

引用格式: 苟有强, 殷勤生, 冶玉花, 等. 铅银渣侧吹熔化-烟化过程中锑物相演化研究[J]. 有色设备, 2024, 38(5): 61-68.

GOU Youqiang, YIN Qinqing, YE Yuhua, et al. Study on phase evolution of antimony during side-blowing melting-volatilize process of lead-silver slag[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(5): 61-68.

铅银渣侧吹熔化-烟化过程中锑物相演化研究

苟有强¹, 殷勤生¹, 冶玉花^{1*}, 鲁兴武^{2,3}, 程亮³, 李俞良³, 朱世顺¹

(1. 白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900; 2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083;
3. 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 我国铅锌矿产资源比较丰富, 在湿法炼锌过程产生了大量的铅银渣, 铅银渣中含有铅、银、锌、铜、锑等多种有价金属, 铅银渣中有价金属的回收处理一直制约行业发展。目前, 铅银渣在侧吹熔化-烟化过程中锑物相的演化规律尚缺乏系统的研究, 因此本文通过热力学理论计算确定铅银渣中锑的存在形式, 考察了反应温度、配碳比、保温时间对锑回收率的影响, 并通过响应曲面法得出最优工艺条件。试验结果表明, 铅银渣侧吹熔化-烟化过程中锑回收率的最优工艺: 反应温度为 1 290 °C, 配碳比为 17.60%, 保温时间为 125 min, 在此条件下锑的回收率可达到 82.54%。该研究为回收铅银渣中的锑以及实现铅银渣资源化利用提供了参考依据。

[关键词] 铅银渣; 侧吹; 熔化; 烟化; 锑物相; 演化规律; 回收率; 热力学; 蒸气压

[中图分类号] TF812 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)05-0061-08

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.05.009

随着我国经济的发展, 铅锌在不同领域得到广泛的应用, 主要包括航空、合金制备、化工以及造船业等领域, 我国已成为世界铅锌的主要生产和消费大国^[1]。我国湿法炼锌过程产生了大量的铅银渣, 铅银渣是热酸浸出-黄钾铁矾法炼锌工艺过程中产生的一种废渣, 通常含有铅、银、锌、铜、锑等多种有价金属, 同时可能包含砷、镉等有害元素。铅银渣不仅含有宝贵的金属资源, 还可能对环境造成潜在风险; 该渣呈酸性, 因具有毒性大、环境污染严重、不易被微生物降解等特点属于有毒、有害的工业固体废弃物, 堆存会对环境造成污染, 还有安全隐患^[2-5]。因此, 对铅银渣的处理和综合利用, 不仅有

利于环境保护, 还能实现资源的回收和再利用。

某铅锌冶炼厂在湿法炼锌过程中产生的铅银渣中含有 Zn、Pb、In、Ge 等有价金属^[6-12]。将铅银渣中有价金属作为二次资源, 开发处理铅银渣的新工艺和新技术, 不但有效地解决湿法炼锌铅银渣带来的环境问题, 还提高了企业的经济效益, 促进企业的可持续发展。因此, 本文研究铅银渣侧吹熔化-烟化过程中锑物相的演化规律, 对实现铅银渣的资源化利用和环境保护具有重要意义。

1 试验部分

1.1 试验原料

本文以某铅锌冶炼厂的铅银渣和工业粉煤为主要原料。铅银渣直接从压滤机的压滤渣中取得, 粒度较细, 含水量高且结块严重。因此, 无法直接对结块的铅银渣进行检测, 需要先进行预处理, 将其放在铺有吸水纸的口径 12 cm 蒸发皿中, 送入干燥箱, 在 100 °C 的温度条件下干燥 24 h, 除去游离水分, 干燥后的铅银渣用破碎机破碎, 过 200 目筛, 装入试验袋备用。

1.1.1 成分分析

使用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪对铅银渣中的多元素组成进行分析, 结果见表 1。铅

[收稿日期] 2024-08-02

[第一作者] 苟有强(1978—), 男, 甘肃镇原人, 高级工程师, 工学学士, 主要从事科技管理及冶炼工艺研究。

[通信作者] 冶玉花(1978—), 女, 甘肃白银人, 高级工程师, 工学学士, 主要从事科技管理及冶炼工艺研究。

[基金项目] 国家重点研发计划-复杂铅基多金属固废协同冶炼技术与大型化装备-含锑铅基固废还原熔炼-连续烟化技术及装备(2019YFC1907303); 甘肃省科技重大专项-复杂铅锌矿与多源铅锌固废协同清洁利用关键技术及产业化示范(23ZDGD002)。

