文章编号: 1004-0609(2012)10-2896-06

由辉锑矿低温固硫熔炼制取粗锑

刘小文1,杨建广1,伍永田2,李 静1,唐朝波1,陈永明1,唐谟堂1

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院,长沙 410083;2. 广西堂汉锌铟股份有限公司 博士后科研工作站,南丹 547200)

摘 要:采用低温固硫熔炼新工艺对辉锑矿一步熔炼进行研究。结果表明:在液固比为 5(质量比)、 *m*(Na₂CO₃)/*m*(KCl)为 4(质量比)、粉煤质量过量系数为 2 倍、ZnO 质量过量系数为 1.2 倍、熔炼温度为 850 ℃、熔 炼时间为 2 h 的最优条件下,Sb 的直收率为 90%(质量分数),粗锑品位为 92%(质量分数),辉锑矿中的硫以 ZnS 的形态固定于渣中,渣中硫固定量为 84%(质量分数)。较传统冶火法炼锑工艺,熔炼温度降低 350 ℃以上,降低 了能耗,解决了辉锑矿熔炼过程中低浓度 SO₂污染的问题。

关键词:辉锑矿;低温;熔盐;固硫;清洁冶金

中图分类号: TF818 文献标志码: A

Separation of needle antimony from stibnite through low-temperature sulfur-fixing smelting process

LIU Xiao-wen¹, YANG Jian-guang¹, WU Yong-tian², LI Jing¹, TANG Chao-bo¹, CHEN Yong-ming¹, TANG Mong-tang¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Post-doctoral Scientific Research Center, Guangxi Tanghan Zinc and Indium Co., Ltd., Nandan 547200, China)

Abstract: A low-temperature and sulfur-fixing smelting process was applied to separate antimony from stibnite. The results show that the direct recovery rate of Sb is 90%(mass fraction), and the grade of Sb is 92%(mass fraction), and the sulfur fixing in solid slag is 84% (mass fraction) as ZnS under the following optimum conditions: liquid-solid ratio 5 (mass ratio), $m(Na_2CO_3)/m(KCl)$ for 4 (mass ratio), quality excessive coefficient of pulverized coal for 2 times, quality excessive coefficient of ZnO for 1.2 times, smelting temperature for 850 °C, smelting time for 2 h. Compared with the traditional methods of pyrometallurgy of antimony, this process can not only lower smelting temperature more than 350 °C and save energy consumption significantly, but also considerably reduce the atmospheric emissions of low-concentration sulfur dioxide.

Key words: stibnite; low-temperature; fused salt; sulfur fixing; clean metallurgy

现行从硫化锑精矿中提取金属锑的工艺主要以 "鼓风炉挥发熔炼—反射炉还原熔炼"^[1-2]工艺为主。 此工艺对原料适应性强,处理能力大,但普遍存在焦 率高、能耗大、收尘系统庞大、操作繁杂等缺陷。尤 其是在鼓风炉挥发熔炼工序中和产生的低浓度 SO₂烟 气,严重污染生态环境,是一个至今尚未解决的技术 难题。为了克服以上缺陷,工业上曾采用过碱性湿法 炼锑^[3]工艺,但因该工艺的高昂生产成本而未能推广 应用;"氯化浸出一电积法"^[4]和"矿浆电解法"^[5-6], 因存在诸多问题,难以产业化;已实现产业化二十多 年的"新氯化-水解法"^[7-8]虽然能生产高纯氧化锑, 但其废水排放量大、成本高。另外,唐谟堂^[9-10]、王

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50804056, 51174237): 湖南有色集团一中南大学有色金属研究基金资助

收稿日期: 2011-09-16; 修订日期: 2012-03-08

通信作者:杨建广,副教授,博士;电话:0731-88830470; E-mail: jianguang_y@163.com

吉坤和雷霆^[11]、孙克萍和先晋聪^[12]、张天禄^[13]等在革 新火法炼硫化锑矿工艺方面均做过很多研究,但提出 的工艺方法都存在不足之处,未能彻底革新传统炼锑 工艺且实现工业化。

为此,本文作者通过热力学计算,发现采用碳酸 钠和氯化钾作熔剂,氧化锌作固硫剂,粉煤作还原剂, 在温度低于 900 ℃条件下可以实现辉锑矿的还原固硫 熔炼一步制取粗锑。并且通过试验探索了主要影响因 素对熔炼过程的影响,优化工艺条件。此工艺具有低 温、低碳、清洁环保、综合利用易实现等优点,对彻 底改革高污染、高能耗的传统火法炼锑工艺具有重要 意义。

