



从铅铜冶炼的副产物中回收共伴生贵金属

周毅¹, 蒋文龙^{1,2}, 查国正^{1,2}, 邓聚海¹, 郭新宇¹, 黄大鑫¹, 徐宝强^{1,2}, 杨斌^{1,2}

(1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;

2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘要: 金银由于优异的耐蚀性、良好的导电性而应用于许多高新技术产业领域, 然而其储量有限, 其原生矿资源已难以满足日趋增长的需求; 铅铜冶炼过程产生的贵铅、贵铋、银锌壳、铜浮渣和硒渣等副产物中金银含量可观, 已成为其主要来源之一。本文综述了从这些副产物中提取和回收贵金属的各种技术, 依据副产品物料中各组元的熔沸点、蒸气压、氧化还原性等性质的差异, 回收技术由传统的熔炼法、氧化精炼法、电解法等火、湿法工艺发展到高回收率、清洁高效的真空气化分离技术; 本文详细地讨论了这些工艺的技术优势和对环境的影响, 以及未来可能面临的挑战; 最后为了实现金银高效回收、满足清洁生产的冶金要求, 提出了几点考虑。

关键词: 铅铜冶炼; 副产物; 贵金属; 回收; 真空气化分离工艺; 环境影响

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1063-15

中图分类号: TF831; TF832

文献标志码: A

引文格式: 周毅, 蒋文龙, 查国正, 等. 从铅铜冶炼的副产物中回收共伴生贵金属[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1063–1077. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37835

ZHOU Yi, JIANG Wen-long, ZHA Guo-zheng, et al. Recovery of associated precious metals from by-products of lead and copper smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1063–1077. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37835

白银和黄金是较早被人类发现并利用的贵金属^[1], 因其独特的物化性能, 如耐蚀性、优异的导电导热性和良好的延展性, 其主要应用已经由传统的货币和装饰品逐渐扩展到电子技术、航空航天、医疗等现代高新技术产业。提取贵金属的主要原料为金银矿物, 其次为有色金属冶炼副产品和含金银的废旧材料。从金银矿物提取银的比例较低, 仅为金的百分之一。据世界白银、黄金协会统计^[2-3], 2015年至2019年期间, 全世界对于金银的需求几乎一直处于增长状态。因此, 从铅铜冶炼的副产物中回收贵金属是提高金银产量的重要途径。

铅铜共伴生贵金属矿经火法熔炼产出粗铅、粗

铜以及炉渣和烟尘, 粗铅在初步火法除铜的过程中会产生含铜浮渣^[4-6], 进一步加锌除银则获得银锌壳以及阳极板^[7-8]; 阳极板通常进行电解精炼来获取富含金银的铅、铜阳极泥^[9-10]。在工业上, 铅阳极泥通常采用火法、湿法以及联合法工艺处理^[11-12]。传统火法工艺由于存在自动化程度低、间断化作业以及高能耗等不足而被弃用, 熔池熔炼法因其高效、高处理量的特点而受到关注, 得到进一步发展并实现了工业化应用。铅阳极泥常见处理技术总结如表1所示。铜阳极泥则使用吹炼法、选冶联合法、和半湿法等来处理^[13-14]; 阳极泥在以上工艺操作中, 会产生金属多以氧化形式存在的铅渣、

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52064029); 昆明理工大学分析测试基金资助项目(2019M201821020250938)

收稿日期: 2020-08-07; **修订日期:** 2021-08-03

通信作者: 蒋文龙, 副教授, 博士; Tel: 15987187472; E-mail: 122397715@qq.com

铋渣和硒渣^[15-16], 故需要对其进行还原操作, 还原熔炼后即得到贵铅和贵铋^[17-21]。这些含金银副产品物料的具体产出路径、主要成分及实物图见图 1、表 2 和图 2。

对于以上铅铜冶炼过程产生的含金银副产品物料, 传统处理工艺主要为火法、湿法和联合法。

火法工艺因适用性强、工艺简单而最早被人类应用, 然而, 由于高温作业环境和粉尘的排放, 安全环境问题十分严重。湿法工艺是利用含酸性或碱性介质的浸出剂将物料中的有价金属溶解在溶液中以固相析出, 从而进行贵金属回收的工艺^[22-23]; 该工艺过程稳定且金银回收率高, 但是流程冗长、环境污染难以控制。真空气化技术是在低于大气压条件下进行的冶金作业, 自 20 世纪六七十年代应用到冶金领域以来, 因为工艺简单、能耗低、清洁高效等特点而广受关注, 在近半个世纪里飞速发展, 成功应用在粗金属精炼^[24-27]和二次资源综合回收等领域^[28-29]。虽然这些技术拥有各自独特的优势, 但对贵金属回收率、金银提纯程度和环境的影响仍然存在; 未来的提取技术趋向于最大限度地回收贵金属, 减少生产成本和对环境的影响。

因此, 本文针对铅、铜矿物中贵金属资源的综

合回收进行了综述, 对贵铅、贵铋、银锌壳、铜浮渣以及硒渣中金银回收技术的现状进行总结。主要概述从以上几种物料中回收贵金属的工艺, 并详细讨论了这些技术的优缺点和对环境的影响。同时, 对贵金属回收技术的进一步发展提出了展望。

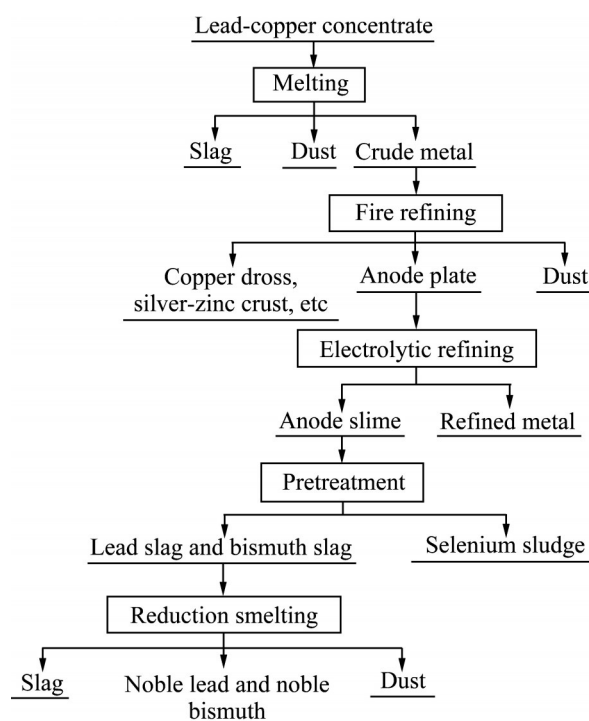


图 1 铅铜冶炼过程中副产物产出图

Fig. 1 Output diagram of by-products in lead and copper smelting process

表 1 铅阳极泥常见处理技术表^[11-12]

Table 1 Common treatment technology table of lead anode slime^[11-12]

Process characteristic	Technology	Main equipment	Technical advantage
Complete reduction smelting and oxidation refining with same equipment	Kaldor furnace smelting	Kaldor furnace	Strong adaptability, sulfur utilization rate > 98%
	Electric furnace melting	Electric furnace	Recovery of gold and silver: 99.36%, 99.30%
	Oxygen enriched bottom blowing reduction smelting	Horizontal converter	Cost: 609.2 yuan/ton, single furnace oxidation time: 20 h
Reduction smelting and oxidation refining are carried out separately	Oxygen enriched bath oxidation refining	Refining furnace	Enrichment of oxygen to strengthen metallurgical process
	Bottom blown oxygen converter(BBOC)	Blowing furnace	Recovery rate of Au, Ag: ≥99%, Oxygen utilization rate: 100%
	Three section method	Blowing furnace	Smelting and refining capacity: 140%, 46%
	Electrothermal continuous melting	Electric furnace	Easy to control temperature, high efficiency

表2 铅铜冶炼的副产品成分表^[9-20]

Table 2 Composition table of by-products of lead and copper smelting^[9-20]

By-product	Mass fraction/%							
	Ag	Au	Pb	Bi	Sb	Cu	Zn	Se
Noble lead	6.41	—	26.49	61.63	0.0055	—	—	
	11.46	—	40.27	7.32	28.1	2.3	—	
	28.59	606 ¹⁾	13.77	1.17	37.04	4.8	—	
Noble bismuth	17.86	0.86	5.45	67.73	<0.01	0.64	—	5.1
Selenium residue	0.41	0.0085	0.18	—	0.24	0.91	—	62.48
	1365 ¹⁾	85 ¹⁾	0.65	—	—	1.57	—	92.62
	0.31	0.01	1.18	—	—	1.57	—	91.12
Copper scum	0.27	—	48.45	—	16.25	25.95	—	
	990 ¹⁾	—	81.87	—	—	13.25	1.41	
	1464 ¹⁾	56.5 ¹⁾	83.25	—	—	12.34	1.04	
Silver zinc shell	13.23	—	23.19	—	—	—	62.341	—
	14.29	—	1.10	79.2	0.021	0.76	5.89	—
	5.632	—	0.58	79.09	<0.2	0.5	12.89	—

