

真空蒸馏法处理贵铅新工艺研究

包崇军¹, 蒋文龙², 李晓阳¹, 吴红林³, 邹利明³, 罗凌艳¹, 柯浪¹, 许娜¹, 田林¹

(1. 昆明冶金研究院, 昆明 650031; 2. 昆明理工大学, 昆明 650093; 3. 云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655000)

摘要: 从理论上分析了采用真空蒸馏法分离贵铅中铅、银、铜、铋、锑的可行性, 研究了蒸馏时间、蒸馏温度对贵铅中金属分离效果的影响规律。实验结果表明, 当系统压力在 10~20 Pa, 温度在 800℃ 以上, 保温时间 ≥ 2 h 时, 铅和铋的挥发率接近 100%, 银和锑的挥发率随温度的升高、保温时间的增长而逐渐增大。当温度为 850℃, 保温时间为 2 h 时, 所得残留物中铅、银、铜、铋、锑的含量分别为 0.21%、45.31%、13.24%、0.0001%、33.6%, 挥发物中铅、银、铜、铋、锑的含量分别为 46.15%、0.236%、0.022%、8.87%、35.4%。

关键词: 有色金属冶金; 真空蒸馏法; 贵铅; 金属分离

中图分类号: TF81, TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0031-06

Separation of the Metals in Precious Lead by Vacuum Distillation Process

BAO Chongjun¹, JIANG Wenlong², Li Xiaoyang¹, WU Honglin³,
ZOU Liming³, LUO Lingyan¹, KE Lang¹, XU Na¹, TIAN Lin¹

(1. Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, China; 2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Yunnan Chi Macro Zinc Germanium Co. Ltd., Qujing 655000, Yunnan, China)

Abstract: Availability of vacuum distillation for the separation of lead, silver, copper, bismuth and stibium in precious lead was studied by both theoretical analysis and experiments. Experimental results demonstrate that the evaporation rate of Pb and Bi is close to 100% when the temperature is above 800℃, holding time is more than 2 h and system pressure is 10 to 20 Pa. Meanwhile, the evaporation rate of Ag and Sb increase with the temperature and holding time being increased. When the temperature is 850℃ and holding time is 2 h, the contents of Pb, Ag, Cu, Bi and Sb in the residue are 0.21%, 45.31%, 13.24%, 0.0001% and 33.6%, respectively. Besides, the contents of Pb, Ag, Cu, Bi and Sb in the volatile are 46.15%, 0.236%, 0.022%, 8.87% and 35.4%, respectively.

Key words: nonferrous metallurgy; vacuum distillation; precious lead; metals separation

贵铅是铅阳极泥火法还原熔炼后得到的产物, 贵铅的主要化学成分除铅以外, 还包含了大量的以金属态、合金态物相存在的稀贵金属, 包括金、银、铂、铜、锑、铋等, 具有较高的经济价值, 是铅冶炼伴生稀贵金属综合回收的主要原料^[1-4]。目前国内对贵铅中金属的分离及稀贵金属的回收一般采用分银炉氧化精炼的工艺, 通过火法吹炼, 低熔点、易氧化的金属如铅、砷、锑、铋、铜等进入烟尘和渣

相, 金、银等熔点高且不易氧化的稀贵金属则保持金属态, 从而得到富集。氧化精炼后得到的金银合金板通过电解则可以得到金、银^[5-11]。该分离提纯技术成熟、易于掌控、处理能力大, 但存在流程长、金属回收率低、能耗高, 污染大等问题。

本文探索研究了用真空蒸馏的方法处理贵铅, 使贵铅中易挥发的铋、铅、锑等物质在真空条件下进入挥发相中, 金、银、铜等不易挥发的金属保留

在残留物中,实现贵铅中铋、铅、锑与金、银、铜的分离。挥发物冷凝后可作为原料进一步回收铅和铋,残留物经进一步氧化精炼除铜后送电解,生产金银产品,主要工艺流程图如图 1 所示。

