



加压氧化制备焦锑酸钠的清洁生产技术

刘伟锋, 焦奥博, 刘亮强, 张杜超, 陈霖, 杨天足

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 总结焦锑酸钠传统处理方法的优缺点, 计算并绘制不同温度下 $\text{Sb-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH 图。结果表明: 在高温高压下可以用氧气将不同形式的 Sb^{3+} 氧化为 Sb^{5+} , 提出在 3 种不同体系中采用加压氧化方式制备焦锑酸钠的清洁生产工艺。首先, 用氧气加压氧化硫代亚锑酸钠得到焦锑酸钠产品, 锑的沉淀率达到 99.80%, 与空气氧化法相比, 加压氧化法大幅度缩短了氧化时间。其次, 在 KOH 体系加压氧化溶解锑白, 焦锑酸钾溶液加入 NaOH 沉淀产出焦锑酸钠产品, 加压氧化过程锑白完全溶解, 产品中几乎不含 Sb^{3+} 。再次, 在 NaOH 体系锑白直接加压氧化产出焦锑酸钠, 但焦锑酸钠产物中 Sb^{3+} 含量仍在 1.0% 左右。最后, 在 NaOH 体系锑白配合溶解, 亚锑酸钠溶液经过加压氧化产出合格焦锑酸钠产品, 锑的沉淀率达到 97.70%。这两个体系用氧气加压氧化代替传统的 H_2O_2 , 降低了成本。加压氧化法为焦锑酸钠的清洁生产工艺发展提供了一种新的思路。

关键词: 锑; 加压氧化; 浸出; 沉淀

文章编号: 1004-0609(2020)-10-2379-09

中图分类号: TF802

文献标志码: A

锑是一种性脆、导电性和导热性不佳的银白色有色金属, 主要用于合金、阻燃剂、军事工业和玻璃等行业。世界上锑生产主要集中在中国、塔吉克斯坦、俄罗斯、澳大利亚和玻利维亚等国家, 而我国是世界上最大的产锑国。据 U.S. Geological Survey 数据报道^[1], 2017 年全世界矿产锑金属量 15.0 万 t, 中国锑金属产量达 12.0 万 t, 可以看出我国在锑生产上具有不可取代的优势。

锑冶金矿物原料主要有辉锑矿、锑金矿和脆硫铅锑矿, 在这些原料中锑均以辉锑矿形式存在; 而重金属铅冶炼过程产出的含锑烟灰是重要的锑二次物料, 在含锑烟灰中锑主要以氧化物形式存在^[2]。锑冶金工艺通常是将锑原料经过高温氧化产出氧化锑, 氧化锑经过还原熔炼产出金属锑, 最后用锑锭制备各种锑产品^[3]。锑的工业产品主要有锑锭、锑白和焦锑酸钠三种。

焦锑酸钠分子式 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, 是一种难溶于水、稀碱、稀无机酸和乙酸的白色粉末, 可溶于酒石酸及热的浓硫酸中。焦锑酸钠被广泛应用于医学检测、化工和电子行业、高档玻璃澄清剂、纺织品阻燃剂、乳白剂、油漆添加剂和脱色剂等^[4-5]。焦锑酸钠的传统制

备方法主要有硝酸钠氧化法、水溶液氯化水解法、空气氧化法、钾盐法和碱性氧化法等, 这些方法均是用硝酸钠、 H_2O_2 或空气等氧化剂在特定条件下将 Sb^{3+} 氧化为 Sb^{5+} , 但是这些方法均存在一定的局限性。

加压氧化是在高温高压下用氧气强化反应过程的方法^[6], 不仅可以有效提高反应速率和强化扩散速度, 而且用相对便宜的氧气作为氧化剂, 大幅度降低了生产成本。那么, 在制备焦锑酸钠过程中能否利用加压氧化方式将 Sb^{3+} 氧化为 Sb^{5+} ? 本文在详细对比焦锑酸钠制备方法的基础上, 通过研究不同温度下 $\text{Sb-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH 图的变化, 提出在三种不同体系中采用加压氧化方式制备焦锑酸钠, 该研究对焦锑酸钠的清洁生产有积极的指导意义。

1 焦锑酸钠制备工艺现状

1.1 概述

焦锑酸钠制备用含锑原料中锑主要以硫化锑或氧化锑两种状态存在, 以硫化锑状态存在的主要原料有辉锑矿、锑金矿和脆硫铅锑矿等三种, 以氧化锑状态

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901605); 国家留学基金委访问学者项目(201806375047); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51404296)

收稿日期: 2019-07-20; 修订日期: 2020-01-20

通信作者: 刘伟锋, 副教授, 博士; 电话: 13548654403; E-mail: liuweifeng@csu.edu.cn

存在的原料有锑白和锑烟灰两种。焦锑酸钠的制备方法有火法工艺和湿法工艺。火法工艺中以硝酸钠氧化法为典型代表;湿法工艺又分为酸性体系和碱性体系,酸性体系中以氯化水解法为代表,碱性体系又包括空气氧化法(Na_2S 体系)、钾盐法(KOH)和碱性氧化法(NaOH)三种。可以看出,这些方法均是在特定条件下用硝酸钠、 H_2O_2 或空气等氧化剂将 Sb^{3+} 氧化为 Sb^{5+} 得到焦锑酸钠产品,各种制备方法的比较见表 1。

1.2 火法工艺

硝酸钠氧化法是在高温碱性条件下用硝酸钠氧化金属锑或 Sb_2O_3 制备锑酸钠的火法工艺^[7]。首先,金属锑或锑氧化物与过量的硝酸钠混合后加入反应炉,在温度 $1000\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 使 Sb^{3+} 氧化为 Sb^{5+} ;其次,反应产物经过水洗除去硝酸钠后液固分离,固体产物经过高温干燥产出偏锑酸钠产品(NaSbO_3)。硝酸钠氧化法以金属锑或锑氧化物为原料,以烧碱或纯碱为熔剂,硝酸钠为氧化剂,具有工艺简单和生产成本低的优点。