银渣中铁和铅含量较高,且含有铜、镓、锗等稀有金属,具有回收再利用价值。

表1 铅银渣多元素成分分析结果

元素	Zn	Al	Pb	As	Ag*	Ca	Cd
含量	6.43	0.86	3.66	0.19	149.000	5.23	0.14
元素	Fe	S	Sb	Si	Ga*	In*	Ge*
含量	20.30	14.03	0.13	6.02	13.900	44.000	8.500

注:带*表示该元素的单位为 g/t。

试验用还原剂为工业粉煤,其成分分析结果见表2。

表2 工业煤粉中灰成分分析

Table 2 Analysis of ash components in industrial pulverized coal

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	CaO	MgO	其他
含量	44.36	26.60	8.82	7.05	0.79	12.38

1.1.2 物相分析

采用选择性溶解法对铅银渣中锑的物相进行了定性、定量分析。铅银渣中锑的化学物相和含量见表3。

表3 铅银渣中锑物相分析结果

Table 3 Phase analysis results of antimony in lead-silver slag

物相	金属锑	三硫化二锑	三氧化二锑	高价锑及其他	合计
占有量	0.011	0.028	0.084	0.007	0.13
占有率	8.45	21.54	64.62	5.39	100

从表3中可以看出,铅银渣中锑的主要物相是三氧化二锑(Sb₂O₃)和三硫化二锑(Sb₂S₃),总和为86.16%,其中高价锑主要为四氧化二锑。

1.2 试验设备

熔化-烟化试验过程是在基于马弗炉改造的高温烟尘收集炉中进行,其设备如图1所示。

1.3 锑配渣试验

依据铅银渣的成分分析可知,铅银渣中锑含量较低,为0.13%,这使得检测与表征烟尘物相较为困难,因此,需进行锑含量的扩大配渣试验。渣中锑物相主要是Sb₂O₃和Sb₂S₃,扩大Sb₂O₃和Sb₂S₃的含量配入到原渣中进行试验,将配渣率扩大100倍,取Sb₂S₃加入量为2.80g、Sb₂O₃加入量为8.40g。锑配渣试验流程如图2所示。

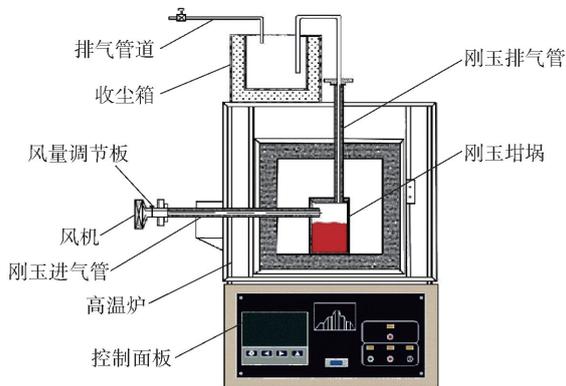


图1 高温烟尘收集炉设备示意

Fig.1 Schematic diagram of high-temperature smoke and dust collection furnace equipment

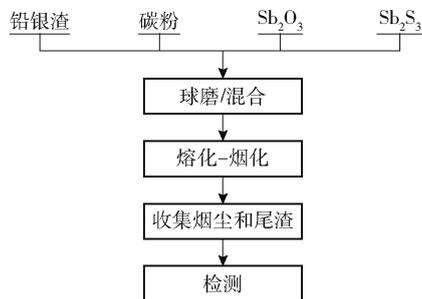


图2 锑配渣试验流程

Fig.2 Antimony proportioned slag test process

由图2可知,将预处理好的铅银渣、碳粉、Sb₂O₃和Sb₂S₃混合均匀放入球磨机,球磨完成后对渣样进行熔化-烟化试验,将渣样烘干后放入刚玉坩埚,将坩埚置于高温烟尘收集炉中,试验完成结束后收集烟尘和尾渣,对收集烟尘进行XRD物相分析。

