

$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{HgS} - \text{O}$ 体系热力学分析及锑汞分离工艺研究

张彬¹, 李安静¹, 李杰瑞², 郑凯², 赵应黔¹, 冯琴¹, 王勇¹, 杨宏志¹

(1. 贵州重力科技环保股份有限公司, 贵州 铜仁 554300;

2. 贵州理工学院 材料与能源工程学院, 贵州 贵阳 550003)

[摘要] 锑汞共生矿所含锑汞矿物无法用选矿方式获得独立汞精矿或锑精矿等单一精矿,但在混合浮选情况下,锑和汞的硫化矿物能以高回收率进入含锑汞物料中。本文对挥发焙烧法处理含锑汞物料分离锑汞的热力学和选择性氧化挥发焙烧工艺条件进行了研究,结果表明:升温有利于反应进行,主要产物为 Sb_2O_3 和 Hg^0 ,焙烧温度要小于 1 323 K;含锑汞物料中各种物质的饱和蒸汽压存在差异,挥发先后顺序为 $\text{Hg} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}$; Sb_2S_3 氧化先后顺序为 $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$,高温、高氧势、低硫势有利于锑的氧化;选择性氧化挥发焙烧最佳工艺条件为:焙烧温度 1 273 K,焙烧时间 30 min,料层厚度 9 cm,鼓风量 $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此工艺条件下,锑挥发率大于 96.87%,锑氧粉回收率达到 96% 以上;汞挥发率大于 99.99%,汞回收率可达 98% 以上。该研究为锑汞分离工业化生产提供初步可行的试验条件。

[关键词] 氧化;挥发焙烧;分离;锑;汞;挥发率;锑汞分离;热力学

[中图分类号] TF81

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2023)03-0008-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.002

锑、汞为亲铜元素,具有相似的地球化学性质,在中低温热液流体中以 $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$ 、 HSb_2S^- 等硫的配合物形式迁移,因此锑、汞元素在中低温热液矿床中具有普遍的共生或伴生现象^[1]。我国汞、锑共生的锑汞复合硫化矿资源相对较少,主要分布于陕西、甘肃、青海和河南等地^[2]。锑汞共生矿所含锑汞矿物主要以硫汞锑矿、 Sb_2S_3 和 HgS 形式存在,致密镶嵌共生,浸染粒度很细,且有少量显微包裹体存在,无法用选矿方式获得独立汞精矿或锑精矿等单一精矿,但在混合浮选情况下,锑和汞的硫化矿物能以高

回收率进入含锑汞物料中^[3]。

目前,锑汞硫化物料分离采用火法和湿法工艺。火法工艺有鼓风炉挥发熔炼工艺和真空蒸馏工艺。鼓风炉挥发熔炼存在渣成分不易控、渣型不稳定、渣含砷锑较高、开停炉操作复杂以及热效率低等不足,同时,鼓风炉挥发熔炼排放的低浓度 SO_2 烟气无法制酸回收,鼓风炉加料口面积较大无法密封,这就造成生产过程中含锑汞硫烟气外逸污染环境,甚至危害操作人员健康^[4-10]。真空蒸馏工艺在粗真空及较低温度条件下作业,汞几乎挥发完全并被收集,而挥发性极低的锑、铅、砷等留在蒸馏渣中,再对蒸馏渣进行成分分离处理。与其他工艺相比,真空蒸馏工艺具有回收率高、能耗低、废气量少、作业条件好等优点,但是原料处理量低,生产不连续^[11-12]。湿法工艺包括硫化钠-碱性浸出法和氯化铁选择性浸出法。硫化钠-碱性浸出法将锑和汞浸出并转入溶液,利用金属锑置换金属汞,再电解硫代锑酸钠回收锑,此工艺需要消耗大量金属锑,溶液深度净化难度大,电解阴极产物含汞量高,需要额外提纯,增加了工艺的复杂性;氯化铁选择性浸出法采用氯化铁和盐酸在一定条件下选择性浸出混合精矿中的锑,汞

