



低温碱性一步熔炼处理分银渣

张 静, 李 栋, 田庆华, 郭学益, 杨 英

(中南大学 冶金与环境学院 长沙 410083)

摘 要: 采用低温碱性一步熔炼处理分银渣生产贵铅合金, 产出的碱浮渣再经水浸获得含锡、铋、砷溶液。考察了碱渣比、盐渣比、碳粉加入量、熔炼温度、熔炼时间对锡、铋、砷浸出率以及铅、铋回收率的影响。结果表明: 熔炼过程的优化条件为: 碱渣比 0.6, 盐渣比 0.4, 熔炼温度 600 °C, 熔炼时间 6 h, 碳粉加入量为 20%。在此优化条件下, 锡、铋、砷浸出率分别为 85.95%、93.06%和 98.62%, 铅、铋被还原为单质捕集贵金属形成贵铅合金, 回收率分别为 93.17%和 99.99%。本工艺流程短、试剂耗量少, 实现了分银渣中有价金属的高效初步分离富集。

关键词: 分银渣; 熔炼; 碱性; 浸出率; 回收率

文章编号: 1004-0609(2018)-06-1260-08

中图分类号: TF111

文献标志码: A

分银渣(SSR)是铜、铅等阳极泥经过分金、分银等一系列工序后得到的成分复杂的残渣^[1-3], 产率约为阳极泥的 50%, 含有丰富的有价金属, 包括铅、锡、铋、铊以及金银铂钯等贵金属, 具有很高的回收价值。因此, 研究高效、环保、低能耗的综合回收分银渣中有价金属的方法很有必要^[4-5]。

目前, 分银渣的处理方法有火法工艺、湿法工艺以及半湿法工艺。火法处理工艺是将分银渣返回铜熔炼过程, 进一步回收其中的贵金属, 该工艺处理简便, 但没有考虑锡、铋、砷的回收以及砷污染, 贵金属回收率低^[6]。全湿法回收过程一般是根据各个金属性质的差异, 逐步将它们进行分离, 该工艺能耗低、设备简单, 但仍存在工艺流程长, 废水处理量大, 对原料适应性差等问题^[7-9]。半湿法回收工艺是火法工艺与湿法工艺相结合, 通过火法过程将分银渣中的铅还原出来捕集贵金属形成贵铅合金, 进而回收铅和贵金属, 再经过湿法过程将火法过程得到的熔炼渣中锡、铋、砷分别进行回收^[10]。

低温碱性熔炼是一种以碱性熔盐为介质的半湿法工艺^[11], 在低于传统火法冶金的冶炼温度下进行^[12]。田庆华等^[13]采用 NaOH-Na₂S 熔盐体系处理了分银渣并对熔炼过程进行了研究, 考察了不同熔炼条件对金属元素锡、铋、砷的分离以及铅、铋、金、银富集效果的影响。工艺通过低温碱性熔炼-水浸出的工艺, 实现了锡、铋的高效分离, 同时将其他金属转化为硫

化物固态渣的形式, 然后采用分步化学沉淀和低温碱性熔炼造贵铅制备氧化锡富集物料、铋酸钠和贵铅合金, 实现了铜阳极泥分银渣中有价金属的高效分离富集。该工艺熔炼温度低、污染少、各金属回收率高, 但存在一次低温碱性熔炼渣难过滤、工艺流程较长、试剂耗量大等问题。

本文作者针对该工艺中存在的问题, 在前人研究的基础上, 提出了分银渣低温碱性一步熔炼工艺。新工艺在熔炼过程中加入碳粉作为还原剂, 在 400~600 °C 的 NaOH-Na₂S 熔盐体系中进行一步还原熔炼, 经过一步熔炼-水浸出工艺, 分银渣中的锡、铋、砷形成可溶性的锡酸钠、硫代铋酸钠、砷酸钠等可溶性盐, 而铅、铋则被还原形成贵铅合金并有效地捕集金、银等贵金属。本研究将通过考察分银渣低温碱性一步熔炼过程中的各工艺参数对锡、铋、砷浸出率及铅、铋回收率的影响, 得到工艺优化条件, 为工业化实验提供依据。

1 实验

1.1 实验原料及装置

实验所用原料为大冶公司铜阳极泥经焙烧蒸硒-酸浸分铜-氯化分金-氨浸分银工序流程后产生的分银渣, 其化学成分如表 1 所列。从表 1 可以看出, 分

银渣中质量分数最高的是铅, 其次是锡、锑、砷、铋。对分银渣分别进行化学物相(XRD)和微观形貌(SEM)分析, 如图 1 和 2 所示。由图 1 和 2 可见, 分银渣中金属元素结晶形态不规则, 存在形态复杂, 其中, 铅、砷主要以 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 形式存在, 锑主要以多金属硫化物 $\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ 形式存在, 铋、锡分别主要以 Bi_2O_3 、 SnO_2 形式存在。实验所用的 NaOH 、 Na_2S 为分析纯, 碳粉为工业级, 其成分如表 2 所列。