1.4 计算与分析

测量试验后尾渣中的锑含量,由此得出铅银渣中锑的回收率见式(1)。

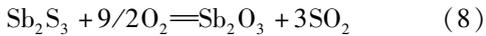
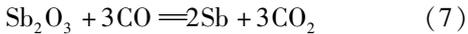
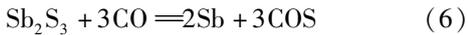
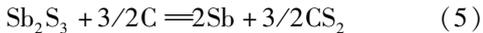
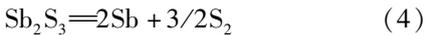
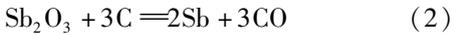
$$R_{Sb} = \frac{m_{渣} \times w_{渣Sb} - m_{尾} \times w_{尾Sb}}{m_{渣} \times w_{渣Sb}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_{Sb} 为金属锑回收率, %; $m_{\text{渣}}$ 为铅银渣的质量, g; $w_{\text{渣Sb}}$ 为铅银渣中锑的含量, %; $m_{\text{尾}}$ 为铅银渣反应后的尾渣质量, g; $w_{\text{尾Sb}}$ 为铅银渣反应后尾渣中锑的含量, %。

2 铅银渣中 Sb 物相的热力学分析

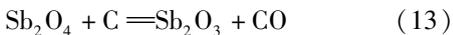
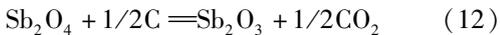
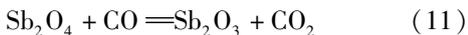
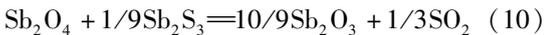
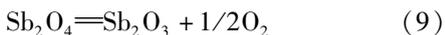
2.1 相关化学反应热力学

铅银渣中的锑主要是以三氧化二锑 (Sb_2O_3) 和三硫化二锑 (Sb_2S_3) 的形式赋存^[13-14], 主要研究熔化-烟化过程中 Sb_2O_3 和 Sb_2S_3 的物相演化规律, 简化冶金化学过程。铅银渣中 Sb 物相在熔化-烟化过程中可能发生的化学反应见式(2)~(8)。



利用 FactSage8.1 热力学软件计算了标准大气压下 0~1 500 °C 温度范围内上述反应(2)~(8)的反应吉布斯自由能, 表明 Sb_2O_3 可被碳和一氧化碳还原, 而 Sb_2S_3 不发生还原反应, 同时也不发生分解反应, 但是极易与氧气发生氧化反应生成 Sb_2O_3 。

铅银渣锑物相中的高价锑为四氧化二锑 (Sb_2O_4), Sb_2O_4 在熔化-烟化过程中可能发生的化学反应见式(9)~(13)。



在温度超过 400 °C 时, Sb_2O_4 与碳和一氧化碳均可反应, 其分解反应温度需要达到 1 300 °C; 铅银渣的锑物相中 Sb_2O_4 的含量占比较少。因此, 有关锑的反应产物以 Sb_2O_3 为主。

2.2 蒸气压计算

利用 FactSage8.1 中的 Equilib 模块计算锑物相的蒸气压, 绘制铅银渣中的锑主要物相三硫化二锑 (Sb_2S_3)、三氧化二锑 (Sb_2O_3)、金属锑 (Sb) 和四氧化二锑 (Sb_2O_4) 蒸气压图。锑物相的蒸气压与温度