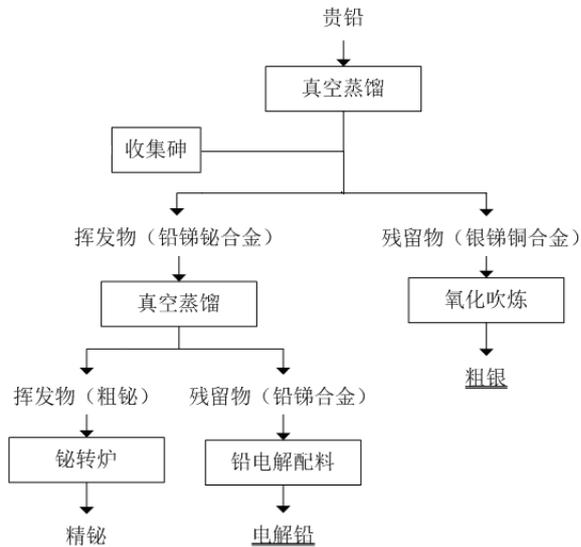


图 1 真空蒸馏法处理贵铅新工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram of the vacuum distillation method for precious lead

与传统工艺相比,该技术的应用可以缩短贵铅处理的工艺流程,提高金银回收率,降低冶炼生产能耗。同时,真空蒸馏过程简单、无废水废气产生,环境友好。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料来自我国云南某公司铅电解生产系统产出的铅阳极泥,经转炉还原熔炼后产出的贵铅,其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 贵铅主要化学成分

Tab.1 Main chemical composition of the precious lead

Element	Pb	Sb	Bi	Ag	Cu	Fe
Mass fraction/%	40.27	28.1	7.32	11.46	2.3	0.081

1.2 实验设备及方法

实验所用设备为立式真空炉,如图 2 所示。真空炉主体由蒸发盘、冷凝罩、收集盘组成。将一定重量的试验原料放在蒸发盘内,装好炉,抽真空至

50 Pa 以下,升温至预设的蒸发温度(800~1050℃)后保温一定时间(1~4 h),低沸点的金属通过蒸发冷凝汇集到收集盘,高沸点的金属则留在蒸发盘中,实现分离。蒸发过程完成后,首先让炉体自然降温,待炉体降温至 700℃后通入氮气加速降温,温度降低至 300℃后打开炉门使物料快速冷却,收集蒸发盘中的挥发冷凝物和收集盘上的残留物进行称重和化学成分分析。



图 2 立式真空炉

Fig.2 Vertical vacuum furnace

2 理论分析

2.1 贵铅合金中组元的饱和蒸汽压分析

任何物质的固态和液态都具有挥发成为气态的趋势,其气态也具有凝华为固态或者凝聚成为相应的液态的趋势。在一定的温度条件下,一种物质的气态与其凝聚态(固态或液态)之间会在某一压强下存在动态的平衡,使得单位时间内由凝聚态转变为气态的分子数与由气态转变为凝聚态的分子数相等。该压强即是此物质在此温度下的饱和蒸汽压(简称蒸汽压)。比较不同物质的蒸汽压高低可以判断出其蒸发速率的大小,通常认为,具有较高蒸汽压的物质具有较大的挥发性。

蒸汽压与温度及物质分子脱离液体或固体的趋势有关。饱和蒸汽压 p^* 常与温度 T 呈非线性的关系,可由克劳修斯-克拉佩龙方程(Clausius-Clapeyron Relation)进行推导,经过推导得到金属饱和蒸汽压随温度变化的关系式:

$$\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (1)$$

式中 p^* 即为纯物质的饱和蒸汽压, A 、 B 、 C 、 D 被称作蒸发常数,其具体数值可由文献^[12-13]查得。

由于不同的物质具有不同的蒸发常数,所以其饱和蒸汽压值也存在差别。在同一温度条件下,不

同物质具有不同的 p^* 值；基于此差别，我们可以通过比较相同温度条件下各物质 p^* 的大小来判断它们蒸发的先后次序。表 2 所示为含银铅锡多元合金组元的蒸发常数值。将表 2 所给 A、B、C、D 的具体值代入(1)可计算出 Sb、Pb、Ag、As、Cu、Bi 纯物质态的 $\lg p^*$ 值，将其计算所得数据绘制成 $T-\lg p^*$ 图，结果如图 3 所示。

