

铅银渣熔化-烟化过程中银物相演化规律的研究

冶玉花 苟有强 刘安强

(白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 针对铅银渣中银元素在熔化-烟化过程中物相演化规律开展研究。通过热力学计算分析,研究铅银渣中银物相挥发的热力学机制,并基于热力学理论,开展单因素实验,研究反应温度、配碳比和保温时间对银回收率的影响,得出最佳工艺参数。接着通过观察微观组织形貌,结合理论计算与实验结果,明确铅银渣中银物相在熔化-烟化过程中的演化规律。热力学分析结果表明,铅银渣中的 Ag_2O 会优先挥发到烟尘中;渣中的 $AgCl$ 不发生氧化反应、还原反应和分解反应,会挥发到烟尘中;渣中的 Ag_2S 不挥发也不发生还原反应,会被氧化成 Ag_2SO_4 ;在低温时渣中的 Ag_2SO_4 会被还原为单质银,单质银与铅、锌形成合金被携带进入烟尘;在高温时, Ag_2SO_4 的蒸气压急剧增大,会挥发到烟尘中。银扩大配渣实验结果表明,烟尘中物相为 Ag_2O 、 $AgCl$ 、 Ag_2SO_4 和单质银,这与热力学分析结果一致。单因素实验表明,回收铅银渣中银的最佳工艺参数为反应温度 $1\ 300\ ^\circ C$ 、配碳比 16.30% 、保温时间 $150\ min$;在此条件下,银回收率为 80.26% 。

[关键词] 铅银渣; 熔化-烟化法; 银物相; 热力学分析; 单因素实验

[中图分类号] TF803

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)02-0026-09

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.02.005

0 前言

热酸浸出-黄钾铁矾除铁湿法炼锌工艺过程中,浸出工序产出的铅银渣属于有害渣^[1],铅银渣的处理难度大且经济效益低,导致很多企业处理废渣的积极性不高。在当前国家倡导“碳中和”和“碳达峰”的情况下,铅银渣的处理显得更加紧迫,寻求科学合理的处理方法已经是刻不容缓。

目前国内外从铅银渣中提取有价金属资源的处理方法多种多样,包括浮选法、湿法、火法等,不同方法各有利弊。其中,浮选法工艺流程长,且需要进行浸出和焙烧处理,使用的大量浮选药剂会对环境造成二次污染;湿法处理铅银渣,虽然操作条件相对良

好,但是也存在处理量小,产生大量的废酸、废碱及其他化学废液,容易对环境造成二次污染的问题^[2];火法-湿法联合处理铅银渣需根据渣的成分来确定具体的处理工艺,虽说金属回收率高,可对多种金属进行回收,但也存在工艺流程繁琐的缺点^[3-5]。火法处理铅银渣虽然存在能耗高的缺点,但是工艺历史悠久、实际生产经验丰富、处理量大^[6-9],且处理后的二次尾渣不会造成环境污染,因此火法工艺成为大规模处理锌固废渣的首选工艺。

采用熔化-烟化法火法处理铅银渣是利用渣中各组分热力学性质的不同,通过氧化还原的方式将渣中的有价回收元素转化为易挥发的物质,挥发的蒸气在冷凝系统中冷凝,从而达到回收有价金属的目的^[10]。本文着重介绍了铅银渣熔化-烟化法处理过程中银物相演化规律,并通过单因素实验研究,初步探索反应温度、碳配比以及保温时间对铅银渣银回收率的影响。

1 实验

1.1 原料

使用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪对铅银渣成分进行分析,结果见表1。从表1可以看出,铅银渣中有价金属种类丰富,铅、锌、银、锑等稀贵金属品位相对较高,具有很大的回收再利用价值。

[收稿日期] 2024-01-18

[基金项目] 甘肃省科技重大专项(19ZD2GD001)。

[作者简介] 冶玉花(1978—),女,本科,冶炼高级工程师,主要研究方向为锌湿法冶金、湿法炼锌综合回收利用、有色冶炼新工艺的开发等方面工作。

[引用格式] 冶玉花,苟有强,刘安强. 铅银渣熔化-烟化过程中银物相演化规律的研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(2):26-34.

YE Yuhua, GOU Youqiang, LIU Anqiang. Phase evolution of silver in lead-silver slag during melting-fuming process[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(2):26-34.

表1 铅银渣多元素成分分析结果

元素	Zn	Al	Pb	As	Ag*	Ca	Cd	Fe	S	Sb	Si	Ga*	In*	Ge*
含量/%	6.43	0.86	3.66	0.19	149.00	5.23	0.14	20.30	14.03	0.13	6.02	13.90	44.00	8.50

注:带“*”单位为 g/t。

实验中所用到的还原剂为工业粉煤。工业粉煤的成分分析见表2。

表2 还原剂(工业粉煤)成分分析

成分	水分	灰分	挥发分	固定碳	全硫
含量/%	5.75	12.60	10.68	70.97	0.72

1.2 物相分析

使用X射线衍射仪对铅银渣的物相进行表征,其X射线衍射谱图如图1所示。从图1可以看出,铅银渣中主要物相为: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、 SiO_2 、 ZnSO_4 、 Fe_2O_3 、 PbSO_4 和 ZnFe_2O_4 。未检测到 Ag、Sb、Ga、In 和 Ge 等金属物相,这是由于其含量较低且未达到 XRD 检测的范围,故没有出现相应的衍射峰。

