

高铅锑合金深加工及锑铅综合利用^①

赖传介 梅显芝 黄克雄 赵瑞荣

(中南工业大学冶金物理化学及化学材料研究所, 长沙 410083)

摘 要 以广西某冶炼厂含 3%~10% 的高铅锑合金为原料, 以综合利用该合金中的锑铅来开发多种产品为目的, 进行了锑品深加工的试验研究。通过火法与湿法相结合的工艺流程, 已研制出等轴、超细、无尘、高纯三氧化二锑、高纯锑及铅基系列工程合金等产品, 并且该合金中的锑铅亦能得到充分有效地利用。

关键词 高铅锑合金 深加工 综合利用

我国广西某地锡矿床中蕴藏着大量脆硫锑铅矿, 其锑贮量占广西总贮量的 52.84%^[1], 通过浮选分离成锡精矿和脆硫锑铅精矿。后者中的锑和铅以硫化物固溶体形态存在, 采用物理选矿方法很难将其分离, 只有通过冶金过程才能完成^[2]。铅锑蒸气压在通常冶炼温度范围内比较接近, 采用常压氧化挥发法很难将其彻底分离, 而其它处理方法(如真空蒸馏等)大量处理时经济上不合算。因此在锑中含铅较高时, 用锑火法冶金法除铅使其达到国标精锑要求的难度较大, 致使广西某冶炼厂至今仍主要生产单一高铅锑合金产品出售。

为了增加该厂锑品品种及综合利用高铅锑合金中的铅锑资源, 以提高企业经济效益, 经调查研究拟定了利用该厂合金进行锑品深加工及铅锑综合利用的流程, 完成了所有工序的实验室研究, 并且某些工序已通过了有色南宁公司组织的专家评议。

1 高铅锑合金深加工及铅锑综合利用工艺流程

该工艺流程如附图所示。通过本流程处理后可得到等轴、超细、无尘、“五九”(99.999%

Sb₂O₃) 三氧化二锑、“五九”高纯锑(99.999% Sb)及铅基系列工程合金等产品。其中间产物既可作为下道产品的原料, 又可作为合格产品出售, 而且在全流程中高铅锑合金中的铅锑均能得到合理有效地利用。