表 2 贵铅合金组元的蒸发常数值及蒸发温度区间

Tab.2 Evaporation constants and evaporating temperature ranges of the elements in the precious lead^[14]

Element	A	B	C	D	Temperature range /K
As	-6160	-	-	9.82	600~900
Sb	-6500	-	-	6.37	903~1860
Bi	-10730	-3.02	-	18.1	544~1837
Pb	-10130	-0.985	-	11.16	600~2023
Ag	-14400	-0.85	-	11.70	1235~2485
Cu	-17520	-1.21	-	13.21	1368~2840

若将多元合金中的组元当成纯物质态考虑，则由图 3 的结果可知，As 在较低温度时饱和蒸汽压值远大于其它金属，其它金属的饱和蒸汽压值大小顺序依次是 $p_{Sb}^* > p_{Bi}^* > p_{Pb}^* > p_{Ag}^* > p_{Cu}^*$ ，金属的相应挥

表 3 p_i^*/p_{Ag}^* 与温度 T 的关系

Tab.3 The relationship between p_i^*/p_{Ag}^* and T

T/K	773	973	1173	1273	1373	1473
p_{As}^*/p_{Ag}^*	3.21×10^{13}	1.85×10^{11}	2.02×10^{10}	5.62×10^9	1.90×10^9	7.44×10^8
p_{Sb}^*/p_{Ag}^*	7.76×10^8	2.47×10^7	3.09×10^6	9.07×10^5	3.20×10^5	1.31×10^5
p_{Bi}^*/p_{Ag}^*	8.08×10^6	4.68×10^5	2.23×10^5	1.08×10^5	5.77×10^4	3.36×10^4
p_{Pb}^*/p_{Ag}^*	7.26×10^6	3.79×10^5	1.71×10^5	8.09×10^4	4.27×10^4	2.46×10^4
p_{Cu}^*/p_{Ag}^*	2.23×10^{-4}	1.29×10^{-3}	1.30×10^{-2}	2.02×10^{-2}	2.97×10^{-2}	3.90×10^{-2}

由表 3 可知：当温度在 773~1473 K 时，As、Sb、Bi、Pb 与 Ag 的饱和蒸汽压值相差 $10^4 \sim 10^{13}$ 倍，温度低时相差倍数大。控制适当的蒸馏温度可使 As、Sb、Bi、Pb 在蒸馏过程中优先于 Ag 挥发进入气相，Cu 的饱和蒸汽压值则比 Ag 的要小，其挥发性低于 Ag，将与 Ag 一起残留在液相之中。

2.2 贵铅合金中组元的分离系数 β 的计算

由于合金中组元的饱和蒸汽压分析的前提是将组分金属以纯物质态考虑，因此具有一定局限性。对于实际的二元或多元合金而言，还应考虑合金中各组元的原子、分子间相互作用力，这些作用力将

发性即可确定为 $As > Sb > Bi > Pb > Ag > Cu$ 。其中 Bi 与 Pb 的饱和蒸汽压值相差较小，当外界温度相同时，可能会同时蒸发；而当温度大于 1235 K 时；纯金属 Cu、Ag 的饱和蒸汽压值远比 As、Sb、Bi、Pb 的饱和蒸汽压值小，相同温度条件下，Cu、Ag 较 As、Sb、Bi、Pb 难于蒸发。