的关系如图 3 所示。

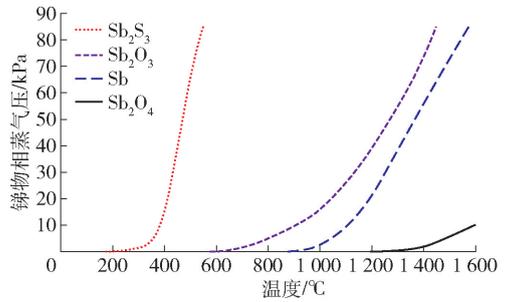


图 3 锑物相蒸气压与温度的关系

Fig. 3 Relationship between vapor pressure and temperature of antimony phase

由图 3 可知, 在温度低于 300 °C 时, Sb_2S_3 、 Sb_2O_3 、金属锑和 Sb_2O_4 的蒸气压都趋近于 0, 即 4 种物质不会挥发, 但是随着温度的逐步升高, 锑物相蒸气压也开始增大; 当温度超过 400 °C 时, Sb_2S_3 的蒸气压急剧上升, 表明 Sb_2S_3 极易挥发; 当温度在 600 °C 时, Sb_2O_3 的蒸气压开始缓慢增大, 在较高温度下有较大的蒸气压, 结合 Sb_2O_3 还原反应的吉布斯自由能的比较, Sb_2O_3 的还原反应优先进行; 在温度为 900 °C 时金属锑蒸气压开始增大, 表明其在高温下挥发性能较好; Sb_2O_4 的蒸气压较小, 不易挥发。结合锑物相的吉布斯自由能, 综合得出最终锑在烟尘中以 Sb_2O_3 的形式存在。

3 烟化过程中工艺参数对锑物相演化的影响

3.1 反应温度对锑回收率的影响

固定配碳比为 14.30%、反应时间为 120 min, 反应的起始温度为 1 100 °C, 间隔为 50 °C, 考察反应温度在 1 100~1 400 °C 时对锑回收率的影响, 结果见表 4。锑回收率与反应温度变化曲线如图 4 所示。

由表 4 和图 4 可知, 铅银渣在侧吹熔化-烟化过程中, 在反应温度 1 100 °C 时, 锑的回收率只有 39.83%, 因为此时反应温度较低达不到反应所需的温度条件, 渣没有完全熔化, 物料之间接触不充分, 在此反应温度下烟尘中的锑以 Sb_2S_3 的挥发为主, 同时会有少量 Sb_2O_3 经反应进入烟尘中; 当反应温度从 1 100 °C 升高到 1 250 °C 时, 锑的回收显著增加, 反应温度在 1 250 °C 时锑的回收率为 80.19%, 此反应温度下烟尘中的锑以 Sb_2O_3 的反应为主; 当反应温度高于 1 250 °C 时, 锑的回收率略有增加其增长趋势趋于平缓; 当温度为 1 400 °C 时锑的回收率最

表 4 反应温度对铅银渣中锑回收率影响的试验结果

Table 4 Effect of reaction temperature on antimony recovery from lead-silver slag

反应温度/℃	1 100	1 150	1 200	1 250	1 300	1 350	1 400
反应前物料/g	116.28	115.79	115.96	116.25	115.91	116.23	115.49
尾渣/g	53.67	48.69	47.60	47.35	46.53	45.80	43.14
尾渣 Sb 含量/%	0.016	0.134	0.098	0.063	0.062	0.061	0.064
Sb 的回收率/%	39.83	56.58	68.86	80.19	80.92	81.47	81.79

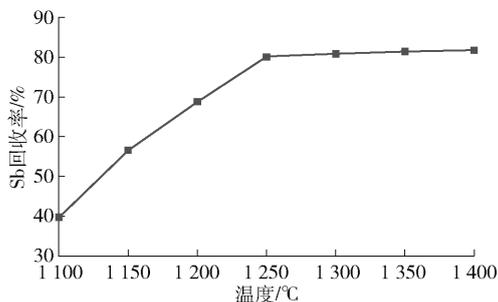


图 4 锑回收率与反应温度的关系

Fig. 4 Relationship between antimony recovery rate and reaction temperature

高为 81.79%。结合节约能耗,综合分析得出,最终选择反应温度 1 250 ℃。

3.2 配碳比对锑回收率的影响

通过对铅银渣的成分和物相分析以及根据铅银渣侧吹熔化-烟化过程中可能发生的化学反应,计算得出理论配碳比为 14.30%。以 10.30% 为起始,以 2.00% 为配碳比间隔,在反应温度为 1 250 ℃、保温时间为 120 min 的试验条件下,研究配碳比在 10.30% ~ 22.30% 范围内对锑回收率的影响,结果见表 5。配碳比与锑回收率的关系如图 5 所示。

表 5 配碳比对铅银渣中锑回收率影响的试验结果

Table 5 Test results of the effect of carbon ratio on antimony recovery in lead-silver slag

配碳比/%	10.30	12.30	14.30	16.30	18.30	20.30	22.30
反应前物料/g	110.06	111.57	113.48	116.28	117.62	119.26	121.74
尾渣/g	46.65	45.55	46.23	46.77	49.50	51.97	54.23
尾渣 Sb 含量/%	0.097	0.092	0.075	0.057	0.062	0.064	0.065
Sb 的回收率/%	68.35	70.84	76.65	82.45	79.94	78.59	77.73

