

对铋火法精炼中加锌除银工艺的探讨与改进

张昕红

(铜陵有色设计研究院, 安徽铜陵, 244000)

摘要:探讨了铋精炼加锌除银的工艺原理和锌耗分配, 介绍了我厂改进加锌量的控制方法和成功经验。

关键词:铋火法精炼; 加锌除银; 锌耗分配; 经验公式

中图分类号:TF817.04 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2000)02-00

Research and Improvement on the Process of Adding Zinc to Removal of Silver in Bismuth Refining

ZHANG Xin-hong

(Tongling Non-ferrous Metallurgy Research & Design Institute, Anhui Province, 244000)

ABSTRACT This paper studies the theory of adding zinc to eliminate silver in bismuth refining and the distribution of zinc in this process, and introduces the useful experience in the controls of amounts of adding zinc in our plant.

KEY WORDS bismuth refining, add zinc to eliminate silver, the distribution of zinc, the experimental formula

我厂从铜转炉烟灰的酸浸渣中综合回收铅、铋、银、金等有价金属, 其中回收铋的精炼工艺流程如图1所示。目前, 我国铋冶炼行业火法精炼的除银工序中, 如何准确控制除银时的加锌量, 还没有一个较好的参照标准, 大多靠经验控制加锌量。我厂曾采用秘鲁奥罗亚炼铋厂的经验公式: $G = 12.5 + 20A$ (式中, G 为吨铋液加锌量(kg), A 为铋液含银量(%))。操作中发现, 除银结果多不合格。后靠经验采取分段加锌除银, 捞渣后, 分析铋液银含量, 不合格, 继续加锌操作, 直至合格, 因此加锌经常过量, 有时甚至除至银含量 $< 0.0007\%$, 造成锌耗增大, 成本增加, 精炼周期延长, 同时渣量增大, 也降低了铋直收率。

为解决上述问题应考察铋液银含量与加锌量之间关系, 为此, 先研究其反应机理。

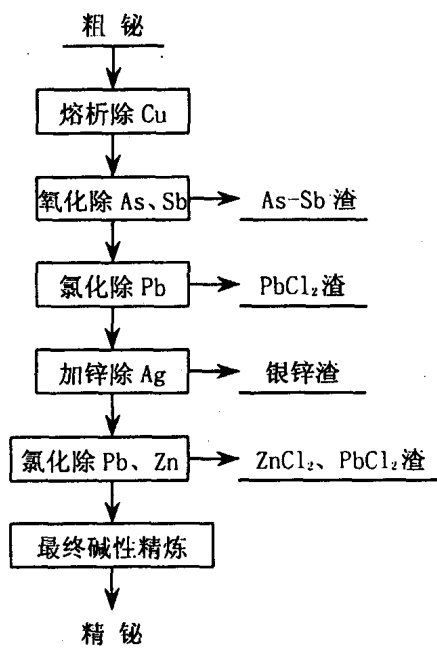


图1 我厂铋火法精炼流程

• 收稿日期:1999-09-07;修回日期:2000-01-23

作者简介:张昕红(1971-),男,工科学士,助理工程师,从事铜转炉烟灰的综合回收研究。

万方数据

1 加锌除银的机理

银与铋在液态时互溶,生成有限固溶体,用溶析法不能有效分离铋液中的银,现在广泛采用加锌除银,Ag-Zn系状态图见图2。

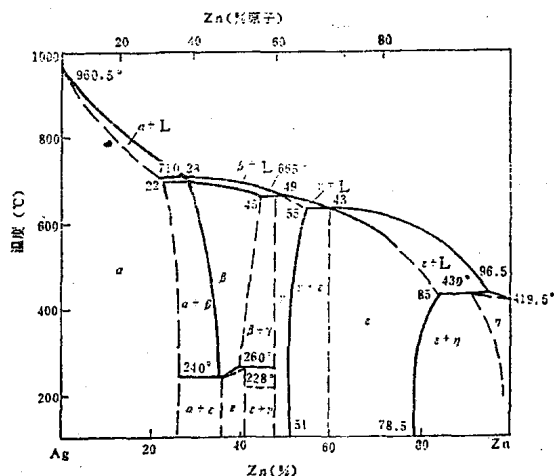


图2 Ag-Zn系状态图

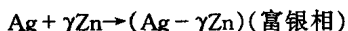
银与铋生成一系列的熔点不同的金属间化合物:a、β、γ、ε和η相,熔点在419~700℃之间,因密度小,浮于铋液面形成渣相而被分离,同时Au、Cu也可被除去。

