

真空蒸馏脱粗铋中银的新工艺^①

邓智明

(广东省环保局废物管理中心, 广州 510045)

戴永年

(昆明理工大学真空冶金研究所, 昆明 650093)

摘 要 为克服粗铋精炼中, 传统的加锌除银工艺存在的效率低、污染环境等问题, 提出了用真空蒸馏, 将铋蒸馏、冷凝, 银残留在蒸馏渣中的脱银工艺。实验研究表明, 粗铋的真空蒸馏脱银在温度约 1050 ℃和约 30 Pa 真空条件下, 经过两次一级蒸馏或一次两级蒸馏, 使铋中含银量达到低于 $5 \times 10^{-4}\%$ 的要求。据实验结论设计的内加热闭式多级连续粗铋真空蒸馏炉, 具有进出料方便、炉况稳定、热效率高、自动控制和对环境无污染等优点。

关键词 粗铋 真空蒸馏 脱银

银是粗铋中的难除杂质, 它对铋精炼的直收率影响甚大; 而纯铋中的含银量要求又极严格, 一般需控制在 $5 \times 10^{-4}\%$ 以下。粗铋的除银目前国内外均采用加锌除银法, 该法要用多次加锌捞渣的方式进行, 劳动条件差, 污染环境, 生产效率低, 设备多, 占地大, 影响银的回收率; 且锌的加入, 使整个铋精炼流程变长^[1, 2]。因此寻找更合理的新工艺非常迫切。

根据真空冶金的特点和理论, 认为用真空蒸馏法脱除粗铋中的银是可行的^[3-5]。基于此, 作者在昆明理工大学真空冶金所其他同志的研究基础上, 深入研究了各种因素对粗铋真空蒸馏脱银的影响情况。

1 粗铋的真空蒸馏脱银法与传统加锌除银法比较

粗铋传统加锌除银法的工艺流程见图 1。其原理是锌与铜、金、银形成一系列稳定的金属间化合物, 这些化合物几乎不溶于铋液中, 密度较铋小, 呈浮渣产出与铋分离。粗铋加锌除银法还有一种工艺流程是将氯化除铅放在除银之前^[2]。这两种工艺流程各有优缺点, 当粗铋含银高时, 为了回收银, 应将除银放在除铅

