

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2020.05.004

# 方铅精矿中脉石成分在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中的 反应行为研究

胡宇杰<sup>1</sup>, 陈艺锋<sup>1</sup>, 王宇菲<sup>1</sup>, 唐志波<sup>2</sup>, 周正华<sup>2</sup>, 夏中卫<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;

2. 株冶集团股份有限责任公司, 湖南 株洲 412008)

**摘要:** 为探究方铅精矿低温熔盐清洁冶金方法, 在热力学分析的基础上, 采用 XRD 分析技术, 研究了方铅精矿中主要脉石成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔盐的反应行为。研究结果表明:  $\text{SiO}_2$  在温度高于 1 173 K 时会和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应生成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{CaCO}_3$  在温度高于 923 K 时会和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  结合成  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , 但是其在温度高于 1 123 K 时又会发生分解;  $\text{MgCO}_3$  在温度为 873~1 123 K 时会分解为  $\text{MgO}$ , 但  $\text{MgO}$  不会和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生反应;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在温度高于 973 K 时会发生反应, 生成铝酸钠。为降低  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔盐的消耗量, 低温熔盐炼铅温度宜控制为 1 073~1 173 K。

**关键词:** 方铅精矿; 脉石; 碳酸钠; 低温熔盐

中图分类号: TF801

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2020)05-0021-05

**引文格式:** 胡宇杰, 陈艺锋, 王宇菲, 等. 方铅精矿中脉石成分在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔盐中的反应行为研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2021, 34(5): 21-25.

## Reaction Properties of Gangue in Galena Concentrate in $\text{Na}_2\text{CO}_3$ Molten Salt

HU Yujie<sup>1</sup>, CHEN Yifeng<sup>1</sup>, WANG Yufei<sup>1</sup>, TANG Zhibo<sup>2</sup>, ZHOU Zhenghua<sup>2</sup>, XIA Zhongwei<sup>2</sup>

(1. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412008, China)

**Abstract:** For an exploration of the clean metallurgy method of low-temperature molten salt of galena concentrate, a research has been carried out on the reaction properties of the main gangue components  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  molten salt by using XRD analysis technique on the basis of thermodynamic analysis. The results show that  $\text{SiO}_2$  reacts with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to form  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  at a temperature higher than 1 173 K;  $\text{CaCO}_3$  combines with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to form  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  at a temperature higher than 923 K and decomposes at a temperature higher than 1 123 K.  $\text{MgCO}_3$  decomposes into  $\text{MgO}$  at a temperature between 873~1 123 K, with no reaction with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . At a temperature higher than 973 K,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reacts with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to form sodium aluminate. In order to reduce the consumption of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  molten salt, the lead smelting temperature should be controlled at 1 073~1 173 K.

**Keywords:** galena concentrate; gangue; sodium carbonate; low-temperature molten salt

收稿日期: 2020-04-30

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ4069), 湖南省教育厅科研基金资助项目 (18C0535)

作者简介: 胡宇杰 (1976-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学工程师, 博士, 主要从事重金属低温熔盐冶金方面的教学与研究, E-mail: hyj8622@126.com