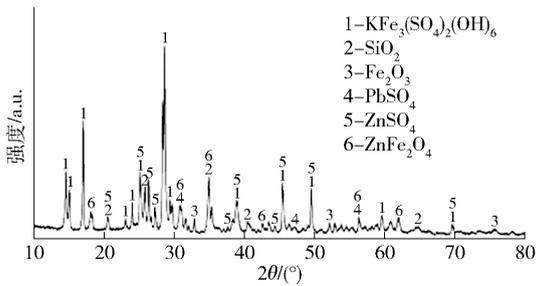


图1 铅银渣 X 射线衍射谱图

为了明确铅银渣中银的具体化学物相和含量,采用化学物相分析法中的选择性溶解法,对铅银渣中银物相进行了定性、定量分析,结果见表3。由表3可知,铅银渣中银的主要物相有氯化银、硫化银、金属银,并以硫化银为主,其含量较高。

表3 铅银渣中银物相分析结果

相态	氯化银	金属银	硫化银	其他银	相合
占有量/(g·t ⁻¹)	51.60	5.60	87.20	4.90	149
占有率/%	34.53	3.75	58.52	3.20	100

1.3 实验方法

依据铅银渣的元素成分分析可看出,渣中含有价贵金属银,但渣中银物相的演化规律尚不明确,所以研究熔化-烟化过程中银物相的演化规律。首先对铅银渣中的银物相进行理论热力学计算分析,利用热力学软件 FactSage8.1 计算蒸气压与温度的关

系曲线以及 $\Delta G^\theta-T$ 关系曲线,分析铅银渣中银物相挥发的热力学机制^[4]。在热力学理论计算的前提下,进行单因素实验,研究反应温度、配碳比和保温时间对银回收率的影响,得出银回收率的最佳工艺参数。通过观察微观组织形貌,以及结合通过理论计算与实验结果,明确铅银渣中银物相在熔化-烟化过程中的演化规律。

在熔化-烟化过程中,温度对铅银渣银回收率有较大的影响。结合铅银渣的熔化特性,以1100℃为反应的起始温度,以50℃为温度间隔,研究反应温度在1100~1400℃范围内对银回收率的影响;研究保温时间在30~210min范围内对银回收率的影响。通过分析铅银渣成分和物相以及熔化-烟化过程中可能发生的化学反应,再结合碳粉的成分分析结果,计算得出理论配碳比为14.30%,因此研究配碳比在10.30%~22.30%范围内对银回收率的影响。

采用经过预处理后的铅银渣和碳粉作为原料,具体实验步骤如下:将预处理后的铅银渣与一定比例的碳粉混合,放入球磨机中充分混合,混合后烘干再使用压片机在压力20MPa下压制成片,压片渣样放入刚玉坩埚中,并称量刚玉坩埚和渣样的总质量。将刚玉坩埚放入高温烟尘收集炉^[11]内,设置对应的反应温度和保温时间,启动风机向炉内鼓入空气,设置气体流量为600mL/min,并打开冷凝收尘装置,实验结束,待高温烟尘收集炉的温度降到室温后关炉。收集收尘箱和排气管道中的烟尘,检测烟尘中银的物相及微观形貌组织。从炉内取出刚玉坩埚称量其总重量,将刚玉坩埚敲碎收集实验后的尾渣,用破碎机破碎并采用200目网筛进行筛分。检测尾渣中的银含量,采用式(1)计算铅银渣的银回收率。

$$R_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{渣}} \times w_{\text{渣Ag}} - m_{\text{尾}} \times w_{\text{尾Ag}}}{m_{\text{渣}} \times w_{\text{渣Ag}}} \quad (1)$$

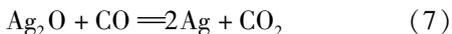
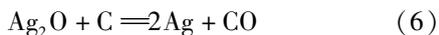
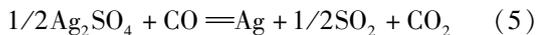
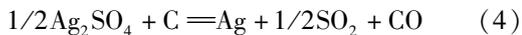
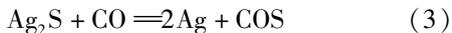
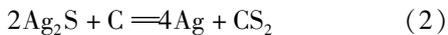
式中: R_{Ag} 为银回收率, $m_{\text{渣}}$ 为铅银渣质量, $w_{\text{渣Ag}}$ 为铅银渣中银含量, $m_{\text{尾}}$ 为铅银渣反应后的尾渣质量, $w_{\text{尾Ag}}$ 为铅银渣反应后的尾渣中银含量。

2 结果与讨论

2.1 铅银渣中 Ag 物相的热力学分析

2.1.1 Ag 物相的吉布斯自由能计算

利用热力学软件 FactSage8.1 中的 Reaction 模块计算在熔化-烟化过程中铅银渣中银物相的吉布斯自由能。铅银渣中的银物相是氯化银 (AgCl)、硫化银 (Ag₂S)、氧化银 (Ag₂O) 和硫酸银 (Ag₂SO₄) 等, 这四个物相在熔化-烟化过程中可能发生的化学反应如式(2)~(8)。



标准大气压下 0 ~ 1 500 °C 温度范围内上述反应的吉布斯自由能如图 2 所示。由图 2 可知, 反应(2)和(3)的吉布斯自由能全部大于 0, 表明 Ag₂S 不能被碳和一氧化碳还原, 但是反应(8)的吉布斯自由能小于 0, 反应发生的趋势显著, 则表明 Ag₂S 可以与氧气发生氧化反应生成 Ag₂SO₄。由反应(4)可看出, Ag₂SO₄ 在 100 °C 之前是不与碳发生还原反应的, 在之后随着温度的升高反应趋势越大。反应(5)~(7)的吉布斯自由能皆小于 0, 则该反应可自发进行, 表明 Ag₂O 和 Ag₂SO₄ 可以被碳和一氧化碳还原。综上所述, 表明 Ag₂S 发生氧化反应, Ag₂O 和 Ag₂SO₄ 发生还原反应。