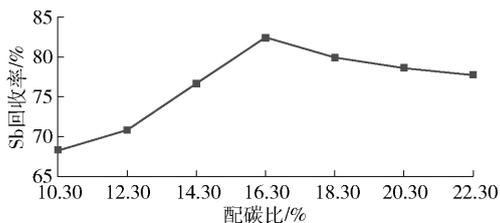


图 5 锑回收率与配碳比的关系

Fig. 5 Relationship between antimony recovery rate and carbon ratio

从表 5 和图 5 可看出,铅银渣侧吹熔化-烟化过程中,随着配碳比的逐渐升高,锑的回收率逐渐增加再降低;当配碳比为 10.30% 时,锑的回收率为 68.35%,在此配碳比下,铅银渣中以 Sb_2O_3 的反应和 Sb_2S_3 的挥发为主,碳粉加入量不足,还原较弱,锑回收率较低;将配碳比从 10.30% 提高到 16.30%

时,锑回收率提高了 14.10%,锑回收率达到最高值,为 82.45%;但当配碳比提高到 22.30% 时,锑回收率为 77.73%,相比于配碳比为 16.30% 时,锑回收率降低 4.72%,这是因为当碳粉加入量过量时,有一部分碳还未充分燃烧或不参与反应进入到渣中,过量的碳粉会使渣的流动性变差,黏度增加,导致金属锑没有充分挥发。综合考虑分析得出,最终选择配碳比 16.30% 为提高锑回收率的水平。

3.3 保温时间的影响

在反应温度时间为 1 250 ℃、配碳比为 16.30% 的试验条件下,以 30 min 为起始,以 30 min 作为间隔,研究保温时间在 30 ~ 210 min 范围内对锑回收率的影响。试验结果见表 6 和图 6。

从表 6 和图 6 可知,铅银渣侧吹熔化-烟化过程中,随着保温时间的延长,锑回收率先大幅提升再

表 6 保温时间对铅银渣中锑回收率影响的试验结果

Table 6 Experimental results on influence of thermal insulation time on recovery rate of antimony in lead-silver slag

保温时间/min	30	60	90	120	150	180	210
反应前物料/g	115.66	116.20	116.18	115.85	116.17	115.70	116.30
尾渣/g	47.11	46.90	47.30	46.65	46.27	46.00	46.14
尾渣 Sb 含量/%	0.136	0.115	0.080	0.058	0.105	0.059	0.059
Sb 回收率/%	57.45	64.23	74.92	81.97	81.81	81.87	81.90

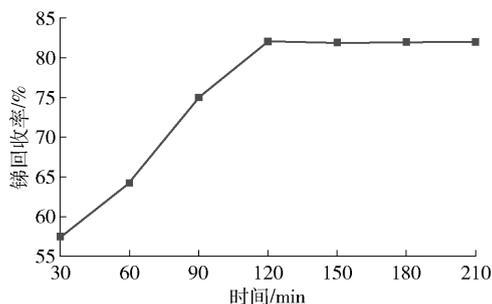


图 6 锑回收率与保温时间的关系

Fig. 6 Relationship between antimony recovery rate and insulation time

逐步平缓;当保温时间在 30 min 时,锑回收率为 57.45%,当保温时间提高到 120 min 时,锑回收率值为最高 81.97%,表明足够的保温时间对锑的还原挥发有利;但是当保温时间提高到 210 min 时,锑回收率基本保持在 81.90%,这是因为保温时间提高到 120 min 以上时, Sb_2O_3 的反应基本已达到平衡,不再会因保温时间的延长而变化。由此得出,锑回收率的最佳保温时间为 120 min。

4 响应曲面法优化 Sb 回收率的研究

4.1 试验设计

结合单因素的试验结果,利用 Design-Expert10.0 软件进行响应面试验设计^[15]。选取最佳单因素试验条件为:反应温度为 1 250 °C,配碳比为 16.30%,保温时间为 120 min 研究对铅银渣中锑回收率的影响,利用响应面法优化锑回收率的最佳工艺,进行响应面试验设计并优化再验证其结果。采用 3 因素 3 水平的响应面试验设计,以反应温度(A)、配碳比(B)、保温时间(C)为自变量,以锑的回收率(R_{Sb})为响应值进行试验优化。各因素与水平见表 7。

