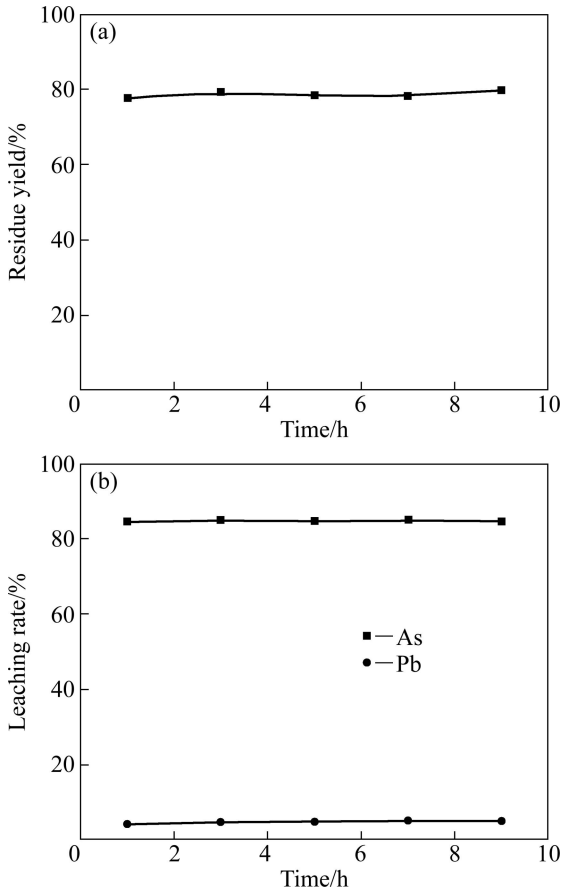

图 5 空气氧化时间对碱性常压浸出过程的影响

Fig. 5 Effect of oxidation time with air on NaOH: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

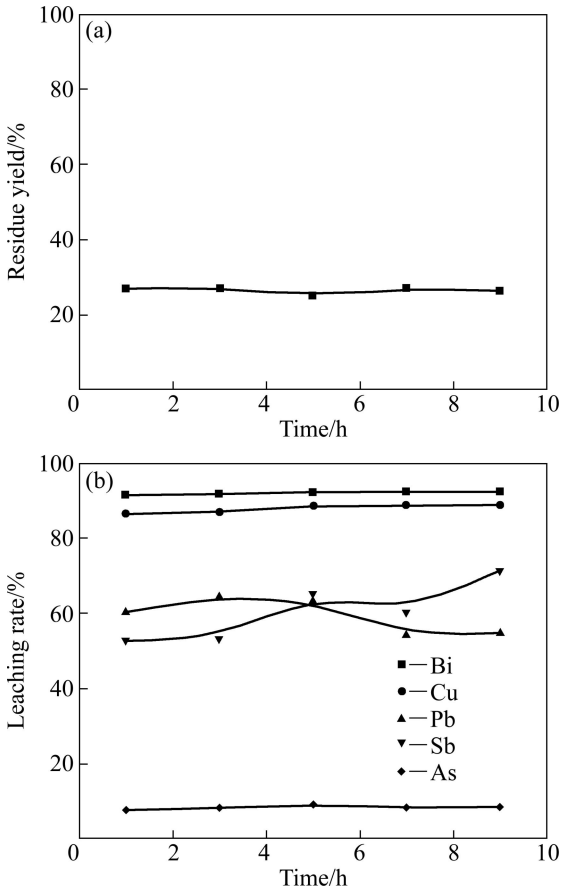

图 6 空气氧化时间对盐酸浸出过程的影响

Fig. 6 Effect of oxidation time with air on HCl leaching of residue: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

保持在 85.0%和 5.0%左右，这主要与空气的氧化能力有关。

2.4.2 空气氧化时间对碱性浸出渣盐酸浸出过程的影响

初始条件：在碱性浸出渣用量 20 g、盐酸浓度 3.0 mol/L、液固比 5:1、温度 85 ℃、时间 2 h、搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察空气氧化时间对碱性浸出渣盐酸浸出过程各金属浸出率的影响，结果见图 6。

