分类号 VDC_____ 密级_____

博士学位论文

火法-湿法联合工艺综合回收脆硫铅锑矿中有价金属的研究

Recovery of Valuable Metals from Jamesonite with United Pyrometallurgical and Hydrometallurgical Process

作 者 姓 名： 谢 兆 凤

学 科 专 业： 有色冶金

学院(系、所)： 冶金科学与工程学院

指 导 教 师： 杨 天 足 教 授

论文答辩日期 6月8日 答辩委员会主席 [signature]

中 南 大 学

2011 年 06 月

Y1917990

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：谢水凤　日期：2011年6月8日

学位论文版权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：谢水凤　导师签名　　日期：　年6月8日

摘 要

研究开发了用火法湿法联合工艺综合回收脆硫铅锑矿精矿中有价金属的新工艺流程。脆硫铅锑矿精矿经熔炼（配料时加入纯碱和煤粉），硫以硫化钠的形式进入熔炼渣中，同时产出铅锑合金；铅锑合金用于直接吹炼生产锑白产品，吹炼锑白后产出的粗铅进入电解铅系统生产电铅，电铅阳极泥用来回收银等；从熔炼渣中回收的碱（硫化钠）用于浸出脆硫铅锑矿精矿中的锑，以制造焦锑酸钠产品和硫代硫酸钠副产品；熔炼渣经碱回收后，最终富集有来自原料中的锌、铁、铟等金属元素，其中的锌、铁等元素大都以硫化物的形式存在，可通过浮选方法分离出锌精矿，从而使脆硫铅锑矿精矿中的锌、铟等有价金属得以回收。

对脆硫锑铅矿碱性还原熔炼过程进行理论分析，在碱性熔炼主过程中主金属铅锑及金属银等进入金属相，而伴生元素铜、铁、锌等基本上不参与熔炼反应而直接以硫化物形式进入渣相；硫则以硫化钠的形式进入渣相。对铅锑合金氧化吹炼过程进行热力学计算，铅锑合金中的铁、锡等杂质可通过氧化精炼除去；砷则通过碱性氧化方式脱除；在500~1000℃范围内，合金中的锑主要以三氧化二锑形式进入气相，而不是以金属锑的形式进入气相。

确定了脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼的具体条件为：配料比例为脆硫铅锑矿:纯碱:煤粉;石灰浆=100:50:10;10，料柱 1.0～1.5m、风量 61～65m^3/min、风压 30~60mmHg、中心温度 1400℃、熔渣温度 1000℃、焦率 16.8%。在此条件下，床能达到 110t 球团/(m^2·d)；金属入合金直收率 Pb 85.67%、Sb 82.870%、Ag 87.08%；金属回收率 Pb 94.03%、Sb 96.70%、Ag 89.33%、Zn 97.63%、In 68.33%；铜、砷的入渣率 Cu 72.63%、As 68.88%；熔炼渣渣率（按投入的精矿计）65.6%；熔炼渣含 Na_2S 52%；合金品位(Pb+Sb)97.80%；其中 Pb 53.13%、Sb 44.67%；锑氧粉产出率（按投入的精矿计）7.36%；入炉物料中带入的硫有 99.3%被固定在熔炼渣中，炉子烟气中 SO_2 平均浓度为 588 ppm，已经达到工业废气二类排放标准，较好地消除了 SO_2 废气污染。

熔炼渣中硫化钠浸出试验的最佳条件为 S:L=1:4、温度 90℃、时间 90min 时，硫化钠的浸出率约为 91%，所得滤液含硫化钠约 110g/L，锑浸出率平均达到 91.83%，杂质元素砷也有部分被浸出，浸出率为

80%，熔炼渣浸出渣（锌矿）的渣率约为50%；熔炼渣浸出渣中锌和铁等元素基本上都以硫化物形式存在于渣（锌矿）中，此锌矿经化学浮选可产出高银铟含量的多金属型锌精矿。采用压缩空气作氧化剂氧化硫代亚锑酸钠溶液，氧化时间大于45h，溶液中锑的沉淀率约98%左右，氧化后液中锑的浓度小于1g/L，产出的焦锑酸钠产品达到电子工业级二级品的质量要求。通过加硫酸中和以及加硫酸亚铁可部分除去氧化后液中的砷和锑，使其浓度分别降至0.05g/L和0.3g/L以下后，通过浓缩、结晶生产出的硫代硫酸钠产品达到二级品的质量要求。

采用碱性精炼进行除去粗铅锑合金中杂质元素的实验研究，向熔体中鼓入空气时，可使得氧气能充分与金属面接触，从而达到良好的除杂效果，选择合适的碱性精炼体系为氢氧化钠＋空气体系。精合金产出率平均为95.84%，杂质元素的去除率分别为（%）：Sn 88.30、As 96.45、Cu 36.10、S 56.64。主金属铅锑的直收率分别为（%）：Sb 91.98、Pb 97.70。精合金中砷的含量可以降至0.010%以下；吹炼锑白过程的实验条件为合金熔体温度（660±30）℃、吹风温度约100℃、合金中锑含量15%～40%，吹风风量及压力控制标准为使合金液表面产生微皱。吹炼锑白时锑的氧化率为73.34%；吹炼后的底合金（底铅）Sb、Pb的含量分别为15%和83%左右；采用提高结晶温度的方法制备大粒度锑白产品，控制实验条件为锑浓度15%～40%、合金熔体温度650~690℃、结晶（空间）温度360~470℃、吹管离金属液面的距离≥50mm，锑白产品的粒度可达到0.6μm以上。

全流程Pb、Sb、Ag、Zn的总回收率分别达到92.1%、93.5%、97.6%、68.3%；74% As进入铁砷渣；Cu 72.6%进入锌矿，27%进入铅系统。

与传统的烧结-鼓风炉工艺对比，所研究工艺具有流程简单、效率高、中间物料少、铅锑合金质量高、金属回收率高、各种元素走向合理、利于综合回收和环境保护等优点。

关键词 脆硫铅锑矿，碱性熔炼，铅锑合金，锑白，焦锑酸钠

ABSTRACT

Recovery of valuable metals from jamesonite concentrate with united pyrometallurgical and hydrometallurgical technology is studied. First, jamesonite concentrate is smelted (soda and coal are added into the raw material), sulfur is put into smelting slag in the form of Na_2S, and then lead-antimony alloy is produced. The antimony trioxide product is produced by directly blowing lead-antimony alloy, the obtained crude lead is transferred into the lead electrolysis system to produce electrolytic lead product, and silver in the anode slime is recovered. Then, Na_2S recovered from smelting slag is used for antimony leaching from jamesonite concentrate to produce sodium pyroantimonate product and sodium hyposulfite by-product. Finally, the other metals such as zinc, iron and indium in the concentrate are enriched in the smelting slag, where Na_2S has been recovered. This enriched metals such as zinc and iron are mostly in the form of sulfide, and can be separated by flotation. Thus, zinc, indium and other valuable metals are recovered from the zinc concentrate.

In this study, the results of smelting process analyzed in theory shows that lead, antimony, silver and so on can easily be reduced into the metal phase (lead-antimony alloy) during smelting process. However, copper, iron, zinc and other elements is too diffcullt to be reduced, so that they exist in the smelting slag in the form of sulfide. In addition, sulfur is transferred into the smelting slag in the form of sodium sulfide.Thermodynamics of white antimony blowing from lead-antimony alloy has been researched. Iron, tin and other impurities can be removed with oxidation refining. Arsenic is removed by adding soda. In the temperature range of 500~1000℃, the vapor pressure ratio of antimony oxide to lead oxide (p_{Sb2O3}/p_{PbO}) is higher than that of antimony to lead (p_{Sb}/p_{Pb}). Antimony is mainly transferred into gas phase in the form of antimony trioxide during lead-antimony alloy blowing.

These raw materials of alkaline smelting jamesonite concentrate are mixed according to the mass ratio of jamesonite concentrate/ soda/coal/

lime slurry equal to 100:50:10:10. And then they are prepared into pellets by a honeycomb briquet machine for the intensity, dimension and permeability of these pellets are suitable for blast furnace smelting.The smelting conditions are as follows: material column height-1.0~1.5m,air amount-61~65m^3/min,air pressure-30~60mmHg, central temperature-1400℃, slag temperature-1000℃, coal rate-16.8%, and bed capability -110t pellet/(m^2•d). The ratio of Pb, Sb, Ag into the alloy is 85.67%, 82.87%, 87.08%, respectively. The recovery of Pb, Sb, Ag, Zn, In is 94.03%, 96.70%, 89.33%, 97.63%, 68.33%, respectively. The ratio of Cu and As entering into the slag is 72.63% and 68.88%. The smelting slag yield is 65.6% containing 52% sodium sulfide. The Pb and Sb content of lead-antimony alloy is 97.87%,with Pb being 61.66% and Sb being 36.21%. Antimony oxide powder recovery(based on concentrate input) is 7.36%. The sulfur from the materials is fixed by 99.3% as the sodium sulfide in the smelting slag, and SO_2 concentration in the waste gas is 588 ppm reaching the industiral waste gas emission standard.

During the industrial test of sodium sulfide leaching, the optimum conditions are as follows: S:L-1: 4, temperature-90℃, time-90min. The leaching of sodium sulfide is about 91%, the concentration is about 110g/L, the leaching of antimony is 91.83%, most part of As is leached and the rate is 80%, and the leaching slag contains 50% zinc. In the zinc slag, the metal elements such as zinc and iron exist in the form of sulfide. Zinc concentrate with high silver and indium content can be obtained by flotation. The sodium sulfide solution can be used to leach antimony in jamesonite concentrate or mixed antimony and lead oxides. The antimony leaching solution can be oxidized to produce sodium pyroantimonate product by pumping air. When the oxidation time is more than 45h, the sedimentation of antimony is 98%, and the antimony content in the filtration is less than 1g/L. The grade of the sodium pyroantimonate product meets with the second electronic industrial quality requirement. Antimony and arsenic can be decreased to 0.05g/L and 0.3g/L, respectively, by adding sulphuric acid to neutralize the oxidation solution or adding ferrous sulfate to precipitate them, and then qualified sodium thiosulfate can be produced by concentration and crystallization.

The experiments of impurity removal from lead-antimony alloy by refining with sodium hydroxide such as arsenic show that better effects can be obtained by pumping air into the melt to enlarge reaction area. Thus, the NaOH+air system is selected as the alkaline refining system. The yield of refined Pb-Sb alloy is 95.84%, the removal of impurities such as Sn, As, Cu, S are 88.30%, 96.45%, 36.10%, 56.64%, respectively. The direct recoveries of lead and antimony are 97.70% and 91.98%,separately. The As content can decrease to 0.010%. The conditions of antimony trioxide blowing are as follows: The melt temperature is (660±30)℃, air blowing temperature is about 100℃, the antimony content of the alloy is in the range of 15%～40%, the air amount and pressure are controlled to ruffle the melt surface. Under the above conditions, the antimony oxidation recoveries is 73.34%,with the contents of Sb and Pb in the alloy melt 15% and 83%. And then the great granularity is produced by increasing the crystallization temperature being 360~470℃, the distance from blowing pipe to molten alloy surface is more than or equal to 50mm. As a result, the granularity of the antimony trioxide exceeds 0.6μm.

In the whole flow, the comprehensive recoveries of Pb, Sb, Ag and Zn are 92.1%, 93.5%, 97.6%, 68.3%, respectively. As enters into the iron-arsenic residue by 74%. Cu enters into the zinc slag by 72.6% and into the lead system by 27%.

Compared with the traditional sintering-blast furnace process, the process has the advantages of simple flow, high efficiency, less middle materials, high lead-antimony alloy quality, high metal recovery, better comprehensive utilization of resources, and less polution. So it is an energy-saving and environment-friendly process.

KEY WORDS jamesonite, alkaline smelting, lead-antimony alloy, antimony trioxide, sodium pyroantimonate

目 录

摘 要.....I
ABSTRACT.....III
目 录.....VI
前 言.....1
第一章 文献综述.....2
1.1 锑的性质和矿物资源.....2
1.2 锑的冶炼方法.....5
1.2.1 鼓风炉挥发焙烧(熔炼)-还原熔炼.....5
1.2.2 沉淀熔炼.....6
1.2.3 碱性熔炼.....6
1.3 铅的性质.....7
1.4 铅的主要冶炼方法.....7
1.4.1 铅的烧结焙烧-鼓风炉熔炼工艺.....7
1.4.2 水口山炼铅法（SKS 法）.....9
1.4.3 QSL 法.....10
1.4.4 Kivcet 法.....10
1.4.5 TBRC 法.....11
1.5 脆硫铅锑矿的性质.....12
1.6 脆硫铅锑矿冶炼方法.....13
1.6.1 还原造锍熔炼法.....13
1.6.2 烧结-鼓风炉熔炼-吹炼法.....14
1.6.3 旋涡炉熔炼法.....16
1.6.4 氯化-水解法.....16
1.6.5 硫化钠浸出-空气氧化法生产焦锑酸钠.....18
1.6.6 矿浆电解法.....19
1.6.7 硫化钠浸出-电积法.....21
1.7 本研究课题的提出.....22
1.8 本研究课题的主要内容.....23
1.8.1 课题的构思及概况.....23
1.8.2 研究工艺流程.....24
第二章 研究工艺主要过程的理论分析.....25
2.1 脆硫铅锑矿精矿熔炼过程的热力学分析.....25
2.2 伴生金属在熔炼过程中的分配行为.....29
2.3 铅锑合金直接吹炼制备锑白理论基础.....31
2.3.1 铅锑合金除杂原理.....31

2.3.2 铅锑合金吹炼锑白理论分析.....32
2.3.3 合金中砷的含量控制.....35
2.3.4 合金中铅含量的控制.....35
2.4 本章小结.....36
第三章 脆硫铅锑矿碱性熔炼研究.....37
3.1 脆硫铅锑矿碱性熔炼工艺研究.....37
3.1.1 原料与工艺流程.....37
3.1.2 实验设备与方法.....38
3.1.3 实验结果与讨论.....41
3.2 铅渣碱性熔炼工艺研究.....45
3.2.1 实验结果与讨论.....46
3.3 本章小结.....50
第四章 熔炼渣的综合回收及焦锑酸钠制备研究.....52
4.1 实验原料与工艺流程.....52
4.2 试验方法.....52
4.2.1 熔炼渣中硫化钠浸出研究方法.....52
4.2.2 硫化钠浸出脆硫锑铅矿和锑氧粉实验研究方法.....54
4.2.3 焦锑酸钠制备实验研究方法.....54
4.2.4 分析与检测.....54
4.2.5 实验结果计算.....56
4.3 结果与讨论.....56
4.3.1 熔炼渣中硫化钠的浸出.....56
4.3.2 硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿和鼓风炉锑氧粉.....60
4.3.3 焦锑酸钠的制备.....62
4.4 本章小结.....63
第五章 利用铅锑合金制备锑白的研究.....65
5.1 原辅材料.....65
5.2 工艺流程.....65
5.3 实验方法与设备.....66
5.4 结果与讨论.....68
5.4.1 净化除杂.....68
5.4.2 吹炼锑白过程条件控制.....70
5.4.3 底铅成分.....71
5.4.4 大粒度锑白产品的制备.....71
5.5 本章小结.....73
第六章 脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼工业试验.....74
6.1 熔炼设备选择.....74
6.2 原辅材料与工艺流程.....74
6.2.1 原辅材料.....74
6.2.2 工业试验工艺流程.....75
6.3 工业试验设备与方法.....75

6.3.1 工业试验设备.....75
6.3.2 试验研究方法.....77
6.3.3 试验结果计算.....78
6.4 结果与讨论.....78
6.4.1 技术控制条件.....80
6.4.2 主要金属入铅锑合金直收率、金属回收率、硫铜砷入渣率.....80
6.4.3 平衡率与分配率.....81
6.4.4 研究工艺熔炼段与烧结-鼓风炉工艺熔炼段基本参数比较.....82
6.5 熔炼工业试验小结.....82
第七章 利用铅锑合金制造锑白的工业试验研究.....84
7.1 原料与工艺流程.....84
7.1.1 原料.....84
7.1.2 工艺流程.....84
7.2 试验设备与方法.....85
7.3 结果与讨论.....86
7.4 本章小结.....88
第八章 熔炼渣的综合回收半工业试验研究.....89
8.1 半工业试验.....89
8.1.1 原料与工艺流程.....89
8.1.2 试验设备与方法.....89
8.1.3 结果与讨论.....91
8.2 本章小结.....96
第九章 全流程综合技术经济指标.....97
9.1 主要的技术控制条件.....97
9.1.1 火法部分主要技术控制条件.....97
9.1.2 湿法部分主要技术控制条件.....97
9.1.3 锑白部分主要技术控制条件.....97
9.2 技术经济指标.....98
9.2.1 火法部分技术经济指标.....98
9.2.2 湿法部分技术经济指标.....98
9.2.3 锑白部分技术经济指标.....98
9.2.4 全流程主要元素的走向和分配率.....98
9.3 产品及主要中间物料的成分.....99
9.3.1 产品成分.....99
9.3.2 中间物料成分.....99
9.4 数据流程.....100
第十章 结论.....101
10.1 结论.....101
10.2 建议.....103
参考文献.....104

附录 博士期间发表的文章及成果.....111
致谢.....112

前言

随着现代工业的迅速发展，“资源”和“环境”这两个主题日益受到人们的重视。有色金属是重要的基础原材料，广泛应用于国民经济的各个领域。我国十种有色金属总产量已从1980年的124.8万吨，发展到2007年的2361万吨，并从2002年起连续六年位居世界第一。铜、铝、铅、锌、镍、锡等六种主要有色金属消费量也从1980年的136万吨，增加到2008年的2142万吨，成为全球第一消费大国。然而，矿产资源的供需矛盾日益突出，原料短缺的形势越来越严峻，依赖进口的程度也越来越大。同时，我国矿产资源有大矿少、小矿多，单一矿少、复合矿多，富矿少、贫矿多的特点。由于对于多金属共生的复合矿，处理过程复杂，无法得到有效利用；对于分散的小矿、贫矿，其废弃物所占比率过大，回收率很低；对金属二次资源的回收技术重视不够，二次资源循环利用率太低，金属资源的短缺处境逐渐恶化，已成为制约我国有色金属工业发展的瓶颈。

在发展有色金属产业的过程中，环境保护已纳入重要议题。近年来全球环保呼声高涨，为防止环境污染提出了越来越苛刻的要求。一些过去行之有效的方法已被逐步淘汰，新开发的流程必须考虑更全面，投入更大的资金。为此，我国已加大力度关停环保不达标、工艺技术落后的有色金属企业，积极推广无污染的先进工艺和技术。

因此，研发切实可行的新技术、新流程，使多金属共生矿得到有效利用，使贫矿回收率大幅提高，使二次金属资源获得充分利用，并能满足对环境友好的要求，对我国的有色金属行业具有重要意义。

脆硫铅锑矿是一种以铅、锑为主的伴生有锌、银、铟、铜等多种金属的混合型硫化矿，在我国广西河池大厂矿区蕴藏最丰富。自二十世纪九十年代以来，脆硫铅锑矿资源的开发利用已具有相当规模，至1999年鼎盛时期，仅广西地区有规模的脆硫铅锑矿冶炼厂达十家以上，冶炼能力达年处理脆硫铅锑矿精矿三十万吨以上，但其冶炼工艺大多是传统的烧结-鼓风炉熔炼工艺。这种工艺存在两大缺陷，其一为低浓度SO_2烟气对大气造成严重污染；其二为对伴生金属元素的综合回收水平不高，造成资源严重浪费。

为此，本课题立项研究开发冶炼脆硫铅锑矿精矿的新工艺流程。首先，力争消除低浓度SO_2烟气的污染和最大限度地综合回收有价金属；其次，考虑经济可行性，使科研成果能真正转化为生产力；再者，新工艺最好能在其他重有色金属冶炼技术领域尤其是混合型复杂金属矿物的处理方面具有较好的借鉴作用。

第一章 文献综述

脆硫铅锑矿（Jamesonite）别名羽毛矿，是一种含有铅、锑、锌、银、铟等多种有色金属的复杂矿物。我国是脆硫铅锑矿的唯一丰产国，湖南、广西、吉林、辽宁、甘肃、江西各省中低温铅锌矿床及锡石硫化物矿床中广泛分布着这种矿物，尤以广西河池地区产量最多。

广西河池地区的大厂矿区主要位于南丹县境内，其有色金属资源丰富，已探明锡、锑、锌、铟等20多种有色金属矿产总储量超过1100万吨，是"中国有色金属之乡"。其中，锑和铟的储量居全国第一，分别达56.1万吨和300吨；另外，铅储量达61.4万吨，银2950吨。处理大厂矿区所产多金属有色金属矿时，一般先选出锡精矿，再浮选出锌、铅、锑硫化矿，然后进一步浮选分离出脆硫铅锑矿精矿和锌精矿。

脆硫铅锑矿是一种重要的锑资源，本研究以锑为主线，重点介绍锑的性质、应用、资源及冶金方法等，同时对铅及铅冶金略作介绍。

1.1 锑的性质和矿物资源

锑是一种银灰色金属，常温下是一种耐酸物质，密度6.68g/cm^3，熔点630.5℃，沸点1590℃；性脆，无延展性，导电性和导热性不佳，常温下不易氧化，抗腐蚀[1,2]。锑在合金中的主要作用是提高硬度，常被称为金属或合金的硬化剂。锑及锑化合物最先应用于耐磨合金、印刷铅字合金及军火工业，但随着科学技术的发展，现已广泛应用于生产各种阻燃剂、搪瓷、玻璃、橡胶、涂料、颜料、陶瓷、塑料、半导体元件、烟花、医药及化工等产品[3]。

锑属亲硫元素，同时有一定的亲氧性，具有两性元素的特征。锑离子形态主要为Sb^{3+}和Sb^{5+}。自然界中锑主要形成硫化物(如Sb_2S_3)，少数形成氧化物和含硫盐类（如Sb_2O_3、$[SbS_3]^{3-}$等）。锑与铋有相近的地球化学特征，Sb_2S_3与Bi_2S_3在辉锑矿中能进行广泛混合。辉锑矿与辰砂经常密切共伴生，形成锑汞矿床。锑在表生作用下易与氧结合，因辉锑矿氧化后形成溶解度极低的锑华、锑锗石和黄锑华等，故锑矿物形成后不发生显著的迁移。

自然界中约有120多种锑矿物和含锑矿物，主要的4种形式为：①自然化合物与金属互化物，如自然锑、砷锑矿；②硫化物及含硫盐类，如辉锑矿、硫铜锑矿、硫锑铁矿、辉锑铁矿、黝铜矿、车轮矿、硫锑铅矿、脆硫锑铅矿、斜硫锑铅

矿、硫锑银矿、辉锑银矿、辉锑铅银矿、硫汞锑矿、硫氧锑矿等；③卤化物或含卤化物，如氯氧锑铅矿等；④氧化物，如锑华、黄锑华、锑赭石、锑钙石、水锑钙石、方锑矿等。

锑金属矿物冶炼原料主要有辉锑矿、方锑矿、锑华等10种。我国锑矿资源丰富，储量、产量（锑精矿、锑金属）、出口量等在世界上均占有重要地位[4]；锑矿储量和基础储量均居世界首位，其次是俄罗斯、玻利维亚、南非，见表1-1[5]。

表1-1 2008年世界锑储量和基础储量分布/kt

Table 1-1 World antimony reserves and base reserves in 2008 /kt

排序	国家	储量	基础储量
1	中国	790	2400
2	俄罗斯	350	370
3	玻利维亚	310	320
4	南非	44.	200
5	泰国	420	450
6	美国	80	90
7	塔吉克斯坦	50	150
	其他国家	56	330
	世界约计	2100	4300

我国是世界上锑矿资源最丰富的国家之一，现已探明储量较大的矿区达111处，分布于18个省区；探明储量（以Sb计，下同）累计达3434kt，截至2006年底保有储量为2781.6 kt，其中工业储量为1030.9 kt，占37.1%。锑储量最多的是湖南，其次是广西、贵州、云南、甘肃、广东、陕西、河南、西藏、湖北和四川，见表1-2。

表1-2 中国锑矿主要产地一览表

Table 1-2 Main geographic region of antimony ore in China

编号	矿产地名称	储量/kt		Sb平均品位/%	利用情况
		累计探明储量	保有储量		
1	江西德安宝山	40.1	-	28.9-112.5	已用
2	河南卢氏大河沟	-	32.4	34.3	已用
3	湖北通山徐家山	24.5	13.1	43.2	已用
4	湖南锡矿山	859.2	255.4	30.0-37.6	已用
5	湖南安化渣滓溪	112.7	88.1	87.5	已用
6	湖南桃江板溪	66.3	22.8	157.3	已用
7	湖南沅陵沃溪	167.2	52.8	28.4	已用
8	湖南新邵龙山	43.3	24.8	38.6	已用
9	湖南邵阳罗城	29.3	29.3	28.6	未用
10	湖南宁远新开	10.4	10.4	51.6	已用

11	湖南东安钱江冲	11.7	10.5	40.1	已用
12	广东曲江赤老顶	11.0	9.1	48.1	已用
13	广东乐昌乐家湾	60.5	50.1	26.2	已用
14	广东梅县嵩溪	46.2	46.2	16.5	未用
15	广西隆林马雄	56.4	52.9	54.2	已用
16	广西上林马嵩	12.9	8.0	76.9	已用
17	广西河池五圩箭猪坡	151.0	146.7	13.5	已用
18	广西河池五圩三排洞	31.9	31.9	-	未用
19	广西南丹大厂茶山	105.3	56.1	37.7	已用
20	广西南丹大厂铜坑	211.0	188.4	2.9	已用
21	广西南丹大厂巴力	507.8	465.3	47.2	已用
22	贵州晴隆	199.6	76.6	25-55	已用
23	贵州榕江八蒙	62.9	42.8	42.3	已用
24	贵州独山半坡	143.1	99.1	46.0	已用
25	云南西畴小锡板	16.4	16.4	36.0	未用
26	云南广南木利	173.9	146.0	52.0	已用
27	云南巍山石岩村	20.5	20.5	32.6	未用
28	云南巍山笔架山	65.9	65.9	46.1	未用
29	西藏安多米多	47.3	45.3	-	已用
30	陕西旬阳公馆	17.1	17.1	15.1	已用
31	陕西旬阳青铜沟	25.7	25.5	9.8	已用
32	陕西商州高岭沟	11.7	00.5	115.5	已用
33	陕西丹凤蔡凹	13.3	05.3	84.4	已用
34	甘肃西和崖湾	149.4	141.9	26.8	已用
35	青海格尔木东大滩	-	15.3	123.4	已用

我国锑矿床[6,7]具有以下主要特点：(1)储量丰富，矿床多、规模大。(2)成矿环境优越，具有形成大型、超大型矿床的成矿条件。如超大型矿床有湖南锡矿山锑矿田、广西大厂锡铅锌锑矿田，大型矿床(锑储量均在10万吨以上)如湖南安化渣滓溪锑矿、沅陵湘西(沃溪)金锑钨矿，广西河池五圩箭猪坡锑矿、南丹茶山锑矿，贵州晴隆锑矿、独山半坡锑矿，云南广南木利锑矿。(3)锑矿分布高度集中。现已探明的超大型和大中型锑矿床集中分布在湘、桂、滇、黔、甘5省区，占全国探明锑矿区的67%，储量占全国锑总储量的86.1%。(4)单锑硫化物矿床为主要的工业型锑矿，占全国锑总储量的67%，其特点是规模大，以大中型为主，有的为超大型(如锡矿山锑矿田)；矿石成分简单、品位富，以辉锑矿为主，易采易选易炼，经济价值巨大。（5）锑金钨等共生矿床占全国总储量的21%，规模以中小型为主，个别的为大型(如湖南沃溪金锑钨矿床)；矿石成分较复杂，以辉锑矿、自然金、白钨矿、黑钨矿为主，颇有综合利用价值。（6）锑(复)硫盐多金属伴生矿床占全国锑总储量的12%，规模以中小型为主，个别的为大型(如广

西大厂龙头山、茶山等矿床)；矿石成分复杂，综合利用价值大，但属难选难冶矿石类型。

1.2 锑的冶炼方法

火法炼锑[8-12]主要采用挥发焙烧-还原熔炼法，即先产出三氧化二锑，再进行还原熔炼生产粗锑[13-15]。高品位的辉锑矿或精矿也可采用沉淀熔炼法直接产出金属锑。湿法炼锑主要以硫化钠浸出体系和盐酸浸出体系为主[1,2,8]，产品主要为锑白、焦锑酸钠等。

1.2.1 鼓风炉挥发焙烧(熔炼)-还原熔炼

鼓风炉挥发焙烧(熔炼)-还原熔炼的原理[16~19]是：原料中的硫化锑一部分在鼓风炉内直接氧化为易挥发的三氧化二锑，另一部分未氧化的硫化锑在高温下蒸气压也较高，在挥发上升至上风口处被氧化为三氧化二锑进入烟气相，烟气经收尘工艺得到粗锑氧粉，从而锑得以富集并与脉石分离；锑氧粉经反射炉还原熔炼为粗锑；粗锑经精炼工艺即得精锑。工艺流程如图 1-1 所示。

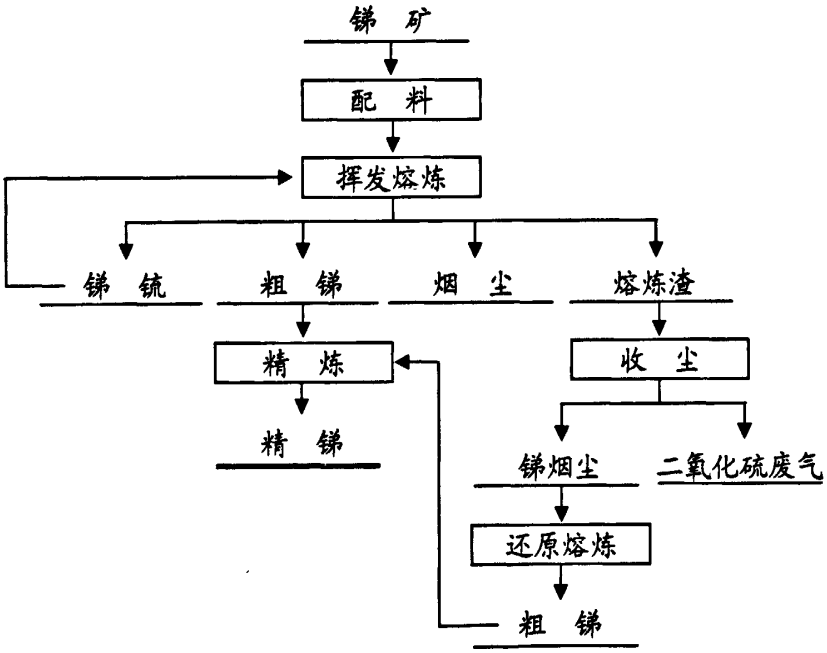


图 1-1 鼓风炉挥发焙烧 (熔炼)-还原熔炼法炼锑工艺流程

Fig 1-1 Flow sheet of blast furnace volatilization roasting-reduction smelting antinomy

鼓风炉挥发焙烧(熔炼)-还原熔炼法炼锑工艺具有对原料适应性强、处理能力大、金属回收率高等优点。但是，该工艺也存在能耗高、炉龄短及低浓度 SO_2

烟气污染环境等弊端[20-21]。

1.2.2 沉淀熔炼

沉淀熔炼是基于铁与硫的亲和势大于锑与硫的亲和势，从而铁置换锑，此工艺适用于含锑 50%以上的硫化锑精矿。该方法的主要反应如下：

$$Sb_2S_3+3Fe=2Sb+3FeS \quad (1\text{-}1)$$

$$FeS+Na_2CO_3=FeO+Na_2S+CO_2 \quad (1\text{-}2)$$

$$FeO+SiO_2=FeSiO_3 \quad (1\text{-}3)$$

$$4Fe+Na_2SO_4=4FeO+Na_2S \quad (1\text{-}4)$$

$$FeS+2NaCl=FeCl_2+Na_2S \quad (1\text{-}5)$$

用铁置换金属的反应在金属及硫化物两相接触面上进行，因而接触面愈大，反应进行愈快。但硫化铁密度较大，与金属液相相差无几，因此析出的金属微粒不易沉聚，需加入纯碱或芒硝、食盐等熔剂使之成为密度较小的硫化铁浮渣，从而有利于金属微粒的沉聚。

沉淀熔炼的工艺和设备简单，但其经济指标差，渣含锑高，且需消耗大量铁屑，只适合于小规模生产[23]。

1.2.3 碱性熔炼

碱性熔炼是基于某些重金属硫化物与 Na_2O 或 Na_2CO_3 作用时可析出金属而建立的。实验研究表明[24~28]，铅、铋、锌、镉等金属可以在没有还原剂存在时都能与 Na_2O 或 Na_2CO_3 反应，而硫化锑必须在还原剂条件下与纯碱或苛性钠一起熔炼，才能析出金属[29]。

基本反应式如下：

$$2Sb_2S_3+6Na_2O+3C=4Sb+6Na_2S+3CO_2 \quad (1\text{-}6)$$

$$2Sb_2S_3+6Na_2CO_3+3C=4Sb+6Na_2S+9CO_2 \quad (1\text{-}7)$$

$$2PbS+2Na_2CO_3+O_2=2Pb+Na_2S+Na_2SO_4+2CO_2 \quad (1\text{-}8)$$

$$2PbS+2Na_2O+O_2=2Pb+Na_2S+Na_2SO_4 \quad (1\text{-}9)$$

采用短回转窑或电炉碱性熔炼含锑原料已经在工业上采用。该工艺锑的直收率为 70%，挥发进入烟尘的锑为 15%~20%，剩余部分进入熔炼渣。熔炼渣含锑一般为 10%~20%，因此熔炼渣与锑烟尘一起配料进一步熔炼，或送往竖炉熔炼进行回收。从锑的回收率和炉子的设备生产率比较，尽管锑精矿的碱性熔炼不如沉淀熔炼，但所产粗锑质量较高。

俄罗斯学者研究了碱性炼铅法[30]，国内徐盛明、姚维义等业进行了类似研究

[31~33]。这种方法能够在较低温度下进行，金属回收率较高，且消除了 SO_2 污染，但由于熔炼过程需配入价格昂贵的氢氧化钠，且渣中 Na_2S 很难处理回收，因此目前该工艺仍处于试验研究阶段[34-36]。

1.3 铅的性质

铅金属为蓝灰色，新断口具有灿烂的金属光泽；结晶属等轴晶系（八面体及六面体）；固态时密度为 11.34g/cm^3，莫氏硬度为 1.5，熔点 327.5℃，沸点 1525℃；具有良好的延展性[37~39]。铅矿物主要有硫化铅矿，其主要组分为方铅矿（PbS）。世界上的大部分铅都是从硫化铅矿冶炼出来的。

1.4 铅的主要冶炼方法

铅的生产目前以火法冶炼为主，湿法炼铅尚处于试验研究阶段[40]。传统火法炼铅采用烧结焙烧-鼓风炉熔炼流程，硫化铅精矿经烧结机等烧结焙烧，送入鼓风炉内进行还原熔炼；其次为反应熔炼法，其设备可用膛式炉、短窑、电炉或旋涡炉；沉淀熔炼工艺目前应用很少。

针对传统的烧结焙烧-鼓风炉熔炼工艺存在二氧化硫污染严重，能耗高等问题，许多学者提出了硫化铅精矿直接氧化炼铅的新工艺[41~45]。该工艺在国外成功的进行了工业化，如在韩国温山建成的 QSL 法、前苏联的基夫塞特（Kivcet）法、瑞典波立登开发的卡尔多（TBRC）法等。我国的水口山炼铅法（SKS 法）已在安徽贵池冶炼厂和河南豫光金铅股份有限公司成功应用，效果良好，现已在国内重点推广。这些直接炼铅法的共同特点是：硫化矿的氧化和造渣等放热反应集中在一个冶炼过程中进行；采用氧气或富氧空气进行闪速熔炼或熔池熔炼来强化熔炼过程，以实现自热或基本自热熔炼；消除或减轻对环境的污染。

1.4.1 铅的烧结焙烧-鼓风炉熔炼工艺

铅烧结块或含铅氧化物块料在鼓风炉内进行还原熔炼生产粗铅的方法是传统的铅冶炼法[46~48]。由于较易建立和调整工艺流程的还原气氛，对原料成分的适应性强，炉床能力高，该法当前在炼铅方法中占主导地位。铅的烧结焙烧-鼓风炉熔炼工艺流程如图 1-2 所示。

鼓风炉中发生的主要反应有炭质燃料的燃烧、金属氧化物的选择性还原和造渣。为使造渣过程顺利进行，生产中将造渣所需熔剂配入烧结原料中，以获得符合熔炼要求的烧结块。鼓风炉熔炼产物有粗铅（含铅 96%～99%）、炉渣（含铅

2%左右)、铅锍(又称铅冰铜,主要由铜、铁、铅、锌的硫化物组成)、黄渣(主要由铁、镍、钴及铜的砷化物和锑化物组成)、烟尘(主要由含铅50%~78%的铅氧化物和其他金属氧化物组成)和炉气。