由于高温生产过程使用硝酸钠作氧化剂,反应过程有 NO_x 有害气体产生,存在产品质量差和环境污染严重的缺点,目前该方法已经被淘汰。

1.3 湿法酸性体系

湿法酸性体系制备焦锑酸钠通常采用氯化水解法。首先,根据 SbCl_5 易溶于盐酸溶液的性质,含锑物料在盐酸溶液中用氯气氧化浸出,使锑以 SbCl_5 形式进入浸出液;其次,利用 SbCl_5 易于水解的性质,向浸出液中加入 NaOH 使 SbCl_5 水解产出焦锑酸钠产品。该方法可以处理金属锑、锑氧粉和辉锑矿等各种含锑物料,采用不同原料时其氧化浸出过程略有不同^[8-10]。

以金属锑为原料时,通常在盐酸溶液中采用工业氯气作为氧化剂,生成 SbCl_5 溶液;以锑氧粉为原料,首先用盐酸溶液溶解产出 SbCl_3 溶液,然后再用氯气氧化为 SbCl_5 溶液;以辉锑矿为原料, Sb_2S_3 被氯气氧化后以 SbCl_5 形式进入溶液,而硫被转化为单质硫进

表 1 焦锑酸钠生产工艺总结

Table 1 Summary of processes for producing sodium pyroantimonate

Classification	Process	Material	Oxidant	Temperature/ °C	Chemical reaction
Pyrometallurgy	High temperature oxidation method	Antimony, antimony oxide	NaNO_3	> 1000	$3\text{Sb}+5\text{NaNO}_3=3\text{Na}_3\text{SbO}_4+5\text{NO}+\text{Na}_2\text{O}$
					$2\text{Sb}_2\text{O}_3+4\text{NaCO}_3+4\text{NaNO}_3+\text{O}_2=4\text{Na}_3\text{SbO}_4+4\text{CO}_2+4\text{NO}_2$
					$\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3+4\text{NaNO}_3=2\text{Na}_3\text{SbO}_4+4\text{NO}_2+\text{CO}_2$
Acid system	Chlorination hydrolysis method	Antimony, stibnite, antimony oxide,	Cl_2	80	$2\text{Sb}+5\text{Cl}_2=2\text{SbCl}_5$
					$\text{Sb}_2\text{O}_3+6\text{HCl}=2\text{SbCl}_3+3\text{H}_2\text{O}$
					$\text{Sb}_2\text{S}_3+5\text{Cl}_2=2\text{SbCl}_5+3\text{S}$
					$\text{Sb}_2\text{S}_3+3\text{SbCl}_5=5\text{SbCl}_3+3\text{S}$
					$\text{SbCl}_3+\text{Cl}_2=\text{SbCl}_5$
					$\text{SbCl}_5+2\text{H}_2\text{O}=\text{SbO}_2\text{Cl}+4\text{HCl}$
					$\text{SbCl}_5+2\text{H}_2\text{O}=\text{HSbO}_3+5\text{HCl}$
					$\text{SbO}_2\text{Cl}+2\text{NaOH}+2\text{H}_2\text{O}=\text{NaSb}(\text{OH})_6+\text{NaCl}$
					$\text{HSbO}_3+\text{NaOH}+2\text{H}_2\text{O}=\text{NaSb}(\text{OH})_6$
					$\text{Sb}_2\text{S}_3+3\text{Na}_2\text{S}=2\text{Na}_3\text{SbS}_3$
Alkaline system	Air oxidation method	Stibnite, antimony oxide	$\text{Air}/\text{H}_2\text{O}_2$	80	$\text{Na}_3\text{SbS}_3+4\text{H}_2\text{O}_2=\text{NaSb}(\text{OH})_6+3\text{S}+2\text{NaOH}$ $2\text{Na}_3\text{SbS}_3+7\text{O}_2+7\text{H}_2\text{O}+5\text{NaOH}=2\text{NaSb}(\text{OH})_6+3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	Potassium salt method	Antimony oxide	H_2O_2	80	$\text{Sb}_2\text{O}_3+2\text{KOH}+2\text{H}_2\text{O}_2+3\text{H}_2\text{O}=2\text{KSb}(\text{OH})_6$ $\text{KSb}(\text{OH})_6+\text{NaOH}=\text{NaSb}(\text{OH})_6+\text{KOH}$
	Alkaline oxidation method	Antimony oxide	H_2O_2	80	$\text{Sb}_2\text{O}_3+2\text{H}_2\text{O}_2+2\text{NaOH}=2\text{NaSb}(\text{OH})_6$

入渣中。最终, SbCl_5 溶液用 NaOH 溶液中和至 $\text{pH}=12\sim 14$, 反应产物经过液固分离、洗涤和干燥即可生成焦锑酸钠产品。氯化水解法虽然具有原料适应性强和产品质量好的优点, 但是存在工艺过程长、设备腐蚀严重、操作条件差和废水产量大的缺点。

1.4 湿法碱性体系

1.4.1 空气氧化法

空气氧化法可以处理以硫化锑或氧化锑形式存在的含锑原料^[11], 主要用于处理锑矿物原料。首先, 辉锑矿或脆硫铅锑矿在 Na_2S 和 NaOH 混合溶液中浸出, 使硫化锑配合溶解生成硫代亚锑酸钠溶液; 其次, 硫代亚锑酸钠溶液在高温下通入 H_2O_2 或空气氧化, 沉淀产物经过洗涤和干燥后得到焦锑酸钠产品; 最后, 氧化后液中硫主要以硫代硫酸钠形式存在, 经过中和、除杂、浓缩和结晶产出硫代硫酸钠副产品^[12]。