从图 6 可以看出，随着空气氧化时间的延长，碱性浸出渣盐酸浸出过程的渣率始终保持在 26.0%左右，Bi 和 Cu 的浸出率分别保持在 92.35%和 88.50%，相比 2.3.2 节有所提高，原因是该实验使用的铅阳极泥是经过 120 ℃烘干的。Se 和 Te 在盐酸浸出过程中不溶解，在盐酸浸出渣中分别富集至 0.05%和 0.52%，As 的浸出率始终为 8.0%~9.0%，即空气氧化方式容易引起 As 的溶解分散。

可以看出，延长空气氧化时间不仅不能达到分步分离有价金属的目的，而且会造成 As 的分散，同时也会引起盐酸溶液中其他金属的回收困难，所以该方法只适合用来初步强化铅阳极泥的碱性浸出。

2.5 双氧水用量的影响

2.5.1 双氧水用量对碱性氧化浸出过程的影响

初始条件：在铅阳极泥 30 g、碱度 2.0 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、时间 2 h 和搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察了双氧水用量对碱性浸出过程的影响，结果见图 7。

从图 7 可以看出，增加双氧水用量，碱性浸出渣率缓慢增加，当双氧水与铅阳极泥质量比大于 0.6 时，其渣率由原来的 80%增加至 85%，这说明铅阳极泥中有其他元素被氧化使得碱性浸出渣明显增重。随双氧水用量的增加，Cu、Ag、Bi、Se 和 Te 等金属的浸出率均为零，当加入双氧水与铅阳极泥质量比为 0.1 时，As 的浸出率由 84.80%提高至 92%左右，随后提高双氧水用量，As 的浸出率始终维持在 92%左右。

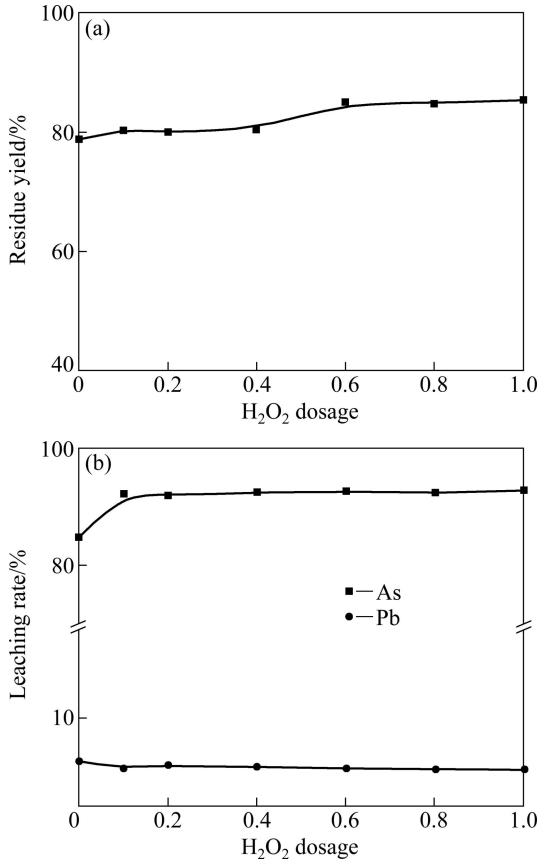

图 7　双氧水用量对碱性氧化浸出过程的影响

Fig. 7　Effect of H_2O_2 dosage on NaOH leaching: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

