

$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ 体系热力学分析及应用

刘小文², 杨建广^{1,2}, 李 静², 陈永明², 孙亚辉¹, 唐谟堂²

(1. 广西堂汉锌钢股份有限公司 博士后科研工作站, 南丹 547200;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 对 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ 低温熔盐体系进行热力学分析, 计算了在 700~1 500 K 温度下体系中各反应的标准吉布斯自由能变化值($\Delta G_T^\ominus$), 并绘制了相应的 $\Delta G_T^\ominus$ — T 图。热力学分析结果表明, 在 700~1 100 K 温度范围内, Bi_2S_3 中的 Bi 会被 C 还原成金属 Bi 进入金属相中, S 将以 ZnS 形式进入固体物渣中。根据分析结果, 在 700~1 100 K 温度下, 以 Na_2CO_3 等钠盐为熔剂、ZnO 为固硫剂、粉煤为还原剂, 开展了验证试验。试验得到了直收率达 98% 的粗铋, S 几乎 100% 以 ZnS 的形式固定在渣中, 与热力学分析结果一致。

关键词: 低温熔盐; 热力学分析; 清洁冶金

中图分类号: TF817

文献标志码: A

Thermodynamic analysis of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ and its application

LIU Xiao-wen², YANG Jian-guang^{1,2}, LI Jing², CHEN Yong-ming², SUN Ya-hui¹, TANG Mong-tang²

(1. Post-doctoral Scientific Research Center, Guanxi Tanghan Zinc & Indium Co., Ltd., Nandan 547200, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The thermodynamic analysis of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ low temperature molten salt system was carried out. Based on calculating reactions entropy ($\Delta G_T^\ominus$) of this low temperature molten salt system at 700–1 500 K, the relationship between $\Delta G_T^\ominus$ and reaction temperature (T) within this temperature range was obtained. The results of thermodynamic analysis show that bismuth in Bi_2S_3 can be reduced by carbon to metal Bi and then get into the metal phase, and sulfur can be fixed in ZnS and get in solid slag. By using soda and other sodium salt as flux, zinc oxide as sulfur additives, coal or coke powder as reducing agent, two verification experiments were carried out at 700–1 100 K. The verification test results show that crude bismuth can be obtained at this low temperature. Bismuth direct yield is greater than 98%, and all sulfur embraced in raw materials can be fixed as zinc sulfide. The verification test results are in accordance with the thermodynamic analysis results.

Key words: low temperature molten salt; thermodynamic analysis; clean metallurgy

现行的铋冶炼工艺可分为湿法与火法两类。前者主要用于低品位复杂铋矿的处理, 即以 FeCl_3 、 Cl_2 和 HCl 为浸出剂进行氧化浸出^[1], 含铋浸出液经净化除杂后采用铁粉置换、隔膜电积、水解沉淀等方法产出铋的各类产品^[2-4]。湿法炼铋的主要弊端在于流程冗长, 工序繁杂, 生产成本低、废水排放量大等^[5-7]。国内还未见有湿法炼铋规模化生产的报道。我国现行铋

冶炼均采用反射炉火法熔炼工艺: 将铋精矿与还原剂粉煤、铁屑、溶剂(纯碱、萤石、黄铁矿)等配料混合后, 加入反射炉或回转窑中, 在 1 250~1 350 °C 温度下进行熔炼, 分别产出炉渣、烟尘、硫及粗铋^[8-9]。在此高温下进行铋冶炼会产生以下 3 个主要缺陷: 1) 消耗大量的优质煤或喷烧大量优质粉煤, 能耗大、生产成本高, 低浓度 SO_2 烟气污染环境; 2) 硫化铋精矿中

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50804056, 51174237); 湖南有色集团—中南大学有色金属研究基金资助项目

收稿日期: 2010-12-13; 修订日期: 2011-05-19

通信作者: 杨建广, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830470; E-mail: jianguang_yang@hotmail.com