加锌除银过程产出两种渣:粉状富银渣,作为回收Ag、Au、Bi的原料;壳状贫银渣,作为下次除银返料。渣成分见表1。

表1 银锌渣成分(%)

成分	Bi	Pb	Ag	Zn	Cu
富银渣	45~55	5~15	5~12	25~30	<0.5
贫银渣	65~75	5~10	0.1~2	25~30	<0.1

操作中,先加入贫银渣,搅拌反应生成富银渣,捞渣后,分批加入锌锭,搅拌反应生成贫银渣。因此总反应式如下:



由此可见与银反应掉的锌量应与铋液银含量成线性关系,其中系数γ为待定值,由于银锌间化合物组成复杂,物相分析测定困难。为此,须进一步考察加锌后的锌耗分配。

2 加锌后的锌耗分配

该工序中,锌耗主要有以下四个走向:

(1)与银反应进入渣相部分 G_{Zn1} 。我厂

铋精炼采用低温除银法,其条件为操作温度500℃、除至含银量低于0.004%为合格。操作状况稳定时,可假设其反应产物全部为Ag-γZn,由总反应式可得到每吨铋液银含量A与反应掉的锌量 G_{Zn1} 的关系式:

$$G_{\text{Zn1}} = (6A - 0.0024) \times \gamma \approx 6A \times \gamma (\text{kg})$$

其中γ为待定系数。

(2)除银捞渣后,每吨铋液中残留的锌量 G_{Zn2} 。在上述条件下,若反应产物为 Ag_2Zn_3 ,根据相应的热力学数据,可得其理论关系式:

$$G_{\text{Zn2}} = 3.81 \times 10^{-3} (100 - A)^{5/3} < 8.2 \text{ kg}$$

即每吨铋液残锌率<0.82%。但是,锌在铋液中的溶解度随温度升高而增大,当温度低于254.5℃时,形成Zn-Bi共晶,共晶点含Bi97.3%、Zn2.7%。实践中铋液中残锌率大于2.7%,为较恒定值。另外捞渣时,会机械夹带少部分锌与铋以共晶形式进入渣相。

(3)氧化入渣的锌量 G_{Zn3} 。我厂采用低温除银法,操作中未加覆盖剂,铋液与空气充分接触,锌易氧化为ZnO进入富银渣。

(4)挥发损失的锌量 G_{Zn4} 。锌的熔点为419℃,其蒸气压公式为:

$$\ln p = -6163/T + 10.233$$

当 $T = 773\text{K}$ 时(操作温度), $p = 9.58\text{Pa}$,由于未加覆盖剂,敞开操作,锌会部分挥发而造成所谓“烧锌”现象。

以上分析可看出,在操作稳定时, G_{Zn2} 、 G_{Zn3} 、 G_{Zn4} 应为近似常量; G_{Zn1} 与铋液中银含量成线性关系,因待定系数测定困难,我厂采用了先假定、后试验验证的方法求取。

3 操作实践

在上述理论探讨的基础上,我厂共进行了六次试验,具体方法如下:

(1)在熔析除铜后,取铋液样分析其中的铅、银含量,因为粗铋含铅过高,所以需控制好预除铅的氯气通入量,以减少加锌时与铋液中的 BiCl_3 反应,造成不必要的损失。