[收稿日期] 2023-01-15 [修订日期] 2023-02-22

[录用日期] 2023-02-24 [出版日期] 2023-06-28

[作者简介] 张彬(1986—),男,贵州织金人,硕士,工程师,主要从事有色金属冶金方面的研究。

[通信作者] 李安静(1987—),男,贵州晴隆人,硕士,工程师,主要从事有色金属冶金方面的研究。

[基金项目] 科技部“科技助力经济 2020”重点专项(SQ2020YFF0421334);贵州省科技计划项目(黔科合成果[2022]一般091);铜仁市市科技计划项目(铜市科研[2021]6号);铜仁市市科技计划项目(铜市科研[2022]11号)。

[引用格式] 张彬,李安静,李杰瑞,等. $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{HgS} - \text{O}$ 体系热力学分析及锑汞分离工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 8-14.

留在浸渣中,实现锑汞有效分离,缺点是浸出条件苛刻、废液处置难度大、环保成本较高^[2]。

本文在已有研究的基础上采用选择性氧化挥发焙烧工艺对含锑汞物料进行锑、汞分离,通过热力学计算分析挥发焙烧分离工艺的可行性,研究不同工艺条件对锑、汞分离效果的影响,以期对锑、汞分离工业化生产提供借鉴。

1 试验部分

1.1 试验原料

原料为含锑汞尾矿浮选加工得到的物料,主要化学成分分析结果见表 1 和图 1。

表 1 原料主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of raw material

成分	Sb	Hg	As	Pb	Fe	S	Cu	SiO ₂
含量	58.22	5.03	0.11	0.13	3.46	19.96	0.003 8	6.73

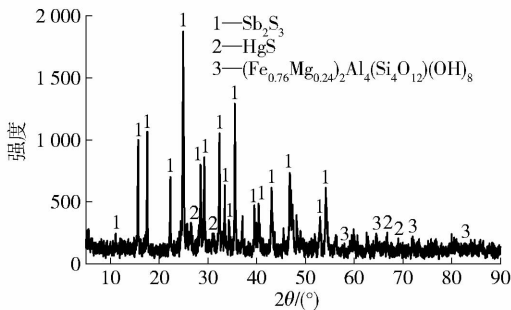


图 1 原料 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of raw material

由表 1 和图 1 可知,含锑汞物料主要元素为锑、汞、砷、铅、铁、硫、铜、硅等,外观呈现黑色粉末状,物相主要为 Sb₂S₃ 和 HgS。

1.2 试验设备和方法

试验中焙烧设备为马弗炉,炉腔为中空的长方体,正面有进料口,另外两侧是送风机的进风口和烟气出口。有文献研究表明,提高氧浓度对硫化锑氧化挥发率提升不大,因此,试验通入空气,氧含量即可满足要求^[13]。将含锑汞物料按比例配入无烟煤后燃烧加热,同时鼓入空气,含锑汞物料在高温和氧化气氛下发生反应,烟气冷凝收集挥发产物,焙烧渣自然冷却后取样分析渣中锑和汞含量,工艺流程如图 2 所示。

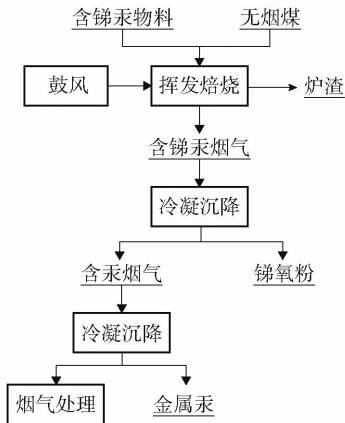
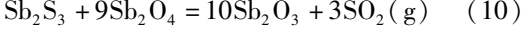
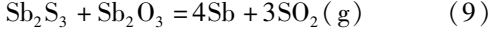
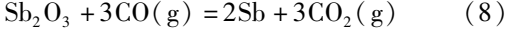
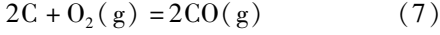
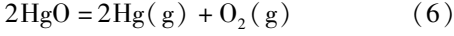
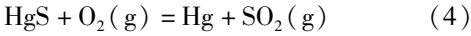
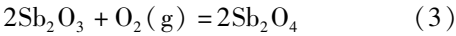
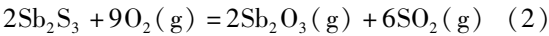
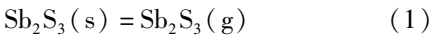