表 1 分银渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of SSR (mass fraction, %)								
Pb	Sn	Sb	As	Bi	S	Cu	Ag	Au ¹⁾
33.73	6.47	6.06	3.57	2.31	2.02	0.97	0.32	18

1) Au: g/t

表 2 碳粉的化学组分

Table 2 Chemical composition of coke powders (mass fraction, %)							
C	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Cu	
84.11	3.01	6.66	0.83	4.81	0.23	0.97	

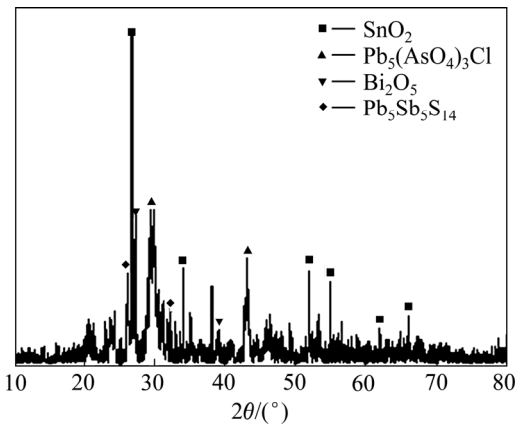


图 1 分银渣的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of SSR

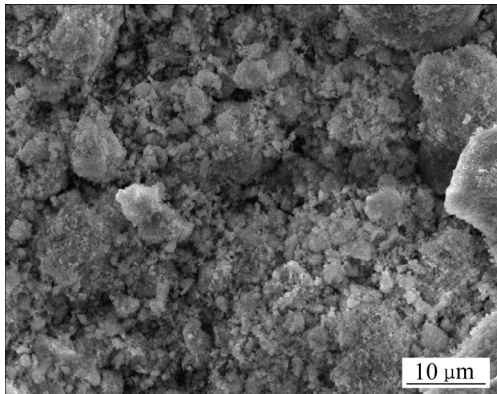
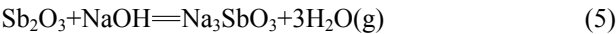
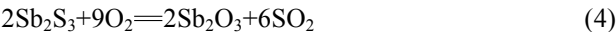
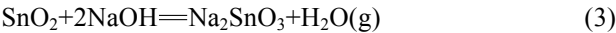
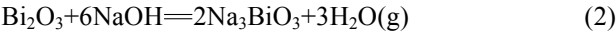
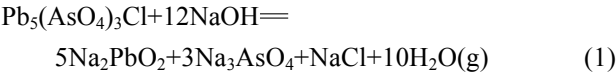


图 2 分银渣的 SEM 像
Fig. 2 SEM image of SSR

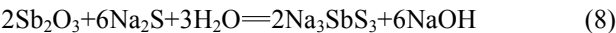
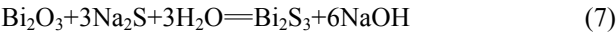
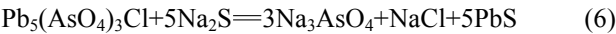
实验装置主要包括 SRJX 箱式电炉、DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器、SHZ-D(III)循环水式真空泵和 GZX-9140MBE 电热鼓风干燥箱等。

1.2 实验原理

熔炼过程中, 只有熔剂 NaOH 存在时, 分银渣中的 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 和熔融 NaOH 在 600°C 按照(1)反应生成微溶于水的 Na_2PbO_2 和易溶于水的 Na_3AsO_4 , 经浸出后砷几乎完全进入溶液, 而铅部分浸出; Bi_2O_3 和熔融 NaOH 按照(2)反应生成 Na_3BiO_3 , 而 Na_3BiO_3 在浸出过程中容易水解生成 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沉淀进入浸出渣中; SnO_2 与 NaOH 通过反应式(3)熔炼生成易溶于水的 Na_2SnO_3 ^[14-16]; 分银渣中锑的硫化物极易氧化生成 Sb_2O_3 , 如反应(7)所示, Sb_2O_3 与 NaOH 通过反应式(8)生成不溶于稀碱的 Na_3SbO_3 ^[17]。

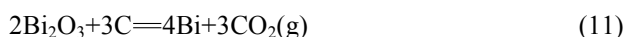
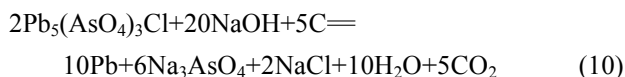


为使分银渣中的锑经低温碱性一步熔炼-水浸出工艺进入浸出液中与铅铋分离, 在熔炼过程中加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 使锑在熔炼过程中生成易溶于碱的硫代锑化物^[18-20]。熔炼过程中加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 后, 分银渣中的 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 与熔融 NaOH 、 Na_2S 按照反应式(6)发生反应, 生成难溶于水的 PbS ; Bi_2O_3 和 Na_2S 按照反应式(7)生成难溶于水的 Bi_2S_3 ; Sb_2O_3 与 Na_2S 通过反应式(8)熔炼生成易溶于水的 Na_3SbS_3 ; 分银渣中少量以 SnS_2 存在的锡按照反应式(9)发生反应, 生成易溶于水的 Na_4SnS_4 。