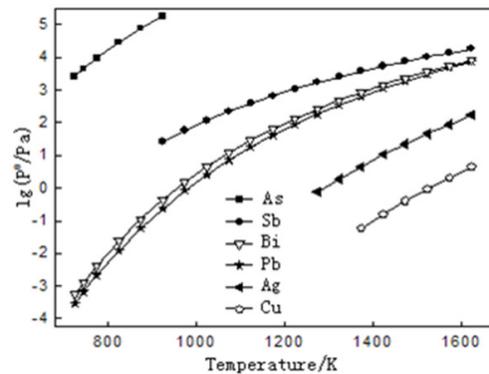


图 3 温度与 $\lg p^*$ 关系

Fig.3 Relationship between temperature and $\lg p^*$

为实现含银铅锡多元合金中 Ag 与其它组元的分离， p_{Ag}^* 和其它组元的饱和蒸汽压 p_i^* 之间的差别如表 3 所示。

会影响各金属组元的实际蒸汽压，进而影响真空蒸馏分离合金的实际分离效果。考虑到此因素，戴永年^[14]提出了用分离系数 β 来判定合金中组元的分离可能性。

$$\beta_A = \frac{\gamma_A \cdot p_A^*}{\gamma_B \cdot p_B^*} \quad (2)$$

则可以通过分离判据 β_A 的取值来判断组分 A 在气相与液相中的分布；具体可分为以下 3 种情况：

(1) 当 $\beta_A < 1$ 时，可得出 $\rho_A/\rho_B < a/b$ ，此时组元 A 在液相中的浓度大于其在气相中的蒸汽密度，说明

真空蒸馏的过程中组元 A 可较多的富集于液相中, 组元 B 则富集于气相中, 组元 A 与组元 B 可以实现分离; 分离程度也可由 β_A 的值进行估判, β_A 的值越小, 分离效果会愈好。

(2) 当 $\beta_A=1$ 时, 可得出 $\rho_A/\rho_B=a/b$, 此时组元 A 在液相中的浓度与它在气相中的蒸汽密度相等, 说明真空蒸馏的过程中组元 A 与组元 B 不能实现分离。

(3) 当 $\beta_A>1$ 时, 可得出 $\rho_A/\rho_B>a/b$, 此时组元 A 在气相中的蒸汽密度大于其在液相中的浓度, 说明真空蒸馏的过程中组元 A 可较多的富集于气相中, 组元 B 则富集于液相中, 组元 A 与组元 B 也可实现分离; 且 β_A 的值越大, 分离效果会愈好。

利用分离系数 β 判据来判断合金组元是否能够

使用真空蒸馏法分离时考虑到了合金组元间的相互作用, 即引入了组元的活度; 但在实际真空蒸馏的过程, 蒸馏温度、物料的成分等常处于动态的变化之中, 而现有的二元体系活度系数仅有某一温度条件下的试验测量值, 为分离系数 β 判据在不同温度条件下的计算带来了一定的困难。所以, 对于其它温度条件下的活度系数的计算结果也仅是依靠活度系数实验数据进行近似估算。

对于贵铅合金中 Ag 与其它组元的分离而言, 可查阅出现有的某些温度条件下 $Ag-i$ (其中 i 为 Sb 、 Bi 、 Pb 、 Cu) 二元体系的活度系数值, 如表 4 所示, 同时将多元合金体系看作多个二元体系进行分析讨论。

表 4 $Ag-i$ 二元系活度系数实验值

Tab.4 Experimental activity coefficients of $Ag-i$ binary system

T/K	x_{Ag}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1000	γ_{Ag}	1.836	1.360	1.159	1.005	0.896	1.849	0.863	0.918	—
	γ_{Bi}	1.033	1.087	1.146	1.238	1.358	1.448	1.397	1.156	—
1273	γ_{Ag}	1.696	1.443	1.257	1.139	1.089	1.025	0.992	0.984	0.985
	γ_{Pb}	1.010	1.039	1.088	1.146	1.190	1.281	1.358	1.389	1.377
1250	γ_{Ag}	0.579	0.541	0.523	0.522	0.529	0.540	0.659	0.816	0.948
	γ_{Sb}	1.003	1.015	1.026	1.026	1.014	0.988	0.676	0.354	0.151
1420	γ_{Ag}	2.656	2.154	1.790	1.525	1.334	1.203	1.113	1.052	1.014
	γ_{Cu}	1.013	1.051	1.118	1.218	1.359	1.541	1.782	2.112	2.600