在含锑矿物配合浸出过程, 加入 NaOH 是为了防止 Na_2S 的水解; 而硫代亚锑酸钠溶液氧化过程, 采用 H_2O_2 作为氧化剂时反应时间仅 1~2 h, 如果用空气氧化则反应时间需要长达 150 h, 不利于连续生产。空气氧化法从矿物原料直接制备焦锑酸钠产品, 尤其适合处理复杂含锑物料, 选择性分离效果非常好; 但是, 由于使用矿物原料, 导致焦锑酸钠产品质量一般, 且采用空气氧化时间长。

1.4.2 钾盐法

钾盐法是利用焦锑酸钾和焦锑酸钠溶解度的差别制备焦锑酸钠的方法。首先, 根据焦锑酸钾易溶于水的性质, 在 KOH 溶液中用 H_2O_2 氧化溶解锑白, 使 Sb_2O_3 转化成焦锑酸钾溶解于溶液中; 其次, 利用焦锑酸钠不溶于水的性质, 向焦锑酸钾溶液中加入 NaOH , 发生复分解反应制备出焦锑酸钠, 同时使 KOH 再生后返回利用^[13]。钾盐法采用锑白、 KOH 、 H_2O_2 和 NaOH 为原料, 通过氧化溶解和复分解沉淀两个过程制备焦锑酸钠产品。虽然该方法具有产品质量好的优点, 但是采用昂贵的 KOH 和 H_2O_2 , 存在生产成本低和溶液体积膨胀的问题。

1.4.3 碱性氧化法

碱性氧化法也被称为钠盐法或氧化回流法, 即在 NaOH 溶液中将锑白用 H_2O_2 氧化生成焦锑酸钠产品^[14]。由于反应产物焦锑酸钠会包裹未反应的锑白颗粒, 使得反应产物中 Sb^{3+} 含量升高, 故通常采用回流的方法以强化扩散过程。碱性氧化法采用优质的工业锑白、 NaOH 、 H_2O_2 为原料, 具有工艺流程短和操作简便的优点, 但是由于扩散过程的影响, 存在产品质量一致性差、溶液体积膨胀和生产成本高的缺点。

2 理论依据与加压氧化技术提出

2.1 不同温度下 $\text{Sb-H}_2\text{O}$ 系 $\varphi\text{-pH}$ 图

通过计算绘制了不同温度下 $\text{Sb-H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi\text{-pH}$ 图, 如图 1 所示。

由图 1 中 25 °C 的 $\varphi\text{-pH}$ 图(黑色实线)可以看出, 无论在酸性体系还是碱性体系, 各种形式存在的 Sb^{3+} 均有可能被氧气氧化为 Sb^{5+} 。氧化方式有三种, 第一种是当 $\text{pH}<4.16$ 时, Sb_2O_3 有可能被氧气氧化为 Sb_2O_5 , 如线①所示; 第二种是当 $4.16<\text{pH}<14.91$ 时, Sb_2O_3 有可能被氧气氧化为 SbO_3^- , 如线②所示, 相对地可以生成 KSb(OH)_6 或 NaSb(OH)_6 化合物; 第三种则是在 $\text{pH}>14.91$ 时, 溶解在碱性溶液中的 SbO_2^- 配合离子有可能被氧气氧化为 SbO_3^- , 如线③所示, 相对地可以形成 KSb(OH)_6 或 NaSb(OH)_6 化合物。

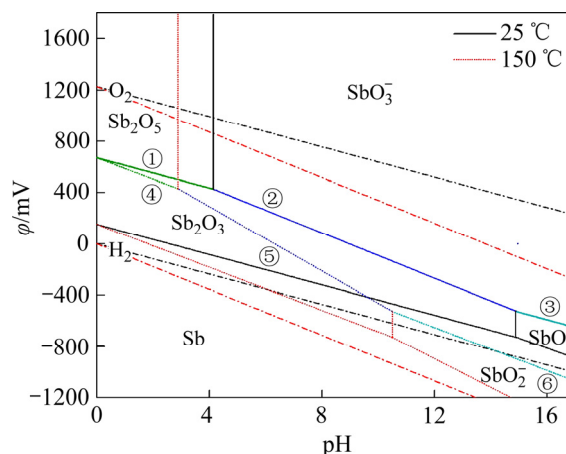


图 1 不同温度下 $\text{Sb-H}_2\text{O}$ 系 $\varphi\text{-pH}$ 图

Fig. 1 $\varphi\text{-pH}$ diagram of $\text{Sb-H}_2\text{O}$ system at different temperatures

由图 1 中 150 °C 的 $\varphi\text{-pH}$ 图(红色虚线)可以看出, 当温度升高至 150 °C 时, Sb_2O_3 的稳定区域缩小, SbO_2^- 和 SbO_3^- 的稳定区域明显扩大, 原有的线①、②和③均降低至线④、⑤和⑥位置, 即在相同 pH 值下对应的电位明显降低, 说明提高温度不仅可以降低反应发生的 pH 值, 而且可以增强反应进行的趋势。

2.2 加压氧化思路的提出

基于传统制备方法存在的缺点, 尽管在热力学上不同形式存在的 Sb^{3+} 均有可能被氧气氧化为 Sb^{5+} , 但由于动力学的原因, 本文提出采用加压氧化方式代替传统的空气或化学试剂氧化方式。加压氧化主要存在

三种途径：第一种是采用加压氧化方法用氧气替代空气使硫代亚锑酸钠溶液氧化沉淀出焦锑酸钠产品；第二种是在 KOH 体系用氧气加压氧化溶解 Sb_2O_3 ；第三种是在 NaOH 体系中用氧气氧化亚锑酸钠溶液沉淀出焦锑酸钠产品。加压氧化法制备焦锑酸钠的清洁生产工艺流程见图 2。

3 结果与讨论

3.1 硫代亚锑酸钠加压氧化法

含锑难处理金矿是重要的黄金资源，由于锑对难处理金矿氰化提金或预处理存在不利影响，非常有必要从含锑难处理金矿中预先脱除锑^[15]。因此，本文作者提出从含锑难处理金矿中脱除和回收锑的清洁生产工艺^[16]。该工艺包括配合浸出、加压氧化和浓缩结晶三个工序，如图 2 中的①+④+⑤步骤，即含锑难处理金矿在碱性 Na_2S 溶液中浸出，锑以硫代亚锑酸钠形式进入溶液，含锑浸出液采用加压氧化方式沉淀产出

