

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.12.003

锑氧还原熔炼过程有价值组元热力学行为研究

张忠堂^{1,2}, 刘兰进^{1,2}, 蒋春生³, 聂华平^{1,2}, 王瑞祥^{1,2}, 徐志峰^{1,2,4}, 马保中⁵

- 江西理工大学 战略有色金属绿色低碳冶金江西省重点实验室, 江西 赣州 341000;
- 离子型稀土资源与环境重点实验室, 江西 赣州 341000;
- 江西睿达新能源科技有限公司, 江西 宜春 336000;
- 江西应用技术职业学院, 江西 赣州 341000;
- 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:以锑氧粉为研究对象,采用热力学软件 FactSage 计算还原过程各金属氧化物反应趋势、Me-C-O 系优势区图及物相平衡分配。结果表明,在一定温度范围内,控制 CO 分压与 O₂ 分压,可促进 Sb₂O₃ 向金属 Sb 转化,PbO 向金属 Pb 转化。随着温度的升高,金属 Sb 和 Pb 的稳定存在区域逐渐增大。验证试验表明,在还原温度 800 °C,还原煤率 20% 条件下,锑氧还原过程可顺利进行,产出合金品位大于 98%,合金收率 90% 以上。

关键词:锑氧;火法冶金;还原熔炼;热力学

中图分类号:TF818 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2024)12-0017-09

Thermodynamic Behavior of Valuable Components in Antimony Oxide Reduction Smelting Process

ZHANG Zhongtang^{1,2}, LIU Lanjin^{1,2}, JIANG Chunsheng³, NIE Huaping^{1,2},
WANG Ruixiang^{1,2}, XU Zhifeng^{1,2,4}, MA Baozhong⁵

- Jiangxi Province Key Laboratory of Green and Low Carbon Metallurgy for Strategic Nonferrous Metals, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
- Key Laboratory of Ionic Rare Earth Resources and Environment, Ministry of Natural Resources, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
- Jiangxi Ruida Xinnengyuan Technology Co., Ltd., Yichun 336000, Jiangxi, China;
- Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
- School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Taking antimony oxide powder as the research objects, the thermodynamic software FactSage was used to calculate the reaction trends of various metal oxides, the dominant region diagram of Me-C-O system, and the phase equilibrium distribution rules in the reduction process. Thermodynamic analysis shows that in a certain temperature range, controlling the partial pressures of CO and O₂ can promote the conversion of Sb₂O₃ to metallic Sb and PbO to metallic Pb. The stable existence regions of metallic Sb and Pb expand gradually with the increase of temperature. The verification test shows that the antimony oxide reduction process can be carried out smoothly under the condition of reduction temperature of 800 °C and reduction coal rate of 20%, the alloy grade is greater than 98% and the alloy recovery rate can reach over 90%.

Key words: antimony oxide; pyrometallurgy; reduction smelting; thermodynamic

收稿日期:2024-05-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2904201);赣鄱俊才支持计划·青年科技人才托举项目(2024QT06);江西省自然科学青年基金资助项目(20242BAB25250,23232BAB204036,20224BAB214040)

作者简介:张忠堂(1989-),男,副教授;通信作者:聂华平(1977-),男,教授

在自然界中锑通常以硫化矿物的形式赋存,锑在生产阻燃剂方面具有不可替代的作用^[1]。辉锑矿在全球的储量并不丰富,为满足锑在工业上的需求,必须开发高效清洁处理复杂锑矿物的工艺。锑金共生矿约占全国总储量的21%,其主要成分有辉锑矿、白钨矿、黑钨矿和自然金^[2],综合利用价值较高,但矿石成分复杂,其中金大多镶嵌在硫化矿物和氧化矿物中,属于难处理矿石,难以有效综合利用。

目前锑金精矿的处理工艺主要分为湿法和火法^[3]。湿法工艺利用溶剂如硫化钠^[4]、氯化铁^[5]和五氯化锑^[6]等对锑金精矿进行预处理,使锑溶出进液,金则留在滤饼中,以实现分离回收。湿法工艺具有流程简单、成品纯度高,但是存在浸出剂对设备腐蚀严重、综合经济效益不高的问题。传统火法即挥发焙烧—还原熔炼工艺^[7]处理锑金精矿,具有工艺流程短、处理能力强等优势,但烟气中SO₂浓度低、焦炭消耗量大、工艺条件难控制,而且难以回收锑金精矿中的有价金属^[8]。基于前人利用铅精矿与其他物料协同熔炼的成功案例^[9-13],提出利用铅的富氧喷吹工艺,在铅的熔池熔炼中搭配部分锑金精矿以进行协同强化熔炼。由于铅对金等贵金属具有良好的捕集效果^[14],使锑与金均能富集于合金中,达到同时回收的目的。复杂锑金精矿与铅精矿协同熔炼过程中,大部分Sb以Sb₂O₃的形式存在于烟尘中,需要进行再处理利用。目前工业上主要采用反射炉还原熔炼处理锑氧,但还原熔炼过程存在锑直收率低、渣中锑含量高、炉渣性质差等问题^[15-17],且目前对还原熔炼过程基础理论研究相对较少。

鉴于此,本文采用FactSage热力学软件对还原熔炼过程反应趋势、不同温度下Sb-C-O、Pb-C-O、As-C-O、Pb-Sb-C-O及Pb-Sb-As-C-O系优势区图进行计算,明确不同CO、O₂分压(单位均为MPa)下Pb、Sb、As理论物相组成,为还原熔炼试验参数的选定提供理论依据。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用原料为某锑冶炼厂提供锑氧粉,主要化学成分(质量分数,%):Sb 75.30、Fe 0.32、S 1.57、SiO₂ 1.54、As 0.62、CaO 0.07、Pb 7.54、其他 13.04。可知,锑氧粉中主要包含Sb、Pb等元素,其质量分数分别为75.30%和7.54%。还原过程还原剂为焦炭,固定碳85.32%。