常常还含有一定量的铅,在高温熔炼条件下,矿中伴生的铅挥发程度很高,铅雾的污染严重;3)硫化铋精矿中还伴生有绿柱石 Be₃Al₂[Si₆O₁₈],绿柱石经高温熔炼会分解产生氧化铍进入渣中,炉渣放置露天渣场或在后续的湿法提铋工序中铍将不断流失,长期污染环境。铍是最毒元素之一,对人的致死量非常低,为汞的 1/5、钍的 1/50^[10]。

为解决高温火法冶炼的这些缺点, MARGULIS^[11]做过有关铅的低温熔炼方面的研究,低温熔炼大大降低了能耗,铅雾污染也能得到很好解决。中南大学肖剑辉等^[12]提出了硫化铋精矿低温碱性熔炼新工艺的研究。通过将硫化铋精矿与碱(烧碱和纯碱)混合均匀后于 800~900 °C 熔炼一步制得粗铋,所得粗铋质量好,能耗低,二氧化硫的排放大大减少。但其会消耗一定量的烧碱,不利于纯碱的回收利用,同时低浓度二氧化硫污染未能根除。为了降低成本,彻底解决低浓度二氧化硫污染问题,本团队进一步提出硫化矿的低温熔炼新工艺:将硫化铋精矿与纯碱等钠盐、氧化锌烟灰和粉煤混合均匀于 700~800 °C 还原熔炼制取粗铋。氧化锌的作用是固硫,以彻底消除冶炼过程中二氧化硫的排放,所得硫化铋可以通过选矿回收利用;纯碱等钠盐的作用是提供熔盐介质,在熔炼过程中可认为不参与反应,可以通过热熔盐过滤直接返回利用,进一步节能降耗。新工艺与现行传统铋冶炼方法相比,温度大幅降低,并实现硫的回收和硫化物的利用,在简化流程、降低成本、大幅提高铋直收率的同时,大大降低传统铋高温熔炼产生重金属、铍等对环境的危害,彻底解决低浓度 SO₂ 的排放问题。具有低碳、清洁、高效等优点,对彻底改革传统火法炼铋工艺具有重大意义。

本文作者的主要工作是针对此新工艺(Bi₂S₃-ZnO-Na₂CO₃体系)的熔炼过程进行热力学分析,并用试验对热力学分析结果进行对比验证,探索反应机理,指导工艺试验研究。

1 体系热力学分析

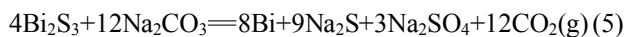
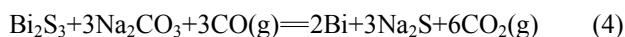
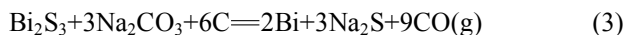
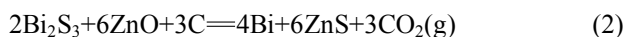
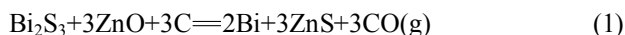
1.1 体系物种组成

硫化铋矿主要成分为硫化铋(Bi₂S₃),还常伴生有钨钼矿。其中钨主要以钨酸盐(CaWO₄和 H₂WO₄)的形态存在,而钼则主要以硫化物(MoS₂)形态存在。另外,硫化铋精矿中还含有少量其他的金属硫化物(如 PbS、Cu₂S、FeS₂和 Ag₂S 等)、脉石和钙镁铝等金属氧化物及碳酸盐。