焦锑酸钠产品，氧化后液经过蒸发结晶制备硫代硫酸钠产品。

首先，含锑难处理金矿在 Na_2S 和 NaOH 混合溶液中配合浸出锑^[17-18]。含锑难处理金矿的主要成分为如下：Fe 15.74%，S 17.68%，Sb 6.30%，As 5.50%， SiO_2 36.58%， Al_2O_3 11.94%，Au 58.8 g/t。XRD 谱表明该难处理金矿中锑和砷分别以辉锑矿和砷黄铁矿存在。通过研究确定了含锑难处理金矿 Na_2S 浸出过程最优条件如下： Na_2S 过量系数 1.2，NaOH 浓度 20 g/L，温度 50 °C，液固比 L/S=1.5，反应时间 1.5 h，搅拌速度 120 r/min，洗水比 1.0。浸出渣中锑含量为 0.20% 左右，锑的浸出率达到 96.64%，说明 Na_2S 配合浸出实现了难处理金矿中锑的有效脱除。金和砷的浸出率分别为 0.18% 和 0.47%，说明在 Na_2S 配合浸出过程中金和砷的溶解损失非常小。

其次，借鉴空气氧化法成功经验^[12]，本文作者首次提出采用加压氧化方法从硫代亚锑酸钠溶液中沉淀出焦锑酸钠产品^[19]。确定了加压氧化的最优条件如下：温度 90 °C，NaOH 浓度 20 g/L，氧分压 0.4 MPa，

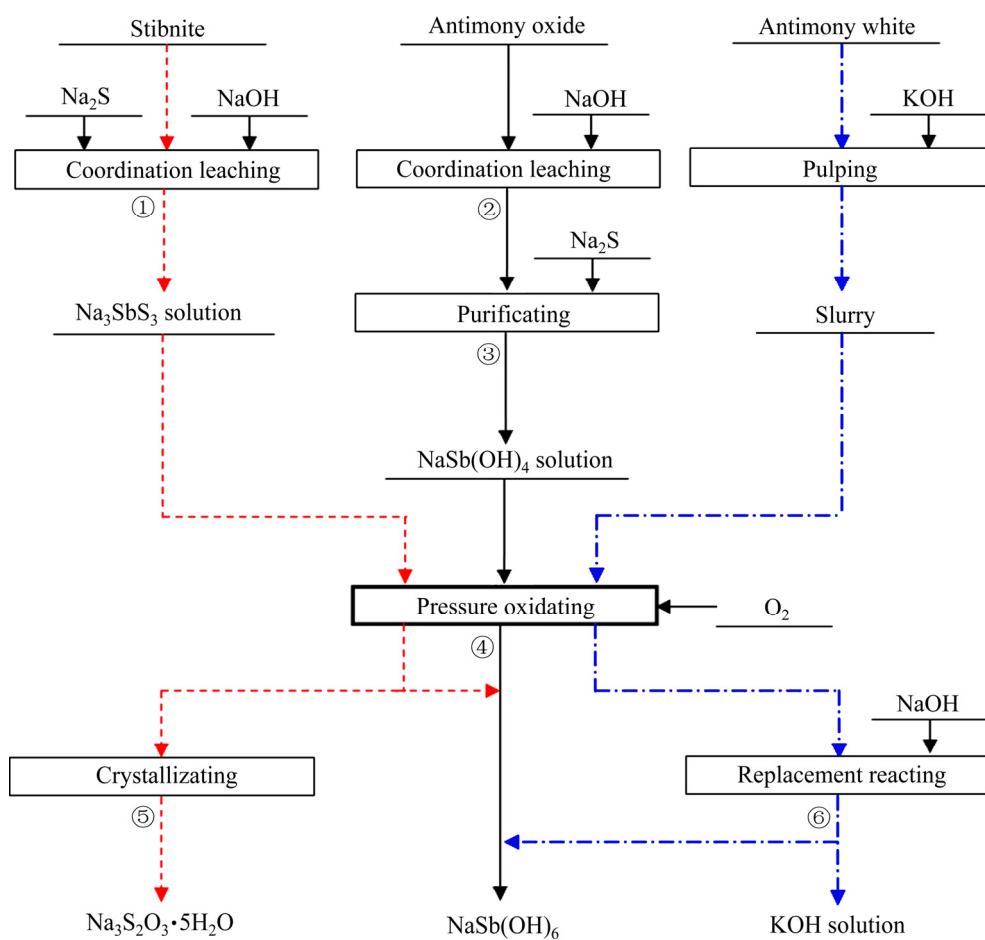


图 2 加压氧化法制备焦锑酸钠的清洁生产工艺流程图

Fig. 2 Flowsheet of clean process for producing sodium pyroantimonate by pressure oxidation

时间 2 h, 搅拌速度 800 r/min。氧化后液中锑的含量降低至 0.092 g/L, 锑的沉淀率达到 99.80%。而传统的空气氧化法则需要在温度 80~90 °C 时通入空气氧化 150 h, 氧化后液中锑的含量仍然为 1.0 g/L, 锑的沉淀率都仅有 98.38%。相比之下, 加压氧化法大幅度缩短了氧化时间。

加压氧化产物的 XRD 谱如图 3(a)所示, 加压氧化产物的特征峰与焦锑酸钠(分子式: $\text{NaSb}(\text{OH})_6$)特征峰完全吻合, 说明沉淀产物为焦锑酸钠产品。焦锑酸钠的化学成分样品 a, 可以看出该焦锑酸钠产品质量完全达到中国有色金属行业 YS22—92 一级品的质量要求, 尤其是 Sb^{3+} 的含量不大于 0.10%。焦锑酸钠的 SEM 像如图 4(a)所示, 可以看出, 焦锑酸钠粒度分布均一, 团聚体尺寸为 50 μm , 呈现标准的立方体形状, 存在团聚现象。