## 1 研究背景

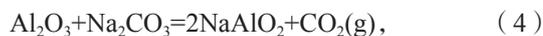
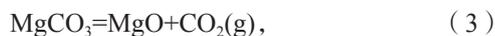
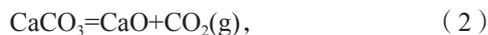
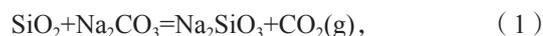
铅是重要的战略资源之一,其初级资源消耗主要集中在铅酸蓄电池、铅管、铅板、化工、焊料和合金等领域<sup>[1]</sup>。方铅精矿(硫化铅精矿)是原生铅冶炼的主要原料,方铅矿在天然矿床中常和闪锌矿(ZnS)紧密共生,主要伴生元素包括锌、铜、银、金、硫、铋及铊等<sup>[2]</sup>。当前,火法冶金仍然是原生铅冶炼的唯一工艺,其主要包括鼓风炉还原熔炼、富氧熔池氧化-还原熔炼和基夫赛特直接炼铅工艺等。这些工艺一般需要经历烧结焙烧、还原熔炼和炉渣烟化3个过程<sup>[3]</sup>,操作温度均在1473 K以上,不仅能耗高、副产物处理工艺复杂<sup>[4-5]</sup>,且不可避免存在着铅和铊等金属蒸气和粉尘的外逸,危害大气环境和人体健康。斯米尔洛夫完成了在773 K左右NaOH熔体中冶炼硫化铅精矿的工业试验后,发现低温碱性熔炼不产生SO<sub>2</sub>和铅蒸气,工作环境和周围环境大为改善<sup>[6]</sup>。为推广该工艺,国内学者徐盛明等<sup>[7]</sup>也曾开展过碱法直接炼铅研究,其工艺流程类似,只是增加了碱再生的工序,主要过程包括低温熔炼和碱的再生。该工艺在技术指标和环境效益方面优势明显,但由于NaOH直接参与反应,导致固体烧碱再生难度大且成本增加。近几年来,中南大学又将低温碱性熔炼技术向前推进一步<sup>[8-11]</sup>,将低温碱性炼铅扩展到铋铊的低温冶炼,并用苏打代替大部分或全部烧碱,且以ZnO等亲硫金属氧化物作为固硫剂,大幅度降低了生产成本和熔盐再生量<sup>[12-15]</sup>。

但是,方铅矿的成分较为复杂,除主金属硫化铅外还包含杂质硫化物和脉石,其中脉石成分在精矿中的比例高达40%以上,其在熔炼过程中的行为还不清楚。因此,本文拟在热力学计算的基础上,研究方铅精矿中常见脉石成分SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>和MgCO<sub>3</sub>等物质在Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔盐体系中的反应行为。通过对脉石成分与熔盐的反应进行热力学分析,再通过单一脉石成分与熔盐反应产物的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表征结果,讨论在低温熔盐炼铅过程中,脉石成分可能发生的化学反应及其所得产物,以期能为开发方铅精矿的低温清洁熔炼工艺提供一定的参考。

## 2 热力学分析

与传统的高温火法炼铅工艺(温度高于1473 K)不同,低温熔盐炼铅过程中的熔炼温度一般控制在973~1173 K。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>熔盐具有较强的碱性和化学活性,而脉石在原矿中的主要成分大多为酸性氧化物,

因此在低温熔盐炼铅的反应体系中,脉石中的二氧化硅SiO<sub>2</sub>、碳酸钙CaCO<sub>3</sub>、氧化铝Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及碳酸镁MgCO<sub>3</sub>等化合物可能参与如下反应:



在火法冶金过程中,预测反应过程的有效方法通常是反应的热力学分析,而反应的标准吉布斯自由能变化值( $\Delta G_T^\theta$ )是判断反应自发进行方向及反应趋势的主要依据,其计算公式为

$$\Delta G_T^\theta = \left[ \Delta H_{298}^\theta + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right] - T \left[ \Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right]. \quad (6)$$

式中: $\Delta G_T^\theta$ 为反应标准吉布斯自由能变化值;

$\Delta H_{298}^\theta$ 和 $\Delta H_T^\theta$ 分别为温度T(K)和298 K下的反应标准焓变;

$\Delta S_{298}^\theta$ 和 $\Delta S_T^\theta$ 分别表示温度T(K)和298 K下的反应标准熵变;

$\Delta C_p$ 为反应热容变化值;

T为热力学温度。

本研究依据式(6)和Thermochemical Properties of Inorganic Substances数据库中的热力学数据,计算反应式(1)~(5)在700~1300 K温度范围内的反应的吉布斯自由能变化值( $\Delta G_T^\theta$ ),并绘制相关反应的 $\Delta G_T^\theta$ -T关系曲线,如图1所示。