为了通过低温碱性一步熔炼-水浸出工艺实现铅铋的还原获得铅铋合金, 在熔炼过程中加入碳粉, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 在 NaOH 熔体中被碳粉还原为单质铅, Bi_2O_3 被还原为铋单质, 如反应式(10)、(11)铅铋形成贵铅合金并捕集贵金属。而随着碳粉的加入, 熔炼过程中的锑也会有少部分发生还原, 发生如反应式(12)~

(14)所示反应。



1.3 实验流程及分析方法

称取 50 g 分银渣, 加入一定量的 NaOH、NaS·9H₂O 及磨细后的碳粉, 放入箱式电阻炉中。升温至设定温度熔炼一段时间, 取出不锈钢坩埚, 在室温下水淬急冷降温, 待熔体恢复到室温后, 取出熔炼渣。在固定浸出温度 80 ℃、浸出时间 90 min、液固比 7:1 和搅拌速度 300 r/min 条件下加水浸出, 得到浸出液和浸出渣, 浸出渣经筛分得到贵铅, 分别称量, 取样分析。实验过程流程图如图 3 所示。

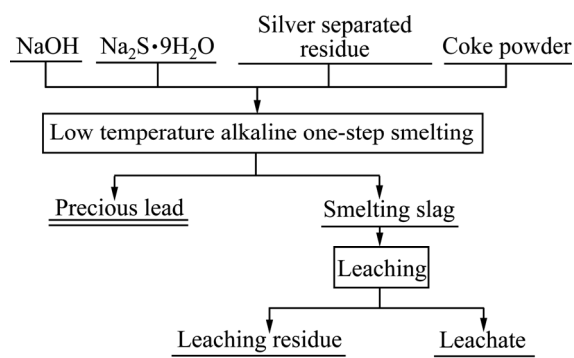


图3 分银渣低温碱性一步熔炼流程

Fig. 3 Principle flow sheet of silver separated residue low temperature alkaline one-step smelting

熔炼过程中各金属的浸出率为

$$R = \frac{\rho V}{m_1 w_1} \times 100\%$$

式中: R 为各元素的浸出率, %; ρ 为溶液中金属的质量浓度, g/L; V 为浸出液的体积, L; m_1 为分银渣的质量, g; w_1 为分银渣中各元素的质量分数, %。

贵铅中铅铋的回收率为

$$R = \frac{m_2 w_2}{m_1 w_1} \times 100\%$$

式中: m_2 为贵铅的质量, g; w_2 为贵铅中各元素的质量分数, %。

采用美国 Baird 公司生产的 PS-6 真空型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)分析浸出液中铅、锡、铋、砷、金和银的含量, 采用日本理学生产的 3014Z 型 X 线衍射分析仪(XRD)测定分银渣和浸出渣的物相及晶体结构等特征。采用德国 PW-1404 型 X 荧光光度计(XRF)分析分银渣和浸出渣中各元素含量。

2 结果及讨论

2.1 碱渣比的影响(未添加硫化钠)

在熔炼温度为 600 ℃、熔炼时间为 6 h 的条件下, 考察不同碱渣比对低温碱性一步熔炼-水浸出工艺各金属浸出率的影响, 其结果如图 4 所示。

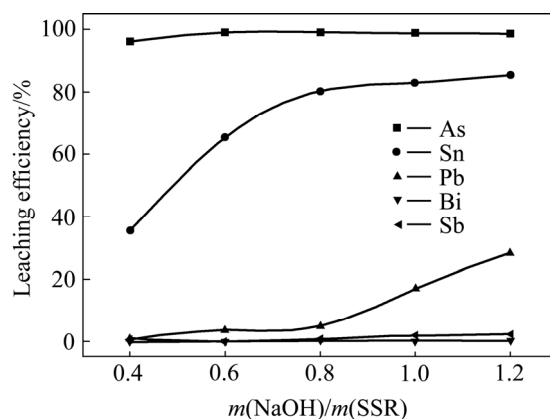


图4 碱渣比对各金属浸出率的影响

Fig. 4 Effect of mass ratio of NaOH to SSR on leaching rate of metals

图 4 所示为不同碱渣比对分银渣中各金属浸出率的影响。从图 4 中可以看出, 碱渣比对分银渣中锡和铅浸出率影响比较大。当碱渣比从 0.4 增加到 0.8 时, 锡浸出率从 35.76% 迅速增加到 80.42%; 当碱渣比增加到 1.0 时, 锡浸出率增加比较缓慢, 增加到 85.63%。碱渣比小于 0.8 时, 铅浸出率增加极为缓慢, 当碱渣比大于 0.8 时, 铅浸出率从 4.88% 迅速增加到 28.43%, 这是由于随着碱度的增加, 熔炼产物中的 Na_2PbO_2 的溶解度增加。在只有 NaOH 熔剂的熔炼过程中, 熔炼产物经水浸出后, 砷浸出率均大于 96%, 几乎完全浸出, 而铋、铊浸出率几乎为 0, 不浸出。这是由于熔炼后砷转化为可溶于水的 Na_3AsO_4 , 而铋转化为不溶于水的 Na_3SbO_3 , 铊经熔炼生成 Na_3BiO_3 , Na_3BiO_3 极易水解生成难溶于水的 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沉淀进入浸出渣中。