表 2 焦锑酸钠的化学成分

Table 2 Chemical composition of sodium pyroantimonate

Sample	Mass fraction/%					
	No.	Sb ₂ O ₅	Na ₂ O	Sb ³⁺	Fe ₂ O ₃	PbO
a	64.53	12.55	≤0.10	0.008	—	0.0006
b	64.54	12.55	≤0.10	—	—	—
c	64.53	12.52	<0.10	—	0.0004	0.0002

a—Pressure oxidation of Na_3SbS_3 ; b—Pressure oxidation dissolution; c—Pressure oxidation of $\text{NaSb}(\text{OH})_4$

最后, 氧化后液蒸发浓缩至料浆密度为 1.5 g/cm³ 时, 保持温度 90~95 °C 趁热过滤以除去硫酸钠和亚硫酸钠混合晶体, 溶液再冷却结晶产出硫代硫酸钠副产品, 其中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的含量在 98.0% 以上。

3.2 钾盐加压氧化溶解法

如前所述, 钾盐法制备焦锑酸钠时通常使用 H_2O_2 作为氧化剂。由于工业 H_2O_2 价格昂贵且 H_2O_2 含量仅 30%, 不仅导致处理成本高, 而且使溶液体积膨胀, 不利于溶液的循环使用。因此, 本文作者提出锑白加压氧化制备焦锑酸钠工艺^[20-21], 如图 2 中的④+⑥步骤, 即在高温 KOH 溶液中用氧气加压氧化溶解锑白, 焦锑酸钾溶液再加入 NaOH 发生复分解反应沉淀生成焦锑酸钠产品, 沉淀后液返回加压氧化溶解过程。

以 GB/T 4062—1998 标准中的 Sb_2O_3 99.80% 为原料, 详细研究温度、KOH 浓度、反应时间、氧分压和搅拌速度等因素对加压氧化溶解过程的影响, 确定了

最优的工艺条件如下: KOH 浓度 2.0 mol/L, 温度 110 °C, 氧分压 1.5 MPa, 时间 2 h, 搅拌速度 800 r/min。溶液中锑的浓度可以达到 111.30 g/L, 锑的浸出率可以达到 99.9% 以上, 说明在 KOH 溶液中加压氧化溶解 Sb_2O_3 是可行的。

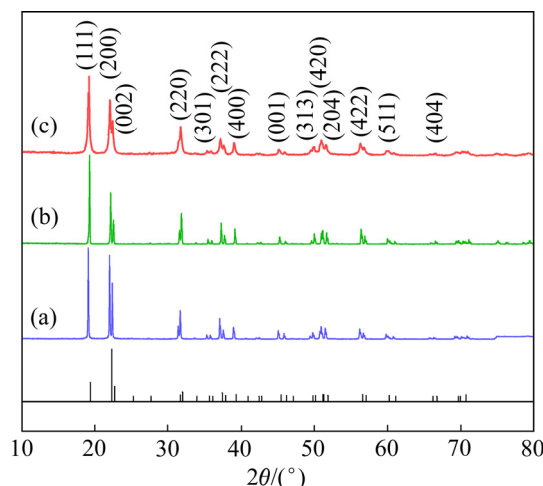


图 3 加压氧化法制备的焦锑酸钠产品与标准 XRD 谱对比

Fig. 3 Comparison of sodium pyroantimonate products prepared by pressure oxidation with standard XRD patterns: (a) Pressure oxidation of Na_3SbS_3 ; (b) Pressure oxidation dissolution; (c) Pressure oxidation of $\text{NaSb}(\text{OH})_4$

焦锑酸钾溶液静置后会发生一个特殊的现象; 当溶液静置 48 h 时, 溶液会明显分为上下两层。用分液漏斗分离后检测锑浓度, 上层液体和下层液体中的锑浓度分别为 33.46 g/L 和 527.2 g/L。将下层液体烘干后进行化学成分检测, 结果表明该液体脱水后的分子式为 KSbO_3 。说明当焦锑酸钾溶液中锑浓度高于某一浓度时, 溶液中就会析出带结晶水的 KSbO_3 胶体, 当该液体搅拌时两相又会互溶。因此, 在工业生产时要考虑焦锑酸钾溶液的分层现象。

焦锑酸钾溶液加入 NaOH 沉淀产出焦锑酸钠产品, 控制条件为 NaOH 加入量为理论量的 0.95、温度 60 °C、时间 1 h 和搅拌速度 200 r/min。沉淀产物的化学成分和 XRD 谱分别见表 2 中样品 b 和图 3(b)所示, 可以看出, 沉淀产物的化学成分和焦锑酸钠完全一致, 其特征峰与焦锑酸钠(分子式 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$)的特征峰完全吻合, 说明沉淀产物为焦锑酸钠产品, 且纯度较高, Sb^{3+} 的含量低于 0.1%。焦锑酸钠的 SEM 像如图 4(b)所示, 可以看出, 该方法制备的焦锑酸钠产品的形貌近似为正六面体, 且分布均匀, 粒度分布在 3.14~7.31 μm 。

