

铜阳极泥提银过程取消银转炉工序的试验探索

房孟钊^{1,2}, 李伟^{1,2}

(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北 黄石 435002;
2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435002)

[摘要] 某冶炼企业采用回转窑联合湿法工艺回收铜阳极泥中的银, 所得粗银粉品位较低, 需要增加银转炉工序, 致使能耗增加, 环境污染严重。为取消银转炉工序, 企业尝试采用新的湿法分银工艺取代原有的氨浸分银-水合肼还原分银工艺。试验探索了亚钠分银-甲醛还原-氧化酸浸除杂工艺(亚钠分银-甲醛直接还原工艺)和亚钠分银-分银液破络合-氧化酸浸除杂-甲醛还原工艺(亚钠分银-甲醛间接还原工艺), 结果表明亚钠分银-甲醛间接还原工艺稳定性较好, 得到的粗银粉品位达到 99.93%, 其他杂质含量接近 0。如果采用亚钠分银-甲醛间接还原工艺代替原有工艺, 预计每年为企业增加的效益至少为 138.69 万元。试验过程中的亚钠液再生与回用是新工艺后续需要攻克的难点, 其既可以解决生产过程中液体体积膨胀的问题, 又可以降低废水处理量与亚钠用量, 对进一步降低生产成本至关重要。

[关键词] 铜阳极泥; 银提取; 转炉工序; 环境污染; 生产成本; 粗银粉; 亚钠分银-甲醛间接还原

[中图分类号] TF832

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0068-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.011

目前, 国内大部分企业选择处理铜阳极泥的工艺为卡尔多炉工艺(代表性企业为紫金矿业集团股份有限公司)与回转窑工艺(代表性企业为江西铜业集团公司)。卡尔多炉工艺主要流程为铜阳极泥→预处理脱铜→卡尔多炉熔炼→金银合金→金银精炼, 其以火法为主, 因流程短、主金属金、银回收快的优点而被应用, 但是对于铜、碲、硒等高附加值金属回收困难; 回转窑工艺多是与湿法相结合, 主要流程为铜阳极泥→回转窑焙烧蒸硒→湿法脱铜→湿法分金沉金→湿法分银沉银→粗银粉转炉除杂→银精炼, 这种半湿法工艺因可以回收阳极泥中多种有价金属且直收率高的优点被广泛应用, 但缺点是工艺流程较长、工业污水量大^[1-5]。

某冶炼企业在采用回转窑工艺处理铜阳极泥的生产实践中, 湿法分银工艺最先采用的是亚钠分银-

甲醛还原的方法, 后又改为氨浸分银-水合肼还原的方法, 以上方法所得的粗银粉杂质含量均较高, 造成含银品位较低, 直接浇铸成银阳极板电解精炼, 达不到 4N 银粉指标, 甚至 3N 银粉都无法稳定生产, 所以增加银转炉工序, 对粗银粉先除杂再浇铸成银阳极板。但转炉属于高能耗设备, 环境污染严重; 另外, 从铜阳极泥中提取银的生产过程中^[6-16], 湿法氨浸分银-水合肼沉银工序每生产 1 t 白银使用氨气量达到 4 t, 氨气逃逸非常严重。面对巨大环保压力, 该企业考虑将湿法氨浸分银-水合肼沉银工序改为亚钠分银-甲醛还原工艺与粗银粉湿法除杂相结合, 以达到取代银转炉工序的目的。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验所用原料取自于现场分金工序得到的分金渣, 成分分析如表 1 所示, 可以看出, 分金渣中含碲较高, 对于后续银的提取及粗银粉的品位影响较大。

1.2 原工艺流程

如图 1 所示, 稀贵车间从铜阳极泥中提取银的工艺流程为: 铜阳极泥经回转窑蒸硒得到蒸硒渣; 蒸硒渣脱铜得到分铜渣; 分铜渣脱金得到分金渣; 再经

[收稿日期] 2021-10-23 [修订日期] 2021-12-08

[录用日期] 2021-12-12 [出版日期] 2022-08-28

[作者简介] 房孟钊(1988—), 男, 河南荥阳人, 硕士, 冶金工程师, 主要从事有色金属冶金及稀贵金属湿法冶金技术开发与应用方面的工作。

[引用格式] 房孟钊, 李伟. 铜阳极泥提银过程取消银转炉工序的试验探索[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 68-75.