图 2 挥发焙烧法处理含锑汞物料分离锑汞的工艺流程

Fig.2 Extraction of antimony and mercury from complex ore by volatile roasting process

1.3 试验原理

含锑汞物料选择性氧化挥发焙烧工艺的基本原理是基于 Sb₂S₃ 和 HgS 在不同温度和时间段下挥发、氧化和分解等物化性能的差异,从而达到锑汞硫化物与脉石的分离:Sb₂S₃ 挥发与氧气反应生成锑氧粉(Sb₂O₃、Sb₂O₄),锑氧粉经布袋冷凝收集;HgS 反应生成单质汞,高温下锑氧粉经布袋冷凝收集后,汞仍以气态形式进入下一步冷凝系统沉降收集。含锑汞物料选择性氧化挥发焙烧反应方程式见式(1)~(10)。



利用 HSC Chemistry 9 软件计算选择性氧化挥发焙烧过程中各反应的 ΔG_T^θ ,在 273 ~ 1 473 K 范围内绘制成热力学平衡图,如图 3 所示。

在 273 ~ 1 473 K 区间内大部分反应的吉布斯自由能为负值,热力学上能自发进行。除了反应(2)、(3)和(8),其他反应的 ΔG_T^θ 值均随温度升高而降低,表明随着温度升高反应更容易。反应(3)的吉

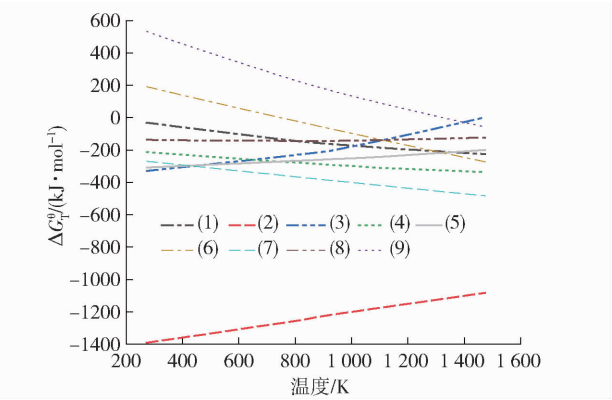


图3 挥发焙烧过程反应吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 3 Relationship between Gibbs free energy and temperature of reactions by volatile roasting process

布斯自由能值大于反应(2),表明 Sb_2S_3 氧化生成 Sb_2O_3 的趋势大于 Sb_2O_4 ,生成的 Sb_2O_4 不挥发难熔化,反应(10)有利于 Sb_2O_4 转化为 Sb_2O_3 以提高锑的回收,因此主要氧化挥发产物为 Sb_2O_3 。反应(4)自由能比反应(5)和(6)更低,表明主要发生 HgS 还原反应,产物为 Hg^0 ,夹杂着部分氧化态汞。如果在氧气不充足的条件下,原料中发生(7)和(8)反应,表明 CO 生成和 Sb_2O_3 还原生成饱和蒸气压更低的 Sb^0 ,不利于原料中锑的充分挥发和分离。在温度大于 1 323 K 条件下,反应(9)吉布斯自由能为负值,自发进行反应,要避免金属锑的生成造成渣中残留增加,温度要小于 1 323 K。

为得到各种物质的挥发顺序,饱和蒸汽压与温度的关系见表 2。

表 2 各种物质的饱和蒸汽压与温度的关系^[2,14]

Table 2 Relationship between the vapor pressure and temperature of various compounds^[2,14]