由式(2)可计算得出各体系在所给温度下的分离系数值, 结果如表 5 所示。

表 5 Ag 与其它组元 i 的分离系数 β_{i-Ag}

Tab.5 Separation coefficients β_{i-Ag} of Ag and other component i

$Ag-i$ 二元系	T/K	β_{i-Ag}
$Ag-Bi$	1000	$4.90 \times 10^8 \sim 1.03 \times 10^9$
$Ag-Pb$	1273	$1.14 \times 10^3 \sim 3.28 \times 10^3$
$Ag-Sb$	1250	$1.63 \times 10^2 \sim 5.90 \times 10^3$
$Ag-Cu$	1423	$0.46 \times 10^{-2} \sim 0.70 \times 10^{-2}$

由表 5 的计算结果可知: 除 $Ag-Cu$ 二元系外, β_{i-Ag} 均大于 1.63×10^2 , 即 $\beta_{i-Ag} \gg 1$, 说明 Sb 、 Bi 、 Pb 能够较好的与 Ag 实现分离, 且 Sb 、 Bi 、 Pb 将挥发进入气相。而对于 $Ag-Cu$ 二元系, $\beta_{Cu-Ag} < 1$, 说明控制相应温度可使 Ag 挥发进入气相, Cu 则富集于液相, 从而也可实现 Ag 与 Cu 的真空蒸馏分离。

3 结果与讨论

3.1 蒸馏温度对贵铅中铅、铋、锑、银挥发率的影响

由上述理论分析可知, 物质的饱和蒸汽压主要与温度有关, 温度越高, 物质越容易由凝聚态变为气态。而由图 3 可知, Pb 、 Bi 、 Sb 很容易挥发, 而 Ag 则不容易挥发, 因此选择选择合适的温度, 对合金中 Ag 与 Pb 、 Bi 、 Sb 分离具有重要的意义。控制系统压力在 $10 \sim 20$ Pa, 保温时间为 4 h, 蒸馏温度对铅、铋、锑蒸发率的影响如图 4 所示; 对银挥发率的影响如图 5 所示; 对残留物中 Ag 浓度的影响如图 6 所示。

由图 4 可见, 当蒸馏温度在 800°C 以上时, 铅和铋的挥发率都较高, 其挥发率都接近 100%, 这是由于铅、铋的饱和蒸汽压较大, 易于挥发。 Sb 的挥发率随着温度的升高而逐渐增大, 说明高温有利于锑的挥发分离。而由图 4 可见, 相同温度下 Sb

的挥发率较 Pb、Bi 低，这是与合金中金属的存在形态有关，铅、铋主要以单质形态存在于合金中，而 Sb 则有一部分以化合物或金属间化合物的形式存在于合金中，因此 Sb 元素较 Pb、Bi 更难挥发，相同条件下其挥发率低于 Pb 和 Bi。

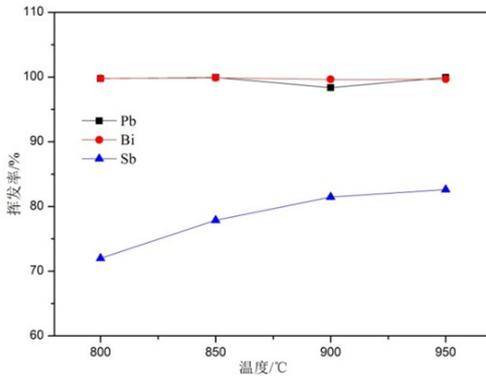


图 4 温度对铅、铋、锑挥发率的影响

Fig.4 Effect of temperature on evaporation rate of lead, bismuth and antimony

由图 5 可见，随着温度的升高，银的挥发率逐渐升高，当温度不高于 850°C 时，银的挥发率较低。银的挥发率高时，大量的银进入挥发冷凝物中，不利于银的富集，因此应该将蒸馏温度控制在 850°C 以下。