表 1 分金渣主要元素

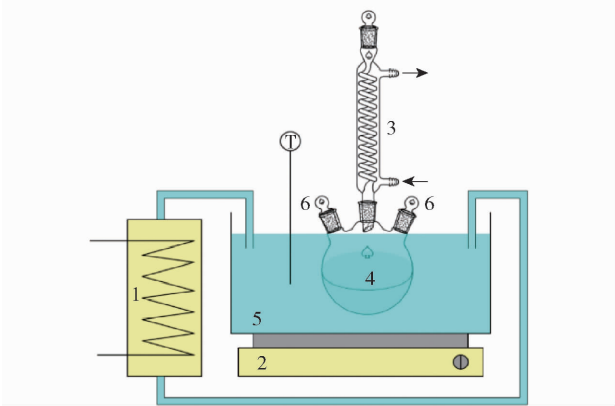
Table 1 The main elements of gold slag

%

元素	Sb	Ag	Cu	Te	Bi	Pb
含量	0.31 ~ 0.10	15.04 ~ 34.10	0.07 ~ 0.27	0.06 ~ 0.35	0.1 ~ 0.93	0.006 2 ~ 0.19

分银工序得到分银液,采用氨水分银-水合肼沉银得到粗银粉;粗银粉进入银转炉吹炼除杂、浇铸得到银阳极板;银阳极板送电解精炼,得到 99.99% 银锭。虽然此工艺在实际生产中已成熟应用,可以保证银阳极板指标稳定并达到银电解的要求,但是氨气逃逸与银转炉烟气外排环境污染问题一直无法得到有效的控制,严重危害工作人员的身体健康以及周边生态环境,未来将成为制约企业高质量发展的障碍。

图 2 装置中完成。



1 - 温度加热系统; 2 - 磁力搅拌装置; 3 - 冷凝管; 4 - 三孔圆底烧瓶; 5 - 水浴槽; 6 - 温度计

图 2 试验装置
Fig. 2 Test device

1.4 试验方法及思路

探索两种全湿法工艺取代氨浸分银-水合肼沉银-银转炉吹炼工艺,即亚钠分银-甲醛还原分银液-粗银粉氧化酸浸除杂工艺(以下简称亚钠分银-甲醛直接还原工艺)(图 3)和亚钠分银-分银液破络合-氯化银氧化酸浸除杂-甲醛还原氯化银工艺(以下简称亚钠分银-甲醛间接还原工艺)(图 4)。

亚钠分银-甲醛直接还原工艺虽然分银渣含银指标可能有所升高,但是可以彻底解决氨气逃逸问题;粗银粉(氯化银)氧化酸浸除杂工艺稳定性有欠缺,但是可以彻底解决银转炉吹炼过程中产生的大量有毒含尘烟气带来的环境污染问题。试验思路:①亚钠分银-甲醛还原试验,考察分银渣与粗银粉的成分指标;②粗银粉氧化酸浸除杂试验,考察除杂效果;③亚钠液再生与回用试验,验证亚钠液的回用效果及解决生产水膨胀的可行性。

亚钠分银-甲醛间接还原工艺也可以解决氨气逃逸和转炉冶炼环境污染问题。试验思路:①亚钠分银,将分金渣中银浸出,考察分银效果;②破络合沉银,将含银液中的银沉淀,并考察沉银效果;③氧化酸浸除杂,采用 NaClO₃和盐酸去除氯化银中的杂质;④甲醛还原氯化银,采用 HCHO 溶液和 NaOH

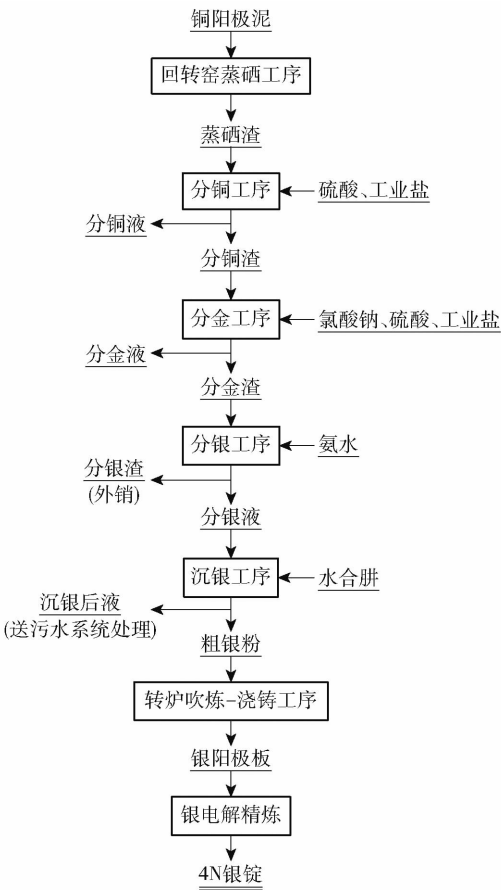


图 1 铜阳极泥提银生产工艺流程
Fig. 1 Production process flow of extracting silver from copper anode slime