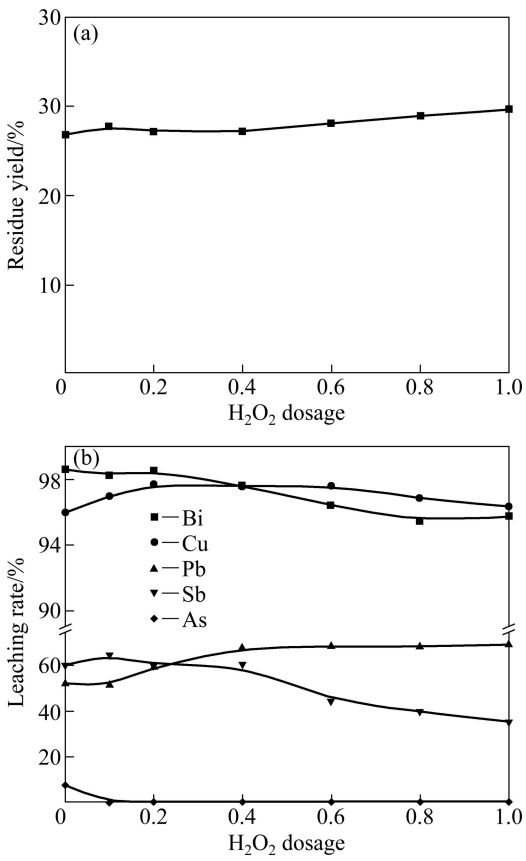

图 8　双氧水用量对盐酸浸出过程的影响

Fig. 8　Effect of H_2O_2 dosage on HCl leaching of residue: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

2.5.2　碱性双氧水用量对盐酸浸出过程的影响

初始条件：在碱性浸出渣用量 20 g、[HCl]=3.0 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、时间 2 h 和搅拌速度 300 r/min 的条件下，考察了双氧水用量对盐酸浸出过程 Cu、Ag 和 Bi 等金属浸出率的影响，结果见图 8。

从图 8 可以看出，碱性浸出渣用盐酸浸出时，随双氧水用量的增加，盐酸浸出渣率由 27%增加至 29%，Bi 和 Cu 的浸出率逐渐降低，碱性浸出渣中残余的 As 不会溶解进入盐酸浸出液，Sb 的浸出率随着双氧水用量的增加而逐渐降低，原因双氧水用量大时，碱性浸出过程大部分 Sb 转化为+5 价，盐酸溶解过程需要较高的氯离子和酸度才能溶解[17]，所以 Sb 的浸出率逐渐降低。

可以看出，铅阳极泥的碱性氧化浸出过程，双氧水用量在很小范围内即可实现砷的脱除率达到 92.0%，碱性浸出渣中残余的 As 在盐酸浸出过程不会溶解，且过量双氧水的加入不利于碱性浸出渣中 Bi 和 Cu 的脱除。

2.6　碱性加压氧化温度的影响

2.6.1　碱性加压氧化温度对碱性浸出过程的影响

初始条件：在铅阳极泥 40 g、[NaOH]=2.0 mol/L、液固比 5:1、填充比 0.7、时间 3 h、氧分压 0.7 MPa、搅拌速度 900 r/min 的条件下，考察了加压浸出温度对碱性加压浸出过程渣率和金属浸出率的影响，结果见图 9。

由图 9 可以看出，随着碱性加压氧化浸出温度的升高，碱性渣率始终保持在 86%，Pb 和 Sb 的浸出率逐渐降低，As 和 Se 的浸出率逐渐提高，当温度为 175 ℃时，As 和 Se 的浸出率分别达到 97.42%和 99%，碱性浸出渣中 As 含量降低至 0.20%左右，相比双氧水氧化浸出过程碱性浸出渣中 0.75%有大幅度下降，这与本文作者研究铜阳极泥碱性加压氧化浸出过程的金属行为是基本一致的。