为了实现锡进入浸出液而铅进入浸出渣中, 后续反应选碱渣比为 0.8 作为实验条件。

2.2 盐渣比的影响

在熔炼温度为 600 ℃、熔炼时间为 6 h、碱渣比为 0.8 的条件下, 考察不同盐渣比对分银渣低温碱性一步熔炼-水浸出工艺各金属浸出率的影响, 实验结果如图 5 所示。

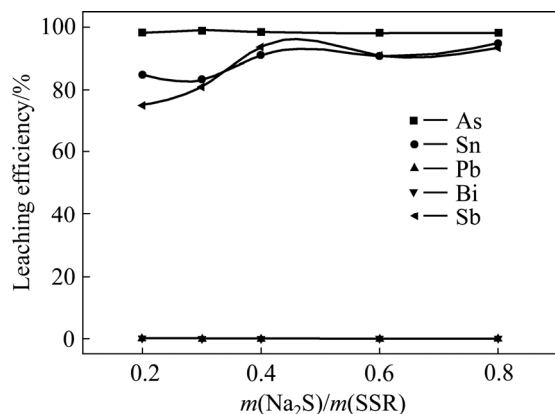


图 5 盐渣比对各金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of Na_2S to SSR on leaching rate of metals

由图 5 可以看出, 盐渣比对锡、铋浸出率影响比较大, 当盐渣比从 0.2 增加到 0.4 时, 锡浸出率从 84.87% 增加到 91.06%, 铋浸出率从 75.14% 增加到 93.71%; 而当盐渣比从 0.4 增加到 0.8 时, 锡和铋浸出率基本保持不变。这是由于随着 Na_2S 的加入, 分银渣中的铋熔炼生成易溶于水的 Na_3SbS_3 , 少量以 SnS_2 存在的锡熔炼生成易溶于水的 Na_4SnS_4 , 使得相对于不加 Na_2S 的熔炼过程, 锡浸出率稍有增加, 铋浸出率显著增大。加入 Na_2S 后, 铅、铋浸出率几乎为 0, 这是由于随着 Na_2S 的加入, 分银渣中的铅经熔炼生成极难溶于水的 PbS 、 Bi_2S_3 , 从而使铅、铋进入浸出渣中。此外, 砷浸出率仍保持在 98% 以上。综合考虑, 选择盐渣比为 0.4 作为后续实验条件。

2.3 碱渣比的影响(添加硫化钠)

在熔炼温度为 600 ℃、熔炼时间为 6 h、盐渣比为 0.4 时, 进一步考察碱渣比对分银渣中各金属的影响, 实验结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 碱渣比对砷、锡、铋浸出率影响比较大。其中, 碱度从 0.2 增加到 0.8 的过程中, 砷浸出率均大于 98%; 当碱度增加到 1.0 时, 砷浸出率降低

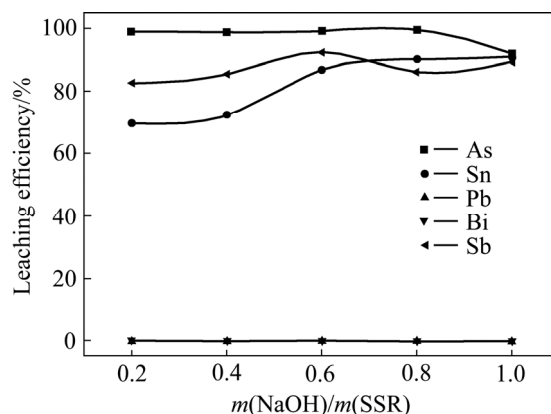


图 6 碱渣比对各金属浸出率的影响

Fig. 6 Effect of mass ratio of NaOH to SSR on leaching rate of metals ($m(\text{Na}_2\text{S})/m(\text{SSR})=0.4$)

到 91.7%。这是因为实验过程中, 碱渣比达到 0.8 以后, 抽滤时滤渣表面出现明显的白色结晶物。此外, 浸出液经久置后也会有结晶析出, 且结晶物随着碱渣比的增大而增多, 经检测分析得结晶物的主要成分为 Na_3AsO_4 , 检测结果如图 7 所示。由文献[21-23]可知, As_2O_5 在碱液中的浓度随着 NaOH 浓度的增加而降低。当碱渣比从 0.2 增加到 0.6 的过程中, 铋浸出率从 82.46% 增加到 92.09%; 碱渣比从 0.6 增加到 1.0 时, 铋的浸出率稍有波动, 变化趋势不明显。碱渣比从 0.2 增加到 0.6, 锡的浸出率从 69.55% 增加到 86.56%, 碱渣比大于 0.8 后, 增加的趋势趋于平缓, 考虑到碱的消耗, 选择碱渣比为 0.6 作为后续实验条件。