1) g/t



图2 铅铜冶炼所产副产品的实物图

Fig. 2 Physical picture of by-products from lead copper smelting

1 传统回收方法

1.1 火法工艺

火法回收工艺是在高温下从铅铜冶炼的副产品中萃取和精炼金银等金属的冶金过程，通常包括焙烧、熔炼、吹炼、火法精炼、电解精炼以及化学精炼等典型工艺流程^[22]。该工艺是利用合金中不同金属组元氧化还原性、熔点等性质的差异，在高温下对其进行一系列还原氧化操作，使贱金属、低熔点

金属与金银分离，实现贵金属的回收。

1.1.1 氧化精炼法

氧化精炼法作为贵铅、贵铋的传统处理工艺，其原理是在高温下对贵铅、贵铋进行氧化精炼处理，使其中易氧化、低熔点的组元(如锑、铋、铅、砷等)进入渣相和烟尘，金银等熔点高且不易被氧化的贵金属则以金属态的形式残留于渣中而得到富集^[30]，残渣再经过电解、吹氧等后续处理工序产出符合标准的金银，其具体工艺流程如图3所示。

分银炉(转炉)是铅冶炼厂进行贵铅氧化精炼最

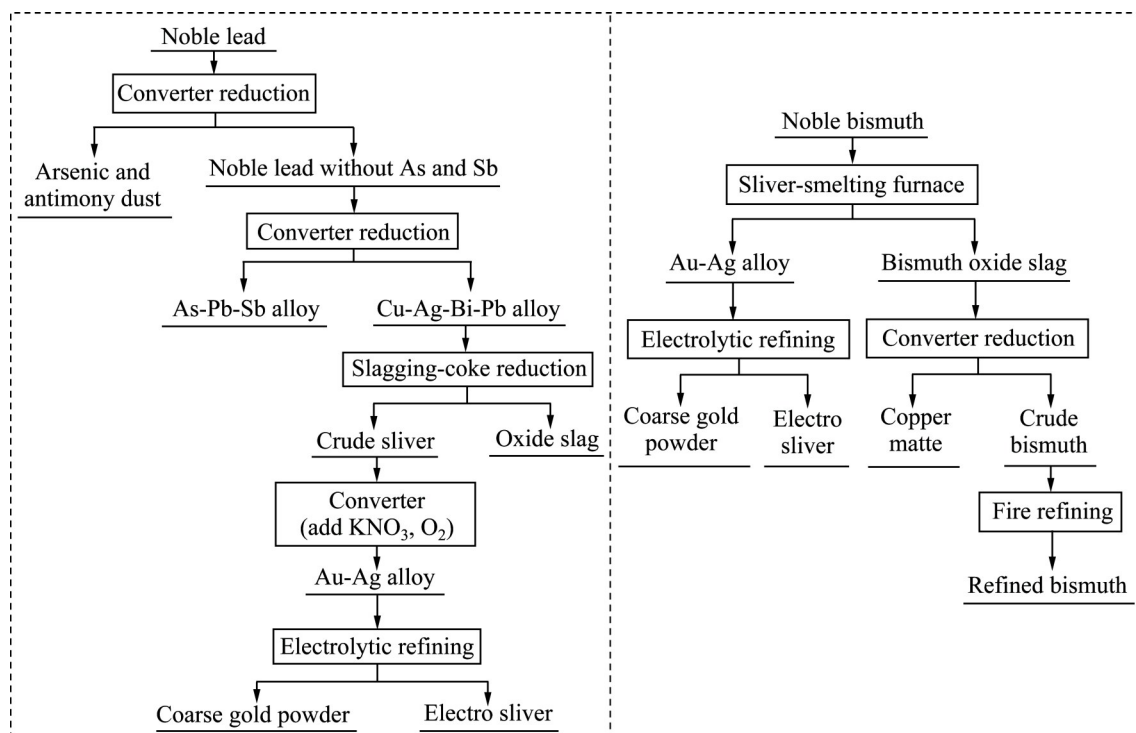


图3 贵铅、贵铋的氧化精炼法工艺流程图

Fig. 3 Process flow diagram of oxidation refining method for noble lead and precious bismuth

常见的炉型，处理阳极泥时从炉体上部鼓入氧气或富氧空气，进行多次转炉还原和氧化操作；该过程产生的多种氧化渣及烟气会不可避免地带走部分贵金属，导致金银直收率大大降低^[31]。英国最早采用灰吹炉取代分银炉进行贵铅的精炼，由于灰皿材料和炉子结构的特殊性，避免了贵金属渗入炉底的现象。而我国某企业在现代化实验室火法处理的基础上，结合民间提炼金银传统工艺所完善的灰吹法，实现了炉内进风量和气氛的精准控制，同时少造干渣，提高了贵金属与铅铋的分离效率，有效解决了金银直收率低的问题^[32-35]。山东某铜业公司针对氧化法中产生大量难处理烟尘(砷、铅、铋)和废渣的问题，根据金属组元的氧化性差异，提出富氧三段吹炼工艺，依次除铅、铋、硒碲。该工艺于2012年成功投产，核算表明，合金中银含量(质量分数)从7.44%提升至91.86%，铅、铋、碲等含量均小于0.001%。该工艺对原料适合性较强、金属回收率高^[36]。粗铅和粗铋物料在火法精炼过程中会产生铅银锌壳，经过熔析精炼除铋、真空蒸馏脱锌后，产出的贵铅同样采用灰吹炉吹炼除铅，最终得到粗银；该技术易于掌控、处理能力大，但存在金属回

收率低、能耗高、环境污染等问题。

1.1.2 熔炼法

1) 传统熔炼法

电炉、鼓风炉和反射炉熔炼法是铜浮渣传统的处理工艺，而苏打-铁屑法为国内目前常见的反射炉熔炼工艺^[6]；该方法铅的回收率高达97%，对原料适应性强且投资小，但是能耗高、炉衬腐蚀较快。列宁诺戈尔斯克铅厂^[37]开发了电炉熔炼技术，其原理和反射炉熔炼法相似；此工艺金属损失小、烟气量少、生产环境好，但是能耗高，运营成本大。湖南有色金属研究院^[38-39]针对某厂产出的高铅、低硫铜浮渣，采用加铅精矿代替硫精砂进行熔炼，冰铜品位由30%提高至33%，金银的直收率提高了5%~6%；此工艺铅回收率高、工艺成熟、适用性强，但是加入苏打形成的强碱性环境会降低炉衬寿命，且已被国家列为限期淘汰工艺。甘肃白银有色集团股份有限公司^[40]和广东某冶炼厂^[41]从工艺流程和炉体结构两方面对反射炉熔炼法进行改进，其处理量由50 t/d提高到60 t/d、金属回收率由90%提高到92.5%，大大提高了熔炼的效率。

2) 转炉熔炼法

近年来，国外布劳巴赫铅厂、宾斯菲尔德铅厂

及八户冶炼厂等大型企业均开始采用转炉熔炼法处理铜浮渣,其流程和反射炉法相同,但具有更高的生产率,处于国际较先进的地位^[42]。长沙有色冶金设计研究院^[43]于20世纪90年代初设计出国内第一台回转窑并成功投产,近年来在其传动装置、燃烧系统、收尘系统进行优化设计,并成功投产铜浮渣冶炼,其各项技术、经济指标达到甚至超越了设计要求,显示出较强的技术优势。包崇军等^[44-45]在反应温度700~800℃、熔炼时间2.5 h下采用此工艺对铜浮渣进行了工业试验,铅的直收率达95%~97%,回收率达97%~98%,取得了良好的经济效益。

3) 吹氧熔炼法

国内某厂每年产出约7000t铜浮渣用于生产高铋铅,消耗远大于产出且处理量小。该厂从2011年开始进行富氧顶吹熔池熔炼产业化试验,数据核算表明,铅直收率达95%~97%,回收率达97%~98%,节约成本2629.76元/t,经济和社会效益较好^[46]。2008年河南某公司^[47-48]将底吹熔炼工艺应用于铜浮渣半工业化试产,数次优化物料配比,确定最佳配比(质量比)为石子:焦炭:铁屑:吹炼渣=1000:50:70:100:120;在该条件下,炉况稳定、产品工艺达标、经济技术理想,但炉体内熔体沉降分离不彻底,有待进一步改善。