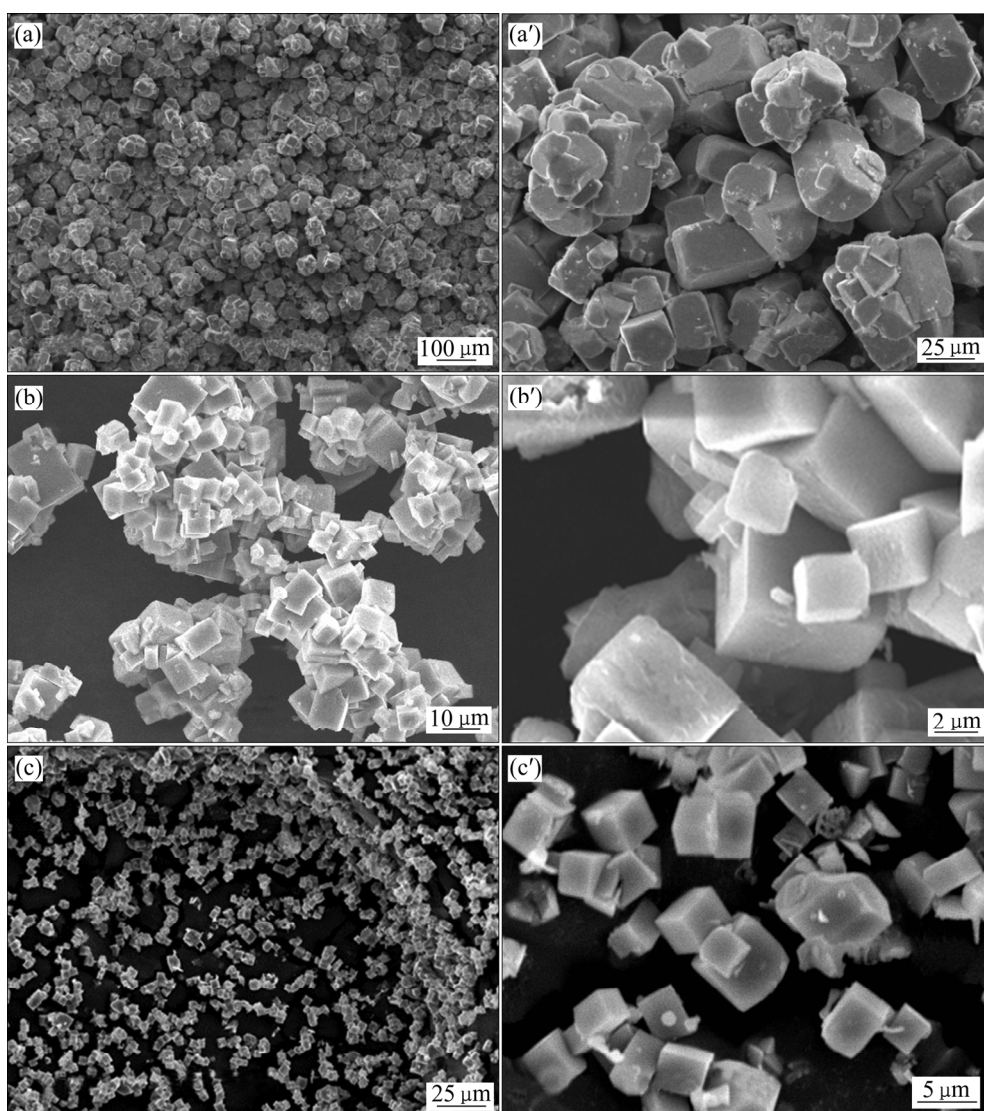


图4 焦锑酸钠的SEM像

Fig.4 SEM images of sodium pyroantimonate: (a), (a') Pressure oxidation of Na_3SbS_3 ; (b), (b') Pressure oxidation dissolution; (c), (c') Pressure oxidation of $\text{NaSb}(\text{OH})_4$

3.3 亚锑酸钠加压氧化法

既然传统的 H_2O_2 氧化回流法在 NaOH 体系直接用 H_2O_2 氧化锑白制备焦锑酸钠,那么能否在高温高压下用氧气直接氧化锑白制备焦锑酸钠呢?以 GB/T 4062—1998 标准中的 Sb_2O_3 99.80%为原料,在初始条件为温度 150°C 、氧分压 2.0 MPa 、搅拌速度 1000 r/m 和时间 2 h 时,锑的氧化率达到 98.31% 。但是焦锑酸钠产物中 Sb^{3+} 含量仍然保持在 1.0% 左右,这是由于扩散控制影响,导致焦锑酸钠产品内部夹杂有 Sb_2O_3 。故有必要将锑白溶解后再采用加压氧化方式制备焦锑酸钠产品。针对含锑氧化物原料复杂的特点,利用两性氧化物 Sb_2O_3 可溶解于高浓度 NaOH 溶液的性质,

提出在 NaOH 体系采用配合浸出-加压氧化制备焦锑酸钠的工艺^[22-23],如图2中的②+③+④步骤。首先,含锑氧化物原料在高浓度 NaOH 溶液中配合浸出使锑以亚锑酸钠溶液配合溶解,同时,铅等杂质金属也会溶解进入溶液;其次,浸出液加入 Na_2S 脱除铅等杂质;最后,净化后液在高温高压下用氧气氧化亚锑酸钠溶液制备出焦锑酸钠产品。

锑氧化物原料的化学成分为 Sb 44.41% 和 Pb 24.59% ,其中锑和铅均以氧化物和复合氧化物形式存在。通过考察各因素对碱性配合浸出过程的影响,确定了最优条件如下: NaOH 浓度 9.5 mol/L ,温度 90°C ,液固比 $\text{L/S}=15/1$,时间 2 h ,搅拌速度 120 r/min 。锑

表 3 加压氧化法生产焦锑酸钠工艺对比

Table 3 Comparison of pressure oxidation process for producing sodium pyroantimonat

Classification	Material	Oxidant	Temperature/ ℃	Chemical reaction	Advantages
Pressure oxidation of Na ₃ SbS ₃	Stibnite			$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3\text{SbS}_3$	High efficiency
	antimony	O ₂	90	$\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaSb}(\text{OH})_6 + 3\text{S} + 2\text{NaOH}$	
	oxide			$2\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 7\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{NaOH} = 2\text{NaSb}(\text{OH})_6 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
Pressure oxidation dissolution	Antimony white	O ₂	110	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{KSb}(\text{OH})_6$ $\text{KSb}(\text{OH})_6 + \text{NaOH} = \text{NaSb}(\text{OH})_6 + \text{KOH}$	Low cost
Pressure oxidation of NaSb(OH) ₄	Antimony oxide	O ₂	150	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaSb}(\text{OH})_6 \downarrow$ $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaSb}(\text{OH})_4$ $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{S} = 4\text{NaOH} + \text{PbS} \downarrow$ $2\text{NaSb}(\text{OH})_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaSb}(\text{OH})_6 \downarrow$	Low cost