1.3 试验药剂及设备

试验所用主要药剂为工业级亚硫酸钠、甲醛、片碱、二氧化硫、氯酸钠、盐酸、硫酸,试验过程主要在

还原氯化银,得到粗银粉。

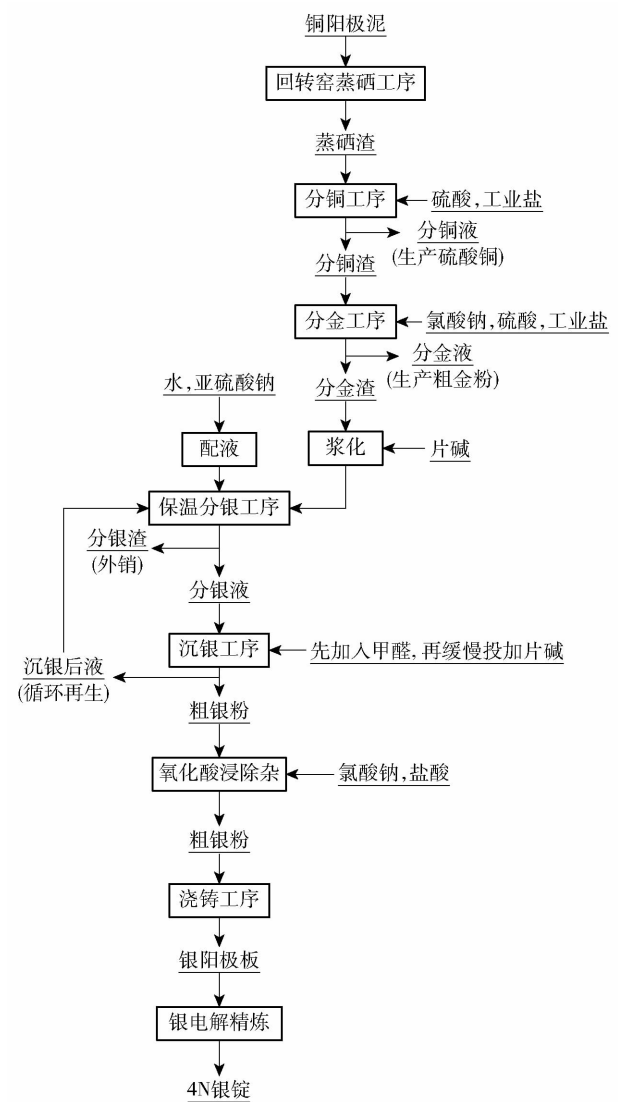


图3 亚钠分银-甲醛直接还原工艺流程

Fig. 3 Sodium sulfite separating silver-formaldehyde direct reduction process flow

1.5 试验原理

亚钠分银过程要在 pH 值 8.0 ~ 8.5 范围内才能更好发生反应,主要反应式见式(1) ~ (3);甲醛沉银工艺过程中发生的主要反应见式(4) ~ (5) [17-19]。

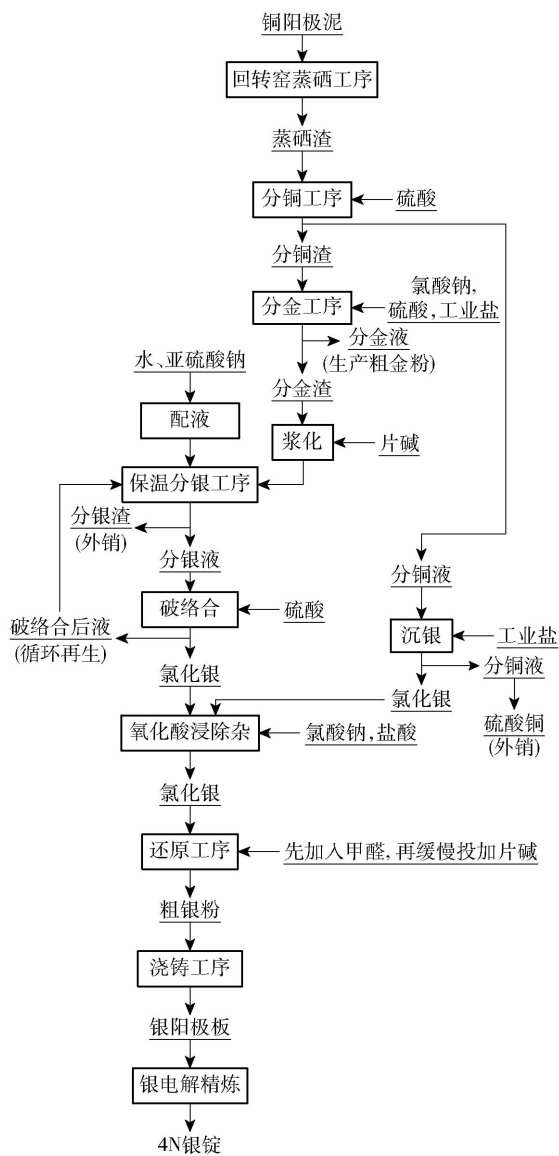
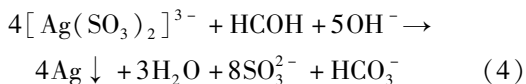
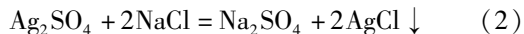
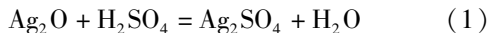
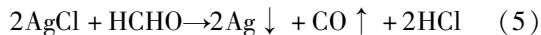
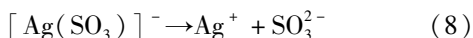
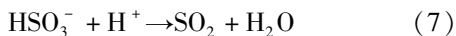
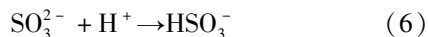