(2)预除铅、捞渣后加贫银渣,搅拌反应,

捞出富银渣,将锌分 3~4 批按先多后少的次序加入,捞渣后取样分析,至合格为止。

试验数据整理后见表 2。表 2 还列出了富银渣中的银锌构成分析结果(假定富银渣中的银与锌以 Ag_2Zn_3 的形式结合)。

表 2 试验产出富银渣成分及其银锌构成

序	渣量 号(kg)	Bi (%)	Pb (%)	Ag (%)	Ag 量 (kg)	Zn (%)	Zn 量 (kg)	Ag_2Zn_3 中 Zn(kg)
1	45.95	52.23	7.21	5.66	2.60	25.83	11.87	2.36
2	44.69	52.53	6.08	6.71	3.00	26.20	11.71	2.73
3	45.01	50.98	7.57	6.89	3.09	26.15	11.77	2.90
4	48.25	49.53	8.46	7.46	3.60	26.26	12.67	3.27
5	51.82	50.01	5.79	10.40	5.41	27.42	14.21	4.91
6	54.94	48.73	6.03	11.10	6.10	28.05	15.41	5.54

在上述推论基础上,再考察试验中加入锌的走向,可得氧化和挥发的锌量,见表 3。

表 3 吨粗铋锌耗分配表

序	累计加 号量(kg)	Zn 量(kg)	与 Ag 反应 Zn 量(kg)	除 Ag 后 Bi 液(%)	氧化和挥发 掉 Zn 量(kg)
1	39.98	2.36	0.0038	2.75	10.12
2	40.72	2.73	0.0035	2.78	10.19
3	40.75	2.90	0.0034	2.80	9.85
4	41.14	3.27	0.0036	2.76	10.27
5	42.90	4.91	0.0034	2.79	10.09
6	43.75	5.54	0.0032	2.82	10.01

注:氧化和挥发掉的 Zn 量 = 累计加 Zn 量 - 与 Ag 反应 Zn 量 - 除 Ag 后 Bi 液含 Zn × 1000。

表 4 改进前后主要指标对比

项目	粗铋含 Ag (%)	吨粗铋加锌量(kg)	除银工序耗时(h)	除银后铋液含银 (%)	渣量(kg)	铋直收率 (%)
改进前	0.20~0.65	60~70	24~36	0.00071~0.0004	65~80	95~97
改进后	0.20~0.65	40~45	8~10	0.0035~0.004	45~55	97~98

改进后,生产周期大大缩短,锌耗也大为降低,渣量减少,提高了铋直收率;燃料消耗相应降低,经济效益显著。这说明上述经验公式符合我厂生产实际。

4 总结

铋火法精炼中,除银的加锌量控制是一个值得探讨的课题,《重金属设计手册》上给出的指导性经验公式过于笼统,需根据自己的工艺条件和操作实践总结出具体的参数值

由表 3 可看出,在假设条件下,除银合格后氧化挥发的锌量及残锌量都近似为一定值,其差值很小,应为操作温度和操作时间的差异造成的。因此可初步证明以上假设成立,由表 3 数据可将吨粗铋加锌量(G_{Zn})与银含量的关系作图,见图 3。

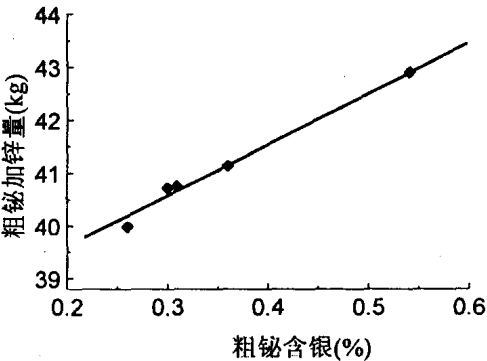


图 3 G_{Zn} 与含银量关系图

由图 3 可导出吨粗铋加锌量与 Ag 含量的经验关系为:

$$G_{Zn} = 38 + 9A$$

我厂除银工序用该经验公式控制加锌量,实践表明效果良好,不需每次除银等待分析结果,才能决定是否继续以后操作,只需在除铅后分析铅、银含量,验证合格即可。改进加锌控制方法前后的主要指标对比见表 4。

作为参照,希望我厂改进该工艺操作的成功实践能为各同仁提供点启示,同时也希望共同探讨,以期进一步完善。

参考文献

[1] 梁英教,年荫昌主编.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1994.
[2] 汪立果.铋冶金[M].北京:冶金工业出版社,1994.
[3] 《重金属设计手册》编写组.重金属设计手册[M].北京:冶金工业出版社,1996.