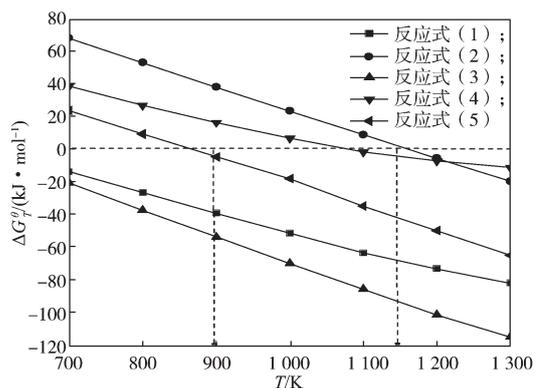


图1 脉石组分参与反应的 $\Delta G_T^\theta$ 与温度关系曲线

Fig. 1  $\Delta G_T^\theta$ -T graphs of related reactions with gangue involved in the concentrates

由图1可以看出,反应式(1)和式(3)的吉布斯自由能值在温度900~1150 K区间都是负值,说明SiO<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>反应生成Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>的可能性较大,而MgCO<sub>3</sub>在反应体系中很不稳定,容易热分解为MgO;反应式(2)的吉布斯自由能值在温度约为1150 K时变为负值,此温度即为CaCO<sub>3</sub>发生

热分解反应生成  $\text{CaO}$  的初始温度, 这一结果说明在反应温度低于 1 150 K 时,  $\text{CaCO}_3$  在体系中能稳定存在;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  也会参与反应, 产物可能是  $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , 从热力学反应趋势看生成  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  的可能性更大, 其初始生成温度约为 900 K, 而  $\text{NaAlO}_2$  则要在温度大于 1 100 K 左右时才开始生成。

### 3 实验

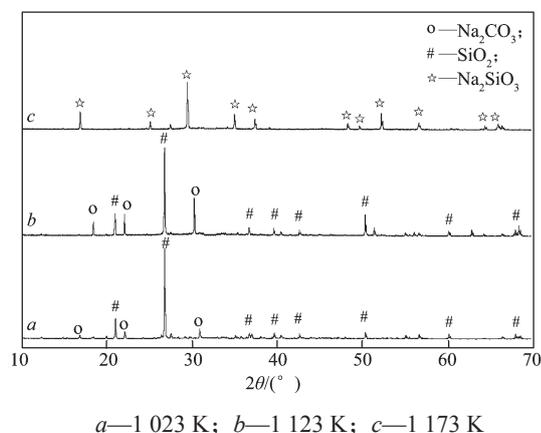
本实验所用的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等物料均为分析纯, 且所有物料在实验前均在 150 °C 下的干燥箱中烘干处理 24 h, 然后装于干燥器中备用。

样品焙烧实验的设备是一台 6 kW 通有氩气保护的管式电阻炉, 反应器为刚玉坩埚, 采用 Rigaku 公司生产的 TTR-III 型 X 射线粉末衍射仪检测样品物相。首先, 将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分别与脉石成分按一定的比例进行配置, 混合均匀后装入反应器中。然后将反应器送入管式电阻炉中, 在一定温度下焙烧后, 取出坩埚, 并在室温下急冷, 取样。最后, 对反应完成后的样品进行 XRD 物相检测, 考察在不同温度下产物的变化情况, 从而确定脉石成分与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可能发生的化学反应及其产物。