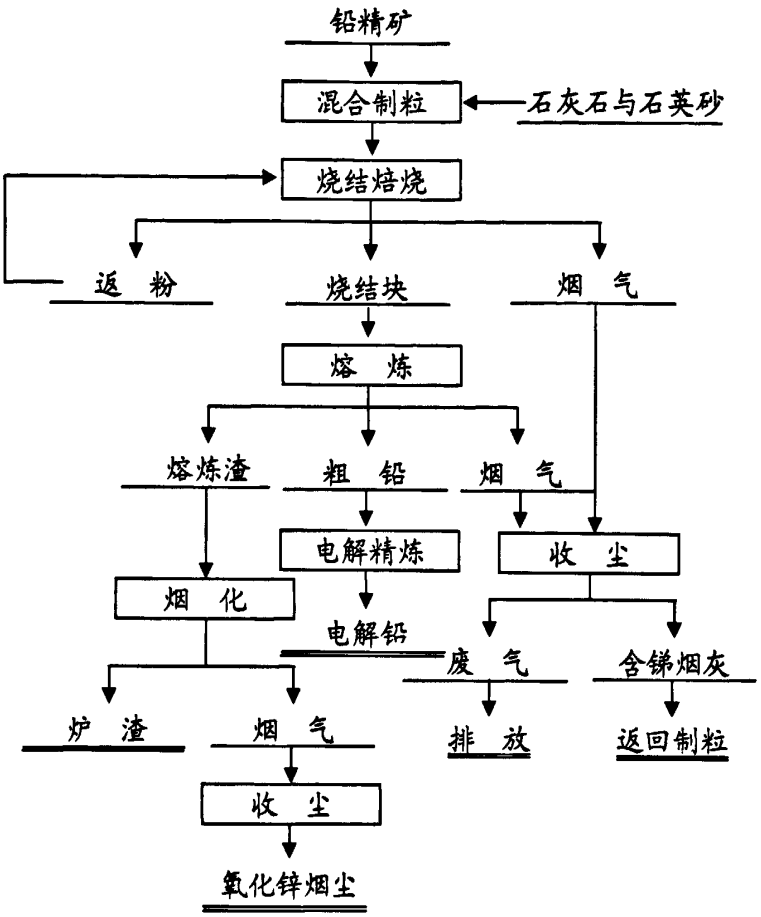


图 1-2 烧结-鼓风炉炼铅工艺流程

Fig.1-2 Flow sheet of sintering-blast furnace smelting lead process

鼓风炉还原熔炼法具有能耗高、返料量大、SO_2回收困难、铅蒸气和含铅粉尘污染严重等问题。针对这些问题,科研单位和企业进行了两个方面的深入研究,一方面对现有烧结-鼓风炉熔炼工艺进行改进,另一方面研究充分利用硫化矿氧化热实现过程基本自热的直接熔炼法。目前烧结-鼓风炉熔炼工艺取得的成果主要有:(1)设备大型化及采用双排风口结构炉,以强化熔炼,提高生产能力;(2)采用富氧鼓风或热风,以降低焦耗和成本;(3)低浓度SO_2的回收。低浓度二氧化硫的回收,较为成功的有硫磺配气法、非稳态制酸法[49,50]及丹麦的托普索WSA法(湿烟气制酸技术)三种方法。托普索WSA法[51~53]现已推广到法国、瑞典、智利等国,我国株州冶炼厂也已用此法改造其铅系统。非稳态制酸法技术越来越成熟,且其投资较低,目前国内已有数家工厂采用;而硫磺配气法由于运营成本较高,没有得到实际应用[54,55]。炼铅鼓风炉的主要技术参数及指标如表1-3。

表 1-3 炼铅鼓风炉的主要技术参数和指标

Table 1-3 Major technique parameters and indexes of smelting lead in blast furnace

国家	中国	中国	加拿大	意大利	日本
厂家	一厂	二厂	特雷尔冶炼厂	皮利港冶炼厂	契岛铅厂
炉型	矩型	矩型	矩型	矩型	矩型
风口	单	单	单	单	单
风口区面积/m^2	8.65	8.7	12.9	16.22	14.4
料柱高/m	3.1～4.1	3.4～4.4	5.28	4.55	2.75
鼓风特征	常温风	常温风	24%～26.5%O_2	24%～25%O_2	57%热风
焦率/%	11.35	11.5～12.5	10～11	8	15
熔炼能力/(t/m^2.d)	53.09	55	48.7～68.3	78～90	42.6
产铅量/(t/m^2.d)	21.83	22.64	19.5～21	30.8～46.2	
渣含铅/%	1.8	<2	1.5～2.5	1.7～3	3.5

1.4.2 水口山炼铅法（SKS 法）

水口山炼铅法 1983 年被列为国家六五攻关项目，由水口山矿务局和北京有色冶金设计研究总院研究成功。该法将氧化和还原在两个设备中进行，底吹炉体积 10m^3，鼓风炉 0.8m^2；底吹氧化炉为圆筒式转炉，可转动 90°，采用氧气底吹熔池熔炼，充分利用硫化物的氧化热实现基本自热，配煤率仅为 2.6%；产出部分粗铅和富铅渣，富铅渣采用鼓风炉还原熔炼；高浓度 SO_2 烟气则直接制酸。

氧化熔炼时，铅精矿、铅烟尘、熔剂及少量粉煤经计量、配料、圆盘制粒后，由炉子上方的气封加料口加入炉内，工业纯氧从炉底的氧枪喷入熔池。氧气进入熔池后，首先和铅液接触反应生成 PbO，部分 PbO 在激烈的搅动状态下与位于熔池上部的 PbS 进行交互反应，产出一次粗铅并放出 SO_2。一次粗铅与铅氧化渣沉淀分离后由虹吸口放出；铅氧化渣则由铸渣机铸块后，送往鼓风炉工段还原熔炼产出二次粗铅。SO_2 出炉烟气采用余热锅炉或汽化冷却器回收余热，再经电收尘器收尘后送硫酸车间处理[56~60]。

水口山炼铅法的主要优点是冶炼流程短，采用富氧底吹技术，强化了冶炼过程；烟气 SO_2 浓度达 10%，便于制酸，解决了低浓度 SO_2 废气污染环境的问题；冶炼设备密闭，避免了作业人员铅中毒。与 QSL 法相比，SKS 法将氧化段和还原段分开，工艺较易掌握；与传统的烧结鼓风炉熔炼法经营费用相当，粗铅能耗可降至 400kg 标准煤/t 铅以下；原料适应性较强，可处理高铜低品位铅精矿。

河南豫光金铅股份有限公司率先应用了氧气底吹熔炼-鼓风炉还原炼铅工艺，已取得良好的效果。其主要技术经济指标为：原料含铅 56%～60%；氧气底吹炉粗铅产率 40%～60%；氧料比 110m^3/t；烟尘率≤15%；烟气 SO_2 浓度 8%～12%；

硫酸转化率≥99%；鼓风炉床能力 45～50t/(m^2·d)；焦率 18%；鼓风炉弃渣为 Pb≤4%；铅回收率>95%。

水口山炼铅法，由于其投资低、环境友好、能耗低、原料适应广等优点，其在国内炼铅企业得以迅速推广，实现了我国炼铅技术的大幅提升。

1.4.3 QSL 法

QSL 法炼铅是一种将氧气和粉煤喷入熔池使铅精矿进行氧化还原的直接炼铅法，是德国鲁奇公司于 20 世纪 70 年代研究开发的直接炼铅工艺。德国施托尔贝格炼铅厂和韩国温山 QSL 厂，先后于 1990 年和 1992 年建成投产。我国白银公司西北铅锌冶炼厂于 20 世纪 80 年代引进 QSL 技术，但投产不久就因故停产[61~68]。

QSL 法能从铅精矿和其他铅锌原料中回收铅，并产出含锌低铅炉渣和富锌烟气。其炼铅过程由氧化和还原两个阶段组成，并在一隔开的圆筒型反应器(QSL 反应器)内分别进行两个阶段的反应。炉料先在氧化区被以浸没方式喷入的氧气氧化，产生含尘和 SO_2 的烟气、低硫粗铅和高氧化铅(PbO 40%)初渣。粗铅和炉渣是逆向流动的，初渣通过隔墙上的孔进入到还原区。氧化过程反应为：

$$PbS+1.5O_2=PbO+SO_2 \quad (1\text{-}10)$$

$$PbS+O_2=Pb+SO_2 \quad (1\text{-}11)$$

$$PbS+2PbO=3Pb+SO_2 \quad (1\text{-}12)$$

$$2Pb+O_2=2PbO \quad (1\text{-}13)$$

还原区需喷入氧气、粉煤进行浸没式燃烧，使熔体得到充分搅拌，与还原剂良好接触。炉渣中的氧化铅被还原，产出了还原铅（二次铅）、含铅低的终渣及含铅锌氧化物的炉气。二次粗铅将与一次粗铅汇流放出，送往精炼。反应式如下：

$$2C+O_2=2CO \quad (1\text{-}14)$$

$$PbO+CO=Pb+CO_2 \quad (1\text{-}15)$$

$$2CO+O_2=2CO_2 \quad (1\text{-}16)$$

QSL 法的主要优点是流程短，氧化和还原反应在一个反应器内进行，原料适应性强，可处理二次铅物料、锌厂铅银渣、精炼车间浮渣等，综合回收效益好；原料不需干燥即可直接入炉，省去了复杂的备料系统。

1.4.4 Kivcet 法

Kivcet 法由前苏联开发，该工艺利用 PbS 原料自热进行闪速熔炼和氧化物炭热还原的原理实现直接炼铅[69~76]。该法设备由熔炼炉、PbO 还原反应器、电热

沉淀池、余热锅炉和电收尘器组成。

铅精矿、熔剂和锌浸出渣等混合物料经干燥后用工业氧气喷入熔炼炉内，控制一定的氧气/炉料比，使炉料在高度分散状态下充分氧化脱硫，放出的热量使反应温度达1300~1400℃。含有PbO的熔体漂浮在熔池的赤热焦炭层而被还原。还原得到的低硫粗铅沉淀到炉底，与炉渣一道通过隔墙下部的通道流到电热区。电热区采用焦炭作还原剂，使PbO充分还原而ZnO还原挥发。

Kivcet法的特点是工艺过程连续稳定，设备使用寿命长，每个炉期可长达3年；制酸后尾气符合环保要求，烟尘率低（仅5%）；铅直收率高，可达97%~98%；不需要增添设备即可回收原料中锌，对原料的适应性大，能处理低品位铅精矿、湿法炼锌浸出渣及其他含铅锌物料。其缺点是入炉物料含水要求小于1%，备料系统复杂，电热沉淀池耗电高（150~170kW·h/t 料），一次性投资较大。该法自1986年投产以来，经不断改进，工艺已较为成熟，现为德国、意大利、玻利维亚和加拿大的七家工厂采用。

1.4.5 TBRC法

卡尔多熔炼法（TBRC法）也称氧气顶吹转炉法，是一种以闪速熔炼为主的直接炼铅技术，由瑞典波立登(Boliden)公司开发，第一台卡尔多炉于1976年投入使用，至今已有30多年历史[77~80]。卡尔多炉除可用于处理铅精矿外，还可处理铜精矿、废杂铜及阳极泥和铅尘等。卡尔多炉是由钢铁工业中的转炉演变而来的，先用于处理各种杂料，后由于瑞典政府对铅烟尘排放标准的要求日趋严格，波立登公司经过多次试验，建了一个11m^{3}的卡尔多炉代替电炉来处理铅精矿。从1989年起,卡尔多炉即投入铅冶炼生产。

卡尔多炉是在一个炉内分步进行进行氧化和还原，因此烟气中SO_2的浓度很不稳定，需要额外SO_2配气设备进行制酸。但是，卡尔多熔炼法操作简单，加料、氧化、还原和排渣四步均在相对较小的空间中完成，并且由于波利登公司采用了先进的控制设备，整个过程十分流畅。

此外，卡尔多炉具有广泛的原料适应性，对处理含硫低的物料尤其适用。过程通过用液态SO_2配气的方式消除烟气SO_2浓度的大幅度波动对制酸的不利影响。与其他直接炼铅法不同的是，卡尔多炉法的熔炼(氧化)与还原在同一个炉中进行；与QSL法、基夫赛特法等相比，卡尔多炉法没有液态物料任何形式的转运过程。干精矿通过喷枪喷至喷嘴时与氧气或空气混合，熔炼反应即刻发生，熔炼过程中一部分铅氧化成渣，为此熔炼之后对氧化渣进行还原熔炼。因此，整个过程是先备料，加入焦炭、熔剂、浮渣等底料预热，再进行氧化熔炼，待炉内物料全部熔融即氧化过程结束后，再喷油和氧进行还原。随着还原反应和造渣过程

的进行，炉内熔体粘度降低，即可放渣。

我国西部矿业股份有限公司根据企业实际情况，于2004年引进瑞典波立登公司的卡尔多直接炼铅工艺，2005年底建成投入试生产，2006年9月通过中外专家的性能指标测试，正常生产[81]。

1.5 脆硫铅锑矿的性质

单纯的铅锑硫化矿，目前已知的有14种，另外还有16种含锌、铁、锡等元素的复杂铅锑矿物，而具有工业价值的只有硫铅锑矿和脆硫铅锑矿[82]。脆硫铅锑矿除含铅和锑主金属外，还含有铁、银、锌、铜、铟等多种金属元素，属富含有色金属的复杂矿物，但仍是锑的主要冶金原料。

脆硫铅锑矿的分子式常被认为是$2PbS\cdot Sb_2S_3$，实际上应该是$Pb_4FeSb_6S_{14}$，其中的铁硫比波动于1：5～15。该矿物为硫化锑与硫化铅的固熔体，使用物理选矿方法难以分离铅锑，必须通过冶金过程才能综合利用[83]。

脆硫铅锑矿精矿的粒度大多小于200目，视密度约1.6～1.7g/cm^3，真密度为4.0g/cm^3。其大致成分（%）为：Pb 28～30，Sb 20～25，Zn 5～9，S 21～26，还含有铟、银等有价元素，是一种单元素品位低而综合价值高的冶金原料。比较有代表性的脆硫铅锑矿精矿的成分见表1-4。

表1-4 脆硫铅锑矿精矿的化学成分/%

Table 1-4 Chemical composition of jamestonite concentrate /%

编号	Pb	Sb	Zn	Sn	In*	Ag*	Fe	SiO_2	CaO
1	27.48	24.76	6.37	0.48	180	860	7.50	2.12	2.43
2	29.30	22.45	5.34	0.89	220	906	10.83	1.48	4.65
3	28.85	23.68	5.80	1.02	210	785	9.25	1.85	3.21

注：*表示单位为g/t

脆硫铅锑矿精矿主要由脆硫铅锑矿、黄铁矿、磁黄铁矿及少量闪锌矿、方铅矿、石英组成。由显微镜观察发现，精矿中还含有一定量的游离炭、褐铁矿、黄铜矿、黄锡矿、硫锑铁矿、砷黄铁矿(毒砂)及很少量的锡石、银黝铜矿、锑银矿等。

利用电子探针波谱分析对脆硫铅锑矿精矿进行的定点微区分析表明，脆硫铅锑精矿结构基本上接近$Pb_4FeSb_6S_{14}$，但固溶有少量的钴、镍、铜、锌、锡等金属元素及银、碲等稀贵金属。脆硫铅锑精矿属于单斜晶系，斜方柱晶类，晶体多呈长柱状，亦有短柱状及针状和毛发状，柱面上有时发育平行条纹。集合体常呈放射状、羽毛状、纤维状、梳状、柱状和粒状等。

矿物学研究表明，精矿中的主要含锑矿物是脆硫铅锑矿、硫锑铁矿、银黝铜

矿，其中硫锑铁矿含锑最高。三种富锑矿物相比，由于硫锑铁矿和银黝铜矿的数量要远低于脆硫铅锑矿，因而无法构成精矿中锑的主要载体；精矿中的锑主要赋存在脆硫铅锑矿精矿中。脆硫铅锑精矿的含锑量占精矿总锑量的72.72%，硫锑铁矿占18.15%，此外还有部分锑氧化物。

1.6 脆硫铅锑矿冶炼方法

目前，脆硫铅锑矿的冶炼方法分为火法和湿法两大类。其中湿法冶金分离工艺有氯化-水解法、矿浆电解法、硫化钠浸出-空气氧化法生产焦锑酸钠、硫化钠浸出-电积法等。火法冶炼工艺有还原造锍熔炼法、旋涡炉熔炼法和烧结-鼓风炉熔炼-吹炼法等。

1.6.1 还原造锍熔炼法

中南大学唐谟堂等对脆硫铅锑矿精矿的还原造锍熔炼工艺进行了研究[84,85]。该工艺采用富含氧化铁的黄铁矿烧渣作为固硫剂，工艺条件为：先在900℃下反应，再升温到1200℃过热放渣；烧渣加入量为理论量的100%～105%；添加剂与苏打质量比为10%，无水硫酸钠为13%(质量分数)。最佳条件下锑直收率为83.26%，铅直收率为68.50%，固硫率为98.97%，但约有15%的铅和30%的银分散在铁锍中。对铁锍渣的处理还有待于进一步研究。

还原造锍熔炼工艺流程如图1-3所示。

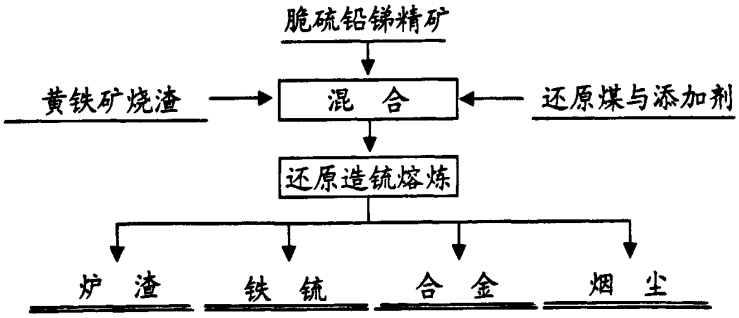


图 1-3 脆硫铅锑矿精矿还原造锍熔炼工艺流程

Fig. 1-3 Flow sheet of reducing-matting smelting process for jamesonite concentrate

主要反应如下：

$$Fe_2O_3+\frac{1}{2}CO\rightarrow 2FeO+\frac{3}{2}CO_2 \quad (1\text{-}37)$$

$$Pb_4FeSb_6S_{14}+13FeO+13CO\rightarrow 4Pb+6Sb+14FeS+13CO_2 \quad (1\text{-}38)$$

$$13Na_2CO_3+Pb_4FeSb_6S_{14}+13CO\rightarrow 4Pb+6Sb+FeS+13Na_2S+26CO_2 \quad (1\text{-}39)$$

$$26NaSb(OH)_2 + Pb_4FeSb_6S_{14} + 13CO \rightarrow 4Pb + 32Sb + FeS + 13Na_2S + 26CO_2 + 13H_2O \quad (1\text{-}40)$$

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO \quad (1\text{-}41)$$

1.6.2 烧结-鼓风炉熔炼-吹炼法

烧结-鼓风炉熔炼-吹炼法是目前国内普遍采用的处理脆硫铅锑矿精矿的方法[86~88]。精矿经过配料烧结得烧结块；烧结块入鼓风炉熔炼得铅锑合金；铅锑合金经鼓风吹炼得粗铅和粗锑氧粉；粗铅电积生产电铅，电铅阳极泥用来回收金银；锑氧粉经还原除杂得精锑。主要金属收率为：Pb 80%～86%，Sb 75%～84%，Ag 76%～84%。

烧结过程实质包括两个部分，即脱硫反应（见反应(1-42)～(1-47)）和烧结反应见反应（(1-48)～(1-52)）。

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 2Sb_2O_3 + 6SO_2 \quad (1\text{-}42)$$

$$4PbS + 7O_2 \rightarrow 2PbO + 2PbSO_4 + 2SO_2 \quad (1\text{-}43)$$

$$3PbSO_4 + PbS \rightarrow 4PbO + 4SO_2 \quad (1\text{-}44)$$

$$PbO + SiO_2 \rightarrow PbSiO_3 \quad (1\text{-}45)$$

$$2PbSO_4 + 2SiO_2 \rightarrow 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2 \quad (1\text{-}46)$$

$$PbSO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow PbFe_2O_4 + SO_2 + 0.5O_2 \quad (1\text{-}47)$$

$$PbSO_4 + CaO \rightarrow PbO + CaSO_4 \quad (1\text{-}48)$$

$$Sb_2O_3 + 2Fe_2O_3 \rightarrow Sb_2O_5 + 4FeO \quad (1\text{-}49)$$

$$Sb_2O_5 + 3FeO \rightarrow Fe_3(SbO_4)_2 \quad (1\text{-}50)$$

$$Sb_2O_5 + 3PbO \rightarrow Pb_3(SbO_4)_2 \quad (1\text{-}51)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1\text{-}52)$$

烧结-鼓风炉熔炼-吹炼法工艺流程如图1-4所示。

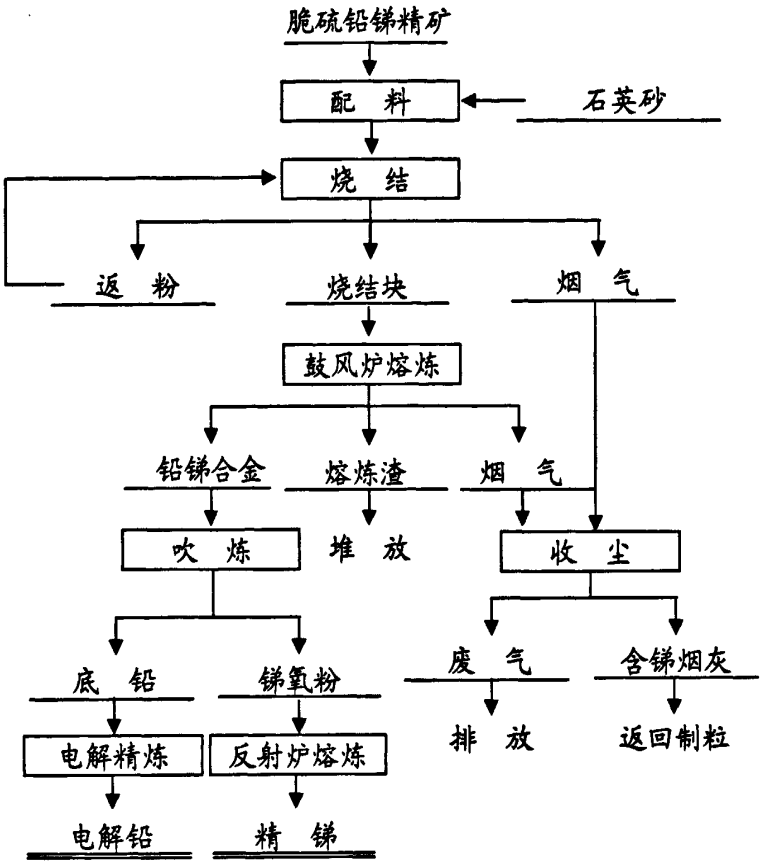


图 1-4 烧结-鼓风炉炼-吹炼工艺流程图

Fig. 1-4 Flow sheet of sitering-blast furnace smelting-blowing smelting process

鼓风炉熔炼实质为金属氧化物被还原剂（C）还原的过程，见反应(1-53)。

$$MeO_n + mX \rightarrow Me + X_mO_n \tag{1-53}$$

其中：Me表示金属，X表示还原剂。

吹炼实质为金属锑氧化以Sb_2O_3的形式挥发进入锑氧粉而与铅分离的过程，见反应(1-54)~(1-56)。

$$4Sb + 3O_2 \rightarrow 2Sb_2O_3\uparrow \tag{1-54}$$

$$Pb + O_2 \rightarrow 2PbO \tag{1-55}$$

$$3PbO + 2Sb \rightarrow Sb_2O_3\uparrow + 3Pb \tag{1-56}$$

锑氧粉还原实质为Sb_2O_3被炭还原为金属Sb的过程，见反应(1-57)。

$$Sb_2O_{3(液)} + 3C \rightarrow 2Sb_{(液)} + 3CO \tag{1-57}$$

该工艺操作简单，与传统的烧结-鼓风炉炼铅工艺类似，故被多数厂家采用。不足之处在于流程长、中间物料多、生产成本高、综合回收能力差、其他有价元素如Zn、In等不能得到回收以及低浓度SO_2废气污染环境。

烧结-鼓风炉熔炼-吹炼工艺流程在烧结工序和鼓风炉熔炼工序均产生SO_2浓度介于0.15～2.5%的废气，大多数生产企业将这种低浓度SO_2废气直接排空，严

重污染环境。由于对环保的要求越来越高，一部分冶炼企业对其进行了处理，采用比较典型的方法有石灰吸收法和碳酸氢铵吸收法。

石灰吸收法是利用石灰浆吸收废气中的SO_2，先生成亚硫酸钙，然后使亚硫酸钙氧化为硫酸钙。主要化学反应如下：

$$2Ca(OH)_2+2SO_2 \rightarrow CaSO_3\cdot H_2O+H_2O \quad (1\text{-}58)$$

$$2CaSO_3\cdot H_2O+H_2O+2SO_2 \rightarrow 2Ca(HSO_3)_2 \quad (1\text{-}59)$$

$$2CaSO_3\cdot H_2O+3H_2O+O_2 \rightarrow 2CaSO_4\cdot 2H_2O \quad (1\text{-}60)$$

该法尽管对SO_2具有一定的吸收效果，且可产出石膏成品，但对SO_2的吸收率并不高，而且石膏质量不稳定，系统设备庞大。

碳酸氢铵吸收法是利用碳酸氢铵溶液吸收废气中的SO_2，副产亚硫酸铵产品[89]。主要化学反应如下：

$$NH_4HCO_3+SO_2 \rightarrow NH_4HSO_3+CO_2 \quad (1\text{-}61)$$

$$NH_4HCO_3+NH_4HSO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_3+CO_2+H_2O \quad (1\text{-}62)$$

该法对SO_2的吸收率可大于95%，且生产的副产品亚硫酸铵具有一定的市场价值。目前，我国广西南丹的庆年冶炼厂采用了该工艺进行生产。

1.6.3 旋涡炉熔炼法

旋涡炉熔炼法的主要原理是精矿进入旋涡炉直接氧化，在强化熔炼条件下产生的熔体进入沉淀池，从熔池顶部吹入还原剂还原熔体获得铅锑合金，熔炼渣含Pb和Sb金属约5%，铅锑合金再经吹炼使锑与铅分离。广西南丹有两家工厂用该法生产[90-91]。

1.6.4 氯化-水解法

氯化-水解法的实质是控制电位用氯气浸出锑，从而使锑与铅分离；浸出液经水解得氯氧锑沉淀，沉淀用氨水转型得锑白产品。

中南大学唐谟堂等、广东工学院邓志城等均对该方法进行了很系统的研究，并将其应用于工业化生产[92-94]。利用脆硫铅锑矿制备焦锑酸钠和红丹的工艺路线比较典型，该工艺流程可描述为：脆硫铅锑矿→浸出→还原→一次水解→制浆氯化→二次水解→中和结晶→焦锑酸钠；浸出渣→溶浸→转化→煅烧→红丹。

（1）氯化浸出

脆硫铅锑矿的氯化浸出是该工艺的核心，其主要目标是主金属锑与铅高效浸出；银富集于浸出渣中，利于回收。浸出条件为[H^+] 3mol/L、固液比1∶6、浸出温度100～105℃、时间2h，供氯量为理论量的105%；同时采取降低浸出液中银

的措施，使锑和铅浸出率高达95%以上，而银90%富集在渣中。

（2）海绵锑还原一次水解

用海绵锑将浸出液中Sb^{5+}、Fe^{3+}等高价离子还原为低价离子，然后进行一次水解。利用Sb^{3+}的强水解性，在还原液中加入定量水使Sb^{3+}生成氯氧锑沉淀，从而与留在水解母液中的杂质离子分离。

（3）制浆氯化

一次水解产物主要成分为$Sb_4O_5Cl_2$，为使其转化为$SbCl_5$溶液，必须加适量盐酸制浆，并吸收氯气。盐酸一般按理论量加入。通氯反应温度控制在75℃左右，当氯化液中无Sb^{3+}时停止通氯。

（4）二次水解

利用$SbCl_5$能在较高酸度下水解的特性，进行五价氯氧锑沉淀，从而与水解母液分离，得到纯度更高的锑并除去大量酸。其操作条件为常温水解30～60min，控制母液中$[H^+]$为1.5～2.0mol/L。

（5）中和结晶

二次水解产物五价氯氧锑按液固比2：1加入清水制浆，按理论量加入氢氧化钠，加热到沸点即产生焦锑酸钠晶体，继续保温搅拌约半小时待结晶完全。

（6）制造红丹

脆硫铅锑矿精矿在盐酸介质中通氯气浸出，锑以氯化物形式进入溶液，铅则以氯化铅形式和银、硫一起富集于浸出渣中。利用$PbCl_2$在NaCl溶液中溶解度较高且对温度敏感性强的特点，用一定浓度NaCl溶液浸出渣，得到的粗$PbCl_2$经净化、重溶，再用Na_2CO_3转化为$PbCO_3$，然后煅烧分解得产品红丹。

基本反应如下：

$$Pb_4FeSb_6S_{14}+14Cl_2 \rightarrow 4PbCl_2\downarrow+6SbCl_3+FeCl_2+14S\downarrow \quad (1\text{-}63)$$

$$SbCl_3+Cl_2 \rightarrow SbCl_5 \quad (1\text{-}64)$$

$$2FeCl_2+Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 \quad (1\text{-}65)$$

$$2Sb+3Sb^{5+} \rightarrow 5Sb^{3+} \quad (1\text{-}66)$$

$$Sb+3Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}+Sb^{3+} \quad (1\text{-}67)$$

$$4SbCl_3+5H_2O \rightarrow Sb_4O_5Cl_2+10HCl \quad (1\text{-}68)$$

$$SbCl_3+Cl_2+2H_2O \rightarrow Sb\,O_2Cl\ +4HCl \quad (1\text{-}69)$$

$$SbO_2Cl+NaOH+2H_2O \rightarrow NaSbO_3\bullet 3H_2O+NaCl \quad (1\text{-}70)$$

$$PbCl_2+Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3+2NaCl \quad (1\text{-}71)$$

$$PbCO_3 \rightarrow PbO+CO_2 \quad (1\text{-}72)$$

$$6PbO+O_2 \rightarrow 2Pb_3O_4 \quad (1\text{-}73)$$

氯化-水解法工艺流程见图1-5。

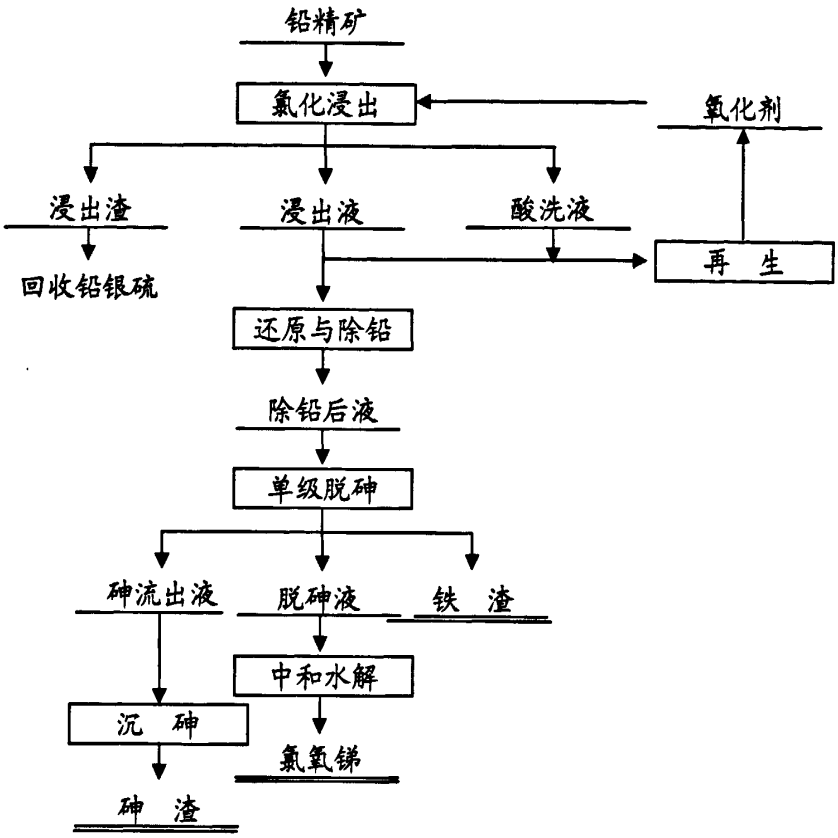


图 1-5 氯化-水解法处理脆硫铅锑矿工艺流程

Fig .1-5 Flow sheet of smelting jamesonite by chlorination-hydrolysis process

该工艺的优点：①可综合回收脆硫铅锑矿精矿中各种有价元素，锑、银、铅三种主金属的回收率较高，分别达到94%、97%和99%左右；②流程闭路循环，“三废”排放少，有利于环境保护；③可直接制取焦锑酸钠等化工产品。

缺点：①产品质量较低，生产成本高，废水量大；②对设备材质要求高。

1.6.5 硫化钠浸出-空气氧化法生产焦锑酸钠

该法利用硫化锑溶于硫化钠水溶液而硫化铅不溶于硫化钠水溶液的原理实现铅锑分离，制出硫代亚锑酸钠水溶液，铅及其他金属留在渣中作下一步处理；硫化钠浸出液采用空气氧化法直接制备焦锑酸钠产品[95~100]。

精矿中的硫化锑在 Na_2S 作用下，将会发生溶解反应：

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3 \qquad (1\text{-}74)$$

精矿中以硫化砷存在的砷也会发生溶解反应(1-75)，而以毒砂（FeAsS）存在的砷，则不被浸出，仍然留在浸出渣中。

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3 \quad (1\text{-}75)$$

从反应（1-74）及反应（1-75）可见，NaOH 并不与精矿中的锑砷反应。但浸出剂 Na_2S 在水中会发生强烈水解：

$$Na_2S + H_2O = NaOH + NaHS \quad (1\text{-}76)$$

因此为抑制 Na_2S 的水解，体系中需加入一定浓度的 NaOH。

浸出的硫代亚锑酸钠溶液在空气中氧气作用下，能直接氧化成焦锑酸钠 $NaSb(OH)_6$ 并从溶液中沉淀出来：

$$2Na_3SbS_3 + 7O_2 + 2NaOH + 5H_2O = 2\,NaSb(OH)_6 + 3Na_2S_2O_3 \quad (1\text{-}77)$$

溶液中的砷也能被空气氧化成砷酸钠，但仍溶于溶液，从而实现锑砷分离：

$$2Na_3AsS_3 + 7O_2 + 6NaOH = 2\,Na_3AsO_4 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O \quad (1\text{-}78)$$

氧化过程中，游离的 Na_2S 也被空气氧化：

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH \quad (1\text{-}79)$$

锑酸钠与氧化后液分离后，经除砷处理氧化后液可用作生产硫代硫酸钠的原料。工艺流程如图 1-6 所示。

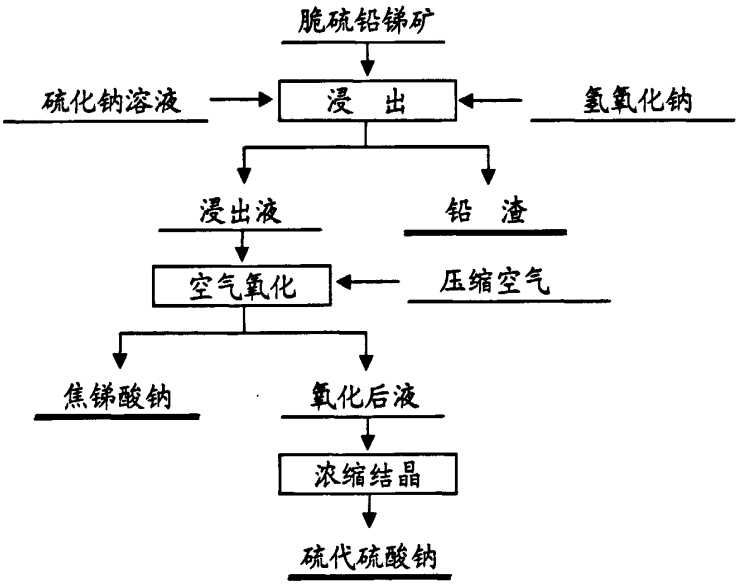


图 1-6 空气氧化法制备焦锑酸钠工艺流程

Fig. 1-6 Flow sheet of sodium pyroantimonate production by air oxidation

该方法具有可一步有效地使锑与铅等有价金属分离，直接生产出合格的焦锑酸钠产品以及无废水、废气排放等优点，但产生的铅渣需另行处理。

1.6.6 矿浆电解法

矿浆电解是将矿石浸出、部分浸出液净化和电解沉积等过程结合在一个装置中进行，充分利用了电解沉积过程中阳极氧化反应来浸出矿石中的有用元素，向

这个装置中加入矿石，主金属在阳极溶解进入溶液，通过阴极沉积直接从这个装置产出金属[101,102]。它具有流程短、能耗低、金属分离好和环境污染少等优点。

矿浆电解新技术首先应用于湖南柿竹园铋精矿的处理[103,104]，该项目针对传统铋反射炉熔炼工艺所存在的环境污染严重、金属回收率低、处理成本高的缺点，而开发出的铋湿法冶炼新工艺。该工艺铋回收率达95%，比传统反射炉熔炼工艺提高10%，电耗仅2500kW·h/t-Bi。

元阳金矿浮选产出的金精矿，属于难处理多金属复杂矿，无法单独处理，常作为铅冶炼厂配矿所用，但由于该金精矿中铜含量波动较大，也很难作为铅冶炼厂稳定的辅助原料。江海等将矿浆电解新技术用于处理云南元阳复杂金矿[105]，回收率为Au>99%、Ag>99%、Pb 96%、Cu 90%，电耗428kW·h/t矿。

上述两家典型矿浆电解工厂的工业试验和生产实践表明，矿浆电解工艺在经济、社会和环境等方面具有独特优势，其在保留传统湿法冶金优点的同时，还具有以下几个特点：

(1)直接产出金属和元素硫，硫及有毒杂质砷等随铁及脉石矿物进入浸出渣中。得到的溶液离子浓度低，浸出渣易于过滤和洗涤。所产元素硫便于贮存和运输，可解决硫酸产量过剩、运输销售难的问题；

(2)工艺要求温度较低，设备可采用廉价的玻璃钢、聚丙烯等耐氯化物腐蚀材料；

(3)电解的槽电压较低，整个过程电能消耗少；

(4)试剂消耗量少，金属回收率高。

邱定蕃结合广西难处理复杂锑铅矿（也为脆硫锑铅矿）的铅锑分离难题，对复杂锑铅矿的处理进行了研究[106~108]。结果表明，采用矿浆电解法处理复杂锑铅矿，可实现锑、铅的一步分离和锑的一步提取，且在阴极可直接得到金属锑板，锑浸出率大于98%；铅以$PbCl_2$的形态沉淀入渣，经碳酸氢铵转化-脱硫，可得到含铅大于45% 、含硫小于15%的铅精矿和单质硫产品，铅总回收率大于95%，银总回收率大于80%。