2.6.2　加压氧化温度对盐酸浸出过程的影响

初始条件：在碱性浸出渣用量 20 g、[HCl]=3 mol/L、液固比 5:1、温度 80 ℃、时间 2 h 和搅拌速度

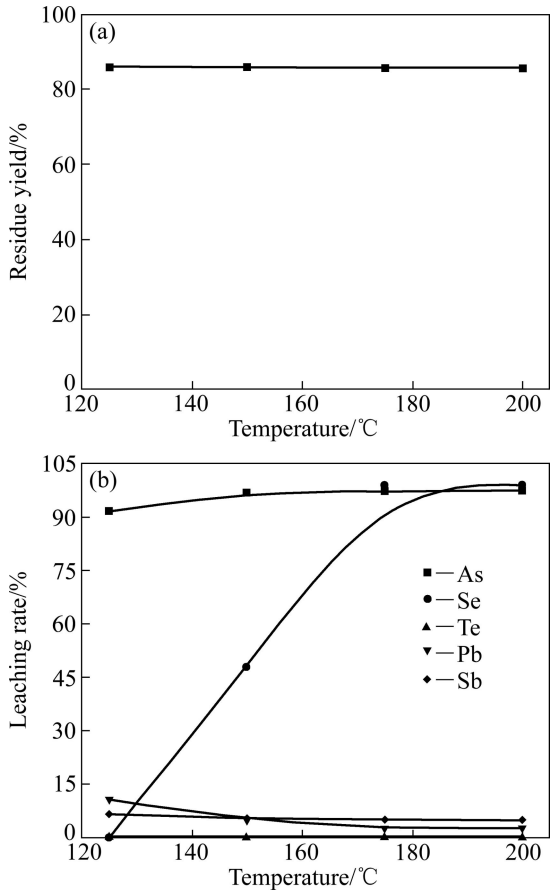

图 9 加压氧化浸出温度对碱性浸出过程的影响

Fig. 9 Effect of pressure oxidation temperature on NaOH leaching: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

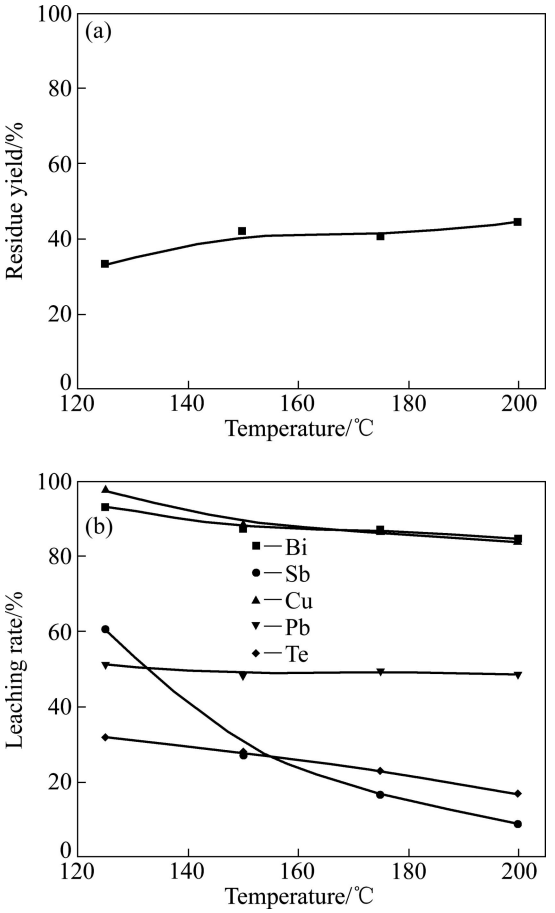

图 10 加压氧化浸出温度对盐酸浸出过程的影响

Fig. 10 Effect of pressure oxidation temperature on HCl leaching of residue: (a) Residue yield; (b) Leaching rate

300 r/min 的条件下，考察了加压浸出温度对盐酸浸出过程的影响，结果见图 10。

由图 10(a)可以看出，随着碱性加压氧化浸出温度的升高，碱性浸出渣盐酸浸出时渣率逐渐升高，温度由 125 ℃提高至 200 ℃时，酸性浸出过程渣率由 33.1%增加至 44.16%，可能的原因是碱性加压氧化浸出过程某些金属生成了盐酸体系难以溶解的物相，图 10(b)所示的各种金属浸出率的变化趋势很好的说明了这一点。随加压氧化温度的升高，Pb 的浸出率始终保持在 48.0%~51.0%，Bi、Cu 和 Sb 的浸出率逐渐降低，当温度由 125 ℃提高至 200 ℃时，Bi、Cu 和 Sb 的浸出率分别降低至 84.68%、83.69%和 8.97%。盐酸浸出过程碱性浸出渣中残余的少量 As 不溶解，盐酸浸出渣中 As 富集达到 0.40%。