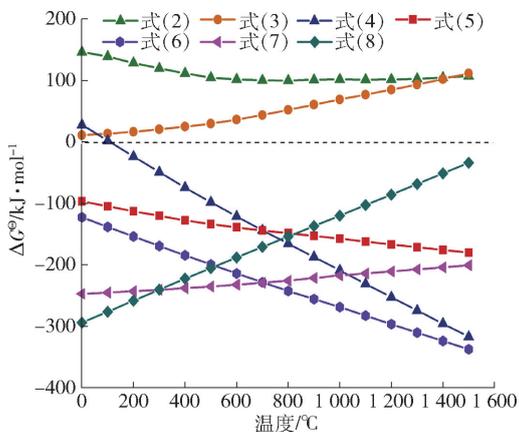
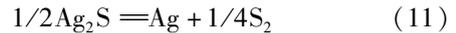
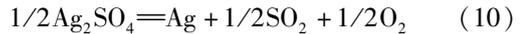
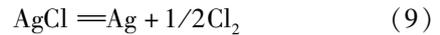


图 2 银物相不同反应 ΔG^θ 与温度的关系图

铅银渣中银的四个物相 (AgCl、Ag₂S、Ag₂O 和

Ag₂SO₄) 可能发生的分解反应如式(9)~(12)。



标准大气压下 0 ~ 1 500 °C 温度范围内上述反应(9)~(12)的吉布斯自由能与温度的关系如图 3 所示。从图 3 可看出, 反应(9)和反应(11)的吉布斯自由能都大于 0, 不具备反应自发进行的条件, 表明 AgCl 和 Ag₂S 是不发生分解反应。而 Ag₂O 在温度超过 200 °C 时, 其分解反应有发生的趋势。在温度为 1 300 °C 时, 反应(10)的吉布斯自由能小于 0, Ag₂SO₄ 才具备发生分解反应的趋势。

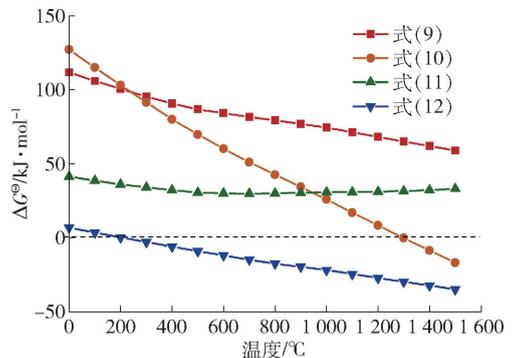


图 3 银物相分解反应 ΔG^θ 与温度的关系图

2.1.2 Ag 物相的蒸气压计算

饱和蒸气压是指在一定温度下物质达到平衡状态时的气压(也称蒸气压)。蒸气压的大小取决于该物质的挥发能力和温度高低。利用金属的不同蒸气压可以有效地提炼金属, 因此饱和蒸气压在冶金冶炼领域得以广泛应用, 例如金属铅、锌和镓的生产工艺。利用热力学软件 FactSage8.1 中的 Equilib 模块计算银物相的蒸气压, 银物相的蒸气压与温度的关系如图 4 所示。

由图 4 可看出, 氧化银 (Ag₂O) 在温度为 200 °C 时就具有很高的蒸气压, 表明 Ag₂O 的挥发性能好, 因此 Ag₂O 会挥发到烟尘中。当温度低于 600 °C 时, 硫酸银 (Ag₂SO₄)、氯化银 (AgCl)、硫化银 (Ag₂S) 和单质银 (Ag) 的蒸气压为 0。随着温度的升高, 其蒸气压逐渐增大。Ag₂SO₄ 的蒸气压在温度达到 900 °C 后急剧增大, 结合其吉布斯自由能, 表明 Ag₂SO₄ 在低温下优先被还原为金属银, 在较高温下挥发优先于还原。当温度为 1 000 °C 时, AgCl 的蒸气压逐渐增大, 当温度超过 1 200 °C 时具有较大的蒸气压, 此

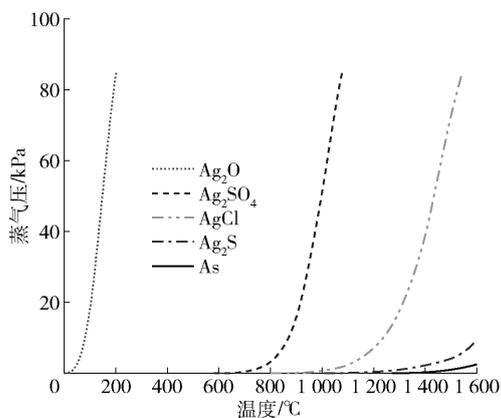


图4 银物相蒸气压与温度的关系图

时 AgCl 会挥发到烟尘中。 Ag_2S 在 1200°C 时蒸气压才缓慢增大,温度到 1600°C 时其蒸气压也较小,表明 Ag_2S 在较低温度下不具备挥发性能,但是根据其吉布斯自由能可得出, Ag_2S 易与氧气发生反应生成 Ag_2SO_4 。而金属银温度在 1600°C 时蒸气压较小不会挥发,从蒸气压趋势来看,金属银要达到挥发的条件,需非常高的温度。