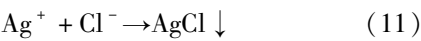
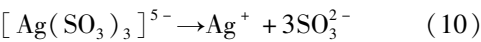
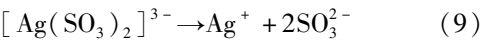
图4 亚钠分银-甲醛间接还原工艺流程

Fig. 4 Sodium sulfite separating silver-formaldehyde indirect reduction process flow

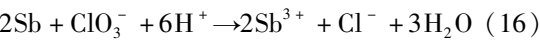
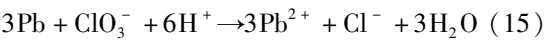
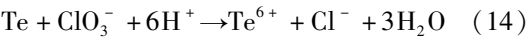
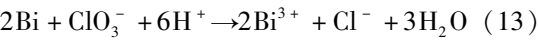
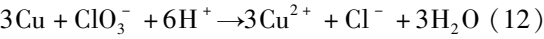


间接还原工艺中,通过控制反应体系分银液的酸度,可以发生式(6) ~ (11)所示的化学反应。随着溶液中酸度的增加,溶液中 SO_3^{2-} 浓度降低,使可溶性配合物 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 、 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$ 逐步分解,从而 Ag^+ 与溶液中的 Cl^- 生成 AgCl 沉淀析出 [20]。





粗银粉氧化酸浸除杂过程中,要加入 HCl 和 NaClO₃,在合适温度下,发生式(12)~(16)所示的反应。



2 结果与讨论

2.1 亚钠分银-甲醛直接还原试验

2.1.1 亚钠分银-甲醛还原

称取 330 g Na₂SO₃,配成 1 500 mL 溶液;事先浆化好 150 g 分金渣,并在浆化时加碱调至 pH 值为 8.5,投加至亚钠溶液中,33~35℃条件下保温,反应 2 h,经过滤并洗涤得到分银后液 1 800 mL,40~50℃条件下保温,加入 37% 的甲醛溶液 15 mL,加

入 NaOH 15 g,快速搅拌反应 2 h 后,过滤并洗涤,得到粗银粉 32 g。

试验分析结果见表 2。根据表中数据计算出银浸出率为 97.05% (按还原后液与产出粗银粉算)。亚钠分银-甲醛直接还原工艺中,还原后液中的 Cu、Te、Pb、Sb 均会不同程度地进入粗银粉中,相比现有氨浸分银工艺,分银渣含银指标有所升高,粗银粉含银指标有所下降,但是对粗银粉影响较大的杂质含量明显低于原工艺生产的粗银粉。

2.1.2 氧化酸浸

对该粗银粉继续进行氧化酸浸除杂试验。取粗银粉 12 g,投加至 80 mL 盐酸溶液中,盐酸的浓度为 3 mol/L,升温至 80~85℃,再加入 0.3 g NaClO₃,搅拌 30 min 后,过滤,再用清水洗涤,得到洗水 120 mL,银粉 11.69 g。

试验分析结果见表 3。表 3 数据表明,通过对粗银粉氧化酸浸除杂,粗银粉的品位达到 99.13%,杂质去除效果显著,表明氧化酸浸工序经进一步优化控制反应条件,可以使粗银粉达到银电解控制要求的品位。

表 2 试验结果
Table 2 Test results

分析项	Ag	Cu	Te	Pb	Bi	Sb
分金渣/%	34.10	0.07	0.06	—	—	0.38
分银后液/(mg·L ⁻¹)	11.57*	10.68	31.45	8.61	—	12.58
一次还原后液/(mg·L ⁻¹)	0.54	0	2.68	0.06	—	6.02
亚钠分银工艺分银渣/%	0.76	—	—	—	—	—
现有工艺分银渣/%	0.65	—	—	—	—	—
甲醛直接还原工艺粗银粉/%	96.61	0.07	0.04	0.17	0.02	0.05
现有工艺粗银粉/%	97.31	0.14	0.06	0.32	0.04	0.06