采用矿浆电解法处理复杂锑铅矿，不仅具有浸出反应速度快、温度低、酸度低、能耗小、锑及铅的浸出(转化)率高的优点，而且在阴极可直接得到品质符合2#锑要求的金属锑板，实现了金属锑的一步提取。

采用矿浆电解法及HCl-NH_4Cl体系处理复杂锑铅矿的最优条件为：NH_4Cl 200g/L、HCl 0.5～1mol/L、Sb浓度30～50g/L、温度60℃、Fe浓度3～8g/L、液固比5～10：1;阳极电流密度150～200A/m^2。

矿浆电解渣采用碳酸氢铵转化及煤油提取硫，提硫后的滤渣可作为铅精矿再进行火法熔炼回收铅、银。

该流程不仅工业化简单，而且铅、银不损失，还可得到副产品硫磺。得到的铅精矿品质较高，含硫较低，大大降低了火法熔炼SO_2对环境的污染。

用矿浆电解法处理复杂锑铅矿的工艺流程如图1-7所示。

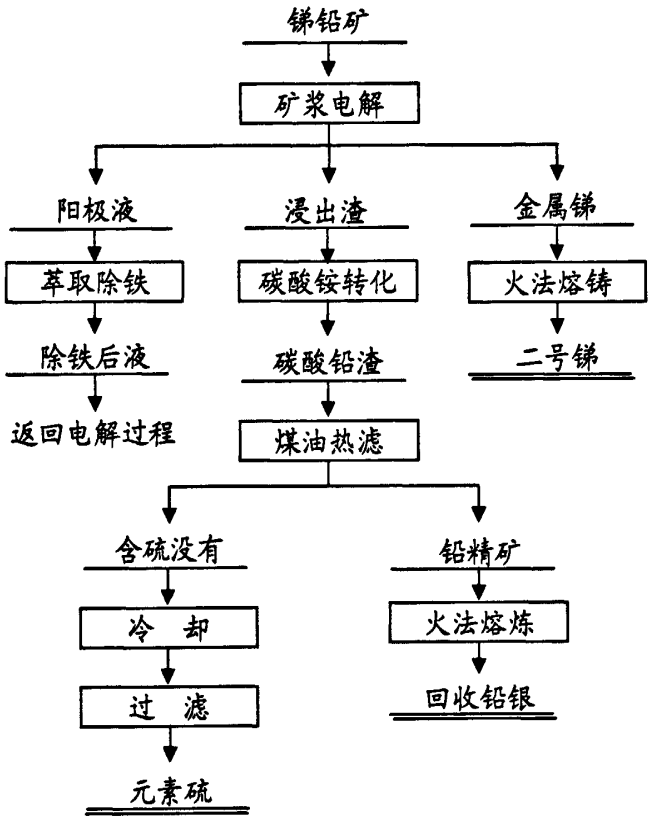


图 1-7 复杂脆硫铅锑矿矿浆电解工艺流程

Fig. 1-7 Flow sheet of electrolysis process for jamesonite slurry

1.6.7 硫化钠浸出-电积法

硫化钠浸出-电积法是用硫化钠溶液作浸出剂，使锑以硫代亚锑酸钠的形式入浸出液，铅和银等留在浸出渣中；浸出液经电积得阴极锑[1,82]。主要反应如下：

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3SbS_3 \quad (1\text{-}80)$$

$$Sb_2S_3 + 4NaOH \rightarrow NaSbO_2 + Na_3SbS_3 + 2H_2O \quad (1\text{-}81)$$

$$2Na_3SbS_3 + 6NaOH \rightarrow 2Sb + 6Na_2S + 3H_2O + 1.5O_2 \quad (1\text{-}82)$$

硫化钠浸出-电积法工艺流程如图1-8所示。

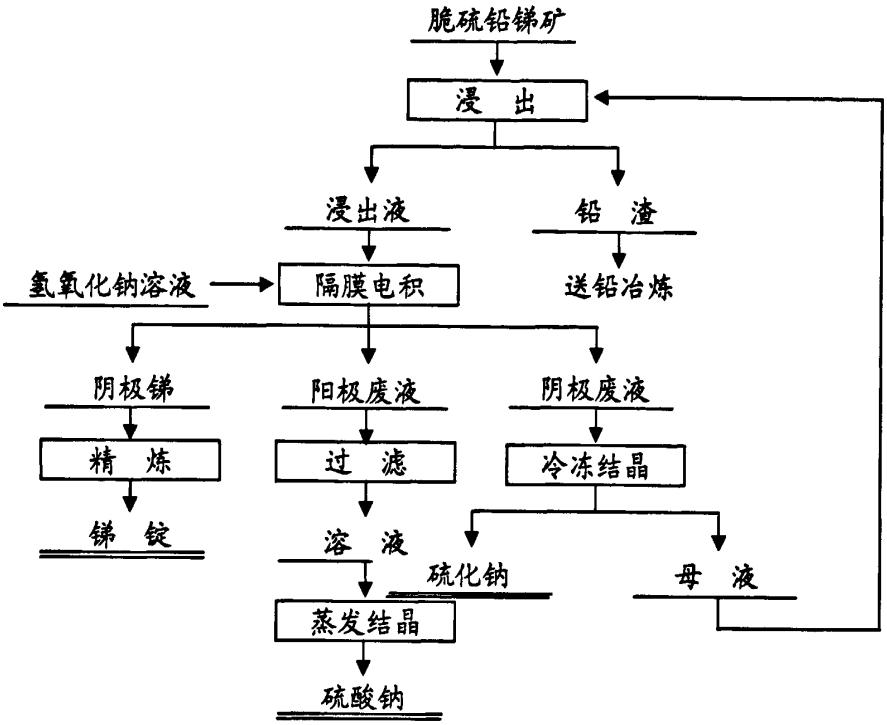


图 1-8 脆硫铅锑矿硫化钠浸出-电积工艺流程

Fig. 1-8 Flowsheet of sodium sulfide leaching-electrodeposition for Jamesonite concentrate

该流程采用硫化钠浸出体系，对锑有良好的选择性，浸出时就可以实现铅锑的分离，过程无SO_2污染；但电积过程电流效率低，只有70%左右，且浸出渣含铅小于40%，难以直接炼铅，同时综合回收能力差。

1.7 本研究课题的提出

目前，我国脆硫铅锑矿精矿的主要冶炼方法是烧结-鼓风炉熔炼-吹炼法。此工艺存在如下问题：①冶炼过程低浓度 SO_2 烟气污染环境；②原料中伴生的有价金属元素的综合回收有限；③传统生产工艺流程太长，中间物料积压严重，污染源多；④得到的砷碱渣难处理。

采用湿法处理脆硫铅锑矿，则存在产品结构单一、成本较高或浸出锑的铅渣不好单独处理、对伴生金属回收有限等缺点，矿浆电解法目前则没有工业化生产。

本研究开发脆硫铅锑矿精矿的火法-湿法联合综合回收冶炼工艺，目的就在于解决脆硫铅锑矿传统冶炼工艺的问题，同时推广到其他有色金属复杂矿物的冶炼工艺中，真正实现清洁生产和资源利用最大化的战略目标。

1.8 本研究课题的主要内容

本研究课题的主要目标有如下几点：①力争消除或减轻SO_2对环境的污染；考察硫的去向，变废为宝，把脆硫铅锑矿中的硫变为有用的产品。②在烧结-鼓风炉工艺基础上，进一步提高各伴生有价金属的综合回收水平。③从经济和技术两个角度研究流程，为研究成果的产业化作准备。

1.8.1 课题的构思及概况

针对传统的脆硫铅锑矿冶炼工艺所存在的缺点，本研究主要解决两个问题，即 SO_2 的污染问题和有价金属的综合回收问题。

为了消除 SO_2 的污染，采用类似于碱性熔炼的方法。配料时加入纯碱，使矿中的硫以硫化钠形式进入熔炼渣中，同时锌、铟等伴生金属大部分富集在熔炼渣中，铅锑银等进入金属相（铅锑合金）。通过熔炼可实现主金属铅锑与伴生金属的初步分离，硫则以硫化物的形式固定在熔炼渣中。

对熔炼渣的综合回收利用也成为本研究的重点。首先是其中碱的回收利用。由于熔炼渣中的碱大都以硫化钠和氢氧化钠的形式存在，故考虑利用其浸出脆硫铅锑矿或者锑氧粉中的锑以制取焦锑酸钠产品及硫代硫酸钠副产品。脆硫铅锑矿或者锑氧粉浸出锑后产生的浸出渣则可用于熔炼配料。

熔炼渣经回收其中的碱后形成一个高锌渣，富集有锌、铁、铟等金属元素。由于其中的锌、铁、铟等元素大都以硫化物形式存在，故可通过浮选法分离，得到含高铟的锌精矿，使脆硫铅锑矿矿中锌、铟等伴生金属元素得以回收。

由熔炼段产出的铅锑合金用于直接吹炼锑白，含低浓度锑的底合金用于生产电解铅。银、金等贵金属则从电解铅的阳极泥中回收。

因此，本研究内容主要包括三个部分，即①脆硫铅锑矿精矿的熔炼（火法部分）；②熔炼渣的处理和焦锑酸钠的生产（湿法部分）；③利用铅锑合金直接制造锑白（锑白部分）。火法部分主要研究精矿中硫的固定方法和主金属 Pb、Sb、Ag 的熔炼直收率及其他有价元素的去向；湿法部分主要考察熔炼渣中硫化钠的回收率，浸出锑制取焦锑酸钠的效果及锌、铟等有价金属入高锌渣的收率；锑白部分主要研究利用铅锑合金直接吹炼锑白的可行性及技术控制条件。

本研究过程分三个阶段进行。第一阶段主要进行火法部分的实验室小型实验；第二阶段主要进行火法部分及锑白部分的工业化试验；第三阶段利用第二阶段所产生的熔炼渣进行湿法部分的试验。

1.8.2 研究工艺流程

本研究以"锑"作为主线，脆硫铅锑矿经配料、制团后熔炼，所产铅锑合金精炼后直接吹炼锑白；高铅锑合金入电铅系统，铅制成电解铅，银制成电解银；熔炼渣中的硫化钠用于浸出脆硫铅锑矿精矿或者锑氧粉中的锑以制取焦锑酸钠产品和硫代硫酸钠副产品；熔炼渣经碱回收后，得到熔炼渣浸出渣即锌矿，其富集了脆硫铅锑矿中全部的伴生金属如锌、铟等，为本工艺副产品之一。本研究工艺流程见图 1-9。

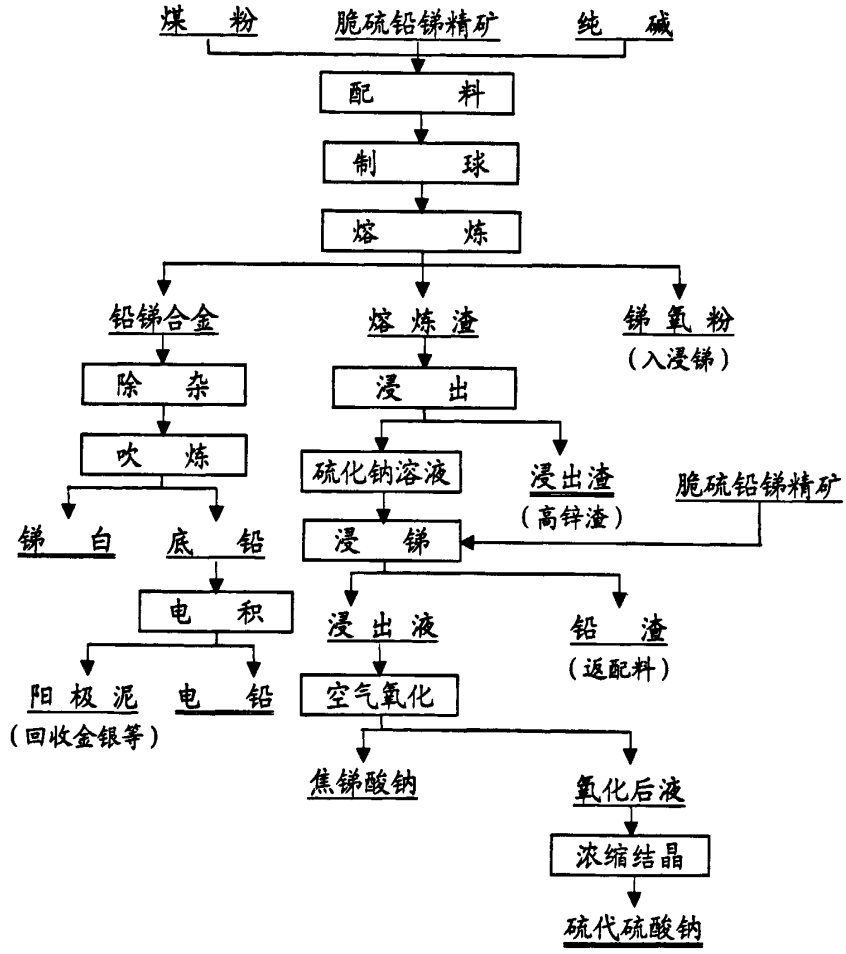


图 1-9 本研究所采用的工艺流程图

Fig. 1-9 Flowsheet of the process used in this experiment

第二章 研究工艺主要过程的理论分析

2.1 脆硫铅锑矿精矿熔炼过程的热力学分析

本研究熔炼过程在配料时加入了一定量的纯碱和还原煤，实质上这个过程可以称作碱性熔炼。熔炼过程的基本任务是将主金属铅、锑与脉石及其他难以还原的伴生金属元素分离开来，使铅、锑及银等金属元素入金属相（铅锑合金），脉石及其他难以还原的伴生金属元素入熔炼渣相（碱渣）。根据脆硫铅锑矿精矿的基本性质，本节重点分析 Pb、Sb、Ag、Zn、Cu、In、S 等元素在熔炼过程中的行为及走向。

锑的硫化物与碱进行熔炼时，必须有还原剂（炭）存在才能析出金属锑，其化学反应式为：

$$2Sb_2S_3+6Na_2O+3C \rightarrow 4Sb+6Na_2S+3CO_2\uparrow \quad (2\text{-}1)$$

该反应的吉布斯自由能(kJ/mol)与温度的关系可用以下简化方程式表示[112]：

$$G_T^\theta = -426768-732.2T+43.1T\lg T \quad (2\text{-}2)$$

由此计算出与 1273K 和 1373K 温度相应的硫化锑 G_T^θ 值分别为：

$$G_{1273}^\theta = -594.3\ (\text{kJ/mol});\ G_{1373}^\theta = -623.4\ (\text{kJ/mol})$$

由此可以看出，相应温度条件下反应（2-1）可以向正反应方向进行。

硫化铅精矿碱性熔炼时的主要反应如下[109]：

$$2PbS+2Na_2CO_3+C \rightarrow 2Pb+2Na_2S+2CO_2 \quad (2\text{-}3)$$

$$PbS+Na_2CO_3+C \rightarrow Pb+Na_2S+CO_2+CO \quad (2\text{-}4)$$

$$PbS+Na_2CO_3+CO \rightarrow Pb+Na_2S+2CO_2 \quad (2\text{-}5)$$

$$CO_2+C \rightarrow 2CO \quad (2\text{-}6)$$

对于脆硫铅锑矿，其主要反应可表示为：

$$Pb_4Sb_6FeS_{14}+13Na_2CO_3+7C+\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 4Pb+6Sb+FeS+13Na_2S+20CO_2 \quad (2\text{-}7)$$

以上反应（2-1）~（2-7）均已被前人分析及证实易进行，说明脆硫铅锑矿碱性熔炼时，主反应易进行，主金属元素Pb、Sb被还原而入金属相（铅锑合金），而与Pb、Sb结合的S则以硫化钠的形式进入碱渣中，使过程不产生SO_2气体。

本研究对伴生元素在熔炼中的行为引进相关的热力学分析。伴生金属元素在脆硫铅锑矿精矿中主要以硫化物的形态存在，在熔炼过程中，如果伴生金属元素也参加反应，可能的反应如下（以Ag、Zn、Cu、Fe、In为例）：

$$ZnS+Na_2CO_3+CO \rightarrow Zn+Na_2S+2CO_2 \quad (2\text{-}8)$$

$$Cu_2S+Na_2CO_3+CO \rightarrow 2Cu+Na_2S+2CO_2 \quad (2\text{-}9)$$

$$FeS+Na_2CO_3+CO \rightarrow Fe+Na_2S+2CO_2 \quad (2\text{-}10)$$

$$Ag_2S+Na_2CO_3+CO \rightarrow 2Ag+Na_2S+2CO_2 \quad (2\text{-}11)$$

$$In_2S_3+3Na_2CO_3+2C+1/2O_2 \rightarrow 2In+3Na_2S+5CO_2 \quad (2\text{-}12)$$

要判断反应（2-8）～（2-11）能否进行，可在假定的恒温恒压条件下采用反应吉布斯自由能的变化（ΔG_T^θ）和反应平衡常数（K）两个参数来判断。当$\Delta G_T^\theta \leq 0$时，化学反应能自动向正方向进行；K 值越大，表示反应向正方向进行得越彻底[110-114]。

化学反应平衡常数的计算公式为：

$$\Delta G_T^\theta = -RT\ln K \quad (2\text{-}13)$$

而

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_T^\theta - T\Delta S_T^\theta \quad (2\text{-}14)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \mathrm{d}T \quad (2\text{-}15)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} \mathrm{d}T \quad (2\text{-}16)$$

$$\Delta H_{298}^\theta = \left(\Sigma \Delta H_{生298}^\theta\right)_{生成物} - \left(\Sigma \Delta H_{生298}^\theta\right)_{反应物} \quad (2\text{-}17)$$

$$\Delta H_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta + \int_{298}^{T} \Delta C_P \mathrm{d}T \quad (2\text{-}18)$$

$$\Delta S_{298}^\theta = \left(\Sigma \Delta S_{298}^\theta\right)_{生成物} - \left(\Sigma \Delta S_{298}^\theta\right)_{反应物} \quad (2\text{-}19)$$

$$\Delta S_T^\theta = \Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} \mathrm{d}T \quad (2\text{-}20)$$

$$\Delta G_{298}^\theta = \left(\Sigma \Delta G_{生298}^\theta\right)_{生成物} - \left(\Sigma \Delta G_{生298}^\theta\right)_{反应物} \quad (2\text{-}21)$$

故 $\Delta G_T^\theta = \Delta H_T^\theta - T\Delta S_T^\theta$

$$= \Delta H_{298}^\theta + \int_{298}^{T} \Delta C_P \mathrm{d}T - T\left(\Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} \mathrm{d}T\right)$$

$$= \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta - T\int_{298}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta C_P \mathrm{d}T$$

将热容公式$\Delta C_P = \Delta a + \Delta b \times 10^{-3}T + \Delta c \times 10^5 T^{-2} + \Delta d \times 10^{-6}T^2 + \Delta e \times 10^8 T^{-3}$代入基尔霍夫方程$d\Delta H_T^\theta = \Delta C_p dT$，积分可得：

$$\Delta H_T^\theta = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta b \times 10^{-3}T^2 - \Delta c \times 10^5 T^{-1} + \frac{1}{3}\Delta d \times 10^{-6}T^3 - \frac{1}{2}\Delta e \times 10^8 T^{-2} + f \quad (2\text{-}22)$$

若已知某一温度下的ΔH_T^θ之后，通常通过ΔH_{298}^Θ就可由此计算出该式中的积分常数：

$$f=\Delta H_{298}^\Theta-\Delta a-\frac{1}{2}\Delta b\times10^{-3}T^2+\Delta c\times10^5T^{-1}-\frac{1}{3}\Delta d\times10^{-6}T^3+\frac{1}{2}\Delta e\times10^8T^{-2} \tag{2-23}$$

将方程（2-22）代入方程

$$\frac{\Delta G_T^\Theta}{T}=-\int\frac{\Delta H_T^\Theta}{T^2}dT$$

积分可得

$$\Delta G_T^\Theta=-\Delta aT\ln T-\frac{1}{2}\Delta b\times10^{-3}T^2-\frac{1}{2}\Delta c\times10^5T^{-1}-\frac{1}{6}\Delta d\times10^{-6}T^3-\frac{1}{6}\Delta e\times10^8T^{-2}+gT+f \tag{2-24}$$

若已知式中ΔH_{298}^θ和ΔS_{298}^θ的值，可以算出298K下该反应的标准吉布斯自由能ΔG_{298}^Θ，以此值和T=298K代入式（2-24）即可得到积分常数g的值：

$$g=\frac{\Delta G_{298}^\Theta}{T}+\Delta a\ln T+\frac{1}{2}\Delta b\times10^{-3}T+\frac{1}{2}\Delta c\times10^5T^{-2}+\frac{1}{6}\Delta d\times10^{-6}T^2+\frac{1}{6}\Delta e\times10^8T^{-3}-fT^{-1} \tag{2-25}$$

进而通过公式（2-24）求得任一温度下的标准反应吉布斯自由能。

实际上，在较窄的温度范围内，通常采用相对简单的关系式来计算，如：

$$\Delta G_T^\theta=A+BT \tag{2-26}$$

$$\Delta G_T^\theta=A+BT\lg T+CT \tag{2-27}$$

由文献[112~123]中所述数据，查得相关反应的数据，并由上述公式计算得出相关反应的自由能数据如表2-1所示.

表2-1 相关反应的自由能变化计算数据

Table 2-1 Thermodynamincs data of reaction free energy change

反应式	$\Delta G_T^\theta=A+BT$			
	A	-B	误差/±	温度范围/℃
(1) CO(g)=C(s)+1/2O_2(g)	14390	-85.77	0.4	500-2000
(2) CO_2(g)=C(s)+O_2(g)	395350	-0.544	0.08	500-2000
(3) Na_2O(l)=2Na(l)+1/2 O_2(g)	518800	234.7	13	1132-1950
(4) Na_2CO_3(l)= Na_2O(l)+CO_2(g)	318350	130.83	2.1	1132-2000
(5) ZnS(s)=Zn(l)+1/2S_2(g)	277800	107.9	-	420-907
(6) Na_2S(s)=2Na(l)+1/2 S_2(g)	439300	143.9	17	98-978

(7) $Na_2S(l)= Na_2S(s)$	26360	21.07	-	978
(8) $4Cu(s)+S_2(g)=2Cu_2S(s)$	-262300	-61.1	-	298-1356
(9) $2Fe(s)+S_2(g)=2FeS(s)$	-304600	-156.9	-	298-1458
(10) $4Ag(s)+S_2(g)=2Ag_2S(s)$	-251000	-106.7	-	298-728

由表 2-1 中反应(1)～(10)的标准自由能值可以近似地计算出反应（2-8）～（2-11）在相应温度下的ΔG_T^θ值，即可判断反应正向进行的可能性和程度。由于缺乏铟的热力学数据，反应（2-12）暂时不做讨论。

对于反应（2-8）：

$$\Delta G_T^\theta = \Delta G_{1T}^\theta - \Delta G_{2T}^\theta + \Delta G_{3T}^\theta + \Delta G_{4T}^\theta + \Delta G_{5T}^\theta - \Delta G_{6T}^\theta + \Delta G_{7T}^\theta$$

$$=321050-265.37T(J)$$

上式中 1、2、3、4、5、6、7 分别表示表 2-1 中的反应编号（以下类同），由此可以计算出反应（2-8）在温度 1273K 时的标准自由能变化值为：

$$\Delta G_T^\theta = -16766(J)$$

对于反应（2-9）：

$$\Delta G_T^\theta = \Delta G_{1T}^\theta - \Delta G_{2T}^\theta + \Delta G_{3T}^\theta + \Delta G_{4T}^\theta - 1/2\,\Delta G_{8T}^\theta - \Delta G_{6T}^\theta + \Delta G_{7T}^\theta$$

$$=174400-188.02T$$

由此可以计算出反应（2-9）在温度 1273K 时的标准自由能变化值为：

$$\Delta G_T^\theta = -64949.46(J)$$

对于反应（2-10）：

$$\Delta G_T^\theta = \Delta G_{1T}^\theta - \Delta G_{2T}^\theta + \Delta G_{3T}^\theta + \Delta G_{4T}^\theta - 1/2\,\Delta G_{9T}^\theta - \Delta G_{6T}^\theta + \Delta G_{7T}^\theta$$

$$=195550-235.92T$$

由此可以计算出反应（2-10）在温度 1273K 时的标准自由能变化值为：

$$\Delta G_T^\theta = -104776.16\ (J)$$

对于反应（2-11）：

$$\Delta G_T^\theta = \Delta G_{1T}^\theta - \Delta G_{2T}^\theta + \Delta G_{3T}^\theta + \Delta G_{4T}^\theta - 1/2\,\Delta G_{10T}^\theta - \Delta G_{6T}^\theta + \Delta G_{7T}^\theta$$

$$=168750-210.77T$$

由此可以计算出反应（2-11）在温度 1273K 时的标准自由能变化值为：

$$\Delta G_T^\theta = -99560.21\ (J)$$

由以上计算可知反应（2-8）～（2-11）的ΔG_T^θ都为负值，说明这几个反应都有向正方向进行的趋势；也就是说，如果按照反应的标准自由能的变化值来判断，脆硫铅锑矿中的伴生金属元素如 Ag、Zn、Cu、Fe 等在熔炼时都有可能被还原为金属，但总体上来讲，银、铁硫化物比锌、铜碱性还原熔炼更易进行。

2.2 伴生金属在熔炼过程中的分配行为

伴生金属元素在熔炼过程中的行为和去向需要通过其在金属相和渣相之间的分布规律来进行分析判断。

熔炼渣（碱渣）是熔炼时的另一个重要产出物。本研究熔炼段产出的碱渣主要成分为硫化钠、硫化亚铁及硫化锌，三者总量占80%以上，而且由于碱渣中硅、钙的含量较少，其很难与"锍"相分离开来，故把这种碱渣当作是锍（钠锍）来分析讨论。

FeS、Na_2S、ZnS三者在纯态时的熔点分别是1195℃、1180℃、1700℃，当三者混熔时，随着Na_2S含量的增加，钠锍的熔点和粘度迅速降低。实际上，本研究碱渣（钠锍）的熔点大概介于900～950℃之间。

由于本研究产出的碱渣具有强碱性，可采用焦姆金理想离子溶液模型（该模型通常只对强碱性渣有较好的适用性）[124]来分析伴生金属元素在钠锍相和金属相（铅锑合金）之间的分布规律，即把锍看作由金属和硫的亚晶格组成的金属硫化物混合物。焦姆金理论模型通常适用于离子熔体，认为其中的阳离子和阴离子以各自独立的亚晶格状态无规律地混合在一起，不可能从这两种亚晶格中交换离子。对于含n_m个M阳离子和n_x个X阴离子的熔体，化合物M_uX_V的活度表示为：

$$a_{M_uX_v} = N_m^u N_x^v \tag{2-28}$$

上式中 $N_m=\dfrac{N_m^u}{\text{阳离子总数}}$，$N_x=\dfrac{N_x^v}{\text{阴离子总数}}$.

元素M在锍和金属相间的分布平衡可用下式表示：

$$M + 0.5yS_2 \rightarrow MS_y \tag{2-29}$$

由于$\Delta G_T^0 = -RT\ln K$，式中 $K=\dfrac{\alpha_{MS_y}}{\alpha_M P_{S_2}^{0.5y}}$，假设焦姆金方程式适用，则：

$$K=\frac{N_{MS_y}}{r_M^0 N_M P_{S_2}^{0.5y}} \tag{2-30}$$

在M的浓度很低时，令分配系数

$$D=\frac{w(\text{粗金属中}M)}{w(\text{锍中}M)}=\frac{N_M}{N_{MS_y}} \tag{2-31}$$

由式（2-28）得：

$$N_M = \frac{N_{MS_y}}{Kr_M^0 P_{S_2}^{0.5y}} \tag{2-32}$$

把式（2-30）代入式（2-29）中，则有：

$$D = \frac{1}{r_M^0 K P_{S_2}^{0.5y}} \tag{2-33}$$

上式中：r_M^0—M 在金属中浓度无限稀释下的活度系数；

K—金属硫化物分解反应的平衡常数；

P—金属硫化物分解反应平衡时 S_2 的分压。

表 2-2 列出了相应金属硫化物的标准生成自由能计算方程式（标准状态是指纯液态金属和纯液态硫化物），同时可计算出相应反应在 1473K 温度下的平衡分压 p_{S_2}。

表 2-2 金属硫化物的标准生成自由能及平衡分压

Table 2-2 Standard free energy and equilibrium pressure of metal sulfides

反应式	ΔG_T^θ /(J/mol)（101325Pa，1273～1473K）	ΔG_{1473}^θ /(J/mol)	p_{S_2} /Pa（1473k）
$Pb+0.5S_2=PbS$	-113390+50.84T	-38502.68	5000
$Sb+0.75S_2=SbS_{1.5}$	-172800+89.87T	-40421.49	3800
$Cu+0.25S_2=CuS_{0.5}$	-94110-51.90T	-170558.70	24.56
$Fe+0.5S_2=FeS$	-148840+50.79T	-74026.33	290
$Zn+0.5S_2=ZnS$	-261460+92.72T	-124883.44	5.33
$Ag+0.25S_2=AgS_{0.5}$	-54183+25.45T	-16695.15	7600

根据表 2-2 的数据，取钠锍与金属相之间的平衡分压为 p_{S_2}=5.33Pa；金属相主要由铅+锑组成，由于其中锑的含量低于铅，为取值方便，把金属相当成纯液体铅处理。参照相关资料[124-126]，可查出液体铅中有关金属的亨利活度系数 r_M^0。

按照表 2-2 中的 ΔG_T^0 值，利用公式（2-13）计算出相应反应的平衡常数 K，再由公式（2-31）计算出相应金属在金属相和锍相之间的分配系数 D，如表 2-3 所示。

表 2-3 金属在金属相和锍相之间的分配系数

Table 2-3 Distribution coefficients of metals between metal phase and matte phase

金属	K	r_M^0	p_{S_2} /Pa	D
Ag	3.91	2.04	5.33	3.28
Cu	1.0×10^6	2.30	5.33	5.70×10^{-6}
Fe	2.2×10^3	0.068	5.33	0.011
Zn	2.7×10^4	0.146	5.33	0.039
Sb	27.1	0.014	5.33	4735

D 值越大，表明金属入金属相越多，亦即金属硫化物被还原成金属的趋势越强；*D* 值越小，表明金属硫化物参与还原反应的趋势越小，金属硫化物进入锍相的趋势越大。由表 2-3 可知，熔炼时锑容易被还原成金属入合金相而形成铅锑合金，银次之；铜、铁、锌等的 D 值均较小，故其大都不参与熔炼反应而直接以硫化物的形式进入钠锍相中。

综上所述，在本研究工艺的熔炼阶段，原料中的主金属铅、锑主要进入金属相形成铅锑合金，银大部分进入金属相，而伴生金属元素铜、铁、锌等大都以原态（硫化物）进入锍相（碱渣）中。

2.3 铅锑合金直接吹炼制备锑白理论基础

由熔炼段产出的铅锑合金在制备锑白之前，一般首先要经过精炼除杂处理，主要除去影响锑白产品质量的As、Sn等杂质元素[127~129]。净化后的铅锑合金直接用于吹炼锑白产品[130~134]。

2.3.1 铅锑合金除杂原理

铅锑合金中的杂质元素砷、锑等可在碱性体系中氧化除去。该原理基于待除去杂质元素对氧的亲和力大于主金属。

有关金属氧化物的生成自由能与温度的关系如图2-1所示。从图2-1中可以看出，FeO、SnO_2生成自由能小于Sb_2O_3值，因此合金中的Fe、Sn比较容易通过氧化精炼除去。而As、Ni、S的氧化物生成自由能负值与Sb_2O_3很接近，采用氧化精炼除去比较困难。Cu_2O的生成自由能比Sb_2O_3的大，用氧化精炼的方法不太可能除去。

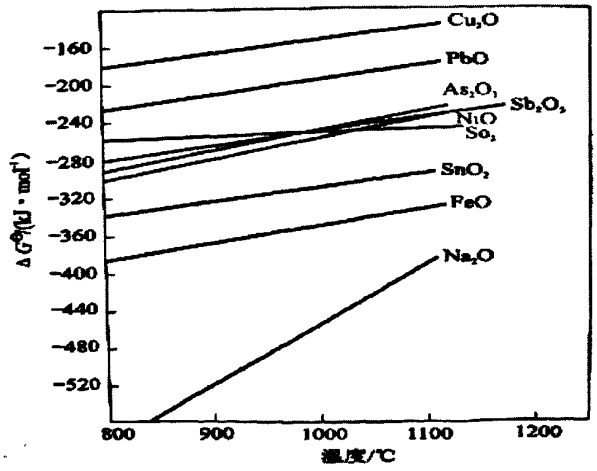


图2-1 温度对某些金属氧化物生成自由能的影响

Fig. 2-1 Relationship between temperature and formation free energy of metal oxide

砷是铅锑合金中难以除去的有害杂质，本研究采用在一定温度下（大约873K左右）加入氢氧化钠同时向熔体鼓入空气让其形成砷酸钠除去即碱性精炼的方法除砷。

碱性精炼除砷的基本反应如下：

$$4Sb+12NaOH+5O_2 \rightarrow 4Na_3SbO_4+6H_2O$$

$$Na_3SbO_4+As \rightarrow Na_3AsO_4+Sb \qquad (2\text{-}34)$$

对锑的碱性精炼脱砷的热力学研究表明[132]，在885～903K温度下，反应（2-34）的ΔG_T^θ与温度的关系为：

$$\Delta G_T^\theta = -104756.83+0.1674\lg T-0.1496\times10^{-2}T^2+0.0063\times10^{-6}T^3+40.56T\,(\text{kJ/mol})$$

由上式可以计算出 885K 时$\Delta G_{885}^\theta = -67685$kJ/mol，说明在此温度下反应（2-34）正反应的趋势很大，亦即除砷可以进行。

以上热力学分析表明，在鼓入空气和加碱的条件下，控制一定的温度可以除去铅锑合金中的砷、锡、铁等杂质元素。

2.3.2 铅锑合金吹炼锑白理论分析

铅锑合金吹炼锑白的机理可能有如下两种过程：

过程（1）：$M(l) \xrightarrow{\Delta} M(g) \xrightarrow{O_2} MO(s)$

过程（2）：$M(l) \xrightarrow{O_2} MO(s) \xrightarrow{\Delta} MO(g)$

式中：M—金属，l—液态，s—固态，g—气态。

2.3.2.1过程(1)的理论分析

首先，设想按过程（1）进行，即液态合金中的金属先变为蒸气进入气态，随即被氧气氧化，金属氧化物随气流进入收尘系统被捕集下来。此过程可用铅锑纯金属蒸气压、活度系数来判断其分离的可能性[135,136]。

蒸气压与温度的关系式为：

$$\lg p_{Sb}=5.87-6060/T,$$

$$\lg p_{Pb}=7.77-9710/T。$$

用此关系式计算得到的结果见表2-4。

表2-4中数据表明，在相同温度下铅锑单质的蒸气压相差几倍至上百倍，温度较低时，蒸气压相差也较大，通过比较可知控制一定的温度可将二者分离。

蒸发分离两种金属元素组成的合金不仅与纯金属的饱和蒸气压和温度有关，还取决于合金中的金属含量。在实际中，粗金属与杂质往往形成固溶体（溶液）或化合物，当形成溶液时，其蒸气压与其在溶液中的活度成正比。

$$p_A = p_A^{\bullet}\cdot a_A = p_A^{\bullet}\cdot x_A\cdot\gamma_A$$

式中p_A为溶液中A组分的蒸气压，$p_A^{\bullet}$为纯A物质的饱和蒸气压，a_A为以纯

物质为标准态时A物质的活度，x_A、γ_A分别为溶液中A物质的摩尔分数及活度系数。

表2-4 温度对铅锑金属单质的蒸气压的影响

Table 2-4 Effect of temperature and vapor pressure on lead and antimony

温度/℃	p_{Sb}/Pa	p_{Pb}/Pa
650	0.20	0.0018
750	0.88	0.019
800	1.67	0.053
850	2.98	0.133
900	5.06	0.311
1000	12.87	1.39
1050	19.48	2.70
1100	28.60	4.99

通常为了表征用蒸馏法从溶液中分离两物质A、B的效果，引入分离因素：

$$\beta_{A/B} = \text{气相中A、B的摩尔分数之比} \Big/ \text{溶液中A、B的摩尔分数之比}$$

$$\beta_{A/B} = \frac{p_A^* x_A \gamma_A}{p_B^* x_B \gamma_B} \Big/ \frac{x_A}{x_B} = \frac{p_A^* \gamma_A}{p_B^* \gamma_B}$$

上式表明合金蒸馏分离主要取决于两种元素的活度系数γ_a、γ_b和两组元纯金属状态下的平衡蒸气压p_a、p_b。

当$\beta_{A/B}$>1,则A将优先进入气相，B保留在溶液相，两者得到分离，且其值越大，分离效果越好。

当$\beta_{A/B}$<1,则A将主要保留在溶液相中，B优先进入气相，两者得到分离，且其值越小，分离效果越好。

当$\beta_{A/B}$=1，则两相中A、B的摩尔分数相等，不能分离。

632℃时Pb-Sb二元系活度系数与浓度(摩尔分数N)的关系见表2-5：

表2-5 632℃时浓度(摩尔分数N)对Pb-Sb二元系活度系数的影响

Table 2-7 Effect of concentration (mole fraction N) on Pb-Sb system activityand at 632℃

N_{Sb}	0	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9	1
γ_{Sb}	0	0.852	0.885	0.939	0.961	0.978	0.980	0.998	1
γ_{Pb}	1	0.998	0.995	0.939	0.914	0.885	0.852	0.817	0

在N_{Sb}＝0～1的范围内，γ_{Sb}/γ_{Pb}＝0.778～1.28，而P_{sb}/P_{pb}=10～100，则$\beta_{Sb\text{-}Pb}=[\gamma_{Sb}/\gamma_{Pb}]\cdot[P_{sb}/P_{pb}]$=0.778×10～1.28×100=7.78～128＞1。