1.1.3 挥发法

挥发工艺主要是利用金属组元间的挥发性差异,加入试剂对易挥发金属进行氧化或氯化等操作,实现与贵金属的分离。贵铋通常采用氯化-氧化法工艺进行贵金属回收,首先氧化挥发分离铅铋,得到银铋合金进行氯化精炼二次除铅,产出银铋合金送转炉进行氧化吹炼分离银铋,氧化铋渣送电炉还原-电解产出精铋,银合金则通过氧化吹炼得到粗银。

对含水的富金银硒渣,通常采用氧化挥发法富集金银。在520~560℃下将粗硒置于氧气中焙烧生成二氧化硒,然后利用二氧化硒易挥发的特性使之与其他高沸点杂质金属分离,金银富集于残渣中。国内某公司曾使用此工艺生产二氧化硒,由于环境污染严重、生产效率和金属回收率较低,逐渐被淘汰。

1.2 湿法工艺

湿法工艺是利用铅铜冶炼副产物中各金属组元在不同溶剂中溶解度的差异,使其中溶解度高的金属溶解于溶液中而得到分离和富集,金银在渣相中得以回收的冶金过程。通常包括浸出、液固分离、溶液净化、溶液中金属提取及废水处理等单元操作流程。

1.2.1 全湿法

针对贵铅火法处理工艺中生产成本较高和中间产品积压严重的问题,广西某公司^[49]提出全湿法处理工艺。以硝酸浸出分离铋,以氯化钠沉淀-氨水络合制液-水合肼还原提银,中和水解沉铋,残液在除铅后直接用于铜电解系统以回收铜。该方法实现了贵铅中各组元的良好分离,银的回收率在98%以上,但是一氧化氮产量大,对环境污染风险高,且硬件投资大,后续处理成本高。

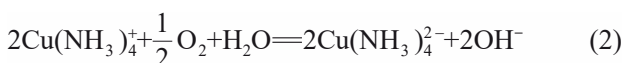
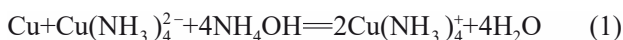
1.2.2 浸出法

1) 酸浸法

酸浸法主要包括浸出、固液分离和电积,原则工艺流程如图4(a)所示。铋银锌壳的现行处理工艺为:熔析除铋-真空蒸馏或硫酸浸出脱锌,氧化焙烧-盐酸浸出富集贵金属,从滤渣中回收银,在滤液中回收铋^[15]。德国杜伊斯堡冶炼厂最先实现酸浸法工业化处理铜浮渣^[50],在氧压为70 kPa、供氧量为200 m³/h条件下,阴极得到品位99.95%的铜,铅铜分离彻底。SHIBASAKI等^[51]采用硫酸浸出-石灰中和工艺对某冶炼厂的铜浮渣进行了铜铅分离研究;在温度为353 K、矿浆密度为150 kg/m³、浸出时间为5 h时,铜的浸出率大于80%;此工艺的成本是电炉法的31%,但对浸出原料有所限制,要求铜浮渣颗粒均匀,且含铜量高而含铁、锌、硫等元素低。

2) 氨浸法

氨浸法是通过氨水和反萃液中的铜氨配离子[Cu(NH₃)₄]²⁺来溶出铜浮渣中的铜,主要工序包括浸出、萃取、反萃和制取阴极铜或硫酸铜结晶等工序,如图4(b)所示。



英国阿旺茅斯公司用氨浸-萃取-电积工艺对铜浮渣开展了分离研究,以含氨气30 g/L、含CO₂30

g/L 的溶液作为浸出剂, 在 20 ℃ 下通氧浸出 1~3 h 时, 铜的浸出率达到 90%~95%; 采用 LIX 54 萃取铜, 杂质去除率可达 90% 以上^[52]。中出和彦等采用氨浸-萃取工艺分离回收铜浮渣中的铜和铅^[53], 流程与阿旺茅斯公司基本相同, 区别在于萃取剂由 10% 的 LIX 54 与 LIX 65 混合而成, 其选择性更好, 能更有效地从氨浸液中回收铜。此工艺在接近室温条件下进行, 过程相对稳定而且效率高, 但是成本相对较高、对设备腐蚀性强、对环境的污染较严重。

3) 碱浸法

碱浸法是利用铅溶于碱性溶液而铜不溶的原理来实现铜铅分离, 其原则工艺流程如图 4(c) 所示。CHOUZADJIAN 等^[54]对于 Pasmenco 金属有限公司密闭鼓风炉产生的铜浮渣, 采用烧碱浸出-净化-碳酸化沉淀煅烧工艺进行处理, 在 90 ℃ 碱性浸出 4.5 h, 铅的浸出率达 90% 以上, 氧化铅杂质 ≤ 0.05%, 产品纯度高, 铅铜分离效果良好。

1.2.3 电解法

上海工业大学张仲燕等^[55]针对贵铅传统灰吹法工艺中金银回收率低、铅损失及二次污染等问题,

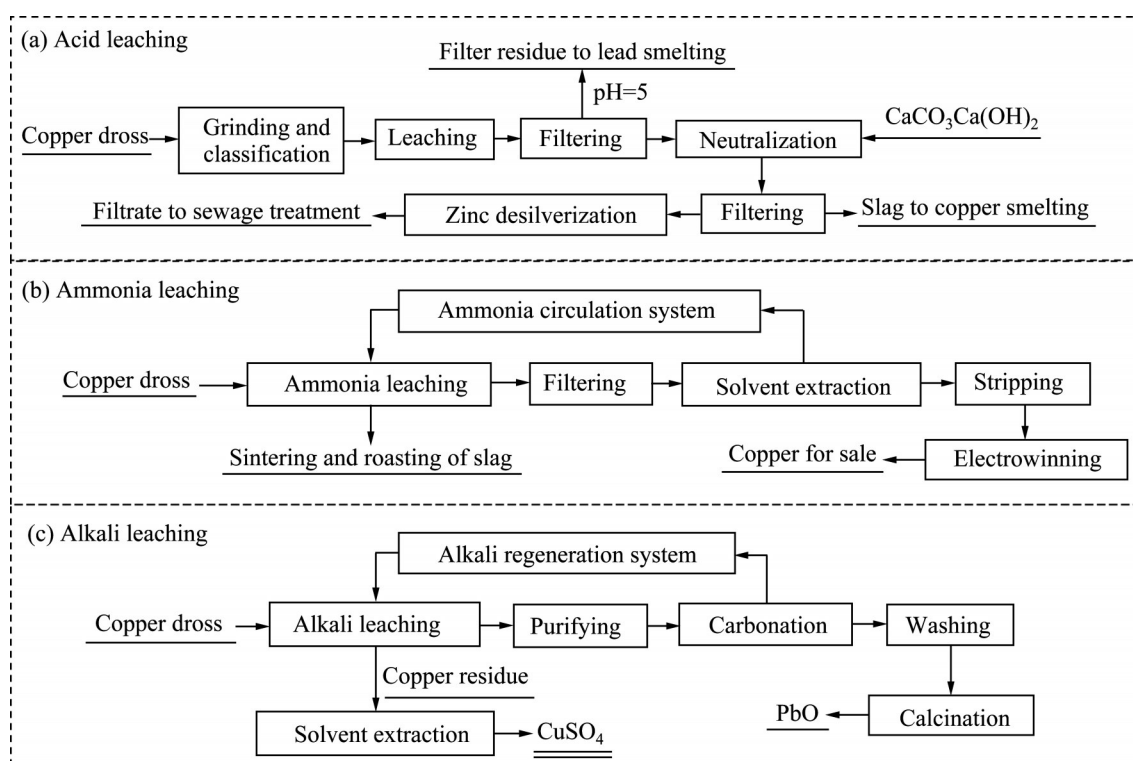


图4 浸出法工艺原则流程图

Fig. 4 Flow diagram of leaching process

表3 五种联合添加剂对阴、阳极极化的影响^[54]

Table 3 Influence of five combined additives on polarization of anode and cathode^[54]