物质名称	参数	数值							
Sb	温度/K	876	1 073	1 173	1 273	1 373	1 573	1 873	1 908
	饱和蒸汽压/Pa	18. 7	221. 3	670. 6	1 719. 8	3 853	13 732	87 992. 5	101 324. 7
Sb_2S_3	温度/K	673	723	773	873	973	1 073	1 173	1 223
	饱和蒸汽压/Pa	0. 01	0. 15	1. 53	66	448	2 131	7 765	13 692
Sb_2O_3	温度/K	847	898	939	1 002	1 086	1 146	1 230	1 358
	饱和蒸汽压/Pa	596	1 166	1 895	3 700	8 004	12 957	23 505	50 552
HgS	温度/K	473	573	673	773	873	973	1 073	1 173
	饱和蒸汽压/Pa	0. 48	58	1 683	20 415	139 774	644 447	2 234 827	6 269 467
Hg	温度/K	273	423	523	623	673	773	873	973
	饱和蒸汽压/Pa	0. 03	381	10 027	90 074	210 036	815 463	2 320 469	5 326 066

根据表 2 可知,冶炼过程中锑汞复合硫化矿中硫化物、氧化物和单质的饱和蒸汽压存在较大差异,挥发先后顺序为 $\text{Hg} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}$ 。控制温度区间,蒸汽压较大的 HgS 优先于 Sb_2S_3 挥发出来,升温后 Sb_2S_3 氧化生成易挥发的 Sb_2O_3 ,实现锑汞分离,构成了挥发焙烧的理论基础。

为进一步了解不同温度和气氛对锑氧化物和硫化物存在区域的影响,绘制了不同温度条件下 $\text{Sb}-\text{S}-\text{O}$ 系优势区域图,如图 4 所示。

从图 4 可看出,在 $\log[P_{\text{SO}_2}]$ ^① 小于 -2 条件下,随着 $\log[P_{\text{O}_2}]$ ^② 的增大, Sb_2S_3 的氧化先后顺序为 $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$ 。 SO_2 分压较高时, Sb_2S_3 直接氧化为 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$; SO_2 分压适中时, Sb_2S_3

直接氧化为 Sb_2O_3 ; SO_2 分压较低时, Sb_2S_3 还原为金属锑。随着温度升高,平衡线向 O_2 压力增大的方向和 SO_2 压力减小的方向有规律地移动, Sb_2O_3 的稳定区逐渐增大,同时其稳定区域对 O_2 分压和 SO_2 分压要求降低,表明高温、高氧势、低硫势有利于锑的氧化,有利于进一步产出锑氧粉。但是氧势过大时,过氧化易生成 Sb_2O_4 ,不利于锑氧化挥发,因此,在一定反应温度下氧势不能高于 Sb_2O_3 和 Sb_2O_4 优势区交界线。

① P_{SO_2} 单位为 Pa。

② P_{O_2} 单位为 Pa。

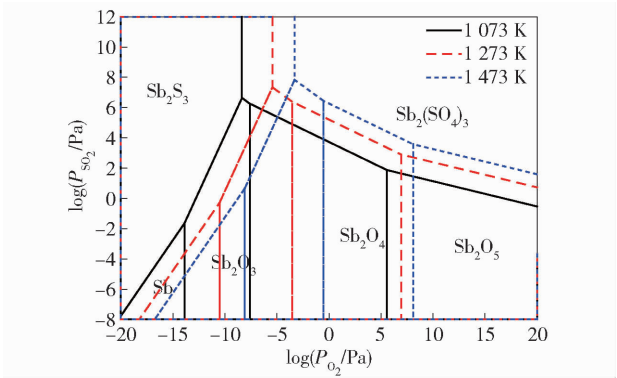


图 4 不同温度下 Sb-S-O 系优势区域图
Fig. 4 Predominance diagrams of Sb-S-O system at different temperatures

1.4 试验分析

试验得到样品中铋量的测定分析采用硫酸铋滴定法^[15],汞量的测定采用原子荧光光谱法^[16]。对原料和炉渣中铋和汞元素进行分析,铋、汞的挥发率采用式(11)计算。