从以上计算可以看出，铅锑合金蒸馏分离的β值可达100以上，证明蒸馏时铅在液相中富集，锑在气相中富集，因此利用蒸馏方法将铅锑分离是可能的。也就

是说，在630℃左右时，铅锑合金中的锑可以按照过程（1）的方式变为锑白，而铅不会挥发出来。

2.3.2.2过程(2)的理论分析

过程（2）表示金属首先在有氧的情况下转变成金属氧化物，再挥发成气态氧化物。一般认为，相同温度下蒸气压比值大者更容易进行该过程。一定温度下铅、锑和砷及其氧化物的蒸气压数据如表2-6所示。

表 2-6 温度对铅锑砷蒸气压的影响

Table 2-6 Effect of temperature and vapor pressure on antinomy and arsenic

物质及蒸气压比	温度/℃					蒸气压与温度关系式
	500	600	700	800	1000	
Sb	1.30	11.30	60.93	2.3×10^{2}	1.7×10^{2}	$\lg p=7.90-5950/T$
Sb_2O_3	1.9×10^{2}	1.1×10^{3}	2.7×10^{3}	7.2×10^{3}	3.1×10^{4}	$\lg p=7.90-4341/T$
Pb	2.9×10^{-3}	7.5×10^{-2}	0.93	7.74	1.9×10^{2}	$\lg p=9.77-9536/T$
PbO	3.2×10^{-3}	9.6×10^{-2}	1.5	12.8	3.7×10^{2}	$\lg p=10.43-10006/T$
As_4	9.4×10^{3}	7.6×10^{4}	-	-	-	$\lg p=11.90-6162/T$
As_4O_6	457℃时为 1.0×10^{5}					
p_{Sb}/p_{As}	1.9×10^{-3}	1.1×10^{-2}	2.7×10^{-2}	7.2×10^{-2}	3.1×10^{-1}	
p_{Sb}/p_{Pb}	4.48×10^{2}	1.5×10^{2}	65.50	3.84	0.9	
p_{Sb2O3}/p_{PbO}	5.94×10^{4}	1.15×10^{4}	1.8×10^{3}	5.6×10^{2}	84	

从表 2-6 可以看出，在 500～1000℃范围内，铅锑氧化物的蒸汽压数值比其金属本身的蒸气压值要大，其中铅氧化物与金属的蒸汽压变化相对较小，锑的氧化物与金属本身的蒸气压比值要远大于铅氧化物与金属铅的蒸气压。此外，三氧化二锑与氧化铅的蒸气压比值p_{Sb2O3}/p_{PbO}远远大于锑与铅的蒸气压的比值p_{Sb}/p_{Pb}，二者相差 100 倍左右。这就说明，在氧化气氛中铅锑的分离过程以氧化物的形式分离更占优势，亦即过程（2）占主导地位。可见，在铅锑合金吹炼锑白时，应该是合金中的锑首先被氧化成三氧化二锑，进而三氧化二锑挥发进入气相得锑白产品。

利用铅锑合金直接吹炼合格锑白，还需要进一步进行相关的热力学计算，以分析直接生产锑白的可行性。根据国家标准GB/T 4062-1998，对不同等级的锑白产品中锑与砷、锑与铅的摩尔比进行了计算，结果见表2-7。

表 2-7 锑白产品中锑与砷、锑与铅的摩尔比

Table 2-7 Molar ratio of Sb to As and Sb to Pb in antimony trioxide

产品	Sb_2O_3	As_2O_3	PbO	Sb/As	Sb/Pb
1	99.80	0.05	0.08	1353	955
2	99.50	0.06	0.10	1125	762
3	99.00	0.120	0.20	560	379

从表 2-7 可以看出，为了直接产出合格的锑白产品，锑白蒸气中 Sb/As、Sb/Pb 的摩尔比须比表中数值高，即要求物质的蒸气压比大于以上数值，以实现吹炼过程中锑与砷、铅的分离，这就要控制铅锑合金中锑、砷和铅的含量。

2.3.3 合金中砷的含量控制

从表 2-6 可以看出，在 500～1000℃范围内，砷及其氧化物在 600℃左右就有很高的蒸气压，尤其是氧化砷在 457℃时的蒸气压达到 1.0×10^5Pa，说明在对 Pb-Sb 合金吹炼时，杂质元素 As 很容易进入气相，无法控制；由于蒸气压的比值 p_{Sb}/p_{As} 远远小于表 2-7 中合格锑白中的 Sb/As 比值，如果要产出合格锑白，必须降低合金中砷的含量。

根据表 2-7 中 Sb/As 的比值，计算了铅锑合金在不同锑含量下吹炼可产出合格锑白允许的最高砷含量，结果见表 2-8。

表 2-8 不同锑含量下铅锑合金中砷的最高浓度/%

Table 2-8 The highest concentration of As in Pb-Sb alloy at different Sb contentration /%

Sb	40	30	25	20	15	10
1	0.0200	0.0150	0.0125	0.010	0.0075	0.0050
2	0.0240	0.0364	0.0150	0.0120	0.0090	0.0060
3	0.0485	0.0364	0.0303	0.0242	0.0182	0.0120

从表 2-8 可以看出，由铅锑合金吹炼产出的锑白质量取决于铅锑合金中砷的含量。当合金中锑的含量为 15%～40%时，如果要得到等级锑白，则其中砷的含量相应的要小于 0.0182%～0.0485%。

2.3.4 合金中铅含量的控制

由于铅锑合金中砷的含量要控制在 0.0485%以下，所以在铅的热力学计算过

程中不考虑砷的影响。由拉乌尔定律得出不同合金组成和不同温度对 p_{Sb}/p_{Pb} 的影响：

$$P_i = a_i \times P_i^o = r_i \times x_i \times P_i^o$$

其中不考虑活度系数的影响，即 r_i=1，那么各个组分蒸气压只与合金中该组分的摩尔分数浓度 x_i 有关系，不同合金组分和不同温度对 p_{Sb}/p_{Pb} 的影响见表 2-9。

表 2-9 不同温度和合金组成对 P_{Sb}/P_{Pb} 蒸气压比的影响

Table 2-9 Effect of different temperature and alloy composition on vapor ratio(p_{Sb}/p_{Pb})

温度/℃	Pb50Sb50	Pb60Sb40	Pb70Sb30	Pb80Sb20	Pb90Sb10
600	1.2×10^4	1.4×10^4	0.9×10^4	0.5×10^4	0.2×10^4
650	0.4×10^4	0.5×10^4	0.3×10^4	0.2×10^4	0.1×10^4
700	1.8×10^3	2.1×10^3	1.2×10^3	0.8×10^3	0.4×10^3
750	1.0×10^3	1.2×10^3	0.7×10^3	0.4×10^3	0.2×10^3
800	5.6×10^2	6.7×10^2	3.9×10^2	2.2×10^2	1.1×10^2

从表 2-9 可以看出，随温度的升高，锑和铅的分离比逐渐降低；随铅锑合金中锑比例的降低，锑和铅的分离比逐渐降低。整体上看，温度在 650℃左右，锑和铅的分离比达到 10^3 左右，可满足生产合格锑白的要求。

2.4 本章小结

（1）熔炼过程主反应可以进行，主金属铅锑及金属银等进入金属相，而伴生元素铜、铁、锌等基本上不参与熔炼反应而直接以硫化物形式进入渣相；硫则以硫化钠的形式进入渣相。

（2）分析表明铅锑合金中的铁、锡等杂质可通过氧化精炼除去；砷则通过碱性氧化方式脱除；在 500~1000℃范围内，三氧化二锑与氧化铅的蒸气压比值 p_{Sb2O3}/p_{PbO} 远远大于锑与铅的蒸气压的比值 p_{Sb}/p_{Pb}，在铅锑合金吹炼锑白时，应该是合金中的锑主要以三氧化二锑形式进入气相，而不是以金属锑的形式进入气相。

（3）铅锑合金吹炼锑白前须控制砷的含量在 0.0485%以下，随着随温度的升高，锑和铅的分离比逐渐降低；随铅锑合金中锑比例的降低，锑和铅的分离比逐渐降低。温度在 650℃左右，锑和铅的分离比达到 10^3 左右，可满足生产合格锑白的要求。

第三章 脆硫铅锑矿碱性熔炼研究

在前述理论分析的基础上，分别利用脆硫铅锑矿精矿和铅渣（脆硫铅锑矿精矿的硫化钠浸出渣）作原料进行了熔炼部分的实验室研究。所研究流程熔炼时原料中的硫元素以硫化钠的形式固定在熔炼渣中，铅锑主金属及贵金属（金、银等）进入金属相（铅锑合金），锌、铁等进入渣相。本章主要考察熔炼效果及熔炼过程基本的技术控制条件。

3.1 脆硫铅锑矿碱性熔炼工艺研究

3.1.1 原料与工艺流程

实验所用原料为广西南丹所产的脆硫铅锑矿精矿，成分如表 3－1 所示。

表 3-1 脆硫铅锑矿精矿成分/%

Table 3-1 Composition of jamestonite concentrate/%

元素	Pb	Sb	Zn	Sn	In*	Ag*	Fe
含量/%	26.18	23.69	5.37	0.40	170	800	8.50
续表 3-1							
元素	Cu	As	SiO_2	CaO	S	H_2O	-
含量/%	0.28	0.20	2.54	2.12	23.16	800	-

注：*表示单位为 g/t

其他物料：纯碱，工业级；煤粉，含 C 79%、S 1.6%，粒度小于 2mm。

熔炼实验工艺流程见图 3-1。

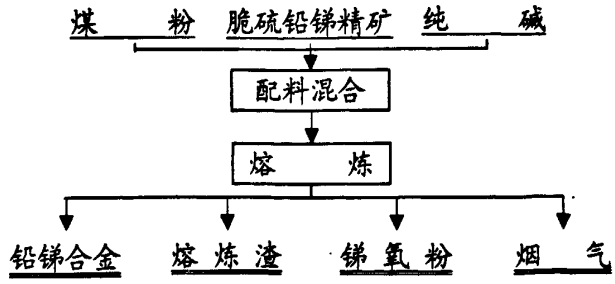


图 3-1 熔炼试验工艺流程

Fig.3-1 Flow sheet of smelting experiment

3.1.2 实验设备与方法

3.1.2.1 实验设备

熔炼实验主要设备如表 3-2 所示。

表 3-2 熔炼实验主要设备

Table 3-2 Main equipments used in smelting experiments

序号	设备名称	规格型号	产地
1	坩埚电阻炉	S-62-5-10	长沙实验电炉厂
2	热电偶	1873K	肇庆自动化仪表有限公司
3	数显温度控制器	KSW-8D-11	肇庆自动化仪表有限公司
4	石墨坩埚	5 号	东晓碳素有限公司
5	电子秤	AWH(SA)-1.5kg	上海精密仪器仪表有限公司

3.1.2.2 实验方法

（1）配料计算

根据如下的熔炼主反应计算熔炼所需理论配比，即脆硫铅锑矿精矿（以下简称“精矿”）、纯碱、煤粉三者之配比。

$$Pb_4FeSb_6S_{14}+13Na_2CO_3+7C+1/2O_2 = 4Pb+6Sb+FeS+13Na_2S+20CO_2$$

如果以与铅锑结合的硫作为配比计算基准（暂时不考虑煤粉带入的硫），则：

$13S$	$\backsim$	$13Na_2CO_3$	$\backsim$	$7C$	$\backsim$	$13Na_2S$
13×32		13×106		7×12		13×78
$[C_{Pb}\times15.44\%+C_{Sb}\times39.42\%]G_{矿}$		x		y		z

由以上关系可分别求得理论上每份精矿（$G_{矿}$）应配入的纯碱（x）和煤粉（y）量，以及产出的硫化钠量（z）。

$$x=3.31\times[C_{Pb}\times0.1544+C_{Sb}\times0.3942]\times G_{矿}; \quad (3-1)$$

$$y=0.2\times[C_{Pb}\times0.1544+C_{Sb}\times0.3942]\times G_{矿}\div C_c; \quad (3-2)$$

$$z=2.44\times[C_{Pb}\times0.1544+C_{Sb}\times0.3942]\times G_{矿}。 \quad (3-3)$$

上列各式中 C_{Pb}、C_{Sb} 分别为精矿中铅、锑的百分含量；$G_{矿}$为精矿的重量；C_c为煤粉中碳的百分含量；15.44%和 39.42%分别为 PbS 和 Sb_2S_3 中硫的理论百分含量。

（2）实验研究方法

分别进行单因素条件实验，找出最合适的熔炼条件（配比、温度、时间）。本实验判断熔炼效果的参数有三个，即产出金属重量（以下称“合金”）、渣（以下称“熔炼渣”）的熔化状况、硫的入渣情况。熔炼过程所产生的锑氧粉由于难以收集而未作考察。

实验物料按配比分别称量好后集中倒入一搪瓷盘中混匀，然后把混匀料倒进

坩埚，入电炉，待炉内温度到达所需温度时开始记反应时间，维持反应所需的温度一定时间后，夹出坩埚，把其内的物料倒入铁模中，自然冷却后取出铁模中物料并分离出合金和熔炼渣。

（3）实验结果计算

(1)金属直收率＝合金平均重量（g）×合金中金属品位（%）/[精矿重量×精矿中金属品位（%）]×100%;

(2)金属入渣率＝熔炼渣平均重量（g）×熔炼渣中金属品位（%）/[精矿重量×精矿中金属品位（%）]×100%;

(3)熔炼渣渣率＝熔炼渣重量(g)/精矿重量×100%。

3.1.2.3 分析与检测

（1）熔炼渣中硫化钠的测定-碘量法

取一定重量的熔炼渣加入 4 倍水，在不断搅拌煮沸 30min 后，过滤，滤液取出一定体积进行分析。向试液中加入饱和碳酸氢钠溶液使 PH 值为 11 左右，以锌盐沉淀溶液中硫化钠的硫离子。用过量碘标准溶液溶解硫化锌沉淀，以 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定过剩的 I_2.

分析步骤 取一定体积的硫化钠溶液加水稀释至 100ml 左右，徐徐加入 30ml 饱和碳酸氢钠溶液，用 250ml 容量瓶定容。待沉淀下降后，用脱脂棉干过滤。吸收 25ml 滤液，在不断搅拌下注入 20ml 硫酸锌溶液（200g/L），静置，过滤，用水洗涤沉淀 5-6 次，除去硫代硫酸钠和亚硫酸钠。将沉淀移入盛有 50ml c（$1/2I_2$）=0.1mol/L 碘标准溶液[预先加入 10ml 盐酸（1+1）]的原烧杯中，搅拌溶解沉淀，静置 2min,用 c（$Na_2S_2O_3$）=0.1mol/L 标准溶液滴定过量的碘标准溶液至溶液呈浅黄色时，加入 1ml 淀粉溶液（10g/L）,继续滴定至溶液由蓝色变为无色，即为终点。

（2）烟气中 SO_2 的测定方法-碘量法

烟气中的 SO_2 被氨基磺酸铵和硫酸铵混合液吸收后，用碘标准溶液滴定。按滴定量计算出 SO_2 浓度。反应式如下：

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 + H_2O + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$$

测定范围：100～6000mg/m^3.

主要试剂 吸收液：称取 11.0g 氨基磺酸铵，7.0g 硫酸铵，加入少量水，搅拌使其溶解，继续加水至 1000mL，再加入 5mL 稳定剂摇匀，储存于玻璃瓶中。冰箱保存，有效期三个月。

稳定剂：称取 5.0g 乙二胺四乙酸二钠盐（Na_2—EDTA），溶于热水，冷却后加入 50mL 异丙醇，用水稀释至 500mL，储存于玻璃瓶或聚乙烯瓶中。冰箱保存，

有效期三个月。

淀粉指示剂（2g/L）：称取 0.20g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状，慢慢倒入 100mL 沸水中，继续煮沸至溶液澄清，冷却后储于小口瓶中，用时现配。

碘酸钾标准溶液（0.003g/mL）：称取 1.5000g 碘酸钾（KIO_3，优级纯，110^{0}C 烘干 2hr），溶于水，移入 500mL 容量瓶中，用水定容。冰箱保存，有效期半年。

硫代硫酸钠溶液 c（$Na_2S_2O_3$）=0.1moL/L：称取 25g 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$），溶于 1000mL 新煮沸并已冷却的水中，加 0.20g 无水炭酸钠，储于棕色细口瓶中，放置一周后标定其浓度。若溶液呈现浑浊时，应加以过滤。冰箱保存，有效期半年，每月标定一次。

标定 吸取 25.00mL 碘酸钾标准溶液，置于 250mL 碘量瓶中，加 70mL 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，再加入 10.0mL 1.2mol/L 盐酸，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处置放 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加 5mL 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色刚好褪去。按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度：

$$c_1(Na_2S_2O_3) = \frac{W \times 1000}{35.67V_1} \times \frac{25.00}{500.0} = \frac{50W}{35.67V}$$

式中 c_1（$Na_2S_2O_3$）——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

W——称取的碘酸钾重量，g；

V——标定时消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

35.67——相当于 1L1mol/L 硫代硫酸钠溶液 c（$Na_2S_2O_3$）的碘酸钾（1/6KIO_3）的质量，g。

碘标准溶液 c（1/2I_2）=0.010mol/L，用 0.010mol/L 硫代硫酸钠标准溶液标定。

仪器 烟气采样器；75ml 多孔玻板吸收瓶；大气压力计。

分析步骤 采样后尽快对样品进行测定，样品放置时间不超过 1 小时。将两吸收瓶中的样品全部转入碘量瓶，用少量吸收液分别洗涤吸收瓶二次，洗涤液并入碘量瓶，摇匀。加淀粉指示剂 5.0ml，用碘标准溶液滴定至蓝色，记录消耗量 V（ml）。

另取同体积吸收液，同法进行空白滴定，记录消耗量 V_0（ml）。

结果计算

$$W_{SO_2} = \frac{(V - V_0) \times c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \times 32.0}{V_{nd}} \times 1000$$

式中：W_{SO_2}——烟气中 SO_2 的含量，g/m^3；

V，V_0——分别为滴定样品溶液和空白溶液所消耗的碘标准溶液的体积，ml；

C（$1/2I_2$）——碘标准溶液浓度，mol/L；

V_{nd}——标准状态下干气的采样体积，L；

32.0——1L1mol/L 碘标准溶液（$1/2I_2$）相当的 SO_2（$1/2SO_2$）的质量，g。

3.1.3 实验结果与讨论

以脆硫铅锑矿精矿作为原料进行熔炼实验，每个实验固定投入精矿 400g（铅锑金属量为 199.48g）。首先根据公式（3-1）和公式（3-2）分别计算出纯碱和煤粉的理论加入量，然后分别考察纯碱加入量、煤粉加入量、熔炼温度、时间等因素对熔炼的影响，以找出最佳的熔炼工艺技术条件。

实验结果见表 3-3。

表 3-3 碱性熔炼脆硫铅锑矿精矿实验结果

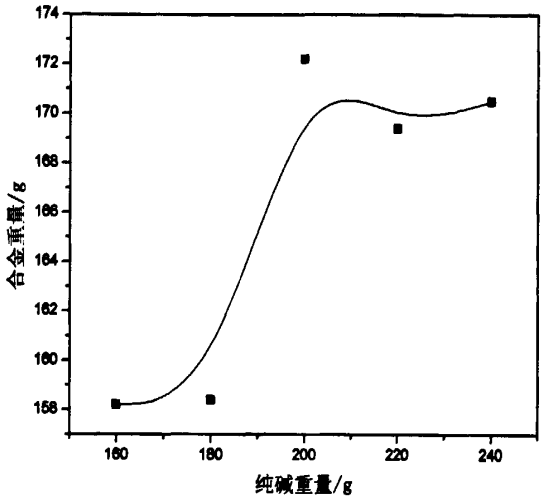
Table 3-3 Results of alkali smelting jamesonite concentrate experiments

序号	投入/g			条 件		现 象	产出/g	
	精矿	纯碱	煤粉	温度/℃	时间/min	渣熔	合金	熔炼渣
1	400	160	40	970	60	一般	158.2	242.2
2	400	180	40	970	60	好	158.4	242.8
3	400	200	40	970	60	好	172.2	285.6
4	400	220	40	970	60	好	169.4	245.8
5	400	240	40	970	60	好	170.5	295.5
6	400	200	20	970	60	好	152.3	277.1
7	400	200	30	970	60	好	156.2	286
8	400	200	50	970	60	差	158.8	294
9	400	200	60	970	60	差	157.5	223
10	400	200	40	930	60	差	154.6	212.8
11	400	200	40	940	60	一般	154.6	245.5
12	400	200	40	950	60	好	167.6	244.4
13	400	200	40	960	60	好	166.2	255.8
14	400	200	40	970	40	差	160.8	243.5
15	400	200	40	970	50	一般	163	276.3
16	400	200	40	970	70	好	170.5	256.4
17	400	200	40	970	80	好	171.5	232.8
18	400	200	40	980	60	好	170.8	286
19	400	200	40	990	60	好	171.4	283.5

根据表 3-3，可以绘出熔炼时各单因素影响曲线图 3-2 至图 3-5（用合金产出量对相应的影响因素作图）。

3.1.3.1 纯碱加入量对熔炼效果的影响

纯碱加入量对熔炼效果的影响如图 3-2 所示。随着纯碱加入量的增加，铅锑合金重量上升很快，当纯碱量为精矿量的 50%时，相应铅锑直收率达到峰值，且熔渣流动性良好、粘度较低，而继续加大纯碱量对熔炼指标无益。故选择纯碱加入量为精矿重量：纯碱重量=1：0.5。按公式（3-1）计算，400g 精矿应配入纯碱量 163g，而按实验结果实际要加入 200g，纯碱过量系数为 1.23。



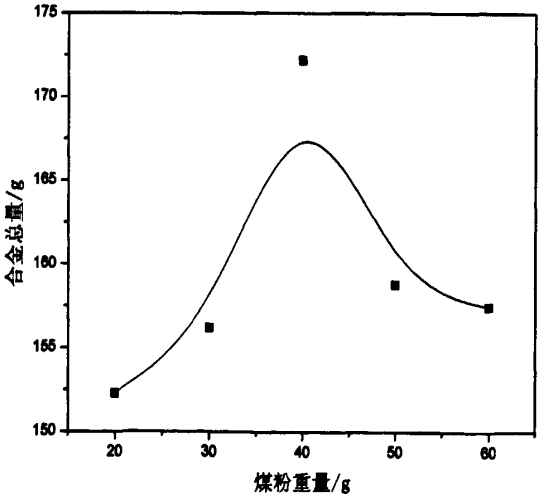
固定条件：精矿 400g，煤粉 40g，温度 970℃，时间 60min。

图 3-2 纯碱加入量对熔炼效果的影响

Fig. 3-2 Effect of soda dosage on smelting results

3.1.3.2 煤粉加入量对熔炼效果的影响

煤粉加入量对熔炼效果的影响如图 3-3 所示。



固定条件：精矿 400g，纯碱 200g，温度 970℃，时间 60min。

图 3-3 煤粉加入量对熔炼效果的影响

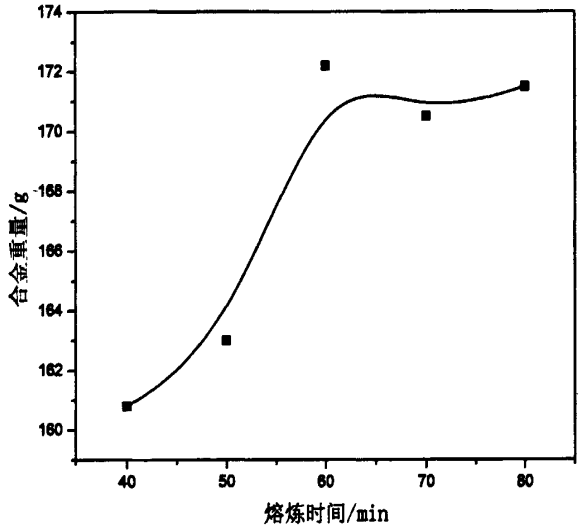
Fig. 3-3 Effect of coal dosage on smelting results

煤粉主要起还原剂的作用，对熔炼效果产生直接影响。按公式(3-2)计算，400g 脆硫铅锑矿精矿需耗煤粉 12.5g。实验条件下煤粉的最佳用量为 40g，过量系数

为 3.2。显然，大部分煤粉被燃烧掉而不是参与还原反应。从实验现象看，煤粉用量也不能过多，否则会造成熔炼渣熔点大大升高且粘度增大，从而影响熔炼指标。故选择煤粉加入量为：精矿重量：煤粉重量=1：0.1。

3.1.3.3 熔炼时间对熔炼效果的影响

熔炼时间对熔炼效果的影响如图 3-4 所示。按照前面的理论分析结果，脆硫铅锑矿熔炼时反应非常迅速，在本实验中也反映了这一点。实验条件下熔炼 60min 即达到平衡。实验过程中这个时间段大部分处于物料升温和熔化阶段，真正的反应时间可能只是其中的一小段。由于所需熔炼时间较短，除说明主反应迅速外，同时也说明了熔渣粘度小、流动性好，从而被还原出来的金属颗粒能很快沉降。这一特点对该过程应用于工业化生产很有帮助。本实验选择最佳熔炼时间为 60min。



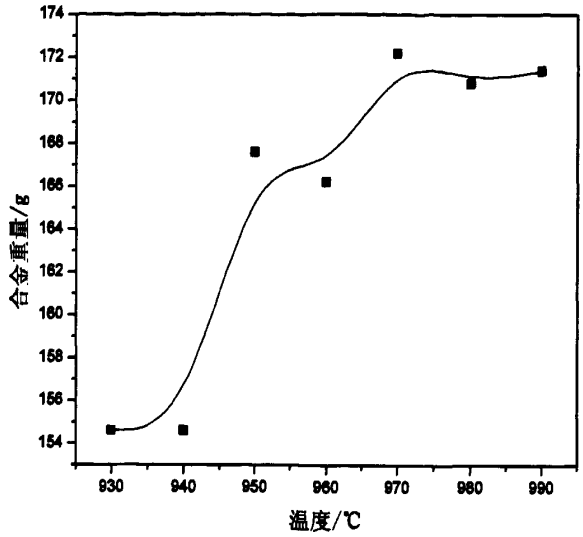
固定条件：精矿 400g，纯碱 200g，煤粉 40g，温度 970℃。

图 3-4 熔炼时间对熔炼效果的影响

Fig. 3-4 Effect of smelting time on smelting results

3.1.3.4 熔炼温度对熔炼效果的影响

熔炼温度对熔炼效果的影响如图 3-5 所示。温度低于 950℃时，由熔炼渣可明显观察到精矿未熔好；温度为 970～990℃时，熔炼效果较好；实验条件下，最佳熔炼温度为 980℃左右。故选择最佳熔炼温度为 980℃。



固定条件：精矿 400g，纯碱 200g，煤粉 40g，时间 60min。

图 3-5 熔炼温度对熔炼效果的影响

Fig. 3-5 Effect of smelting temperature on smelting results

综上所述，熔炼时最佳技术控制条件为：①炉料配比（重量比）——精矿：纯碱：煤粉＝100：50：10；②过程控制条件——温度 980℃，时间 60min。

按选定的最佳条件进行综合实验。然后把所产出的合金和熔炼渣分别混合后取合金样和熔炼渣样。综合实验结果见表 3-4，样品化验结果见表 3-5。

按公式(3-3)计算，400g 脆硫铅锑矿精矿在熔炼后应产出硫化钠量为 130.6g。表 3-4 和表 3-5 反映平均产出熔炼渣 249.7g，相应硫化钠品位为 52%，则实际产出硫化钠的量为 129.8g，此数据与理论值基本一致。

表 3-4 综合实验结果

Table 3-4 Total results of experiments

序号	投入/g			条 件		现 象		产出/g	
	精矿	纯碱	煤粉	温度/℃	时间/min	渣熔	气味	合金	熔炼渣
18	400	200	40	980	60	好	无	171.3	242.5
19	400	200	40	980	60	好	无	170.2	238.1
20	400	200	40	980	60	好	无	171.8	246.7
21	400	200	40	980	60	好	无	173.1	275.6
22	400	200	40	980	60	好	无	172.5	246.3
23	400	200	40	980	60	好	无	172.0	248.7
平均	400	200	40	980	60			171.8	249.7

表 3-5 样品化验结果/%

Table 3-5 The analysis results of samples /%

样品名称	Pb	Sb	Ag*	In*	Zn	Cu	Fe	As	S	Na_2S
合金	53.25	44.02	1582	25	-	0.08	-	0.06	-	-
熔炼渣	2.10	1.22	115	190	8.20	0.35	11.95	0.24	36.56	52

注：*表示单位为 g/t

从以上平行实验结果可得出如下结论：①最佳条件下熔炼平行性好，按熔炼渣计硫的入渣率为 98.5%，硫基本上被固定在熔炼渣中；②炉料配比（重量比）：精矿：纯碱：煤粉＝100：50：10；③过程控制条件：温度 980℃，时间 60min；④各主要金属直收率(按合金计，%)：Pb 87.36、Sb 79.82、Ag 84.94、(Cu 12.27、As 12.89)；⑤金属入渣率(按渣计，%)：Pb 5.00、Sb 3.21、Ag 8.97、In 69.76、Zn 95.28、Cu 78.00、Fe 87.74、As 75.41；⑥熔炼渣中硫化钠含量为 52%，渣率为 62.4%。

表 3-5 所示化验结果也表明，原料中的铅锑大部分进入合金中，其他伴生元素如铜、锌等基本上不参与熔炼反应而进入渣中。

3.2 铅渣碱性熔炼工艺研究

考虑到全流程中焦锑酸钠制取过程会产出铅渣（利用硫化钠浸出脆硫铅锑矿精矿或鼓风炉锑氧粉时所产生的浸出渣），且这些铅渣将全部返回熔炼段，故以铅渣作原料也进行了相应的熔炼实验。本实验条件和方法参照 3.1。

经过计算，制取焦锑酸钠全流程所产生的锑氧粉浸出渣和脆硫铅锑矿精矿浸出渣的重量比约为 1：5。故本实验所用原料是锑氧粉浸出渣和脆硫铅锑矿精矿浸出渣按 1:5 的比例混合后的混合铅渣，该渣成分见表 3-6。

表 3-6 混合铅渣成分/%

Table3-6 Composition of mixed lead residue/%

元素	Pb	Sb	Zn	Sn	In*	Ag*	Fe	Cu	SiO_2	CaO	S
品位/%	38.02	2.98	6.73	0.32	200	1000	9.68	0.42	3.42	2.02	17.96

注：*表示单位为 g/t

3.2.1 实验结果与讨论

由于铅渣是脆硫铅锑矿精矿或者鼓风炉锑氧粉经过浸出锑以后所产生的浸出渣，故其相应的锑含量和硫含量要比脆硫铅锑矿低而铅含量则高，其他成分除砷以外基本上与脆硫铅锑矿相当。

同样，首先根据公式（3-1）、公式（3-2）计算出熔炼 400g 铅渣所需纯碱和煤粉的量，进而以此为基础进行铅渣熔炼实验。

铅渣熔炼实验结果如表 3-7 所示。

表 3-7 铅渣熔炼实验结果

Table 3-7 Experimental results of alkali smelting lead residue

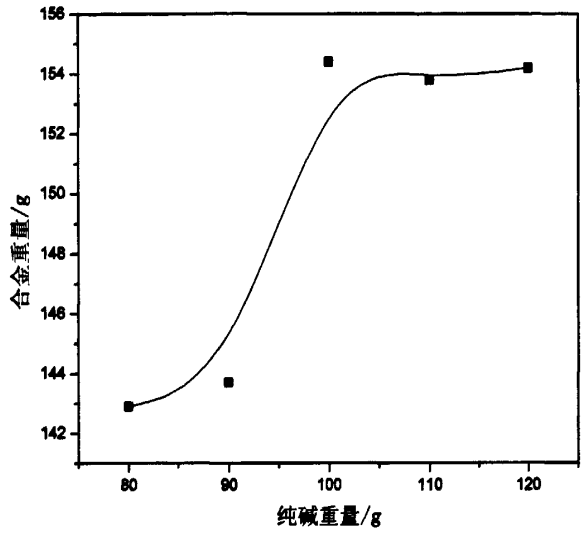
序号	投入/g			条 件		现 象	产出/g	
	铅渣	纯碱	煤粉	温度/℃	时间/min	渣熔	合金	熔炼渣
51	400	80	40	1050	90	一般	142.9	268.8
52	400	90	40	1050	90	好	143.7	272.4
53	400	100	40	1050	90	好	154.4	248.3
54	400	110	40	1050	90	好	153.8	245.8
55	400	120	40	1050	90	好	154.2	245.5
56	400	100	20	1050	90	好	143.6	277.4
57	400	100	30	1050	90	好	145.3	276
58	400	100	50	1050	90	差	145.8	284
59	400	100	60	1050	90	差	146.6	273
60	400	100	40	950	90	差	142.2	292.5
61	400	100	40	970	90	一般	142.9	285.5
62	400	100	40	990	90	好	150.5	264.3
63	400	100	40	1000	90	好	152.3	255.4
64	400	100	40	1050	60	差	150.2	263.5
65	400	100	40	1050	80	一般	149.4	276.4
66	400	100	40	1050	100	好	153.3	256.8
67	400	100	40	1050	120	好	152.9	262.2

根据表 3-7，可以绘出各因素对铅渣熔炼效果的影响情况，如图 3-6～3-9 所

示。

3.2.1.1 纯碱加入量对熔炼效果的影响

从图 3-6 可以看出，与熔炼脆硫铅锑矿精矿相比，铅渣熔炼时需要的纯碱量较少，但是需要更高的温度和更长的时间。按公式(3-1)计算，400g 铅渣应配入纯碱量 93.28g，而按实验结果实际需要加入 100g，纯碱过量系数为 1.07。究其原因，可能是由于铅渣中铅的含量较多、锑的含量较低，此铅渣的物相与脆硫铅锑矿精矿不同所致。



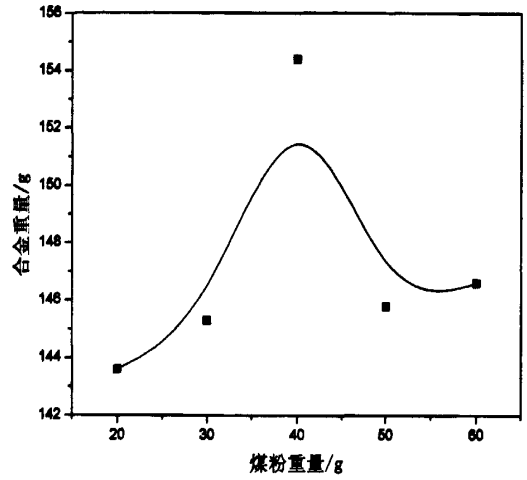
固定条件：铅渣 400g，纯碱 100g，煤粉 40g，温度 1050℃，时间 90min。

图 3-6 熔炼铅渣时纯碱加入量对熔炼的影响

Fig. 3-6 Effect of soda dosage on lead residue smelting

3.2.1.2 煤粉加入量对熔炼效果的影响

铅渣熔炼时煤粉加入量对熔炼效果的影响如图 3-7 所示。按公式(3-2)计算，400g 铅渣需耗煤粉 7.1g。实验条件下煤粉的最佳用量为 40g，过量系数达到 5.6。与脆硫铅锑矿熔炼相比，可知硫化铅的碱性熔炼比脆硫铅锑矿难进行，过程需要更高的温度和更强的还原气氛。故选择煤粉加入量为：精矿重量：煤粉重量＝1：0.1。



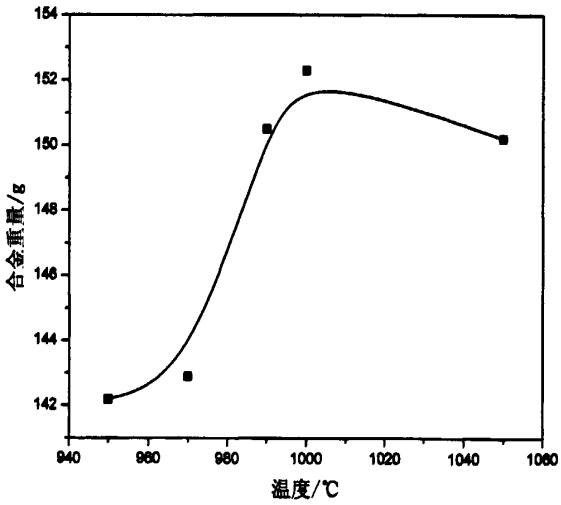
固定条件：铅渣 400g，纯碱 100g，温度 1050℃，时间 90min。

图 3-7 煤粉加入量对铅渣熔炼的影响

Fig. 3-7 Effect of coal dosage on lead residue smelting

3.2.1.3 熔炼温度对熔炼效果的影响

熔炼温度对熔炼效果的影响如图 3-8 所示。温度低于 970℃时，熔炼渣明显可见未熔好；温度为 990～1050℃时，合金重量相差较小，熔炼效果较好；实验条件下，最佳熔炼温度为 1050℃左右。故选择最佳熔炼温度为 1050℃。



固定条件：铅渣 400g，纯碱 100g，煤粉 40g，时间 90min。

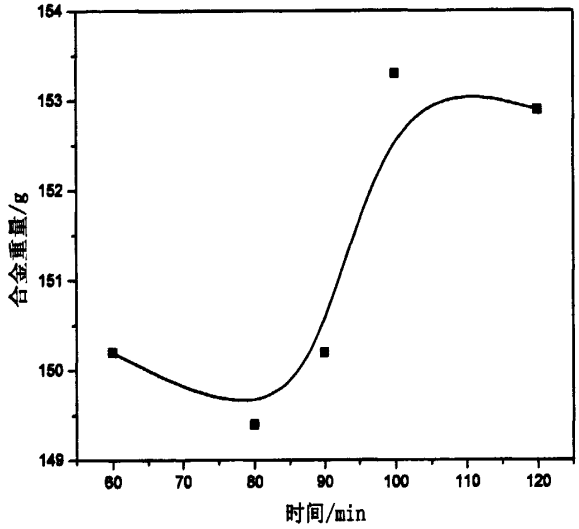
图 3-8 温度对铅渣熔炼的影响

Fig. 3-8 Effect of temperature on lead residue smelting

3.2.1.4 熔炼时间对熔炼效果的影响

从图 3-9 中可以看出，在 60～90min 时间段中出现了一个异常的下降趋势。这也许是由于硫化锑的反应进行得很快，在熔炼前期 60min 以内反应基本完毕，

而硫化铅的反应进行得相对缓慢，要到90min后才快速进行，在60～90min时间段内已生成的锑金属就会有一部分挥发出去，从而出现图中所示的异常曲线。在100～200min熔炼时间范围内，熔炼反应已基本达到平衡，故选择最佳熔炼时间为110min。