Additive/(g·L ⁻¹)	Cathodic polarization value, η_{100}/mV	Slope of anodic polarization curve, $\frac{dD_a}{d\eta}/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1})$
No additives	1.5	49.65
β -Naphthol/Bone glue: 0.001–0.003/0.005	20–110	58.50–73.5
β -Naphthol/Bone glue: 0.005–0.002/0.3	24–100	46.00–61.00
β -Naphthol/Sodium lignosulfonate: 0.05–0.10/2.0	20–75	43.6–45.90
Bone glue/Sodium lignosulfonate: 2.0–4.0/2.0	20–75	39.50–42.50
Gelatin/Sodium lignosulfonate: 1.0–3.0/2.0	20–60	38.00–41.25

对其进行直接电解法研究,以贵铅作阳极、纯铅作阴极,获得了贵铅电解时的最佳电解液组成为:铅离子浓度 70.0 g/L、 $\Sigma[\text{SiF}_6^{2-}]$ 100.0 g/L、 β -萘酚和骨胶添加剂共同存在。表3所示为五种联合添加剂对阴、阳极极化的影响^[55]。该工艺既满足了极化要求又不引起电解液比电阻升高而有利于降低电耗,为电解法工业生产的最佳工艺条件设定提供了理论依据。

2 真空气化分离回收工艺

真空气化分离技术是在低于大气压的密闭环境下,通过真空蒸馏、真空还原、真空分解手段实现贵铅、贵铋、硒渣、银锌壳和铜浮渣的分离;该技术能够显著改善冶金热力学和动力学条件,达到富集和回收贵金属的目的。

真空气化分离技术的主要理论依据是合金分离系数、金属饱和蒸气压及挥发特性的差异。图5所示为纯金属饱和蒸气压与温度的关系图。由图5可知,在铅铜冶炼的副产物中,铅、铋、砷、锑、硒、碲组元的饱和蒸气压远大于金、银、铜组元,因此理论上可以将金银富集在渣相中实现贵金属的回收。然而,饱和蒸气压只能用于预测合金真空蒸馏分离的可能性^[56],为了准确判断真空气化过程中合金分离的程度、预测气液两相的成分,戴永年等^[57]提出并建立了气液平衡(VLE)成分图,使用陶东平教授^[56,58]提出的分子相互作用体积模型(MIVM)计算体系活度系数(γ),然后采用迭代计算

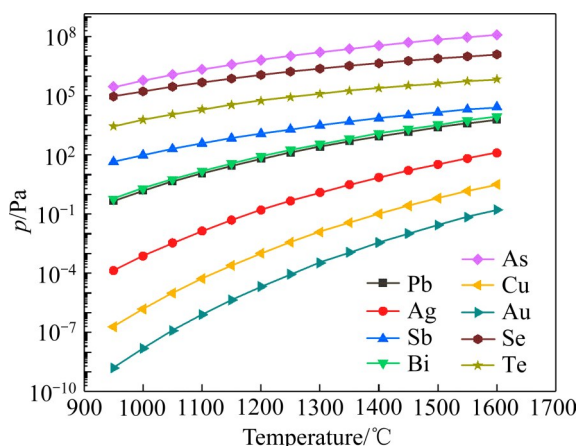


图5 纯金属饱和蒸气压与温度的关系图

Fig. 5 Relationship curves between saturated vapor pressure and temperature

方法即可得到合金的 T - $x(y)$ 相图和 p - $x(y)$ 相图。

昆明理工大学杨斌团队^[59-62]通过 MIVM 以及 NRTL 等模型计算出各种含贵金属复杂物料中易挥发组元体系的 VLE 相图,得出铜、金、银占据液相主要地位,因此可以被富集于液相。对于高熔点铜金银,孔令鑫等^[63]通过简化分子相互作用体积模型(SMIVM)计算出 Au-Cu 的活度系数,得出其 VLE 相图,可知真空气化分离法理论上可以实现金、铜分离,但是对体系有极高的温度和压强要求。

2.1 贵铅、贵铋真空气化分离技术

20 世纪六七十年代,贺子凯等^[64]基于铅基合金相图和合金蒸气密度比等真空技术理论,首次将真空技术应用于 $w(\text{Ag}):w(\text{Pb}):w(\text{Cu})=3.38\%:94.42\%:0.049\%$ 的贵铅分离,得到含银高于 95% 的粗银,达到了初步分银的目的。相比灰吹法,其得到的粗铅再次精炼后大大提高了铅的回收率。包崇军等^[65]在 850 °C、10~20 Pa、恒温 2 h 条件下对贵铅进行了公斤级真空分离扩大实验,残留物中银从 11.46% 富集至 45.31%,铅含量从 40.27% 脱除至 0.21%。

蒋文龙等^[59]在前人对贵铅合金真空分离实验研究的基础上,通过 VLE 相图预测出贵铅的分离温度、恒温时间,然后对贵铅进行了百公斤级工业化试验;经两次真空气化分离后,凝析相中银含量降至 20 g/t 以下,并取得了良好的经济技术指标,指导了工业化应用技术和装备的突破^[66-67]。随后,昆明理工大学开发出其连续化生产设备并将该贵金属回收技术推广至俄罗斯、越南、老挝等地区,建立近百条生产线,带来了巨大的社会效益和经济效益。对于贵铋物料,通常进行两段真空气化分离工艺处理,第一段蒸馏得到粗银、高银粗铋挥发物,对挥发物进行二段蒸馏富集,其中贵金属产出二次粗银。

2.2 铜浮渣

宋冰宜等^[68]、陈金杰等^[69]对由纯铅、纯铋、纯铜配得的铅铜、铅铋合金开展了真空气化分离研究,实验结果表明,在合适的温度、压强和熔体厚度条件下,铅铜、铅铋合金的分离效果良好。王迎爽^[70]、熊恒等^[71]在炉内残压 10~15 Pa、焦粉用量 2%、蒸馏时间 0.5 h、蒸馏温度 1273 K 下对铅铜合

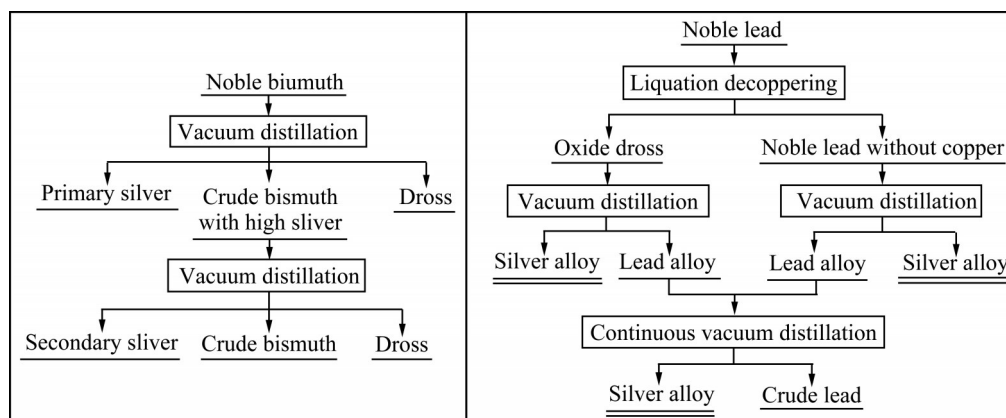


图6 贵铅、贵铋真空气化分离工艺流程图^[25, 59]

Fig. 6 Flow diagram of vacuum gasification separation process of noble lead and precious bismuth^[25, 59]

金进行了真空气化分离实验研究，发现铅和PbS进入蒸气后冷凝为粗铅，铜和Cu₂S则残留于冰铜相，达到了良好的铅铜分离效果。杨斌等^[72]采用“真空蒸馏-分级冷凝”方法对铜浮渣进行脱硫、脱铅和回收铜银铋的应用研究；实验表明，在蒸馏温度1523 K、炉内压强20~160 Pa、保温4.5 h的条件下，得到的一级冷凝物为含硫10%的硫化物，二级冷凝物为含铜1.17%的粗铅，残留物为含铅0.46%、含硫0.21%的铜银铋合金，达到了预期的高效脱硫和铅铜分离目的。

杨斌等^[73]采用间断真空气化分离技术，在1523 K、20~150 Pa、加热5 h条件下，对某铜厂的铜浮渣开展了500 kg半工业化真空蒸馏扩大试验，结果如图7所示；残渣中银、铜和铋的回收率分别达到了96.92%、97.33%和88.53%，挥发物中富集了99.30%的铅和97.72%的硫，确认成功分离铜、银、铅；该方法功耗小于1500 kW·h/t，满足了连续、高效、绿色的冶金生产要求，适用于大规模生产。