1.2 体系中发生的主要化学反应

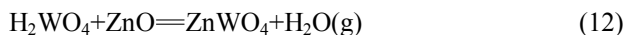
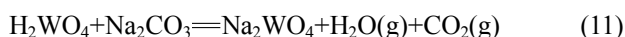
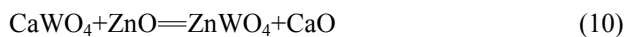
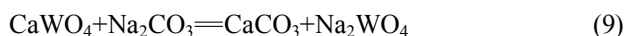
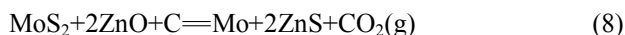
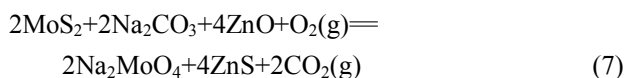
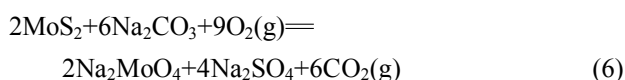
1.2.1 Bi₂S₃ 组分可能发生的反应

熔炼时硫化铋矿中的主要组分 Bi₂S₃ 可能发生的反应如下:



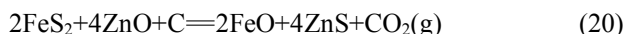
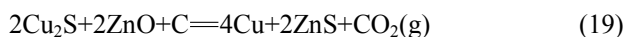
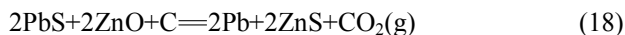
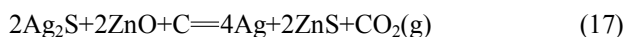
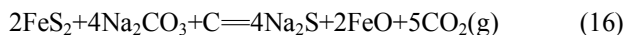
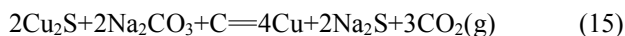
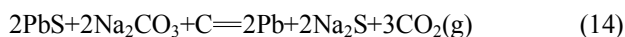
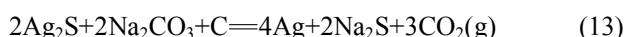
1.2.2 钨钼矿组分可能发生的反应

熔炼时硫化铋矿中的钨钼矿可能发生的反应如下:



1.2.3 其它金属化合物组分可能发生的反应

熔炼时硫化铋矿中金属杂质组分硫化物可能发生的反应如下:



1.2.4 Na₂CO₃ 的再生反应

上述反应中生产的 Na₂S 与固硫剂 ZnO 反应生成 Na₂CO₃, 生成的 Na₂CO₃ 可从熔体中分离,继续充当熔剂使用:



2 热力学计算结果及分析

由于体系组分较多,熔炼过程发生的化学反应复

杂, 需要通过热力学计算出上述反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 图, 综合各种因素选择合适的熔炼温度以控制各组分之间的反应趋势及物料的走向。

在高温下, 吉布斯自由能的计算公式为

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S_T^\ominus \quad (22)$$

式中:

$$\Delta H_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (23)$$

$$\Delta S_T^\ominus = \Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (24)$$

将式(23)和(24)代入式(22)中得:

$$\Delta G_T^\ominus = [\Delta H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta c_p dT] - T[\Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT] \quad (25)$$

式(22)~(25)中: $\Delta G_T^\ominus$ 为反应标准吉布斯自由能变化值; $\Delta H_T^\ominus$ 和 $\Delta H_{298}^\ominus$ 分别表示在温度 $T(K)$ 和 298 K 下的反应标准焓变; $\Delta S_T^\ominus$ 和 $\Delta S_{298}^\ominus$ 为分别表示在温度 $T(K)$ 和 298 K 下的反应标准熵变, Δc_p 为反应热容变化值; T 为热力学温度。

根据参考文献[13~16]提供的热力学数据, 可以查得数据 $\Delta H_{298}^\ominus$ 、 Δc_p 和 $\Delta S_{298}^\ominus$, 选取可靠热力学数据, 通过式(25)可以计算出上述反应在不同温度下的标准吉布斯自由能变化($\Delta G_T^\ominus$)值, 根据计算结果可以绘制不同反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 曲线, 如图 1~4 所示。但是在 298~ $T(K)$ 温度范围内, 如果有反应物和产物发生了任何相变(例如熔化、同素异型变化等), 就必须在式中引入适当的修正项。

