

文章编号:1673-9981(2015)04-0261-04

再生铜过程短流程制备铅锡锑合金材料的研究*

刘珍珍,刘 勇,周吉奎,刘牡丹

广东省科学院稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广东 广州 510650

摘 要:以再生铜过程中铜阳极泥分银渣为原料,采用还原熔炼-电解短流程工艺直接制取铅锡锑合金,调节该合金成分可制造巴氏合金材料.还原熔炼过程中铅回收率为95.92%,锡回收率为92.47%,锑回收率为95.80%;电解过程中电解阴极产物铅的直收率为95.78%、锡的直收率为84.51%、锑的直收率为83.81%;此外,阳极泥中富集了分银渣中95%以上的贵金属.

关键词:分银渣;铅;锡;合金;短流程

中图分类号:TG146.1;X758

文献标识码:A

再生铜过程中伴有大量其它有色金属,常见有锌、锡、铅、锑、镍及贵金属(金、银、铂、钯)等,这些金属的总含量约为2%~40%.电解回收过程中的铅、锡、锑及贵金属富集于铜阳极泥中,湿法冶金提取阳极泥中的贵金属后,剩余铅、锡、锑混合物料成为难处理的尾渣,行业内称之为分银渣^[1].该渣成分复杂、处理难度大,传统处理倾向于单一元素或者金银等贵金属的提取^[2],这容易造成资源浪费和环境污染.目前,对分银渣的处理大多采用综合回收工艺^[3-8],以全面回收分银渣中有价金属,但往往工艺流程长、工艺复杂.

本文采用还原熔炼-硅氟酸电解综合回收工艺,使有价金属得到富集,贵金属进入阳极泥中,整个工艺流程中铅、锡、锑和贵金属元素均得到有效回

收.该法避免了复杂困难的金属分离过程,节省了处理成本,提高了再生资源综合利用率,而且极大地减少化学材料消耗和“三废”量,环境污染小、容易工业化,对提高再生金属工业技术水平及经济效益有重要的意义.

1 试验原料和方法

废弃线路板中铜回收过程中的铜阳极泥经硫酸化焙烧、酸浸脱铜、氯化分金及氨浸分银后得到分银渣,其主要是铅、锡、锑及难溶化合物的富集物,主要成分列于表1.由表1可知,分银渣中仍残留一定含量的贵金属,铅、锡、锑的含量较高.

表1 分银渣多元素分析结果
Table 1 Results of multi-element analyses of silver separating residue

元素	Cu	Pb	Sn	Sb	Ag ¹⁾	Au ¹⁾	Pt ¹⁾	Pd ¹⁾
含量 w/%	0.19	31.18	30.61	4.21	1635.4	82.2	<0.3	29.8

注:1)g/t

收稿日期:2015-12-07
* 基金项目:广东省科技计划项目(2013B031000003)
作者简介:刘珍珍(1983-),女,山东莱州人,硕士,工程师.

以分银渣为原料,采用还原熔炼得到铅锡锑粗合金,该粗合金经电解得到铅锡锑三元合金,调节该合金成分可制备巴氏合金材料,该工艺流程见图 1.

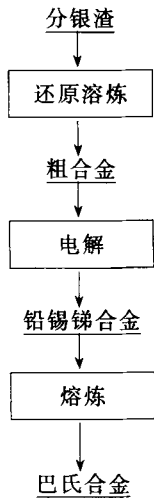


图 1 再生铜过程制造巴氏合金材料工艺流程图
Fig.1 The flow sheet of producing babbitt alloy in the recovery of secondary copper

2 结果分析

2.1 还原熔炼

在高温下将分银渣及熔剂、还原剂等按一定的比例投入熔炼炉中进行还原,铅、锡、锑等化合物被还原成金属形成合金熔体,而金银等贵金属富集于合金熔体中,其它杂质形成炉渣与金属相分离.还原熔炼条件:Na₂CO₃ 用量为 15%、碳粉用量为 15%、硼砂用量为 7.5%,还原温度为 1150 ℃、还原时间 30 min. 还原熔炼后粗铅锡锑合金产率为 63.92%,渣产率为 30.05%.粗铅锡锑合金化学元素分析结果列于表 2. 由表 2 可知,还原熔炼产出的金属锭与渣能较好地分离,得到的铅锡锑合金总量约为 97%,其中铅回收率为 95.92%,锡回收率为 92.47%,锑回收率为 95.80%,贵金属回收率均超过 97.0%.