1 实验

1.1 原料及试剂

实验所用原料为单一硫化锑精矿(辉锑矿),其化 学组成如表1所列。其中57.23%的Sb以硫化锑形态 赋存,1.72%以三氧化二锑形态赋存,2.90%以锑酸盐 形态赋存。实验所用的辅助原料包括氧化锌、还原粉 煤、碳酸钠、氯化钾及相关的滴定分析试剂。还原粉 煤的化学成分如下表2所列。

表1 辉锑矿化学组分分析

Table 1	Composition a	nalysis of stibnite	(mass fraction, %)
---------	---------------	---------------------	--------------------

Sb	Fe	S	Cu	Pb	As	Cd
61.85	0.94	26.11	0.43	0.84	0.13	0.003 8

表2 还原粉煤的成分分析

 Table 2
 Composition analysis of powdered coal (mass fraction, %)

С	S	SiO ₂	CaO	Al_2O_3	MgO
45.55	0.34	32.79	0.2	9.16	0.31

1.2 实验方法

按照实验配比,首先称取一定量的辉锑矿、ZnO、 KCl、Na₂CO₃、粉煤,将这些物料混合均匀后装入高 纯石墨坩埚内,然后放入马弗炉内于恒定温度下保温 一段时间。熔炼完成以后,趁热直接将熔体倒出,于 室温下冷却,冷却后将金属和渣分离,然后分析检测。 采用硫酸铈滴定法分析粗锑及渣中的 Sb 含量,通过 ICP-AES 分析粗锑及渣中其他元素的含量。锑的直收 率(η)计算公式为

$$\eta = \frac{m_1 w}{m_2} \tag{1}$$

式中: η 为锑的直收率; w 为粗锑品位; m₁ 为粗锑质 量; m₂ 为原料中锑的总质量。

2 基本原理

2.1 熔炼过程可能发生的反应

辉锑矿低温固硫熔炼体系中可能发生的主要反应 见表 3。

表3 熔炼过程中可能发生的主要反应

 Table 3
 Possible main reactions in smelting process

Melting reaction	Reaction No.
Sb ₂ S ₃ +3ZnO+3C=2Sb+3ZnS+3CO(g)	(2)
$2Sb_2S_3+6ZnO+3C=\!\!\!-4Sb+6ZnS+3CO_2(g)$	(3)
$Sb_2S_3+3Na_2CO_3+6C=2Sb+3Na_2S+9CO(g)$	(4)
$2Sb_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 3C = \!$	(5)
$4Sb_2S_3 + 12Na_2CO_3 = 8Sb + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12CO_2(g)$) (6)
$2Sb_2O_3+3C=4Sb+3CO_2(g)$	(7)
Na ₂ S+ZnO+CO ₂ (g)=Na ₂ CO ₃ +ZnS	(8)
$2FeS_2 = 2FeS+S_2(g)$	(9)
$4CuFeS_2 = 2Cu_2S + 4FeS + S_2(g)$	(10)
2PbS+2ZnO+C==2Pb+2ZnS+CO ₂ (g)	(11)
$2PbS+2Na_2CO_3+C=\!\!=\!2Pb+2Na_2S+3CO_2(g)$	(12)
$2Cu_2S+2ZnO+C=4Cu+2ZnS+CO_2(g)$	(13)
$2Cu_2S+2Na_2CO_3+C=4Cu+2Na_2S+3CO_2(g)$	(14)
$2As_2S_3+6ZnO+3C=\!$	(15)
$2As_2S_3+6Na_2CO_3+3C=4As+6Na_2S+9CO_2(g)$	(16)

2.2 熔炼过程分析

熔盐热力学计算公式为

$$\Delta G_T^{\Theta} = (\Delta H_{298}^{\Theta} + \int_{298}^T \Delta c_p \,\mathrm{d}T) - T(\Delta S_{298}^{\Theta} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} \mathrm{d}T)$$
(17)

式中: ΔG_T^{Θ} 为反应标准吉布斯自由能变化值; *T* 为温度; ΔH_T^{Θ} 和 ΔH_{298}^{Θ} 分别表示在温度 *T* 和 298 K 下的反应标准焓变; ΔS_T^{Θ} 和 ΔS_{298}^{Θ} 分别表示在温度 *T* 和 298 K 下的反应标准焓变; Δc_p 为反应比定压热容变化值。

根据文献[14-16]提供的热力学数据计算出各个 反应在不同温度下的 ΔG_T^{Θ} ,如图 1 和 2 所示。由图 1 可知,当温度低于 1 000 K 时,Na₂CO₃ 于熔炼过程中