1.2 试验过程及方法

1.2.1 热力学分析手段

借助热力学软件FactSage系统中的Reaction、Predom和Equilib模块,计算锑氧还原熔炼过程可能出现的反应进行趋势、不同温度条件下优势区图及各主要物相平衡分配。

1.2.2 验证试验

分别称量50 g锑氧粉和10 g焦炭,混合均匀后加入氧化镁坩埚中,通入保护气体氮气(99%),待炉温升至反应温度,将氧化镁坩埚置入电炉中进行还原熔炼(反应温度800℃,时间1 h)。还原熔炼结束后,取样空冷至常温,对还原产物进行称量和分析。

1.3 分析与测试

还原熔炼过程原料及产出合金中Pb、Sb等元素含量采用ICP-OES(PerkinElmer Avio 200)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 还原过程 $\Delta G^{\theta}-T$ 图

还原熔炼过程中,Pb、Sb、As相应的氧化物被C还原生成金属,根据反应物的不同主要有以下五种反应:

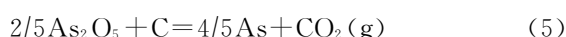
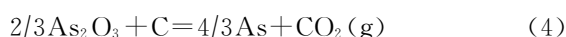
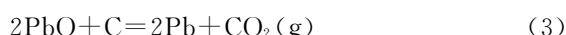


图1为根据式(1)~(5)计算得出300~1300℃时Pb、Sb、As相应氧化物被C还原生成相应金属的 $\Delta G^{\theta}-T$ 图。由图1可见,在300~1300℃,各金属氧化物还原反应的 $\Delta G^{\theta} < 0$,即反应能自发进行。随

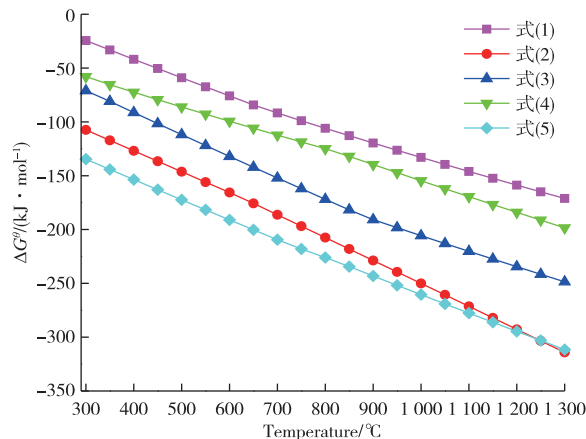


图1 还原反应 $\Delta G^{\theta}-T$ 曲线

Fig. 1 $\Delta G^{\theta}-T$ diagrams of reduction reaction

随着温度升高,各还原反应的 ΔG^θ 降低,表明升温有利于还原反应的进行。根据 ΔG^θ 越小反应越容易发生的原理,氧化物中 As_2O_5 更容易被还原,其次是 Sb_2O_5 、 PbO 、 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

2.2 锑氧还原熔炼过程 Me-C-O 系优势区图

2.2.1 Sb-C-O 系优势区图

不同温度条件下 Sb-C-O 系优势区图如图 2 所示。由图 2 可见,不同温度下 Sb-C-O 系优势区图共存在四个稳定区,分别为 Sb、 Sb_2O_3 、 SbO_2 及 Sb_2O_5 。相同温度下,当 CO 分压固定时,随着 O_2 分压的减小, Sb_2O_3 还原生成金属 Sb; 当 O_2 分压固定时,无

论 CO 分压是增大还是减小, Sb_2O_3 的物相都保持不变。

当温度从 1 000 °C 提升到 1 300 °C 时,Sb 的热力学稳定区域面积逐渐增大,表明温度升高,Sb 的生成趋势增强。在研究范围内,随着温度的增加, Sb_2O_3 的稳定区域面积在不断增大,而 SbO_2 和 Sb_2O_5 的稳定区域面积在不断减小,说明随着温度的上升, Sb_2O_3 的生成趋势增强,而 SbO_2 和 Sb_2O_5 的生成趋势减弱。所以在目标温度(1 100~1 200 °C)范围内,有利于 Sb_2O_3 还原向 Sb 转化,同时还可以通过控制 CO 分压和 O_2 分压以实现金属 Sb 的生成。