固定条件：铅渣400g，纯碱100g，煤粉40g，温度1050℃

图3-9 时间对铅渣熔炼的影响

Fig. 3-9 Effect of time on lead residue smelting

综合以上分析，选择铅渣熔炼时的最佳条件为：①炉料配比（重量比）——铅渣混合渣：纯碱：煤粉＝100：25：10；②过程控制条件——温度1050℃，时间110min。

3.2.1.5 技术经济指标

按选定的最佳条件进行综合实验，然后把所产出的合金和熔炼渣分别混合后取合金样和熔炼渣样。平行实验结果见表3-8，实验样品化验结果见表3-9。

表3-8 综合实验结果

Table 3-8 Total results of comprehensive experiments

序号	投入/g			条件		现象	产出/g	
	铅渣	纯碱	煤粉	温度/℃	时间/min	渣熔	合金	熔炼渣
68	400	100	40	1050	110	好	155.2	248.5
69	400	100	40	1050	110	好	154.2	238.1
70	400	100	40	1050	110	好	154.7	246.5
71	400	100	40	1050	110	好	153.3	255.6

72	400	100	40	1050	110	好	154.0	246.3
73	400	100	40	1050	110	好	153.8	248.7
			以上平均				154.2	247.3

表 3-9 样品化验结果

Table 3-9 The analusis results of samples

样品名称	化验结果/%							
	Pb	Sb	Ag*	In*	Zn	Cu	S	Na_2S
合金	89.88	5.88	2093	20	-	-	-	0
熔炼渣	2.28	0.65	150	246	9.76	0.57	27.52	28

注：*表示单位为 g/t

由表 3-8、表 3-9 可以看出，最佳条件下熔炼平行性好，硫入渣率为 95%，熔炼过程技术经济指标为：①炉料配比（重量比）：铅渣：纯碱：煤粉＝100∶25∶10；②过程控制条件——温度 1050℃，时间 110min；③各主要金属直收率(按合金计，%)：Pb 93.18、Sb 77.80、Ag 83.24；④金属入渣率(按渣计，%)：Pb 3.70、Sb 13.48、Ag 11.24、In 76、Zn 89.91、Cu 84.78；⑤熔炼渣渣率 62%，渣中硫化钠品位：Na_2S 28%。

3.3 本章小结

（1）脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼结果表明，当纯碱量为精矿量的 50%时，相应铅锑直收率达到峰值，且熔渣流动性良好、粘度较低；大部分煤粉被燃烧掉而不是参与还原反应。从实验现象看，煤粉用量也不能过多，否则会造成熔炼渣熔点大大升高且粘度增大，从而影响熔炼指标；脆硫铅锑矿熔炼时反应非常迅速，实验条件下熔炼 60min 即达到平衡；温度低于 950℃时，熔炼进行不彻底，最佳温度为 980℃。

（2）脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼最佳条件为：炉料配比（重量比）：精矿：纯碱：煤粉＝100∶50∶10，温度 980℃，时间 60min。在此条件下，得到的结果为①各主要金属直收率(按合金计，%)：Pb 87.36、Sb 79.82、Ag 84.94；②金属入渣率(按渣计，%)：Pb 5.00、Sb 3.21、Ag 8.97、In 69.76、Zn 95.28、Cu 78.00、Fe 87.74、As 75.42；③熔炼渣中硫化钠品位：Na_2S 52%，熔炼渣渣率 62.4%，硫入渣率 98.5%。

（3）铅渣碱性熔炼实验表明，铅渣熔炼需要相对较少的纯碱量，由于铅含量高，需要更高的温度和还原气氛，反应进行的相对缓慢，反应时间应控制在 90min 以上。

（4）用铅渣碱性熔炼最佳条件为：炉料配比（重量比）：铅渣：纯碱：煤粉＝100：25：10，温度1050℃，时间110min。在此条件下，得到的结果为①各主要金属直收率(按合金计，%)：Pb 93.18、Sb 77.80、Ag 83.24；②金属入渣率(按渣计，%)：Pb 3.70、Sb 13.48、Ag 11.24、In 76、Zn 89.91、Cu 84.78；③熔炼渣中硫化钠品位：Na_2S 28%，熔炼渣渣率62%，硫入渣率95%。

第四章 熔炼渣的综合回收及焦锑酸钠制备研究

由熔炼段产出的熔炼渣除主成分硫化钠以外，还基本上富集了脆硫铅锑矿精矿中除铅锑银以外的有价元素。因此，综合回收利用熔炼渣中的有价元素具有十分重要的意义。本研究对熔炼渣的回收利用采用全湿法流程。首先，通过水浸使熔炼渣中的硫化钠和其他可溶盐进入溶液，使熔炼渣中的可溶物与不溶物分离开来，不溶物全部进入熔炼浸出渣，其中除了富集有锌、铜、铁、铟等元素外，同时也含有少部分铅、锑、银等元素。根据熔炼渣浸出后所得过滤物的成分和性质，可把其定位为含多种金属成分的锌矿，送入选矿厂处理得到锌精矿，从而得以回收其中的有价成分。得到的硫化钠溶液则可以用于浸出脆硫铅锑矿精矿或熔炼段所产生的锑氧粉中，滤液经空气氧化制取焦锑酸钠，溶液过滤后经除杂、结晶产出硫代硫酸钠。

4.1 实验原料与工艺流程

主要原料为熔炼渣、脆硫铅锑矿精矿、锑氧粉。其中熔炼渣和锑氧粉系本研究试验所产出。各原料成分如表 4-1 所示。

表 4-1 原料成分/%

Table 4-1 Composition of the materials /%

物料名称	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	Cu	As	S	Na_2S	Fe	CaO	SiO_2
精矿	26.25	22.48	780	5.10	160	0.28	0.20	22.46	-	7.45	1.82	3.24
锑氧粉	22.91	36.92	35	0.96	35	-	-	1.42	-	-	-	-
熔炼渣	2.37	1.14	125	7.62	180	0.35	0.24	35.2	52	11.31	3.62	4.70

注：*表示单位为 g/t

熔炼渣的处理和焦锑酸钠的制取工艺流程如图 4-1 所示。

4.2 试验方法

4.2.1 熔炼渣中硫化钠浸出研究方法

熔炼渣中硫化钠浸出主要实验装置如图 4-2 所示。

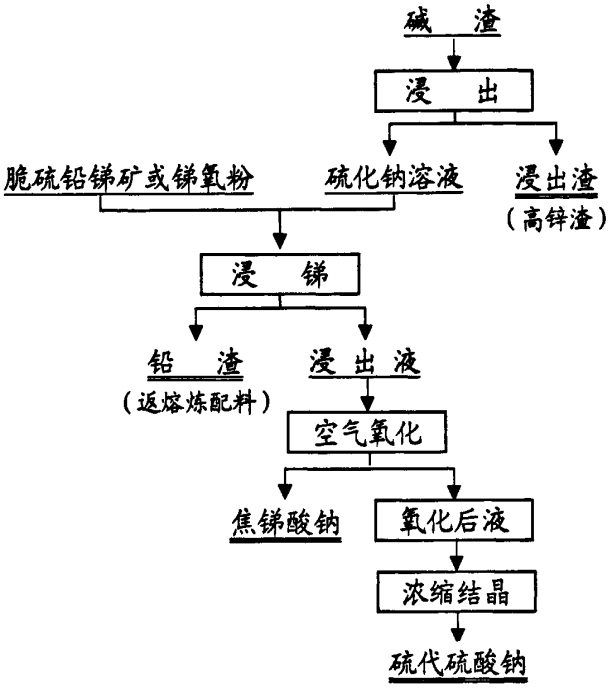
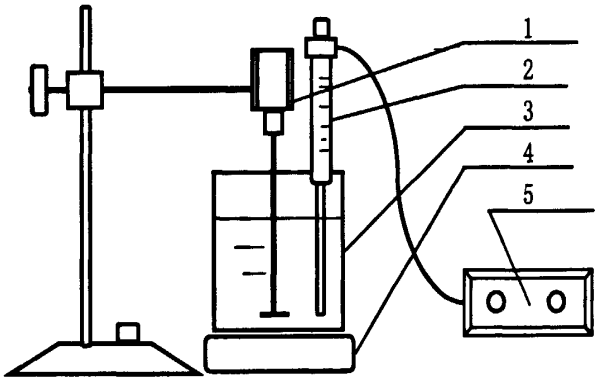


图 4-1　熔炼渣处理和焦锑酸钠的制取工艺流程

Fig.4-1　Flowsheet of alkaline smelting slag and sodium pyriantimonate perparation



1-搅拌器 2-触点温度计 3-烧杯 4-电加热锅 5-继电器

图 4-2 浸出实验装置图

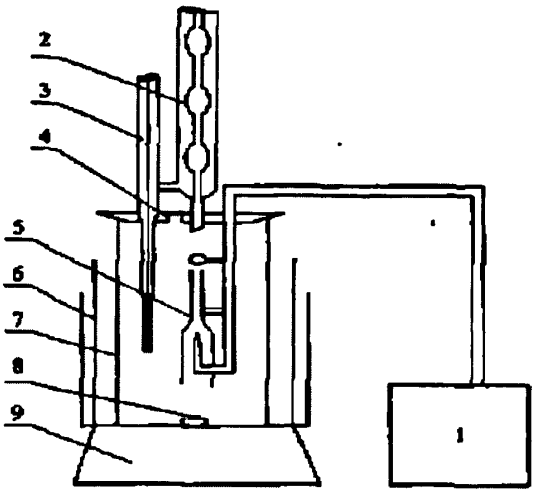
Fig.4-2 Equipment figure of leaching experiment

首先针对熔炼渣中的硫化钠进行浸出实验，主要考察熔炼渣浸出时各个因素例如温度、时间、液固比等对硫化钠浸出率的影响。实验前将熔炼渣破碎，过40 目筛备用。硫化钠矿浆采用真空过滤，滤渣加少许热水洗涤，所有滤液合并一起后用于锑的浸出。

4.2.2 硫化钠浸出脆硫锑铅矿和锑氧粉实验研究方法

熔炼渣中硫化钠经浸出过滤后，所得滤液分别对脆硫锑铅矿和锑氧粉进行锑的浸出实验。取一定体积过滤后所得的硫化钠溶液，并称取一定量的脆硫锑铅矿或鼓风炉所得锑氧粉加入烧杯中，在一定的温度、时间和液固比条件下进行浸出实验，考察锑的浸出率、硫化钠消耗量、浸出渣渣率。

4.2.3 焦锑酸钠制备实验研究方法



1-空压机 2-冷凝管 3-控温计 4-取样孔 5-氧化喷射装置

6-烧杯 7-反应容器 8-搅拌器 9-加热器

图 4-3 空气氧化制备焦锑酸钠实验装置图

Fig.4-3 Equipment figure of of sodium pyroantimonate preparation by air oxidation

硫化钠溶液浸出脆硫锑铅矿和锑氧粉所得的溶液经过滤后，进行焦锑酸钠和硫代硫酸钠制备实验。取一定体积的硫代亚锑酸钠滤液，在一定的温度下，采用空气压缩机强烈喷入空气流，滤液中锑经氧化后以焦锑酸钠形式沉淀下来，反应一定时间后，从取样孔取一定体积的溶液用硫酸高铈容量滴定法分析其中的锑含量确定沉锑效果；所得溶液经过滤后在一定 pH 下进行中和除砷、锑；分析除杂后液中砷、锑含量，达标后浓缩过滤、冷却结晶得到焦锑酸钠。本实验主要考察熔炼渣综合回收后制备焦锑酸钠的产品质量。实验装置如图 4-3 所示。

4.2.4 分析与检测

（1）锑酸钠产品的测定方法

①总锑的测定—硫酸铈滴定法

试样用硫酸-硫酸钾分解，以炭素作还原剂和助溶剂，在盐酸介质中，加磷酸掩蔽高价铁离子，以甲基橙为指示剂，在 80～90℃用硫酸铈标准滴定溶液滴定至溶液红色消失为终点。锑的含量测定范围：5%～65%。 主要试剂 硫酸铈标准滴定溶液{c[$Ce(SO_4)_2$]≈0.1mol/L}:称取 40.50g 硫酸铈[$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$]于 1000ml 烧杯中，加入 30ml 硫酸，搅拌均匀，在电炉上逐渐升温加热溶成糊状，并冒硫酸白烟约 20min ，取下稍冷，加入 140ml 硫酸（1+1），再缓缓加入 400ml 水，搅拌溶解至清亮，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，以水定容。标定：称取 0.2500g 金属锑（质量分数不小于 99.99%）三份，分别置于 3 个 300ml 锥形瓶中，以少量水润湿，加入 12ml 硫酸，加热溶解至清亮，取下冷却，以下操作同分析步骤。随同标定做空白试验。锑的摩尔质量[M(1/2Sb)]为 60.88g/mol。分析步骤 称取 0.3000～0.6000g 试样于 300ml 锥形瓶中，加入 2g 硫酸钾，以少量水润湿，加入 15ml 硫酸，置于电热板上加热，待驱除大部分硫后，盖上表面皿，在保持溶液微沸的温度下溶解 1h。取下稍冷，加入约 3cm^2 定性滤纸，继续加热至滤纸炭化后溶液的暗色消失，取下冷却。加入 40ml 水、30ml 盐酸（1+1），混匀，随同试样做空白试验。向溶液中加入 10ml 磷酸，混匀，煮沸，加入 2 滴甲基橙指示剂（1g/L），在保持溶液 80～90℃的温度下，用硫酸铈标准滴定溶液滴定至溶液的红色恰好消失，即为终点。

② 三价锑的测定—碘量滴定法

样品用一定量的酒石酸溶解，在有碳酸氢钠存在下，用碘标准滴定溶液滴定试液中的三价锑、以消耗碘标准滴定溶液的量计算三价锑的含量。试料中的三价砷定量地干扰三价锑的测定。如果试料中含砷，应从计算结果中减去。200mg 亚硝酸根、100mg 硝酸根、7mg 二价铜对测定不干扰，三价铁含量超过 0.5mg 干扰测定。测定范围：0.1%～1.0%。主要试剂 三氧化二砷标准溶液（1mg/ml）、碘标准滴定溶液[c（$1/2I_2$）≈0.01mol/L]：称取 1.27g 碘和 40g 碘化钾置于 400ml 烧杯中，加水溶解，移入 1000ml 容量瓶中，用水定容。移入棕色玻璃瓶中避光保存。用亚砷酸钠标准溶液标定。三氧化二砷的摩尔质量，M($1/4As_2O_3$)，为 49.45g/mol。分析步骤 称取 1.0000g 试料置于 500ml 锥形瓶中，加少量水润湿，加入 100ml 酒石酸溶液（100g/L），置于电炉上加热，在保持溶液微沸的温度下，溶解 20min，取下冷却。加入 20ml 氢氧化钠溶液（230g/L），冷却。随同试料做空白试验。加入炭酸氢钠中和剩余的酒石酸并过量约 4g，加入淀粉溶液（10g/L），保持溶液在 15～45℃之间，用碘标准滴定溶液滴定至浅蓝色，即为终点。锑的摩尔质量[M(1/2Sb)]为 60.88g/mol。

③氧化钠的测定—原子吸收光谱法

试样经氢氟酸、硫酸处理。加入酒石酸防止锑盐水解。用火焰原子吸收光谱

法测定钠。氧化钠标准溶液（含 Na_2O 0.5mg/ml）:将氯化钠于 500～600℃保温 45min，取出后于干燥器中放冷。称取 0.9425g 氯化钠置于 1000ml 容量瓶中，加水溶解并定容。分析步骤 称取 0.5000g 试样于铂金皿内，用水润湿，加 10ml 氢氟酸，摇匀，放置 5min。加 5ml 硫酸，摇匀。置于砂浴上加热（防止突沸）至有大量白烟发生时停止加热，冷却至室温。加 2g 酒石酸、20ml 水，摇溶。移入 250ml 容量瓶中，以水定容。氧化钠的测定 移取 5.00ml 试液于 100ml 容量瓶中，以水定容。用空气—乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长 589.0nm 处测量钠的吸光度。工作曲线范围：氧化钠 0～2500μg/100ml。

4.2.5 实验结果计算

（1）精合金产出率＝精合金总量÷投入的粗合金量×100%;

（2）杂质元素的去除率＝{1-（精合金中杂质含量×精合金产出率÷投入的粗合金中杂质含量）}×100%;

（3）金属铅锑的直收率＝精合金中铅锑的含量×精合金产出率÷投入的粗合金中铅锑含量×100%。

4.3 结果与讨论

4.3.1 熔炼渣中硫化钠的浸出

4.3.1.1 温度对硫化钠浸出的影响

固定条件：浸出时间 90min，液固比 4:1，搅拌速度 500r/min。考察温度对熔炼渣中硫化钠浸出率的影响。

显然，温度是影响硫化钠浸出的重要因素，如图 4-4 所示。在实验温度范围内，随温度的上升，硫化钠的浸出率几乎呈直线上升。但当温度超过 90℃时，硫化钠的浸出率呈现略微下降的趋势，可能是因为温度增高，增加了溶液中硫化钠的氧化程度。故选择最佳浸出温度为 90℃。

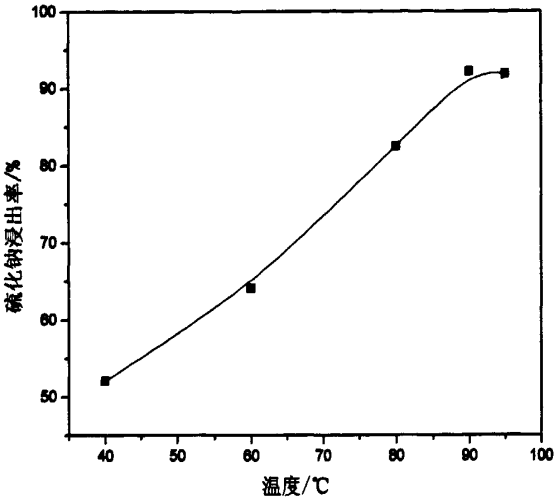


图 4-4 温度对硫化钠浸出的影响

Fig. 4-4 Effect of temperature on sodium sulfide leaching

4.3.1.2 液固比对硫化钠浸出的影响

固定条件：浸出时间 90min，温度 90℃，搅拌速度 500r/min。考察液固比对熔炼渣中硫化钠浸出率的影响。

液固比对硫化钠浸出率的影响效果如图 4-5 所示。当液固比太小时（L:S<3:1），溶液中硫化钠的浓度过高、体系含固量过大，均影响固液面的表面扩散，造成硫化钠的浸出率不高。当液固比太大（L:S>5:1）时，由于体系过大，造成硫化钠被氧化的量增大。同时根据前面的理论分析，浸出锑时硫化钠的浓度宜控制在 110～130g/L。故选择合适的液固比为 4:1。

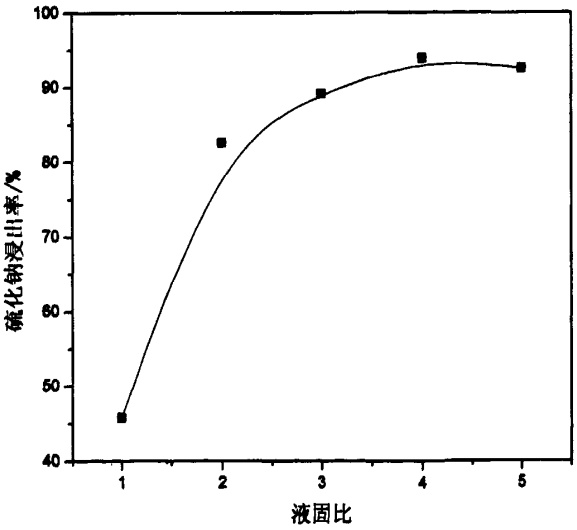


图 4-5 液固比对硫化钠浸出的影响

Fig. 4-5 Effect of L/S ratio on sodium sulfide leaching

4.3.1.3 时间对硫化钠浸出的影响

固定条件：液固比 4:1，温度 90℃，搅拌速度 500r/min。考察浸出时间对熔炼渣中硫化钠浸出率的影响。

浸出时间对硫化钠的浸出率也有很大的影响，如图 4-6 所示。理论上讲，硫化钠极易溶于水，其溶解速度应该很快。但从图中看出，溶解时间需要 80min 以上，可能是由于熔炼渣含有其他不溶物质，渣中成分相互紧密结合形成固溶体，使得硫化钠溶解缓慢。本研究选择最佳浸出时间为 90min。

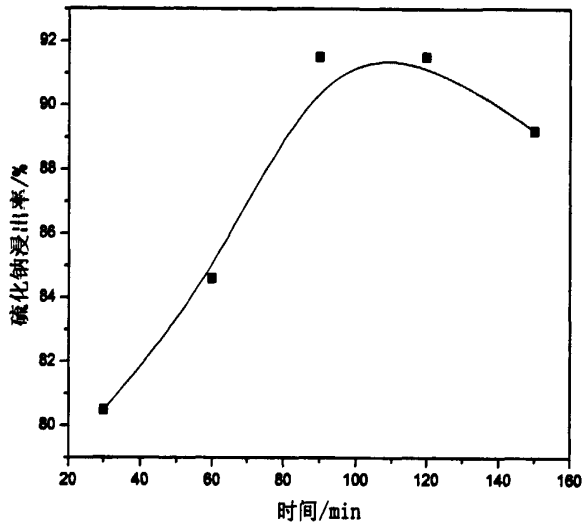


图 4-6 时间对硫化钠浸出的影响

Fig. 4-6 Effect of time on sodium sulfide leaching

浸出后的硫化钠溶液碱性很强，矿浆颗粒很细，过滤时往往造成透滤，使所得硫化钠滤液变成黑色的悬浮液，要静置 12h 以上才变得清亮。为了解决这个问题，对过滤用的滤布材质作了比较和选择，最后认为丙纶加强纤维滤布最适合于硫化钠矿浆的过滤。

综上所述，从熔炼渣中浸出硫化钠的最佳条件为：液固比 4:1、温度 90℃、时间 90min。在此条件下硫化钠的浸出率可以达到 90%以上。

4.3.1.4 硫化钠浸出综合验证实验

根据以上得出的最佳条件：S:L =1:4、温度 90℃、时间 90min，对硫化钠浸出进行了综合实验验证，结果见表 4-2。

表 4-2 综合实验结果

Table 4-2 Total results of comprehensive experiments

序	投 入/g		产 出				硫化钠	渣率
号	熔炼渣	硫化钠	滤液/mL	硫化钠/(g/L)	硫化钠/g	浸出渣/g	浸出率/%	/%
1	600	312	2548	112.9	287.7	301.2	92.2	50.2
2	600	312	2538	114.5	290.5	291.6	93.1	48.6

3	600	312	2562	111.8	286.4	307.8	91.8	51.3
4	600	312	2539	114.1	289.8	293.4	92.9	48.9
5	600	312	2553	111.9	285.8	306	91.6	51
				平均			92.3	50

由表 4-2 知，最佳浸出条件下硫化钠的浸出率约为 92%；所得硫化钠溶液含硫化钠约 110g/L，得到的硫化钠溶液成分如下表 4-3 所示，符合浸出锑制焦锑酸钠产品的条件。

表 4-3 硫化钠浸出液成分

Table 4-3 Compositions of sodium sulfide leaching solution

组分	Na_2S	Na_2CO_3	$NaAsO_3$	NaOH	Na_2SO_3	Na_2SO_4
含量/(g/L)	110	0.48	0.42	1.30	0.35	1.40

4.3.1.5 熔炼渣浸出后物料的成分和组成

熔炼渣经浸出、过滤后所得滤渣相对于熔炼渣的渣率为 50%，则其相对于脆硫铅锑矿精矿的渣率为 50%×62.4%=31.2%。滤渣几乎富集了脆硫铅锑矿精矿中所有的锌、铁和硅、钙等元素，同时还含有铅、锑、银、铟等有价元素。滤渣（锌矿）成分如表 4-4 所示，可以看出其中的铅锌总含量约 20%。

表 4-4 锌矿成分/%

Table 4-4 Compositions of zinc ore/%

名 称	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	S	Na_2S	Fe	CaO	SiO_2
浸出渣	4.68	0.75	260	15.31	350	24.80	2.68	22.52	4.86	6.35

注：*表示单位为 g/t

通过比较滤渣和熔炼渣中的锑成分可以看出，熔炼渣中的锑有相当一部分被浸出进入硫化钠溶液。计算得知硫化钠浸出熔炼渣后，锑有 67%被浸出进入硫化钠溶液；实际化验得出硫化钠溶液中的锑含量为 1.6～1.9g/L，此数据与计算数据基本一致。按照熔炼实验结果，精矿中锑的入渣（熔炼渣）率为 3.21%，进入熔炼渣中的锑浸出后直接变成焦锑酸钠产品，这相当于精矿中锑的直收率又提高了 3.21%×67%=2.15%。

对滤渣（锌矿）中锌和铁作了物相分析，结果如表 4-5 所示。

表 4-5 锌矿中主金属锌、铁的物相分析结果

Table 4-5 Phase compositions of zinc and iron in zinc ore

元素名称	Zn				Fe			
物相	Zn/ZnS	Zn/ZnO	Zn/其他	合计	Fe/FeS	Fe/Fe_xO_y	Fe/其他	合计
结果/%	97.20	0.28	2.52	100	99.48	0.25	0.27	100

从表 4-5 可以看出，锌和铁基本上都以硫化物形式存在于渣中，实验结果与理论分析结果相吻合。因此，锌在熔炼渣浸出渣中应该以单体硫化锌形式存在，

这给该渣的进一步化学选矿分离提供了依据，因为锌的硫化矿物很容易通过化学选矿得到分离和富集。

4.3.2 硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿和鼓风炉锑氧粉

利用硫化钠浸出脆硫铅锑矿(或锑氧粉)中的锑以制取焦锑酸钠产品的体系已有相关生产厂家使用，最典型的工艺是空气氧化法，其工艺技术条件比较成熟。

本研究所得硫化钠溶液成分比较复杂，除主成分 Na_2S 以外，还含有 Na_2CO_3、$NaAsO_3$、NaOH、Na_2SO_3、Na_2SO_4 等物质。因此，参照实际生产操作条件，本实验主要考察由熔炼部分所得熔炼渣经过水浸而得的硫化钠溶液体系与常规硫化钠体系的性质差别，研究本体系对锑的浸出效果、硫化钠的消耗和焦锑酸钠产品、硫代硫酸钠副产品的质量等几个方面的影响因素。

4.3.2.1 硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿的效果

按每 500g 脆硫铅锑矿精矿加入 2000mL 硫化钠溶液在给定条件下进行浸出，浸出后抽滤，滤渣用少量热水洗涤后干燥、称重（铅渣）。浸出时固定条件：温度 90℃、时间 90min、S∶L=1∶4。

利用硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿的实验结果如表 4-6 所示。

表 4-6 脆硫铅锑矿浸出效果

Table 4-6 Result of leaching jamesonite concentrate

实验序号	投入				产出			锑浸出率 /%	Na_2S 消耗 g/g-Sb	铅渣渣率 /%
	J.C. /g	含 Sb /g	熔炼渣浸出液 /mL	含 Na_2S /(g/L)	浸出液 /mL	Sb /(g/L)	铅渣 /g			
1	500	112.4	2000	101.4	1850	54.3	356	89.4	2.02	71.2
2	500	112.4	2000	104.0	1880	53.8	357	90.0	2.06	71.4
3	500	112.4	2000	106.3	1760	59.4	343	93.0	2.03	68.6
4	500	112.4	2000	121.5	1820	56.6	346.5	91.6	2.36	69.3
5	500	112.4	2000	109.6	1690	61.5	347.5	92.5	2.11	69.5
以上平均								91.3	2.12	70

注：J.C.表示脆硫铅锑精矿

由表 4-6 知，利用熔炼渣浸出液浸出脆硫铅锑矿精矿时，锑浸出率平均约 91.3%（按投入的精矿计），铅渣渣率 70%，硫化钠消耗 2.12t/t-Sb，且不消耗氢氧化钠。文献[97]提出的空气氧化法生产焦锑酸钠的工艺数据表明，硫化钠体系浸出每吨锑消耗约 Na_2S 2.0t（纯量）及 NaOH 25kg，锑的浸出率可达到 97.52%。通过本研究所得硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿中的锑的浸出率则达到 90%左右，其

浸出效果较好，而且本研究所得硫化钠溶液中由于含有一定浓度的氢氧化钠，因此不须额外加入氢氧化钠，即可以满足锑浸出的需要。

4.3.2.2 铅渣成分

脆硫铅锑矿精矿浸出锑后的铅渣成分如表 4-7 所示。除了锑、砷、硫以外，精矿中其他各元素基本上入铅渣。硫化钠溶液对锑的浸出有良好的选择性，除砷有 85%被浸出以外，其他杂质元素基本上不被浸出。所产出的铅渣返回熔炼段与脆硫铅锑矿精矿一起按实际产量比例进行配矿。

表 4-7 铅渣成分/%

Table 4-7 Compositions of lead slag/%

元素	Pb	Sb	Zn	Sn	In*	Ag*	Fe	Cu	SiO_2	CaO	S
品位/%	37.79	2.83	7.29	0.42	220	1114	10.64	0.40	4.52	2.41	20.54

注：*表示单位为 g/t

4.3.2.3 硫化钠溶液浸出鼓风炉锑氧粉的效果

参照 4.3.2.1 所用的条件和方法，对从锑氧粉（成分见表 4-1）浸出锑以制取焦锑酸钠产品也作了相关实验。

固定条件：温度 90℃、时间 90min、液固比为 4∶1，考察此条件下硫化钠浸出鼓风炉产出的粗锑氧粉的效果。

锑氧粉浸锑效果及硫化钠消耗见表 4-8。锑氧粉浸出渣主要成分见表 4-9。

表 4-8 锑氧粉浸出效果

Table 4-8 Result of leaching antimony oxide powder

实验序号	投入				产出			锑浸出率/%	Na_2S 消耗 g/g-Sb	渣率/%
	锑氧粉/g	Sb/g	熔炼渣浸出液/ml	Na_2S/(g/L)	浸出液/ml	Sb/(g/L)	浸出渣/g			
1	500	184.6	2000	168.7	2150	79.2	276.5	92.3	1.98	55.3
2	500	184.6	2000	158.4	2180	77.7	284	91.8	1.87	56.8
3	500	184.6	2000	141.8	2260	76.0	274.5	93.1	1.65	54.9
4	500	184.6	2000	174.1	2220	77.2	284	92.9	2.03	56.8
5	500	184.6	2000	160.5	2190	78.0	281	92.5	1.88	56.2
以上平均								92.5	1.88	56

由表 4-8 可知，在此实验条件下，用硫化钠溶液浸出鼓风炉锑氧粉时，锑浸出率平均约 92.5%，每吨锑金属消耗硫化钠 1.88t；典型的锑氧粉浸锑后浸出渣的成分（%）：Pb 41.13、Sb 5.42、Ag 60g/t；锑氧粉浸出渣渣率为 56%。

表 4-9 锑氧粉浸出渣主要成分/%

Table 4-9 Chemical compositions of antimony oxide powder leaching slag /%

样品名称	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	S
锑氧粉浸出渣	41.13	5.42	60	1.73	50	2.32

注：*表示单位为 g/t

由表 4-9 知，锑氧粉浸出渣中铅、锑的总含量与表 4-7 所述铅渣成分相似，可将其返回熔炼段配料。

4.3.3 焦锑酸钠的制备

4.3.3.1 焦锑酸钠产品质量

分别对 4.3.2.1 和 4.3.2.3 中所获得的锑浸出液采用空气氧化法制取焦锑酸钠，其氧化沉锑工艺条件和结果如表 4-10 所示。

表 4-10 锑的硫化浸出液氧化数据

Table 4-10 Oxidation data of sulfide leaching liquid for antimony

编号	溶液体积 /ml	锑浓度 /(g/L)	氧化时间/h	温度 /℃	氧化后液锑浓度/(g/L)	沉锑率 /%
1	1880	53.8	56	75	0.37	99.3
2	1690	61.5	95	75	1.00	98.54
3	2150	79.2	70	90	0.14	99.87

从表 4-10 数据中可以看出，氧化的时间长短与锑的起始浓度有较大的关系，随起始锑浓度的升高，氧化所需的时间逐渐加长。氧化结束后，过滤；焦锑酸钠产品浆化、洗涤、干燥后即成为成品。

实验所得的焦锑酸钠产品质量如表 4-11 所示。

表 4-11 实验所得焦锑酸钠样品质量/%

Table 4-11 The quality of the sodium pyroantimoniate sample attained in experiment /%

原料	∑Sb	Sb_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CuO	Cr_2O_3	V_2O_5	PbO	颜色	粒度
J.C	49.20	0.21	12.50	0.015	0.0005	0.0005	0.001	0.02	银灰	-100 目
锑氧粉	49.38	0.18	12.63	0.012	0.0003	0.005	0.0005	0.02	白色	-100 目

注：J.C 表示脆硫铅锑精矿

从表 4-11 可知所得焦锑酸钠质量完全达到了电子工业级质量标准（ZBG12019-89）。说明本研究工艺中所产生的硫化钠可用于浸取脆硫铅锑矿或锑氧粉以制取合格的焦锑酸钠产品。

4.3.3.2 副产品硫代硫酸钠的质量

含硫代硫酸钠的溶液为焦锑酸钠生产过程的氧化后液，其典型成分见表 4-12。

表 4-12 氧化后液的化学成分

Table 4-12 Chemical compositions of the raffinate

ρ(Sb)/(g/L)	ρ(As)/(g/L)	c($Na_2S_2O_3$)/(mol/L)	c(Na_2SO_3)/(mol/L)	c(Na_2S)/(mol/L)	c(Na_2SO_4)/(mol/L)	pH
3.03	0.20	1.85	0.04	0.12	0.22	13

制备硫代硫酸钠必须进行除砷和锑，否则将严重影响产品质量。除砷和锑的方法是用硫酸对氧化后液进行中和，按一定比例加入硫酸亚铁进行除砷和锑，具体效果见表 4-13。

表 4-13 中和反应脱除砷、锑的效果

Table 4-13 Data of neutralization reaction from industrial production

编号	溶液体积/ml	氧化后液砷浓度/(g/L)	氧化后液锑浓度/(g/L)	中和终点/pH	中和后液砷浓度/(g/L)	中和后液锑浓度/(g/L)
1	1500	1.25	1.21	6.5	0.92	0.96
2	1500	0.78	1.08	6.5	0.48	0.94
3	1500	0.83	1.02	7.5	0.51	0.93

由表 4-13 可知，控制 pH 和硫酸亚铁的加入量使砷的含量降低至 0.48 $g\cdot L^{-1}$，锑的含量降低至 0.94 $g\cdot L^{-1}$ 很好地除去硫代硫酸钠中的砷、锑。中和后的溶液经过滤、浓缩，浓缩后液的比重达 1.5 左右时放入过滤槽以除去浓缩液中的硫酸钠和亚硫酸钠结晶，滤液接着放入结晶槽冷却结晶得到硫代硫酸钠，通过离心机甩干得到的硫代硫酸钠产品，经分析化验，该产品达到硫代硫酸钠二级品的质量要求，该产品质量如表 4-14 所示。

表 4-14 副产品硫代硫酸钠的化学成分/%

Table 4-14 Chemical compositions of the sodium thiosulfate by-product /%

项目	$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$	硫化物	铁	铅	砷	水不溶物
含量	97.83	0.003	0.0012	0.0001	0.02	0.024

4.4 本章小结

(1)脆硫锑铅矿碱性熔炼渣浸出实验表明：随温度的上升，硫化钠的浸出率几乎呈直线上升，温度至 90℃时，硫化钠的浸出率最好；当液固比 4:1 时，溶液中硫化钠浓度可控制在 110～130g/L 左右，浸出率较高；最佳浸出时间 90min。在上述条件下，硫化钠的浸出率可以达到 92%，所得硫化钠溶液含硫化钠约 110g/L，溶液成分正好符合浸出锑的要求；熔炼渣浸出硫化钠的同时，熔炼渣中的锑约 67%被浸出进入硫化钠溶液。

(2)熔炼渣经浸出后所得滤渣含锌 15.31%，含 S25.90%，含铁 22.52%，物相分析表明锌主要以硫化锌的式存在于渣中，可通过浮选得到锌精矿。

(3)利用熔炼渣浸出液即硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿时，锑浸出率平均约91.3%，铅渣渣率70%，每吨锑金属消耗硫化钠2.12t，典型的脆硫铅锑矿精矿浸锑后的浸出渣含Pb 37.79%、Sb2.83%，返回熔炼段配料。

(4)利用熔炼渣浸出液即硫化钠溶液浸出鼓风炉锑氧粉时，锑浸出率平均约92.5%、每吨锑金属消耗硫化钠 1.88t；典型的锑氧粉浸锑后的浸出渣含 Pb 41.13%、Sb 5.42%，返回熔炼段配料。

(5)锑浸出液通过空气氧化法制备焦锑酸钠，其质量达到电子工业级质量标准；氧化后液经中和除砷、锑后，根据结晶温度的不同，首先结晶除去硫酸钠和亚硫酸钠，然后继续冷却结晶得到硫代硫酸钠，其质量等级为二级。

第五章 利用铅锑合金制备锑白的研究

从熔炼段产出的铅锑合金首先经过碱性氧化精炼，把其中的杂质元素（主要是As、Sn、Fe等）降低到所要求的限度，然后精炼合格的铅锑合金入锑白炉吹炼即得锑白产品。从锑白炉放出的底铅经铸板后送铅电解系统。

利用铅锑合金直接制造锑白的技术已经有相应的专利，并且已经有工厂在使用。本研究主要为了达到以下两个目的，其一为进一步探索碱性精炼的各种条件，尽量改善现场操作环境条件，降低消耗；其二为开发锑白新品种，即开发粒径大于0.6μm的锑白产品。