2897

不参与任何反应; 当温度高于 1 100 K 时, Na₂CO₃ 会 参与一部分反应, 生成的 Na₂S 又会与 ZnO 结合重新 生成 Na₂CO₃。熔盐中还加入了一定量的 KCl, 其主要 目的就是降低熔盐的熔点,改善熔体性质,也不会参 与熔炼反应。所以 Na₂CO₃和 KCl 在体系中只起惰性 熔剂作用。而反应(2)和(3)在温度高于 1 100 K 时, ΔG_T^{Θ} 值很负,反应容易进行,且可以进行得很彻底。 故在高于 1 100 K 温度下,Sb 可以很容易被还原出来, 以金属相形态与熔剂及固体物渣(硅酸盐及钙、镁、铝 等化合物)分离,硫会以 ZnS 形态进入固体物渣相中。

由图 2 可知,当熔炼温度为 1 100 K 左右时,杂 质金属组元中 Cu、Pb、As 很容易被还原成金属,还 原出来的 Cu会进入到 Sb 金属相中,而还原出来的 Pb、 As 一部分进入金属相中,一部分挥发进入烟气中(Pb 及 As 沸点较低); Fe 会以 FeS 形态进入到固体物渣相 中。金属相中的杂质金属可于精炼过程回收;碱(KCl



图1 熔炼过程可能发生的主体反应的 ΔG_T^{Θ} — T 图







和 Na₂CO₃)可以直热接过滤回收利用; 渣中 ZnS 可以选矿分离出来,再通过焙烧得到 ZnO,返回利用以节约成本。

3 结果与讨论

3.1 碱配比的影响

在液固比(总碱量和熔炼后固体物渣质量比)为 6、 ZnO 质量为理论消耗量的 1.1 倍、粉煤质量为理论消 耗量的 4 倍、在 800 ℃温度下熔炼 4 h、固定总碱量 (Na₂CO₃ 和 KCl)的条件下,考察 KCl 不同加入量对熔 炼过程的影响,其结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 随着 KCl 加入量的不断加大,锑的直收率呈先增后减, 再上升的趋势,而粗锑品位略有先升后降的趋势。这 是由于 Na₂CO₃ 的熔点约 850 ℃,随着 KCl 加入量的 不断增加,熔盐的熔点不断降低,熔盐的性质得到改 善,有利于金属 Sb 的沉积;同时随着 KCl 的不断增 加,体系中 Cl 会增多,不仅会增加熔盐体系的活性, 导致更多的杂质元素参与反应进入到金属相中,而且 KCl 会提高熔盐的表面张力,不利于 Sb 的沉积,且 Cl 对设备具有一定的腐蚀性,加入量不宜过多。故总 碱中 KCl 质量分数选取 20%比较合理。





3.2 熔炼温度的影响

在液固比为 5、ZnO 质量为理论消耗量的 1.2 倍、 粉煤质量为理论消耗量的 4 倍、总碱中 KCl 质量分数 为 20%、熔炼时间为 3 h 的条件下,考察温度对熔炼 过程的影响,其结果如图 4 所示。由图 4 可知,当温 度低于 850 ℃时,随着温度的升高,Sb 的直收率不断 升高,最高可达到 87.6%;粗锑品位整体上也是一个 逐渐升高的趋势;当温度高于 850 ℃时,Sb 的直收率 和粗锑品位都有所降低。由热力学分析可知,温度越 高越有利于锑还原反应的进行,图4中结果正好验证 了这一规律。但温度高于 850 ℃后,随着温度升高, Sb 的直收率和粗锑品位反而降低了。原因是温度过 高,副反应明显增多,导致熔炼反应复杂,不利于 Sb 的还原熔炼和沉积。因此最佳熔炼温度在 850 ℃左右。



图 4 熔炼温度对熔炼过程的影响

Fig.4 Influence of smelting temperature on smelting process

3.3 液固比(总碱量)的影响

在 ZnO 质量为理论消耗量的 1.4 倍、粉煤质量为 理论消耗量的 3 倍、总碱中 KCl 质量分数为 30%、在 850 ℃熔炼 2 h 的条件下,考察液固比对熔炼过程的影 响,结果如图 5 所示。由图 5 可看出,随着液固比的 不断增加,Sb 的直收率先降低,然后逐渐上升,最高 可达 80%;粗锑品位波动很小,均可达到 90%以上。 实验还发现,液固比取 2 时,熔炼后产物成半固态,



图 5 液固比对熔炼过程的影响

Fig.5 Influence of liquid-solid ratio on smelting process

但锑沉积问题大;液固比取3时,很多锑珠分散在熔 盐和渣中,导致直收率偏低;液固比取4~6时,熔炼 产物流动性明显得到改善,且锑的沉积效果也逐渐改 善。由于液固比越大,碱耗越大,且反应容器中单位 体积处理量越少。综合考虑,液固比选取5为最佳。