挥发率 =
$$\frac{\text{原料铋(汞)含量} \times \text{投料总量} - \text{炉渣铋(汞)含量} \times \text{炉渣总量}}{\text{原料铋(汞)含量} \times \text{投料总量}} \times 100\%$$
 (11)

2 结果与讨论

2.1 选择性氧化挥发焙烧试验

2.1.1 焙烧温度对铋、汞挥发率的影响

焙烧温度是影响铋、汞挥发分离的主要因素之一,设定焙烧时间 50 min、鼓风量 $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、料层厚度 6 cm,考察不同焙烧温度(473 K、573 K、673 K、873 K、1 073 K、1 273 K、1 373 K)下选择性氧化挥发焙烧法对铋、汞挥发率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,原料中铋、汞挥发率随焙烧温度的升高而逐渐增大,在温度从 473 K 升高到 573 K,汞挥发率由 58.87% 迅速升高至 98.95%,随着温度的升高,HgS 挥发进入气相中发生氧化反应,继续升温对汞挥发率影响不大,原料中的汞在低温段即完全挥发;在 673 K 条件下,铋挥发率为 3.36%,根据表 2 可知在该温度条件下 Sb_2S_3 的饱和蒸气压约为 0,但是 Sb_2S_3 在焙烧作用下发生氧化反应生成 Sb_2O_3 ,该温度下 Sb_2O_3 优先于 Sb_2S_3 挥发进入气相。在低温下,物料表面没有形成致密产物层,氧气仍能

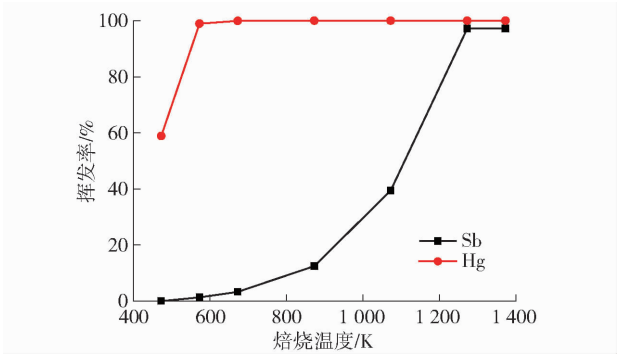


图 5 焙烧温度对铋、汞挥发率的影响
Fig. 5 Effect of roasting temperature on volatilization rate of antimony and mercury

扩散进入物料孔隙内部参与反应,随着温度持续升高,铋挥发率急剧升高至 97.20%,继续升高温度,硫化铋氧化过程复杂氧化物增加,不易挥发的铋氧化物 $\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 和还原的金属铋在物料表面致密堆积,阻碍了气体的内扩散反应受限^[13],有部分铋不能挥发出来,同时高温下原料中硅铁钙脉石成分反应生成玻璃态覆盖物,造成渣中铋残留量增加。为了节能降耗,综合考虑,最佳工艺焙烧温度条件为 1 273 K。

2.1.2 焙烧时间对铋汞挥发率的影响

设定焙烧温度 1 273 K、鼓风量 $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、料层厚度 6 cm,考察不同焙烧时间(10 min、20 min、30 min、40 min、50 min)下选择性氧化挥发焙烧法对铋、汞挥发率的影响,结果如图 6 所示。

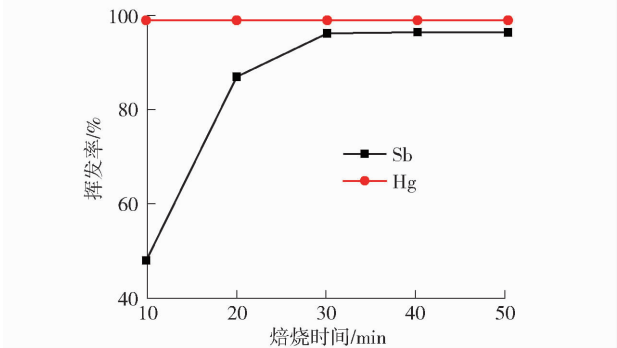


图 6 焙烧时间对铋、汞挥发率的影响
Fig. 6 Effect of roasting time on volatilization rate of antimony and mercury