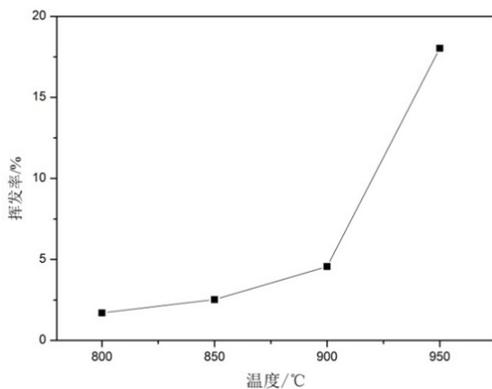


图 5 温度对 Ag 挥发率的影响

Fig.5 Effect of temperature on evaporation rate of silver

由图 6 可见，残留物中 Ag 浓度随着蒸馏温度的升高而增大，当蒸馏温度为 800°C 时，Ag 浓度为 41.9%，而蒸馏温度升至 950°C 时，Ag 浓度增加至 50.9%。升高温度固然有利于合金中 Ag 的富集和分离，但温度过高时，Ag 的蒸发率升高，其损失率也增大。因此，蒸馏温度不宜高于 850°C。

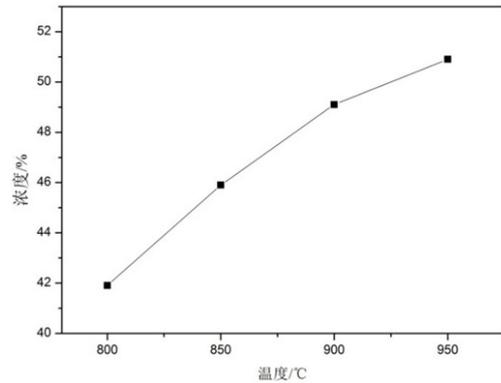


图 6 温度对残留物中 Ag 浓度的影响

Fig.6 Effect of temperature on the concentration of silver in the residue

3.2 保温时间对贵铅中铅、铋、锑、银挥发率的影响

控制系统压力在 10~20 Pa，蒸馏温度为 850°C，保温时间对铅、铋、锑蒸发率的影响如图 7，对银挥发率的影响如图 8 所示。

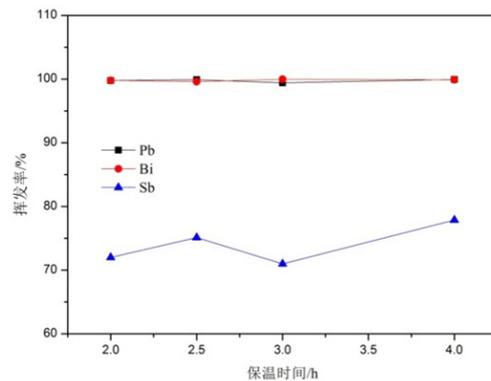


图 7 保温时间对铅、铋、锑挥发率的影响

Fig.7 Effect of holding time on evaporation rate of lead, bismuth and antimony

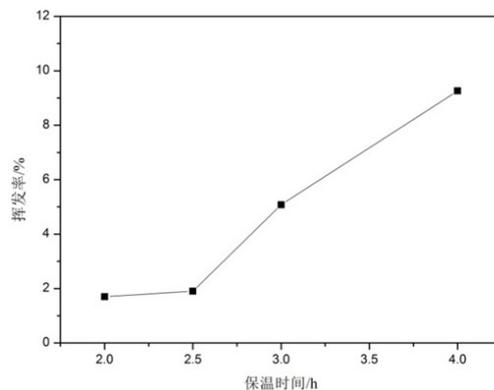


图 8 保温时间对 Ag 挥发率的影响

Fig.8 Effect of holding time on evaporation rate of silver

由图 7 可见,保温时间对铅、铋、锑挥发度的影响不是很大,当保温时间在 2 h 以上时,铅和铋的挥发率都接近 100%,而锑的挥发率在 72%左右。这说明铅,铋,锑的蒸馏过程都较快,在很短的时间内完全蒸馏。由图 8 可见,银的挥发率随保温时间的增加有增大的趋势,当保温时间不多于 2.5 h 时,银的挥发率较低,继续增加保温时间,则银的挥发率增大,损失率增大。因此,保温时间不宜过长,选择在 2.5 h 以下比较合适。