3.4 熔炼时间的影响

在 ZnO 质量为理论消耗量的 1.2 倍、粉煤质量为 理论消耗量的 4 倍、总碱中 KCl 质量分数为 20%、液 固比为 5、850 ℃熔炼的条件下,考察熔炼时间对熔炼 过程的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着熔 炼时间的增加,Sb 的直收率先升高后降低,熔炼 4 h 为最高,直收率可以达到 89%;粗锑品位也是先增后 减的过程,熔炼 2 h 品位最高,可以达到 95%。由于 时间越久,需要消耗的能量越大,且硫化锑矿易挥发, 同时图 6 显示时间对熔炼过程影响不大,熔炼反应进 行很迅速。综合考虑,熔炼时间选择 2 h 为最佳。



图 6 熔炼时间对熔炼过程的影响



3.5 ZnO 加入量的影响

在粉煤质量为理论消耗量的 4 倍、总碱中 KCl 质 量分数为 20%、液固比为 5、820 ℃熔炼 2 h 的条件下, 考察 ZnO 过量倍数对熔炼过程的影响,结果如图 7 所 示。由图 7 可知, Sb 的直收率和品位都是一个先增后 减的变化过程。由主体反应式(2)和(3)可知, ZnO 的加 入可以降低反应吉布斯自由能变化值, ZnO 加入量的 增加更有利于 Sb 的生成,从而提高 Sb 的直收率;但 是随着 ZnO 加入量的不断增加,同样对熔盐性质会有 影响,不利于 Sb 沉积,且更容易夹杂锌化合物,降 低粗锑品位。所以在 ZnO 加入量不断增多的过程中, Sb 的直收率和粗锑品位会出现先增后减的现象,由此 确定 ZnO 过量倍数选择 1.2 为最佳。



图 7 ZnO 用量比对熔炼过程的影响

Fig.7 Influence of ZnO dosage ratio on smelting process

3.6 粉煤加入量的影响

在 ZnO 质量为理论消耗量的 1.2 倍、总碱中 KCl 质量分数为 20%、液固比为 5、850 ℃熔炼 1 h 的条件 下,考察粉煤过量倍数对熔炼过程的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可知,当粉煤以理论计算量加入时, Sb 的直收率非常低,主要原因是一部分的燃烧损失及 生成 CO 的不完全反应,导致还原剂量不够,熔炼主 体反应进行不完全;粉煤加入量超过 1.5 倍以后, Sb 的直收率都很高,接近 90%,且基本保持不变。故为 了尽可能节约成本,粉煤过量倍数选择 1.5~2.0 为最 佳。



图8 粉煤用量比对熔炼过程的影响

Fig.8 Influence of excessive multiples of powered coal dosage ratio

3.7 最佳条件熔炼试验

根据以上试验研究结果,确定了辉锑矿低温熔炼的最佳工艺条件为:液固比为 5、总碱中 KCl 质量分

数为 20%(80%Na₂CO₃)、ZnO 过量倍数为 1.2 倍、粉 煤过量倍数为 1.5~2.0 倍、熔炼温度和时间分别为 850℃和 2.0h。在此优化条件下,称取辉锑矿 100g 进 行熔炼试验,其结果如表4所列。由表4可知,试验 结果与热力学理论分析结果保持一致。粗锑品位为 91.91%,通过计算得,Sb 直收率为 89.7%, 渣中 Sb 含量为0.94%,反应很彻底: Pb、As、Cu基本都被还 原进入粗锑中,其中 Pb 和 As 还有一部分挥发进入烟 尘; 粗锑和渣中的 Fe 含量都不低, 这是因为 Fe 的亲 硫性比 Zn 的好,硫化亚铁形态存在的 Fe 不会被还原, 进入渣相,而氧化态的铁部分会被还原进入粗锑中; 相锑在沉积过程中夹杂的锌比较多: 计算得到原料中 的硫 84%固定在渣中,固硫率不是特别理想,原因可 能是部分辉锑矿中的硫与 Na₂CO₃ 反应生成 Na₂S,未 能全部重新转化成 Na₂CO₃ 和 ZnS, 而以 Na₂S 形态残 留在熔剂中。

表4 熔炼产物的组分分析

Table 4 Composition analysis of smelting produce

Element	Mass fraction/%			
	Needle antimony (58.8 g)	Solid slag (98.5 g)		
Sb	91.91	0.94		
Pb	1.470	0.025		
As	0.093	-		
Zn	2.64	61.80		
Cu	0.960	0.068		
Fe	0.85	0.50		
S	0.044	22.240		
Ο	1.10	15.20		

