脆硫铅锑矿碱性熔炼渣的综合利用工艺研究①

谢兆凤[1]，杨天足[1]，刘伟锋[1]，黄臻高[2]
(1. 中南大学 冶金科学与工程学院，湖南 长沙 410083；2. 长沙矿冶研究院，湖南 长沙 410012)

摘 要：对脆硫铅锑矿碱性熔炼渣的综合利用进行了实验研究。第一步，浸出碱渣中的硫化钠和其它可溶盐。浸出硫化钠的最佳条件为：液固比为4:1、温度90 ℃、时间90 min，硫化钠的浸出率可以达到92%。第二步，利用硫化钠浸出液去浸出脆硫铅锑矿精矿的锑。锑浸出液直接加双氧水可制得合格的焦锑酸钠产品。

关键词：脆硫铅锑矿；熔炼渣；综合回收；硫化钠；焦锑酸钠
中图分类号：TF111.3 **文献标识码**：A **文章编号**：0253-6099(2010)03-0077-05

Technical Study on Comprehensively Utilizing Alkaline Smelting Slag of Jamesonite

XIE Zhao-feng[1], YANG Tian-zu[1], LIU Wei-feng[1], HUANG Zhen-gao[2]
(1. *School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*; 2. *Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha* 410012, *Hunan, China*)

Abstract: Experimental studies on comprehensively utilizing alkaline smelting slag of jamesonite were carried out. Sodium sulfide and other soluble salts were leached from alkaline slag firstly. The optimum conditions of leaching sodium sulphide was that liquid-solid ratio was 4:1, temperature was 90 ℃ and time 90 min and the leaching rate of sodium sulfide can reach 92%. Then antimony of jamesonite concentrate was leached by using sodium sulphide leach liquor. A qulified sodium pyroantimonate product then can be prepared by adding H_2O_2 directly to antimony-containing leach liquer.

Key words: jamesonite; smelting slag; comprehensive recovery; sodium sulfide; sodium pyroantimonate

脆硫铅锑矿(分子式 $Pb_4FeSb_6S_{14}$)主产于我国广西南丹县境内的大厂、五圩等矿区，它是一种含多种有价金属如铅、锑、锌、铟、银等的多金属硫化物矿藏，其中锑的资源量在我国乃至世界都首屈一指。现行的脆硫铅锑矿精矿的冶炼工艺多数采用烧结脱硫-鼓风炉还原熔炼，该工艺存在二氧化硫污染和综合回收利用水平低，尤其是矿中的锌、铟等有价金属根本得不到回收等缺点[1-9]。

为了改变传统冶炼工艺的缺陷，研究了一条冶炼脆硫铅锑矿精矿的新工艺。采用加"碱"固"硫"的办法，在熔炼时使矿中的硫全部进入熔炼渣中，同时产出铅锑合金；再从熔炼渣中以硫化钠和氢氧化钠的形式回收碱，所回收的碱用于制造焦锑酸钠产品；熔炼渣经回收其中的碱后，最终形成高锌渣，其中富集有锌、铁、铟、锑、铅等金属，且其中的锌、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来。新工艺具有无二氧化硫产生、综合回收水平高、技术经济指标好等优点；具有较好的经济效益和社会效益。

本文主要针对新工艺的熔炼部分所产生的碱性熔炼渣的综合回收利用进行了研究。由熔炼段产出的碱性熔炼渣(以下简称"碱渣")除主成分硫化钠以外，还基本上富集了脆硫铅锑矿精矿(以下简称"脆矿")中除铅锑银以外的所有成分。因此，对碱渣的综合回收利用也是关系到全流程是否成功的一个重要因素。本研究对碱渣的回收利用采用全湿法流程。首先，通过水浸使碱渣中的硫化钠和其它可溶盐进入溶液(硫化钠溶液)，使碱渣中的可溶物与不溶物分离开来，不溶物全部进入碱渣浸出渣，其中富集有锌、铜、铁、铟等元素，同时也含有铅、锑、银等元素；根据碱渣浸出渣的成分和性质，可以把其定位为含多种金属成分的锌矿，可送入选矿厂处理得到锌精矿，从而得以回收其中有价成分。然后，利用所回收的硫化钠溶液去浸出脆矿中的锑，以制取焦锑酸钠。