按照以上两点要求，本研究进行了系统的半工业实验，取得了良好的效果，达到了预期目标。

5.1 原辅材料

本实验所用的铅锑合金（以下称"粗合金"）主要成分如表5-1所示。

辅助材料主要是碱性精炼过程用的氢氧化钠（工业级）、硝酸钠（工业级）、硫磺（工业级）等。

表5-1 铅锑合金成分/%

Table 5-1 Chemical compositions of lead and antimony alloy /%

元素	Pb	Sb	Ag*	Sn	In*	As	Cu	S
含量	58.18	39.46	1685	0.11	121	1.02	0.72	0.042

注：*表示单位为g/t

5.2 工艺流程

本实验工艺流程如图5-1所示。砷熔炼渣可通过水洗、加铁盐沉砷的方式回收锑，砷被固定在铁渣中另行处理；底铅经铸阳极板后入电铅系统。

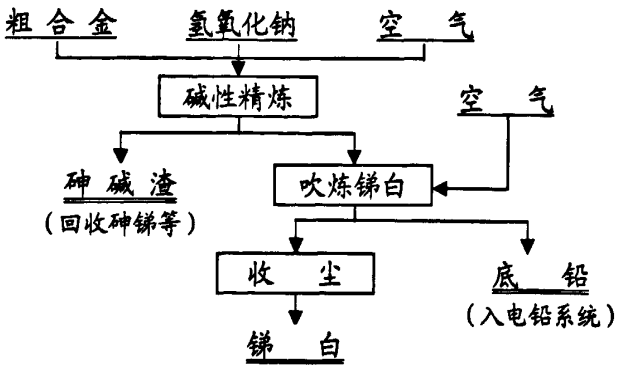


图 5-1 铅锑合金吹炼锑白的工艺流程

Fig. 5-1 Flow sheet of blowing Pd-Sb alloy to prepare antiminy trioxide

5.3 实验方法与设备

对粗合金进行碱性精炼实验时主要设备如表 5-2 所示。

表 5-2 碱性精炼实验主要设备

Table 5-2 Major equipments used in alkali refining experiment

序号	设备名称	规格型号	产地
1	硅碳棒电炉	SX2-10-13	天津天有利科技有限公司
2	电动搅拌机	6511/7312-1 型	上海苏豪智能系统有限公司
3	热电偶	0～1000℃	镇江市港联仪表有限公司
4	温度控制器	0～1200℃	镇江市港联仪表有限公司
5	不锈钢坩埚	1Cr18Ni9Ti 厚度 6mm，容积 12000mL	自制
6	空气压缩机	W-0.3 / 8	大丰市大力星机械厂

吹炼锑白实验时所用的主要设备如表 5-3 所示。实验装置如图 5-3 所示。

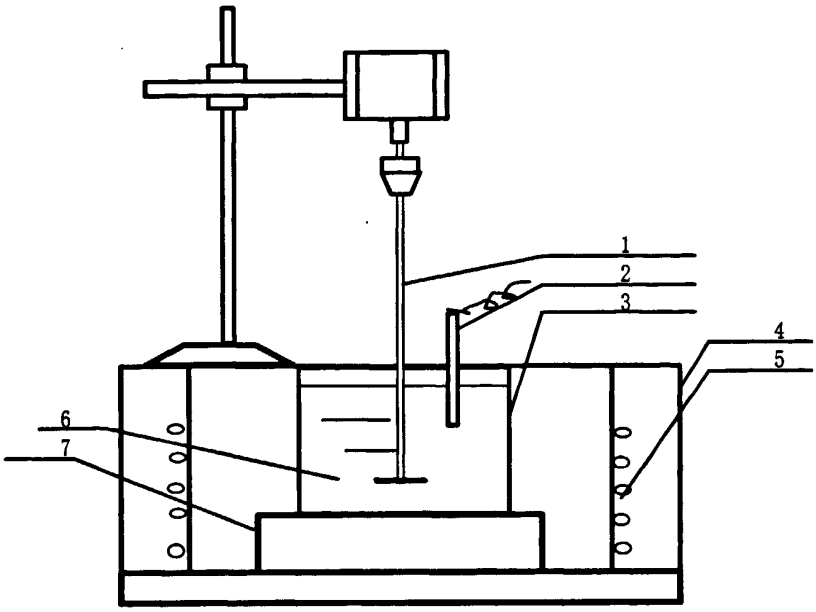
表 5-3 吹炼锑白实验主要设备

Table 5-3 Major experiment equipments used in blowing antimony trioxide

序号	设备名称	规格型号	产地
1	鼓风机	2.2KW	长沙鼓风机厂
2	离心风机	4KW	长沙鼓风机厂
3	硅碳棒电炉	12KW	长沙实验电炉厂
4	热电偶	0～1000℃	镇江市港联仪表有限公司
5	温度控制器	0～1200℃	镇江市港联仪表有限公司
6	不锈钢坩埚	10000mL	自制
7	布袋收尘器		自制

进行碱性精炼时，先预热电炉，称取一定量已破碎的粗合金加入坩埚中，每个周期加入坩埚中的铅锑合金约 80kg。电炉升温至 560℃，待炉内坩埚中的合金熔化好后，即开始计量加入氢氧化钠等物料，然后开动搅拌，开始碱性精炼过程。实验过程如需继续添加试剂，则先捞出浮于合金表面的精炼渣（砷熔炼渣）再添

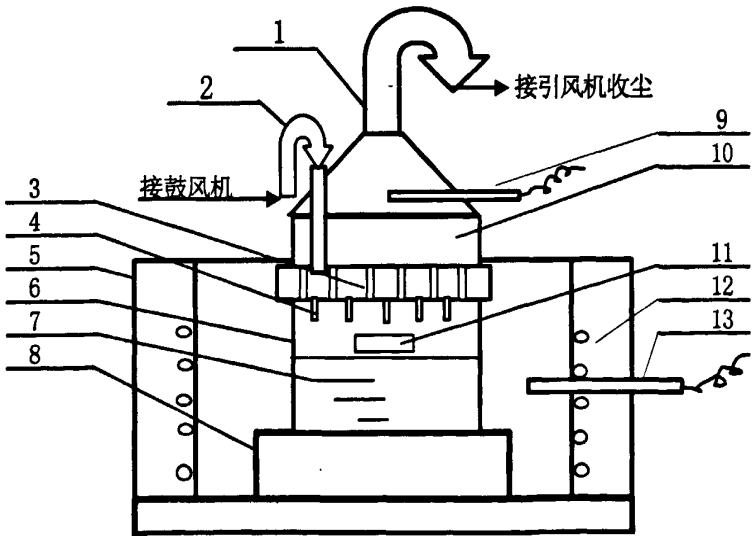
加试剂。待一个实验周期结束以后，把合金表面的渣捞尽，即停搅拌、停电，倒出坩埚内合金。实验装置如图 5-2 所示。



1—电动搅拌器；2—热电偶；3—坩埚；4—电炉；5—硅炭棒；6—合金熔体；7—垫块

图 5-2 碱性精炼装置图

Fig. 5-2 Figure of major experiment equipments of alkali refining



1—出气管；2—进气管；3—布气箱；4—吹风管；5—电炉；6—坩埚；

7—合金熔体；8—垫块；9，13—热电偶；10—空腔；11—操作孔；12—硅炭棒

图 5-3 吹炼锑白实验装置图

Fig. 5-3 Figure of experiment equipment for blowing antimony trioxide

在进行吹炼锑白实验时，先从操作孔往坩锅内加入约 8kg 经过碱性精炼的铅

锑合金（以下称"精合金"），升温，待达到要求温度、合金熔化好时，捞尽合金表面不熔渣，调节好吹管高度，即可开始吹炼操作。吹炼时，首先开动引风机，后开鼓风机，调节好所需风量。吹炼过程视情况适当加入新鲜铅锑合金及捞渣。通过热电偶 13 控制合金液温度，热电偶 9 控制空腔温度。当底合金的锑含量达到要求时，停炉，倒出底合金，再进入下一个实验周期。必要时可清理收尘系统中的锑白。

5.4 结果与讨论

5.4.1 净化除杂

本实验主要考察三种体系的除杂效果，分别为：①氢氧化钠＋硝酸钠；②氢氧化钠＋硝酸钠＋空气；③氢氧化钠＋空气。因为砷是影响最大又较难除去的杂质元素，故实验除杂指标以砷为标准。要求经过碱性精炼以后，精合金杂质元素含量为：As＜0.015%、Sn＜0.025%。

精炼时温度控制在 530℃左右，搅拌速度 120r/min，所需空气由空压机鼓入，鼓风量为 0.3m^3/min，空气压力为 0.8MPa。

上述三种体系的除砷效果如表 5-4 所示。

表 5-4 三种体系的除砷效果

Table 5-4 Results of removing arsenic in different systems

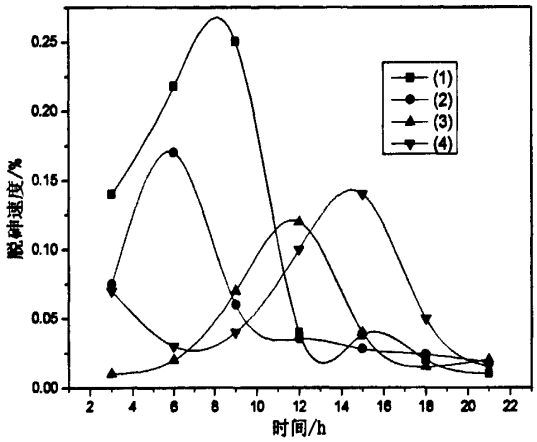
实验序号	1	2	3	4	5	6	7	8
体系	①	①	①	①	①	②	②	③
砷初始浓度/%	0.27	0.032	1.25	1.02	1.03	0.24	0.90	1.62
砷终止浓度/%	0.013	0.010	0.008	0.011	0.011	0.011	0.011	0.009
精炼时间/h	17.45	18.50	22.22	15.43	27.42	7.12	12.25	24.27
除砷速度/%	0.0147	0.0013	0.0559	0.0654	0.0372	0.0322	0.0726	0.0664

注：除砷速度＝(砷初始浓度-砷初始浓度)/精炼时间

从表 5-4 可以看出，上述三种体系都可以将砷除至要求范围，其平均除砷速度分别为：0.0349%、0.0524%、0.0664%。显然，精炼时鼓入空气能加快脱砷速度，甚至无需加入硝酸钠作氧化剂，用空气作氧化剂就足以完成精炼过程而且脱砷速度还要快一些。理论上讲，硝酸钠的氧化能力比空气强，之所以出现用空气效果还要好这种情况，可能与反应的接触面大小有关。加硝酸钠时，由于其只是浮在合金液体的表面，故氧化反应只限于与硝酸钠接触的合金表面；而向熔体中鼓入空气时，由于压缩空气对熔体的搅动作用，使得空气泡在熔体内部各个方向扩散，氧气能充分与金属面接触，扩大了反应面积，从而达到良好的除杂效果，这也证明了精炼反应主要受扩散控制，在实际生产中应尽量改善扩散条件，加大

反应面，以使精炼过程顺利进行。因此，选择合适的碱性精炼体系为氢氧化钠＋空气体系。

精炼时砷的脱除速率与时间的关系如图 5-4 所示。合金脱砷速度的总体趋势是：初期较慢，上升到一峰值后逐渐下降，后期速度最慢。产生这种现象是由于实验时操作步骤模仿工厂实际生产步骤，即先加入氢氧化钠，搅拌，待其完全熔化后才开始加入硝酸钠或鼓入空气，造成精炼初期脱砷速度慢。总的趋势应该是脱砷初期合金中杂质较多，脱砷速度快；当砷浓度下降到一定值以后，脱砷速度明显下降，相当一部分的精炼时间消耗在低砷脱除阶段。



(1)～(4)分别代表实验序号；固定条件：搅拌速度 100r/min、温度 530℃

图 5-4 砷的脱除速度与时间的关系

Fig.5-4 Relationship between arsenic removing speed and time

砷碱渣中砷含量一般在 15%～20%之间，最高时达到 23.2%，最低在 5%以下，典型的砷碱渣成分如表 5-5 所示。砷碱渣中砷含量在整个过程中波动极大，即使在后期也可高达 20%以上，说明渣最终吸收砷的能力并未减弱，反应速度减慢主要是因为合金熔体中砷的浓度太低。

表 5-5 砷碱渣成分/%

Table 5-5 Chemical compositions of alkali arsenic slag /%

样品序号	Pb	Sb	As	Sn	Cu	S
1	0.690	4.270	10.020	0.120	0.170	0.081
2	0.300	1.900	17.440	0.077	0.110	0.290
3	6.670	9.020	17.010	0.047	0.330	1.750
4	3.230	6.470	19.700	0.220	0.046	0.039
5	27.560	35.630	13.380	0.048	0.210	0.260
6	22.520	35.240	12.190	0.051	0.200	0.230
7	9.370	13.750	15.760	0.053	0.080	0.100
8	16.500	23.140	17.910	0.054	0.400	0.090

经过碱性精炼以后，精合金的成分如表 5-6 所示。从中可以看出，合金中的

杂质元素锡和砷可以除至合格要求，铜和硫也有一部分被除去。理论上通过碱性精炼很难将粗合金中的铜和硫除去，但由于铜和硫同时存在，可能生成了硫化铜进入熔炼渣，故两种元素都有一定的去除率。经计算，合格的精合金产出率平均为95.84%，杂质元素的去除率分别为(%)：Sn 88.30、As 96.45、Cu 36.10、S 56.64，主金属铅锑的直收率分别为（%)：Sb 91.98、Pb 97.70。

表 5-6 精合金成分/%

Table 5-6 Compositions of fine alloy /%

样品编号	Pb	Sb	Ag*	Sn	In*	As	Cu	S
1	59.19	37.72	1758	0.024	41	0.013	0.53	0.023
2	58.68	38.26	1698	0.019	60	0.009	0.58	0.025
3	60.20	37.54	1780	0.008	20	0.0084	0.38	0.010
4	59.45	38.62	1699	0.006	65	0.011	0.65	0.016
5	59.03	37.21	1721	0.010	53	0.010	0.24	0.020
平均	59.31	37.87	1731	0.0134	48	0.010	0.48	0.019

注：*表示单位为 g/t

5.4.2 吹炼锑白过程条件控制

吹炼锑白过程关键条件如下：合金温度（660±30）℃，吹风温度100℃左右合金中锑含量15%～40%，吹风风量及压力标准为使合金液表面微皱。

本实验所产出的锑白质量见表5-7。

表 5-7 实验所产的锑白质量/%

Table 5-7 Chemical compostions of the antimony trioxide produced in experiment /%

批次	Sb_2O_3	As_2O_3	PbO	CuO	Fe_2O_3	Se	白度	粒度
1	99.70	0.03	0.1	0.001	0.0017	0.0005	95	0.45
2	99.80	0.035	0.095	0.001	0.0017	0.0005	94.2	0.46
3	99.65	0.028	0.095	0.001	0.0018	0.0005	95	0.46
4	99.62	0.030	0.086	0.001	0.0018	0.0005	95	0.45
平均	99.69	0.031	0.094	0.001	0.0018	0.0005	95	0.46

从表 5-7 可以看出，本实验所制备的锑白产品质量达到或超过国家标准GB/T4062-1998中的II号标准，所以直接吹炼该铅锑合金可制备合格锑白。

5.4.3 底铅成分

吹炼前后铅锑合金成分见表 5-8。

表 5-8 铅锑合金吹炼前后成分/%

Table 5-8 Compositions of the Pb-Sb alloy before and after blowing treatment /%

序号	铅锑合金成分			底铅成分	
	Sb	Pb	As	Sb	Pb
1	39.42	58.98	0.009	15.06	83.65
2	38.54	60.46	0.009	14.72	84.30
3	40.05	58.92	0.010	14.85	83.64
4	39.24	59.67	0.008	14.26	84.43
平均	39.31	59.51	0.009	14.72	84.01

由表 5-8 可以看出，经过吹炼后，精合金中锑大部分挥发，底铅中铅、锑的平均含量分别为 84.01%、14.72%。底铅经过铸成阳极板后可直接送铅电解系统。

经过计算得知，吹炼锑白时精合金中锑变成锑白的氧化率为 73.34%，余下的 27%左右的锑进入铅电解系统，再从铅电解系统的阳极泥中回收。粗铅锑合金中的锑变成锑白的直收率为 67.46%。

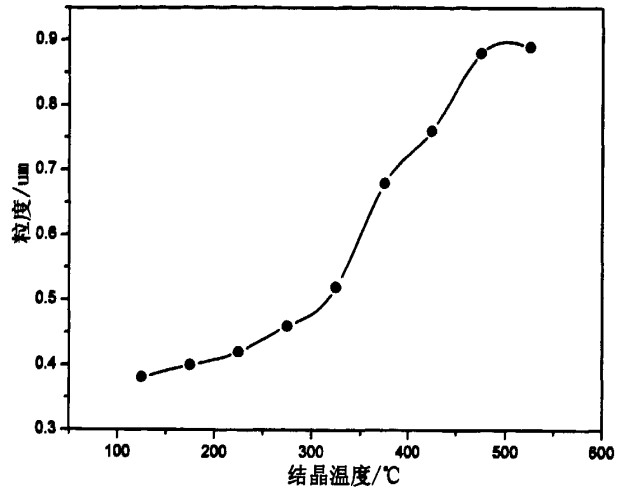
5.4.4 大粒度锑白产品的制备

传统的锑白产品粒度一般介于 0.3～0.6μm 之间，本研究开发更具有经济价值、粒度大于 0.6μm 的锑白产品。为此，在前面实验的基础上，进一步进行了生产大粒度锑白产品的实验研究。

增大锑白粒度的方法有如下几种：①提高锑浓度（40%以上）；②提高合金熔体温度；③提高结晶（空间）温度；④采用插入吹氧或者富氧面吹。

在以上增大锑白粒度的方法中，由于本工艺使用铅锑合金做原料，采用方法①并不适合。从 2.3 的理论分析知，利用铅锑合金作原料直接吹炼锑白时的合金液体的温度有一定限制（650℃左右），故用方法②也不合适。如果采用富氧面吹法，生产成本太高，没有实际意义，方法④也不合适；所以本研究采用方法③，即通过提高结晶温度以达到增大锑白产品粒度的目的。

通过实验，得到结晶温度与锑白粒度的关系如图 5-5 所示。从图 5-5 可以看出，当结晶温度低于 360℃时，锑白的粒度小于 0.6μm；当结晶温度高于 470℃时，锑白的粒度增长缓慢。考虑到如果结晶温度过高，会增加系统操作负担，故选择合适的结晶温度 360～470℃，在此温度区间，锑白的平均粒度都可以大于 0.6μm。



操作条件：锑浓度15%～40%、金属熔体温度650~690℃、吹管离金属液面的距离≥50mm。

图 5-5 结晶温度与锑白粒度的关系

Fig. 5-5 Relationship between crystalization templeture and antimony trioxide grain size

根据以上的结论，在结晶温度360～470℃下进行了大粒度锑白产品研制的综合实验，实验操作条件与产品质量关系如表5-9所示。表中所有数据为单个实验周期的平均数据，实验产品质量用白度（Wr）、粒度（μm）和PbO的含量来衡量。实验过程始终保持吹管离金属液面的距离≥50mm。

表 5-9 大粒度锑白实验操作条件对产品质量的影响

Table 5-9 Effect of experiment conditions on quality of great grain size antimony trioxide

实验序号	操作条件				产品质量		
	气氛温度/℃	金属熔体温度/℃	预热空气温度/℃	锑浓度/%	白度/Wr	粒度/μm	PbO含量/%
1	415.3	675.7	337	39.44	91.8	0.88	0.052
2	392.6	668.5	278	36.8	92.5	1.03	0.061
3	397.7	673.9	296	26.78	92.8	0.92	0.055
4	406.4	673.4	337	23.42	93.4	0.86	0.065
5	427.0	677.1	381	21.72	94.1	0.89	0.067
6	468.1	681.6	471	21.8	93.8	0.93	0.071
7	470.2	665.3	337	19.94	94.2	0.98	0.081
8	404.1	667.9	467	18.0	94.2	1.01	0.084
9	378.5	677.4	307	17.2	94.1	1.02	0.089
10	387.9	674.9	325	16.9	94.1	1.08	0.096
11	428.2	678.6	456	15.2	94.5	1.01	0.097
12	419.5	670.4	293.6	27	94.6	0.96	0.078

13	392.5	674.7	276.5	25.44	94.5	1.08	0.065
14	382.7	670.4	278.1	24.4	94.5	1.01	0.075
15	389.3	664.1	285.1	23.8	94.9	0.89	0.069
16	369.8	664.5	267.9	23.5	94.7	0.95	0.069
17	380.6	672.2	283.2	22.80	95.0	0.92	0.074
18	375.3	675.4	290.8	22.16	94.5	0.82	0.089
19	358.0	654.1	288.4	21.0	94.7	0.81	0.082
平均	395.4	671.6	329.2	22.38	94.0	0.95	0.075

由表 5-9 可以看出，在实验条件范围内（气氛温度 358～470℃、金属熔体温度 654～682℃、锑浓度 15%～40%），产出的锑白粒度都在 0.6μm 以上，平均粒度达到 0.95μm，且白度和氧化铅含量都达到锑白产品质量标准要求。

由此可见，在控制实验条件为结晶（空间）温度 360~470℃、锑浓度 15%～40%、合金熔体温度 650~690℃、吹管离金属液面的距离≥50mm 的情况下，采用提高结晶温度的方法可使锑白产品的粒度达到 0.8μm 以上。

5.5 本章小结

（1）采用碱性精炼除去粗铅锑合金中杂质元素的研究表明，向熔体中鼓入空气时，可使得空气泡在熔体内部各个方向扩散，氧气能充分与金属面接触，从而达到良好的除杂效果，选择合适的碱性精炼体系为氢氧化钠＋空气体系；反应后期由于合金中砷浓度太低，除砷速度变慢。精合金产出率平均为 95.84%，杂质元素的去除率分别为（%）：Sn 88.30、As 96.45、Cu 36.10、S 56.64。主金属铅锑的直收率分别为（%）：Sb 91.98、Pb 97.70。精合金中砷的含量可以降至 0.010%以下。

（2）吹炼锑白过程的实验条件为合金熔体温度（660±30）℃、吹风温度约 100℃、合金中锑含量 15%～40%，吹风风量及压力控制标准为使合金液表面产生微皱。吹炼锑白时锑的氧化率为 73.34%；吹炼后的底合金（底铅）Sb、Pb 的含量分别为 15%和 83%左右。

（3）采用提高结晶温度的方法制备大粒度锑白产品，控制实验条件为锑浓度 15%～40%、合金熔体温度 650~690℃、结晶（气氛）温度 360~470℃、吹管离金属液面的距离≥50mm，锑白产品的粒度可达到 0.6μm 以上。

第六章 脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼工业试验

根据前面实验室规模的熔炼研究结果，对熔炼段继续进行工业试验考察。首先，对熔炼设备进行了选择：经过对比，认为采用炼铅鼓风炉可以满足试验需要；然后，对物料的加入方式也进行了试验，确定采用蜂窝煤机对入炉混合料进行压制成球；最后确定采用柳州环东锑业化工厂已有的 1.25m^2 鼓风炉系统进行熔炼试验；并对小实验未进行分析的烟气中 SO_2 浓度进行了考察。工业试验结果表明，炉料中的硫几乎全部固定在熔炼渣中，烟气中 SO_2 的浓度低于允许排放浓度，熔炼段其余各技术经济指标均达到或超过了小实验的水平，试验工艺流程可以直接应用于工业化生产。

6.1 熔炼设备选择

根据投资和现有工业炉型的应用情况，结合现场条件，主要考虑了反射炉和鼓风炉两种炉型并预先作了相应的熔炼对比试验，试验结果见表 6-1。

表 6-1 炉型选择对比试验

Table 6-1 Comparative tests for selecting furnace type

炉型	规格 /m^2	金属直收率/%			熔渣品位/%			固硫效果	生产能力 t矿/(m^2·d)
		Pb	Sb	Ag	Pb	Sb	Na_2S		
反射炉	8	90	88	88	4.23	3.78	45	好	2
鼓风炉	0.05	92	93	92	2.02	1.10	58	好	63

从表 6-1 可以看出，熔炼时利用鼓风炉铅、锑的直收率分别为 92%和 93%，铅、锑在熔渣品位则降至 2.02%和 1.10%，技术经济指标明显优于反射炉。故选择鼓风炉作为本研究的工业化试验熔炼设备。

6.2 原辅材料与工艺流程

6.2.1 原辅材料

试验所用脆硫铅锑矿精矿产于广西南丹车河选矿厂，其成分见表 6-2。

表 6-2 试验所用脆硫铅锑矿精矿成分/%

Table 6-2 Chemical compositions of jamestonite concentrate used in the test /%

元素	Pb	Sb	Zn	Sn	In*	Ag*	Fe
品位/%	26.25	22.48	5.10	0.38	160	780	7.45

续表 6-2

元素	Cu	As	SiO_2	CaO	S	H_2O	-
品位/%	0.28	0.20	3.24	1.82	22.46	7.2	-

注：*表示单位为 g/t

其他辅助材料：

纯碱—工业级，Na_2CO_3>95%；

煤粉—C 79%、灰分 14.3%、S 1.6%、粒度小于 6mm；

石灰浆—CaO 28%；

焦炭—C 72%、S 1.08%、灰分 22.4%、块度小于 50mm。

6.2.2 工业试验工艺流程

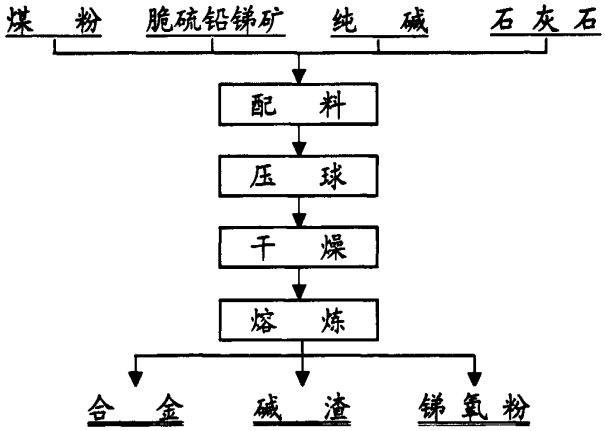


图 6-1　熔炼工业化试验工艺流程

Fig.6-1　Flow sheet of alkali smelting in industrial test

熔炼工业试验工艺流程如图 6-1 所示。

6.3 工业试验设备与方法

6.3.1 工业试验设备

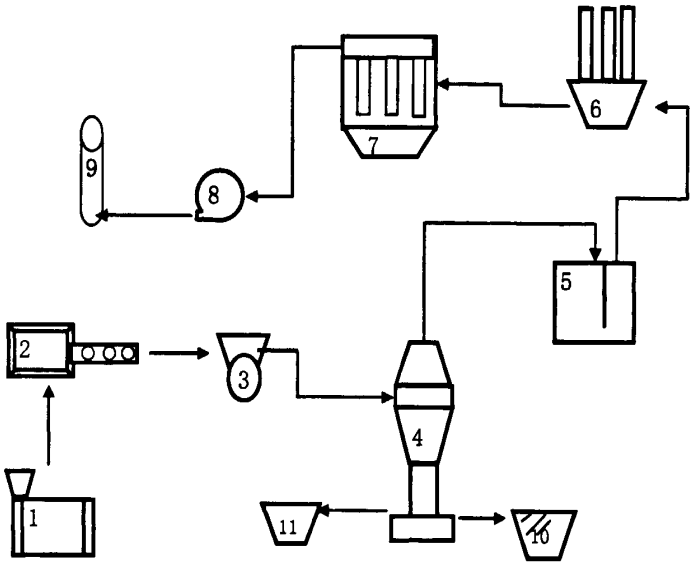
工业试验所需主要设备如表 6-3 所示。

表 6-3 碱性熔炼工业试验主要设备

Table 6-3 Main equipments of alkali smelting in industrial test

序号	设备名称	规格型号	产地
1	方形鼓风炉	1.25m^2	自制
2	叶氏鼓风机	7 型，风量 63m^3/min	重庆通用工业有限责任公司
3	离心风机	4－72 型	长沙风机厂
4	混凝土搅拌机	200L	河南九龙机械有限公司
5	蜂窝煤机	FB120 型	巩义万金机械厂
6	布袋收尘器	80m^2	北京晨光兴业机械有限公司
7	表面冷却器		自制

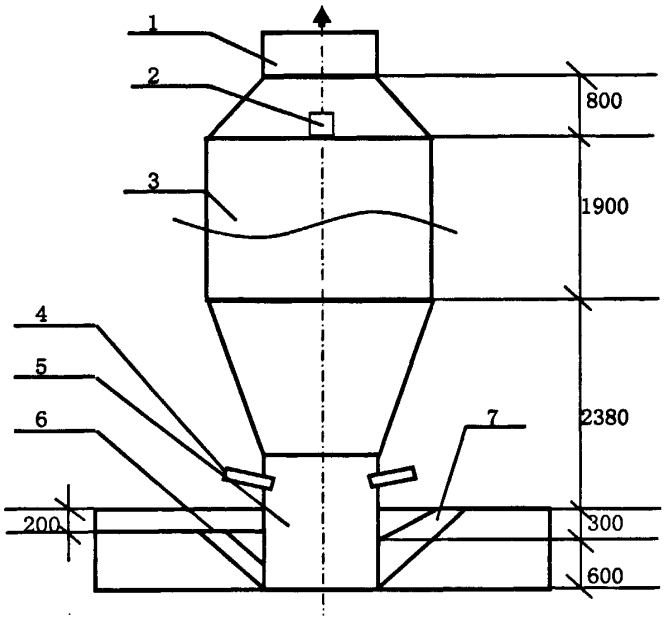
工业化试验系统设备连接见图 6-2。所用 1.25m^2 鼓风炉主要尺寸见图 6-3。



1—混凝土搅拌机；2—藕煤机；3—斗车；4—鼓风炉；5—烟气沉降室；6—表面冷却器；7—脉冲布袋收尘器；8—引风机；9—烟道；10-铅锑合金；11-碱渣

图 6-2 脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼设备连接图

Fig.6-2 Equipment connection sketch in alkaline smelting of jamesonite concentrate



1-烟道 2-加料口 3-炉身 4-风管 5-炉缸 6-铅口 7-渣口

图 6-3 工业试验鼓风炉基本尺寸

Fig. 6-3 Basic sizes of the blast furnace in industrial test

6.3.2 试验研究方法

6.3.2.1 球团准备

采用对辊式压球机按小实验所述配比进行了压制试验，但成球率不高，而且球强度不合要求，后来加入一定比例的石灰浆后才压制出合乎要求的球团。但这种球团加入到鼓风炉中试验时，炉况不稳定，主要是由于球团规格太小且本身不透气，造成炉内物料的透气性能较差。经过反复考虑，决定选用蜂窝煤机作为制团设备，压制出的球图其透气性能和强度都符合熔炼要求。

炉料配比为脆硫铅锑矿：纯碱：煤粉：石灰浆=100： 50：10：10。按此配比备料，于搅拌机内混匀（加水量约 6%），然后用蜂窝煤机进行压制。球团成品外型与家庭用普通蜂窝煤相同（规格 Φ100×140），经放置两天后备用。经过测试，这种球团的强度完全符合鼓风炉熔炼要求。

6.3.2.2 开炉准备

由于试验前鼓风炉系统一直在生产，故试验时首先对鼓风炉系统进行了全面的清理，作到净炉起炉。起炉时先往炉内加入合金（计量）、返渣（计量）、柴火等物，然后加焦炭，点火升温，待炉矿正常时才开始正式投料。

6.3.2.3 计量及取样方法

焦炭和球团通过斗车运送，单车计量（焦炭待正式投料时开始计量）。待正式投料 2h 以后，每隔 1h 分别取合金样和熔炼渣样，同时取烟气样，现场化验其

中的 SO_2 含量。所产熔炼渣全部用钢制渣车拉入预定场地堆放并称重。开炉完毕后，全面清理出合金、熔炼渣、锑氧粉并分别称重、取综合样。

6.3.3 试验结果计算

（1）金属入合金直收率=合金重量×合金中金属品位/投入金属重量×100%

（2）(Pb、Sb、Ag 等)金属回收率=（1－熔炼渣重量×熔炼渣中金属品位/投入金属重量）×100%

（3）(Zn、In 等)金属回收率=熔炼渣重量×熔炼渣中金属品位/投入金属重量×100%

（4）硫入渣率=熔炼渣重量×熔炼渣中 S 品位/投入 S 总重量×100%

（5）产出率=产出物重量/投入的精矿重量×100%

（6）平衡率=产出合计/投入合计×100%

（7）分配率=相应物料中的量/投入重量×100%

6.4 结果与讨论

本次试验正常开炉时间 8h，合计投入焦炭 6.72t、球团 42.5t（其中投入干精矿 25t、纯碱 12.5t、煤粉 2.5t、石灰浆 2.5t)；合计产出合金 10.50t、熔炼渣 16.4t、锑氧粉 1.84t。

试验过程鼓风炉炉况稳定，渣口和铅口畅通。由于熔炼渣碱性强且流量大，试验完毕后对鼓风炉内部高温区域进行了彻底检查，未发现对鼓风炉内部结构造成腐蚀或破坏。炉缸部分内部用高镁砖筑成，风口上下用钢制水箱围成。试验后炉子内部相对干净，容易观察。

试验样品分析结果如表 6-4 所示。试验物料的投入、产出如表 6-5 所示。

试验所产铅锑合金与利用传统方法生产的铅锑合金从外观上比较，质量明显要好，其断面鲜亮，相对含锑量高。试验所产熔炼渣断面呈亮绿色，性脆，在水中易分散且变为深蓝色。从表 6-4 中合金样分析结果可以看出，本工艺所产铅锑合金中的砷、铜含量分别约 0.11%和 0.15%；而同样的脆硫铅锑矿精矿如果用传统的烧结-鼓风炉工艺处理，其产出的铅锑合金中砷、铜的含量分别达到 0.8%和 0.35%以上。因此本工艺所产铅锑合金中杂质元素尤其是砷的含量要远远低于烧结-鼓风炉工艺所产铅锑合金中的杂质元素含量，这对利用铅锑合金直接吹炼锑白过程非常有利。在进行铅锑合金精炼除杂时，可节省除杂成本，减少砷碱渣的产出量及提高锑的回收率等。

表 6-4 工业试验样品分析结果/%

Table 6-4 The analysis results of industrial test samples /%

样品名称	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	SO_2#	Na_2S	Fe	Cu	As
球团	16.28	14.15	490	3.20	108	S 14.25	-	4.72	0.18	0.12
熔炼渣 1#	0.47	1.00	85	-	-	-	48	14.25	0.29	0.20
熔炼渣 2#	2.37	0.86	179	-	-	-	56	12.13	0.31	0.22
熔炼渣 3#	3.26	1.42	165	-	-	-	58	11.10	0.32	0.20
熔炼渣 4#	3.50	1.58	134	-	-	-	52	11.45	0.32	0.22
熔炼渣 5#	2.93	1.57	128	-	-	-	50	11.36	0.35	0.18
熔炼渣 6#	3.28	1.45	110	-	-	-	50	11.23	0.28	0.19
渣综合样	2.37	1.14	125	7.62	180	S 35.2	52	11.31	0.31	0.21
锑氧粉	22.91	36.92	35	0.96	35	S 1.42	-	-	0.10	0.06
烟气 1#	-	-	-	-	-	660	-	-	-	-
烟气 2#	-	-	-	-	-	643	-	-	-	-
烟气 3#	-	-	-	-	-	589	-	-	-	-
烟气 4#	-	-	-	-	-	576	-	-	-	-
烟气 5#	-	-	-	-	-	498	-	-	-	-
烟气 6#	-	-	-	-	-	560	-	-	-	-
合金 1#	54.01	44.68	1618	-	138	-	-	-	0.12	0.08
合金 2#	54.87	43.96	1620	-	110	-	-	-	0.18	0.12
合金 3#	54.18	43.87	1620	-	118	-	-	-	0.12	0.10
合金 4#	53.40	44.68	1637	-	128	-	-	-	0.14	0.13
合金 5#	53.12	44.20	1648	-	119	-	-	-	0.12	0.10
合金 6#	52.34	44.56	1620	-	129	-	-	-	0.16	0.13
合金综合样	53.13	44.67	1625	-	121	S 0.42	-	-	0.15	0.11

注：*表示单位为 g/t，#表示单位为 ppm

表 6-5 碱性熔炼投入与产出

Table 6-5 Input and output of alkali smelting

投入/t		产出/t		产出率/%
①球团	42.5	合金	10.50	42.00
精矿	25	锑氧粉	1.84	7.36
纯碱	12.5	熔炼渣	16.40	65.60
煤粉	2.5	-	-	-
石灰浆	2.5	-	-	-
②焦炭	6.72	-	-	-

6.4.1 技术控制条件

工业试验由于受炉料（主要是球团）数量的限制，很难具体摸索各操作条件。试验时基本上是参照该系统冶炼烧结块时的控制参数和现场指挥人员的操作经验进行控制。即使如此，还是保证了试验过程的炉况稳定，使试验得以顺利完成。本研究确定的工业试验技术控制条件为：料柱 1.0～1.5m、风量 61～65m^3/min、风压 30～60mmHg、中心区温度 1400℃、熔渣温度 1000℃、焦率 13%～16%。

6.4.2 主要金属入铅锑合金直收率、金属回收率、硫铜砷入渣率

由表 6-4、表 6-5 可以计算出各元素的直收率、回收率、入渣率指标。由表 6-6 可知，铅、锑、银三种元素进入铅锑合金的直收率分别为：85.67%、82.87%和 87.05%。

表 6-6 金属收率及硫的入渣率/%

Table 6-6 Metals recovery rate and sulfur rate in the slag /%

名称	直 收 率			回收率					入 渣率		
元素	Pb	Sb	Ag	Pb	Sb	Ag	Zn	In	S	Cu	As
指标	85.67	82.87	87.05	92.14	94.87	87.38	97.63	68.33	99.3	72.63	68.88