表 2 粗铅锡锑合金的多元素分析结果

Table 2 Results of multi- element analyses of PbSnSb crude alloy

元素	Pb	Sn	Sb	Ag ¹⁾	Au ¹⁾	Pt ¹⁾	Pd ¹⁾
含量 w/%	46.79	44.28	6.31	2499.7	125.8	10.1	45.6
损失率/%	4.08	7.53	4.20	2.30	2.18	—	2.19

注:1)g/t

2.2 铅锡锑粗合金电解

还原熔炼得到的铅锡锑粗合金的总量高,以此合金为原料进行电解.锡、铅、锑标准电极电位相近且较低,相对于铜、金、银等标准电极电位较高的金属,在阳极它们优先溶解进入电解液中,铜、金、银等不溶解而形成阳极泥沉积物.调节电解液中 Sn²⁺, Pb²⁺ 和 Sb³⁺ 离子的浓度,进一步缩小其电位差,可在硅氟酸电解液体系中使锡、铅和锑同时在阴极析出,得到三元合金.

合金电解液配制,首先将氧化亚锡溶解于氟硅

酸溶液中,再加入氟硅酸铅、酒石酸锑钾、明胶和乙奈酚.电解液成分为[H₂SiF₆]_T=260 g/L,Pb²⁺浓度为 20 g/L,Sb³⁺浓度为 10 g/L,以及锡总浓度为 45 g/L(Sn²⁺与 Sn⁴⁺),明胶浓度为 0.5 g/L、乙奈酚浓度为 0.5 g/L.将粗合金浇铸成阳极板,不锈钢片为阴极板,在阴极电流密度为 4.00 A/dm² 下进行电解,电解后得到阴极产品和阳极泥,对阴极产品和阳极泥进行多元素分析,分析结果分别列于表 3 和表 4.

表 3 阴极产品多元素分析结果

Table 3 Results of multi-element analyses of cathode products

元素	Pb	Sn	Sb	Cu	Fe	Bi	As	Al	Zn
含量 w/%	50.36	43.62	5.95	<0.005	0.012	0.021	0.014	0.006	0.004
回收率/%	99.85	91.39	87.48	—	—	—	—	—	—

表 4 阳极泥多元素分析结果
Table 4 Results of multi-element analyses of anode slime

元素	Pb	Sn	Sb	Ag	Au ¹⁾	Pd ¹⁾
含量 $w/\%$	13.03	50.82	14.24	4.50	2256.3	812.8
回收率/ $\%$	1.52	6.26	12.31	98.25	97.82	97.22

注:1)g/t

由表 3 和表 4 可知:阴极电解产品的杂质含量低;阳极泥成分复杂,以铅、锡和锑为主体,而贵金属银、金、钯富集于阳极泥中.在阴极电解产品中配入锡、锑、铜金属进行熔炼,可得到锡基巴氏合金.例如按照 $m(\text{阴极电解产品}):m(\text{锡}):m(\text{锑}):m(\text{铜})=100.00:138.24:36.02:5.60$,在 400 ℃ 下熔炼,可得到牌号为 ZCHSnSb 15-2-18 的锡基巴氏合金;在阴极电解合金中配入金属铅、锑、铜后熔炼,可得到铅基巴氏合金.例如按照 $m(\text{阴极电解产品}):m(\text{铅}):m(\text{锑}):m(\text{铜})=100.00:129.57:37.67:5.45$,在 400 ℃ 下熔炼,可得到牌号为 ZCHPbSb 16-16-2 的铅基巴氏合金.

2.3 全流程

全流程试验结果列于表 5.在电解过程中铅锡等金属分布在阳极泥、电解液和阴极合金产品中,基本没有损失,因此金属回收率只考虑还原熔炼过程.全流程的锡回收率为 92.47%、铅回收率为 95.92%、锑回收率为 95.80%.

根据电解过程阴极电解产品中金属含量,计算铅、锡和锑的直收率;根据阳极泥中银、金和钯的含量,计算贵金属的总回收率,计算结果列于表 5.由表 5 可知,电解合金中铅的直收率为 95.78%、锡的

直收率为 84.51%、锑的直收率为 83.81%.全流程银总回收率为 95.99%,金总回收率为 95.70%,钯总回收率为 95.09%.

3 结 论

(1)采用还原熔炼-电解短流程工艺处理再生铜过程中铜阳极泥分银渣,可以直接制取铅锡锑合金,调节该合金成分可制造巴氏合金材料.

(2)还原熔炼过程中铅回收率为 95.92%,锡回收率为 92.47%,锑回收率为 95.80%;电解阴极产物过程中,铅的直收率为 95.78%、锡的直收率为 84.51%、锑的直收率为 83.81%;阳极泥中富集了分银渣中 95%以上的贵金属.

参考文献:

[1] 梁君飞,柳松,谢西京.铜阳极泥处理工艺的研究进展[J].黄金,2008(12):32-38.
[2] 程利振,李翔翔,张三佩,等.我国铜阳极泥分银渣综合回收利用研究进展[J].金属材料与冶金工程,2011(8):40-43.
[3] 周法,尚通明.贵金属二次资源的回收利用现状和无害化处置设想[J].稀有金属材料与工程,2005(1):7-11.
[4] 陈白珍,李义兵,龚竹青,等.分银渣综合提取工艺研究[J].中国稀土学报,2004(8):542-545.
[5] 陆凤英,魏庭贤,沈雅君,等.分银渣综合利用新工艺扩大试验[J].浙江化工,2001(1):28-29.
[6] 徐润泽,郭学益,李栋.从铜阳极泥分银渣低温碱性熔炼浸出液中回收锑、锡的研究[J].金属材料与冶金工程,2015(1):44-49.
[7] 王超,蒋训雄,蒋伟,等.从铜阳极泥分银渣中回收铋和锑[J].有色金属(冶炼部分),2014(9):16-18.
[8] 李少龙.铅阳极泥分银渣综合回收新工艺的研究[J].中国有色冶金,2008(12):86-89.

表 5 全流程试验结果
Table 5 Results of the whole process

元素	熔炼过程 回收率/ $\%$	电解过程 回收率/ $\%$	电解阴极产物 直收率/ $\%$	总回 收率/ $\%$
Pb	95.92	99.86	95.78	—
Sn	92.47	91.39	84.51	—
Sb	95.80	87.48	83.81	—
Ag	97.70	98.25	—	95.99
Au	97.82	97.82	—	95.70
Pd	97.81	97.22	—	95.09

A brief manufacturing process for pbsbsn alloy material in recovery of copper

LIU Zhenzhen, LIU Yong, ZHOU Jikui, LIU Mudan

Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: PbSbSn Alloy is directly produced by short process of smelting-electrolysis from the silver separating residue during the process of recycling copper in this paper. Then babbitt alloy can be produced by adjusting the alloy composition. The recovery of Pb is 95.92%, the recovery of Sn is 92.47% and the recovery of Sb is 95.80% in smelting process. The direct recovery of Pb is 95.78%, the direct recovery of Sn is 84.51% and the direct recovery of Sb is 83.81% in electrolytic cathode products. Also over 95% noble metals in the residue can be recovered to anode slime.

Key words: secondary metals; Pb; Sn; alloy; brief manufacturing process

(上接第 243 页)

参考文献:

- [1] 邱婷. 新型发用聚季铵盐的合成及应用研究[D]. 南京: 江南大学, 2012.
- [2] 裘炳毅. 化妆品化学与工艺技术大全[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 1149-1150.
- [3] 龚盛昭, 揭育科, 赖绍新. 香波调理剂的调理性能研究[J]. 日用化学工业, 2000, 10(5): 24-25.
- [4] 党荣斌. 发用调理剂—聚季铵盐[J]. 日用化学工业, 1998, 10(5): 59-60.
- [5] 王莉明, 吴师. 二甲基二烯丙基氯化铵共聚季铵盐的合成及性能研究[J]. 浙江大学学报, 2003, 30(2): 201-204.

Synthesis and application of DADMAC-AA amphiphilic copolymer

LI Lin, LEI Qiufeng, ZHANG Liping, XU Sanshan, HU Xianlei

Guangzhou Tinci Materials Technology Co. Ltd., Guangzhou 510760, China

Abstract: In this paper, polyquaternium-22 was synthesized by solution polymerization method, using DADMAC and AA as monomers, 2, 2'-Azobis (2-methylpropionamide) dihydrochloride as initiator, 2-propanol as chain transfer agent. The effects of reaction temperature, chain transfer agent, and initiator were studied. The final product with pH 4.2~5.2, solid content 27%~29% and viscosity 1000cps~1300cps was obtained. Besides, compared with similar product at abroad, our product has better dry combing property.

Key words: diallyl dimethyl ammonium chloride; acrylic acid; dadmac-aa amphiphilic copolymer; polyquaternium-22, conditioner