3.3 蒸馏残留物及挥发物成分分析

控制系统压力在 10~20 Pa,选择蒸馏温度为 850℃,保温为 2 h,在此条件下使用 32.4 kg 进行真空蒸馏分离实验,实验结束后收集蒸馏残留物和挥发物,分析其主要元素成分如表 6 所示。

表 6 残留物和挥发物主要元素成分

Tab.6 Main chemical composition of the residue and volatile

物相	Pb/%	Ag/%	Cu/%	Bi/%	Sb/%
残留物	0.21	45.31	13.24	0.0001	33.6
挥发物	46.15	0.236	0.022	8.87	35.4

由表 6 可见,残留物中 Pb 含量由原料中的 40.27%降低至 0.21%,Bi 含量由原料中的 7.32%降低至 0.0001%,而挥发物中 Pb 含量则由原料中的 40.27%增加至 46.15%,Bi 含量则由原料中的 7.32%增加至 8.87%,这说明原料中的 Pb 和 Bi 基本都进入到挥发物中,实现了 Pb、Bi 从贵铅中的初步分离和富集。残留物中 Ag 含量由原料中的 11.46%增加至 45.31%,Cu 含量由原料中的 2.3%增加至 13.24%,而挥发物中 Ag 含量则由原料中的 11.46%降低至 0.236%,Cu 含量由原料中的 2.3%降低至 0.022%,这说明原料中的 Ag 和 Cu 基本都保留在残留物中,实现了 Ag、Cu 从贵铅中的初步分离和富集。残留物和挥发物中都含有大量的 Sb,这是因为在 850℃下蒸馏时,合金中的的 Sb 能够与 Ag、Cu 分别形成多种稳定的化合物,使得部分的 Sb 难以蒸馏。

4 结论

(1) 采用真空蒸馏法能够有效将贵铅中铅、铋、锑与金、银、铜实现分离,与传统方法相比,真空蒸馏法具有流程短、银富集率高、能耗低等优点。

(2) 实验结果表明,当蒸馏温度高于 800℃时,

铅和铋的挥发率接近 100%,且随着温度的升高,保温时间的增长,锑和银的挥发率逐渐增大。

(3) 当蒸馏温度为 850℃,保温时间为 2 h 时,铅、铋、锑、银的挥发率分别为 99.76%,99.79%、72.01%、1.7%;残留物中铅、银、铜、铋、锑的含量分别为 0.21%、45.31%、13.24%、0.0001%、33.6%,挥发物中铅、银、铜、铋、锑的含量分别为 46.15%、0.236%、0.022%、8.87%、35.4%。

参考文献:

- [1] 唐谟堂,杨声海,唐朝波,等. AC 法处理高锑低银类铅阳极泥-铜和铋的回收[J]. 中南大学学报:自然科学版,2003,34(5):499-501.
Tang M, Yang S, Tang C, et al. AC process for treating lead electrolysis refining anodic slime bearing high antimony and lower silver: recovery of copper and bismuth[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2003, 34(5): 499-501.
- [2] 卢宜源,宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1995.
- [3] 杨天足,等. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙:中南大学出版社,2005.
- [4] 杨喜云,龚竹青,李义兵. 铅阳极泥湿法提铅工艺浅述[J]. 矿冶工程,2002,22(4):73-75.
Yang X, Gong Z, Li Y. Review on the hydrometallurgical processes of recovery lead from lead anode slime[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(4): 73-75.
- [5] 陈进中,曹华珍,郑国渠,等. 高锑低银类铅阳极泥制备五氯化锑新工艺[J]. 中国有色金属学报,2008,18(11):2094-2099.
Chen J, Cao H, Zheng G, et al. Novel technology for preparation of SbCl₅ from lead anode slime with high antimony and low silver content[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2094-2099.
- [6] 何启贤,陆玺争. 铅锑冶金生产技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.
- [7] 杨茂才. 铅阳极泥综合利用工艺技术进展[J]. 贵金属,1998,19(3):58-61.
Yang M. Advancement in processes and technology of comprehensive utilization of lead anode slime[J]. Precious Metals, 1998, 19(3): 58-61.

(下转第 41 页)