由图 1 可知, 熔炼温度在 700 K 以上时, 反应(1)和(2)的吉布斯自由能变化值就为负值, 反应很容易进行, Bi_2S_3 与 ZnO 及 C 反应生成铋、 ZnS 、 CO_2 和 CO 。

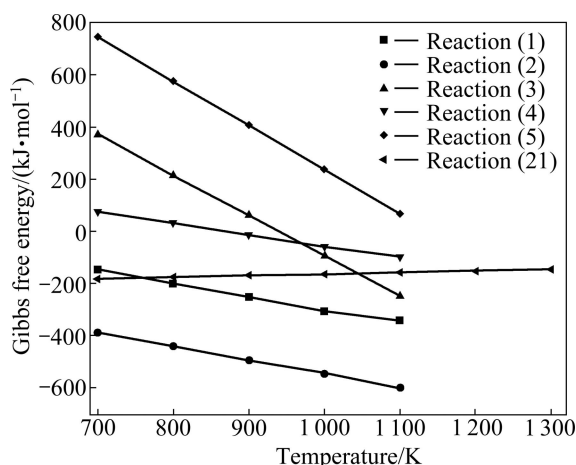


图 1 硫化铋矿中 Bi_2S_3 参与反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 关系图

Fig. 1 $\Delta G_T^\ominus - T$ graphs of reactions with Bi_2S_3 of bismuth sulfide

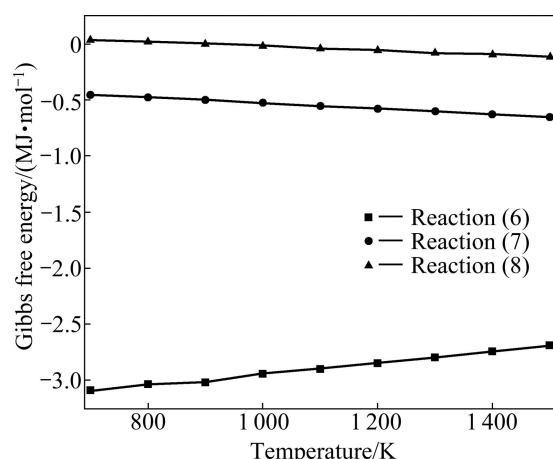


图 2 硫化铋矿中 MoS_2 组分参与反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 关系图

Fig. 2 $\Delta G_T^\ominus - T$ graphs of reactions with MoS_2 of bismuth sulfide

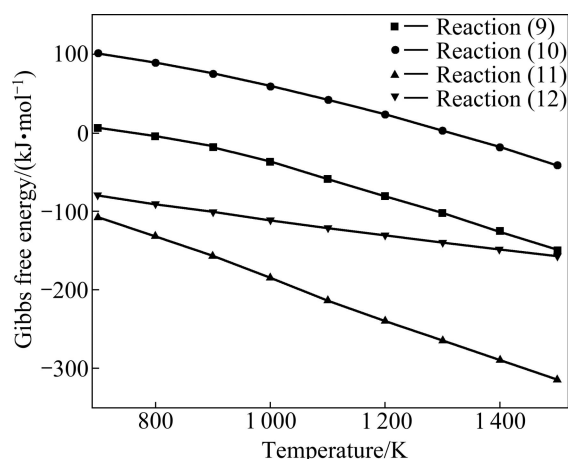


图 3 硫化铋矿中钨化合物组分参与反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 关系图

Fig. 3 $\Delta G_T^\ominus - T$ graphs of reactions with tungsten compounds of bismuth sulfide