① 收稿日期：2009-11-27
作者简介：谢兆凤(1964-)，男，湖南涟源人，高级工程师，博士，主要从事有色金属冶炼研发工作。

万方数据

1 原料与工艺流程

原料:碱渣、精矿。其中碱渣系本研究工业试验所产出。各原料成分如表1所示。

表1 原料成分(质量分数)/%

原料	Pb	Sb	Ag[1)]	Zn	In[1)]	Cu
脆矿	26.25	22.48	780	5.10	160	0.28
碱渣	2.37	1.14	125	7.62	180	0.45
原料	As	S	Na_2S	Fe	CaO	SiO_2
脆矿	0.2	22.46	—	7.45	1.82	3.24
碱渣	0.18	35.2	52	11.31	3.62	4.70

1) 单位为 g/t。

工艺流程:碱渣处理工艺流程见图1。

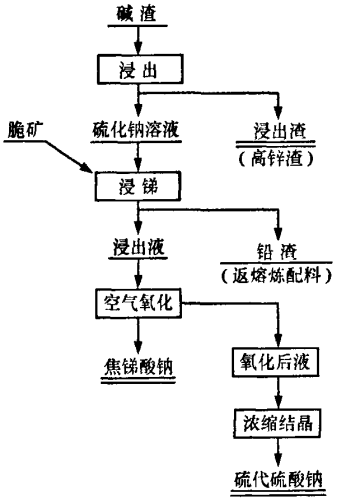


图1 碱渣处理工艺流程

2 实验设备与方法

主要实验设备:烧杯(4 000 mL)、电动搅拌器(200 W)、玻璃温度计(0 ~ 100 ℃)、真空泵、布氏漏斗(Φ150)、抽滤瓶(2 000 mL)、电炉(1 kW)等。

实验方法:首先针对碱渣中的硫化钠进行浸出实验,实验前将碱渣破碎,过40目(0.36 mm)筛备用。本次实验主要考察碱渣浸出时各个动力学条件(温度、时间、液固比等)对硫化钠浸出率的影响;硫化钠矿浆采用真空过滤,滤渣加少许热水洗涤;所有滤液(硫化钠溶液)合并一起用于下一步浸锑实验;然后参照空气氧化法制备焦锑酸钠的生产工艺对精矿和氧粉分别进行锑的浸出和制取焦锑酸钠实验。

3 硫化钠浸出锑矿制取焦锑酸钠的热力学分析

硫化钠溶液浸出锑的主要反应是一个有液、固两相参加的多相反应[10-12]。浸出体系中所含的Sb、S、Na 3个组分在水中可以形成多种复杂的络合离子。通过对Sb-S-H_2O系和Sb-Na-S-H_2O系的热力学分析,可以找出其相应的规律,以使浸出过程在最有利的条件下进行。

对于Sb-S-H_2O系,它是一个复杂的络合物体系,在其碱性负电位区的溶液中,除了存在单一配位体的单核络离子(SbS_2^-、SbS_3^{3-}、SbS_4^{3-})外,还有单一配位体的多核络离子($Sb_2S_4^{2-}$、$Sb_2S_5^{4-}$、$Sb_2S_6^{6-}$)以及部分氧代配位体和全部氧代配位体的络离子,前者如$SbSO^-$,$SbSO_2^-$,后者如SbO^+,SbO_2^-,SbO_3^{3-},SbO_3^-,SbO_4^{3-}。作为配位体的S^{2-}也有多种变价离子(S_2^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、SO_4^{2-}、SO_3^{2-})和变体离子(HS^-)。

根据同时平衡原理和电中性原理,有人用计算机求解指数方程,进行了Sb-S-H_2O系的电位-pH值计算,绘制了常温下的电位-pH图,如图2所示(c(Sb)和c(S)分别表示平衡时溶液中Sb和S的总浓度)。