2 工艺流程分述

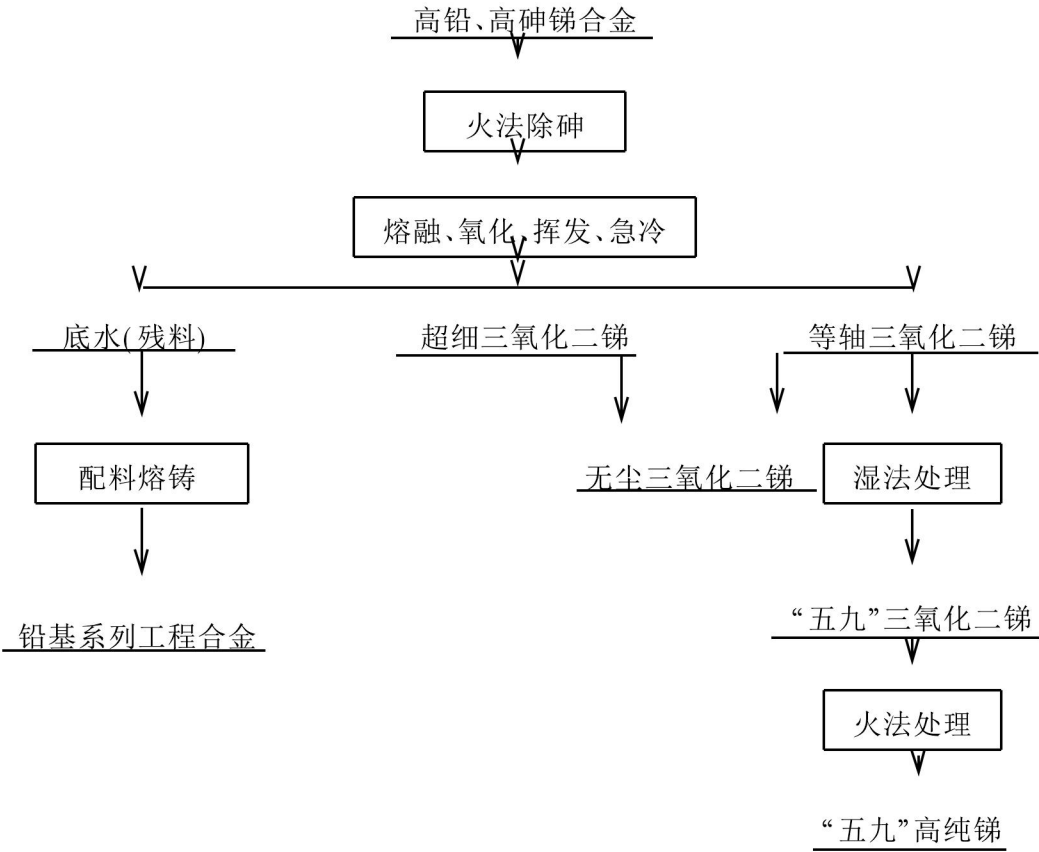
2.1 高铅锑合金除砷

广西某冶炼厂高铅锑合金中有害杂质砷的含量在 0.2%~1.0% 内波动。本流程第一道火法除砷工序利用厂方现有设备进行, 由厂方提供高铅低砷锑合金锭作为第二道工序的原料。

2.2 制取等轴和超细三氧化二锑

以高铅低砷锑合金为原料, 在同一台以电为热源的锑白炉中, 控制不同的技术条件, 经熔融、氧化挥发、二次氧化转化、稀释、特殊装置急冷及收尘等过程, 分别制取粒度可控的等轴或超细三氧化二锑粉。在一定氧化挥发面积条件下, 产量由一次氧化空气量及吹氧管插入位置控制。所用高铅低砷锑合金的化学成份为: 89.92%~96.02% Sb、3.89%~10.00% Pb、0.048%~0.060% As 及微量或痕迹的其它杂质。生产技术条件见表 1, 产品化学成份及物理性能分别见表 2 和表 3。

① “八五”攻关项目 85-106-04-02 收稿日期: 1995-03-08 赖传介, 男, 60 岁, 副教授



附图 高铅锑合金深加工及锑铅综合利用工艺流程

本法研制的超细三氧化二锑与国内外其它火法生产的同类产品的粒度比较见表 4。

本法制备等轴(立方)三氧化二锑及超细三氧化二锑的特点为：高铅锑合金熔体温度控制在 656℃ 以上并需适当过热(但温度不宜过高)；气态或雾态三氧化二锑急冷至 300℃ 以下并控制炉气中三氧化二锑的浓度适当。控制较低的氧化挥发温度使 P_{Sb}^0/P_{Pb}^0 的比值增大，从而有利于锑与铅的分离，并减少底水(残料)量。

随着氧化挥发过程的进行，锑铅合金熔体中铅浓度逐渐增加，产品三氧化二锑中铅含量亦相应增加。试验证明，为保证产品铅含量符合国标要求，当熔体中铅含量达到 30% 左右时应停止吹氧。残留的底水用作配制铅基系列合金的主要原料。

2.3 制备无尘三氧化二锑

三氧化二锑现主要用作阻燃增效剂。根据用户的不同需要，以不同的树脂和不同的添加

剂为基质，将粉状等轴或超细三氧化二锑制成粒状或用胶囊包裹成为无尘三氧化二锑。此类产品可避免因粉尘飞扬对环境造成的污染，又可改进其使用性能。

2.4 制取“五九”三氧化二锑

试验证明，以普通三氧化二锑制取“五九”三氧化二锑，关键是脱除原料中已有杂质和防止制取过程中环境杂质的掺入，控制杂质含量小于 $10 \times 10^{-4}\%$ 。采用反覆两次浸出、水解及氨解湿法提纯可制备合格“五九”三氧化二锑。