由图 6 可知,随着焙烧时间的延长,原料铋挥发率先迅速增大然后保持平稳,汞挥发率已达最大值,焙烧时间为 10 min 时铋挥发率为 46.87%,焙烧时

间在 30 min 锑挥发率为 97.12%，继续增加焙烧时间对锑挥发率影响较小，因为在前期 Sb_2S_3 氧化后大量 Sb_2O_3 挥发进入气相中，在后期原料中的锑已基本挥发完全，剩下部分 Sb_2S_3 被还原为 Sb^0 ，在此温度下饱和蒸气压较小的金属锑基本不挥发而留在渣中，汞基本上已挥发完全。为了节约焙烧时间，综合考虑，最佳工艺焙烧时间为 30 min。

2.1.3 料层厚度对锑、汞挥发率的影响

设定焙烧温度 1273 K、鼓风量 $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、焙烧时间 30 min，考察不同料层厚度（3 cm、6 cm、9 cm、12 cm、15 cm）下选择性氧化挥发焙烧法对锑、汞挥发率的影响，结果如图 7 所示。

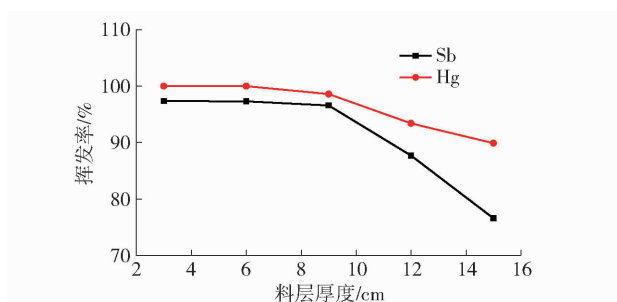


图 7 料层厚度对锑、汞挥发率的影响

Fig. 7 Effect of layer height on volatilization rate of antimony and mercury

由图 7 可知，随着料层厚度增加，原料中锑、汞挥发率逐渐降低，当料层厚度为 3 cm 时，锑、汞挥发率分别为 97.33% 和 99.99%，继续增加料层厚度至 9 cm 后锑汞挥发率分别降低至 96.54% 和 98.56% 且变化甚微，当厚度增加到 15 cm，锑、汞挥发率分别降低至 76.56% 和 89.87%。因为较薄的焙烧料层降低了空气通过料层时的阻力，增强了料层透气性，料层内部氧气含量提高，氧化性气氛增强，有利于 Sb_2S_3 和 HgS 的氧化和挥发，另外，物料反应温度均匀也可提高整体的挥发率。料层厚度增加，降低物料透气性，内部氧化气氛减弱， Sb_2S_3 氧化率降低，不利于 Sb_2S_3 的氧化挥发，而且料层上下层温度梯度较大，分布不均，造成反应效率降低，锑汞挥发效率降低，渣中锑汞含量升高。薄料层有利于提高锑、汞氧化挥发率但不利于增大物料处理量，为了平衡物料生产处理量与锑、汞回收率之间关系，综合考虑，最佳工艺料层厚度条件为 9 cm。

2.1.4 鼓风量对锑、汞挥发率的影响

设定焙烧温度 1273 K、焙烧时间 30 min、料层

厚度 9 cm，考察不同鼓风量（5、10、15、20、25 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ）下选择性氧化挥发焙烧法对锑、汞挥发率的影响，结果如图 8 所示。