4 结论

1) 热力学计算结果表明,在1100 K 左右温度下, 辉锑矿低温固硫一步炼锑新工艺具有可行性,锑的还 原反应进程比较彻底,且原料中的硫易以 ZnS 形态固 定在固体渣中。

2) 试验探索了液固比、碱配比、粉煤过量系数、 ZnO 过量系数、熔炼温度及熔炼时间对熔炼过程的影 响。在最优条件下,Sb 的直收率为 90%,粗锑品位为 92%,渣中固硫率为 84%,Pb、As、Cu 会被还原进入 粗锑,Fe 一部分被还原成单质进入到粗锑中,一部分 残留在渣中。

- 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 95-99.
 ZHAO Tian-cong. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 95-99.
- [2] 廖光荣,刘放云,龚福保. 锑鼓风炉富氧挥发熔炼新工艺研 究与应用[J]. 中国有色冶金,2010,5:17-20.
 LIAO Guang-rong, LIU Fang-yun, GONG Fu-bao. Study and application on new technology of oxygen-enriched air smelting of antimony smelting blast furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 5: 17-20.
- [3] MAHLANGU T, GUDVANGA F P, SIMBI D J. Reductive leaching of stibnite (Sb₂S₃) flotation concentrate using metallic iron in a hydrochloric acid medium (I): Thermodynamics[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(3/4): 192–203.
- [4] LOUTFY H M, IBRAHIM A S. Electrolytic recovery of antimony from nature stibnite ore[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1/3): 265-275.
- [5] 杨显万,张英杰. 矿浆电解原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000: 52-55.
 YANG Xian-wan, ZHANG Ying-jie. Slurry electrolysis theory[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 52-55.
- [6] 王成彦, 邱定蕃, 江培海. 复杂锑铅矿矿浆电解研究[J]. 矿冶, 2002, 11(3): 51-55.
 WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, JIANG Pei-hai. Study on slurry electrolysis for treating complex antimony lead concentrate[J]. Mining & Metallurgy, 2002, 11(3): 51-55.
- [7] GUDYANGA F P, MAHLANGU T, CHIFAMBA J, SIMBI D J. Reductive-oxidative pretreatment of a stibnite flotation concentrate: Thermodynamic and kinetic considerations[J]. Minerals Engineering, 1998, 11(6): 563–580.
- [8] 唐谟堂,赵天从,鲁君乐.新氯化-水解法的原理和应用[J]. 中南大学学报:自然科学版,1992,23(4):405-411.
 TANG Mo-tang, ZHAO Tian-cong, LU Jun-le. Principle and application of the new chlorination-hydrolization process[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 1992,23(4):405-411.

- [9] 唐朝波,唐谟堂,姚维义. 脆硫铅锑精矿的还原造锍熔炼[J].
 中南大学学报:自然科学版,2003,34(5):502-505.
 TANG Chao-bo, TANG Mo-tang, YAO Wei-yi.
 Reducing-matting smelting of jamesonite concentrate[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2003, 34(5): 502-505.
- [10] 陈永明,唐谟堂,唐朝波.硫化锑精矿还原造锍熔炼一步炼
 锑[J].中国有色金属学报,2005,15(8):1311-1316.
 CHEN Yong-ming, TANG Mo-tang, TANG Chao-bo. Production of antimony by directly reducing-matting smelting of stibnite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1311-1316.
- [11] 王吉坤, 雷 霆. 熔池熔炼-连续烟化法处理低品位锑矿研究
 [J]. 有色金属, 2000, 52(2): 44-48.
 WANG Ji-kun, LEI Ting. Bath Smelting-continuous smoking deal with low grade antimonyore research[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(2): 44-48.
- [12] 孙克萍, 先晋聪. 锑的低温冶炼新工艺[J]. 有色金属, 1996(1): 19-22.
 SHUN Ke-ping, XIAN Jin-cong. Antimony smelting process at low temperature[J]. Nonferrous Metals, 1996(1): 19-22.

[13] 张天禄. 脆硫铅锑矿苏打熔炼直接产出粗金属的研究[J]. 昆明理工大学学报, 1985(4): 43-48.
ZHANG Tian-lu. Treatment of the concentrate of Pb-Sb sulfide to product metallic Pb-Sb by soda smelting[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 1985(4): 43-48.

- [14] KNACKE O, KUBASCHEWSKI O. Thermodynamical properties of inorganic substance[M]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1991.
- [15] BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1989.
- [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: Metallurgical Industry Press, 2002.

(编辑 李艳红)