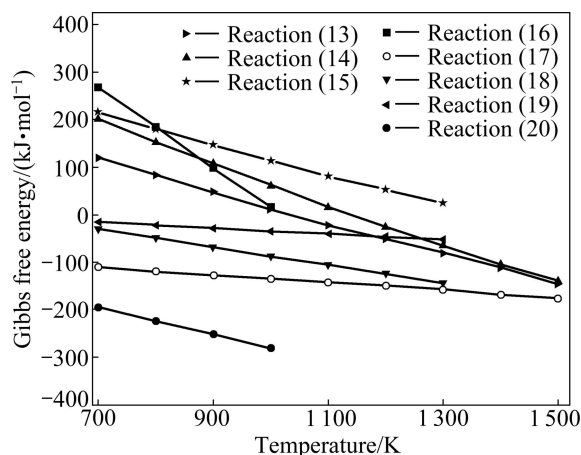


图 4 熔炼过程中杂质组分反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 关系图

Fig. 4 $\Delta G_T^\ominus - T$ graphs of reactions with impurity metal compounds in smelting process

反应(3)和(4)两个相关反应在温度低于 900 K 时, 吉布斯自由能变化值为正值, 反应很难进行。在 950~1 100 K(硫化铋的分解温度为 1 150 K 左右)时, 反应(3)和(4)的吉布斯自由能变化值都为负值, 说明此温度范围内 Bi₂S₃ 与 Na₂CO₃ 及 C 会反应生成金属 Bi、Na₂S 及 CO₂。在 700~1 300 K 时, 反应(21)的吉布斯自由能变化值一直都为负, 反应容易进行, 熔盐中的 Na₂S 会与 ZnO 及 CO₂ 反应生成 Na₂CO₃。由此可以推断, 即使反应(3)和(4)发生了, 由 Na₂CO₃ 生成的 Na₂S 也会与 ZnO 及 CO₂ 反应重新生成 Na₂CO₃(纯碱), Na₂CO₃ 不会被消耗, 起着催化剂和熔剂的作用。

故在上述图中的熔炼温度范围内, 主要消耗物是 Bi₂S₃、ZnO 和 C, Na₂CO₃ 不会被消耗, 主要起惰性熔剂和降低熔炼温度的作用。

图 2 和 3 所示为硫化铋矿中钨钼组分参与反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 图。由图 2 可知, 熔炼过程中反应(6)和(7)的吉布斯自由能变化值都很负, 反应容易进行, MoS₂ 转化成 Na₂MoO₄。当温度大约在 900 K 以上时, 反应(8)的吉布斯自由能变化值为负值, 反应可以进行。但是反应(8)的吉布斯自由能变化值比反应(6)和(7)的吉布斯自由能变化值大很多, 故单质钼不易生成, 主要生成钼酸盐。

从图 3 可知, 当熔炼温度高于 800 K 时, 反应(9)的吉布斯自由能变化值为负值, CaWO₄ 消耗一定量的 Na₂CO₃ 生成 CaCO₃ 和 Na₂WO₄。当熔炼温度低于 1 400 K 时, 反应(10)的吉布斯自由能变化值为正, 反应不易进行。而反应(11)和(12)在 700~1 500 K 温度区间内, 其吉布斯自由能变化值都很负, 反应很容易进行, H₂WO₄ 将消耗一定量的 Na₂CO₃ 和 ZnO 生成 Na₂WO₄ 和 ZnWO₄。

故熔炼过程中钨钼主要以钨酸盐和钼酸盐的形态进入到固体渣相中, 而非金属铋相中。

图 4 所示为熔炼过程中主要金属杂质组分参与反应的 $\Delta G_T^\ominus - T$ 关系图。由图 4 可知, 当温度达到 1 000 K 时, 反应(13)和(16)的吉布斯自由能变化值才开始为负, 反应此时才可以进行。反应(14)则需要温度达到 1 100 K 以上才可以进行, 而反应(15)在整个温度段的吉布斯自由能都为正, 反应难以进行。即杂质金属组元 PbS、Ag₂S、Cu₂S、FeS₂ 都不易与熔盐 Na₂CO₃ 发生反应。在 700~1 500 K 温度区间上, 杂质金属组元 PbS、Ag₂S、Cu₂S、FeS₂ 与 ZnO 及 C(煤粉)之间反应的反应吉布斯自由能变化值都为负, 反应容易进行, 生成 Pb、Ag、Cu 及 FeO。