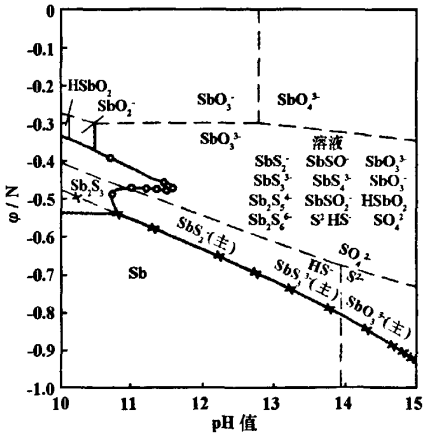


图2 Sb-S-H_2O系φ-pH图

c(Sb) = 1 mol/L; c(S) = 2 mol/L

由图2可以看出,在固-液平衡线上,随着pH值的升高,电位负向移动,溶液中含锑的络离子由以配位数少的络离子(SbS_2^-)为主(pH < 13.6)过渡到以配位数多的络离子(SbS_3^{3-}、$Sb_2S_6^{6-}$)为主(pH = 13.6 ~ 14.2);同时锑络阴离子中代替的氧硫原子数增加,例如,在pH > 14.2时,以SbO_3^{3-}为主。

计算表明,Sb_2S_3在硫化钠溶液中的溶解主要发生如下反应:

$$Sb_2S_3 + 3S^{2-} \longrightarrow 2SbS_3^{3-} \quad \lg K_2 = 12.606$$

万方数据

$$Sb_2S_3 + 3S^{2-} \longrightarrow Sb_2S_6^{6-} \quad lgK_3 = 12.606$$

$$Sb_2S_3 + 2S^{2-} \longrightarrow Sb_2S_5^{4-} \quad lgK_4 = 8.548$$

$$Sb_2S_3 + 12OH^- \longrightarrow 2SbO_3^{3-} + 6H_2O + 3S^{2-} \quad lgK_5 = 3.4545$$

由图2可以看出，溶液的稳定区特别是简单配位络合离子稳定区很窄；即随着电位的升高，氧代配位体的个数增加，以致最后变成全部氧代的 SbO_4^{3-} 或者 SbO_3^- 以及 SbO_3^{3-} 或 SbO_2^- 等离子，而被氧取代的 S^{2-} 氧化成 $S_2O_3^{2-}$ 等。这充分说明浸出液很容易被氧化生成各种钠盐（$Na_2S_2O_3$，Na_2SO_3，Na_2SO_4）等。

由图2还可以看出，随着 $c(Sb)/c(S)$ 比值的减少，锑固相和 Sb_2S_3 固相稳定区缩小，溶液稳定区扩大。在 $c(Sb)/c(S) = 1/2$ 时，Sb_2S_3 固相稳定区面积很大；当 $c(Sb)/c(S) = 1/3$ 时，Sb_2S_3 固相稳定区缩小为窄条状。计算表明，当 $c(Sb)/c(S) \leqslant 1/4$ 时，图中的 Sb_2S_3 固相稳定区消失。这说明硫化锑精矿适宜的浸出条件是 $c(Sb)/c(S) \leqslant 1/4$。

对于 Sb-Na-S-H_2O 系，碱性浸出过程实际上有 Na^+ 参加，使得体系关系更加复杂。在 $c(Sb) = 0.5$ mol/L，$c(S) = 2$ mol/L 的负电位区内，除了具有 Sb-S-H_2O 系的平衡关系外，在25 ℃下还存在有 Sb-Na-S-H_2O 碱性负电区，其中溶液与 Na_3SbO_4 晶体、溶液与 $NaSbS_2$ 晶体及固态 Sb 与固态 $NaSbS_2$ 平衡。如图3所示。

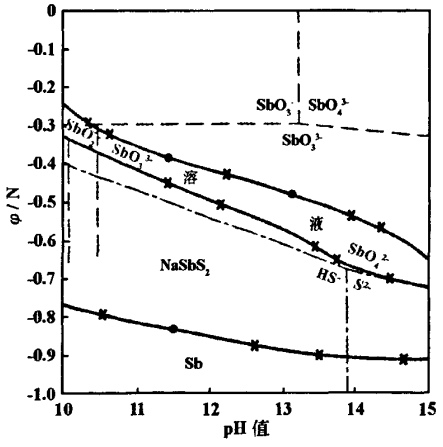


图3　Sb-S-Na-H_2O 系 φ-pH 图

由图3可以看出，Na_3SbO_4 与 $NaSbS_2$ 有较宽的稳定区，即实际存在的大片溶液稳定区为这二个固相区所覆盖，因此，在碱性溶液中由 Na_3SbO_3 制取 Na_3SbO_4 结晶是很容易进行的。