和铅的浸出率分别为 75.04%和 37.78%。

通过研究确定了 Na₂S 净化除杂的最优条件如下: Na₂S 用量 1.0(以液体总铅摩尔量计), 温度 80 ℃, 时间 1 h, 搅拌速度 120 r/min。净化后液中的铅浓度降低至 0.34 g/L 以下, 铅的脱除率 94.04%; 有少量锑会夹杂沉淀, 锑的沉淀率为 1.92%。净化除杂产物的 XRD 谱表明其主要成分是硫化铅。

通过考察各因素对锑沉淀率的影响, 确定了最优的工艺条件如下: 反应温度 150 ℃, 氧压 2 MPa, 搅拌速率 1000 r/min, 反应时间 2 h。氧化后液中锑浓度降低至 0.53 g/L, 锑的沉淀率为 97.70%。沉淀物的 XRD 谱如图 3(c)所示, 其特征峰与焦锑酸钠(分子式: NaSb(OH)₆)特征峰完全吻合, 说明沉淀产物为焦锑酸钠产品。焦锑酸钠的化学成分见表 2 中样品 c, 可以看出, 净化后液中的杂质不会进入焦锑酸钠产品, 产品质量完全达到中国有色金属行业 YS22—92 一级品的质量要求, 尤其是 Sb³⁺的含量不大于 0.10%。焦锑酸钠的 SEM 像如图 4(c)所示, 可以看出, 焦锑酸钠粒度分布均一, 平均粒径为 10 μm, 存在团聚现象。

3.4 加压氧化制备焦锑酸钠的技术对比

综上所述, 采用加压氧化方法可以制备合格焦锑酸钠产品。加压氧化法制备焦锑酸钠技术对比如表 3 所示。硫代亚锑酸钠溶液加压氧化时, 用氧气代替空气氧化, 大幅度缩短了反应时间。对于钾盐体系加压氧化溶解和钠盐体系加压氧化沉淀两个过程, 在高温高压下用氧气代替了传统的 H₂O₂, 不仅可大幅度降低试剂成本, 杜绝生产体系的液体体积膨胀, 而且因为采用密闭体操作方式, 可极大地改善操作环境。

4 结论

- 1) 不同温度下的 Sb-H₂O 系 φ-pH 图表明, 在高温高压下可以用氧气将不同形式的 Sb³⁺氧化为 Sb⁵⁺, 提出在三种不同体系中制备焦锑酸钠产品时采用加压氧化方式替代传统常压氧化的技术路线。
- 2) 硫代亚锑酸钠溶液采用加压氧化方式沉淀产出焦锑酸钠, 当温度 90 ℃和氧分压 0.4 MPa 时, 氧化时间由 150 h 缩短至 2 h; 锑白在 KOH 溶液中加压氧化溶解, 当温度 110 ℃和氧分压 1.5 MPa 时, 溶液中锑的浓度可以达到 111.30 g/L。亚锑酸钠配合溶液加压氧化沉淀出焦锑酸钠产品, 当反应温度 150 ℃和氧压 2 MPa 时, 锑的沉淀率为 97.70%。加压氧化制备的焦锑酸钠产品满足中国有色金属行业标准 YS22—92 一级品的质量要求, 尤其是 Sb³⁺的含量不大于 0.10%, 晶型完整, 呈规则的立方体结构。

REFERENCES

[1] FORTIER S M. Statement of Dr. Steven M. Fortier, Director, National Minerals Information Center, U.S. Geological Survey[EB/OL]. <https://www.usgs.gov/congressional-statement/statement-dr-steven-m-fortier-director-national-minerals-information-center>. [2019-07].

[2] LIU Wei-feng, YANG Tian-zu, ZHANG Du-chao, CHEN Lin. A new pyrometallurgical process for producing antimony white from by-product of lead smelting[J]. JOM, 2014, 66(9): 1694-1700.