注: * 数据单位为 g/L

表 3 氧化酸浸除杂试验结果
Table 3 Test results of oxidative acid leaching removing impurity

分析项	Ag	Cu	Bi	Te	Pb	Sb
盐酸洗水/(mg·L ⁻¹)	7.43	5.57	微量	微量	27.58	4.82
银粉/%	99.13	0.04	0.000 4	0.03	0.07	0.03

2.1.3 亚钠液的二次分银

甲醛将银还原置换后,SO₃²⁻被释放到溶液中,使得还原后液再次具备了分银功能,通过试验验证

其分银效果。取一次还原后液 1 700 mL,通 SO₂调整 pH 值为 8.0~8.5,但试验过程中,由于设备原因 SO₂流量不容易控制及 pH 值测量反应慢,出现通入

SO₂过量,pH 值降至 5~6,需要加入碱调整 pH 值至 8.5。以同样方式投入 150 g 分金渣,进行直接甲醛还原,得到 3 g 粗银粉。

试验结果分析见表 4。表 4 中的数据显示亚钠液再生分银效果不佳,这是由于试验过程中加入了大量的 NaOH,导致银浸出效果差,且大量杂

质进入产物粗银粉;但是,甲醛对银的还原率仍然较高,还原后液含银仅为 0.7 mg/L。该试验表明后续通过条件的优化,亚钠液的再生与回用是可行的,不仅可以节约亚钠的使用量,而且这对于解决工业生产上水膨胀与降低废水处理量具有重要意义。

表 4 二次还原试验结果

Table 4 Test results of the secondary reduction

分析项	Ag	Cu	Te	Pb	Bi	Sb
分金渣/%	34.1	0.07	0.06	—	—	0.38
一次还原后液/(mg·L ⁻¹)	0.54	0	2.68	0.06	—	6.02
还原后液/(mg·L ⁻¹)	0.70	微量	微量	0.6	—	8.94
分银渣/%	0.98	—	—	—	—	—
粗银粉/%	86.71	0.15	0.15	0.75	0.21	0.12

2.2 亚钠分银-甲醛间接还原试验

2.2.1 亚钠分银

取分金渣 200 g(含水 18.08%),加入 200 mL 清水进行浆化,加入 NaOH 液,调整 pH 值至 8.0~8.5;称取 Na₂SO₃ 440 g 溶于 2 L 水中,升温至 39℃,停止电炉加热,把浆化好的分金渣浆料倒入其中,75~85 r/min 搅拌反应 2 h;抽滤,用清水洗涤分银渣 2 次,得到分银滤液+洗液共 2 600 mL,分银渣 150 g。试验分析结果如表 5 所示,分银率达到 96.51%,分银渣含银指标为 7 kg/t。

表 5 亚钠分银试验结果

Table 5 Test results of sodium sulfite separating silver

分析项	Ag	Cu	Te	Pb
分金渣/%	15.04	0.17	0.3	0.006 2
分银渣/%	0.7	0.69	0.5	0.006 2
分银率/%	96.51	—	—	—

2.2.2 破络合沉银

室温条件下,向 2.6 L 分银液中慢速加入浓 H₂SO₄,当 H₂SO₄用量为 90 mL 时,pH 值降到 4.5~5.0,生成大量灰白色沉淀,继续加入 15 mL 浓 H₂SO₄,此时 pH 值降至 3.8~4.0,破络合达到终点,过滤得到氯化银与破络合后液,洗涤后的 AgCl 烘干后重 38.32 g。试验分析结果见表 6,破络合后液含 Ag 仅为 11.1 mg/L,沉银率达到 99.895%,沉降的

AgCl 含银 75.23%,表明氯化银纯度很高,银品位可以达到 99.96%。

表 6 破络合沉银试验结果

Table 6 Immersion silver test results by breakdown complex

分析项	Ag	Cu	Te	Pb
分银液/(mg·L ⁻¹)	10.58 g/L	27.18	83.7	63.96
破络合后液/(mg·L ⁻¹)	11.1	23.1	25.5	60.48
氯化银/%	75.23	0.01	0.02	0.06
沉银率/%	99.895	—	—	—

2.2.3 氧化酸浸除杂

取氯化银 40 g,加水 300 mL,升温至 80~90℃,加入 2 g 的 NaClO₃和 3 mL 盐酸,反应 1.5 h 后过滤,用稀酸洗涤。分别取洗液与氧化后的氯化银样分析,结果如表 7 所示。结果表明,采用氯酸钠氧化法对氯化银除杂,对绝大部分杂质元素有理想的去除效果。