第一、二次提纯所用试剂分别为分析纯和优化纯。水为二次蒸馏水或高纯离子交换水。

为提高氨解过程除杂效果，在体系中加入还原剂 A 和络合剂 B。浸出时盐酸用量为理论用量的 160%；液固比值 5.5；温度 40℃；时间 15min；浸出率 94%。水解温度 85℃；终点酸度 0.7mol/L；水解时间 15min；用 90℃ 的 1:10 盐酸洗涤滤饼；水解率为 99%。

氨解温度 60℃；时间 60min；pH8~9；加

表 1 生产技术条件

产品名称	氧化挥发温度/℃	转化温度/℃	氧化空气量与稀释空气量之比	炉气量与冷却空气量之比	稀释空气温度/℃
等轴三氧化二锑	680~ 720	680~ 720	1: 1.4	1: 1	600
超细三氧化二锑	700~ 750	800~ 850	1: 6~ 9	1: 5~ 6	900

表 2 产品化学成份(%)

产品名称	Sb ₂ O ₃	As ₂ O ₃	PbO	酒石酸不溶物
等轴三氧化二锑	99.00~ 99.37	< 0.1	0.01~ 0.1	0.56~ 0.70
超细三氧化二锑	99.59~ 99.73	0.049~ 0.076	0.0017~ 0.0027	0.21~ 0.33

表 3 产品物理性能

产品名称	费氏粒径/ μm	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	白度/度	晶型
等轴三氧化二锑	< 1	2.52	90~ 95	立方占 90%~ 100%
超细三氧化二锑	0.16~ 0.3 可控	~ 49.43	93~ 94	立方占 95%~ 98%

表 4 几种超细三氧化二锑粒度比较

名称	本法 SZK- 1B	某矿务局 1 [#] ~ 4 [#]	某研究所 GB- 2, XB- 1, XY- 3	日本 专利 ^[3]
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	49.43	26.25~ 36.33	16.69~ 32.89	40~ 70
比表面平均粒径/ μm	0.02	0.043~ 0.03	0.069~ 0.035	0.028~ 0.010
费氏粒度/ μm	0.16	0.26~ 0.20	-	-

入还原剂 A 的用量为 60% $\Sigma(\text{As} + \text{Pb})$; 络合剂 B 用量为 1% Sb_2O_3 ; 用 90℃ 高纯离子交换水或二次蒸馏水洗涤滤饼; 氨解率为 97%。

此工序总直收率为 90%。产品的杂质含量 ($10^{-4}\%$) 为: 1.306~ 1.749 As, 0.237~ 0.340 Pb, 0.351 Fe, 0.320 ~ 0.354 Ca, 0.140 ~ 0.169 Cu。

2.5 制取“五九”高纯锑

以“五九”三氧化二锑为原料, 经坩埚熔融, 加入无水碳酸钠和还原剂 K 还原和造渣, 即可得到“五九”高纯锑。锑液铸锭并经酒石酸和硝酸混合液表面处理。

还原温度 850~ 900℃; 反应时间 5~ 10 min; 还原剂 K 用量为 16%~ 22.5% Sb_2O_3 ; 无水碳酸钠用量为 20% Sb_2O_3 。

所得还原率大于 90%。“五九”高纯锑的杂

质含量 ($10^{-4}\%$) 为: 1.370~ 2.205 As, 0.406 ~ 0.468 Pb, 0.274~ 0.544 Cu, 0.230~ 0.916 Fe, 0.191~ 1.575 Ca。

本工序的特点是流程简单, 操作方便。与众多“五九”高纯锑制备工艺相比^[4], 本工艺是最方便可行的。为保证产品质量符合要求, 关键是控制还原剂和熔剂的杂质含量。