由表 7 可知,反应温度选取 1 200 °C、1 250 °C 和 1 300 °C,配碳比为 14.30%、16.30% 和 18.30%,保温时间为 90 min、120 min 和 150 min。利用响应面

表 7 各因素与水平设计

Table 7 Design of factors and levels

水平	A(反应温度)/ °C	B(配碳比)/ %	C(保温时间)/ min
-1	1 200	14.30	90
0	1 250	16.30	120
1	1 300	18.30	150

法试验设计软件一共设计了 17 组试验。按照设计出的试验数据,在其相应的反应温度、配碳比和保温时间试验条件下进行试验,检测各组试验铅银渣中锑的回收率。响应曲面法试验设计及结果见表 8。

表 8 响应曲面法试验设计及结果

Table 8 Response surface experimental design and results

试验顺序	A(反应温度)/°C	B(配碳比)/%	C(保温时间)/min	R_{Sb} (锑回收率)/%
1	1 200	16.30	150	71.57
2	1 250	14.30	90	70.22
3	1 250	16.30	120	82.13
4	1 250	16.30	120	81.88
5	1 250	16.30	120	82.55
6	1 200	14.30	120	67.48
7	1 200	16.30	90	66.27
8	1 250	14.30	150	75.53
9	1 300	14.30	120	79.36
10	1 250	16.30	120	82.12
11	1 300	16.30	90	77.75
12	1 250	16.30	120	82.67
13	1 200	18.30	120	71.82
14	1 250	18.30	90	73.68
15	1 250	18.30	150	80.44
16	1 300	16.30	150	82.98
17	1 300	18.30	120	82.29

由表 8 可看出,17 组试验的结果铈的回收率范围为 66.27% ~ 82.98%,其中在试验条件为反应温度 1 300 ℃、配碳比 16.30% 和保温时间 150 min 时,铈的回收率最高为 82.98%。在反应温度 1 200 ℃、配碳比 16.30% 和保温时间 90 min 时,铈的回收率最低为 66.27%。

4.2 模型拟合及分析

对表 8 中的铈回收率的试验数据利用软件进行多元回归拟合,得到铅银渣中铈回收率对反应温度、

配碳比和保温时间的拟合多元回归方程见式(14)。

$$R_{sb} = 82.27 + 5.66A + 1.96B + 2.82C - 0.35AB - 0.017AC + 0.36BC - 3.68A^2 - 3.35B^2 - 3.95C^2 \quad (14)$$

式中: R_{sb} 、 A 、 B 、 C 分别代表铈的回收率(%)、反应温度(℃)、配碳比(%)和保温时间(min)。

从上式多元回归方程可知,各因素对铈回收率影响的大小顺序为 $A > C > B$ 。回归方程方差分析结果见表 9。

表 9 回归方程方差分析
Table 9 Analysis of variance of regression equation

	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	541.14	9	60.13	459.11	<0.000 1	显著
A	255.83	1	255.83	1 953.45	<0.000 1	显著
B	30.58	1	30.58	233.47	<0.000 1	显著
C	63.85	1	63.85	487.5	<0.000 1	显著
AB	0.5	1	0.5	3.8	0.092 4	不显著
AC	0.001 23	1	0.001 23	0.009 35	0.925 7	不显著
BC	0.53	1	0.53	4.01	0.085 2	不显著
A ²	56.98	1	56.98	435.09	<0.000 1	显著
B ²	47.36	1	47.36	361.61	<0.000 1	显著
C ²	65.65	1	65.65	501.31	<0.000 1	显著
残差	0.92	7	0.13			
失拟项	0.48	3	0.16	1.49	0.344 6	不显著
纯误差	0.43	4	0.11			

由表 9 可看出,铈回收率模型的 F 值为 459.11,其 P 值小于 0.05,表明此模型对试验结果的预测为显著,只有 0.01% 的概率是由噪声干扰所致。其中失拟项 F 值为 1.49,即 F 值为不显著,且 $P = 0.344 6 > 0.005$,表明该回归模型拟合较好。结合多元回归方程和回归方程方差分析中的 F 值可知,A、B、C、A²、B²、C² 是模型显著项,其中 3 个因素对铈回收率影响的大小顺序为 $A > C > B$,即反应温度 > 保温时间 > 配碳比,通过分析铈回收率的回归方程模型,得出铈回收率的最优条件:反应温度为 1 290.40 ℃,配碳比为 17.63%,保温时间为 124.86 min,在此条件下,响应面分析模型预测的铈