2.2 Ag 回收率影响因素分析

2.2.1 反应温度

在保温时间为 120 min ,理论配碳比为 14.30% 的实验条件下,研究反应温度对铅银渣中银回收率的影响,实验结果如图5所示。

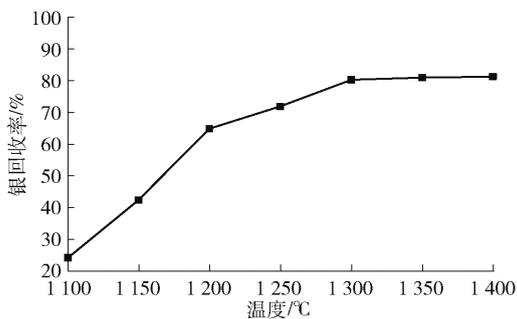


图5 银回收率与反应温度的关系图

由图5可知,在熔化-烟化过程中,铅银渣的银回收率随着反应温度的逐渐升高而逐渐增加,这是因为随着反应温度的升高,反应进行得更为充分。在反应温度为 1100°C 时,银的回收率仅为 24.01% ,此时反应温度较低,铅银渣没有完全熔化,物料之间接触不充分, AgCl 的蒸气压开始缓慢增加;当反应温度从 1100°C 升高到 1300°C 时,银回收率增加为 80.26% ,烟尘中的银主要为挥发的 AgCl 和 Ag_2SO_4 ,以及形成合金的金属银以及 Ag_2O 。

当反应温度超过 1300°C 时,银的回收率基本保持不变;在 1400°C 时银的回收率达到最高,为 81.29% 。综合考虑,最终选择 1300°C 为最佳反应温度。

2.2.2 配碳比

在反应温度 1300°C 和保温时间 120 min 的实验条件下,以配碳比 10.30% 为起始,研究配碳比对银回收率的影响,结果如图6所示。

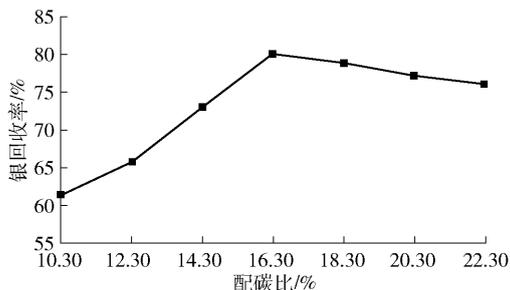


图6 配碳比对银回收率的影响

由图6可看出,在熔化-烟化过程中,随着配碳比的逐渐增加,铅银渣的银回收率呈现先增大后减小的趋势。当配碳比为 10.30% 时,银回收率只有 61.54% ,在此配碳比下,因碳粉量不足,还原气氛较弱,铅、锌的挥发率较低,所以银回收率较低。当配碳比从 10.30% 增加到 16.30% 时,银回收率达到最高值 80.12% ;配碳比继续增加到 22.30% 时,银的回收率降为 76.13% ,相比于配碳比为 16.30% 时降低了 3.99% ,这是因为当加入的碳粉过量后,部分碳没有充分燃烧积存在渣中,使渣的流动性变差,黏度增加,影响铅、锌的挥发,从而使得银的回收率降低。因此综合考虑,最终选择 16.30% 为最佳配碳比。

2.2.3 保温时间

在反应温度为 1300°C 和配碳比 16.30% 的实验条件下,以保温时间 30 min 为起始时间,研究保温时间对银回收率的影响,结果如图7所示。

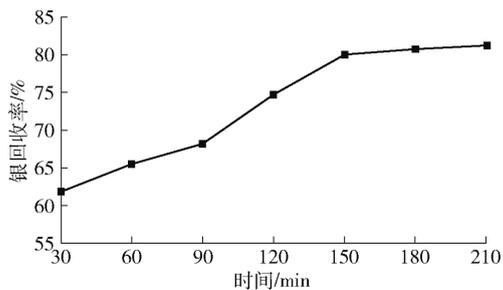


图7 保温时间对银回收率的影响

由图7可知,在熔化-烟化过程中,铅银渣的银

回收率随着保温时间的逐渐升高而逐渐增加,然后趋于平缓。当保温时间为 30 min 时,银的回收率只为 61.90%,随着保温时间增加到 150 min 时,银的回收率提高为 79.97%。充足的保温时间有利于 AgCl 和 Ag_2SO_4 的挥发以及铅、锌的反应,所以随着保温时间的增加银的回收率逐渐增大。当保温时间增加到 210 min 时,银回收率增加变缓,最高为 81.18%,这是因为当保温时间增加到 150 min 以上时,银的反应基本达到平衡,不会因保温时间的增加而变化,所以银回收率趋于稳定。综上所述,最终选择 150 min 为最佳保温时间。

2.3 Ag 物相在熔化-烟化过程中的演化规律

研究铅银渣在熔化-烟化过程中银物相的演化规律,首先利用热力学软件 FactSage8.1 计算 Ag-Pb 和 Ag-Zn 的二元合金相图,再进行分析讨论。铅银渣中的银物相为 Ag 、 Ag_2O 、 AgCl 、 Ag_2SO_4 和 Ag_2S ,其中 Ag_2S 和 AgCl 的含量最高,因此使用 Ag_2S 和 AgCl 配渣的方法,收集烟尘和尾渣并进行分析检测。采用 XRD 表征手段对烟尘进行物相分析,利用扫描电镜以及 MLA 电镜观察微观组织形貌,结合理论计算和实验结果确定铅银渣中银物相的演化规律。

2.3.1 Ag 挥发合金相图分析

合金相图是描述合金状态与温度的变化关系图,可用于表示不同温度及成分下合金系中各相的平衡关系。 Ag-Pb 二元合金相图如图 8 所示, Ag-Zn 二元合金相图如图 9 所示。