2.6 制取铅基系列工程合金

本工序用底水(残料)制取铅基系列工程合金。底水中铅含量不大于 30%, 除还含少量砷铁等杂质外, 其余主要成份为锑。为充分利用其中的锑和铅, 本工序主要研究配制含锑量较高的铅基系列合金, 如 ZChPbSbD-16-16-2 及 ZChPbSbD10-6 轴承合金, PbSb8 耐腐蚀锑铅合金, 铅蓄电池栅极合金及低熔点铅基模具合金。按所要配制的合金成份进行配料, 在以电为热源的坩埚炉内进行熔化和拌匀, 然后铸成试样, 供检测硬度、耐腐蚀性及合金组织用。

检测结果表明, 用底水制备的上述合金各项性能均达到部颁标准或略超过用相同金属配制的同一牌号合金的性能要求。据推测, 这可能是底水中某些杂质元素充当有益元素, 使合金晶粒细化, 从而使其机械性能有所改善, 不过这尚待进一步研究证实。

3 本工艺流程的特点

(1) 国内外用火法生产锑深加工产品多以精锑为原料。本流程针对广西某冶炼厂产品高铅锑合金含铅高的特点及产品单一的现状, 用此种合金作原料, 生产出多种合格的锑铅深加工产品。中间产物既可作为下道工序的原料, 又可作为产品出售, 使该企业对市场需求具有较广泛的适应性。

(2) 高铅锑合金及底水(残料)中的铅锑和

某些元素都能加以利用, 制成系列深加工产品, 因此资源的综合利用较好。

(3) 本流程虽针对以高铅锑合金为原料, 但其中间工序的生产技术条件及设备亦同样适用于以其它相应类型原料来制取相应类型的锑深加工产品。

参考文献

- 1 谢芳余. 见: 全国锑业发展专题研讨会论文集. 桂林: 有色总公司科技协作网锑协作组等, 1991: 28–30.
- 2 赵天从. 锑. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 515.
- 3 刘福求译. 湖南冶金, 1988, 5: 57–60.
- 4 赵天从. 锑. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 574–592.

FURTHER PROCESSING OF Sb-Pb ALLOY WITH HIGH LEAD CONTENT AND COMPREHENSIVE UTILIZATION OF Sb AND Pb IN THE ALLOY

Lai Chuanjie, Mei Xianzhi, Huang Kexiong, Zhao Ruirong
*Institute of Metallurgical Physicochemistry and Chemistry Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT Using Sb-Pb alloy containing 3% ~ 10% Pb produced by some smelters in Guangxi as raw materials, further processing on antimony products has been studied as to develop a series of products. Cubic system, micro-particle, non-dusting and high percentage (99.999%) antimony trioxide, high percentage (99.999%) antimony and several lead base engineering alloys have been developed by means of technological process of pro-hydrometallurgical method; moreover Sb and Pb in the Sb-Pb alloy have been utilized fully and effectively.

Key words Sb-Pb alloy with high lead content further processing comprehensive utilization

(编辑 李 军)

(上接 37 页)

FRactal CHARACTERISTIC OF WS₂ PARTICLES

Xing Pengfei, Zhai Yuchun, Tian Yanwen, Li Huili, Liu Yue
*Department of Nonferrous Metal Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110006*

ABSTRACT The fractal dimension of WS₂ particles produced from (NH₄)₂WS₄ by means of thermal decomposition was measured with the Q900 automatic image analysis system. Experimental data showed that fractal dimension D_f of the outline ranged from 1.015~1.032, fractal dimension D_s of the surface ranged from 2.015~2.032, and fractal dimension increased with the decrease of particle size. The relation between D_f , D_s and WS₂ particle equivalent diameter d was given. D_f , D_s signified the characteristic of the morphology and size of WS₂ particles.

Key words WS₂ particle size particle shape fractal dimension

(编辑 李 军)