4　结果与讨论

4.1　碱渣中硫化钠的浸出

4.1.1　*温度对硫化钠浸出的影响*　温度对硫化钠浸出的影响如图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 ℃。

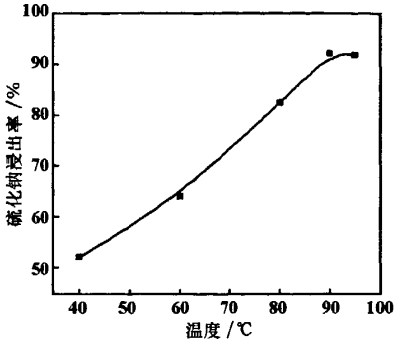


图4　温度对硫化钠浸出的影响

4.1.2　*液固比对硫化钠浸出的影响*　液固比对硫化钠浸出率的影响如图5所示。当液固比太小时（小于3），溶液中硫化钠的浓度过高，同时由于体系含固量太高，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（大于5）时，由于体系过大，造成硫化钠被氧化的量增大。同时，根据前面理论分析，浸出锑时硫化钠的浓度宜控制在110～130 g/L。故选择合适的液固比为4∶1。

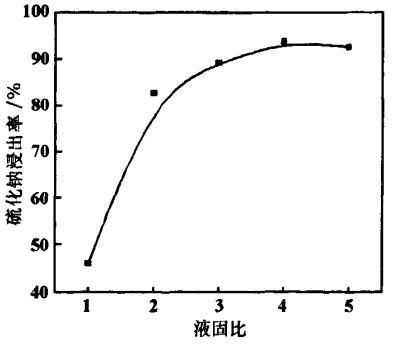


图5　液固比对硫化钠浸出的影响

4.1.3　*时间对硫化钠浸出的影响*　浸出时间对硫化钠的浸出率也有很大的影响，如图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6中看出，溶解时间需要80 min以上，可能是由于碱渣含有其它不溶物质，碱渣中的成分相互紧密结合形成固熔体，使得硫化钠溶解缓慢。实际上，如果把碱渣颗粒磨得足够细，其溶解时间可以大为缩短。在工业上，如能把熔融态的碱渣直接投入浸出，其浸出效果可能会好的多。本研究选择最佳浸出时间为90 min。

万方数据

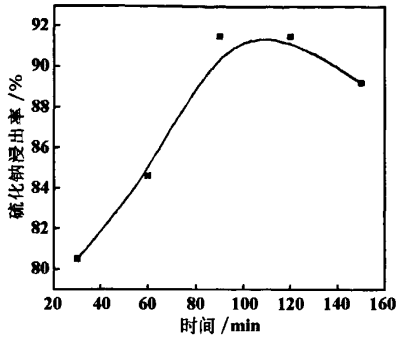


图6 时间对硫化钠浸出的影响

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12 h以上溶液才变得清亮。为了解决这个问题,对过滤用的滤布材质作了比较和选择,最后认为采用丙纶加强纤维滤布最适合硫化钠矿浆的过滤。

4.2 硫化钠浸出综合验证实验

根据以上单因素实验,对硫化钠浸出进行了综合实验验证(结果见表2)。固定条件:液固比为4:1、温度90 ℃、时间90 min。由表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110 g/L,溶液成分正好符合浸出锑制焦锑酸钠产品的条件。

表2 平行验证实验结果

序号	投入			产出			硫化钠浸出率/%	渣率/%
	碱渣/g	硫化钠/g	滤液/mL	硫化钠/(g·L^{-1})	硫化钠/g	浸出渣/g		
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

4.3 碱渣浸出渣成分和组成

碱渣浸出渣渣率相对于碱渣为50%。碱渣浸出渣中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。碱渣浸出渣成分如表3所示。可以看出,其中铅锌的总含量约20%。

