文章编号:1003-7837(2004)02-0111-03

铈火法精炼除铅的研究

王英,陈少纯

(广州有色金属研究院稀土室,广东广州 510651)

摘要:由五氧化二磷(A)和碳酸钠(B)的混合物组成的熔盐除铅剂,直接加入到铈熔液中,考察温度、时间及除铅剂加入量、原料配比等对除铅效果的影响。在 $m(A):m(B)=3:1$, 800°C 除铅剂的加入量为粗铈质量的20%,除铅50 min的条件下,可使铈中含铅从4%降至0.015%。

关键词:铈;火法精炼;除铅剂

中图分类号:TF114 **文献标识码:**A

铈冶炼火法除铅的传统方法有:硫化法、氯化法、重复氧气吹炼法、真空蒸馏法和区域熔炼法^[1]。前三种方法适合在铈反射炉中操作,只是在生产中有很多缺点,如除铅不彻底、生产环境恶劣、工艺操作复杂等。后两种方法适合铈的深度除铅,对设备要求严格,主要用于高纯铈的生产。针对铈火法精炼除铅的问题,人们一直在不断寻求新的方法。张晓岚等人^[2]提出在铈反射炉中使用熔盐除铅剂,该除铅剂是由铈与硅或硼、磷的含氧酸根组成,可以通过铈盐与硅或硼、磷的含氧酸盐进行水溶液反应或高温反应制得,这种除铅剂可使铈中的铅含量降至0.025%。刘伯龙^[3]开始用磷含氧酸铵盐、硫含氧酸铵盐或二者的复合铵盐作为除铅剂,但在应用中发现铵盐挥发性强,不利于工业生产。后来他提出由磷的含氧酸和硫酸组成的液态除铅剂用氮气进行雾化后直接喷入高温铈熔体中^[4],这种除铅剂容易与铈液混合,除铅效果好,但是需要增加辅助设备,反应时间长,生产效率低。我们在实验室研究了五氧化二磷和碳酸钠的混合物的除铅效果,与已有的熔盐除铅剂相比,该除铅剂具有工艺简单、操作方便、成本低、无污染的优点,有望在精铈生产中得到广泛的应用。

1 试验部分

1.1 试验原料

P_2O_5 (A),分析纯; Na_2CO_3 (B),分析纯;粗铈,其中 $w(\text{Pb})=4\%$;炭粉。

1.2 除铅原理

熔盐除铅剂的除铅原理是:除铅剂中的磷酸根与铈液中的铅在一定的反应温度和反应时间内相互作用形成密度比铈小的渣,借助搅动该含铅渣可以完全浮于金属铈表面,并且易于与铈分离,达到深度除铅的目的。在常见的磷酸盐中,只有六偏磷酸钠中磷酸根这种有效成分的含量较高。

1.3 试验方法

按比例称取一定量的五氧化二磷和碳酸钠,并放入坩埚内,搅拌均匀后直接加入粗铈,将坩埚置入坩埚炉内,达到一定的温度,保持恒温,并定时搅拌,反应完毕后,随炉冷却,渣铈分离后,取铈分析含铅量。

2 试验结果与讨论

2.1 除铅剂原料比对除铅效果的影响

除铅剂的添加量为粗铈质量的20%,反应温度

800℃,反应时间 50 min. P_2O_5 (A)和 Na_2CO_3 (B)不同配比的试验结果列于表 1.

表 1 不同配比除铅剂的除铅效果

Table 1 Deleading results of the deleadig agent in different ratio

$m(A):m(B)$	除铅后铈含铅 $w/\%$	铈直收率 $/\%$	除铅率 $w/\%$
1:1.2	1.56	90.10	63.0
1:1	0.80	92.00	80.63
1.5:1	0.18	92.00	95.63
1.8:1	0.11	92.70	97.32
2:1	0.065	90.40	98.45
2.5:1	0.04	93.00	99.03
3:1	0.015	91.20	99.63
3.5:1	0.025	91.50	99.39

试验中发现,除铅剂中碳酸钠所占比例增加时,形成的渣比较粘,流动性差,铈与渣较难分离;当五氧化二磷所占比例增加时,渣的流动性增强,渣的颜色从浅蓝到紫色透明.当配比为 3.5:1 时,渣为黑紫色的玻璃状物,易与铈分离.从表 1 可以看出,五氧化二磷与碳酸钠的配比为 3:1 时,铈中的铅含量从 4%降至 0.015%,除铅率最高,为 99.63%.

2.2 除铅剂添加量对除铅效果的影响

除铅剂的配比 $m(A):m(B)=3:1$,反应温度 800℃,反应时间 50 min,粗铈 100 g,除铅剂的添加量的试验结果列于表 2.

表 2 除铅剂添加量的试验结果

Table 2 Test results of different additive amount of the deleading agent

除铅剂的量/g	除铅后铈含铅 $w/\%$	铈直收率 $/\%$
5.0	1.52	83.70
10.0	0.54	87.00
15.0	0.18	90.20
25.0	0.083	92.00

由表 2 可知,随着除铅剂添加量的增加,除铅效果提高.当除铅剂的量比较少时,一方面除铅效果不理想,另一方面因除铅剂不足以完全覆盖铈液的液面,导致铈挥发损失,而使铈的直收率降低.因此,决定除铅剂的使用量时,应考虑铈液面的面积,以能完全覆盖铈液面为准,根据铈中的含铅量调整除铅剂的用量.在本试验的条件下,除铅剂的用量以粗铈质量的 15%~20%为宜.