2.3 硒渣

2.3.1 真空气化分离法

针对国内某铜厂产生的含硒55%~75%、金300 g/t、银0.3%的含水硒渣，杨斌等^[74]展开了700~900 °C下的真空气化分离实验，发现升温至730 °C后，部分硒与铅反应生成难挥发的PbSe和PbSeO₄，导致残留相中硒的质量分数增加，故在开展工业化生产时应控制温度范围；实验结果表明，在温度为750 °C时可得到含硒96.46%的粗硒，粗

硒可通过二次蒸馏进一步提纯，金银富集于残渣中。随后杨斌等^[75]进一步对其开展了公斤级和半工业化试验研究，结果表明，在系统压强为50 Pa、蒸馏温度为693 K和适合的恒温时间下，硒的纯度由91.35%提纯至98.91%，金银富集20倍以上，直收率在99.5%以上。真空气化分离技术在降低生产成本、提高工艺的产硒能力和金银回收方面均具有显著的效果。

2.3.2 密闭熔炼-真空蒸馏精炼工艺

国内某铜厂联合昆明理工大学针对原真空气化分离工艺生产效率低、热损耗高等问题，开发了铜冶炼硒渣“密闭熔炼-真空蒸馏精炼”工艺。在负压下硒渣被转化为熔体，有效提高了其密度和入炉温度，进而提高了蒸发速率，降低了生产周期，最终增加工艺的产能。随后，该厂建成年产纯硒量420 t的生产线，硒回收率达80%，硒的纯度大于98%，每生产1 t纯硒的综合耗电量为1500 kW·h，金银富集了20倍^[76]。

2.4 银锌壳

苏联曾对银锌壳开展过电阻真空炉半工业实验研究，相比常压方法，该工艺在处理量、作业温度等方面体现出较强的优势。戴永年等^[7]理论计算出铋银锌壳中主要二元合金间的分离系数关系为 $\beta_{\text{Ag-Zn}} > \beta_{\text{Ag-Bi}} > \beta_{\text{Bi-Zn}}$ ，结合Ag-Bi-Zn系三元相图，论证了银与铋、锌分离的可行性；通过差热-差重分析确定了含铋79.09%、含锌12.89%、含银5.63%的铋银锌壳的挥发速率和气化温度等参数，然后进行了间断式公斤级实验和连续式工业化试验

研究,发现该物料在常规机械泵的真空范围内即可分离银、锌及铋,并得到含银50%以上的粗银。贺子凯等^[77]进一步对挥发相的挥发速率开展研究,发现铅的挥发速率受温度、压强限制较大,且随熔体深度增加而增大。真空感应炉在处理高品位原料过程中,利用电磁搅拌来提高蒸发速度,得到含银65%~70%的铅银合金。

3 技术优势和环境影响

面对当今全球资源有限、工业化中要求更大的处理量以及国家对冶金过程三废排放标准严格把控的现状,为了提高贵金属的回收率、降低生产成本和减少对环境的影响,对于铅铜冶炼系统产出的各种含金银物料的处理工艺在不断改进。

火法冶金工艺不仅可以高效提取金银贵金属,而且还能提高对铜、铅、锑、硒、碲等金属的回收效果;由于该工艺具有较大的处理量和较强的原料适应性,已普遍应用于冶金行业。含砷较高的贵铅、贵铋等在冶炼过程会产生高浓度氧化砷,对环境、人体造成严重且不可逆的损伤,为此,发达国家的一些企业已经采用最先进的冶炼技术,达到了严格的污染排放要求,但是发展中国家的大部分冶炼企业仍未达到相关国家规定的排放标准。

相较于火法冶金,湿法冶金工艺因其对高含量贵金属物料的适应性强、金银回收率高以及设备成本较低等优点,在发展中国家得到了更广泛的应用。在从副产物回收贵金属的冶金过程中,浸出和

电解流程尤为重要。浸出过程中,对原料粒度和成分会有所限制,如铜浮渣浸出时要求颗粒均匀,且含铜量高而含铁、锌、硫等元素低;而浸出剂的选择也受原料成分特性影响,不管酸性还是碱性选择,对设备都有较高的耐腐蚀要求;在此过程产生的“三废”,目前尚难以实现完全无害化处理,对环境危害较大。而电解工艺应用更为广泛,如粗铅、粗铜经氧化精炼或氯化挥发等氧化还原工序后得到的粗银,通常使用电解法进一步富集金银。

真空气化技术在贵铅、贵锑、铜浮渣等含金银物料的处理过程中,贵金属的回收率高达99%,而且不需要氯气、液氨、甲醛、水合肼等重大风险源辅料,提高了生产安全系数;其密闭环境杜绝了烟气的无组织排放,大大减少了治理成本。然而,此技术在基础理论层面上仅可以预判二元和少数三元合金的分离条件与程度,而在实际的矿物冶金过程中,往往需要分离更加复杂的多元合金,因此迫切需要相关基础研究的突破。

事实上,所有的努力都是为了提高贵金属的回收率、降低生产成本和减少对环境的影响。在此基础上,提取技术更加倾向于联合工艺处理,即根据物料在不同阶段的特点,选择火法、湿法或是真空气化分离技术进行阶段性处理。近些年出现的超重力技术^[78]、结晶分离法^[79]、矿浆电解工艺^[80]等新技术对于含金银物料的分离与提纯,在效率和清洁冶金方面显现出更强的优势,因此将来有必要联合这些新技术实现贵金属回收技术在高效性、清洁性方面的突破。表4所示为不同工艺技术对比表。

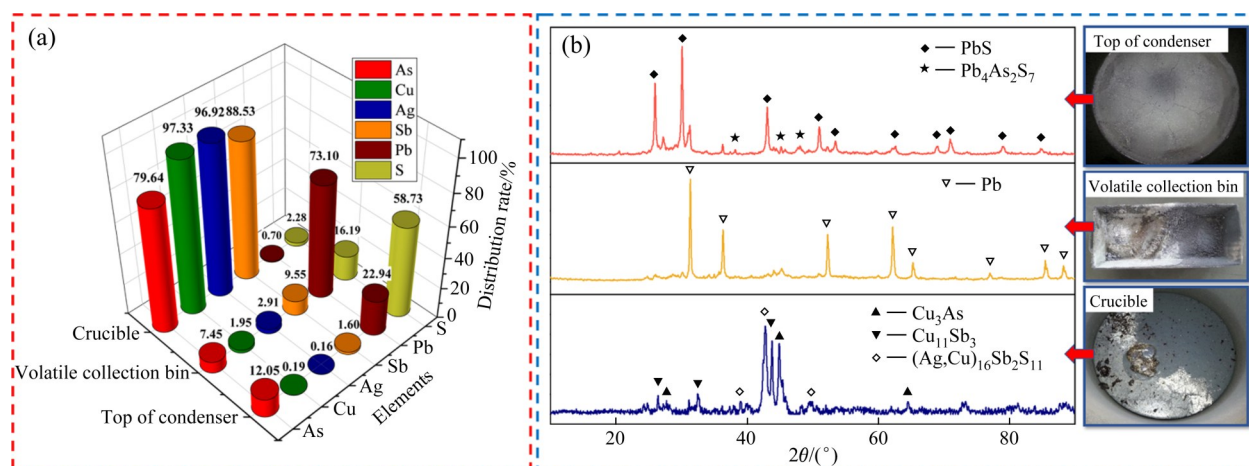


图7 真空蒸馏后不同冷凝区域产物的成分表和XRD分析结果^[73]

Fig. 7 Composition table(a) and XRD analysis results(b) of products in different condensation areas after vacuum distillation^[73]

表4 不同工艺技术对比表

Table 4 Comparison table of different process technologies

Item	Pyrometallurgy	Hydrometallurgy	Vacuum gasification separation technology
Auxiliary materials	Lime, soda, fluorite, iron filings, oxygen, sodium nitrate, chlorine	Sulfuric acid, sodium chloride, sodium chlorate, sodium sulfite, liquid ammonia, formaldehyde, hydrazine hydrate	—
Main process	(Evaporated selenium), (Pre-treatment of copper and nickel), reduction smelting, oxidation of lead, bismuth, arsenic, antimony, oxidation and copper removal, antimony silver electrolysis	(Steaming selenium), (Pre-treatment for removing copper and nickel), high acid leaching, neutral leaching, ammonia leaching / sodium sulfite separation of silver, chlorination separation of gold, silver electrolysis	Gasification separation
Environmental risk	High concentration arsenic oxide dust, which is difficult to control, causes human body damage	Acid mist, polluted acid, waste water, leaching hazardous waste residue	No three wastes
Precious metal recovery	94%	98%	99%