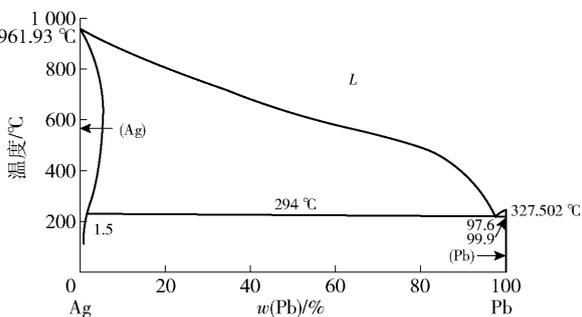


图 8 Ag-Pb 二元合金相图

由图 8 可看出,在合金相图的左侧才会形成银与铅的固溶体,铅银合金中银的含量占比可达 90% 以上,且在 961.93 °C 时转变为液相。因为铅具有较大蒸气压,形成的铅银合金同样也具有较大的蒸气压,会随着温度的升高挥发到烟气中,所以可携带银到烟尘中。从图 9 可知,银和锌可以形成大量不同比例的银锌固溶体,其银的含量从百分之几到百分

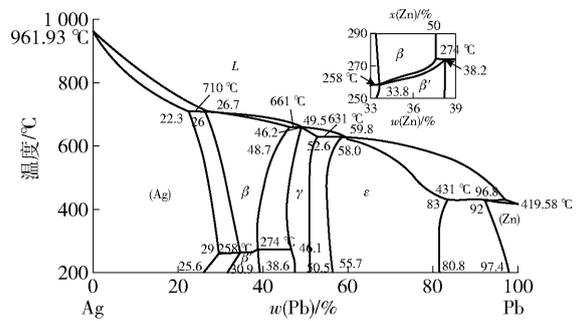


图 9 Ag-Zn 二元合金相图

之七十不等,在温度 710 °C 时转变为液相,锌具有较大的蒸气压,因此锌银合金的蒸气压也较大,在高温下会挥发到烟尘中。本文实验温度满足合金挥发条件,所以铅银渣中的金属银形成合金被铅锌携带进入烟尘。

2.3.2 银配渣实验

依据铅银渣的成分分析可知,铅银渣中银含量较少,仅为 149.00 g/t,检测与表征烟尘中银的物相以及微观组织形貌观察较为困难,因此需要进行银含量的扩大配渣实验,实验流程如图 10 所示。由于铅银渣中银物相主要是 Ag_2S 和 AgCl ,且两者占比总和为 93.05%,因此在原渣中增加 Ag_2S 和 AgCl 的含量即可进行扩大配渣实验。

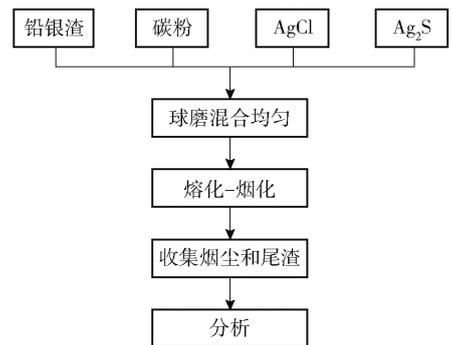


图 10 银配渣实验流程图

在实验过程中,首先将预处理过的铅银渣、碳粉、 Ag_2S 和 AgCl 按一定的比例称量,采用球磨机混合均匀再烘干,然后将实验渣样置于刚玉坩埚内并放入高温烟尘收集炉中进行实验,实验完成后收集烟尘和尾渣,最后对烟尘进行 XRD 物相分析,利用 SEM-EDS 表征手段观察烟尘的微观组织形貌,结合理论计算和实验结果得出铅银渣中银物相演化规律。

2.3.3 银配渣烟尘物相分析

对银配渣实验收集到的烟尘进行 XRD 物相分

析,结果如图 11 所示。由图 11 可知,烟尘中的银以 AgCl 、 Ag_2O 和 Ag_2SO_4 的物相形式存在;烟尘中锌的存在形式为 ZnO , 铅以 PbO 和 PbS 的形式存在。

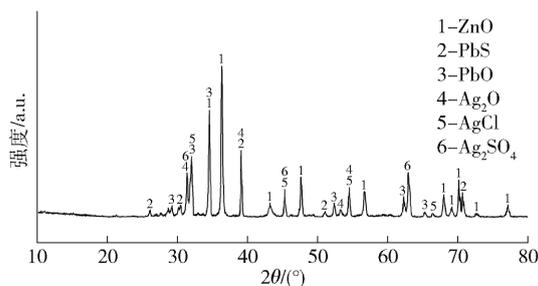


图 11 烟尘 XRD 谱图

对银配渣实验收集到的烟尘进行 SEM-EDS 分析,烟尘中 AgCl 的 SEM-EDS 谱图如图 12 所示。

由图 12 中的各元素面扫描能谱图中可知,Ag 元素的密集分布区域与 Cl 元素的一致,Zn 元素与 O 元素的区域密集分布程度相同,而其他元素分散分布。从图 12 中的点扫描能谱图可看出,Ag 元素与 Cl 元素的原子比接近为 1:1,且 Zn 元素与 O 元素的原子比接近 1:1,结合 XRD 和点扫描能谱图可以确定烟尘中含有 AgCl 。