表 7 氯化银除杂试验结果

Table 7 Test results of removing impurity in silver chloride

分析项	Ag	Cu	Te	Bi	Sb	Pb
洗液/(mg·L ⁻¹)	微量	13.33	26.67	23.77	12.80	80.00
氯化银/%	75.25	微量	微量	微量	0.007 1	微量

2.2.4 甲醛还原

称取氧化酸浸除杂后的氯化银样品 27.5 g,加

水 400 mL,升温至 40 ~ 50 ℃ 并保温,加入 37% 的 HCHO 溶液 15 mL,再缓慢加入 NaOH 15 g,随着 NaOH 加入,pH 值由起初的 7.5 ~ 8.0 升至 11.0 ~ 12.0,pH 值终点为 8.0 ~ 9.0。还原完全后得到粗银粉 20.71 g,还原后液 + 洗水 500 mL。

试验分析结果见表 8,粗银粉的品位达到 99.93%,其他杂质含量接近 0,表明分银液处理与还原沉银工序分开进行,有利于保证粗银粉的质量稳定,进一步验证了亚钠分银-甲醛还原-氧化酸浸除杂工艺代替氨浸分银-水合肼还原-银转炉吹炼除杂工艺是可行的。为了保证工业化的应用,后续仍需优化各个工序的控制条件。

表 8 甲醛还原氯化银试验结果

Table 8 Test results of formaldehyde reducing silver chloride						
分析项	Ag	Cu	Te	Bi	Pb	Sb
氯化银/%	75.25	微量	微量	微量	微量	0.007 1
还原后液/(mg·L ⁻¹)	微量	微量	微量	微量	微量	3.91
粗银粉/%	99.93	微量	微量	微量	微量	微量

3 经济效益预测

通过采用亚钠分银工艺取代氨浸分银工艺,可以达到取消银转炉工序的目的,粗银粉直接熔化浇铸成银阳极板,送入电解精炼工序,不仅可以节约生产成本,减少人工定员,提高银的直收率,而且彻底解决了银转炉工艺在实际生产过程中较为突出的环境污染问题。

1) 天然气成本。银转炉的平均吹炼时间为 10 h,吹炼时的平均天然气消耗量为 92 Nm³/h,按照天然气市场价格约为 2.54 元/Nm³ 计算,单炉天然气成本 2 336.8 元。银转炉单炉的粗银粉处理量约为 4 t,按照每年生产出约 320 t 粗银粉计算,每年可节约天然气成本约 18.69 万元。

2) 银的损失成本。银转炉吹炼过程中,部分银会进入烟尘中,虽然可通过布袋收尘器回收部分银,但是银的损失仍然较高。在实际生产中,进入烟尘中损失的银约为 300 kg/a,按照市场银单价 4 元/g 计算,每年在转炉工序中银的损失达到 120 万元。

4 结论

某冶炼企业针对回转窑-湿法工艺处理铜阳极

泥回收银工艺中存在的银转炉耗能高、污染严重问题,探索 2 种全湿法工艺取代氨浸分银-水合肼沉银-银转炉吹炼工艺,得到以下结论。

1) 亚钠分银-甲醛直接还原工艺得到的粗银粉品位达到 99.13%,但还原过程中 Cu、Te、Pb、Sb 均会不同程度地进入粗银粉中,稳定性较差,后续粗银粉除杂工艺需进一步优化。

2) 亚钠分银-甲醛间接还原工艺得到的粗银粉品位达到 99.93%,其他杂质含量接近 0,稳定性较好。

3) 试验中亚钠液再生分银效果不佳,主要是因为加入了大量的 NaOH,导致银浸出效果差,且大量杂质进入产物粗银粉。但亚钠液的再生与回用是新工艺后续需要攻克的难点,其既可以解决生产水膨胀的问题,又可以降低废水处理量与亚钠用量,对进一步降低生产成本至关重要。

4) 如果采用亚钠分银-甲醛间接还原工艺代替原有氨浸分银-水合肼沉银-银转炉粗银粉吹炼除杂工艺,预计每年为企业增加的效益至少为 138.69 万元。

[参考文献]

[1] 吴思鸿,张焕然,张永锋,等. 银电解精炼生产及设备优化实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(11):54-56.
WU Sihong, ZHANG Huanran, ZHANG Yongfeng, et al. Silver electrolytic refining production and equipment optimization practice[J]. Nonferrous Metals (Smelting Section),2017(11):54-56.

[2] 郑大祺. 浅析提高银阳极板质量的生产实践[J]. 铜业工程,2017(3):84-86.
ZHENG Daqi. Analysis on the production practice of improving the quality of silver anode plates[J]. Copper Industry Engineering,2017(3):84-86.