可以看出，碱性加压氧化浸出过程有利于脱除铅阳极泥中的 As 和 Se，但是不利于盐酸浸出过程高效脱除 Bi 和 Cu。

3 方案选择

无论碱性直接浸出或酸性直接浸出，都不能实现铅阳极泥中有价金属的有效分离，故提出采用碱性浸出与酸性浸出的两段法预处理工艺，但是选择何种方式强化碱性浸出过程就成为了研究的重点。烘烤作为铅阳极泥氧化的传统方法，不仅不能有效脱除铅阳极泥中的 As 和 Bi，而且存在烘烤时间长、能耗高和物料积压量大等缺点。空气氧化浸出过程，即使延长反应时间也不能有效脱除砷，同时对铅阳极泥的氧化效果差，碱性浸出渣用盐酸浸出时，Bi 的脱除效果也较低。用双氧水氧化浸出过程，不仅可以达到较高的 As 脱除率，而且盐酸浸出过程实现高的铋浸出率。碱性加压氧化浸出过程，改变反应温度可以达到有效脱除砷的目的，但是碱性浸出渣用盐酸选择性浸出时，不能实现铋的有效脱除。

根据以上研究结果，提出铅阳极泥碱性分步氧化

浸出和盐酸浸出相结合的预处理工艺，其工艺流程见图 11。即铅阳极泥经过水洗和筛分以去除大颗粒夹杂物后，在碱性 NaOH 体系通入空气氧化一段时间，再加入一定量双氧水氧化浸出，使大部分 As 氧化进入碱性浸出液，Bi 和 Cu 被氧化进入碱性浸出渣，碱性浸出液回收 As 后再返回利用，然后通过控制酸度用盐酸溶液选择性浸出，实现 Bi 和 Cu 的高效脱除，使贵金属富集在盐酸浸出渣中。

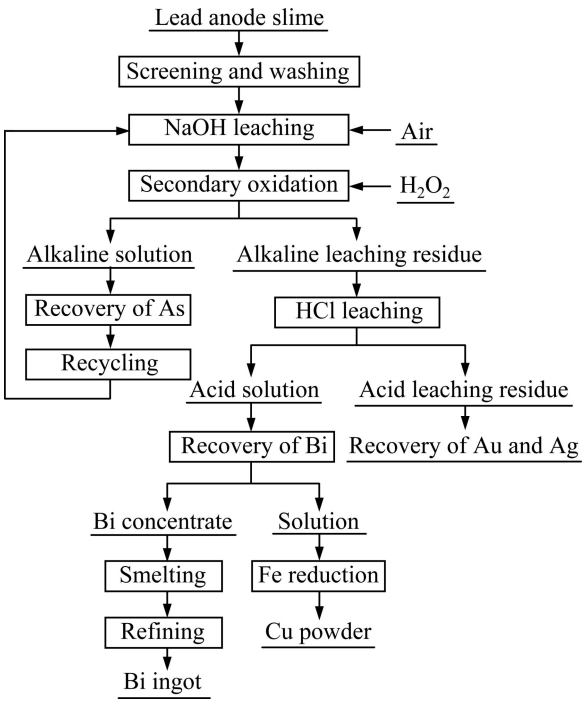

图 11　碱性分步氧化浸出法处理铅阳极泥的工艺流程图

Fig. 11　Flowsheet of lead anode slime pretreated by alkaline multistage oxidation leaching process

4　结论

1) 无论采用碱性直接浸出或酸性直接浸出方法预处理铅阳极泥，都难以有效分离贱金属，而且还会引起金属的溶解分散。

2) 采用不同的氧化方式强化铅阳极泥的碱性浸出过程，改变烘烤温度、延长空气氧化时间和改变碱性加压氧化浸出的反应温度，都不能分步分离 As 和 Bi；当双氧水用量大于 0.2 以后，碱性浸出过程 As 的浸出率达到 92.0%以上，碱性浸出渣盐酸浸出时，Bi 和 Cu 的浸出率分别达到 99.0%和 97.0%，且残余的 As 不溶解，而改变双氧水用量则可以实现分步分离有价金属的目的。

3) 用碱性 NaOH 体系分步氧化浸出和盐酸浸出相结合的工艺预处理铅阳极泥，在碱性分步氧化浸出过程，实现 As 的氧化溶解和 Bi 等金属的氧化沉淀，然后用盐酸溶解碱性浸出渣中的 Bi，能实现铅阳极泥中有价金属的分步分离和贵金属的初步富集的双重目的。

REFERENCES

[1] 杨天足. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 371−372.
YANG Tian-zu. Metallurgy and product of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 371−372.