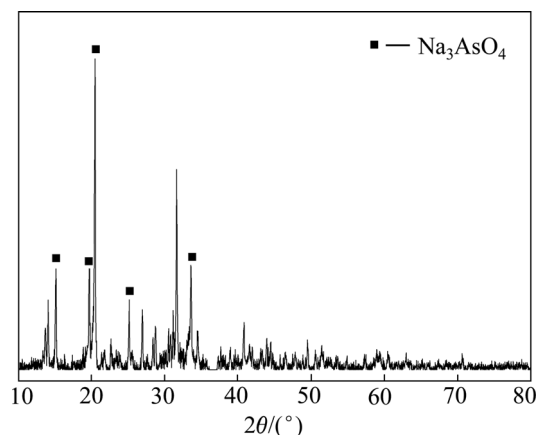


图 7 白色结晶物的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of white crystals

2.4 碳粉加入量的影响

在熔炼温度为 600 ℃、熔炼时间为 6 h、碱渣比为 0.6、盐渣比为 0.4 时, 考察不同碳粉加入量对各金属

的浸出率的影响,实验结果如图8所示,浸出渣经筛分后得到贵铅合金,经计算可得铅、铋的回收率如图9所示。

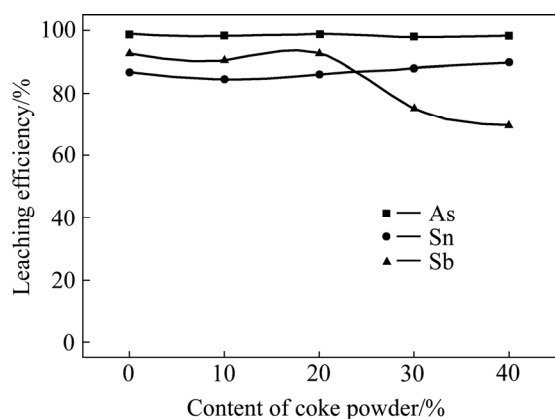


图8 碳粉加入量对各金属浸出率的影响

Fig. 8 Effect of content of coke powders on leaching rate of metals

由图8可知,随着碳粉含量的增加,砷和锡浸出率基本保持不变。锑浸出率在碳粉含量从0增加到20%时保持不变;而碳粉含量从20%增加到40%,锑浸出率显著下降。这是因为在熔炼过程中,锑的硫化物极易被氧化成 Sb_2O_3 ,而随着碳粉含量的增加, Sb_2O_3 易被炭或CO还原为金属锑,从而使锑的浸出率有所降低。此外随着碳粉的加入,分银渣中的铅铋也更容易还原为单质,形成贵铅合金,由图9可知,熔炼过程中碳粉的加入量对铅、铋的回收率有显著的影响。随着碳粉含量从0增加到20%,铅和铋的回收率分别从16.91%、23.64%增加到93.17%、99.99%;随着碳粉的加入量从20%增加到40%,铅、铋的回收率基本保持不变。综合碳粉加入量对锡、锑、砷浸出率以及铅、铋回收率的影响,选取碳粉加入量为20%时作为最优条件。

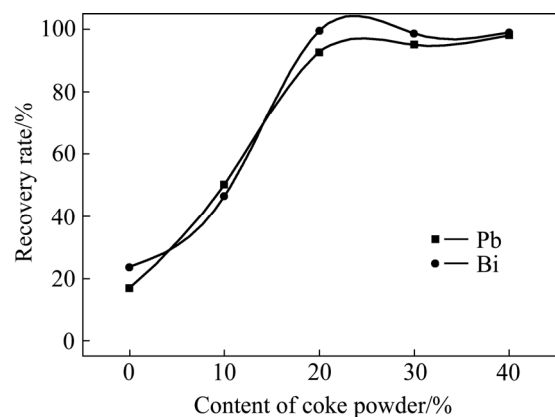


图9 碳粉加入量对各金属回收率的影响

Fig. 9 Effect of content of coke powders on recovery rate of metals

2.5 熔炼时间的影响

当熔炼温度为600℃,碱渣比为0.6,盐渣比为0.4,碳粉的加入量为20%时,考察熔炼时间对于一步熔炼-水浸出过程对锡、锑、砷浸出率及铅铋回收率的影响,各金属的浸出率以及铅铋的回收率分别如图10和11所示。

由图10可知,熔炼时间对砷、锑、锡浸出率的影响不大。随着熔炼时间的增加,砷浸出率保持在98%以上。而锡、锑的浸出率在熔炼时间从3h增加到4h时略有上升,随后浸出率分别在83%和92%左右波动,保持平缓;熔炼时间从6h增加到7h时,两者浸出率略有降低。由图11可知,随着熔炼时间的增加,铅、铋的回收率大体上呈增大趋势,且在熔炼时间为6h时,铅、铋的回收率最大,分别为93.17%、99.99%。综上可知,选取熔炼时间为6h时作为最优条件。