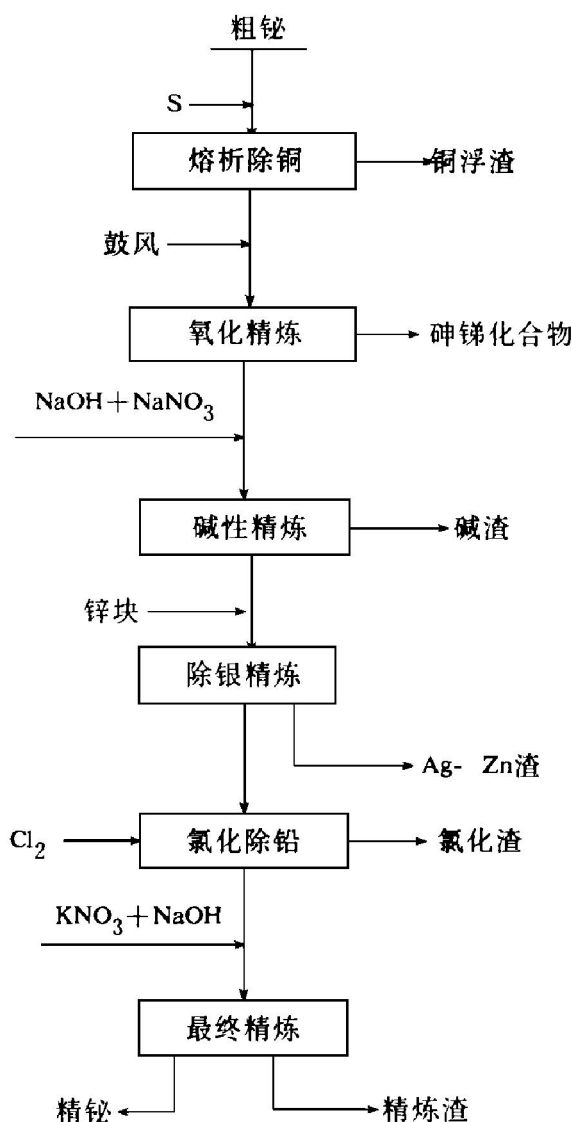


图 1 粗铋火法精炼工艺流程图

① 收稿日期: 1996- 06- 19; 修回日期: 1996- 09- 16

邓智明, 男, 30 岁, 工程师, 博士

之前，以免银分散进入氯化铅渣中；当粗铋含银低时，也可考虑将除银放在除铅之后，但对银富集不利。在加锌除银工艺中，粗铋中银主要集中于熔析银锌渣和氯化铅渣(合计占 95%左右)。进入氯化铅渣中的银，虽可返回铅系统，经铅电解后进入阳极泥，再在金银生产系统回收，但流程长、银在其中循环、回收率下降。而对富集于熔析银锌渣中的银，虽然研究过许多处理方法，但无一理想。因此，为提高生产率，降低成本，保护环境，更好地回收贵金属银，需寻找工艺上可行又能避免银锌渣产生的更完善、更经济的铋精炼除银方法。

经研究，提出真空冶金法除银的可行工艺流程，如图 2。如果现行工厂流程将除铅放在

除银前，则图 2 流程改为真空蒸馏脱银放在除铅之后。比较图 1 和图 2 两种工艺，可知真空蒸馏法除银有下列优点：

- (1) 银回收率高，避免产生难处理的银锌渣。该工艺中银富集于蒸馏残渣中，处理这种蒸馏残渣比处理熔点较高的银锌渣要易得多。
- (2) 银回收流程缩短，消耗减少，节约成本。加锌除银，要耗去约为铋总量 2%~5% 的锌。而真空蒸馏法只需耗电，每吨粗铋耗电约 1 300~ 2 000 kW·h。
- (3) 采用真空蒸馏法直接脱银，其作业在密闭体系中进行，环境污染极小，无人工多次捞渣的繁重劳动，且各工艺参数均可由仪器仪表准确监控，自动化程度高，提高了劳动生产率。

2 粗铋真空蒸馏脱银的实验研究

其原理是在一定高温及真空环境下粗铋中易挥发金属铋等大量挥发，而难挥发金属银等则留下来。实验研究原料来自株洲冶炼厂，成分见附表。

附表 粗铋原料主要元素的化学分析

原料种类	Bi	Pb	Ag	Zn	Fe	Sn	Cu	Au
	/ %							/ g·t ⁻¹
含铅粗铋	93.35	4.12	1.63	0.007	0.031	< 0.003	0.150	8.3
除铅后粗铋	98.38	0.007	0.691	0.540	0.065	< 0.003	0.012	13.3

研究用的实验装置是昆明理工大学真空冶金研究所的小型真空冶金炉和半工业试验真空冶金炉。研究重点是确定粗铋能否通过蒸馏达到深度脱银。衡量粗铋蒸馏脱银效果好坏最重要的参数是粗铋蒸馏后所得冷凝物与残留物中银含量及银的回收率，其次是物料挥发率；铋与铅挥发率及挥发速率等也是蒸馏效果好坏的指标。针对除铅在除银前和除银后两种工艺，本研究也分为含铅粗铋和除铅后粗铋除银实验。且为了对实验提出科学依据，计算作出了 Bi-Ag 合金的气液相平衡图^[1, 6]。