[3] 石凤浜,邱亚丽,陈旭阳. 提高银锭品质的生产工艺改进实践[J]. 中国有色冶金,2020,49(4):45-48.
SHI Fengbang, HOU Yali, CHEN Xuyang. The practice of improving the production process for improving the quality of silver ingots[J]. China Nonferrous Metallurgy,2020,49(4):45-48.

[4] 宁瑞,李伟,刘志中. 铜阳极泥处理工艺对比及建议[J]. 金属材料与冶金工程,2018,46(6):42-47.
NING Rui, LI Wei, LIU Zhizhong. Comparison and suggestions on copper anode slime treatment process[J]. Metal Materials and Metallurgical Engineering,2018,46(6):42-47.

[5] 花少杰,胡鹏举,布金峰. 卡尔多炉处理高杂铜阳极泥的工艺改进[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(2):45-48.
HUA Shaojie, HU Pengju, BU Jinfeng. Process improvement of Caldo furnace treating high impurity copper anode slime[J]. Nonferrous Metals (Smelting Section),2020(2):45-48.

- [6] 方准,房孟钊.提升粗银粉品位的生产实践[J].湖南有色金属,2021,37(4):29-31.
FANG Zhun, FANG Mengzhao. Production practice of improving the grade of coarse silver powder[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021,37(4):29-31.
- [7] 房孟钊,李伟,黄向祥,等.分铜工艺的优化及从分铜液中回收银的研究[J].中国有色冶金,2019,48(6):71-75.
FANG Mengzhao, LI Wei, HUANG Xiangxiang, et al. Optimization of copper separation process and research on silver recovery from copper separation solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2019,48(6):71-75.
- [8] 房孟钊,卓俭进.降低分银工序中氨量的生产实践[J].硫磷设计与粉体工程,2021,(4):46-48.
FANG Mengzhao, ZHUO Jianjin. Production practice of reducing ammonia content in silver separation process[J]. Sulfur and Phosphorus Design and Powder Engineering, 2021,(4):46-48.
- [9] 房孟钊,李伟,宁瑞.回收分银渣中有价金属的工业试验研究[J].中国有色冶金,2021,50(3):100-107.
FANG Mengzhao, LI Wei, NING Rui. Industrial test research on recovering valuable metals in silver separation slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021,50(3):100-107.
- [10] 房孟钊.从铜阳极泥中提取银的工艺研究现状[J].硫磷设计与粉体工程,2021,(3):4-9.
FANG Mengzhao. Research status of silver extraction from copper anode slime[J]. Sulfur and Phosphorus Design and Powder Engineering, 2021,(3):4-9.
- [11] 房孟钊,赵浩然,黄向祥,等.从分金渣中回收银的工艺优化研究[J].中国有色冶金,2020,49(6):15-19.
FANG Mengzhao, ZHAO Haoran, HUANG Xiangxiang, et al. Research on process optimization of silver recovery from gold fraction slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020,49(6):15-19.
- [12] 赵浩然,房孟钊,方准.氨浸分银废气综合回收利用的生产实践[J].硫磷设计与粉体工程,2020(6):34-37.
ZHAO Haoran, FANG Mengzhao, FANG Zhun. Production practice of comprehensive recycling of waste gas from ammonia leaching for silver separation[J]. Sulphur and Phosphorus Design and Powder Engineering, 2020(6):34-37.
- [13] 房孟钊,方准,余珊,等.回收沉银后液中氨氮的技术改造[J].中国有色冶金,2020,49(2):66-69.
FANG Mengzhao, FANG Zhun, YU Shan, et al. Technical transformation of ammonia nitrogen in liquid after recovery of immersed silver[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020,49(2):66-69.
- [14] 房孟钊,方准,赵浩然.蒸硒渣处理过程的优化研究[J].湖南有色金属,2020,36(3):20-25.
FANG Mengzhao, FANG Zhun, ZHAO Haoran. Optimization research on the treatment process of steamed selenium slag[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2020,36(3):20-25.
- [15] 余珊,房孟钊,宁瑞,等.降低铜阳极泥分铜工序的有价金属损失探讨[J].有色金属科学与工程,2018,9(2):25-29.
YU Shan, FANG Mengzhao, NING Rui, et al. Discussion on reducing the loss of valuable metals in the copper separation process of copper anode slime[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2018,9(2):25-29.
- [16] 宁瑞,房孟钊,李伟.回收分银渣中有价金属的研究现状[J].有色矿冶,2021,37(5):41-46.
NING Rui, FANG Mengzhao, LI Wei. Research status of recovery of valuable metals in silver slag[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2021,37(5):41-46.
- [17] 汪秋雨,何强,王日,等.分金渣中银的提取及氯化银制备[J].有色金属(冶炼部分),2016(11):35-38.
WANG Qiuyu, HE Qiang, WANG Ri, et al. Extraction of silver from gold slag and preparation of silver chloride[J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 2016(11):35-38.
- [18] 耿桂秀,李勤,周晓勇,等.亚硫酸钠分银与氨浸分银工业实验[J].化学工程师,2013,27(1):63-66.
GENG Guixiu, LI Qin, ZHOU Xiaoyong, et al. Industrial experiment of sodium sulfite silver separation and ammonia leaching silver separation[J]. Chemical Engineer, 2013,27(1):63-66.
- [19] 张小林,李伟,宁瑞.用 Na_2SO_3 与 NH_3 分银实验研究[J].有色金属科学与工程,2014(1):63-67.
ZHANG Xiaolin, LI Wei, NING Rui. Experimental study on the separation of silver by Na_2SO_3 and NH_3 [J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2014(1):63-67.
- [20] 汪秋雨,何强,胡意文,等.全湿法短流程高纯银的制备工艺[J].中国有色金属学报,2017,27(5):1037-1044.
WANG Qiuyu, HE Qiang, HU Yiwen, et al. Preparation process of high-purity silver in short process of full wet process[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017,27(5):1037-1044.

Experimental exploration for omitting silver converter process in silver extraction from copper anode slime

FANG Meng-zhao^{1,2}, LI Wei^{1,2}

(1. Daye Nonferrous Metals Co., Ltd., Huangshi 435002, China;

2. Key Laboratory of Non-Ferrous Metal Metallurgy and Recycled Utilization in Hubei Province, Huangshi 435002, China)

Abstract: The rotary kiln combined with hydrometallurgical process to recover silver from copper anode slime is used by a metallurgical plant. The obtained crude silver powder is of low grade, for which the silver converter

process needs to be added, it will result in an increase of energy consumption and severe environmental pollution. In a bid to omit the silver converter process, a new hydrometallurgical process for silver separation is tested by the plant to replace the original silver separation process of ammonia leaching-hydrazine hydrate with the new hydrometallurgical silver separation process. Exploratory tests were conducted on silver separation with sodium sulfite-formaldehyde reduction-oxidative acid leaching process for impurity removal (silver separation with sodium sulfite-formaldehyde direct reduction process) and silver separation with sodium sulfite-decomplexation of silver separation solution-oxidative acid leaching for impurity removal-formaldehyde reduction process (silver separation with sodium sulfite-formaldehyde indirect reduction process). The results showed that the silver separation with sodium sulfite-formaldehyde indirect reduction process featured a sound stability, the grade of obtained crude silver powder reached 99.93% and the content of other impurities approached to zero. If the silver separation with sodium sulfite-formaldehyde indirect reduction process is substituted for the original process, it is estimated that the plant will increase benefits of at least 1 386 900 CNY. The regeneration and recycling of sodium nitrite solution from the test process is the key issue that needs to be tackled for the follow-up new process. It can not only solve the problem of production water volume expansion and but also lower the volume of wastewater treatment and consumption of sodium sulfite, which are of vital importance to further reduction of production cost.

Key words: copper anode slime; silver extraction; converter process; environmental pollution; production cost; crude silver powder; silver separation with sodium sulfite-formaldehyde indirect reduction

~~~~~  
(上接第 60 页)

**Test on removal of elemental sulfur from leaching residue of arsenic filter cake**

HU Yi-wen, SHI Wei-qiang, ZHANG Xu-yong, QIU Fang-zhou

(Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd., Nanchang 330096, China)

**Abstract:** Aiming at the leaching high-sulfur residue produced in arsenic filter cake treatment process, the elemental sulfur removal process was studied to enrich the valuable metals in the material and realize the recovery and utilization of resources. In this paper, hot leaching method with sulfurizing agent was used to treat the leaching residue of arsenic filter cake. The test results showed that the best leaching conditions were as follows: when the concentration of leaching agent sodium sulfide was 2.00 mol/L, the ratio of liquid to solid was 8:1, and the reaction was carried out at 85 °C for 2 h, the leaching rate of elemental sulfur was 98.1% and that of arsenic was 99.0%, while the valuable metals such as bismuth, lead and copper were almost not leached; at the same time, the leachate can be used as sulfurizing agent to precipitate copper ions in waste liquid, and its precipitation efficiency is equivalent to that of sodium sulfide solution, so that the reagent can be fully utilized. This experiment can realize the efficient removal of elemental sulfur in one step and reduce the arsenic content in materials simultaneously.

**Key words:** arsenic filter cake; leaching residue; elemental sulfur; sulfurizing leaching; resource recycling and use; sulfurization agent