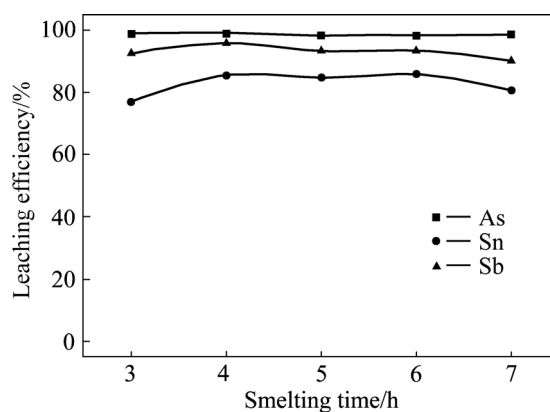


图10 熔炼时间对各金属浸出率的影响

Fig. 10 Effect of smelting time on leaching rate of metals

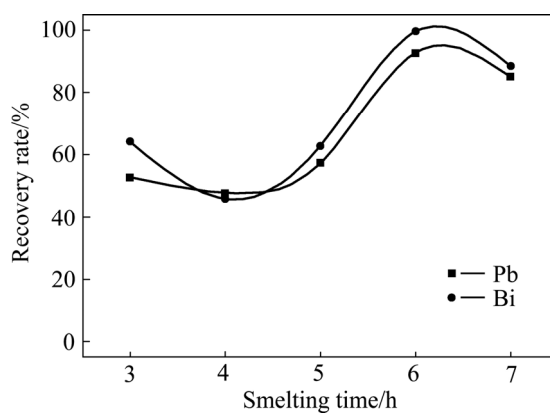


图11 熔炼时间对各金属回收率的影响

Fig. 11 Effect of smelting time on recovery rate of metals

2.6 熔炼温度的影响

在碱渣比为0.6,盐渣比为0.4,碳粉的加入量为

20%, 熔炼时间为 6 h 时, 考察熔炼温度对低温碱性一步熔炼-水浸出过程锡、锑、砷浸出率及铅铋回收率的影响, 各金属的浸出率以及铅铋的回收率分别如图 12 和 13 所示。

由图 12 可知, 熔炼温度对锡、锑的浸出率影响较大。熔炼温度从 400 ℃增加到 600 ℃时, 锡的浸出率从 65.86%增加到 85.95%, 锑的浸出率从 75.59%增加到 93.62%。随着熔炼温度的升高, 砷的浸出率保持在 98%以上。由图 13 可知, 随着熔炼温度的升高, 铅铋回收率显著升高。当温度从 400 ℃上升到 600 ℃时, 铅、铋的回收率分别从 21.91%、14.19%增加到 93.17%、99.99%。综合熔炼温度对锡、锑、砷的浸出率和铅、铋的回收率影响, 可知最优温度为 600 ℃。

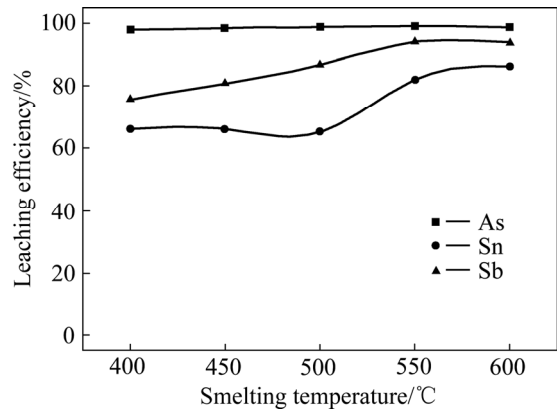


图 12 熔炼温度对各金属浸出率的影响

Fig. 12 Effect of smelting temperature on leaching rate of metals

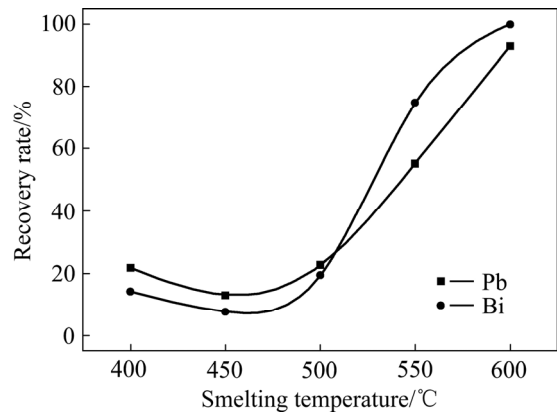


图 13 熔炼温度对各金属回收率的影响

Fig. 13 Effect of smelting temperature on recovery rate of metals

2.7 最优工艺条件

综合各因素对分银渣低温碱性一步熔炼-水浸出

工艺锡、锑、砷浸出率以及铅、铋回收率的影响, 最优的实验条件如下: 熔炼温度为 600 ℃, 熔炼时间为 6 h, 碱渣比为 0.6, 盐渣比为 0.4, 碳粉加入量为 20%。在最优条件下, 锡、锑、砷的平均浸出率分别为 85.95%、93.06%和 98.62%, 铅、铋的回收率分别为 93.17%、99.99%。优化条件下, 实现了分银渣中锡、锑、砷和铅、铋的高效分离, 锡、锑、砷进入浸出液中, 可以进一步处理得到产品, 铅、铋被还原成单质捕集贵金属形成贵铅合金, 贵铅合金可以进一步提取铅、铋及贵金属。在优化条件下得到的贵铅合金的成分如表 3 所示。