故熔炼过程中主要杂质金属组元会生成 Ag、Pb、Cu、FeO 和 ZnS。生成的 Ag、Pb 及 Cu 被新生的液

态铋捕获而进入粗铋, 而 FeO、ZnS 及上面所述的 Na₂WO₄ 和 NaMoO₄ 等则进入渣相。

此外, 由于熔炼温度比较低, 原料中的 CaCO₃ 及 MgCO₃ 等碳酸盐和 Al₂O₃ 及 SiO₂ 等氧化物均能保持稳定, 不产生造渣反应。

3 验证试验

3.1 方法

由热力学分析可知, 在 700~1 100 K 的温度条件下, 体系熔炼过程可发生硫化铋(Bi₂S₃)的还原固硫反应。反应产物包括液态金属铋(富集有还原出来的铅、铜、银等)、液态的熔剂(碳酸钠等钠盐)和固态物(硫化锌、氧化亚铁、钼酸钠、钨酸钠及未反应的脉石组分等)。为了验证热力学分析的准确性和指导意义, 开展了辉铋矿和硫化铋矿的验证试验。在 700~1 100 K 的温度下, 以纯碱等钠盐为熔剂、氧化锌为固硫添加剂、粉煤或焦炭粉作还原剂, 熔炼硫化铋矿 2~3 h。熔炼结束后得到粗铋和分散于熔盐中的固体物渣, 熔盐热过滤可以直接返回利用, 粘于固体物渣上的熔盐可以通过湿法回收。

试验中使用的硫化铋矿原料化学组成如表 1 所列, 粉煤的化学组成如表 2 所列。

表 1 原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of raw materials (mass fraction, %)

Composition	Bi	Mo	S	Fe	Cu
A	17.01	—	21.90	0.76	0.33
B	8.14	5.18	17.20	4.13	0.21
Composition	Pb	As	SiO ₂	CaO	MgO
A	0.29	—	4.34	1.21	1.95
B	0.13	0.09	2.34	1.45	0.85

A—Bismuthinite; B—Molybdenum and bismuth sulfide concentrate

表 2 试验所用粉煤的化学成分

Table 2 Chemical composition of powdered coal (mass fraction, %)

C	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
82.33	3.01	6.66	0.83	4.81

3.2 试验结果与分析

上述两种硫化铋矿的熔炼试验均得到了直收率高达 98% 的粗铋, 近 80% 的熔盐能够通过热过滤方法直

接与固体物渣分离, 返回利用。固体物渣经水浸、过滤、干燥等操作后检测分析得固体物渣中 Zn 含量高达 60%, S 含量高达 27%, 说明原料中的 S 几乎 100% 以 ZnS 的形式固定于渣中。通过选矿方式从渣中分离出的硫化锌既可作为精矿出售, 也可焙烧脱硫, 并可综合利用热能和烟气制酸, 氧化锌焙砂则可返回熔炼重新作为固硫剂。同时, 检测分析结果表明, 浸出渣中的脉石成分与反应前大致保持不变, 说明在低温熔炼过程中脉石成分不发生造渣反应。

4 结论

1) 在 700~1 100 K 的温度条件下可实现 Bi_2S_3 的还原固硫反应, 反应产物包括液态金属铋(富集有金属铅、铜、银等)、液态熔剂(纯碱等钠盐)和固态物(硫化锌、钼酸钠、钨酸钠及脉石组分等)。