回收率为 82.86%。实际情况将上述数值修正,最终确定对铈回收率影响的最优工艺:反应温度为 1 290 ℃,配碳比为 17.60%,保温时间为 125 min,在此条件下铈的回收率可达到 82.54%。

5 铈配渣烟尘的分析

对试验收集到的烟尘进行 XRD 物相分析。铈配渣烟尘 XRD 谱图如图 7 所示。

由图 7 可知,铈在烟尘中是以三氧化二铈(Sb₂O₃)的形式存在,与热力学理论分析结果一致。除此之外,烟尘中的锌的存在形式为氧化锌(ZnO),铅是以氧化铅(PbO)和硫化铅(PbS)的形式存在。

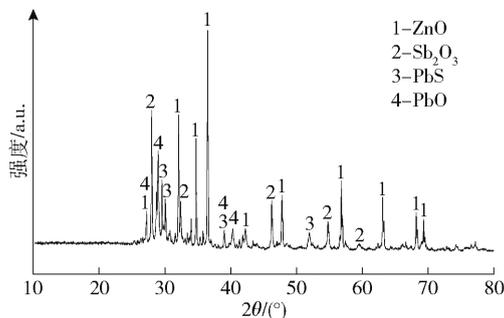


图7 烟尘 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectrum of smoke dust

6 结论

根据热力学分析开展试验,研究了反应温度、配碳比和保温时间单因素条件下对锑回收率的影响,并得到锑回收率的最佳工艺参数,得出以下结论。

1) 结合热力学理论计算,铅银渣中的三硫化二锑(Sb_2S_3)会优先挥发到空气中与氧发生反应,生成三氧化二锑(Sb_2O_3);渣中的 Sb_2O_3 会被还原成锑单质,锑单质挥发进入气相,与空气中的氧气反应生成 Sb_2O_3 ;而金属锑(Sb)直接挥发进入空气,遇氧被氧化为 Sb_2O_3 ,最终铅银渣中的锑是以 Sb_2O_3 形式存在于烟尘中。

2) 研究了单因素试验条件(反应温度、配碳比和保温时间)对锑回收率的影响,得出最优条件:反应温度为 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 、配碳比为 16.30% 、保温时间为 $120\ \text{min}$,此条件下锑的回收率为 81.97% ,再经模型拟合及分析其中单因素对锑回收率影响的大小顺序为反应温度>保温时间>配碳比。

3) 通过响应曲面法,得出的最优工艺条件:反应温度为 $1\ 290.40\ ^\circ\text{C}$ 、配碳比为 17.63% 、保温时间为 $124.86\ \text{min}$,此条件下模型预测锑的回收率为 82.86% 。结合实际情况最终确定对锑回收率影响的最优工艺:反应温度为 $1\ 290\ ^\circ\text{C}$ 、配碳比为

17.60% ,保温时间为 $125\ \text{min}$,在此条件下锑的回收率可达到 82.54% 。

[参考文献]