把铅、锑、银三种元素进入熔炼渣的部分列入损失项，把锑氧中的铅锑计入回收率中，把锌、铟、硫进入熔炼渣的量记入可回收部分。从表 6-6 知，各元素的回收率分别为：铅 92.14%、锑 94.87%、银 87.28%、锌 97.68%、铟 68.33%、硫 99.3%。

硫的入渣率达 99.3%，这说明该工艺熔炼段基本上把入炉料中的硫全部固定在熔炼渣中，固硫情况很好。对烟气分析表明，烟气中 SO_2 的浓度波动于 498～660ppm。我国环境保护法中工业炉窑大气污染物排放标准（GB9078-1996）规定冶炼烟气中 SO_2 的允许排放浓度为 850ppm。故本工艺熔炼段所产生废气中的 SO_2

浓度低于允许排放浓度，经收尘后可直接达标排放。

铜、砷的入渣率分别达到 72.63%、68.88%。与烧结-鼓风炉工艺相比，由于本研究工艺在熔炼时砷和铜大部分留在熔炼渣中，相应的铅锑合金中砷和铜的含量要低得多，这更有利于铅锑合金的后续处理，尤其是在合金碱性精炼除杂时可以减轻工序负担、提高锑收率及减少砷碱渣的排放量。

6.4.3 平衡率与分配率

主要元素的平衡率见表 6-7。由表 6-7 可以看出，本次试验各主要元素的平衡率波动于 94.2%～102.2%，说明试验情况较好，数据合理，数据可信度高。

表 6-7 主要元素平衡率

Table 6-7 Banlance ratio of the main elements

元素名称	投入/kg		产出/kg				平衡率/%
	精矿	焦炭+煤粉	废气	合金	锑氧粉	熔炼渣	
Pb	6512	0	0	5578.7	421.5	388.8	98.1
Sb	5660	0	0	4690.4	679.3	186.8	98.2
Ag*	19600	0	0	17063.3	64.4	2050	97.8
Zn	1280	0	0	0	17.7	1249.7	99.0
In*	4320	0	0	1261.7	64.4	2952	99.2
Cu	70	0	0	15.75	1.84	50.84	97.8
As	50	0	0	11.55	1.11	34.44	94.2
S	5700	112.6	96	44.1	26.1	5772.8	102.2

注：*表示单位为 g

表 6-8 主要元素分配率/%

Table 6-8 Distribution ratio of the main elements /%

元素名称	合金中	锑氧粉中	熔炼渣中	废气中	合计
Pb	85.67	6.47	5.97	-	98.11
Sb	82.87	12.00	3.30	-	98.17
Ag	87.05	0.33	10.46	-	97.84
Zn	0	1.38	97.63	-	99.01
In	29.21	1.49	68.33	-	99.03
Cu	22.50	2.63	72.63	-	97.76
As	23.10	2.21	68.88	-	94.19
S	0.76	0.45	99.3	1.65#	102.2

各主要元素的分配率如表 6-8 所示。可以看出，各主要元素走向合理，熔炼

段指标能够达到预定目标。

6.4.4 研究工艺熔炼段与烧结-鼓风炉工艺熔炼段基本参数比较

比较本研究工艺熔炼段与传统的脆硫铅锑矿精矿烧结-鼓风炉工艺熔炼段的基本参数，结果如表 6-9 所示。

表 6-9 碱性熔炼工艺与烧结-鼓风炉熔炼工艺基本参数比较

Table 6-9 Comparison of basic parameters between alkaline melting process and sintering-blast furnace smelting process

对比项目	研究工艺	烧结-鼓风炉工艺
主要熔炼设备	鼓风炉	鼓风炉
SO_2污染	基本上不产生 SO_2， 99%以上硫入熔炼渣，废气可直接达标排放	烧结和熔炼过程都产生 SO_2 废气，须治理
入炉原料	压制球团，精矿直接配料压制	烧结块，精矿须经二次烧结
生产能力	110t 球团/(m^2·d)	60～70t 烧结块/(m^2·d)
金属直收率/%	Pb 86、Sb 83、Ag 87	Pb 84、Sb 60、Ag 85
铅锑合金质量	杂质元素 As、Cu 等含量低	杂质元素 As、Cu 等含量高
熔炼渣处理	可回收其中的碱和大部分有价金属元素	作为固体废弃物
中间物料	中间物料的量很少	产生大量中间物料

从表 6-9 可以看出，本研究工艺熔炼段的各参数明显优于烧结-鼓风炉工艺，具有流程简单、效率高、中间物料少、铅锑合金质量高、利于综合回收其他有价元素和实现废气直接达标排放等优点。

6.5 熔炼工业试验小结

（1）鼓风炉和反射炉对比试验表明，鼓风炉的铅、锑的直收率和入渣率等指标都优于反射炉，选择鼓风炉作为熔炼设备符合工艺要求。

（2）利用蜂窝煤机压制球团，球团的强度、尺寸、透气性等参数都适合于鼓风炉熔炼；配料比例为脆硫铅锑矿：纯碱：煤粉：石灰浆=100：50：10：10；

（3）确定了工业试验条件为料柱 1.0～1.5m、风量 61～65m^3/min、风压 30~60mmHg、中心温度 1400℃、熔渣温度 1000℃、焦率 16.8%。在此条件下，床能达到 110t 球团/(m^2·d)；金属入合金直收率 Pb 85.67%、Sb 82.870%、Ag 87.08%；金属回收率 Pb 94.03%、Sb 96.70%、Ag 89.33%、Zn 97.63%、In 68.33%；铜、砷的入渣率 Cu 72.63%、As 68.88%；熔炼渣渣率（按投入的精矿计）65.6%；熔炼渣含 Na_2S 52%；合金品位(Pb+Sb)97.80%；其中 Pb 53.13%、Sb 44.67%；锑

氧粉产出率（按投入的精矿计）7.36%；

(4)入炉物料中带入的硫有99.3%被固定在熔炼渣中，熔炼渣含Na_2S 52%；炉子烟气中SO_2平均浓度为588 ppm，已经达到工业废气二类排放标准，较好地消除了SO_2废气污染。

第七章 利用铅锑合金制造锑白的工业试验研究

7.1 原料与工艺流程

7.1.1 原料

脆硫锑铅矿碱性熔炼工业试验得到的铅锑合金，经碱性氧化精炼除杂后，称为精合金，本研究取出 5 批，总重为 100t，其成分如表 7-1 所示。

表 7-1 精合金成分/%

Table 7-1 Chemical compositions of refined alloy /%

批次	Pb	Sb	Ag*	Sn	In*	As	Cu	S
1	59.82	38.74	1725	0.018	64	0.011	0.43	0.016
2	57.46	39.46	1724	0.010	60	0.008	0.54	0.020
3	59.34	37.89	1880	0.012	34	0.009	0.28	0.008
4	58.48	38.40	1790	0.004	23	0.008	0.46	0.009
5	58.02	38.64	1728	0.008	45	0.012	0.34	0.015
平均	58.62	38.63	1769	0.0088	45	0.0096	0.41	0.014

注：*表示单位为 g/t

7.1.2 工艺流程

工业试验主要以生产大颗粒锑白产品为目的。精合金不断加入锑白炉，控制一定条件进行吹炼，待炉内合金中锑含量降至 15%左右时，即放炉，排除炉内全部底合金后，重新装炉开炉。吹氧用的空气通过置于炉尾的换热器加热以使其温度达到试验要求。试验工艺流程如图 7-1 所示。

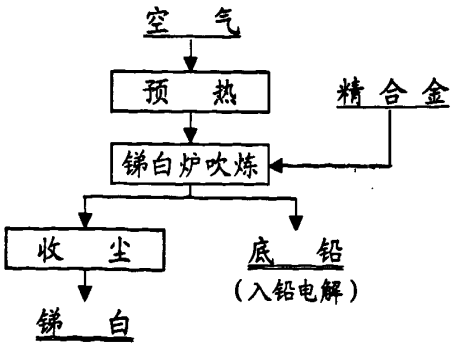


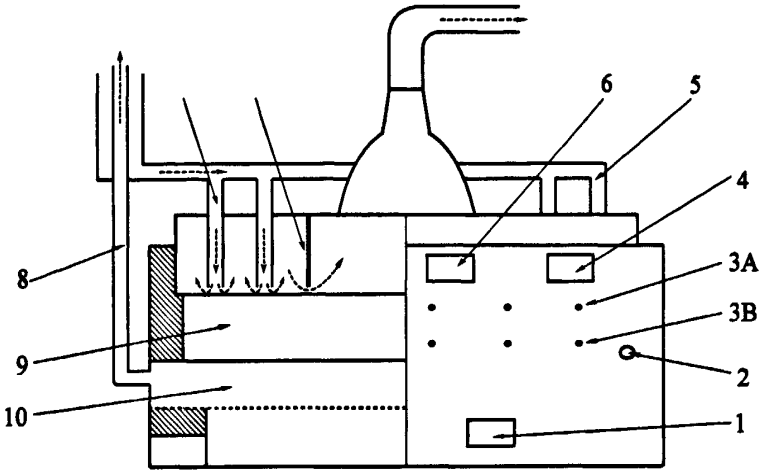
图 7-1 锑白工业试验流程

Fig.7-1 Flow sheet of antimony trioxide preparation in industrial test

7.2 试验设备与方法

本试验主要设备为一台 $2m^2$ 新型锑白炉，采用燃煤链排炉加热，燃料为煤；炉尾装有空气热交换器，以加热用于吹氧的空气；锅体部分采用不锈钢板（1Cr18Ni9Ti）制作。锑白产品经一级旋风收尘后用布袋收集。

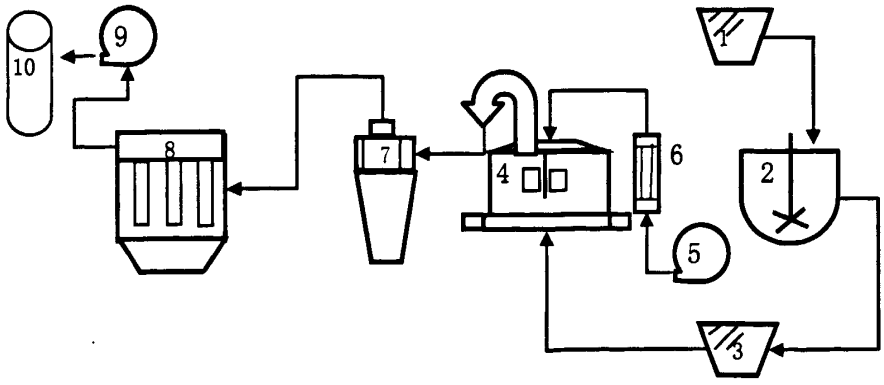
本试验锑白炉系统结构如图 7-2 所示。试验系统设备连接见图 7-3。



1—火室风口、2—底铅口、3A、3B—热电偶、4—捞渣口、5——次风管、6—加料口、7—隔板、8—火室烟气 9—铅锑合金、10—火膛

图 7-2 工业试验锑白炉系统图

Fig. 7-2 Figure of antimony trioxide furnace system in industrial test



1—粗铅锑合金；2—精炼锅；3—精铅锑合金；4—锑白炉；5—鼓风机；6—空气换热器；7—旋风收尘器；8—脉冲布袋收尘器；9—引风机；10—废气烟道

图 7-3 锑白试验设备连接图

Fig. 7-3 Equipment connection sketch of blowing antimony trioxide in industrial test

根据小实验得出的参数，工业试验的金属合金熔体中锑浓度控制在40%~15%。选择不同的锑起始浓度，连续吹氧，锑浓度降到 15%左右时放炉，

再投入精合金料开始下一周期的吹氧。合金熔体温度控制在650~690℃，根据锑白粒度的检验数值，调整不同的气氛温度，摸索和验证粒度大于0.6μm时需要的气氛温度和粒度增大后对产品白度、含铅量等指标的影响；在保证锑白产品指标合格的前提下，考察各技术经济指标。

7.3 结果与讨论

试验合计投入精合金100t，产出合格锑白33.384t，产出旋风锑氧粉1.394t，产出底合金70.485t。

试验操作数据见表7-2。

表7-2 锑白工业试验数据汇总

Table 7-2 Total data of blowing antimony trioxide in industrial test

序号	操作条件				产品质量		
	气氛温度/℃	金属熔体温度/℃	预热空气温度/℃	锑浓度/%	白度/Wr	粒度/μm	PbO含量/%
1	346.6	669.1	279.0	21.4	94.9	0.79	0.083
2	355.4	671.1	274.6	17.6	94.8	0.80	0.086
3	376.5	673.0	275.7	29.6	94.9	0.78	0.082
4	357.1	666.3	249.4	28.58	94.9	0.75	0.067
5	364.3	677.4	264.4	27.0	95.2	0.69	0.066
6	360.7	680.5	269.1	25.6	95.3	0.73	0.076
7	352.8	673.9	258.9	23.2	95.4	0.68	0.069
8	352.7	671.3	279.5	21.0	95.0	0.75	0.085
9	404.6	690.5	355.6	19.64	95.1	0.86	0.109
10	388.5	680.4	336.2	17.58	95.2	0.88	0.113
11	389.6	682.1	345.2	16.65	94.4	0.97	0.11
12	393.6	672.7	305.2	15.21	94.3	1.00	0.065
13	395.5	685.7	311.1	32.43	94.3	0.92	0.10
16	366.2	672.7	312.9	38.46	94.6	1.09	0.062
17	390.4	674.4	322.2	37.1	94.6	1.10	0.057
18	358.4	671.0	282.2	34.69	94.4	0.91	0.050
19	396.2	675.9	315.3	32.97	94.5	0.99	0.059
20	411.0	667.5	320.6	31.77	94.2	1.05	0.050
21	395.2	666.2	309.9	27	94.4	1.03	0.058
22	391.5	675.4	315.8	26.5	94.8	1.01	0.061

23	429.9	681.3	315.8	24.5	94.3	1.13	0.072
24	450.3	673.2	330.5	25.36	94.8	1.08	0.080
25	434.6	669.3	327.6	24.26	94.7	1.09	0.077
26	475.4	681.4	353.6	23.48	95.0	1.09	0.087
27	435.3	674.5	334.9	22.82	95.0	1.12	0.10
28	420.4	672.9	304.2	23.52	94.9	1.02	0.10
29	427.6	671.6	319.1	20.04	95.1	1.04	0.11
30	416.2	669.4	320.5	18.3	94.5	1.09	0.12
31	410.4	678.8	311.2	15.1	94.9	1.05	0.131
平均值	394.7	674.8	306.9	-	94.8	0.95	0.082

由表 7-2 可以看出，试验控制条件为：气氛温度 346～479℃，平均 394.7℃；金属熔体温度 666～681℃，平均 674.8℃；预热空气温度介于 249～355℃，平均 306.9℃；金属熔体中锑浓度 15%～39%。在试验条件下，所有锑白产品都达到了预期的质量指标，粒度都超过了 0.6μm，平均达到 0.95μm，白度可达 94 以上，平均达 94.8。

试验所产底合金成分见表 7-3。从表中可以看出底合金中锑含量在 15%左右，平均 14.95%。

表 7-3 试验所产底合金成分/%

Table 7-3 Compositions of basic alloy produced in the test /%

批次	Pb	Sb	Ag*	Sn	In*	As	Cu	S
1	83.68	15.12	2549	0.010	64	0.010	0.73	0.010
2	84.10	14.86	2490	0.010	60	0.0088	0.74	0.010
3	83.56	14.46	2368	0.010	58	0.0092	0.78	0.009
4	83.80	15.20	2432	0.009	74	0.0088	0.76	0.009
5	83.69	15.12	2440	0.009	68	0.010	0.74	0.010
平均	83.77	14.95	2456	0.0096	65	0.0094	0.75	0.0096

注：*表示单位为 g/t

试验所产锑白产品分析结果见表 7-4。

表 7-4 试验所产锑白产品的成分分析结果/%

Table 7-4　Compositions of the antimony trioxide produced in the test /%

批次	Sb_2O_3	As_2O_3	PbO	CuO	Fe_2O_3	Se	白度	粒度
1	99.60	0.032	0.066	0.0005	0.0014	0.0005	95.2	0.69
2	99.72	0.030	0.113	0.0005	0.0016	0.0005	95.2	0.88
3	99.70	0.030	0.062	0.0005	0.0018	0.0005	94.6	1.09

4	99.68	0.030	0.100	0.0005	0.0012	0.0005	94.9	1.02
5	99.76	0.025	0.120	0.0005	0.0018	0.0005	94.5	1.09
平均	99.69	0.030	0.092	0.0005	0.0016	0.0005	94.9	0.95

由表 7-4 知，试验所产锑白产品各项指标基本上均符合国标Ⅱ级要求，产品粒度平均达到 0.95μm。

由于锑白炉内底合金液排不干净及所投入的合金取样不准等因素，本工业试验未作金属平衡分析。但锑的氧化直收率可按直接产出的锑白产品（加上旋风氧粉）量计算，结果约为 74.58%。

7.4 本章小结

（1）进行了由精合金直接吹炼大粒度锑白产品的工业试验，确定采用提高结晶温度的方法生产出粒度大于 0.6μm 的锑白产品。

（2）吹炼过程操作控制条件为：气氛温度 346～479℃；金属熔体温度 666～681℃；预热空气温度 249～355℃；金属熔体中锑浓度 15%～39%。

（3）吹炼后底合金中锑含量在 15%左右。

（4）试验所得锑白产品质量指标：粒度 0.95μm，白度 94.8；化学成分 Sb_2O_3 99.69%、As_2O_3 0.030%、PbO 0.092%、CuO 0.0005%、Fe_2O_3 0.0016%、Se 0.0005%，试验所得锑白产品质量等级符合国标Ⅱ级要求。

（5）吹炼过程中，锑进入锑白产品的直收率约为 74.58%。

第八章 熔炼渣的综合回收半工业试验研究

基于小实验所得到的各技术控制条件和经济指标，对由熔炼段所产熔炼渣的综合回收进行了200L规模的半工业试验。考察了半工业条件下碱性熔炼渣制备焦锑酸钠和硫代锑酸钠所得产品的质量。

8.1 半工业试验

8.1.1 原料与工艺流程

利用碱性工业熔炼试验所产熔炼渣和脆硫铅锑矿精矿作原料，进行硫化钠浸出半工业试验研究。各原料成分如表8-1所示。

表8-1 原料成分/%

Table 8-1 Compositions of the raw materials /%

物料	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	Cu	As	S	Na_2S	Fe	CaO	SiO_2
精矿	26.25	22.48	780	5.10	160	0.28	0.20	22.46	-	7.45	1.82	3.24
熔炼渣	2.37	1.14	125	7.62	180	0.45	0.22	35.2	52	11.31	3.62	4.70

注：*表示单位为g/t

主要辅助材料有硫酸亚铁、硫酸，二者均为工业级；27.5%双氧水。

熔炼渣处理工艺流程见图8-1。

8.1.2 试验设备与方法

主要试验设备如表8-2所示。

表8-2 主要试验设备

Table 8-2 Major equipments used in the test

序号	设备名称	规格型号	产地
1	机械搅拌桶	330L	自制
2	板框压滤机	聚苯烯、$1m^2$	杭州压滤机厂
3	离心机	ss-600	湘潭离心机厂
4	离心泵	BLC 120/075 S	上海永浪泵业有限公司
5	空气压缩机	W-0.3 / 8	大丰市大力星机械厂
6	氧化塔	$2m^3$	自制
7	烘干箱	NJ101	南京万能加热设备厂

本流程主要工序如硫化钠浸出、锑浸出、氧化、氧化后液净化处理和大苏打制备等都存在液固分离操作，除大苏打制备采用离心机外，其他工序的液固分离

设备都用板框压滤机。对板框压滤机滤饼的洗涤方式采用无级别洗涤，即不断用水洗涤滤饼至滤液成清水样止。为减少滤液体积，实际应用中可采用多级逆流洗涤方式。

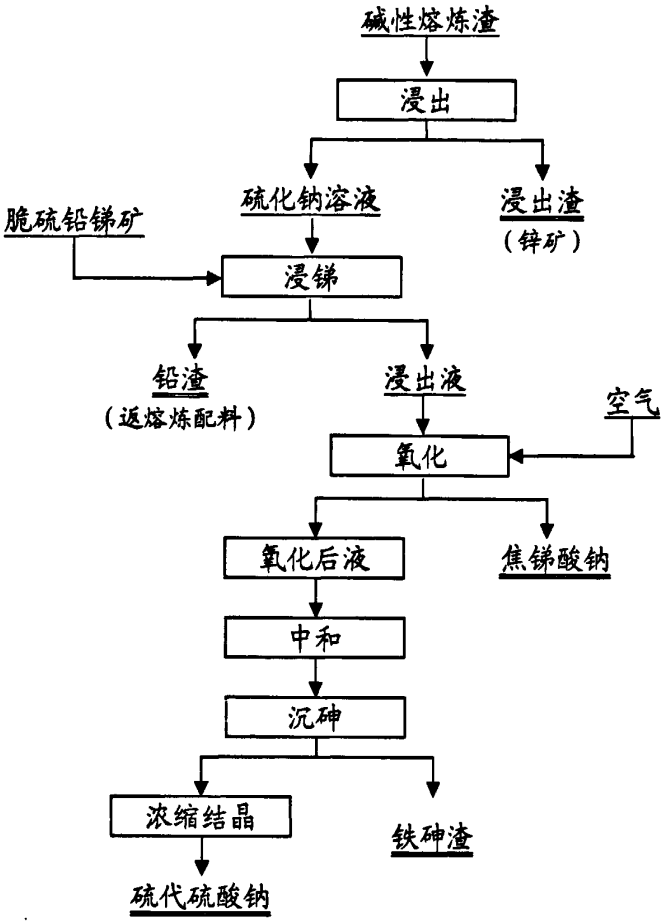
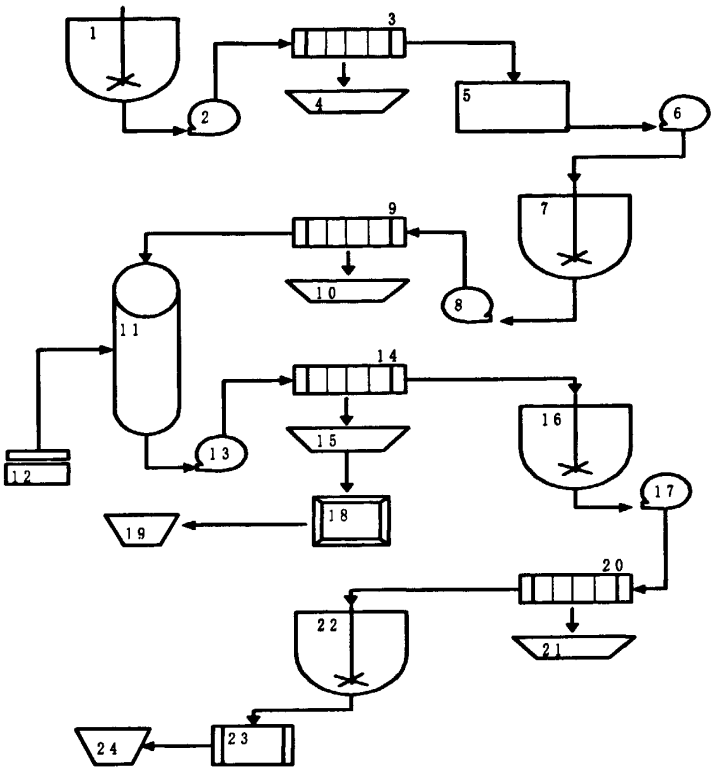


图 8-1 熔炼渣综合回收扩大试验工艺流程图

Fig. 8-1 Flow sheet of recovery of smelting slag in expansion test

设备连接见图 8-2。



1，7，16，22—搅拌桶；2，6，8，13，17—泵；3，9，14，20—压滤机；4，10，15，21—渣盘；5—清液池；11—氧化塔；12—空压机；18—烘干箱；19，24—料桶；23—离心机

图 8-2 碱渣综合回收扩大试验设备连接图

Fig.8-2 Equipment connection sketch of recovery of alkali slag in the expansion test

8.1.3 结果与讨论

8.1.3.1 熔炼渣中硫化钠的浸出

根据小实验结果，熔炼渣浸出硫化钠的最佳条件为：S:L =1:4、温度 90℃、时间 90min，故在此条件下作了八次硫化钠浸出试验。熔炼渣浸出后进行压滤，压滤机压满后抽取少量热水继续压滤一段时间以对滤饼进行洗涤，至滤液变成清水样时停止供水，继续压干滤饼。

熔炼渣浸出硫化钠的试验结果如表 8-3 所示。

表 8-3 硫化钠浸出试验结果

Table 8-3 Experimental results of leaching sodium sulfide

序号	投入/kg		产出				硫化钠浸出率/%	渣率/%
	熔炼渣	硫化钠	滤液/L	硫化钠/(g/L)	硫化钠/kg	浸出渣/kg		
1	50	26.0	211.9	110.9	23.5	24.3	90.4	48.5
2	50	26.0	220.5	107.5	23.7	24.9	91.2	49.8
3	50	26.0	216.2	112.4	24.3	26.1	93.4	52.2
4	50	26.0	210.3	110.8	23.3	23.8	89.6	47.6
5	50	26.0	215.7	108.5	23.4	25.1	90.1	50.1
6	50	26.0	220.8	104.6	23.1	23.6	88.8	47.2
7	50	26.0	209.1	116.2	24.3	24.6	93.4	49.2
8	50	26.0	223.3	104.8	23.4	26.0	89.9	52.0
平均							90.85	49.6

由表 8-3 知，在固定浸出条件下硫化钠的浸出率约为 91%；所得硫化钠溶液含硫化钠约 110g/L；熔炼渣浸出渣（锌矿）的渣率约为 50%；各周期数据平行性良好，结果与小实验基本吻合。

8.1.3.2 熔炼渣浸出渣的成分

熔炼渣经浸出硫化钠后得到的浸出渣其成分如表 8-4 所示。

表 8-4 锌矿成分/%

Table 8-4 Compositions of zinc ore /%

样品名称	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	S	Na_2S	Fe	CaO	SiO_2
锌矿 1#	4.32	0.56	300	16.21	420	22.98	1.23	23.43	3.68	6.21
锌矿 2#	4.68	0.89	210	14.78	402	22.67	0.98	22.45	5.12	5.89
锌矿 3#	4.23	0.48	240	16.10	370	23.56	1.45	21.68	5.01	4.34
锌矿 4#	4.68	0.75	260	15.31	350	24.80	2.68	22.52	4.86	6.35
锌矿 5#	4.76	1.00	260	15.20	298	25.34	3.20	22.67	3.89	3.68
锌矿 6#	4.43	0.34	302	13.89	300	24.21	2.43	23.89	4.06	4.68
锌矿 7#	3.89	0.54	198	15.78	380	22.89	1.43	24.23	5.02	2.78
锌矿 8#	4.12	0.67	208	16.20	440	23.38	1.00	21.45	4.21	5.32
平均	4.39	0.65	247	15.32	360	23.73	1.80	22.98	4.48	4.91

注：*表示单位为 g/t

由表 8-4 可知，所产的浸出渣含锌较高，可称为锌矿。其平均成分为（%，*表示单位为 g/t）：Zn 15.32、Pb 4.39、Sb 0.65、Ag*247、In* 360、S 23.73、Fe 22.98、CaO 4.48、SiO_2 4.91。此锌矿经浮选可产出含高铅、高银、高铟的多金属型锌精

矿。

8.1.3.3 脆硫铅锑矿精矿的浸出

按每 50kg 脆硫铅锑矿精矿加入 200L 硫化钠溶液在给定条件下进行浸出，浸出完成后全部抽滤，滤渣用少量热水洗涤后干燥、称重（铅渣）。

固定条件：温度 90℃、时间 90min、S∶L=1∶4。试验结果如表 8-5 所示。

表 8-5 脆硫铅锑矿浸出效果

Table 8-5 Results of leaching jamestonite concentrate

实验序号	投入				产出			锑浸出率/%	铅渣渣率/%
	J.C./kg	含 Sb/kg	熔炼渣浸出液/L	含 Na_2S/(g/L)	浸出液/L	Sb/(g/L)	铅渣/kg		
1	50	11.24	200	101.4	215	47.68	35.1	91.2	70.2
2	50	11.24	200	104.0	220	46.29	35.2	90.6	70.4
3	50	11.24	200	106.3	218	47.59	34.9	92.3	69.7
4	50	11.24	200	121.5	232	44.38	35.0	91.6	69.9
5	50	11.24	200	109.6	211	49.27	34.6	92.5	69.2
6	50	11.24	200	112.3	210	48.38	35.6	90.4	71.2
7	50	11.24	200	108.8	220	47.62	34.2	93.2	68.4
8	50	11.24	200	115.2	222	46.99	34.1	92.8	68.2
以上平均								91.83	69.65

注：J.C.表示脆硫铅锑精矿

由表 8-5 知，利用熔炼渣浸出所得硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿时，锑浸出率平均约 91.83%（按投入的精矿计），铅渣渣率为 69.65%。

8.1.3.4 铅渣成分

试验所产铅渣平均成分如表 8-6 所示。工业试验证明，除了锑、砷、硫以外，精矿中其他各元素基本上进入铅渣中，表明硫化钠溶液对锑的浸出有良好的选择性，砷以外的其他杂质元素基本上不被浸出，按渣计精矿中砷的浸出率为 80%。

表 8-6 铅渣成分/%

Table 8-6 Compositions of lead slag /%

元素	Pb	Sb	Zn	Sn	In*	Ag*	Fe	Cu	SiO_2	CaO	S
品位/%	37.67	2.46	7.20	0.40	225	1122	10.82	0.42	4.33	2.24	21.22

注：*表示单位为 g/t

8.1.3.5 锑的硫化钠浸出液的氧化

对锑的硫化钠浸出液的氧化是在一特制的氧化塔设备中进行，采用鼓入的压缩空气作氧化剂，鼓风强度 1.6~2.0m^3/m^2·min，控制氧化温度在 50～70℃。当溶

液中锑浓度小于 1.5g/L 时，表明氧化已经接近终点。试验数据如表 8-6 所示；所得产品质量如表 8-7 所示。

表 8-7　锑的硫化钠浸出液氧化试验数据

Table 8-7 Result of air oxidation in sodium sulfide leaching antimony solution

编号	溶液体积/L	锑浓度/(g/L)	氧化时间/h	温度/℃	氧化后液锑浓度/(g/L)	沉锑率/%
1	200	47.53	50	50	1.07	97.41
2	200	46.29	60	62	1.00	97.52
3	200	46.74	45	65	1.14	97.21
4	200	45.89	58	60	0.58	98.53
5	200	48.02	60	68	0.40	99.05
6	200	45.78	56	55	0.50	98.75
7	200	46.20	70	60	1.24	96.86
8	200	46.35	64	62	1.00	97.49
平均	200	46.6	57.9	60.3	0.87	97.85

从表 8-7 中可以看出，在试验条件下，用压缩空气作氧化剂氧化硫代亚锑酸钠溶液时，氧化速度比较慢，氧化过程要 45h 以上才能完成；溶液中锑的沉淀率约 98%左右，氧化后液中锑的浓度可以小于 1g/L。

表 8-8 扩大试验焦锑酸钠产品化学成分/%

Table 8-8 Chemical compositions of the sodium proantimony produced in the test /%

编号	总锑(Sb_2O_3)	Na_2O	Sb^{3+}	CuO	Fe_2O_3	PbO	V_2O_5	Cr_2O_3	As_2O_3
1	57.71	12.06	0.18	0.0003	0.003	0.011	0.001	0.0023	0.00058
2	58.66	11.56	0.19	0.0005	0.007	0.0075	0.0004	0.0020	0.00020
3	58.56	11.56	0.19	0.0003	0.017	0.046	0.001	0.0023	0.0009
4	58.63	13.23	0.09	0.0010	0.002	0.0089	0.0002	0.0012	0.0007
5	58.11	12.09	0.20	0.0002	0.0099	0.0028	0.0012	0.00025	0.00032
6	58.18	12.94	0.10	0.0012	0.008	0.002	0.001	<.001	<.001
7	57.79	12.45	0.08	0.0005	0.0024	0.0006	0.001	0.0020	0.0007
8	58.02	12.36	0.06	0.0004	0.0006	0.0012	0.001	0.0020	0.0005
平均	58.21	12.28	0.14	0.0006	0.006	0.001	0.0009	0.0017	0.0006

从表 8-8 可见，所得焦锑酸钠产品均达到电子工业级二级品的质量要求。

8.1.3.6 硫代硫酸钠的制备

氧化后液中的主要成分为 $Na_2S_2O_3$、Na_2SO_4、Na_2SO_3 和砷及少量锑，其中

$Na_2S_2O_3$ 具有回收价值。典型的氧化后液成分为：$Na_2S_2O_3$ 167.76g/L、Na_2SO_4 15g/L、Na_2SO_3 5g/L、As 0.87g/L、Sb 1.00g/L。制备硫代硫酸钠必须进行除砷和锑，否则将严重影响产品质量。除砷锑的方法是用硫酸对氧化后液进行中和，终点 pH 值为 6.5 左右，按一定比例加入硫酸亚铁进行除砷和锑。硫酸亚铁的加入量为沉淀砷和锑所需理论量的 10 倍。具体数据见表 8-9。

表 8-9 氧化后液中和的半工业试验数据

Table 8-9 Industrial test data of neutralizing the oxidation solution

编号	溶液体积/L	氧化后液砷浓度/(g/L)	氧化后液锑浓度/(g/L)	中和终点/pH	硫酸消耗/kg	中和后液砷浓度/(g/L)	中和后液锑浓度/(g/L)
1	200	1.04	0.91	6.5	3.35	0.05	0.56
2	200	0.77	0.85	6.5	3.35	0.04	0.50
3	200	0.73	0.60	7.5	3.35	0.17	0.34
4	200	0.84	0.54	7.0	3.35	0.02	0.35
5	200	0.82	0.46	6.5	3.35	0.10	0.32
6	200	0.77	0.62	7.0	3.35	0.008	0.24
7	200	0.69	0.62	7.0	3.35	0.03	0.26
8	200	0.87	0.56	7.0	3.35	0.01	0.12

试验条件下，中和后液中砷、锑的浓度平均可降至 0.054g/L 和 0.34g/L。实际上通过加大硫酸亚铁的投入量（约 30 倍理论量）可将砷降至 10ppm 以下，实际操作只要能保证硫代硫酸钠副产品的质量即可。

表 8-10 试验硫代硫酸钠副产品的化学成分/%

Table 8-10 Chemical compositions of the sodium hyposulfite produced in the test /%

样品编号	$Na_2S_2O_3·5H_2O$	硫化物	铁	水不溶物
1	97.53	0.003	0.0030	0.028
2	98.51	0.004	0.0010	0.037
3	96.67	0.004	0.0013	0.040
4	98.24	0.002	0.0010	0.026
5	98.46	0.002	0.0012	0.037
6	97.43	0.001	0.0010	0.036
7	96.91	0.003	0.0023	0.026
8	97.45	0.003	0.0014	0.045
平均	97.65	0.003	0.0015	0.034

当中和液中砷的含量低于 0.2g/L 时，过滤得中和后液，对其进行浓缩。浓缩后液的比重达 1.5 左右时放入过滤槽以除去浓缩液中的硫酸钠和亚硫酸钠结晶，滤液接着放入结晶槽冷却结晶得到硫代硫酸钠，通过离心机甩干即可包装，得到的硫代硫酸钠产品达到二级品的质量要求，其化学成分如表 8-10 所示。

8.2 本章小结

（1）进行硫化钠浸出的半工业试验，在条件为 S:L=1:4 、温度 90℃、时间 90min 时，硫化钠的浸出率约为 91%，所得滤液含硫化钠约 110g/L，熔炼渣浸出渣（锌矿）的渣率约为 50%。

（2）熔炼渣浸出渣中锌和铁等元素基本上都以硫化物形式存在于渣（锌矿）中，典型的锌矿成分（%，*表示单位为 g/t）为：Zn 15.32、Pb 4.39、Sb 0.65、Ag* 247、In* 360、S 23.73、Fe 22.98、CaO 4.48、SiO_2 4.91。

（3）在液固比 4:1、温度 90℃、时间 90min 的条件下，锑浸出率平均达到 91.83%，杂质元素砷也有部分被浸出，浸出率为 80%。

（4）用压缩空气作氧化剂氧化硫代亚锑酸钠溶液，可直接产出合格的焦锑酸钠产品，氧化时间大于 45h，溶液中锑的沉淀率约 98%左右，氧化后液中锑的浓度小于 1g/L。

（5）通过加硫酸中和以及加硫酸亚铁可部分除去氧化后液中的砷和锑，使其浓度分别降至 0.05g/L 和 0.3g/L 以下后，通过浓缩、结晶可生产出合格的硫代硫酸钠产品。

第九章 全流程综合技术经济指标

结合前面第三章至第八章的实验数据，对全流程的综合技术经济指标进行计算和量化。对于电铅系统和电铅阳极泥处理系统由于未进行试验，则参考相应的工厂生产数据。原料（脆硫铅锑矿精矿）成分如表 9-1 所示。

表 9-1 脆硫铅锑矿精矿成分/%

Table 9-1 Compositions of jamestonite concentrate /%

项目	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	Cu	As	S	Fe	CaO	SiO_2
含量	26.25	22.48	780	5.10	160	0.28	0.20	22.46	7.45	1.82	3.24

注：*表示单位为 g/t

9.1 主要的技术控制条件

9.1.1 火法部分主要技术控制条件

压制球团时的配料比例：脆硫铅锑矿：铅渣：纯碱：煤粉：石灰浆=100：38：59.5：13.8：10。鼓风炉熔炼时：料柱 1.0~1.5m、风量 61~65m^3/min、风压 30~60mmHg、焦率 13.8%、中心区温度 1400℃、熔渣温度 1000℃。

9.1.2 湿法部分主要技术控制条件

从碱渣中浸出硫化钠：S:L =1:4、温度 90℃、时间 90min。

浸出脆硫铅锑矿精矿（或者锑氧粉）中的锑：S:L=1:4、温度 90℃、时间 90min。

硫代亚锑酸钠溶液氧化：氧化剂-压缩空气，氧化时间大于 45h，温度 50℃以上。

氧化后液除砷、锑：pH～6.5，中和剂—硫酸，沉淀剂—硫酸亚铁，温度—常温。

9.1.3 锑白部分主要技术控制条件

粗合金精炼除杂：体系—氢氧化钠＋空气，温度～530℃，搅拌速度 120r/min。

吹炼锑白：气氛温度 346～479℃；金属液体温度 666～681℃；预热空气温度 249～355℃；金属熔体中锑浓度 15%～39%；底铅中锑含量在 15%左右。