4 结论与展望

贵金属的应用领域极为广泛，由于有限的原生矿产资源和日益增加的需求量之间的矛盾，从铅铜冶炼的副产品物料中进行贵金属的提取和回收十分有必要。数十年对提取技术的不断研究已形成了从贵铅、贵锑、硒渣、铜浮渣等多金属复杂物料中回收金银的关键技术。在传统火法、湿法提取工艺基础上，各种方法得到了极大的改进。由于贵金属主导多金属复杂物料回收的最大价值，金银的损失几乎降到了最低。烟尘、废渣的处理应特别注意，在此过程产生的一氧化氮、酸性渣等会对环境造成严重损害。开发出短流程、低成本、高效率、少污染的贵金属与贱金属分离方法，其中真空气化分离技术满足了绿色、可持续发展的冶金生产要求，值得在行业中大力推广。

尽管贵金属回收技术得到了长足的改进，但在未来的推广中仍存在一些挑战，如在工业化生产中如何协同不同工艺来实现对不同来源物料更大处理量、更加高效与清洁的冶金生产？如何改善和提高工艺来应对国家提出的更加严格的废物排放标准？为实现对贵金属环境友好和可持续发展的回收，我们提出了几点考虑：第一，充分利用铅、铜冶炼系

统，利用铅铜冶炼时不同组元对贵金属亲和力差异的特性，选择性地将贵金属精矿加入到现有的铅铜冶炼系统，在冶炼铅铜的同时，高效回收贵金属；第二，由于原生贵金属资源日趋减少，应大力加强对各种含贵金属二次资源的回收技术的开发力度，充分利用二次资源资源；第三，结合现代高新科技进展实现对含贵金属物料分离、提纯和回收技术的突破；第四，大力践行“绿水青山就是金山银山”的理念，在生产时重点排查和监测三废的生产和排放，加强环保技术的应用、杜绝一切非达标物的排放。基于以上分析的结果，预计未来的贵金属回收技术可以进一步提高金银回收率，降低成本，并减少对环境的影响。

REFERENCES

- [1] 安志敏, 安家媛. 中国早期黄金制品的考古学研究[J]. 考古学报, 2008(3): 291-310, 415-416.
AN Zhi-min, AN Jia-yuan. An archaeological study of early Chinese gold-ware[J]. Acta Archaeologica Sinica, 2008(3): 291-310, 415-416.
- [2] The Silver Institute. World silver survey 2020[EB/OL]. [2020-07-23]. <https://www.silverinstitute.org/all-world-silver-surveys/>.
- [3] World Gold Council. Gold supply and demand statistics

- [EB/OL]. [2020-07-20]. <https://www.gold.org/goldhub/data#gold-supply-and-demand-statistics>.
- [4] 孙 倬, 陈邦俊, 张 驾. 重有色金属冶炼设计手册: 铅锌铋卷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 30-50.
- SUN Zhuo, CHEN Bang-jun, ZHANG Jia. Heavy nonferrous metal smelting design manual: Lead catalpa secret roll[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 30-50.
- [5] 彭容秋. 铅冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 103-110.
- PENG Rong-qiu. Lead metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 103-110.
- [6] 姚建明. 铜浮渣火法处理工艺的研究现状及发展[J]. 有色冶金节能, 2015, 31(2): 14-17.
- YAO Jian-ming. Research status and development of copper dross treatment with pyrometallurgical process[J]. Energy Saving in Nonferrous Metallurgy, 2015, 31(2): 14-17.
- [7] 戴永年, 黄治家, 曾祥镇, 等. 铋银锌壳真空蒸馏过程规律研究[J]. 昆明工学院学报, 1989, 14(3): 61-67.
- DAI Yong-nian, HUANG Ye-jia, ZENG Xiang-zhen, et al. Study on law of vacuum distillation bismuth-silver-zinc[J]. Journal of Kunming Institute of Technology, 1989, 14(3): 61-67.
- [8] 刘艳涛, 杨建斌, 雷建华. 高铋银锌渣真空蒸馏工艺研究[C]//中国有色金属学会学术年会. 北京: 中国有色金属学会, 2010: 230-232.
- LIU Yan-tao, YANG Jian-bin, LEI Jian-hua. The process study of high bismuth silver-zinc slag by vacuum distillation[C]//Annual Conference of Chinese Nonferrous Metals Society. Beijing: The Nonferrous Metals Society of China, 2010: 230-232.
- [9] 谢兆凤, 杨天足, 刘伟锋, 等. 脆硫铅锑矿无污染冶炼工艺研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 80-84.
- XIE Zhao-feng, YANG Tian-zu, LIU Wei-feng, et al. Study on smelting of jamesonite without pollution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(4): 80-84.
- [10] CHEN J H, LI Y Q, LONG Q R, et al. Improving the selective flotation of jamesonite using tannin extract[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(1/2): 54-56.
- [11] 何云龙, 徐瑞东, 何世伟, 等. 铅阳极泥处理技术的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(5): 40-51.
- HE Yun-long, XU Rui-dong, HE Shi-wei, et al. Research development of lead anode slime treatment technology[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(5): 40-51.
- [12] 张国靖, 李敦钊, 吴昆华, 等. 高砷铅阳极泥处理新工艺的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(2): 10-13.
- ZHANG Guo-jing, LI Dun-fang, WU Kun-hua, et al. Study on a new process for treating high arsenic lead anode slime[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1996(2): 10-13.
- [13] 梁君飞, 柳 松, 谢西京. 铜阳极泥处理工艺的研究进展[J]. 黄金, 2008, 29(12): 32-38.
- LIANG Jun-fei, LIU Song, XIE Xi-jing. Research progress on technology of dealing with copper anode slime[J]. Gold, 2008, 29(12): 32-38.
- [14] XING W D, LEE M S. Development of a hydrometallurgical process for the recovery of gold and silver powders from anode slime containing copper, nickel, tin, and zinc[J]. Gold Bulletin, 2019, 52(2): 69-77.
- [15] 万 雯, 杨斌, 刘大春. 硒的现状及其工艺研究[C]//全国真空冶金与表面工程学术会议. 沈阳: 中国真空学会, 2005: 72-75.
- WAN Wen, YANG Bin, LIU Da-chun. The study on the technology and present condition of selenium[C]//National Conference on Vacuum Metallurgy and Surface Engineering. Shenyang: Chinese Vacuum Society, 2005: 72-75.
- [16] 金世平. 真空蒸馏提取金属硒的工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004: 5-8.
- JIN Shi-ping. Study on extraction of metal selenium by vacuum distillation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2004: 5-8.
- [17] 张兴仁, 傅文章. 国内外主要类型难浸金矿的处理方法[J]. 国外金属矿选矿, 1998, 35(7): 2-6, 15.
- ZHANG Xing-ren, FU Wen-zhang. Treatment methods of main types of refractory gold deposits at home and abroad[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1998, 35(7): 2-6, 15.
- [18] 杨 玮, 覃文庆, 刘瑞强, 等. 高砷难处理金精矿细菌氧化-氰化提金[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1151-1158.
- YANG Wei, QIN Wen-qing, LIU Rui-qiang, et al. Extraction of Au from high arsenic refractory gold concentrate by bacterial oxidation-cyanidation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1151-1158.
- [19] EHRlich H L, EHRlich. Past, present and future of biohydrometallurgy[J]. Process Metallurgy, 1999, 9: 3-12.
- [20] 孙全庆. 难处理金矿石的碱法加压氧化预处理[J]. 湿法冶金, 1999, 18(2): 14-18.
- SUN Quan-qing. Pretreatment of refractory gold ore by alkali pressurized oxidation[J]. Hydrometallurgy of China, 1999, 18(2): 14-18.
- [21] 顾鹤林, 宋兴诚, 白家福, 等. 一种贵铅火法精炼生产粗银的工艺: 中国, CN103937988A[P]. 2016-07-20.
- GU He-lin, SONG Xing-cheng, BAI Jia-fu, et al. A process for producing crude silver by pyro-refining of noble lead: CN103937988A[P]. 2016-07-20.