表 3 贵铅的化学成分

Table 3 Chemical composition of precious lead alloy (mass fraction, %)

Pb	Bi	Ag	Au ¹⁾
96.68	7.56	0.98	2

1) Au: g/t

3 结论

- 1) 通过对分银渣进行低温碱性一步熔炼-水浸出处理, 分银渣中的锡、锑、砷和铅、铋、贵金属实现了高效选择性的分离, 锡、锑、砷进入浸出液中, 而铅、铋则被还原为单质并捕集贵金属形成贵铅合金。
- 2) 低温碱性一步熔炼-水浸出工艺处理分银渣的最佳工艺条件如下: 熔炼温度 600 ℃、熔炼时间 6 h、碱渣比 0.6、盐渣比 0.4 和碳粉加入量 20%。在最佳工艺条件下, 锡、锑和砷的平均浸出率达到 85.95%、93.06%和 98.62%, 可进一步处理获得含锡、锑的化工产品, 砷可集中回收脱去。铅、铋富集到贵铅合金中, 回收率分别为 93.17%、99.99%。贵铅中铅、铋、金、银的含量分别为 96.68%、7.56%、0.0002%、0.98%, 可进一步回收铅、铋及金银等贵金属。
- 3) 通过将分银渣两段熔炼造贵铅过程合为一步熔炼, 解决了两段熔炼过程中出现的浸出渣过滤困难、工艺流程长、试剂耗量大的问题, 节约了浸出渣需烘干后进入下一步熔炼工序的能耗。

REFERENCES

[1] 宾智勇. 复杂多金属物料综合回收铜铅锌锡试验研究[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(6): 16-18.

BIN Zhi-yong. Study on retrieve synthetically the copper, lead,

- zinc and tin in the complicated mutl metal supplies[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(6): 16–18.
- [2] 诸向东, 汪 洋, 李仕雄, 安 娟, 於智泉. 分银渣中有价金属高效回收利用[J]. 矿冶工程, 2012(6): 86–89.
ZHU Xiang-dong, WANG Yang, LI Shi-xiong, AN Juan, YU Zhi-quan. Efficient recycling of valuable metals from silver separating residue[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012(6): 86–89.
- [3] 吴艳新. 从铜阳极泥分银渣中综合回收利用锡的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013: 5–12.
WU Yan-xin. Study on the comprehensive recovery of tin from silver-separated residue[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013: 5–12.
- [4] 程利振, 李翔翔, 张三佩, 袁廷刚, 田庆华. 我国铜阳极泥分银渣综合回收利用研究进展[J]. 金属材料与冶金工程, 2011(4): 40–43.
CHENG Li-zhen, LI Xiang-xiang, ZHANG San-pei, YUAN Ting-gang, TIAN Qing-hua. The research progress of the technology for the recovery of valuable metals in silver separating residue[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2011(4): 40–43.
- [5] 陈白珍, 李义兵, 龚竹青, 李改变. 分银渣综合提取工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2004(22): 542–545.
CHEN Bai-zhen, LI Yi-bing, GONG Zhu-qing, LI Gai-bian. Study of comprehensive extra-cting silver separated residue[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004(22): 542–545.
- [6] 李义兵, 陈白珍, 王之平, 倪站兵, 李改变. 分银渣铅锑浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(5): 9–11.
LI Yi-bing, CHEN Bai-zhen, WANG Zhi-ping, NI Zhan-bing, LI Gai-bian. Study on leaching process of lead and antimony from silver separated residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004(5): 9–11.
- [7] 陆凤英, 魏庭贤, 沈雅君, 郑丽娟. 分银渣综合利用新工艺扩大试验[J]. 云南冶金, 2000, 31(1): 39–40.
LU Feng-ying, WEI Ting-xian, SHEN Wei-jun, ZHENG Li-juan. Enlarged experiment on new technology for complex utilization of silver separating residue[J]. Yunan Metallurgy, 2000, 31(1): 39–40.
- [8] 孙文达. 分银渣中贵金属的回收[J]. 铜业工程, 2008(1): 35–36.
SUN Wen-da. Precious metals recovery in silver separating residue[J]. Copper Engineering, 2008(1): 35–36.
- [9] 胡少华. 阳极泥中金银等贵金属的回收[J]. 江西有色金属, 1999, 13(3): 37–39.
HU Shao-hua. Recovery of valuable elements in silver separating residue[J]. Jiangxi Non-ferrous Metals, 1999, 13(3): 37–39.
- [10] 李义兵. 分银渣综合回收利用工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003: 13–14.
LI Yi-bing. Process Study on complex recovery and utilization silver separating residue[D]. Changsha: Central South University, 2003: 13–14.
- [11] 赵由才, 张承龙, 蒋家超. 碱介质湿法冶金技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 10–16.
ZHAO You-cai, ZHANG Cheng-long, JIANG Jia-chao. The hydrometallurgical technology in alkaline media[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 10–16.
- [12] 郭学益, 刘静欣, 田庆华, 李 栋. 有色金属复杂资源低温碱性熔炼原理与方法[J]. 有色金属科学与工程, 2013(2): 8–13.
GUO Xue-yi, LIU Jing-xin, TIAN Qing-hua, LI Dong. Principle and method of low temperature alkaline smelting in nonferrous metallurgy complicated resources[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013,(02):8-13.
- [13] 田庆华, 程利振, 袁廷刚, 辛云涛, 郭学益. NaOH-Na₂S 熔盐法处理分银渣[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014(8): 2553–2558.
TIAN Qing-hua, CHENG Li-zhen, YUAN Ting-gang, XIN Yun-tao, GUO Xue-yi. Processing of silver separated residue by NaOH-Na₂S molten salt method[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014(8): 2553–2558.
- [14] 郭学益, 刘静欣, 田庆华. 废弃电路板多金属粉末低温碱性熔炼过程的元素行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1757–1763.
GUO Xue-yi, LIU Jing-xin, TIAN Qing-hua. Element behavior of low temperature alkaline smelting process of waste printed circuit boards[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1757–1763.
- [15] 刘静欣, 郭学益, 刘 旸. 废弃电路板多金属粉末碱性熔炼产物分形浸出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 545–552.
LIU Jing-xin, GUO Xue-yi, LIU Yang. Fractal leaching kinetics of alkaline smelting product with metal enrichment from waste printed circuit boards[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 545–552.
- [16] 汪秋雨, 蔡 琥, 何 强, 韩亚丽, 胡意文, 王 日. 分银渣中锡提取工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(7): 22–25.
WANG Qiu-yu, CAI Hu, HE Qiang, HAN Ya-li, HU Yi-wen, WANG Ri. Tin extraction process from separating residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(7): 22–25.
- [17] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 95–99.
ZHAO Tian-cong. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 95–99.
- [18] BROSTOW W, GAHUTISHVILI M, GIGAURI R, HALEY E, LOBLAND H, JAPARIDZE S, LEKISHVILI N. Separation of natural trivalent oxides of arsenic and antimony[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(3): 24–26.
- [19] BALA P, ACHIMOV I O M. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(1): 44–50.