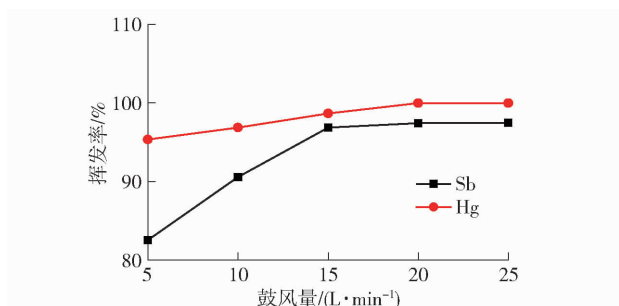


图 8 鼓风量对锑、汞挥发率的影响

Fig. 8 Effect of blast volume on volatilization rate of antimony and mercury

由图 8 可知，随着鼓风量的增大，锑、汞挥发率逐渐提高并趋于平稳，再增加鼓风量对挥发率影响不大，其原因是鼓风量较小时供氧不足，物料透气性减弱，燃料燃烧不充分， Sb_2S_3 和 HgS 氧化反应不充分，造成了挥发率降低。持续增大鼓风量后，达到和超过燃料燃烧和焙烧反应的理论需氧量时，热量充足、氧化充分、透气性变好，原料锑、汞挥发率提高，锑挥发率大于 96.87%，汞挥发率大于 99.99%。通过试验可知，更大的鼓风量有利于氧化挥发，但是也会增加实际生产过程中尾气的风量，增大了尾气处理环保设备的运行压力，也增加了设备运行电力、人工和辅料成本，提高了生产成本。综合考虑，最佳工艺鼓风量条件为 $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 锑、汞沉降分离

含锑汞物料在选择性氧化挥发焙烧工艺条件下反应生成锑氧粉 (Sb_2O_3 和 Sb_2O_4)、 Hg 、 SO_2 和脉石粉尘等物质，烟气温度 $T_1 > 928 \text{ K}$ 时，锑氧粉和汞均呈气态；当烟气温度在 $630 \text{ K} \leq T_2 \leq 928 \text{ K}$ 区间，锑氧粉开始呈固态在布袋收尘器冷凝沉降收集下来，锑氧粉回收率达到 96% 以上，汞呈气态，穿过布袋收尘器进入后续冷凝系统；当烟气温度 $T_3 < 630 \text{ K}$ 时，汞呈液态，冷凝沉降收集，汞回收率可达 98% 以上。

将焙烧渣进行 XRD 检测分析，由图 9 可知主要化学成分为 SiO_2 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ，烧结冷却后的焙烧渣外表呈灰黄夹杂色的高硬度块状固体。

3 结论

1) 对含锑汞物料选择性氧化挥发焙烧过程进

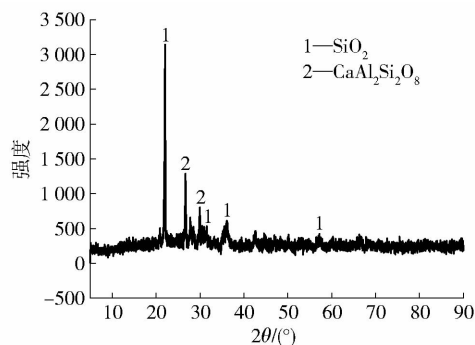


图 9 焙烧渣 X 射线衍射图谱

Fig. 9 XRD pattern of roasted residue

行了热力学分析,结果表明在 273 ~ 1 473 K 区间反应能自发进行,温度升高有利于反应进行, Sb_2S_3 主要氧化产物为 Sb_2O_3 , HgS 还原反应产物为 Hg^0 , 要避免造成渣中金属锑残留增加,温度要小于 1 323 K。

2) 含锑汞物料中各种物质的饱和蒸汽压存在差异,挥发先后顺序为 $\text{Hg} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}$ 。控制温度区间,蒸汽压较大的 HgS 优先于 Sb_2S_3 挥发出来,继续升温后, Sb_2S_3 氧化生成易挥发的 Sb_2O_3 , 该机理构成了锑、汞分离的理论基础。

3) Sb-S-O 系优势区域图显示, Sb_2S_3 氧化先后顺序为 $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$, 随着温度升高,平衡线向 O_2 压力增大的方向和 SO_2 压力减小的方向有规律地移动, Sb_2O_3 的稳定区逐渐增大, 同时其稳定区域对 O_2 分压和 SO_2 分压要求降低, 表明高温、高氧势、低硫势有利于锑的氧化, 有利于进一步产出锑氧粉。