- [3] ANDERSON C G. The metallurgy of antimony[J]. *Chem Erde*, 2012, 72: 3–8.
- [4] 雷 霆. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 426–450.
- LEI Ting. Metallurgy of antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 426–450.
- [5] DUPONT D, ARNOUT S, JONES P T, BINNEMANS K. Antimony recovery from End-of-life products and industrial process residues: A review[J]. *J Sustain Metall*, 2016(2): 79–103.
- [6] LIU Wei-feng, YANG Tian-zu, ZHANG Du-chao, CHEN Lin, LIU You-nian. Pretreatment of copper anode slime with alkaline pressure oxidative leaching[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 128: 48–54.
- [7] ZHAO Tian-cong. Metallurgy of antimony[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987: 358–462.
- [8] 郑国渠, 黄荣斌, 潘 勇, 郑遗凡. 含氟三氯化锑溶液中和水解产物的物相[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(8): 1278–1282.
- ZHENG Guo-qu, HUANG Rong-bin, PAN Yong, ZHENG Yi-fan. Phases of antimony trichloride solution containing fluorine neutralization hydrolysis products[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(8): 1278–1282.
- [9] 郑国渠, 支 波, 陈进中. 五氯化锑的水解过程[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(9): 1628–1633.
- ZHENG Guo-qu, ZHI Bo, CHEN Jin-zhong. Hydrolysis of antimony pentachloride[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(9): 1628–1633.
- [10] CHEN P. Preparation of sodium pyroantimonate with crude antimony trioxide by wet process[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(5): 113–117.
- [11] GUO Xue-yi, YI Yu, SHI Jing, TIAN Qing-hua. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH- Na_2S alkaline leaching[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(2): 575–580.
- [12] YANG Tian-zu, LAI Qiong-lin, TANG Jian-jun, CHU Guang. Precipitation of antimony from the solution of sodium thioantimonite by air oxidation in the presence of catalytic agents[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2002, 9(2): 107–111.
- [13] 冯新中. 钾盐法焦锑酸钠生产工艺[J]. *贵州化工*, 2000(1): 22–23.
- FENG Xin-zhong. Production of sodium pyroantimonate by double decomposition[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2000(1): 22–23.
- [14] 易 宇, 石 靖, 田庆华, 郭学益. 高砷烟尘碱浸渣制备焦锑酸钠的新工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 241–249.
- YI Yu, SHI Jing, TIAN Qing-hua, GUO Xue-yi. Novel technology for preparation of sodium pyroantimonate from alkali leaching residue of high arsenic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(1): 241–249.
- [15] CELEP O, ALP I, DEVECI H. Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pretreatment with alkaline sulphide leach[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105: 234–239.
- [16] YANG Tian-zu, RAO Shuai, LIU Wei-feng, ZHANG Du-chao, CHEN Lin. A selective process for extracting antimony from refractory gold ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 571–575.
- [17] 刘伟锋, 黄克洪, 杨天足, 张杜超, 陈 霖. 高砷锑金矿湿法选择性浸出锑[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 205–211.
- LIU Wei-feng, HUANG Ke-hong, YANG Tian-zu, ZHANG Du-chao, CHEN Lin. Selective leaching of antimony from High-arsenic antimony-gold concentrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 205–211.
- [18] 刘伟锋, 孙百奇, 邓循博, 张杜超, 陈 霖, 杨天足. 含锑难处理金矿选择性脱除锑[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(4): 786–793.
- LIU Wei-feng, SUN Bai-qi, DENG Xun-bo, ZHANG Du-chao, CHEN Lin, YANG Tian-zu. Selective removal of antimony from antimonial refractory gold ores[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 49(4): 786–793.
- [19] ZHANG Du-chao, XIAO Qing-kai, LIU Wei-feng, CHEN Lin, YANG Tian-zu, LIU You-nian. Pressure oxidation of sodium thioantimonite solution to prepare sodium pyroantimonate[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 91–97.
- [20] 刘伟锋, 刘亮强, 孙百奇, 张杜超, 杨天足, 陈 霖. 一种钾盐体系加压氧化制备焦锑酸钠的方法: 中国, ZL201710728036.5[P]. 2018–09–11.
- LIU Wei-feng, LIU Liang-qiang, SUN Bai-qi, ZHANG Du-chao, YANG Tian-zu, CHEN Lin. A method of producing sodium pyroantimonate in KOH system by pressure oxidation: China, ZL201710728036.5[P]. 2018–09–11.
- [21] 刘亮强. 从含锑烟灰制备锑酸钠的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2019.
- LIU Liang-qiang. Study on the preparation of sodium

- pyroantimonate from antimony-bearing dust[D]. Changsha: Central South University, 2019.
- [22] 刘伟锋, 唐攢浪, 邓循博, 杨天足, 陈霖, 张杜超. 一种钠盐体系加压氧化制备焦锑酸钠的方法: 中国, ZL201710728028.0[P]. 2019-03-19.
- LIU Wei-feng, TANG Zan-lang, DENG Xun-bo, YANG Tian-zu, CHEN Lin, ZHANG Du-chao. A method of producing sodium pyroantimonate in NaOH system by pressure oxidation: China, ZL201710728028.0[P]. 2019-03-19.
- [23] YANG Tian-zu, LIU Liang-qiang, LIU Wei-feng, ZHANG Du-chao, CHEN Lin. A clean production process for producing NaSb(OH)_6 from antimony-bearing dust by pressurized oxidation in an NaOH solution[J]. JOM, 2018, 70(8): 1437-1442.

Clean technologies for producing sodium pyroantimonate by pressure oxidation method

LIU Wei-feng, JIAO Ao-bo, LIU Liang-qiang, ZHANG Du-chao, CHEN Lin, YANG Tian-zu

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The advantages and disadvantages of the traditional treatment methods of sodium pyroantimonate were summarized, and the ϕ -pH diagram of the Sb-H₂O system at different temperatures was calculated and drawn. The result shows that the ϕ -pH diagrams of Sb-H₂O system at different temperatures indicate that Sb^{3+} can be oxidized into Sb^{5+} with oxygen gas at high temperature and high pressure. Therefore, a series of clean technologies for producing sodium pyroantimonate by pressure oxidation in three different solutions were proposed. Firstly, sodium thioantimonite is oxidized with oxygen gas at high pressure to get the sodium pyroantimonate product, the precipitation ratio of antimony can reach 99.80%. And the reaction time of pressure oxidation is greatly reduced compared to that by air oxidation method. Secondly, Sb_2O_3 is dissolved in KOH solution by pressure oxidation to obtain a KSb(OH)_6 solution, then NaOH is added into to prepare sodium pyroantimonate. Sb_2O_3 is completely dissolved during the pressurized oxidation process, and the product contains almost no Sb^{3+} . Thirdly, sodium pyroantimonate can be directly prepared from Sb_2O_3 by pressure oxidation in NaOH system, but the Sb^{3+} content in this product is still among 1.0%. At last, Sb_2O_3 is dissolved in NaOH solution to get NaSb(OH)_4 solution, and then qualified sodium pyroantimonate can be prepared from NaSb(OH)_4 solution by pressure oxidation. The precipitation ratio of antimony reaches 97.70%. The pressure oxidation with oxygen gas in these two systems is used instead of the conventional agent of hydrogen peroxide, which has low cost. The pressure oxidation method provides a new idea to the development of clean production process for producing sodium pyroantimonate.

Key words: antimony; pressure oxidation; leaching; precipitation

Foundation item: Project(2018YFC1901605) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(201806375047) supported by the Visiting Scholar Project of China Scholarship Council; Project(51404296) supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of China

Received date: 2019-07-20; **Accepted date:** 2020-01-20

Corresponding author: LIU Wei-feng; Tel: +86-13548654403; E-mail: liuweifeng@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)