图 13 是烟尘中 Ag_2O 的 SEM-EDS 谱图。由图 13 可看出,Ag 元素的密集分布区域与 O 元素的

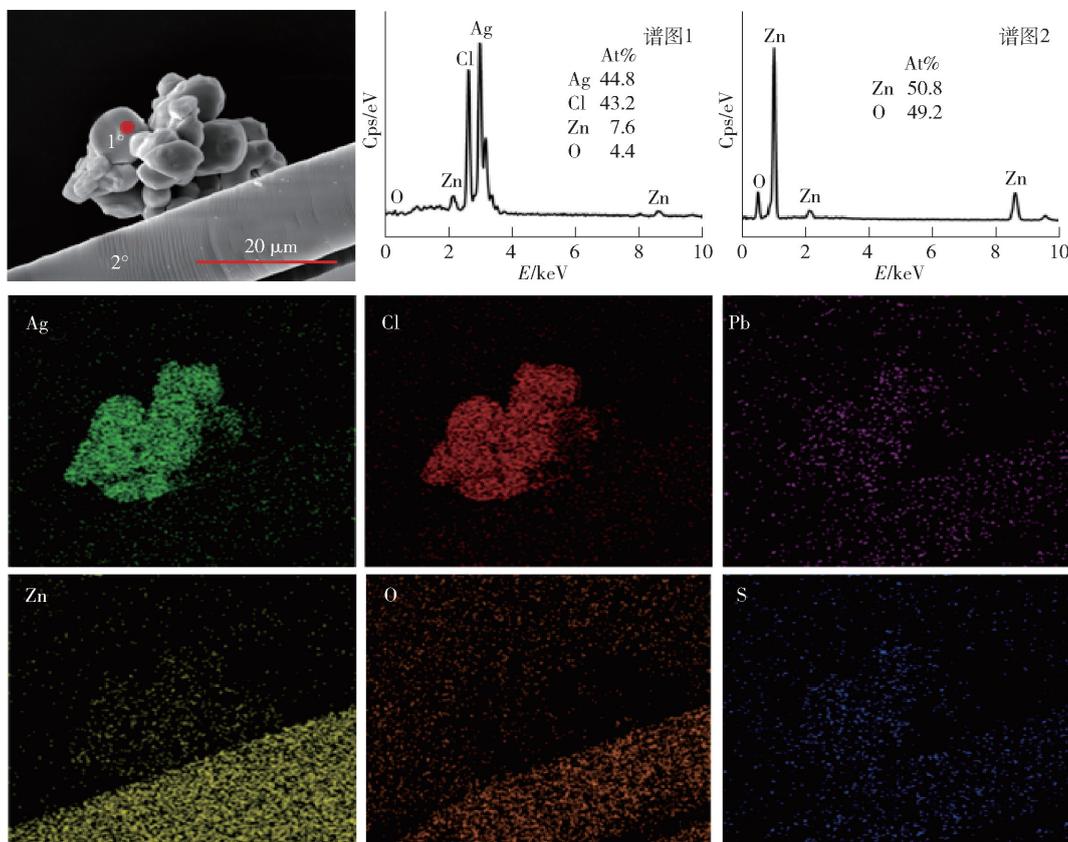


图 12 烟尘中 AgCl 的 SEM-EDS 谱图

一致,且在点扫描图中元素 Ag 与 O 的原子比大约为 2:1;元素 Pb 和 O 的区域密集分布程度相同,并在点扫描图谱中 Pb:O 接近为 1:1,综合分析烟尘的 XRD 以及面扫图得出,烟尘中含有 Ag_2O 。

图 14 是烟尘中 Ag_2SO_4 的 SEM-EDS 谱图(放大 500 倍)。由图 14 可看出,Ag 元素的密集分布区域与 S 元素的一致,O 元素在整个区域都有富集,且在点扫描图中元素 Ag 与 O 以及 S 的原子比大约为 2:4:1;元素 Zn 主要集中分布在下部区域,并在点扫描

图谱中 Zn:O 接近为 1:1,综合分析烟尘的 XRD 以及面扫图得出,烟尘中含有 Ag_2SO_4 。

图 15 是烟尘 MLA 背散射电镜照片。由图 15 可看出,矿样中的银矿物大部分与金属铅呈全包裹或半包裹状态分布;锌银合金中银矿物与金属锌和氧化锌呈包裹状态或连生状态分布。结合 Ag-Pb 和 Ag-Zn 的二元合金相图,单质银主要是与铅锌形成合金,被铅锌挥发携带进入烟尘。