4) 选择性氧化挥发焙烧法处理含锑汞物料分离锑、汞的最佳工艺条件参数为: 焙烧温度 1 273 K, 焙烧时间 30 min, 料层厚度 9 cm, 鼓风量 $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在此工艺条件下锑挥发率大于 96.87%, 锑氧粉回收率达到 96% 以上; 汞挥发率大于 99.99%, 汞回收率可达 98% 以上。

本研究不仅可以有效回收价金属元素, 同时实现了冶炼渣的无害化和减量化, 为锑、汞分离工业化生产提供了理论和数据参考。

[参考文献]

- [1] 马渊博. 南秦岭镇安-旬阳盆地金、汞、锑矿床成矿作用研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.
MA Yuanbo. Metallogenesis of gold, mercury and antimony deposits in the Zhen'an-Xunyang basin, South Qinling Orogen [D].

Northwest University, 2021.

- [2] 雷霆. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
LEI Ting. Antimony metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [3] 冯冀燕. 汞锑复合矿的分离提取工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 1990(5): 40-43.
FENG Jiyen. Separation and extraction process of mercury antimony composite ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1990(5): 40-43.
- [4] 廖光荣, 刘放云, 龚福保. 锑鼓风炉富氧挥发熔炼新工艺研究与应用[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(5): 17-20.
LIAO Guangrong, LIU Fangyun, GONG Fubao. Study and application on new technology of oxygen-enriched air smelting of antimony smelting blast furnace [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(5): 17-20.
- [5] 刘共元, 刘勇. 鼓风炉挥发熔炼锑金精矿工艺探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(3): 35-37.
LIU Gongyuan, LIU Yong. Volatilization smelting technical discussion on the antimony gold concentrate in blast furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2003(3): 35-37.
- [6] 金贵忠. 浅谈鼓风炉炼锑技术存在的问题[J]. 有色冶炼, 2002(6): 76-77.
JIN Guizhong. Discussion on the problems of antimony smelting technology in blast furnace [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2002(6): 76-77.
- [7] 陈永明, 黄潮, 唐漠堂, 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(8): 1311-1316.
CHEN Yongming, HUANG Chao, TANG Motang, et al. Production of antimony by directly reducing matting smelting of stibnite concentrate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005(8): 1311-1316.
- [8] 刘小文, 杨建广, 伍永田, 等. 由辉锑矿低温固硫熔炼制取粗锑[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2896-2901.
LIU Xiaowen, YANG Janguang, WU Yongtian, et al. Separation of needle antimony from stibnite through low-temperature sulfur-fixing smelting process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2896-2901.
- [9] 叶龙刚, 唐朝波, 唐漠堂, 等. 硫化锑精矿低温熔炼新工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9): 3338-3343.
YE Longgang, TANG Chaobo, TANG Motang, et al. Separation antimony from stibnite concentrate through a low temperature smelting [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(9): 3338-3343.
- [10] 唐漠堂, 唐朝波, 张多默. 一种无二氧化硫的有色金属冶炼方法——有色金属硫化矿及含硫物料的还原造锍熔炼[J]. 有色金属, 2000(4): 58-60.
TANG Motang, TANG Bo, ZHANG Duomo. Nonferrous metal smelting process without SO_2 formation-reduction matte making smelting of nonferrous metal sulfide ores and sulfur bearing materials [J]. Nonferrous Metals, 2000(4): 58-60.

- [11] 冯冀燕. 汞锑混合精矿的真空蒸馏焙烧分离[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 1990(3): 245–252.
FENG Jiyen. Separating the mercury-antimony mixed concentrate by vacuum-distillation roasting[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology(Natural Science Edition), 1990(3): 245–252.
- [12] 张弛, 张瑜梅. 真空冶金技术在有色金属中的最新应用研究综述[J]. 世界有色金属, 2022(3): 1–3.
ZHANG Chi, ZHANG Yumei. Review on the latest application of vacuum metallurgy technology in nonferrous metals[J]. World Nonferrous Metals, 2022(3): 1–3.
- [13] 刘庆华. 锑金矿中锑和硫在不同气氛中的挥发特性及机理[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
LIU Qinghua. