

锑铅合金的真空蒸馏分离^①

戴永年^② 张国靖^③

(昆明工学院)

摘 要

概括了锑铅合金真空蒸馏分离的研究结果, 确定了Pb-Sb系相图中富铅端蒸馏挥发提纯铅、富锑端挥发提纯锑、c点为共沸混合物的基本规律性。在750~850℃下工艺实验的结果, 与理论研究的基本一致。扩大实验已达到日产几百公斤级。由粗锑及Sb-10Pb合金可得精锑(~0.1%Pb, 99%Sb), 及成分接近c点的残留合金。

关键词: 锑铅合金, 真空蒸馏, 分离系数 β_i

1 前 言

由于锑矿石含铅, 生产得到的粗锑往往含铅, 其含量由千分之几到百分之几。当原料为脆硫铅锑矿(Jamesonite $Pb_4FeSb_6S_{14}$, Pb: Sb = 1.134)时, 只能产出铅锑合金。要得到较纯的锑只有由粗锑或锑铅合金中分离出铅。但采用火法精炼除铅是有困难的^[1], 用湿法电解分离法在技术上可行, 但成本高, 技术复杂, 流程长, 金属回收率低。

用真空蒸馏法分离铅曾认为在经济上不合算^[1,2]。而我们的研究表明, 此法能较好地分离出精锑, 并得到少量Pb-Sb < 50%合金。作业中只耗电, 不加任何试剂, 流程简单, 物料只需经过短时间处理, 是较合理而经济的方法^[2-7, 9]。

2 Sb-Pb系合金蒸馏时的性质

真空蒸馏此类合金时, 其元素的挥发性取决于元素的实际蒸气压 P_i 。它与纯元素的蒸

气压 P_i^0 有关。蒸馏分离合金中两元素的可能性和分离程度, 一般可用分离系数 $\beta_i^{[2]}$ 来表示:

$$\beta_i = \gamma_1 \cdot P_1^0 / (\gamma_2 \cdot P_2^0) \quad (1)$$

式中 γ_i 表示元素1、2……的活度系数, β_i 是气液两相中两元素含量比值的倍数, 因而

$$\rho_1 / \rho_2 = \beta_i \cdot a_1 / b_2 \quad (2)$$

式中 ρ_1 及 ρ_2 分别为元素1、2在气相中的蒸气密度; a_1 及 a_2 分别为元素1、2在液相中的含量。

纯锑及纯铅蒸气压 P_{sb}^0 及 P_{pb}^0 与温度 T 的关系为

当 $T = 227 \sim 630.5^\circ\text{C}$ 时

$$\lg P_{sb}^0 = -10320T^{-1} + 10.59 \quad (3a)$$

当 $T = 630.5^\circ\text{C} \sim$ 沸点时

$$\lg P_{sb}^0 = -6500T^{-1} + 6.3 \quad (3b)$$

当 $T = 337^\circ\text{C} \sim$ 沸点时

$$\lg P_{pb}^0 = -10130T^{-1} - 0.985 \lg T + 11.16 \quad (3c)$$

纯锑的蒸气压在固态转化为液态时有明显的变化, 见图1。而且形成了这样的情况: P_{sb}^0 / P_{pb}^0 之比首先随着温度的升高而增大; 然

①于1990年11月2日收到

②教授; ③讲师

后, 在锑的熔点 (630.5℃) 处有极大值约 140。高于此温度, 其值迅速下降, 至 1100℃ 时为 10, 见图 2。

由图 3 所示 Pb-Sb 系热力学性质的关系可知, Pb 和 Sb 均呈小的负偏差。由此可以计算出 632℃ 时的 $\gamma_{sb} / \gamma_{pb}$ 值变动在 0.779~1.284 之间, 见表 1。

假定 800℃ 时 Pb-Sb 系 $\gamma_{sb} / \gamma_{pb} - N_i$ 关系仍遵循图 3 之关系, 则可得到 β_{sb} , 800℃ 之值, 并列如表 1 中。

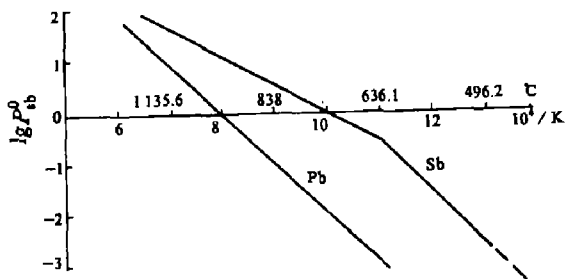


图 1 纯铅和纯锑的 $\lg P_i^0 - 1/T$ 关系

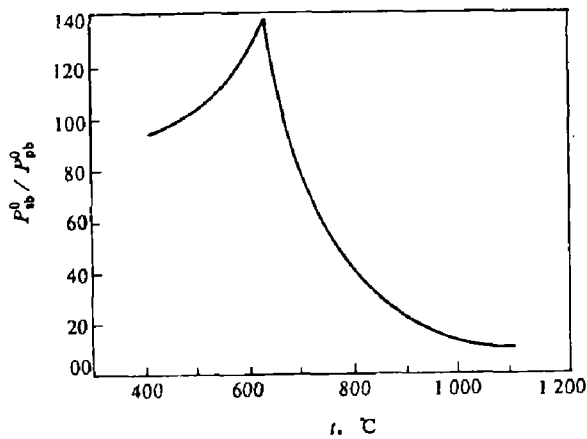


图 2 Pb-Sb 系的 $P_{sb}^0 / P_{pb}^0 - t$ 关系

表 1 的数据表明, β_{sb} , 800℃ 随 N_{pb} 而变化, 而且总是大于 1。由 (2) 式可见, 气相中含锑量 ($Sb_g\%$) 总大于液相中的含锑量 ($Sb_l\%$), 即

$$(\rho_{sb} / \rho_{pb}) / (a_{sb} / b_{pb}) = \beta_{sb} > 1$$

由于气相含 $Sb_g\%$ 应为

$$Sb_g\% = [\rho_{sb} / (\rho_{sb} + \rho_{pb})] 100$$

或

$$Sb_g\% = [1 / (1 + \rho_{pb} / \rho_{sb})] 100 \quad (4)$$

由上式可算得图 4 的 $Sb_g\% - Sb_l\%$ 平衡图, 它表明任何成份的 Pb-Sb 合金皆可用蒸馏法得到含锑更高的蒸气和含锑较少的液态合金。因此, 含铅百分之几至千分之几的粗锑, 通过蒸馏应能得到含铅很少的精锑。

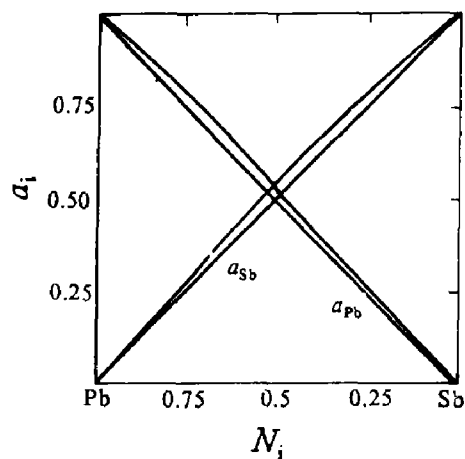


图 3 Pb-Sb 系的 $a_i - N_i$ 关系 (632℃)

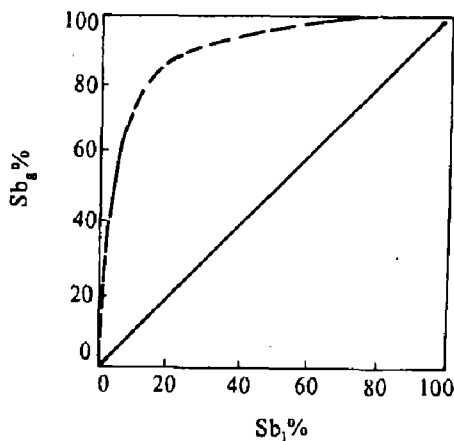


图 4 800℃ 时 Pb-Sb 系中 $Sb_g\% - Sb_l\%$ 平衡图

表 1 Pb-Sb 系中 $N_{pb} - \gamma_{sb} / \gamma_{pb} - \beta_{sb}$, 800℃ 的关系值

N_{pb}	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
$\gamma_{sb} / \gamma_{pb}$	0.779	0.813	0.861	0.905	0.951	1.000	1.051	1.105	1.162	1.222	1.284
$\beta_{sb}, 800^\circ\text{C}$	29.6	31	32.7	34.4	36.1	38	39.9	42	44.2	46.4	48.4

通过一系列计算，可得到图 5^[6]，它表明不同温度时气液两相平衡成份的变化。由此可根据所处理原料的成分，找出蒸馏温度和产品质量之间的关系。

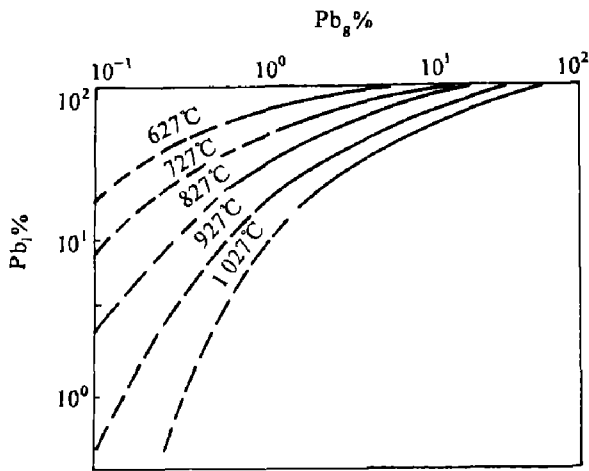


图 5 Pb-Sb 系平衡 $Pb_g\%$ - $Pb_l\%$ 关系

例如粗锑含 1%Pb，在 827°C 时蒸馏，得到的冷凝物含铅在 $10^{-1} \sim 10^{-2}\%$ 范围内，Pb 含量降低 1 至 2 个数量级；若温度升高至 927°C；得到的冷凝物含铅在 $10^{-1} \sim 10^0\%$ 之间，仅比原料低约 1 个数量级。另外，原料含铅量升高，冷凝物含铅量也增加。若要求产品达到 $10^{-1} \sim 10^{-2}\%$ Pb，则应严格控制蒸馏温度。

当原料含铅高达 $10^1 \sim 10^2\%$ 时，我们的研究结果（见图. 6）表明：在 800°C 和 $Sb_l\% = 22\%$ 时出现

$$Sb_g\% = Sb_l\%$$

此时为共沸混合物，即不能用蒸馏法分离 C 点合金的两个元素。

C 点右侧为富锑端合金，有

$$Sb_g\% > Sb_l\%$$

蒸气中锑得到富集，粗锑或锑铅合金可用蒸馏法提纯。得到的产物一种是精锑，另一种是成分位于 C 点附近的合金。

C 点左侧为富铅合金，在曲线对角线下方有

$$Sb_g\% < Sb_l\%$$

蒸馏时铅在气相物质中富集，含锑的粗铅用蒸馏法可得到纯铅；残留物中锑得到富集，

成分在 c 点附近。

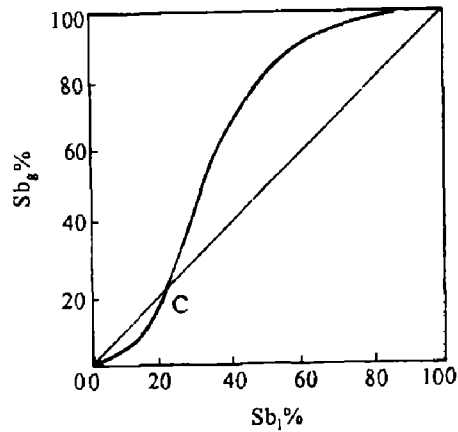


图 6 Pb-Sb 系 800°C 的 $Sb_g\%$ - $Sb_l\%$ 平衡^[10]

c 点位置与 β_{sb} 有关，也与温度有关，没有一个固定位置。

在 600~900°C 范围内假定活度系数变化不大，则可由计算得到图 7^[7]。

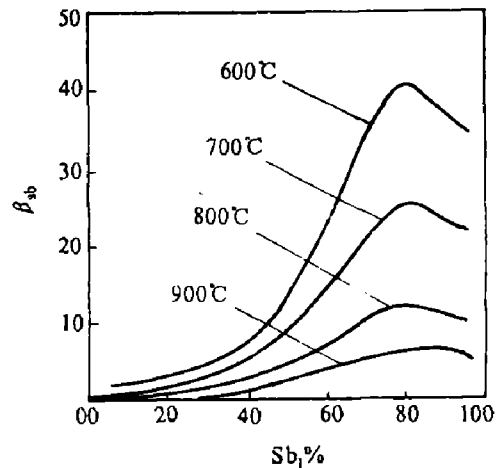


图 7 Pb-Sb 系的 β_{sb} - $Sb_l\%$ -t 的关系^[9, 10]

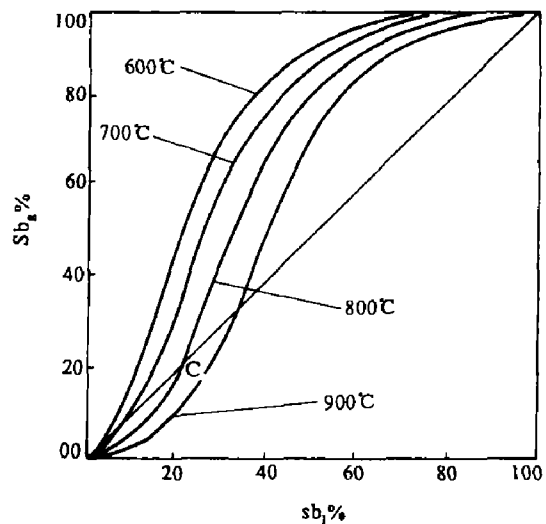


图 8 Pb-Sb 系中 $Sb_g\%$ - $Sb_l\%$ -t 的关系

可见 β_{sb} 是随温度及合金成分而变化的。温度升高 β_{sb} 减小，在液相含 80%Sb 时 β_{sb} 有一极大值。增加或减少 $Sb_1\%$ 都会减小 β_{sb} 值。

考虑了 β_{sb} 的变化后，可得到图 8 的 $Sb_g\% - Sb_l\% - t$ 关系图^[7]，

从图中 c 点的位置变动情况看，温度升高，c 点向右移，即向 $Sb_1\%$ 增高的方向移动，使铅、锑分离的情况恶化；温度降低，c 点向左移，即向 $Sb_1\%$ 减少的方向移动，铅和锑的分离情况转好，共沸混合物含锑降低。

2 实验结果与讨论

在实验室条件下进行了纯锑的挥发性、间断作业和连续作业的工艺条件、设备结构等一系列研究。

2.1 纯锑的挥发

根据(3)式算得纯锑的蒸气压 P_{sb}^0 与温度 t 的对应关系如表 2

在 66.7Pa 压力下测定的锑挥发速率 ω_{sb} 与温度 t 的关系，列于表 3^[9]。

挥发速度 ω_{sb} 受压力 P 影响，已测得之值列于表 4。

压力降低到一定值而 ω_{sb} 不变的临界压力 p_{crit} 与温度 t 的关系如表 5。

表 5 锑的 $p_{crit} - t$ 关系

t(°C)	650	720	800
p_{crit} (Pa)	26.7	45.3	61.3
p_{sb}^0 (Pa)	28.0	89.3	273.3

表 5 可供生产中选择最佳作业压力，避免采用过高的真空度和耗费多余的设备与能量。

2.2 粗锑间断蒸馏作业

于 800°C 及 40Pa 压力下以 40g / 次料量处理 Sb-10%Pb 粗锑的结果见表 6^[4]。

表 2 $P_{sb}^0 - t$ 关系

t (°C)	650	700	750	800	850	900	950
P_{sb}^0 (Pa)	28.4	65.2	138.4	273.3	509	890.1	1513.6

表 3 $\omega_{sb} - t$ 的关系 (66.7Pa 压力下)

t (°C)	650	713	740	780	814	873	915
ω_{sb} (g / cm ² .min)	0.13	0.29	0.59	0.75	0.88	1.03	1.13

表 4 $P - \omega_{sb}$ (g / cm² · min) 的关系

P(Pa)	13.3	26.7	40	53.32	66.7	80	93.3	106.6	120
ω_{sb} (650°C)	0.29	0.29	0.24		0.13			0.04	
ω_{sb} (720°C)	0.69	0.69		0.58	0.39		0.32		
ω_{sb} (800°C)			1.07	1.07	1.03	0.91			0.58

表 6 真空蒸馏的 Sb-10%Pb 粗锑

蒸馏时间 (min)	冷凝金属组成%			锑挥发率 %	残留合金重量及 Sb、Pb 的%		
	Sb	Pb	As		重量(g)	Sb	Pb
10	98.64	0.38	0.84	77.02	12.2	68.35	31.67
20	98.01	0.81	1.13	86.70	8.50	49.27	48.80
30	96.95	1.53	0.64	93.10	5.80	32.80	69.71
40	96.00	1.90	0.40	95.70	4.50	33.60	64.90
50	95.68	2.91	0.80	96.70	4.20	28.90	71.37

由表6可知, 随着蒸馏时间延长, 铈的挥发率加大。冷凝合金中含铅量由0.38%增加到2.91%, 同时残留合金中含铅量由31.67%增至71.37%。

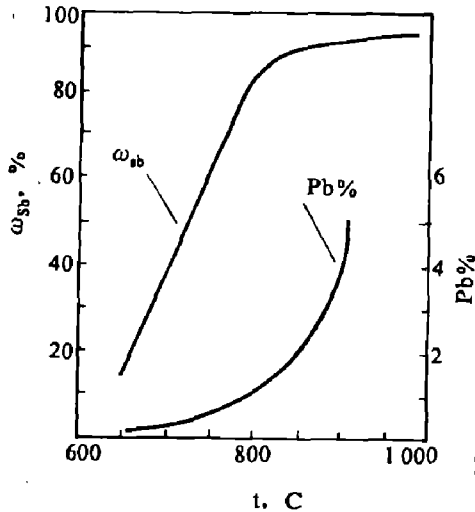


图9 蒸馏温度(t)对铈挥发率 ω_{Sb} 和冷凝合金含铅量 Pb% 的关系^[4]

原料合金: Sb-10%pb; 料重 40g
蒸面条件: 20min; 40p_a

蒸馏温度变化, 对铈的挥发量以及所产铈中的含铅量有明显影响。如图9示, 由700°C升至800°C, 铈的蒸发量增加约40%, 所产铈中含铅量由0.3%增至1%。若温度升到800°C~900°C, 铈的挥发量仅由80%升至92%, 而其含铅量由1%升至4%。这种变化的规律性与前面的分析是一致的。由此可以选定蒸馏温度为800°C, 以便获得较高的铈挥发量, 和得到含铅量较低的铈。

经过四级间断真空蒸馏^[3]可将粗铈精炼成精铈。其原料及产品的成分如表7。

由上可见, 粗铈用真空蒸馏可达到较好的精炼效果。但一次蒸馏不易达到要求, 需要多级蒸馏。

2.3 铈铅合金真空蒸馏

曾用纯铅和纯铈配成各种成分的物料, 每次70g, 在4Pa及800°C条件下挥发1h, 而后分析其成分, 得表8^[7]:

用这些数据作图, 便得到图7中的曲线2。图中C点左侧线段可用于粗铅真空精炼除铈; 右侧线段则表示粗铈除铅的规律。

用于精炼铈除铅时, 产品含铅量将遵循前述的规律, 每经一次蒸馏含铅量可降低1个数量级左右(见表6-8), 故用多级蒸馏比较合理。因此, 我们作了多级蒸馏实验^[5], 所用原料为

Sb	Pb	As	Cu	Ag	Bi	Fe	Zn	S
% 90.84	8.05	0.75	0.034	0.014	0.1	0.011	0.01	<0.03

得到各级物料的含Sb、Pb数值, 作成图10和11。

在650至750°C真空蒸馏此合金时, 在塔柱上方(6级以上)富集铈, 蒸发盘中物料含Sb约99%; 同时, 含铅量降低到1%以下。铈铅分离效果好。在塔柱下端, 合金含铈量降低到约30%, 含铅量相对提高到30~60%, 这些结果与图6C点右侧富铈线段的规律完全一致。

表7 粗铈和经四级蒸馏精铈的成分

品种	Sb	As	S	Pb	Fe	Cu	杂质总和
粗铈%	81-94	0.2-0.6	0.96-0.48	0.02-0.3	3-7.1	-	6-19
精铈%	>99	0.08-0.17	0.12-0.31	0.026-0.18	0.003	0.003	0.23-0.67

表8 Pb-Sb合金物料和馏出物成变化^[7]

	0	4.91	11.30	19.8	24.66	40.56	53.91	67.98	74.68	76.53	83.73	89.78	100
原料含Sb%	0	4.91	11.30	19.8	24.66	40.56	53.91	67.98	74.68	76.53	83.73	89.78	100
馏出物含Sb%	0	2.44	7.13	19.26	22.09	63.33	82.89	93.53	96.06	97.70	99.44	99.64	100
铈挥发速率, g/cm ² .min	0	0.002679	0.00404	0.0206	0.04491	0.2440	0.5270	0.8535	1.5270	2.3296	4.1960	6.5678	10.11
铅挥发速率, g/cm ² .min	0.1936	0.1093	0.0859	0.08631	0.1584	0.1378	0.1075	0.0458	0.06144	0.04029	0.02701	0.01582	0

3 结论

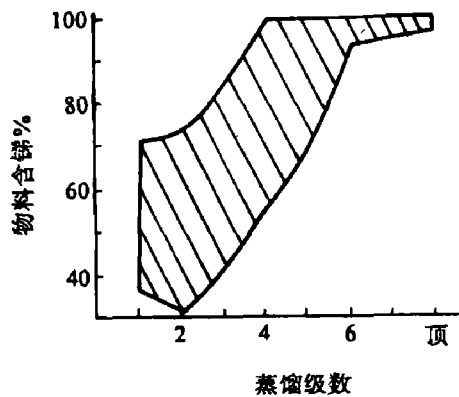


图 10 多级蒸馏时各级物料的含锡量(%)

温度: 650~750℃

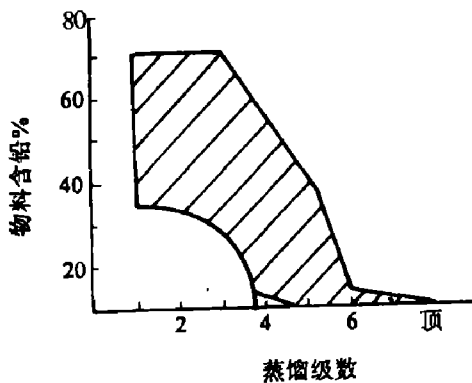


图 11 多级蒸馏时各级物料的含铅量

温度: 650~750℃

此外,我们完成了多级连续真空蒸馏含铅锡的试验,规模达到每天几百公斤。炉型和作业条件以及效果已确定下来。产品锡的纯度达到99%以上,含铅量降到0.16%以下。金属的回收率大于91.8%;电耗约2.7kW/kg;作业条件:温度低于750℃,真空度-99Pa。

经过我们近10年的工作,弄清了锡铅合金及粗锡真空蒸馏分离铅、提纯锡的基本规律及可以达到的分离程度和限度,这些规律经小型(几十克)、扩大型(公斤级)和再扩大型(百公斤级)的大量工艺实验反复验证。肯定了含少量铅(百分之几以下)的粗锡用真空蒸馏除铅的可能性。

本文得到云南省科委的科学基金和工业技术研究费的支持,也得到广西大厂矿务局研究费及实际试料的支持,谨致谢意。

参 考 文 献

1. 赵天从. 锡. 北京: 冶金工业出版社. 1987
2. 戴永年, 赵忠. 真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988
3. 李淑兰, 戴永年. 有色冶炼. 1988, (10): 25-30
4. 陈枫, 贺子凯, 戴永年. 昆明工学院学报. 1984. (3): 108-115
5. 张国靖, 刘永成, 戴永年. 昆明工学院学报, 1989 (6): 68-76
6. 戴永年, 陈枫, 贺子凯, 张小金, 见: "W-Ti-Re-Sb 88" 国际学术会议论文集. 1988, 578-583
7. 张小金. 硕士论文. 昆明工学院, 1983
8. Нуралиев Д. Н. и др. Комплексное Исползование Минерально-Сырьевое. 1983, (12): 41-45
9. 丘克强, 戴永年, 王承兰, 胡湖生. 见: 中国真空学会真空冶金专业委员会第三届学术研讨会文集, 1988
10. 张小金. 毕业论文, 昆明工学院, 1983