9.2 技术经济指标

9.2.1 火法部分技术经济指标

金属入合金直收率 Pb 85.67%、Sb 82.870%、Ag 87.08%；金属回收率 Pb 94.03%、Sb 96.70%、Ag 89.33%、Zn 97.63%、In 68.33%；硫入渣率 99.3%；铜、砷的入渣率 Cu 72.63%、As 68.88%；烟气中 SO_2 浓度 588 ppm；熔炼渣渣率 64.65%；熔炼渣中硫化钠的品位 45.7% Na_2S；合金品位(Pb+Sb) 97.86%；其中 Pb 61.66%、Sb 36.21%；锑氧粉产出率（按投入的精矿计）7.36%。

9.2.2 湿法部分技术经济指标

碱渣中硫化钠的浸出率为 91%。

利用熔炼渣浸出液（硫化钠溶液）浸出脆硫铅锑矿精矿时，锑浸出率 91.3%，砷浸出率 80%。铅渣渣率 70%，硫化钠消耗为每吨锑金属 2.12t Na_2S。

利用熔炼渣浸出液（硫化钠溶液）浸出锑氧粉时，锑浸出率 92.5%、硫化钠消耗为每吨锑金属 1.88t Na_2S。锑氧粉经浸出锑以后浸出渣渣率为 56%。

9.2.3 锑白部分技术经济指标

铅锑合金在碱性精炼时，杂质元素的去除率分别为（%）：Sn 88.30、As 96.45、Cu 36.10、S 56.64。精合金产出率 98.54%；主金属铅锑的直收率分别为（%）：Sb 98.50、Pb 99.50。

吹炼锑白时，锑进入锑白产品的直收率约为 74.58%。底合金中锑、铅含量分别约为 15%、84%。

9.2.4 全流程主要元素的走向和分配率

全流程主要元素的走向和分配率见表 9-2。

表 9-2 全流程主要元素的走向和分配率/%

Table 9-2 Trace and Distribution rate of major metals in the flow /%

元素名称	铅锭	锑白	银锭	焦锑酸钠	硫代硫酸钠	硫酸钠	锌矿	砷碱渣	铁砷渣	电铅精炼渣	废气	合计
Pb	92.1	0.1	0	0.1	0	0	5.9	1.0	0	0.8	0	100
Sb	0	52.8	0	40.7	0	0	1.1	5.0	0.4	0	0	100

Ag	0	1.4	84.3	0	0	0	11.3	1.5	0	1.5	0	100
Zn	0	0	0	0	0	0	97.6	2.4	0	0	0	100
In	0	0	0	0	0	0	68.3	16.7	0	0	0	85
Cu	0.2	0.2	0	0	0	0	72.6	0	0	27.0	0	100
As	0	1.1	0	2.4	0	0	0	22.6	73.9	0	0	100
S	0	0	0	0	52.7	5.2	41.2	0.2	0	0	0.7	100

9.3 产品及主要中间物料的成分

9.3.1 产品成分

所得锑白和硫代硫酸钠产品质量分别如表 9-3 和表 9-4 所示。

表 9-3 所得锑白产品质量/%

Table 9-3 Chemical compositions of antimony trioxide /%

锑白	Sb_2O_3	As_2O_3	PbO	CuO	Fe_2O_3	Se	白度	粒度
成分/%	99.69	0.030	0.092	0.0005	0.0016	0.0005	94.9	0.95μm

表 9-4 所得硫代硫酸钠产品质量/%

Table 9-4 Chemical compositions of sodium sodium hyposulfite /%

硫代硫酸钠	$Na_2S_2O_3·5H_2O$	硫化物	铁	水不溶物
成分/%	97.65	0.003	0.0015	0.034

9.3.2 中间物料成分

中间物料成分见表 9-5。

表 9-5 中间物料成分/%

Table 9-5 Chemical compositions of the intermediate materials in the expansion test /%

物料名称	Pb	Sb	Ag*	Zn	In*	Cu	As	S	Na_2S
熔炼渣	2.37	1.14	125	7.62	180	0.45	0.11	35.2	45.7
锑氧粉	22.91	36.92	35	0.96	35	0.10	0.06	1.42	-
锌矿	4.39	0.65	247	15.32	360	0.90	0.04	23.73	-
铅渣	37.67	2.46	1122	7.20	225	0.42	0.06	21.22	-
粗合金	61.66	36.21	1625	-	121	0.15	0.06	0.42	-
精合金	62.02	36.13	1669	-	45	0.15	0.0096	0.014	-
底合金	83.77	14.95	2456	-	65	0.75	0.0094	0.0096	-
锑氧粉浸出渣	41.13	5.42	60	1.73	50	0.015	0.006	2.32	-
砷碱渣	6～16	8～20	160	-	180	0.15	10～20	1.0	-

注：*表示单位为 g/t

9.4 数据流程

对全流程各主要数据进行了平衡计算，并绘制了数据流程图如图 9-1 所示。图中数据单位为 kg（除已经带有单位的数据外）。

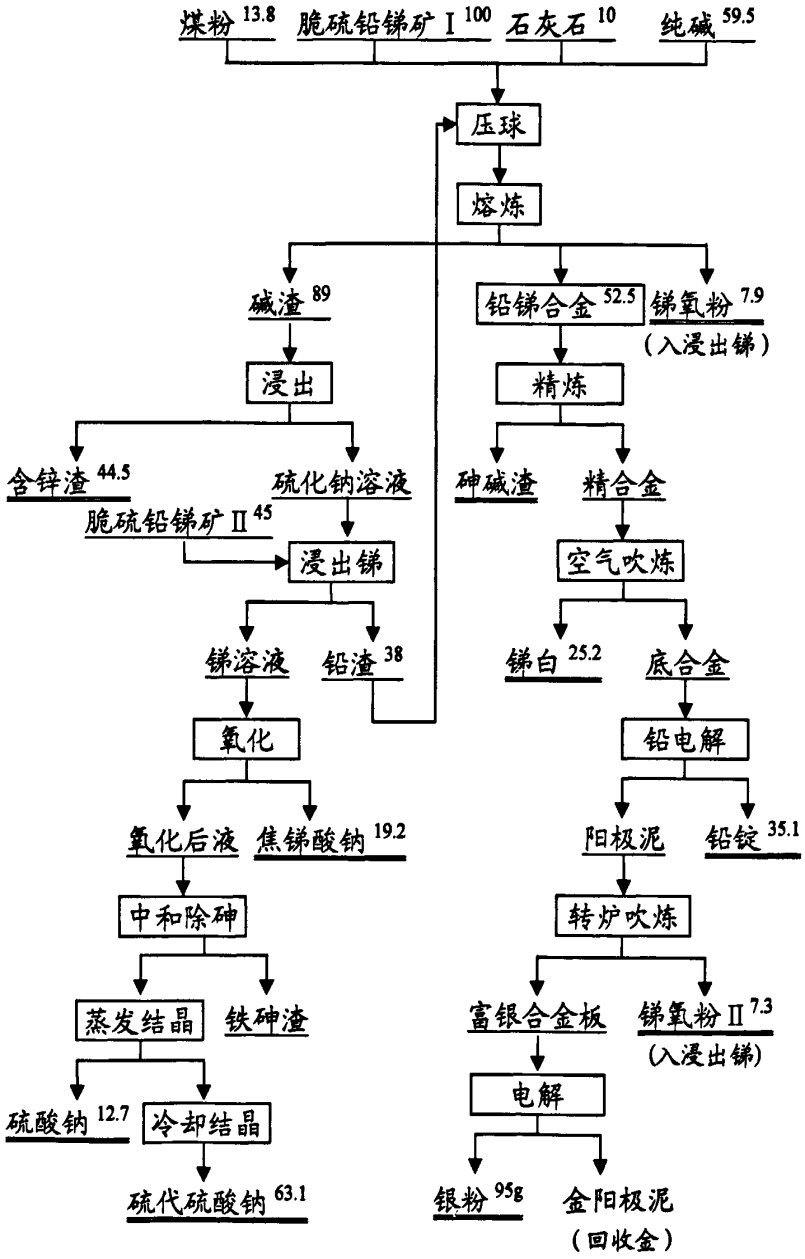


图 9-1 整个工艺数据流程图

Fig.9-1 Data analysis flow sheet of the process

第十章 结论

10.1 结论

本文以脆硫锑铅矿及其冶炼过程产出的中间物料为研究对象，研究开发了用火法-湿法联合工艺综合回收锑铅等有价元素的流程。采用这一流程，铅锑在铅锑合金回收，锑通过氧化吹炼加工成锑白和焦锑酸钠，得到的高锑铅合金用电解法分离铅锑，脆硫锑铅矿中的硫以硫化钠回收用于浸出脆硫锑铅矿，最后硫以硫代硫酸钠作为副产品回收。本文通过对这些处理工序的深入研究，得出的结论如下：

（1）对脆硫锑铅矿熔炼过程进行的理论分析表明，通过碱性熔炼主金属铅锑及金属银等进入金属相，而伴生元素铜、铁、锌等基本上不参与熔炼反应而直接以硫化物形式进入渣相；硫则以硫化钠的形式进入渣相。

（2）铅锑合金氧化吹炼过程进行了热力学计算表明，铅锑合金中的铁、锡等杂质可通过氧化精炼除去；砷则通过碱性氧化方式脱除；在 500~1000℃范围内，三氧化二锑与氧化铅的蒸气压比值 p_{Sb2O3}/p_{PbO} 远远大于锑与铅的蒸气压的比值 p_{Sb}/p_{Pb}，在铅锑合金吹炼锑白时，合金中的锑主要以三氧化二锑形式进入气相，而不是以金属锑的形式进入气相，当温度在 650℃左右，锑和铅的分离比达到 10^3 左右，可满足生产合格锑白的要求。

（3）脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼实验表明，脆硫铅锑矿精矿碱性熔炼最佳条件为：炉料配比（重量比）：精矿：纯碱：煤粉＝100：50：10，温度 980℃，时间 60min。在此条件下，得到的结果为①各主要金属直收率(按合金计，%)：Pb 87.36、Sb 79.82、Ag 84.94；②金属入渣率(按渣计，%)：Pb 5.00、Sb 3.21、Ag 8.97、In 69.76、Zn 95.28、Cu 78.00、Fe 87.74、As 75.42；③熔炼渣中硫化钠品位：Na_2S 52%，熔炼渣渣率 62.4%，硫入渣率 98.5%。

（4）铅渣碱性熔炼实验表明，铅渣碱性熔炼最佳条件为：炉料配比（重量比）：铅渣：纯碱：煤粉＝100：25：10，温度 1050℃，时间 110min。在此条件下，得到的结果为①各主要金属直收率(按合金计，%)：Pb 93.18、Sb 77.80、Ag 83.24；②金属入渣率(按渣计，%)：Pb 3.70、Sb 13.48、Ag 11.24、In 76、Zn 89.91、Cu 84.78；③熔炼渣中硫化钠品位：Na_2S 28%，熔炼渣渣率 62%，硫入渣率 95%。

（5）硫化钠浸出实验表明：浸出熔炼渣中硫化钠的最佳条件：S：L=1：4、温度 90℃、时间 90min，硫化钠的浸出率可以达到 92%，所得硫化钠溶液含硫化钠约 110g/L，溶液成分符合浸出锑的要求；熔炼渣浸出硫化钠的同时，熔炼渣中

的锑约 67%被浸出进入硫化钠溶液；熔炼渣经浸出后所得滤渣含锌 15.31%，含 S25.90%，含铁 22.52%，物相分析表明锌主要以硫化锌的式存在于渣中，可通过浮选得到锌精矿；利用熔炼渣浸出液即硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿时，锑浸出率平均约 91.3%，铅渣渣率 70%，每吨锑金属消耗硫化钠 2.12t，典型的脆硫铅锑矿精矿浸锑后的浸出渣含 Pb 37.79%、Sb2.83%，返回熔炼段配料；利用熔炼渣浸出液即硫化钠溶液浸出鼓风炉锑氧粉时，锑浸出率平均约 92.5%、每吨锑金属消耗硫化钠 1.88t；典型的锑氧粉浸锑后的浸出渣含 Pb 41.13%、Sb 5.42%，返回熔炼段配料；锑浸出液通过空气氧化法制备焦锑酸钠，其质量达到电子工业级质量标准；氧化后液经中和除砷、锑后，根据结晶温度的不同，首先结晶除去硫酸钠和亚硫酸钠，然后继续冷却结晶得到硫代硫酸钠，其质量等级为二级。

（6）采用碱性精炼除去粗铅锑合金中杂质元素的研究表明，向熔体中鼓入空气时，可使得空气泡在熔体内部各个方向扩散，氧气能充分与金属面接触，从而达到良好的除杂效果，选择合适的碱性精炼体系为氢氧化钠＋空气体系。精合金产出率平均为 95.84%，杂质元素的去除率分别为(%)：Sn 88.30、As 96.45、Cu 36.10、S 56.64。主金属铅锑的直收率分别为（%）：Sb 91.98、Pb 97.70。精合金中砷的含量可以降至 0.010%以下；吹炼锑白过程的实验条件为合金熔体温度（660±30）℃、吹风温度约 100℃、合金中锑含量 15%～40%，吹风风量及压力控制标准为使合金液表面产生微皱。吹炼锑白时锑的氧化率为 73.34%；吹炼后的底合金（底铅）Sb、Pb 的含量分别为 15%和 83%左右；采用提高结晶温度的方法制备大粒度锑白产品，控制实验条件为锑浓度 15%～40%、合金熔体温度 650~690℃、结晶（空间）温度 360~470℃、吹管离金属液面的距离≥50mm，锑白产品的粒度可达到 0.6μm 以上。

（7）脆硫铅锑矿碱性熔炼半工业试验确定了选择鼓风炉作为熔炼设备，工业试验条件为：（配比）脆硫铅锑矿：纯碱：煤粉：石灰浆=100：50：10：10、料柱 1.0～1.5m、风量 61～65m^3/min、风压 30~60mmHg、中心温度 1400℃、熔渣温度 1000℃、焦率 16.8%。在此条件下，床能达到 110t 球团/(m^2·d)；金属入合金直收率 Pb 85.67%、Sb 82.870%、Ag 87.08%；金属回收率 Pb 94.03%、Sb 96.70%、Ag 89.33%、Zn 97.63%、In 68.33%；铜、砷的入渣率 Cu 72.63%、As 68.88%；熔炼渣渣率（按投入的精矿计）65.6%；熔炼渣含 Na_2S 52%；合金品位(Pb+Sb)97.80%；其中 Pb 53.13%、Sb 44.67%；锑氧粉产出率（按投入的精矿计）7.36%；入炉物料中带入的硫有 99.3%被固定在熔炼渣中，熔炼渣含 Na_2S 52%；炉子烟气中 SO_2 平均浓度为 588 ppm，已经达到工业废气二类排放标准，较好地消除了 SO_2 废气污染。

（8）进行了由精合金直接吹炼大粒度锑白产品的半工业试验，确定采用提高结

晶温度的方法制备粒度大于 0.6μm 的锑白产品。吹炼过程操作控制条件为气氛温度 346～479℃、金属熔体温度 666～681℃、预热空气温度 249～355℃、金属熔体中锑浓度 15%～39%，吹炼后底合金中锑含量控制在 15%左右。试验所得锑白产品质量指标：粒度 0.95μm，白度 94.8；化学成分 Sb_2O_3 99.69%、As_2O_3 0.030%、PbO 0.092%、CuO 0.0005%、Fe_2O_3 0.0016%、Se 0.0005%，质量等级符合国标II级要求。吹炼过程中，锑进入锑白产品的直收率约为 74.58%。

（9）进行硫化钠浸出的半工业试验，在条件为 S:L=1:4 、温度 90℃、时间 90min 时，锑浸出率平均达到 91.83%，杂质元素砷也有部分被浸出，浸出率为 80%，硫化钠的浸出率约为 91%，所得滤液含硫化钠约 110g/L，熔炼渣浸出渣（锌矿）的渣率约为 50%；熔炼渣浸出渣中锌和铁等元素基本上都以硫化物形式存在于渣（锌矿）中，典型的锌矿成分（%，*表示单位为 g/t）为：Zn 15.32、Pb 4.39、Sb 0.65、Ag* 247、In* 360、S 23.73、Fe 22.98、CaO 4.48、SiO_2 4.91。采用压缩空气作氧化剂氧化硫代亚锑酸钠溶液，氧化时间大于 45h，溶液中锑的沉淀率约 98%左右，氧化后液中锑的浓度小于 1g/L，产出的焦锑酸钠产品达到电子工业级二级品的质量要求。通过加硫酸中和以及加硫酸亚铁可部分除去氧化后液中的砷和锑，使其浓度分别降至 0.05g/L 和 0.3g/L 以下后，通过浓缩、结晶生产出的硫代硫酸钠产品达到二级品的质量要求。

10.2 建议

由于时间和条件限制，为对得到的硫化锌渣进行浮选条件实验以验证浮选工艺是否能得到高锌铟精矿，建议在实验条件允许的情况下进行此实验。

参考文献

[1]赵天从.锑[M].北京：冶金工业出版社，1987:7~29，56~69，475 ~484，495~502，592~594

[2]何启贤.铅锑冶金生产技术[M].北京：冶金工业出版社，2005

[3]刘世友.锑工业生产应用与发展[J].有色矿冶,1998,(1)：33~37

[4]刘吉生.中国锑矿资源储量综述[J].西南矿产地质.1993,(4):61~64

[5] http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/mcs-2008-antim.pdf

[6]何双梅.我国锑矿矿产类型及其特点.西南矿产地质,1992，(4):1~8

[7]张国林,姚金炎,谷相平.中国锑矿床类型及时空分布规律. 矿产与地质[J]. 1998,12(5):306~312

[8]王成彦,邱定蕃. 国内锑冶金技术现状及进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2002，(5):6-9

[9]熊春秀.大厂脆硫铅锑矿冶炼工艺现状及发展方向[J].锡矿山科技，1987，(3) :9.

[10]冉俊铭,黄世弘,易健宏,等.脆硫铅锑矿冶炼工艺现状及展望[J].湖南有色金属，2008,(4):35~37.

[11]郑克强.锑鼓风炉设计与实践.甘肃有色金属[J].,2000,(1):32~36

[12]戴伟明.中低度硫化锑矿平炉挥发焙烧生产实践[J].有色金属(冶炼部分) ,1995,(4):12~15

[13]周维陶.锑冶金[M].北京：有色总公司内部教材,1986

[14]林艳,谢刚,杨大锦,等.粗锑精炼的工艺研究[J].云南冶金，2008,37(5) :33~36

[15]刘琼.锑火法精炼深度除砷的生产实践[J].中国有色冶金，2008，（2）:26~28

[16]孙克萍,先晋聪.小型炼锑鼓风炉的应用 [J].新疆有色金属, 1997，(1) : 25

[17]邬建辉,张传福.浮选硫化锑精矿小型鼓风炉挥发熔炼生产超细氧化锑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2001,(5):14~17

[18]刘共元,刘勇.鼓风炉挥发熔炼锑金精矿工艺探讨。有色金属(冶炼部分)，2003，（3）:35~37

[19]苏旺成.反射炉熔渣在鼓风炉还原熔炼中的应用[J].广西工学院学报，2005，16（增刊）:153~155

[20]夏家群,许季光.炼锑鼓风炉分析的研究 [J].昆明理工大学学报，1995，(4):48~54

[21]金贵忠.浅谈鼓风炉炼锑技术存在的问题[J]. 有色冶炼，2002，(6):80~81

[22]韦元基.脆硫铅锑矿鼓风炉死炉的原因及预防措施[J].有色金属(冶炼部分),

2005,(2):8~10

[23]翟应森.废铅蓄电池再生冶炼工艺探讨。冶金丛刊，1995,(5):6~10

[24]周正华.从废旧蓄电池中无污染火法冶炼再生铅及合金[J]. 上海有色金属，2002,(4):56~59

[25]徐盛明,肖克剑,汤志军.银精矿碱法熔炼工艺的扩大试验。中国有色金属学报，1998,(8):303~308

[26]徐盛明,肖克剑,吴延军.从碱浮渣中回收碱和银的初步试验。矿产保护与利用，1999,(1):41~43

[27]Huang Chao, Tang Chao-bo,Chen Yong-ming, et al. Thermodynamics analysis on reductive-matte smelting of sulfide ore of lead, antimony and bismuth which using ferric oxide as sulfur fixed agent. Sohn International Symposium. Advanced Processing of Metals and Materials. Proceedings of the International Symposium. Thermo and Physicochemical Principles: Non-Ferrous High -Temperature Processing, 2006:387~395

[28]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

[29]孙克萍,先晋聪. 锑的低温冶炼新工艺[J].有色金属(冶炼部分), 1996,(1):19~22

[30]Mustaev,A.K., et al. Precipitation method for obtaining Sb, Izv.Akad. Nauk Krig. SSR, Ser. Estestven. I Tekh Nauk, part 2, 1960,(33):55

[31]徐盛明,吴延军.碱性直接炼铅法的应用.矿产保护与利用，1997（6）：31~33

[32]姚维义,李培荣.硫化铅精矿无 SO_2 排放反射炉一步炼铅半工业试验[J]. 中国有色金属学报,2001.11(6):1127~1130

[33]唐朝波.铅、锑还原造锍熔炼新方法研究[D].中南大学,2003

[34]Margulis,Efim V..Low temperature smelting of lead metallic scrap[J]. Erzmetal, 2000, 53(2): 85~89

[35]Pickles C.A., Toguri J.M. Soda ash smelting of lead chloride[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,1988,27(2):117~122

[36]Guerrero, A., Romero, R.D. Morales and F. Chavez.Thermodynamic analysis of the soda ash smelting of lead acid battery residue in a rotary furnace[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,1997,36(2):121~130

[37]株洲冶炼厂.铅冶炼[M].北京：有色总公司内部教材，1986

[38]彭容秋.有色金属提取冶金手册（铅锌镉铋卷）[M]. 北京:冶金工业出版社,1990:173

[39]《铅锌冶金学》编委会编.铅锌冶金学[M].北京：科学出版社，2003

[40] 彭容秋.铅冶金[M].长沙：中南大学出版社,2005

[41]包晓波,邓文基等译.硫化矿冶炼的进展[M].北京:冶金工业出版社,1991

[42]Michael G.King. The evolution of technology for extractive metallurgy over the last 50 years—Is the best yet to come[J].JOM,2007,(2):21~27

[43]Sohn H.Y. R&D in the metallurgical industry toward the 21st century[J]. JOM,1997,(4):33~37

[44]Ramachandra Rao S. Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes[C]. Pyrometallurgical processing. Waste Management Serie, 2006, 7:127~165

[45]Fairweather M.J.. The Sullivan concentrator-the last (and best) 30 years[J]. Minerals Engineering,2006, 19(7):852~859

[46] 朱昌乐.鼓风炉炼粗铅渣型选择[J].矿产综合利用 1996(4):48

[47] 李清.中小型铅鼓风炉的改造生产实践[J].矿产保护与利用 2000(4):49~50

[48] 苗立强,王令明.鼓风炉渣含铅高的原因分析和解决措施[J].工程设计与研究(长沙),1998(3):25~27

[49]郭继红,翟延忠.DCS 控制系统在非稳态制酸工艺中的应用[J].济源职业技术学院学报，2003,2(3):13~14

[50]琚成新,宫玉川,张斌.钼精矿焙烧烟气制酸工艺探索[J].中国钼业,2008,32(2): 5~8

[51]黄祥华.采用WSA工艺处理低浓度二氧化硫烟气[J].有色冶炼,2001,(2)：28~31

[52]汪家铭.WSA工艺在酸性气硫回收中的应用[J].石油化工技术与经济，2009,25 (1):15~19

[53]刘建平.炼厂酸性气WSA硫化氢湿法制硫酸装置试生产[J].炼油技术与工程，2009,39(2):26~29

[54]林河成.用有色冶炼烟气生产硫酸的进展[J].四川有色金属, 2006,(3):11~16

[55]陈南洋.我国有色冶炼低浓度二氧化硫烟气制酸技术进展[J].硫酸工业,2005，(2):16~18

[56]张训鹏，彭容秋.熔池熔炼的发展[J].有色冶炼，1995,(4):20~25

[57]栾贻红.炼铅新工艺工业化成功技术水平达到国际先进[J].科技潮,2003,(5): 36~37

[58]李贵.铅氧气底吹熔炼新工艺[J].中国有色金属,2008,(5): 68~69.

[59]何仕清.铅冶技术的发展及氧气底吹熔炼工艺[J].企业技术开发,2009, 28(10): 55~56

[60]李东波，张兆祥.氧气底吹熔炼-鼓风炉还原炼铅新技术及应用[J].有色金属：

冶炼部分,2003,(5):12~13,17

[61]黄兴东.韩国锌公司温山 QSL 炼铅厂[J].有色冶炼，1995,(2):8~11.

[62]黄作仁.QSL 法炼铅工艺的新进展[J]. 湖南有色金属，1997,13(1):34~36.

[63] Puellenberg,R. Rohkohl,A. Modern lead smelting at the QSL-plant BERZELIUS metall in Stolberg, Germany[J].Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, 2000:127~148.

[64]何国才.白银 QSL 炼铅工艺实践的回顾与展望[J].中国有色冶金，2004,33(4):24~26

[65]Tan P.F..Thermodynamic Model of Lead Blast Furnace[J].Trans. Nonferrous Met. Soc,2005,15(1):160~164

[66]Kim, Myung Bae, et al. QSL lead slag fuming process using an ausmelt furnace[J]. Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, 2000:331~343

[67]Queneau P.,Siegmund E..Industrial-scale lead-making with the QSL continuous oxygen converter[J].JOM,1996,48(4):38~44

[68]Fylod J.M. The emerging role of new bath smelting technology in non-ferrous metals. Proceedings of the Savard/Lee International Symposium on bath smelting,1992:103

[69]Sychev A.P. Sannikov Y.U.I. and Layamina M.A. Dynamics of kivcet process smelting of lead-zinc sulfide raw materials[J].Russ.Metall,1987,(4):1~8

[70] Nermes E.O. and Talonen T.T..Flash Smelting of Lead Concentrats.TMS-AIME Annual Meeting Atlante,TMS Warrendale,1983:35~83.

[71]Chaudhuri K.B.and Webb I.D.. The Kivect Process for Lead-Recent Developments. SME-AIME Fall Meeting,Honolulu,Sept.1982:88~316.

[72]Bezrodnya M.K., Volkova S.S., Ivanova V.B.,etal.New energy technological system of heat utilization in non-ferrous pyrometallurgical plants[J].Journal of Heat Recovery Systems, 1985, 5(2):127~131

[73]Warner N.A..Advanced technology for smelting McArthur river ore[J].Minerals Engineering, 1989,2(1):3~32

[74]Moskalyk R.R., Alfantazi A.M.. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow[J]. Minerals Engineering, 2003,16(10): 893~919

[75]陈邦俊,张佐民.意大利基夫赛特炼铅技术评价[J].有色金属：冶炼部分,1993,(6):1~8

[76]叶国萍.基夫赛特炼铅法[J].有色金属：冶炼部分,2000,(4):20~24

[77]刘万灵.卡尔多炉炼铅技术[J].有色金属(冶炼部分),1999(04):13~16

[78]谭宪章.玻利登隆斯卡尔冶炼厂技术考察及其简要评述[J]. 有色冶炼,1999,(4):53~57

[79]Pazour,D.A..Boliden Tests for Lead Concentrate Smelting[J].World of Mining,1982,35(9):64.

[80]舒见义,何醒民.卡尔多炉炼铅工艺在国外的研究应用[J].工程设计与研究（长沙），2006,(121):14~16

[81]陈阜东.卡尔多直接炼铅工艺[J].工程设计与研究，2006,(3):11~13

[82]赵瑞荣,石西昌.锑冶金物理化学[M].长沙:中南大学出版社,2006:80~81

[83]雷满奇,韦连军.广西南丹某铅锑锌多金属矿选矿试验研究[J].矿产保护与利用,2009(2):25~29

[84]唐谟堂,唐朝波，姚维义等.脆硫铅锑矿精矿的还原造锍熔炼[J].中南工业大学学报(自然科学版),2003,34(5):502~505

[85]陈永明,黄潮,唐谟堂,姚维义等.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

[86]徐养良,华一新. 脆硫铅锑矿铅锑分离新工艺研究[J].中国有色冶金,2005,(10):44~46.

[87]韦万新.脆硫铅锑矿火法流程生产高铅锑合金的实践[J].有色冶炼,1992, 21(2):42.

[88]安建刚.脆硫铅锑矿综合回收铜铋实践[J].有色金属(冶炼部分),2005,(5):26~28

[89]乌红绪.亚铵法治理低浓度SO_2生产工艺实践与理论分析[J].中国钼业,2005,29(2):26~28,32

[90]张秋芳，施贤蛟.新型炼铜工艺-Contop 熔炼[J].有色矿冶，2001,17(2):19~22

[91]王星.用旋涡熔炼法直接生产白冰铜和粗铜.中国有色冶金，2006,35(3):6~10

[92]唐谟堂,鲁君乐.新氯化—水解法处理大厂脆硫铅锑矿精矿[J].有色金属(冶炼部分),1991,(5):20~22

[93]唐谟堂,赵天从.AC 法处理大厂脆硫锑铅矿精矿[J].有色金属（冶炼部分），1989(6):13~16

[94]唐谟堂王玲.中和水解法处理脆硫锑铅精矿浸出液新工艺[J].中南工业大学学报,1997,28(3):226~228

[95]杨天足，唐建军.焦锑酸钠生产工艺及研究进展[J].无机盐工,1999,31(1):20~22.

[96]黎东明,江德严,傅政等.强化喷射氧化制取锑酸钠[P]. 中国专利：ZL94113384.2,1998-01-28.

[97] Yang Tianzu,Lai Qionglin,Tang Jianjun ,et al.The precipitation of antimony from

the solution of thioantimonite by air oxidation in the presence of catalytic agents [J]. Journal of Central South University of Technology, 2002,9(2):107~111

[98]申初云.我国锑酸钠生产工艺综述[J].锡矿山科技,1995(1):9~15

[99]王志明,杨天足,王卫东,等.从锑精矿制备焦锑酸钠的工业试验[J].湖南冶金,2005,33(3):17~20

[100]马娴贤,郭琦.碱性介质氧化法制备锑酸钠的工艺探讨[J].无机盐工业,1995,(5):4~6

[101]杨显万.矿浆电解原理[M].北京:冶金工业出版社,2000

[102]邱定蕃.清洁高效的提取冶金-矿浆电解[J].中国工程科学,1999,1(1):67~72

[103]王成彦,邱定蕃,张寅生,江培海.矿浆电解法处理铋精矿的研究[J].有色金属,1995,47(3):55~60

[104]王成彦, 邱定蕃, 张寅生, 等.矿浆电解法处理铋精矿的研究[J].有色金属, 1995,47(3):55

[105]江海.矿浆电解技术处理多金属复杂金矿石取得成功[J].中国工程科学, 2000,(1):67

[106]王成彦,邱定蕃,江培海.复杂锑铅矿矿浆电解工艺和理论研究[J].有色冶炼,2002,(6):72~75

[107]王成彦,邱定蕃,江培海.脆硫锑铅矿矿浆电解机理研究[J].有色金属, 2003,55(1):25~42

[108]王成彦.梁德华.复杂锑铅精矿矿浆电解研究[J].矿冶,2002,11(3): 51~55

[109]陈国发.硫化铅精矿的碱法熔炼[J].有色金属(冶炼部分),1986(2) :20~22

[110]傅崇说.有色冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,1993

[111]李洪桂.冶金原理[M].北京:科学出版社,2010

[112]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.

[113]梁英教, 车荫昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.

[114]伊赫桑·巴伦.纯物质热化学数据手册(程乃良,译者).北京:科学出版社, 2003

[115]陈新民.火法冶金过程物理化学.北京:冶金工业出版社,1994

[116]Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.. Thermochemical properties of inorganic substance.Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York Verlag Stahleisen M.b. H Dusseldorf:1977

[117]Gautam R. and Seider W.D. Computation of phase and chemical equilibrium [J]AIChE ,1979(25):991

[118]Azuma,S.Goto,N.Takebe.Nippon Kogyo Kaishi.1970,(86):221~216

[119]库巴谢夫斯基等著.邱竹贤等译.冶金热化学.北京:冶金工业出版社,1985

[120]J.R.Stubbles,C.E.Brichenall.Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1959,(6):535

[121]Ottonello G. Principles of Geochemistry.New York:Columbia University Press, 1997

[122]Hultgren,R.,Orr,R.L.,Anderson,D.,Kelley,K.K..Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, New York:John Willy&Sons,1963

[123]Reynolds W.C.The element potential method for chemical equilibrium analysis.Stanford University,1996

[124]J.R.Tayler.Advances in Sulfide Smelting.TMS,1983:213~222

[125]White W.M. Geochemistry. An online textbook. New York: Cornell University, 2001

[126]梁连科.冶金热力学及动力学[M].沈阳：东北工学院出版社,1990

[127]陈金彪,范翔,安剑刚.反射炉炼锑二段脱砷二段脱铅法生产实践[J].湖南有色金属，2006,22(5):33~35

[128]魏昶,姜琪,罗天骄,黄孟阳.重有色金属冶炼中砷的脱除与回收[J].中国有色金属学会第五届学术年会论文集,2003:135~139

[129]彭子玉.有色金属高砷物料的冶炼脱砷[J].工程设计与研究,1990,20~30

[130]符金开,罗晓春,余伦.等离子体锑白炉生产超细三氧化二锑粉末试验研究[J].湖南有色金属，2003,19(6):35~36

[131]冷新村,范翔,安剑刚.影响锑白炉 Sb_2O_3 白度的因素[J].有色金属:冶炼部分 2007(5):49~51

[132]杜新玲,汤长青.高纯锑白生产工艺述评[J].辽宁化工 2007,36(12):853~856

[133]石锑中.火法制取锑白的生产实践[J].有色金属:冶炼部分,1990,(3):17~18

[134]唐仕祥.工业锑白炉试制粗颗粒 Sb_2O_3 的研究[J].湖南冶金 1998,(3):8~10

[135]戴永年.真空冶金[M].北京:冶金工业出版社,1987.

[136]张国靖,刘永成,张永年.铅锑合金真空蒸馏分离研究[J].有色金属:冶炼部分,1989,(4):21~22

附录 博士期间发表的文章及成果

1.Xie Z.F,Yang T.Z.,Liu W.F..The recovery of valuable metals containing in the slag of jamesonite smelting in the blast furnace. TMS,2009:867～877. (第一作者)

2.谢兆凤,杨天足，刘伟锋等.脆硫铅锑矿无污染冶炼工艺研究.矿冶工程[J]，2009，29（4）：80～84. (第一作者)

3.谢兆凤,杨天足，刘伟锋等.脆硫铅锑矿碱性熔炼渣的综合利用工艺研究.矿冶工程[J]，2010，30（3）：77～81. (第一作者)

4.参编第 2、3 章，贵金属冶金及产品深加工[M]，长沙：中南大学出版社，2005.

成果

超低铟品位铅锑冶炼废渣生产精铟的工艺技术研究，2004～2005 年度广西河池市科学技术进步奖一等奖（第二完成人）。

专利

1 一种六氟锑酸钠的生产方法[P].中国专利号：ZL200410075365.7.（第5发明人）

致谢

我从大学毕业即急匆匆的踏入工作岗位，曾先后从事过科研开发、生产管理等工作。许多时候，工作的压力常常来自于自身知识的浅薄，力不从心！后来，终于有机会进学校再“充电”，通过几年的学习，使自己在知识方面得到了巩固和提高。

感谢我的恩师杨天足教授，他深厚的理论功底加上严谨细致、一丝不苟的作风，一直是我工作、学习中的榜样；他循循善诱的教导和不拘一格的思路，给予我无尽的启迪！

感谢中南大学给了我继续深造的机会，并且为我的学习提供了一个相当高等级的平台！

感谢滕明珺书记给我的关怀和鼓励！感谢各位老师的辛勤劳动！

感谢各位同门的师兄弟，他们给我的论文加工、润色和修饰提出了很多宝贵的意见！

感谢在百忙之中抽出时间审阅本论文的专家教授！

感谢我的家人的支持！

感谢所有关心我、支持我和帮助过我的同学、朋友、老师和亲人！

要感谢的人太多太多，我唯有在今后的事业中更加百倍的努力、学有所用，为社会多做贡献，并以此作为答谢的礼物吧！

衷心的祝愿我们的祖国日益强大、好人一生平安！

谢兆凤

2011 年 06 月

火法-湿法联合工艺综合回收脆硫铅锑矿中有价金属的研究

万方数据 WANFANG DATA 文献链接

作者： 谢兆凤
学位授予单位： 中南大学

本文读者也读过(10条)

1. 周东东 胶体五氧化二锑的制备和表征[学位论文]2011
2. 徐养良.华一新.XU Yang-liang.HUA Yi-xin 脆硫铅锑矿铅锑分离新工艺研究[期刊论文]-中国有色冶金2005(5)
3. 韦健 技术革新和新产品开发在处理脆硫铅锑矿工艺上的应用[会议论文]-2008
4. 廖文辉 德州市南部片区空间整合研究[学位论文]2011
5. 唐玉彪.TANG Yu-biao 提高沸腾炉三氧化二锑产出率的实践[期刊论文]-中国有色冶金2009(2)
6. 李丙坤 深基坑桩墩扶壁式复合土钉墙支护结构数值模拟分析与研究[学位论文]2011
7. 李燕杰 一种地震动区划方法及其在震后烈度快速评估中的应用[学位论文]2011
8. 刘桢 铁碘纳米TiO2催化剂光催化氧化水中腐殖酸的研究[学位论文]2011
9. 李丽丽 小偏心荷载作用下三面受火型钢混凝土(SRC)柱耐火极限研究[学位论文]2011
10. 余志山 缩短脆硫铅锑矿生产流程中高锑粗铅合金电解试产周期的实践[会议论文]-2006

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1917990.aspx