2.3 温度对除铅效果的影响

除铅剂配比 $m(A):m(B)=3:1$,除铅剂添加量为粗铈质量的 20%,反应时间 50 min.温度影响的试验结果列于表 3.

表 3 不同反应温度的除铅效果

Table 3 Deleading results of different temperature

温度/℃	除后铈含铅 $w/\%$	铈直收率 $/\%$
700	0.067	91.70
750	0.067	92.50
800	0.015	91.20
900	0.067	92.70
950	0.050	93.50

试验中发现,当温度低于 700℃时,除铅剂几乎不熔,可以看到白色的碳酸钠,无玻璃状渣形成,并且渣与铈夹杂.这可能是由于五氧化二磷在此温度下没有与碳酸钠生成偏磷酸钠,而是大量的挥发了,大部分碳酸钠仍以其原态存在.由表 3 可知,只要温度超过 700℃,铈中的铅含量可以下降两个数量级,除铅效果明显.当温度为 800℃时,铈中的铅含量最低.虽然 800℃时铈的直收率也略有减少,但是渣中的铈可以再回收.经过综合考虑,选择最佳的除铅温度为 800℃.

2.4 除铅时间对除铅效果的影响

除铅剂配比 $m(A):m(B)=3:1$,除铅剂添加量为粗铈质量的 20%,反应温度 800℃,时间对除铅效果影响的试验结果列于表 4.

表 4 不同反应时间的除铅效果

Table 4 Deleading results of different reaction time

除铅时间/min	除铅后铈含铅 $w/\%$	铈直收率 $/\%$
15	0.053	89.50
20	0.040	90.30
35	0.031	92.40
50	0.015	91.20
90	0.13	91.80

从表 4 可以看出,随反应时间的增加,铈中的铅含量降低.但是当时间超过 90 min 后,铈中的含铅量反而增加,其原因尚不清楚,有待进一步研究.本试验选择最佳的除铅时间为 50 min.

2.5 除铅剂对铈液中其它杂质的脱除效果

样品铈中含有 Pb, Cu, Fe, As 等杂质元素.除铅剂不仅可去除铈中的铅,而且对去除其他杂质也有一定作用,去除效果列于表 5.

表 5 除铅剂对锑中其它杂质的去除效果

Table 5 Results of removal of other impurities in rough antimony by deleading agent

杂质元素	使用前 w/%	使用后 w/%
Cu	0.31	0.31
Fe	0.089	0.0053
As	0.01	0.0065

由表 5 可知,该除铅剂虽然对锑中的铜没有去除作用,但可以使锑中的铁和砷含量减少一个数量级。

2.6 除铅剂的再生

为了降低生成成本,在本试验的条件下,进一步研究了除铅剂的再生。在众多还原剂中,我们只考察了炭粉对除铅渣的还原效果,试验结果列于表 6。

表 6 炭粉还原除铅渣的试验结果

Table 6 Results of reduction lead-removed slag by charcoal powder

温度/°C	还原前渣含铅 w/%	还原后渣含铅 w/%	还原率/%
850	26.70	27.66	28.46
900	26.70	29.17	27.72
950	26.70	33.03	20.97
1000	26.70	34.96	18.73

试验结果(表 6)表明,通过炭粉还原,可以除去渣中的铅,使除铅剂再生。除铅剂重复使用,可以降低成本。但是需要注意的是,铅在除铅剂中有一定的饱和度,为了不影响除铅效果,在重复使用中补充一些新的除铅剂是必要的。关于炭粉还原除铅渣的工艺和机理以及再生除铅剂的除铅效果有待于进一步的研究。

3 结 论

(1) 直接用五氧化二磷和碳酸钠的混合物作为除铅剂,可以使粗锑中的铅含量从 4% 降至 0.015%, 达到 1 号锑对铅杂质的要求。

(2) 除铅温度、除铅时间、除铅剂原料的配比以及除铅剂的添加量对除铅效果都有一定的影响,在生产实践中要适当调整。

(3) 该除铅剂对锑中的铁和砷有一定的脱除作用。

参考文献:

- [1] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 461 - 463.
- [2] 张晓岚, 彭涌泉, 曾智三, 等. 锡火法精炼除铅剂的制备及其应用[P]. 中国专利 9411122.9, 1996 - 02 - 21.
- [3] 刘伯龙. 一种用于锡火法精炼的铵盐除铅法[P]. 中国专利 94113150.5, 1996 - 12 - 15.
- [4] 刘伯龙. 锡火法精炼高效除铅法及其液态除铅剂[P]. 中国专利 95110632.5, 1999 - 12 - 15.

Research on removal of lead from rough antimony during fire refining

WANG Ying, CHEN Shao-chun

(Department of Rare Earth, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: A fused-salt deleading agent made up of phosphorus pentoxide and sodium carbonate is added directly to the antimony melt, and the effect of some parameters such as reactive temperature and time, material proportion, etc, on deleading result is investigated. The lead content of antimony can be decreased to 0.015% from 4% with the ratio of phosphorus pentoxide to sodium carbonate being 3:1, the temperature being 800°C, addition amount of the deleading agent being 20% of rough antimony.

Key words: antimony; fire refining; deleading agent