[2] 周令治, 陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 304−311.
ZHOU Ling-zhi, CHEN Shao-chun. Extractive metallurgy of scare metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 304−311.

[3] LUDVIGSSON B M, LARSSON S R. Anode slime treatment—the bolide experience[J]. JOM, 2003, 55(4): 41−44.

[4] HAIT J, JANA R K, SANYAL S K. Processing of copper electrorefining anode slime: A review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2010, 118(4): 240−252.

[5] 郑雅杰, 汪　蓓, 史建远, 孙召明, 刘昭成. 铜阳极泥预处理富集金银的研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(3): 865−870.
ZHENG Ya-jie, WANG Bei, SHI Jian-yuan, SUN Zhao-ming, LIU Zhao-cheng. Pretreatment of copper anode slime for concentrating gold and sliver[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(3): 865−870.

[6] HOFFMANN J E. The wet chlorination of electrolytic refinery slimes[J]. JOM, 1990, 42(8): 50−54.

[7] ANTIPOV N I,TARASOV A V. Hydrometallurgical methods of recycling interelectrode slime[J]. Metallurgist, 2002, 46: 229−233.

[8] 陈近中, 杨天足. 高锑低银铅阳极泥控电氯化浸出[J].中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 44−49.
CHEN Jin-zhong, YANG Tian-zu. Chlorination-leaching of lead anode slime with high antimony and low silver contents at controlled potential[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(1): 44−49.

[9] 赵由才, 张承龙. 碱介质湿法冶金技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 1−56.
ZHAO You-cai, ZHANG Cheng-long. Metallurgical technology in alkaline media[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 1−56.

[10] CORNELI G, POPPE S, van GERVEN T, van den BROECK E, CEULEMANS M, VANDECASTEELE C. Geochemical modelling of arsenic ans selenium leaching in alkaline water treatment sludge from the production of non-ferrous metals[J].

Journal of Hazardous Materials, 2008, 159: 271−279.

[11] 蔡练兵, 杨跃新. 高砷铅阳极泥脱砷方法. 中国, ZL200710034474.8[P]. 2009−08−26.
CAI Lian-bing, YANG Yue-xin. A method of removing arsenic from lead anode slime. ZL200710034474.8[P]. 2009−08−26.

[12] 熊宗国. 高砷低金银的铅阳极泥的高压脱砷[J]. 贵金属, 1992, 13(2): 30−34.
XIONG Zong-guo. Removal of arsenic from lead slime by pressure leaching[J]. Precious Metals, 1992, 13(2): 30−34.

[13] 刘 湛, 成应向, 曾晓东. 采用氢氧化钠溶液循环浸出法脱除高砷阳极泥中的砷[J]. 化工环保, 2008, 28(2): 141−144.
LIU Zhan, CHENG Ying-xiang, ZENG Xiao-dong. Removal of arsenic in anode slime with high arsenic concentration by circular leaching process using sodium hydroxide solution[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008, 28(2): 141−144.

[14] 杨天足, 王 安, 刘伟锋, 蔡练兵, 文剑锋, 张杜超. 一种从铅阳极泥中脱除和回收砷的方法: 中国, ZL2010274929.5[P]. 2011−12−07.
YANG Tian-zu, WANG An, LIU Wei-feng, CAI Lian-bing, WEN Jian-feng, ZHANG Du-chao. A method for removing and recovery of arsenic from lead anode slimes: China, ZL2010274929.5[P]. 2011−12−07.

[15] 刘伟锋. 碱性氧化法处理铜/铅阳极泥的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 120−128.
LIU Wei-feng. Study on copper/anode slimes treated by alkaline oxidative leaching[D]. Changsha: Central South University, 2011: 120−128.

[16] 北京矿冶研究总院. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 59−85.
Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy: Analysis handbook of mineral and non-ferrous metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 59−85.

[17] 赵瑞荣, 石西昌. 锑冶金物理化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 75−82.
ZHAO Rui-rong, SHI Xi-chang. Metallurgical physical chemistry of antimony[M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 75−82.

(编辑 李艳红)