2) 熔炼结束以后, 钨(钼)主要以钨酸盐(钼酸盐)形式和硫化锌一同进入固体物渣中。而纯碱等钠盐只起熔剂作用, 可以直接返回利用。

3) 在 1 000 K 左右温度下进行熔炼时, 铋的直收率达 98%, 固硫率近 100%, 证明了热力学分析的可靠性, 可用于指导工艺试验探索研究。

REFERENCES

- [1] KHMELNITSKAYA O D, BESKROVNAYA V P. A technology of precious metals recovery from gold-bismuth ores [C]//Proceedings of World Gold 2007 by the Co-Products and the Environment. Publication Series of Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Cairns, QLD, Australia, 2007: 245-250.
- [2] KIM D N, WANG S J. Bismuth recovery from hydrochloric acid solution[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2008, 47(3): 317-326.
- [3] YANG Jian-guang, YANG Jian-ying, TANG Mo-tang, TANG Chao-bo, LIU Wei. The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(4): 342-348.
- [4] YANG Jian-guang, TANG Chao-bo, YANG Sheng-hai, HE Jing, TANG Mo-tang. The separation and electrowinning of bismuth from a bismuth glance concentrate using a membrane cell[J]. Hydrometallurgy, 2009, 100(1/2): 5-9.
- [5] 王学文, 肖炳瑞, 张帆. 铜电解液碳酸钡脱铋新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1295-1299.
WANG Xue-wen, XIAO Bing-rui, ZHANG Fan. New process of bismuth removal from copper electrolyte with barium carbonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1295-1299.
- [6] 李仕庆, 何静, 唐谟堂. 火法湿法联合工艺处理铅铋银硫化矿综合回收有价金属[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 39-40.
LI Shi-qing, HE Jing, TANG Mo-tang. Direct alkali smelting process of Pb-Bi-Ag sulfide ore[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(3): 39-40.
- [7] 周晓源, 张自军. 湖南柿柿竹园铋冶炼改扩建工艺设计[J]. 有色金属, 2007, 59(3): 75-79.
ZHOU Xiao-yuan, ZHANG Zi-jun. Process design for reconstruction and expansion of Hunan Shizhuyuan bismuth smelter[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(3): 75-79.
- [8] 吴萍, 马宠, 李华伦. 从铋碲精矿分离回收碲的新工艺[J]. 矿产综合利用, 2002(6): 22-24.
WU Ping, MA Chong, LI Hua-lun. A new technology for separation and recovery of bismuth and tellurium from bismuth-tellurium concentrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(6): 22-24.
- [9] 熊德强, 肖金娥. 从金银冶炼氧渣中回收铋的生产实践[J]. 贵金属, 2005, 26(2): 16-20.
XIONG De-qiang, XIAO Jin-e. The production practice of the recovery of bismuth from oxide slag of gold and silver smelting[J]. Precious Metals, 2005, 26(2): 16-20.
- [10] 严丽, 刘慧颖. 几种常见金属污染环境对人体危害的简介[J]. 黑龙江冶金, 2004(4): 45-48.
YAN Li, LIU Hui-ying. The harm of several metal environment pollution to human[J]. Heilongjiang Metallurgy, 2004(4): 45-48.
- [11] MARGULIS E V. Low temperature smelting of lead metallic scrap[J]. Erametall, 2000, 53(2): 85-89.
- [12] 肖剑飞, 唐朝波, 唐谟堂, 陈永明. 硫化铋精矿低温碱性熔炼新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(5): 82-85.
XIAO Jian-fei, TANG Chao-bo, TANG Mo-tang, CHEN Yong-ming. Study on a new process of alkaline smelting bismuth sulfide concentrate at low temperature[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2009, 29(5): 82-85.
- [13] KNACKE O, KUBASCHEWSKI O. Thermodynamical properties of inorganic substance[M]. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [14] BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1989.
- [15] PANKRATZ L B, STUVE J M, GOKCEN N A. Thermodynamic data for mineral technology[M]. Washington: US Bureau of Mines, 1984.
- [16] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
YE Da-lun, HU Jian-hua. Handbook of thermodynamic data for inorganic substance[M]. Beijing: The Metallurgical Industry Press, 2002.

(编辑 何学锋)