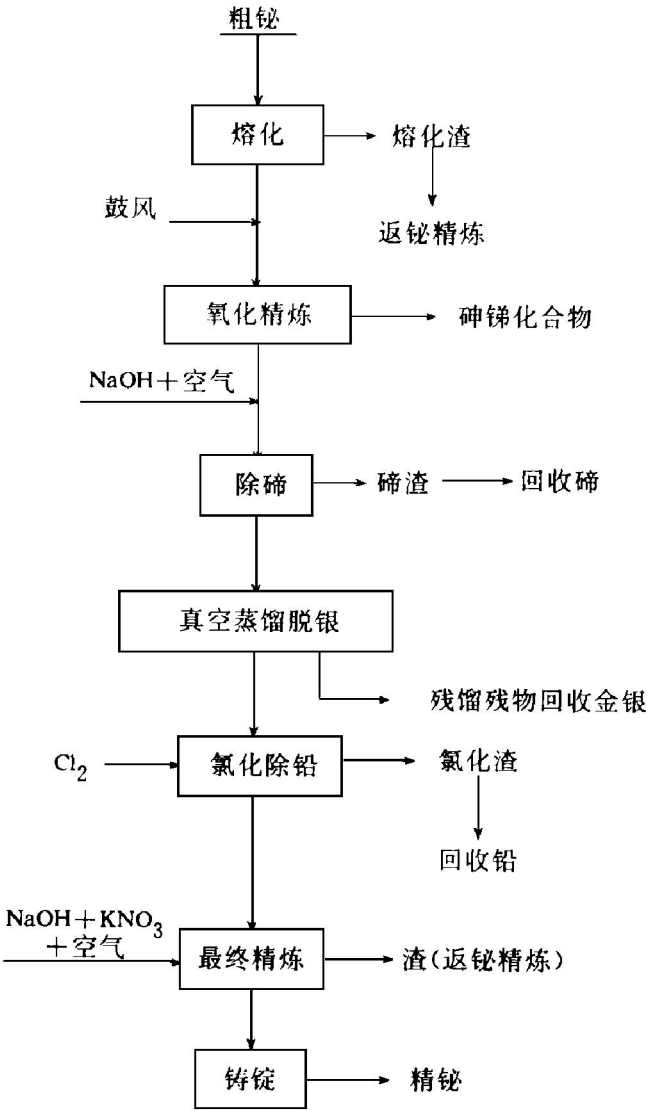


图 2 改进后的粗铋火法精炼流程图

2.1 含铅粗铋的真空蒸馏

据 Bi-Ag 合金气液相平衡图分析可知: 含 Ag 1.63% 的粗铋, 经 1000 °C 脱银, 最佳时残留银仍有 $1.2 \times 10^{-2}\%$, 所以必须对蒸馏物重蒸馏才能达 $5 \times 10^{-4}\%$ 的要求; 如要达到含银 $5 \times 10^{-4}\%$ 以下的要求, 重蒸馏原料含银需在 $3 \times 10^{-2}\%$ 以下。如果条件控制得好, 两级蒸馏可达脱银要求。实验研究得出以下重要结论:

(1) 含铅粗铋第一次一级真空蒸馏脱银小型实验所得的较佳工艺条件是: $t = 1050 \sim 1100$ °C, $p = 20 \sim 40$ Pa, 蒸馏程度(物料蒸发程度) $\eta \leq 96\%$ 。此条件下产出蒸馏冷凝物含 $Ag < 2 \times 10^{-2}\%$, 而蒸馏残留物含银高达 35% 左右。

(2) 为验证小型实验的正确性, 也为将来工业化生产设计提供指导, 作者进行了含铅粗铋 kg 级一级蒸馏实验, 所得的冷凝物中 $Ag < 2.4 \times 10^{-2}\%$, 与小型实验结果很接近。因此作者认为小型实验结果和规律可靠, 对工业化生产具有很好的指导作用。

(3) 含铅粗铋第二次一级真空蒸馏脱银原料为 kg 级一级蒸馏试验冷凝物, 所得最佳工艺条件是: $t = 1050$ °C 左右, $p = 20 \sim 40$ Pa, $\eta \leq 99\%$ 。此条件下所得冷凝物中 $Ag < 5 \times 10^{-4}\%$, 达到脱银要求。

2.2 除铅后粗铋的真空蒸馏

除铅后粗铋原料含 Ag 0.69%, 因此应比含铅粗铋更易脱银, 但仍需二级蒸馏才可达脱银要求。经小型实验得以下重要结论:

(1) 除铅后粗铋第一次一级真空蒸馏脱银较佳工艺条件是: $t = 1050$ °C 左右, $p = 10 \sim 30$ Pa, $\eta \leq 97\%$ 。此条件下得到冷凝物中 $Ag < 1 \times 10^{-2}\%$ 。

(2) 以除铅后粗铋第一次一级蒸馏物为原料, 进行第二次一级蒸馏, 得较佳工艺条件是: $t = 1050$ °C, $p = 10 \sim 30$ Pa, $\eta \leq 99\%$, 这时冷凝物含银低于 $5 \times 10^{-4}\%$ 。

(3) 以第二次一级蒸馏物为原料, 进行第三次一级真空蒸馏, 馏出物含银低于 $6 \times$

$10^{-5}\%$ 。表明蒸馏级数增加, 银含量还可进一步下降。这为工业真空炉设计为多级提供了依据。

实验结果还表明了以下规律: 真空蒸馏粗铋脱银的物料挥发率随蒸馏温度升高而显著提高, 但脱银效果随温度上升而变差。蒸馏压强对物料挥发率的影响显著, 压强降低, 物料挥发率提高; 但低于粗铋物料的蒸馏临界压强 (20 Pa) 时, 则物料挥发率不能再提高。蒸馏程度 η (物料挥发程度) 对粗铋脱银效果影响很大, η 提高, 脱银效果显著变差。粗铋蒸馏程度 η 提高, 脱银效果差是因残留物中 Ag 含量过高时 Ag 挥发相对量变大。蒸馏时间要视加料情况而定, 其依据是使粗铋蒸馏达到所要求的蒸馏程度, 不能超过太多。粗铋中 Zn、Pb、Cu、Fe、Au 等杂质存在对铋挥发和脱银效果影响很小。