- [22] 赵冬梅. 浅论湿法冶金与火法冶金工艺[J]. 企业导报, 2015(22): 50-51.
ZHAO Dong-mei. Discussion on hydrometallurgy and pyrometallurgy technology[J]. Guide to Business, 2015(22): 50-51.
- [23] 马荣骏. 湿法冶金新发展[J]. 湿法冶金, 2007, 26(1): 1-12.
MA Rong-jun. New development of hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2007, 26(1): 1-12.
- [24] GUO X Y, ZHOU Y, ZHA G Z, et al. A novel method for extracting metal Ag and Cu from high value-added secondary resources by vacuum distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116787.
- [25] YUAN H B, YANG B, XU B Q, et al. Aluminum production by carbothermo-chlorination reduction of alumina in vacuum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1505-1510.
- [26] ZHANG Y W, DENG J H, JIANG W L, et al. Application of vacuum distillation in refining crude lead[J]. Vacuum, 2018, 148: 140-148.
- [27] 李亮, 刘大春, 杨斌, 等. 真空蒸馏铅阳极泥制备粗锑的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(4): 301-305.
LI Liang, LIU Da-chun, YANG Bin, et al. Extracting of crude antimony from lead anode slime by vacuum distillation[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(4): 301-305.
- [28] ZHA G Z, YANG B, YANG C F, et al. Selective separation and recovery of valuable metals by vacuum distillation of copper anode slime flotation tailings[J]. JOM, 2019, 71(7): 2413-2419.
- [29] 贾国斌, 杨斌, 刘大春, 等. 废旧铅锡合金真空蒸馏的研究[J]. 资源再生, 2008(1): 30-32.
JIA Guo-bin, YANG Bin, LIU Da-chun, et al. A study on vacuum distillation of waste lead and tin alloy[J]. Resource Recycling, 2008(1): 30-32.
- [30] 孔令鑫, 徐俊杰. 贵铅真空蒸馏分离新技术[J]. 科学技术创新, 2018(13): 195-196.
Kong Ling-Xin, Xu Jun-Jie. New technology of vacuum distillation for separation of noble lead[J]. Scientific and Technological Innovation Information, 2018(13): 195-196.
- [31] 黄天增. 灰吹炉在国内外贵铅精炼的应用[J]. 工业炉, 2009, 31(5): 20-22.
HUANG Tian-Zeng. Application of cupellation furnace for noble lead refine in home and abroad[J]. Industrial Furnace, 2009, 31(5): 20-22.
- [32] 史学谦. 用底吹氧气转炉处理含贵金属物料[J]. 有色冶炼, 1996(3): 36-39.
SHI Xue-qian. Treatment of precious metal containing materials with bottom blown oxygen converter[J]. Non-Ferrous Smelting, 1996(3): 36-39.
- [33] 游力挥. 兰德精炼厂的贵铅灰吹炉改造[J]. 株冶科技, 1996, 24(2): 13-23.
YOU Li-hui. Retrofit of noble lead ash furnace at rand refinery[J]. Science and Technology of Zhuzhou Smelter, 1996, 24(2): 13-23.
- [34] 华冰, 罗建伟, 王遂海, 等. 一种灰吹炉用铅烟气的净化装置: 中国, CN107726871A[P]. 2018-02-23.
HUA Bing, LUO Jian-wei, WANG Sui-hai, et al. Lead fume purifying device used for cupellation furnace: China, CN107726871A[P]. 2018-02-23.
- [35] 华冰, 秦玉生, 罗建伟. 一种灰吹炉用进气阀的控制装置: 中国, CN205781225U[P]. 2016-12-07.
HUA Bing, QIN Yu-sheng, LUO Jian-wei. Controlling means of cupellation admission valve for stove: China, CN205781225U[P]. 2016-12-07.
- [36] 谢祥添, 左东平, 余华清. 阳极泥绿色冶金新技术[J]. 世界有色金属, 2018(24): 1-2, 4.
XIE Xiang-tian, ZUO Dong-ping, YU Hua-qing. New anode slime green metallurgy technique[J]. World Nonferrous Metals, 2018(24): 1-2, 4.
- [37] 牛勤学, 付国秀. 铜浮渣反射炉结构改造实践探索[J]. 湖南有色金属, 2011, 27(4): 35-36.
NIU Qin-xue, FU Guo-xiu. Copper dross reverberatory structure reconstruction practice exploration[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(4): 35-36.
- [38] 陈海清. 从浮渣铅精矿熔炼产的合金中回收金银的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2007, 23(3): 13-15.
CHEN Hai-qing. Study on gold and silver recovery from the As-Cu-Pb alloy produced by copper dross smelting with soda-lead concentrate in a smelter[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2007, 23(3): 13-15.
- [39] 陈海清. 提高铜浮渣反射炉熔炼金银回收率的研究[J]. 湖南有色金属, 2007, 23(5): 20-22.
CHEN Hai-qing. Study on improvement of recovery of gold and silver from the copper dross smelting in reverberatory furnace[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2007, 23(5): 20-22.
- [40] 张忠军, 单银平. 提高铅浮渣反射炉运行效率的生产实践[J]. 甘肃冶金, 2010, 32(3): 118-120.
ZHANG Zhong-jun, SHAN Yin-ping. Production practice of improving lead dross reverberatory furnace operating efficiency[J]. Gansu Metallurgy, 2010, 32(3): 118-120.
- [41] 陈思象, 冯开行. 提高铅浮渣反射炉处理能力的生产实践[J]. 南方金属, 2005(1): 48-50.

- CHEN Si-xiang, FENG Kai-xing. Practice of enhancing the lead-dross treatment capacity of reverberatory furnace[J]. Southern Metals, 2005(1): 48–50.
- [42] 彭容秋. 铅锌冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 29–50.
- PENG Rong-qiu. Lead-zinc metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003: 29–50.
- [43] 刘金庭. 铜浮渣回转短窑的设计与改进[J]. 中国有色冶金, 2005, 34(1): 34–36, 70.
- LIU Jin-ting. Design and improvement of copper dross rotary kiln[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005, 34(1): 34–36, 70.
- [44] 包崇军, 贾著红, 吴红林, 等. 转炉处理铜浮渣的工业试验[J]. 中国有色冶金, 2009, 38(3): 27–28.
- BAO Chong-jun, JIA Zhu-hong, WU Hong-lin, et al. Industrial test for treating copper dross with converter[J]. Chinese Nonferrous Metallurgy, 2009, 38(3): 27–28.
- [45] 包崇军, 吴张永, 孙成余, 等. 用转炉处理铜浮渣的方法: 中国, CN101358286A[P]. 2009–02–04.
- Bao Chong-jun, Wu Zhang-yong, Sun Cheng-yu, et al. Method for treating copper scum using converter: China, CN101358286A[P]. 2009–02–04.
- [46] 邓威威, 聂文斌. 富氧顶吹炉处理铜浮渣的工业试验[J]. 云南冶金, 2014, 43(4): 23–27.
- DENG Wei-wei, NIE Wen-bin. The commercial test of copper dross treatment by oxygen enrichment top-blown converter[J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(4): 23–27.
- [47] 杨 明, 狄聚才. 底吹炉处理铜浮渣的半工业试验[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(4): 22–24.
- YANG Ming, DI Ju-cai. Pilot test on treatment of copper scum by bottom-blown furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(4): 22–24.
- [48] 王立运, 曹军超, 李利丽. 铜浮渣冶炼新工艺实验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(1): 37–39.
- WANG Li-yun, CAO Jun-chao, LI Li-li. Experimental study of new copper dross smelting process[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(1): 37–39.
- [49] 张玥婷, 何启贤. 用湿法分离处理贵铅回收银铋铜的实验研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(SI): 27–30.
- ZHANG Yue-ting, HE Qi-xian. Study on hydrometallurgical process for recovery silver, bismuth and copper from precious lead[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(SI): 27–30.
- [50] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 2版. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 103–105.
- PENG Rong-qiu. Heavy metal metallurgy[M]. 2nd ed. Changsha: Central South University Press, 2004: 103–105.
- [51] SHIBASAKI T, HASEGAWA N. Combined hydrometallurgical treatment of copper smelter dust and lead smelter copper dross[J]. Hydrometallurgy, 1992, 30(1/2/3): 45–57.
- [52] 包晓波. 用氨浸—电积法从ISP铜浮渣及其他含铜物料中回收铜[J]. 有色冶炼, 1981(11): 40–42.
- BAO Xiao-bo. Recovery of copper from ISP copper scum and other copper containing materials by ammonia leaching electrowinning [J]. Non-Ferrous Smelting, 1981(11): 40–42.
- [53] 王玉心. 含铜铅渣的氨浸—溶剂萃取[J]. 矿产综合利用, 1983(3): 6–14.
- WANG Yu-xin. Ammonia leaching-solvent extraction of copper-lead slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1983(3): 6–14.
- [54] CHOUZADJIAN K A, RODEN S J, DAVIS G J, et al. Development of a process to produce lead oxide from Imperial smelting furnace copper/lead dross[J]. Hydrometallurgy, 1991, 26(3): 347–359.
- [55] 张仲燕, 梁琥琪, 曹雪琴, 等. 电解法处理废料贵铅的电极极化研究[J]. 环境科学, 1994, 15(6): 33–37.
- ZHANG Zhong-yan, LIANG Hu-qi, CAO Xue-qin, et al. Study on the electrode polarization in the electrolytic treatment of lead wastes containing gold and silver[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1994, 15(6): 33–37.
- [56] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys[J]. Thermochimica Acta, 2000, 363(1/2): 105–113.
- [57] 戴永年, 杨 斌. 有色金属真空冶金[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 19–86.
- DAI Yong-nian, YANG Bin. Vacuum metallurgy of nonferrous metals[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 19–86.
- [58] TAO D P, YANG B, LI D F. Prediction of the thermodynamic properties of quinary liquid alloys by modified coordination equation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 193(1/2): 167–177.
- [59] DENG J H, ZHANG Y W, JIANG W L, et al. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead[J]. Vacuum, 2018, 149: 306–312.
- [60] KONG L X, YANG B, XU B Q, et al. Application of MIVM for Pb-Sn-Sb ternary system in vacuum distillation[J]. Vacuum, 2014, 101: 324–327.
- [61] ZHA G Z, YANG C F, WANG Y K, et al. New vacuum distillation technology for separating and recovering valuable metals from a high value-added waste[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 863–869.
- [62] XU J J, KONG L X, XU B Q, et al. (Vapor+liquid)