## 4 实验结果分析与讨论

### 4.1 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的反应行为

将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  按反应式 (1), 以物质的量之比为 1:1 进行配置, 混合均匀后, 在通有氩气保护的管式电阻炉中将样品煅烧 2 h, 反应完成后对产物进行 XRD 检测, 考察在不同反应温度下产物的变化情况, 所得结果如图 2 所示。



a—1 023 K; b—1 123 K; c—1 173 K

图 2  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在不同温度下的产物 XRD 衍射图谱

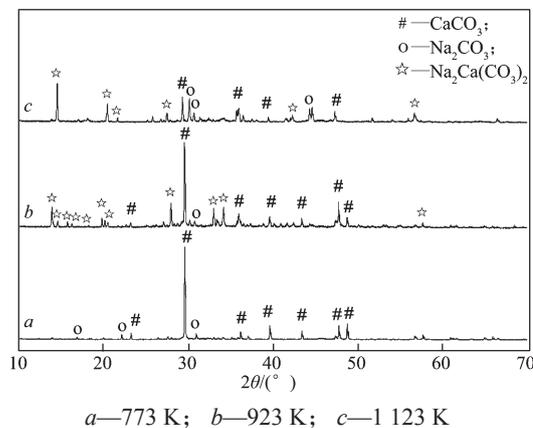
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  products at different temperatures

由图 2 可以看出, 在反应温度低于 1 123 K 时,

体系中混合物的物相成分基本上没有变化, 全是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的衍射峰, 说明  $\text{SiO}_2$  没有与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生反应, 均能稳定存在; 当反应温度达到 1 173 K 时,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的衍射峰均完全消失, 体系中几乎都是  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的衍射峰, 说明在该温度条件下,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  发生了式 (1) 所示反应, 全部生成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。因此, 低温熔盐炼铅的反应温度宜控制在 1 173 K 以下, 以降低  $\text{SiO}_2$  对熔盐的消耗。

### 4.2 $\text{CaCO}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的反应行为

将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{CaCO}_3$  按物质的量之比为 1:1 进行配置, 混合均匀后, 在通有氩气保护的管式电阻炉中将样品煅烧 2 h, 完成后对产物进行 XRD 检测, 考察在不同反应温度下产物的变化情况, 所得结果如图 3 所示。



a—773 K; b—923 K; c—1 123 K

图 3  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在不同温度下的产物 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  products at different temperatures

由图 3 可以看出, 在温度为 773 K 时, 体系中只有  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的衍射峰, 没有出现新的物质, 说明二者没有发生反应, 均能稳定存在于体系中。当温度为 923 K 时, 体系中增加了新的物相  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  的衍射峰, 该物相为  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  结合而成的复合物。当温度升高到 1 123 K 时, 体系中稳定存在的主要物相仍然是  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , 但  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  的衍射峰相对减弱, 说明该复合物在高温下并不能稳定存在。因此, 在低温熔盐炼铅过程中, 可以通过适当升高温度来抑制复合物  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  的生成, 以降低熔盐的消耗量。整个反应温度区间, 没有出现  $\text{CaO}$  的衍射峰, 说明  $\text{CaCO}_3$  没有发生分解反应, 因而不会参与传统火法炼铅过程中的造渣反应。

### 4.3 $\text{MgCO}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的反应行为

将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{MgCO}_3$  按物质的量之比为 1:1 进行配置, 混合均匀后, 在通有氩气保护的管式电阻炉中将样品煅烧 2 h, 完成后对产物进行 XRD 检测, 考

察在不同反应温度下产物的变化情况, 所得结果如图4所示。

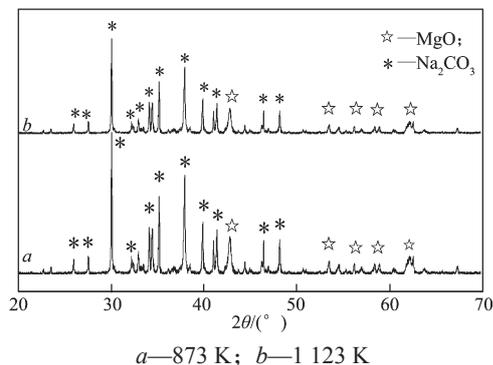


图4  $\text{MgCO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在不同温度下的产物 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{MgCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  products at different temperatures