- [1] 张敏杰. 浅析我国铅锌行业现状及产量预测[J]. 中国有色金属, 2018, 28(S1): 423-428.
- [2] 唐志波, 周亚明, 蒋涛, 等. 氧压碱浸-水洗分离高砷锑烟尘中砷锑的研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 1-6.
- [3] 何秉轩, 梁勇, 刘德刚, 等. 铅分银炉渣中金属赋存状态分析及银的提取试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(1): 1-7.
- [4] 崔长征, 熊英, 雷引玲. 湖南某锑矿石工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2017(3): 76-78, 82.
- [5] 冶玉花, 苟有强, 刘安强. 铅银渣熔化-烟化过程中锑物相演化规律的研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(2): 26-34.
- [6] 戴兴征, 王侠前, 张浩杰, 等. 湿法炼锌铅银渣烟化挥发热力学研究[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(5): 49-53.
- [7] 王永慧. 炉渣电热烟化法和锌浸出渣的处理[J]. 有色冶炼, 1979(4): 44-53.
- [8] 马卫星, 杨鹏, 张立志, 等. 铅银渣熔化-烟化过程中锌元素的物相演化规律[J]. 矿冶工程, 2022(6): 105-110.
- [9] 李国栋, 林海, 董颖博, 等. 湿法冶金法从铅银渣中异步回收锌、铅银的试验研究[J]. 稀有金属, 2017(10): 1143-1150.
- [10] 窦峰, 吴慧, 赵兵伍. 湿法炼锌高温净化渣资源化利用的研究[J]. 云南冶金, 2019(4): 47-51.
- [11] 周起帆, 蒋开喜, 王海北, 等. 锌冶炼铅银渣湿法浸出工艺研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2018(6): 1-4.
- [12] 任杰, 申开榜, 刘乐, 等. 湿法炼锌铅银渣深度处理及回收工艺[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 39-45.
- [13] 雷霆, 邹艳梅. 烟化法锑氧粉还原熔炼后的锑渣特性研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2005(6): 10-14.
- [14] 周淑君. 锑矿物相分析方法探讨[J]. 云南冶金, 1989(4): 43-45.
- [15] 赵巨宏, 冶玉花, 李涛. 湿法炼锌浸出渣中稀贵金属富集工艺优化及对策[J]. 世界有色金属, 2024(12): 21-24.

Study on phase evolution of antimony during side-blowing melting-fuming process of lead-silver slag

GOU Youqiang¹, YIN Qinsheng¹, YE Yuhua^{1*}, LU Xingwu^{2,3}, CHENG Liang³,
LI Yuliang³, ZHU Shishun¹

(1. Baiyin Nonferrous Group Co. Ltd., Baiyin 730900, China;

2. School of Metallurgy and Environment of Central South University, Changsha 410083, China;

3. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin 730900, China)

Abstract: China has abundant lead-zinc mineral resources, but the zinc hydrometallurgical process produces a large amount of lead-silver slag, which usually contains various valuable metals such as lead, silver, zinc, copper, antimony, and may also contain harmful elements such as arsenic and cadmium. At present, there is a lack of systematic research on the evolution law of the antimony phase in lead-silver slag during the side-blown melting-fuming process. The paper determines the existence form of antimony in lead-silver slag through thermodynamic theory calculations and reveals the evolution law of the antimony phase under different experimental conditions by investigating the effects of factors such as temperature, atmosphere, and time on the evolution of the antimony phase during the side-blown melting and fuming process of lead-silver slag. The optimal process for antimony recovery in the side-blown melting-fuming process of lead-silver slag is determined: the reaction temperature is 1 290 °C, the carbon ratio is 17.60%, and the holding time is 125 min. Under these conditions, the antimony recovery rate can reach 82.54%. The study provides a reference for recovery of antimony from lead silver slag and resource utilization of lead-silver slag.

Keywords: lead-silver slag; side blowing; melting; fuming; antimony phase; evolution rule; recovery rate; thermodynamics; vapor pressure ▲

中国恩菲研发的烟气制硫磺技术中试研究取得重大突破

11月3日,中国恩菲工程技术有限公司自主研发的炭热还原烟气中二氧化硫制硫磺技术取得重大突破——世界首条炭热还原烟气中二氧化硫制硫磺技术中试线硫磺产量达到吨级,所产硫磺纯度达99.96%,品质达工业硫磺优等品标准(GB/T 2449.1—2021),可广泛用于化肥、印染、橡胶、医药、军工等各行业。

该技术聚焦传统有色金属冶炼厂副产品硫酸储运难题,采用碳基还原剂直接还原冶炼烟气中二氧化硫生产硫磺,具有短流程、低成本、高品质、适应性强的特点。短流程体现在工艺过程无需对低浓度二氧化硫进行富集,生产硫磺无需进行二次提纯;低成本体现在工艺原料成本较天然气还原工艺降低30%以上;高品质体现在硫磺产品为优等品,可直接满足销售要求;适应性强体现在该技术应用不受地域、气候、能源等条件限制。

技术中试研究得到中国中冶“181计划”重大研发项目的支持。中试取得突破,意味着中国恩菲工程技术有限公司在世界范围内率先掌握了拥有自主知识产权的烟气制硫磺核心技术,为处置含二氧化硫烟气提供了全新方案,为脱硫石膏等大宗固废落实源头减量化、资源化提供了颠覆性的解决方案。

(资料来源:中国恩菲)