- equilibrium (VLE) for binary lead-antimony system in vacuum distillation: New data and modeling using nonrandom two-liquid (NRTL) model[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(9): 4494–4501.
- [63] KONG L X, GAO J B, XU J J, et al. A new method for calculation of vapor-liquid equilibrium (VLE) of Au-Cu alloy system[C]//TMS 2019 148th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. Cham, Switzerland: Springer, 2019: 1027–1035.
- [64] 贺子凯, 王承兰, 戴永年. 对铅银合金贵铅真空蒸馏的研究[J]. *有色冶金*, 1984(4): 16–20.
- HE Zi-kai, WANG Cheng-lan, DAI Yong-nian. Study on vacuum distillation of lead-silver alloy[J]. *Non-Ferrous Smelting*, 1984(4): 16–20.
- [65] 包崇军, 蒋文龙, 李晓阳, 等. 真空蒸馏法处理贵铅新工艺研究[J]. *贵金属*, 2014, 35(S1): 31–36, 41.
- BAO Chong-jun, JIANG Wen-long, LI Xiao-yang, et al. Separation of the metals in precious lead by vacuum distillation process[J]. *Precious Metals*, 2014, 35(S1): 31–36, 41.
- [66] YANG H W, ZHANG C, YANG B, et al. Vapor-liquid phase diagrams of Pb-Sn and Pb-Ag alloys in vacuum distillation[J]. *Vacuum*, 2015, 119: 179–184.
- [67] 蒋文龙. 铅铜银合金真空蒸馏基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- JIANG Wen-long. Basic study on vacuum distillation of Pb-Cu-Ag alloy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [68] 宋冰宜, 蒋文龙, 杨斌, 等. 铅锑合金的真空蒸馏实验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2015, 35(12): 1477–1482.
- SONG Bing-yi, JIANG Wen-long, YANG Bin, et al. Recycling of environmental pollutant Pb-Sb alloy by vacuum distillation[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2015, 35 (12): 1477–1482.
- [69] 陈金杰, 蒋文龙, 杨斌, 等. 铅铜合金真空蒸馏分离的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(5): 490–495.
- CHEN Jin-Jie, JIANG Wen-Long, YANG Bin, et al. Separation of lead-copper alloy by vacuum distillation[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(5): 490–495.
- [70] 王迎爽. 铜浮渣真空蒸馏分离铜与铅的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- WANG Ying-shuang. Separation of copper and lead by vacuum distillation of copper dross[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.
- [71] 熊恒, 杨斌, 戴卫平, 等. 一种分离炼铅产铜浮渣中铜和银的方法: 中国, CN102373336A[P]. 2012–03–14.
- XIONG Heng, YANG Bin, DAI Wei-ping, et al. Method for separating copper and silver from dross produced by producing copper from smelting lead: CN102373336A[P]. 2012–03–14.
- [72] 杨崇方, 许娜, 蒋文龙, 等. 真空蒸馏-分级冷凝法处理铜浮渣的应用研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(1): 57–63.
- YANG Chong-fang, XU Na, JIANG Wen-long, et al. Recycling of copper dross by distillation and two-stage condensation in vacuum[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2016, 36(1): 57–63.
- [73] YANG B, HUANG D X, LIU D C, et al. Research and industrial application of a vacuum separation technique for recovering valuable metals from copper dross[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116309.
- [74] 黄占超, 杨斌, 戴永年, 等. 硒渣真空蒸馏研究[J]. *云南冶金*, 2002, 31(6): 27–29.
- HUANG Zhan-chao, YANG Bin, DAI Yong-nian, et al. Study on vacuum distillation of selenium residue[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2002, 31(6): 27–29.
- [75] 梅青松, 查国正, 刘大春, 等. 真空蒸馏提纯硒及富集金银的工艺研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 43(2): 14–21.
- MEI Qing-song, ZHA Guo-zheng, LIU Da-chun, et al. A study on purifying selenium and enriching gold and silver by vacuum distillation[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2018, 43(2): 14–21.
- [76] 赵群, 商仕杰, 禹建敏, 等. 铜冶炼硒渣“密闭熔炼-真空蒸馏精炼”法产业化实践[J]. *云南冶金*, 2019, 48(6): 43–48.
- ZHAO Qun, SHANG Shi-jie, YU Jian-min, et al. The industrialization practice on selenium residue from copper smelting by “Closed Smelting-vacuum Distillation Refining” method[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2019, 48(6): 43–48.
- [77] 贺子凯, 丁保满, 戴永年. 真空蒸馏银锌壳时铅锌的蒸发速率[J]. *昆明工学院学报*, 1989, 14(3): 56–60.
- HE Zi-kai, DING Bao-man, DAI Yong-nian. The evaporation rates of lead and zinc in vacuum distillation Ag-Zn-Pb crust[J]. *Journal of Kunming Institute of Technology*, 1989, 14(3): 56–60.
- [78] WEN X C, GUO L, BAO Q P, et al. Efficient separation of lead and antimony metals from the Pb-Sb alloy by super-gravity technology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 1012–1021.
- [79] LIU C, QIU K Q. Separating lead-antimony alloy by fractional crystallization using directional lifting process[J].

Journal of Alloys and Compounds, 2015, 636: 282–287.
[80] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 国内锑冶金技术现状及进展[J].
有色金属(冶炼部分), 2002(5): 6–10.
WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, JIANG Pei-hai. Status

and development of antimony metallurgy technology in
China[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),
2002(5): 6–10.

Recovery of associated precious metals from by-products of lead and copper smelting

ZHOU Yi¹, JIANG Wen-long^{1,2}, ZHA Guo-zheng^{1,2}, DENG Ju-hai¹, GUO Xin-yu¹,
HUANG Da-xin¹, XU Bao-qiang^{1,2}, YANG Bin^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. The State Key Laboratory of Complex Non-ferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming 650093, China)

Abstract: Gold and silver have been extended to many high-tech industries due to their excellent corrosion resistance and good electrical conductivity. However, their primary mineral resources have been unable to meet the increasing demand. The noble lead, precious bismuth, silver-zinc shell, copper scum and selenium slag produced in the lead-copper smelting process contain considerable gold and silver contents, which have become one of their main sources. This article outlined various technologies for extracting and recovering precious metals from these by-products. According to the properties of components, such as melting point, vapor pressure, redox and volatilization characteristics, the recovery technologies were developed from traditional smelting, oxidation refining, electrolysis and other pyrometallurgical and hydrometallurgical processes to high recovery, clean and efficient vacuum separation technologies. This article discussed the technical advantages and environmental impact of these processes in detail, as well as the challenges that they would face in the future. In order to realize the efficient recovery of precious metals and meet the metallurgical requirements of clean production, several considerations were put forward.

Key words: by-products of lead-copper smelting; traditional techniques; vacuum gasification separation process; technical superiority; environment influence

Foundation item: Project(52064029) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2019M201821020250938) supported by the Kunming University of Science and Technology Analysis Test Fund, China

Received date: 2020-08-07; **Accepted date:** 2021-08-03

Corresponding author: JIANG Wen-long; Tel: +86-15987187472; E-mail: 122397715@qq.com

(编辑 何学锋)