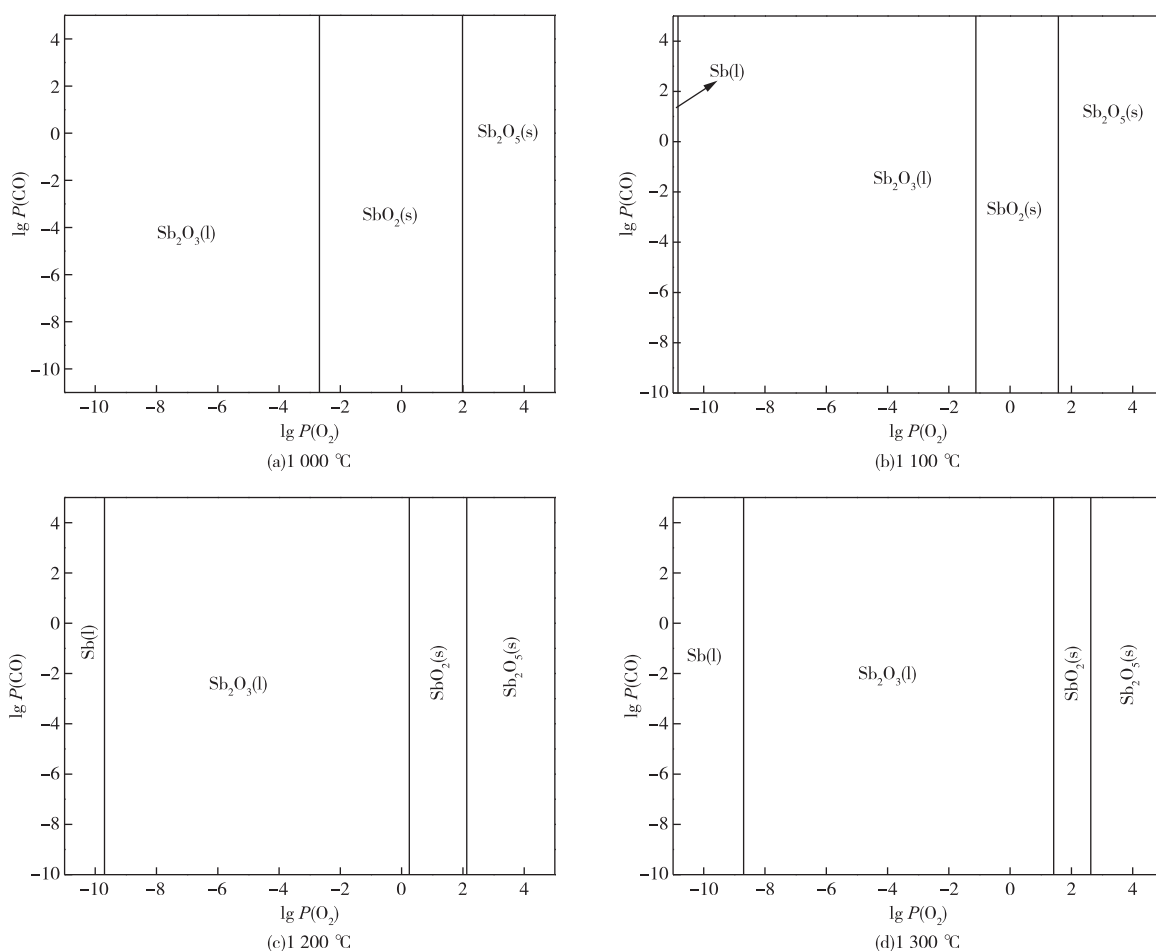


图 2 不同温度下 Sb-C-O 系优势区图

Fig. 2 Predominance diagrams for Sb-C-O system at various temperature

2.2.2 Pb-C-O 系优势区图

图 3 为 1 000~1 300 °C 下 Pb-C-O 系优势区图。由图 3 可见,在不同温度下 Pb-C-O 系共存在四个稳定物相区,分别为 Pb、 PbO 、 PbCO_3 及 Pb_3O_4 。相同温度下,当 CO 分压固定时,随着 O_2 分压的减小, PbO 和 PbCO_3 将还原为金属 Pb; 在 Pb 的稳定区内,当 O_2 分压固定时,若 CO 分压过大,则有利于 PbCO_3 的生成。

对比不同温度下 Pb-C-O 系优势区图可以发现,金属 Pb 的稳定区面积随着温度的升高有所增大,说明温度越高,越有利于生成金属 Pb; PbO 、 PbCO_3 及 Pb_3O_4 优势区面积随着温度的升高不断减小,说明温度越高, PbO 、 PbCO_3 及 Pb_3O_4 的生成趋势越弱。因此在试验温度范围内,需控制 $P(\text{O}_2) < 10^{-6}$ MPa 以及较高的温度,才能产出尽可能多的金属 Pb。

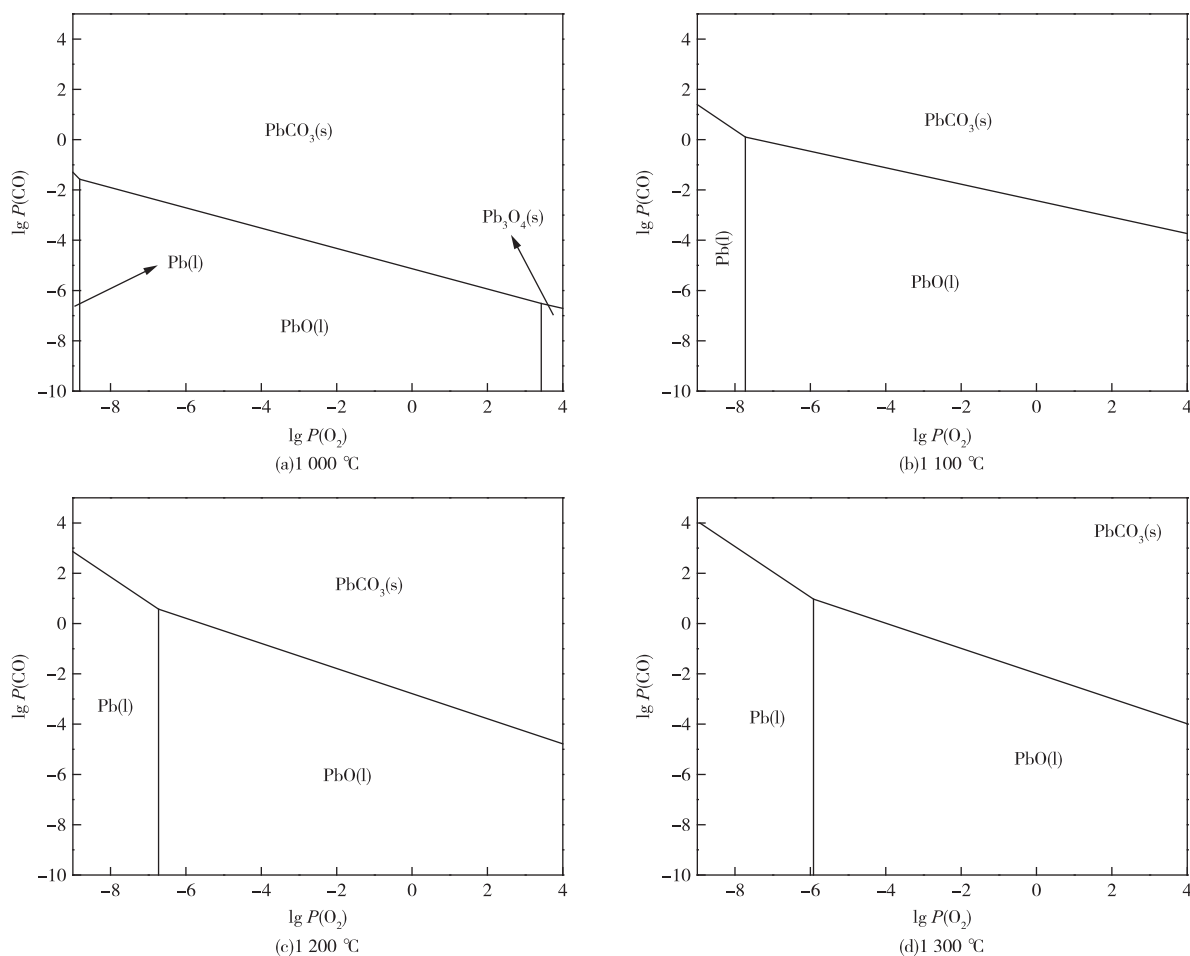


图 3 不同温度下 Pb-C-O 系优势区图

Fig. 3 Predominance diagrams for Pb-C-O system at various temperature

2.2.3 As-C-O 优势区图

图 4 为 1 000~1 300 °C 下 As-C-O 系优势区图。由图 4 可见,不同温度下 As-C-O 系优势区图共存在三个稳定区,分别为 As₄、As₂O₃ 及 As₂O₅。相同温度下,当 CO 分压固定时,随着 O₂ 分压的减小,As₂O₃ 还原生成 As;当 O₂ 分压固定时,无论 CO 分压是增大还是减小,As₂O₃ 的物相都保持不变。

当温度从 1 000 °C 升高到 1 300 °C 时,As 的热力学稳定区域面积逐渐增大,表明温度升高,As 的

生成趋势增强。在研究温度的范围内,As₂O₃ 的稳定区域面积随着温度的增加先增大后减小,在 1 100~1 200 °C 达到最大,之后,As₂O₃ 的稳定区域面积将随着温度的继续升高而减小,表明 As₂O₃ 生成受到抑制;而 As₂O₅ 的稳定区域面积随着温度的增加不断减小,说明温度增加,As₂O₅ 的生成趋势减弱。所以在目标温度(1 100~1 200 °C)的范围内,有利于 As₂O₃ 还原向 As 转化,同时还可以通过控制 CO 分压和 O₂ 分压促进 As₄(g) 的生成。

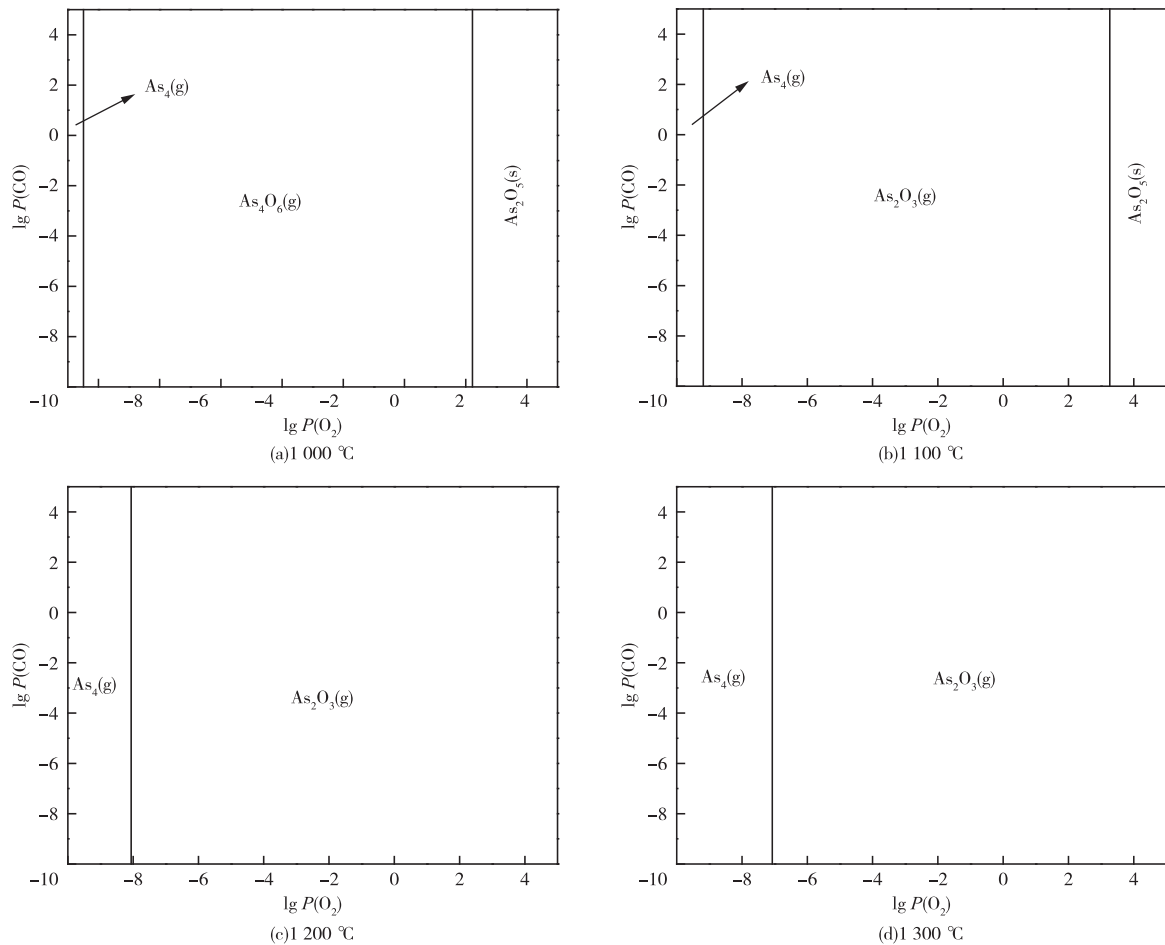


图4 不同温度下As-C-O系优势区图

Fig. 4 Predominance diagrams for As-C-O system at various temperature

2.2.4 Pb-Sb-C-O系优势区图

图5为1 000~1 300 °C下Pb-Sb-C-O系优势区图。PbO、Sb₂O₃还原产物的目标稳定物相主要为Pb和Sb。由图5可见,Sb的热力学稳定区域面积在温度从1 000 °C升高至1 300 °C时呈现增大的趋势,说明温度越高,Sb的生成趋势越强。在整个升温过程中,Pb的稳定区域总体向

右偏移,说明Pb的生成趋势随着温度的升高将不断变强。

将不同温度下Pb-Sb-C-O系优势区图进行对比后发现,随着温度的升高,Pb+Sb优势区整体向P(O₂)增大的方向偏移,面积也不断增大。这是因为温度升高不仅有利于PbO向金属Pb转化,而且有利于Sb₂O₃向Sb转化。

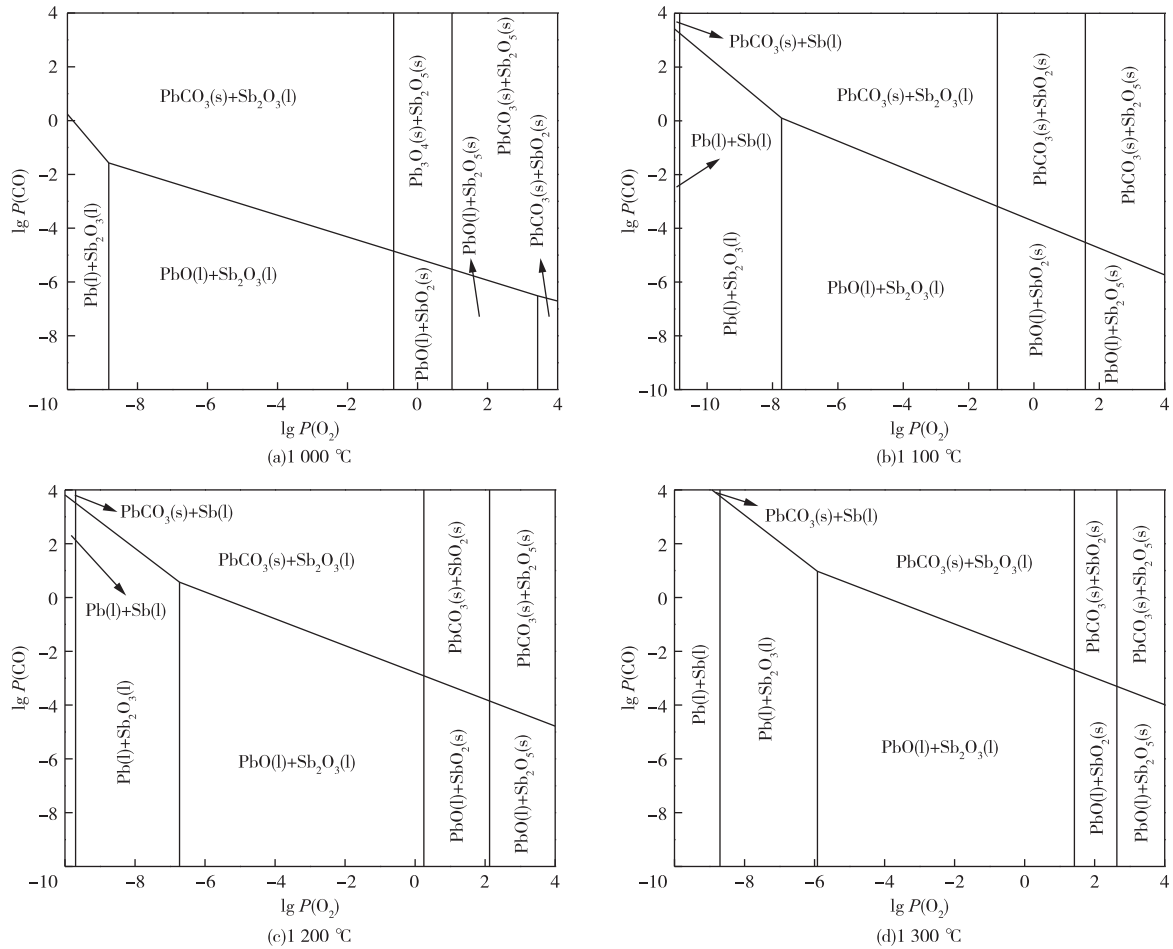


图 5 不同温度下 Pb-Sb-C-O 系优势区图

Fig. 5 Predominance diagrams for Pb-Sb-C-O system at various temperature

2.2.5 Pb-Sb-As-C-O 系优势区图

图 6 为不同温度时 Pb-Sb-As-C-O 系优势区图，图中对应稳定区物相列于表 1。可见，在目标区域即在 Sb 和 Pb 的稳定区上，As 以气态 $As_4(g)$ 的形式存在，说明目标区域内的条件有利于砷的脱除； $Pb(l) + Sb(l) + As_4(g)$ 的稳定区域随着还原温度的升高总体向

右偏移，面积显著增大，且向 $P(O_2)$ 增大的方向移动。

从 Pb-Sb-As-C-O 系优势区还可以发现，温度升高使 Pb 和 Sb 的稳定区域面积不断增大，表明在试验温度范围内，Pb 和 Sb 的生成趋势不断增大，证明了还原熔炼过程中金属 Pb 与金属 Sb 同时还原的理论可行性。

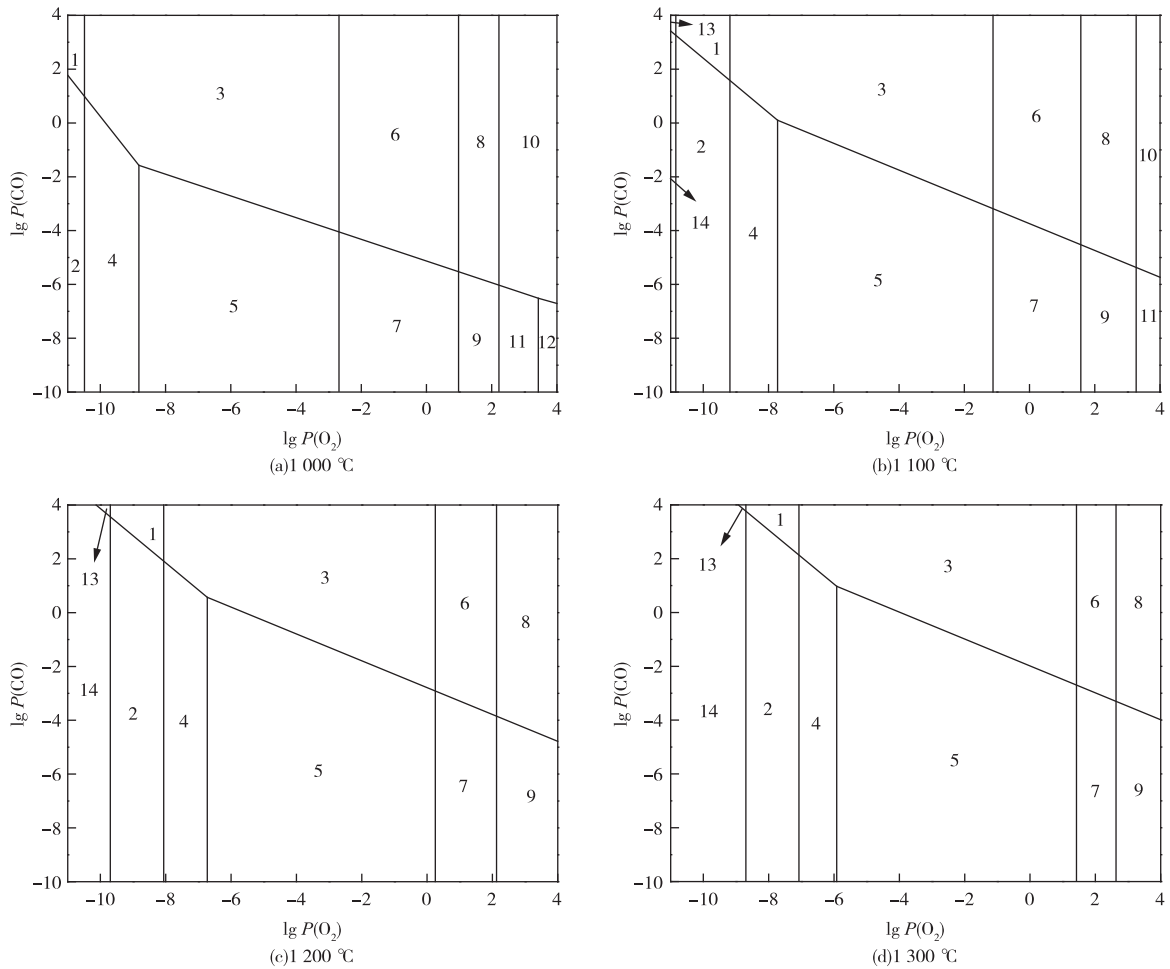


图 6 不同温度下 Pb-Sb-As-C-O 系优势区图

Fig. 6 Predominance diagrams for Pb-Sb-As-C-O system at various temperature

表 1 Pb-Sb-As-C-O 系优势区图物相组成

Table 1 Phase compositions of predominance diagrams for Pb-Sb-As-C-O system

序号	物相组成
1	$PbCO_3(s) + Sb_2O_3(l) + As_4(g)$
2	$Pb(l) + Sb_2O_3(l) + As_4(g)$
3	$PbCO_3(s) + Sb_2O_3(l) + As_4O_6(g)$
4	$Pb(l) + Sb_2O_3(l) + As_4O_6(g)$
5	$PbO(l) + Sb_2O_3(l) + As_4O_6(g)$
6	$PbCO_3(s) + SbO_2(s) + As_4O_6(g)$
7	$PbO(l) + SbO_2(s) + As_4O_6(g)$
8	$PbCO_3(s) + Sb_2O_5(s) + As_4O_6(g)$
9	$PbO(l) + Sb_2O_5(s) + As_4O_6(g)$
10	$PbCO_3(s) + Sb_2O_5(s) + As_2O_5(s)$
11	$PbO(l) + Sb_2O_5(s) + As_2O_5(s)$
12	$Pb_3O_4(s) + Sb_2O_5(s) + As_2O_5(s)$
13	$PbCO_3(s) + Sb(l) + As_4(g)$
14	$Pb(l) + Sb(l) + As_4(g)$

2.3 锡氧还原熔炼过程物相平衡分配图

不同金属氧化物发生还原反应的物相平衡量随温度变化图如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,当 Sb_2O_3 与 C 的摩尔比为 2 : 3 时,且温度高于 45 °C 时, Sb_2O_3 被还原为金属 Sb。从图 7(b)可以看出,当 PbO 与 C 的摩尔比为 1 : 2 时, PbO 在 150 °C 时发生还原反应向 Pb 转化。由图 7(c)可知,当 As_2O_3 与 C 的摩尔比为 2 : 3 时, As_2O_3 在 65 °C 时发生还原并向 As_4 转化。说明在较低温度下可实现 Sb_2O_3 和 PbO 向金属 Sb 和 Pb 转化,且随着还原温度的升高,金属铅和锡的生成趋势迅速增大,直至达到平衡。但还原过程温度不能一直增大,较高温度下易导致铅、锡挥发至烟尘,造成金属收率的降低。

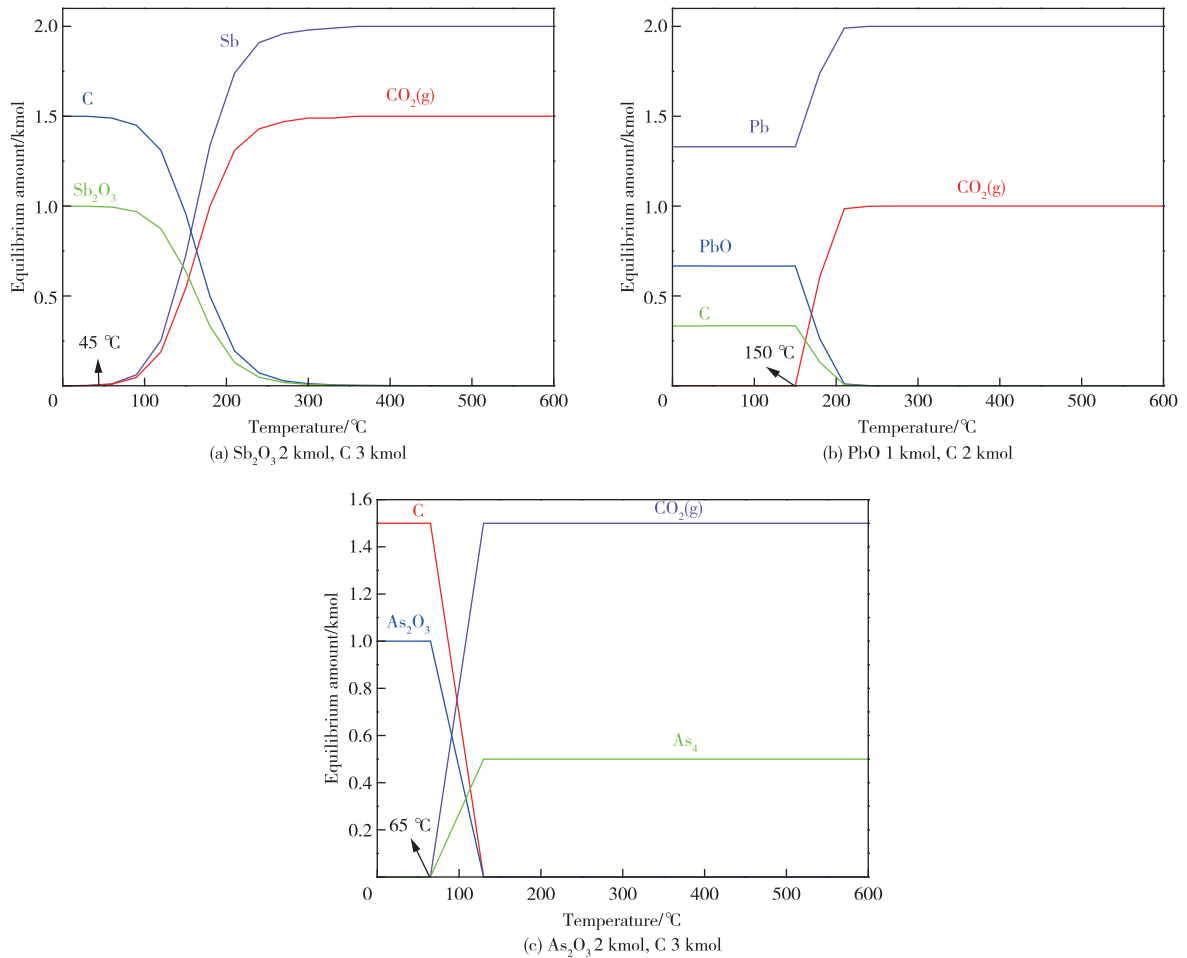


图 7 金属氧化物还原反应的物相平衡量—T 图

Fig. 7 Phase equilibrium quantity—T diagrams for the reduction process of metal oxides

2.4 验证试验

根据前述理论计算结果,在还原温度为 800 °C、还原煤率为 20%、还原时间为 1 h 的条件下进行验证试验,试验所得主要技术指标如下:合金中 Pb 的质量分数为 5.46%、Sb 的质量分数为 93.02%、铅收率 90.33%、锑收率 93.82%。可知,还原过程产出铅锑合金品位达 98% 以上,后续可进一步铅锑分离。

3 结论

1) 热力学分析表明,锑氧还原过程 Sb、Pb、As 相应的氧化物均可被还原成金属,且在一定条件下反应可以自发进行,其中最容易被还原的氧化物是 As_2O_5 , 其次是 Sb_2O_5 、 PbO 、 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

2) 优势区图分析结果表明,在一定温度范围内控制 CO 分压与 O_2 分压,可以促进 Sb_2O_3 更多向金属 Sb 转化, PbO 向金属 Pb 转化。随着温度的升高,有利于 Sb_2O_3 还原向 Sb 转化及 PbO 还原向 Pb

转化。

3) 基于理论计算结果,对锑氧粉还原过程进行验证试验,结果发现,还原过程合金品位达 98% 以上,合金收率可达 90% 以上。

参考文献

[1] 王成彦,邵爽,马保中,等. 中国锑铋冶金现状及进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(8):11-17.
WANG C Y, SHAO S, MA B Z, et al. Status and development of antimony and bismuth metallurgy technologies in China[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(8):11-17.

[2] 张国林,姚金炎,谷相平. 中国锑矿床类型及时空分布规律[J]. 矿产与地质,1998(5):19-25.
ZHANG G L, YAO J Y, GU X P. Types and spatial and temporal distribution of antimony deposits in China[J]. Mineral Resources and Geology, 1998(5):19-25.

[3] 刘勇,陈芳斌,刘共元. 中国锑冶炼技术的现状与发展[J]. 黄金,2018,39(5):55-60.

- LIU Y, CHEN F B, LIU G Y. Status and development of antimony smelting technology in China[J]. Gold, 2018, 39(5): 55-60.
- [4] WIKEDZI A, SANDSTRÖM Å, AWE S A. Recovery of antimony compounds from alkaline sulphide leachates[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 152: 26-35.
- [5] 阮越中, 李宁, 韦秀龙, 等. 氯化—干馏—水解法处理铅铋多金属硫化矿制取零级铋白[J]. 有色金属(冶炼部分), 1993(5): 8-10.
- RUAN Y Z, LI N, WEI X L, et al. Preparation of zero-grade antimony white from lead-antimony polymetallic sulfide ores by chlorine-retoration-hydrolysis method[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1993(5): 8-10.
- [6] 唐谟堂, 赵天从, 鲁君乐, 等. 新氯化-水解法的原理和应用[J]. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(4): 405-411.
- TANG M T, ZHAO T C, LU J L, et al. Principle and application of neochlorine-hydrolysis method[J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, 1992, 23(4): 405-411.
- [7] 廖光荣, 刘放云, 龚福保. 铋鼓风炉富氧挥发熔炼新工艺研究与应用[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(5): 17-20.
- LIAO G R, LIU F Y, GONG F B. Research and application of a new process for oxygen rich volatile smelting of antimony blast furnace[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(5): 17-20.
- [8] 张永禄, 王成彦, 郝伟, 等. 铋金精矿矿浆电解阳极区选择性氧化浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(8): 63-67.
- ZHANG Y L, WANG C Y, GAO W, et al. Study on selective oxidation leaching in anode area of slurry electrolysis of antimony gold concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(8): 63-67.
- [9] 保自坤, 陈学刚, 庄福礼, 等. “富氧顶吹熔炼-侧吹还原熔炼直接炼铅工艺”搭配处理低品位铅锌共生氧化矿生产实践[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(6): 5-9.
- BAO Z K, CHEN X G, ZHUANG F L, et al. "Direct lead smelting process with oxygen-rich top blow smelting and side blow reduction smelting" combined treatment of low grade lead-zinc symbiosis oxide ore production practice[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(6): 5-9.
- [10] 杨伟, 何勇毅, 代龙果, 等. 锌冶炼渣搭配铅精矿侧吹还原熔炼直接炼铅渣型理论研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 10-17.
- YANG W, HE Y Y, DAI L G, et al. Fundamental research on slag type of zinc leaching residue with lead concentrate in lead smelting by side blowing reduction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6): 10-17.
- [11] 杨伟, 代龙果, 何勇毅, 等. 硫化铅精矿搭配硫尾矿渣富氧顶吹炼铅渣型理论分析[J]. 中国冶金, 2021, 31(8): 120-126.
- YANG W, DAI L G, HE Y Y, et al. Theoretical analysis on lead slag type of lead sulfide concentrate combined with sulfur tail slag for oxygen rich top blowing[J]. China Metallurgy, 2021, 31(8): 120-126.
- [12] 辛鹏飞. 氧气底吹技术处理脆硫铅铋矿工艺原理及实践[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(4): 28-31.
- XIN P F. Process principle and practice of oxygen bottom blowing for treatment of antimony brittle sulfide[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(4): 28-31.
- [13] 张忠堂, 刘兰进, 李玉虎, 等. 复杂铋金精矿与铅精矿协同熔炼过程热力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(12): 9-17.
- ZHANG Z T, LIU L J, LI Y H, et al. Thermodynamic study on synergistic smelting process of complex antimony gold concentrate and lead concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(12): 9-17.
- [14] 陈景. 火法冶金中贱金属及铋捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 11-16.
- CHEN J. Discussion on the principle of collecting precious metals by base metal and matte in fire metallurgy[J]. China Engineering Science, 2007, 9(5): 11-16.
- [15] 曹战民, 宋晓艳, 乔芝郁. 热力学模拟计算软件 FactSage 及其应用[J]. 稀有金属, 2008, 32(2): 216-219.
- CAO Z M, SONG X Y, QIAO Z Y. Thermodynamic simulation software FactSage and its application[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(2): 216-219.
- [16] 谢岁. 碱煮钨渣碳热还原热力学及机制[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- XIE S. Thermodynamics and mechanism of carbothermal reduction of alkali boiled tungsten slag[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [17] 陈卓, 郑睿琦, 堵伟桐, 等. 含锌粉尘协同处置含铬污泥的碳热还原试验[J]. 钢铁, 2021, 56(11): 148-159.
- CHEN Z, ZHENG R Q, DU W T, et al. Carbon thermal reduction test of zinc dust co-treatment of chromium dust mud[J]. Iron and Steel, 2021, 56(11): 148-159.