通过检测分析结果可知,在铅银渣原渣中银物

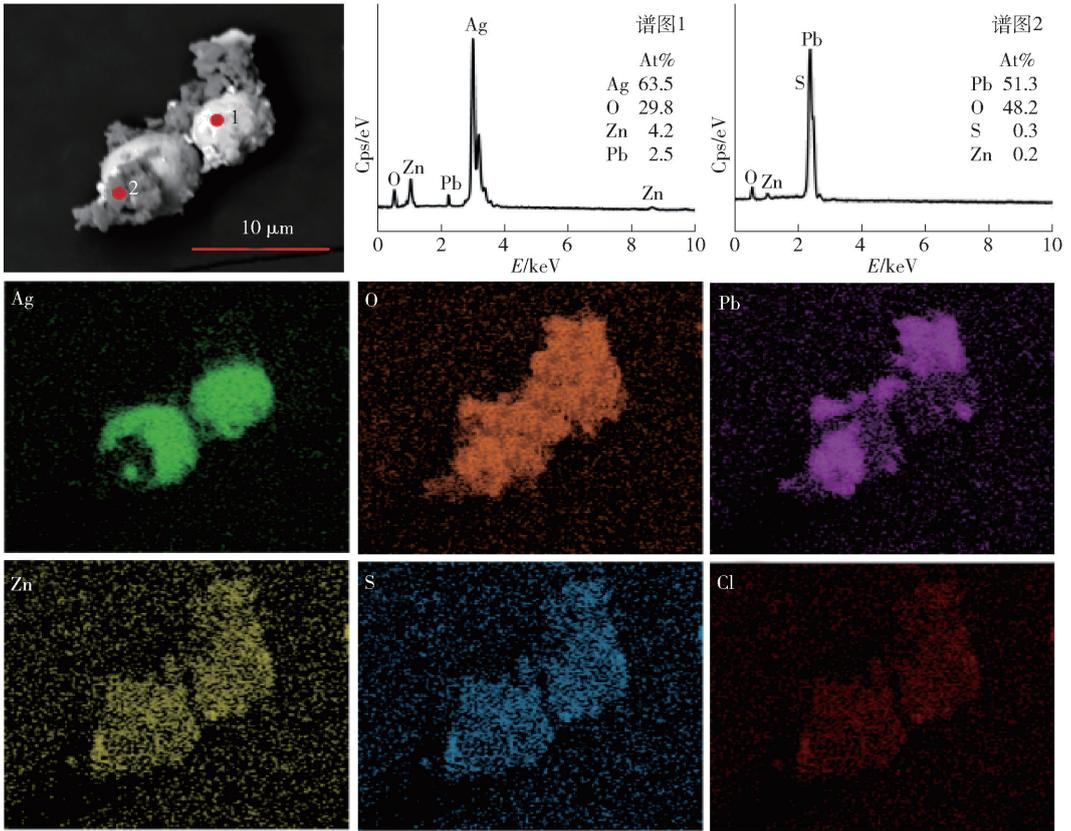


图 13 烟尘中 Ag_2O 的 SEM-EDS 谱图

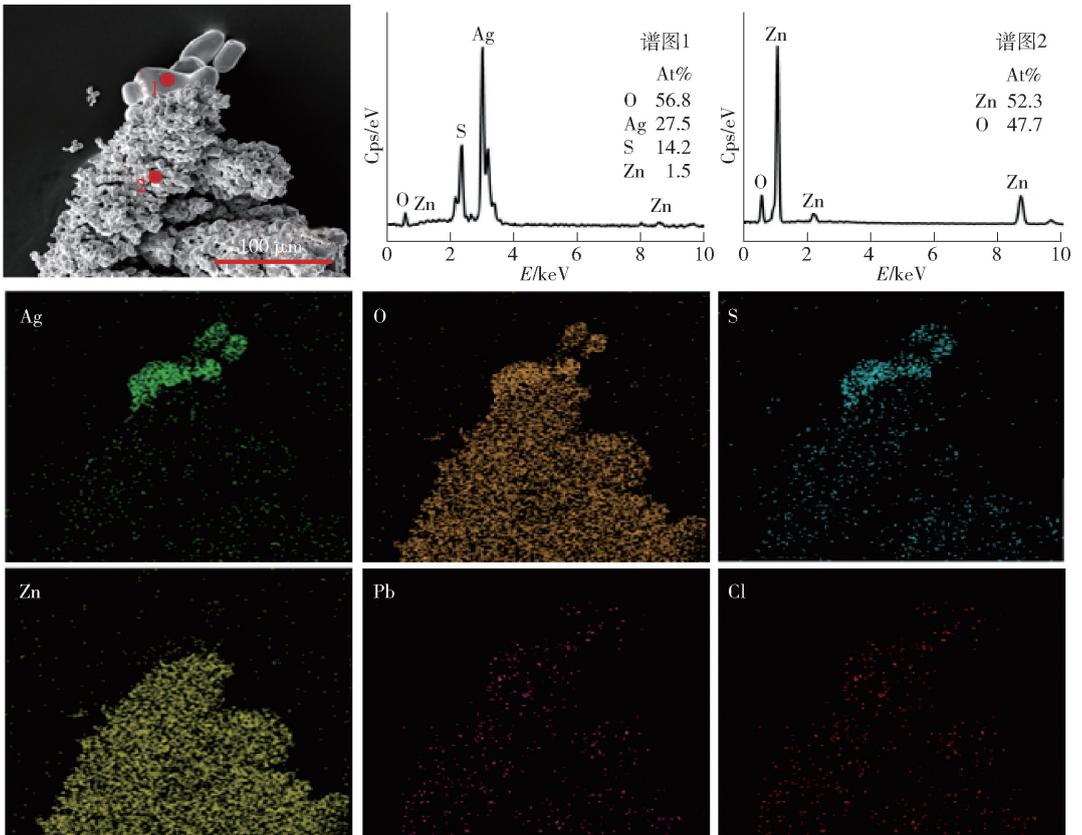


图 14 烟尘中 Ag_2SO_4 的 SEM-EDS 谱图

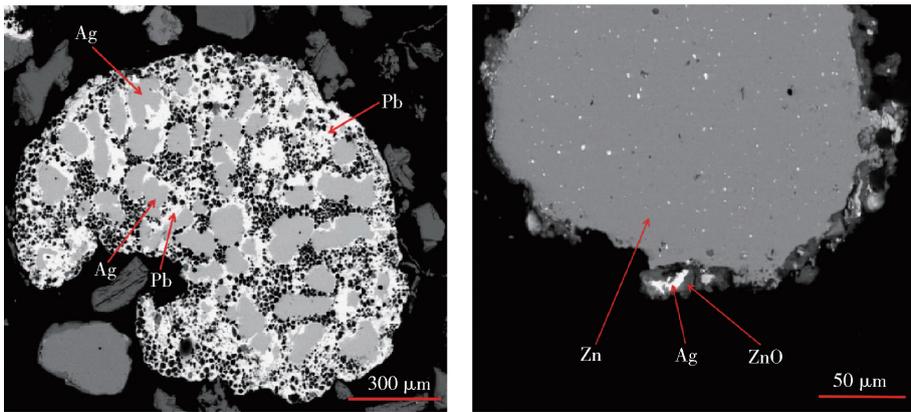


图 15 烟尘 MLA 背散射电镜照片

相主要是以 AgCl 、 Ag_2S 以及少量的 Ag_2O 和 Ag_2SO_4 存在。由银配渣实验得到的烟尘 XRD 谱图和扫描电镜以及 MLA 电镜分析可知,烟尘中含有 Ag_2O 、 AgCl 、 Ag_2SO_4 和单质银,其结果与热力学分析结果一致。最终得出烟尘中银物相为单质银、 Ag_2O 、 AgCl 和 Ag_2SO_4 。

3 结论

1) 从热力学分析可知,铅银渣中的氧化银 (Ag_2O) 会优先挥发到烟尘中。渣中的氯化银 (AgCl) 不发生氧化反应、还原反应和分解反应,会挥发到烟尘中。铅银渣中的硫化银 (Ag_2S) 不挥发也不发生还原反应,会被氧化成硫酸银 (Ag_2SO_4); 在低温时, Ag_2SO_4 会被还原为单质银,单质银与铅锌形成合金被携带进入烟尘; 在高温时, Ag_2SO_4 的蒸气压急剧增大,会挥发到烟尘中。由银配渣实验可知,烟尘中含有 Ag_2O 、 AgCl 、 Ag_2SO_4 和单质银,这与热力学分析结果一致。最终得出烟尘中银物相为单质银、 Ag_2O 、 AgCl 和 Ag_2SO_4 。

2) 单因素实验表明回收铅银渣中银的最佳工艺参数为反应温度 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 、配碳比 16.30%、保温时间 150 min。在此条件下,银回收率为 80.26%。

[参考文献]

- [1] 王风朝,马永涛. 锌冶炼渣综合利用与节能减排的工艺探讨[J]. 有色冶金节能,2008(1):47-49,22.
- [2] 周起帆,蒋开喜,王海北,等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(6):1-4.
- [3] 王振东,雷霆,施哲,等. 烟化法处理鼓风炉炼铅炉渣试验研究[J]. 云南冶金,2007,36(1):45-47,55.
- [4] 戴兴征,王侠前,张浩杰,等. 湿法炼锌铅银渣烟化挥发热力学研究[J]. 中国有色冶金,2011,40(5).
- [5] 吴卫国,宋言. 铜铅锌冶炼固废协同处理及有价金属综合回收[J]. 绿色矿冶,2023,39(1):47-52.
- [6] 桂海平,袁胜利. 锌浸出渣火法处理银挥发初探[J]. 中国有色冶金,2015,44(4):57-61.
- [7] 马永涛. 湿法炼锌综合回收银的现状与发展趋势[J]. 中国有色冶金,2014,43(1):52-55.
- [8] 任杰,申开榜,刘乐,等. 湿法炼锌铅银渣深度处理及回收工艺[J]. 中国有色冶金,2019,48(1):39-45.
- [9] 吴玉娇,王邦伟,王立云,等. 火法炼锌铅银渣提银工艺探索[J]. 中国有色冶金,2021,50(5):59-64.
- [10] 马菲菲,窦强民. 锌浸出渣富氧侧吹熔炼-烟化工艺综合回收试验研究[J]. 绿色矿冶,2023,39(6):7-11.
- [11] 马卫星,杨鹏,张立志,等. 铅银渣熔化-烟化过程中锌元素的物相演化规律[J]. 矿冶工程,2022,42(6):105-110.

Phase Evolution of Silver in Lead-Silver Slag During Melting-Fuming Process

YE Yuhua, GOU Youqiang, LIU Anqiang

(Baiyin Nonferrous Group Co. LTD, Baiyin 730900, China)

Abstract: The phase evolution of silver in lead-silver slag during melting-fuming process was studied. The thermodynamic mechanism of silver phase volatilization in lead-silver slag was analyzed by thermodynamic calculation and analysis. Based on the thermodynamic theory calculation, the influence of single factor (reaction temperature, carbon proportion and holding time) on silver recovery rate was studied, and the optimum process parameters were obtained. Then, by observing the microstructure morphology, combined with theoretical calculation and experimental results, the evolution law of silver phase in lead-silver slag during melting-fuming process was clarified. The thermodynamic analysis results show that Ag_2O in the lead-silver slag is preferentially volatilized into the soot. AgCl in the slag does not undergo oxidation reaction, reduction reaction and decomposition reaction, and will volatilize into the dust. Ag_2S in lead-silver slag does not volatilize or undergo reduction reaction, and will be oxidized to Ag_2SO_4 . At low temperature, Ag_2SO_4 will be reduced to elemental silver, and elemental silver will form an alloy with lead and zinc, which will be carried into the soot. At high temperatures, the vapor pressure of Ag_2SO_4 increases sharply and Ag_2SO_4 volatilizes into the dust. The experimental results of silver slag show that the phases in the dust are Ag_2O , AgCl , Ag_2SO_4 and elemental silver, which is consistent with the results of thermodynamic analysis. The single factor experiment showed that the optimum process parameters for silver recovery from lead-silver slag were reaction temperature of 1 300 °C, carbon proportion of 16.30%, holding time of 150 min. Under these conditions, the silver recovery rate was 80.26%.

Key words: lead silver slag; melting-fuming; silver phase; thermomechanical analysis; single factor