由图4可看出, 在温度分别为873 K和1123 K时, 体系中稳定存在的物相均是MgO和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 说明 $\text{MgCO}_3$ 的热稳定性较差, 在较低的温度下就会发生热分解反应, 生成MgO。而MgO的热稳定性较好, 在低于1123 K的反应温度内不会和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 发生反应, 能稳定存在于体系中。

#### 4.4 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的反应行为

由热力学分析可知, 在低温熔盐炼铅的反应温度区间,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 反应生成 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 的热力学趋势要远大于生成 $\text{NaAlO}_2$ 的。因此, 本实验将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 按反应式(5)所示的物质的量之比为1:1进行配置, 混合均匀后, 在通有氩气保护的管式电阻炉中将样品煅烧2 h。反应完成后, 对产物进行XRD检测, 考察在不同反应温度下产物的变化情况, 所得结果如图5所示。

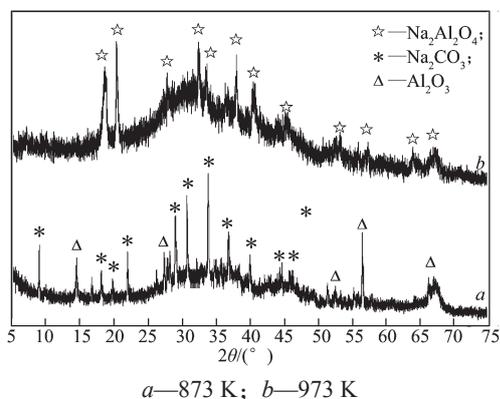


图5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在不同温度下的产物 XRD 衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of the reactive products between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at different temperature for 2 h

由图5可以看出, 当温度为873 K时, 体系中稳

定存在的物相只有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 说明二者没有发生化学反应; 当温度升高到973 K时, 体系中出现大量的 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 的衍射峰, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的衍射峰则基本消失, 且反应后的产物呈现玻璃态, 结晶性变差, 说明在该温度条件下,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 发生了反应式(5), 全部生成了 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , 这一实验结果与热力学分析结果一致。从反应动力学考虑, 低温熔盐炼铅工艺的温度一般都要控制在1073 K以上, 且温度越高越有利于增加反应速度, 提高生产效率, 因此熔炼过程中不可避免地会生成 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , 造成熔盐的消耗和损失。

## 5 结论

本文主要对 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐与 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等脉石成分在不同温度下反应产物的物相进行了研究, 结果表明:

1)  $\text{SiO}_2$ 在温度低于1123 K时, 不与熔盐发生反应, 而当温度高于1173 K时, 则会和熔盐反应, 生成 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;

2)  $\text{CaCO}_3$ 在温度为1173 K以内不会发生热分解, 但是当温度超过923 K时会和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 结合成 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , 而 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 在温度超过1123 K时又会发生热分解;

3)  $\text{MgCO}_3$ 在较低的温度下就会发生热分解反应, 生成MgO, 而MgO不会和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 发生反应, 能稳定存在于体系中;

4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 在温度超过973 K时会发生反应, 生成铝酸钠。

基于以上结论, 可知为控制脉石成分与熔盐的反应, 降低熔盐的消耗, 低温熔盐炼铅的温度宜控制在1073~1173 K。

本文的研究结果对于开发方铅精矿的低温清洁熔炼工艺有重要意义。

### 参考文献:

- [1] TIAN Xi, WU Yufeng, HOU Ping, et al. Environmental Impact and Economic Assessment of Secondary Lead-Acid Battery Recycling Processes in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 144(2): 142-148.
- [2] LI C X, WEI C, DENG Z G, et al. Hydrothermal Sulfidation and Flotation of Oxidized Zinc-Lead Ore[J]. Materials Transactions B, 2014, 45(3): 833-838.
- [3] 廖爱民. 我国铅火法冶炼技术现状及进展研究[J]. 世界有色金属, 2018(1): 3, 5.