表3 碱渣浸出渣成分(质量分数)/%

Pb	Sb	Ag[1)]	Zn	In[1)]	S	Na_2S	Fe	CaO	SiO_2
4.68	0.75	260	15.31	350	24.80	2.68	22.52	4.86	6.35

1) 单位为g/t。

通过对碱渣浸出渣和碱渣中的锑成分作比较可以看出,碱渣中的锑有相当一部分被浸出进入硫化钠溶液,其浸出率为67%;实际化验硫化钠溶液中的锑含量为1.6~1.9 g/L,此数据与计算数据基本一致。

对碱渣浸出渣中锌和铁的作了物相分析,分析结果表明,锌和铁基本上都以硫化物形式存在于渣中。因此,锌在碱渣浸出渣中应该以单体的硫化锌形式存在,这对该渣的进一步化学选矿分离提供了依据,因为锌的硫化矿物是很容易通过化学选矿得到分离和富集的。

5 制取焦锑酸钠

利用硫化碱浸出脆矿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[13-17],其工艺技术条件比较成熟。

由于本研究所得硫化钠溶液成分比较复杂,除Na_2S以外,可能还含有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,本实验主要考察由本研究熔炼部分所得的碱渣经过水浸而得的硫化碱体系与常规的硫化碱体系的性质有何差别;主要从本体系对锑的浸出效果、硫化碱的消耗和焦锑酸钠产品的质量等几个方面作了详细的论证。

5.1 硫化钠溶液浸出脆硫铅锑矿精矿的效果

按每500 g精矿加入2 000 mL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)。

浸出时固定条件:温度90 ℃、时间90 min、液固比为4:1。实验结果如表4所示。

表4 脆矿浸出效果

实验序号	投入				产出			锑浸出率/%	Na_2S消耗比	铅渣渣率/%
	脆矿/g	含Sb/g	碱渣浸出液/mL	含Na_2S/(g·L^{-1})	浸出液/mL	Sb/(g·L^{-1})	铅渣/g			
1	500			101.4	1850	54.3	356	89.4	2.02	71.2
2	500			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			121.5	1820	56.6	346.5	91.6	2.36	69.3
5	500			109.6	1690	61.5	347.5	92.5	2.11	69.5
平均								91.3	2.12	70

万方数据

由表4知，利用碱渣浸出液浸脆矿时，锑浸出率平均约91.3%（按投入的精矿计），每浸出1 t锑金属消耗硫化碱2.12 t，且不消耗烧碱。而传统硫化碱体系消耗为每吨锑耗Na_2S 2.0 t（纯量）、NaOH 25 kg。这充分说明，利用本研究所得的硫化钠溶液去浸出脆硫铅锑矿中的锑是完全可行的，其浸出效果不亚于工业硫化钠体系；同时，从浸出效果来看，本研究所得硫化钠溶液中含有足够的氢氧化钠，正好可以满足浸出锑的需要。

5.2　铅渣成分

脆硫铅锑矿精矿经浸出锑以后的铅渣成分如表5所示。除了锑、砷、硫以外，精矿中其它各元素基本上进入铅渣中，这正好与前面的理论分析结果相符，硫化钠溶液对锑的浸出有良好的选择性，除砷以外，其它的杂质元素基本上不被浸出进入浸出液中。

表5　铅渣成分（质量分数）/%

Pb	Sb	Zn	Sn	In[1)]	Ag[1)]	Fe	Cu	As	SiO_2	CaO	S
37.79	2.83	7.29	0.42	220	1 114	10.64	0.40	0.11	4.52	2.41	20.54

1）单位为g/t。

5.3　焦锑酸钠产品质量

利用5.1中所获得的锑浸出液直接加双氧水氧化制取焦锑酸钠样品，结果如表6所示。所得焦锑酸钠质量完全达到了电子工业级质量标准（ZBG12019－89）。这足以说明本研究工艺中所产生的硫化碱可以用于浸取脆矿或氧粉以制取合格的焦锑酸钠产品。

表6　实验所得焦锑酸钠样品质量

样品	化学成分/%								颜色	细度/μm
	∑Sb	Sb_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CuO	Cr_2O_3	V_2O_5	PbO		
1	49.20	0.21	12.50	0.015	0.0005	0.0005	0.001	0.02	银灰	－150
2	49.38	0.18	12.63	0.012	0.0003	0.005	0.0005	0.02	白色	－150

6　结　论

1）提出了一条对脆硫铅锑矿碱性熔炼渣综合利用的工艺流程。其中的硫化钠用于浸出脆矿以制取焦锑酸钠产品；除锑以外的其它金属元素基本上被富集在碱渣浸出渣中，通过进一步浮选可产出高铟高铅锌精矿。

2）从碱渣中浸出硫化钠的最佳条件为：液固比为4:1、温度90 ℃、时间90 min；在此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110 g/L，溶液成分正好符合浸出锑制焦锑酸钠产品的条件。

3）碱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中，这有利于通过浮选得到锌精矿；碱渣中的锑有约67%被浸出进入硫化钠溶液。

4）利用碱渣浸出液（硫化钠溶液）浸出脆硫铅锑矿精矿，锑浸出率大于91%，每浸出1 t锑金属消耗硫化碱2.12 t，不消耗烧碱。利用本研究所得的硫化钠溶液去浸出脆硫铅锑矿中的锑是完全可行的，其浸出效果不亚于工业硫化钠体系；同时，从浸出效果来看，本研究所得硫化钠溶液中含有足够的氢氧化钠，正好可以满足浸出锑的需要。

5）所制得的焦锑酸钠产品质量可以达到电子工业用焦锑酸钠质量标准要求。

参考文献：

[1] 王成彦，邱定蕃，江培海. 国内锑冶金技术现状及进展[J]. 有色金属（冶炼部分），2002(5)：6－10.

[2] 唐谟堂，赵天从. 广西大厂脆硫锑铅矿新处理工艺及其基础理论的研究[J]. 中南矿冶学院学报，1982(4)：18－27.

[3] 肖荣生. 从脆硫铅锑精矿中生产1#电银的实践[J]. 有色金属，2003，55(2)：33－35.

[4] YANG Tian-zu，JIANG Ming-xi，LAI Qiong-lin. Sodium sulfide leaching of low-gread jamesoite concentrate in production of sodium pyroantimoniate[J]. Journal of Central South University of Technology，2005(3)：290－294.

[5] 吕勇明. 脆硫铅锑精矿生产精锑的工艺总结[J]. 有色金属（冶炼部分），2001(2)：23－26.

[6] 冉俊铭，史文革，郑燕琼. 脆硫铅锑矿生产精铅工艺研究[J]. 湖南有色金属，2004(4)：15－16.

[7] 赵天从. 锑冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，1986.

[8] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 长沙：中南大学出版社，2004.

[9] 东北工学院有色重金属冶炼教研室. 铅冶金[M]. 北京：冶金工业出版社，1976.

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

[11] 郭炳焜. 硫化锑精矿在硫化钠溶液中的浸出动力学[R]//科技成果鉴定材料：国家自然科学基金资助项目——金属硫化矿物腐蚀电化学机理研究. 长沙：中南工业大学，1990.

[12] 赵瑞荣，曾振欧，王天育. 脆硫铅锑矿浸出过程中Sb、Sn、As行为的研究[J]. 有色金属（冶炼部分），1990(2)：21－24.

[13] 邓志城，朱柒金，彭炽筠，等. 一条利用脆硫铅锑矿制备焦锑酸钠和红丹的工艺路线[J]. 化工时刊，1994(6)：25－27.

[14] Yang Tianzu，Lai Qionglin，Tan Jianjun，et al. The precipitation of antimony from the solution of thioantimonite by air oxidation in the presence of catalytic agents[J]. J of Central South University of Technology，2002，9(2)：65－68.

[15] 黎东明，江德严，傅　政，等. 强化喷射氧化制取锑酸钠的方法：中国，1117024A[P]. 1996－02－21.

[16] 唐铁桥. 锑精矿制取焦锑酸钠的湿法工艺：中国，86101108A[P]. 1986－09.

[17] 杨天足，唐建军，宾万达. 焦锑酸钠生产工艺及研究进展[J]. 无机盐工业，1999(1)：20－22.

万方数据