- [20] KUCHAR D, FUKUTA T, ONYANGO M S, MATSUDA H. Sulfidation treatment of copper-containing plating sludge towards copper resource recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(1): 86–94.
- [21] 易 宇, 石 靖, 田庆华, 郭学益. 高砷烟尘氢氧化钠-硫化钠碱性浸出脱砷[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 806–814. YI Yu, SHI Jing, TIAN Qing-hua, GUO Xue-yi. Arsenic removal from high-arsenic dust by NaOH-Na₂S alkaline leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 806–814.
- [22] URAZOV G G, LIPSHITS B M. The solubility isotherms of Na₂O-H₂O-As₂O₃ system at 75 °C [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1960, 5(4): 950–952.(in Russian)
- [23] GUERIN H, MATTRAT P. Study on the alkaline arsenates of As₂O₃-Na₂O-H₂O system at 25 °C [J]. *French Bulletin of Chemical Society*, 1957, 2: 323–329.(in French)

Process of silver separated residue by low temperature alkaline one-step smelting

ZHANG Jing, LI Dong, TIAN Qing-hua, GUO Xue-yi, YANG Ying

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Processing of silver separated residue(SSR) by low temperature alkaline one-step smelting was adopted to produce precious lead alloy and obtained a solution of Sn, Sb, As followed by water leaching of alkaline slag. The effects of the mass ratio of alkali to SSR, the mass ratio of salt to SSR, smelting temperature, smelting time and addition of coke powder were determined on the leaching efficiencies of As, Sn and Sb, and the recovery rates of Pb and Bi. The results show that the optimum conditions of the process are determined as follows: the mass ratio of alkali to SSR is 0.6, the mass ratio of salt to SSR is 0.4, the smelting temperature is 600 °C, the smelting time is 6 h and the content of coke powder is 20%. Under the optimum conditions, the leaching efficiencies of As, Sn and Sb reach 98.62%, 85.95% and 93.06%, respectively, while Pb and Bi are reduced to form precious lead alloy and the recovery rates of Pb and Bi reach 93.17% and 99.99%, respectively. This process provides a simple, highly effective way to separate and extract precious metals.

Key words: silver separated residue; smelting; alkaline; leaching rate; recovery rate

Foundation item: Project(51234009) supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-04-07; **Accepted date:** 2017-06-27

Corresponding author: LI Dong; Tel: +86-731-88877863; Fax: +86-731-88836207; E-mail: yejin013_18@163.com

(编辑 何学锋)