- LIAO Aiming. Study on Current Status and Progress of Lead and Fire Smelting Technology in China[J]. World Nonferrous Metal, 2018(1): 3, 5.
- [4] 王光辉, 王海北, 张帆, 等. 铅锌冶炼渣综合回收利用研究[J]. 江苏理工学院学报, 2017, 23(2): 7-12. WANG Guanghui, WANG Haibei, ZHANG Fan, et al. Comprehensive Recycling Research on the Lead-Zinc Smelting Slag[J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2017, 23(2): 7-12.
- [5] 王成彦, 陈永强. 中国铅锌冶金技术状况及发展趋势: 铅冶金[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 1-7. WANG Chengyan, CHEN Yongqiang. Lead and Zinc Metallurgy Technology Situation and Development Trends of China: Lead Metallurgy[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(6): 1-7.
- [6] YE Longgang, TANG Chaobo, CHEN Yongming, et al. One-Step Extraction of Antimony from Low-Grade Stibnite in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaCl}$  Binary Molten Salt[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 93: 134-139.
- [7] 徐盛明, 吴延军. 碱性直接炼铅法的应用[J]. 矿产保护与利用, 1997(6): 31-33. XU Shengming, WU Yanjun. Application of Direct Basic Lead-Smelting Process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997(6): 31-33.
- [8] 张静, 李栋, 田庆华, 等. 低温碱性一步熔炼处理分银渣[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(6): 1260-1266. ZHANG Jing, LI Dong, TIAN Qinghua, et al. Process of Silver Separated Residue by Low Temperature Alkaline One-Step Smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(6): 1260-1266.
- [9] OUYANG Z, CHEN YF, TIAN SY, et al. Thermodynamic and Kinetics Analysis of the Sulfur-Fixed Roasting of Antimony Sulfide Using ZnO as Sulfur-Fixing Agent[J]. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2018, 54(3): 411-418.
- [10] 郭学益, 刘静欣, 田庆华, 等. 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, 4(2): 8-13. GUO Xueyi, LIU Jingxin, TIAN Qinghua, et al. Principle and Method of Low Temperature Alkaline Smelting in Non-Ferrous Metallurgy Complicated Resources[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(2): 8-13.
- [11] 田庆华, 程利振, 袁廷刚, 等.  $\text{NaOH}$ - $\text{Na}_2\text{S}$  熔盐法处理分银渣[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(8): 2553-2558. TIAN Qinghua, CHEN Lizhen, YUAN Tinggang, et al. Processing of Silver Separated Residue by  $\text{NaOH}$ - $\text{Na}_2\text{S}$  Molten Salt Method[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(8): 2553-2558.
- [12] HU Y J, TANG C B, TANG M T, et al. Reductive Smelting of Spent Lead-Acid Battery Colloid Sludge in a Molten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Salt[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(8): 798-803.
- [13] 胡宇杰, 唐朝波, 唐谟堂, 等. 再生铅低温碱性固硫熔炼的实验研究[J]. 工程科学学报, 2015, 37(5): 588-594. HU Yujie, TANG Chaobo, TANG Motang, et al. Extraction of Lead from Secondary Lead Through a Low-Temperature Alkaline and Sulfur-Fixing Smelting Process[J]. Journal of University of Science and Technology, 2015, 37(5): 588-594.
- [14] 胡宇杰, 唐朝波, 陈永明, 等. 铅锌混合硫化精矿的低温熔盐还原固硫熔炼[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3488-3494. HU Yujie, TANG Chaobo, CHEN Yongming, et al. Reductive Sulfur-Fixation Smelting of Lead and Zinc Sulfide Mixed Concentrate in Soda Molten Salt at Low Temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3488-3494.
- [15] YE L G, HU Y J, XIA Z M, et al. Solution Behavior of  $\text{ZnS}$  and  $\text{ZnO}$  in Eutectic  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaCl}$  Molten Salt Used for Sb Smelting[J]. Journal of Central South University, 2017, 24(6): 1269-1274.

(责任编辑: 廖友媛)