3 粗铋真空蒸馏脱银炉的初步设计

由实验研究结果知道粗铋脱银必须采用多次一级或一次多级连续真空蒸馏。从能耗、技术可行性及经济效益综合考虑, 应采用多级连续真空蒸馏, 其炉型初步设计为图 3 形式^[6]。它是内加热闭式多级连续真空蒸馏炉, 进出料采用虹吸原理; 具有进出料方便, 炉况稳定, 热效率高, 生产效率高, 可进行自动控制等优点。

4 结论

用真空蒸馏粗铋脱银法改造现行的粗铋加锌除银法, 能使银回收率提高, 避免难处理 Ag-Zn 渣的产生, 减少原材料消耗, 缩短流程, 节约成本; 应用先进的真空冶金技术, 可使现行污染严重的加锌除银工艺被无污染的真空蒸馏工艺取代, 这将极大改善劳动条件。从目前国内现有真空炉的应用情况看, 粗铋真空蒸馏

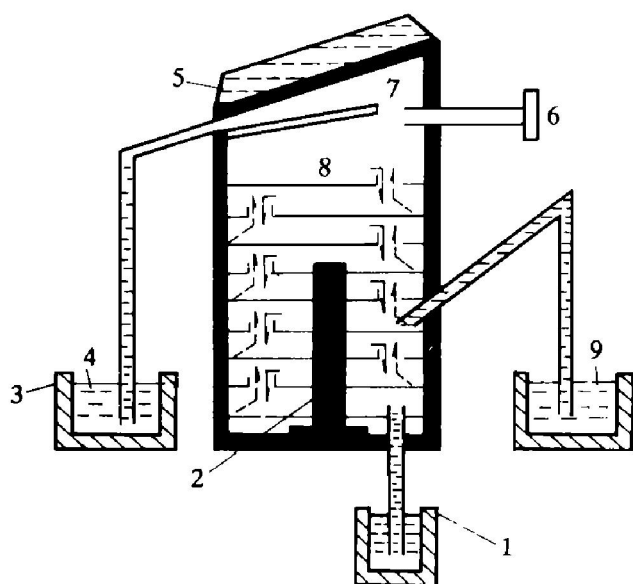


图3 粗铋真空蒸馏脱银炉示意图

- 1—高银残铋贮池; 2—石墨加热电极; 3—出料流槽;
4—脱银铋液贮池; 5—冷凝器水套; 6—真空系统;
7—挡液板; 8—蒸馏塔盘; 9—液体粗铋加入池

实验所得的工艺条件是可以工业化生产中实现的。因此粗铋真空蒸馏脱银新工艺在经济上、技术上是可行的, 符合环境保护的要求。它的应用, 必将大大提高劳动生产率, 取得较好经济效益。

参考文献

- 1 戴永年, 赵忠编著. 真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- 2 汪立果. 铋冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1986.
- 3 柴淑华, 何贻柏. 株冶科技, 1982, 3: 10-14.
- 4 Kubaschewski O, Alcock C B, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1979.
- 5 Winkler O, Bakish R, Vacuum Metallurgy, Elsevier Publishing Company, 1971.
- 6 叶大伦. 无机物热力学数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1979.

NEW TECHNIQUE OF DESILVERIZATION FROM CRUDE BISMUTH BY VACUUM DISTILLATION

Deng Zhiming

Waste Management Centre, Guangdong Provincial Environmental Protecting Agency,
Guangzhou 510045

Dai Yongnian

Vacuum Metallurgy Institute, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093

ABSTRACT In order to improve the traditional Parkes method of desilverization (zinc desilverization) for fining crude bismuth, the new technique of desilverization by vacuum distillation, in which bismuth is distilled and then condensed but silver remains in residue, has been investigated. The experimental results showed that under the following conditions, e. g. distillation temperature about 1 050 °C, vacuum pressure about 30 Pa and either twice one-grade distillation or once two-grade distillation, the silver content in crude bismuth could be reduced to below $5 \times 10^{-4}\%$. A multistage inter-heating closed vacuum furnace was roughly designed based on the experimental results. The designed furnace can be used for continuous production, and also has the advantages of the convenience for feeding and outlet of material, high heat efficiency and no pollution.

Key words crude bismuth vacuum-distillation desilver

(编辑 吴家泉)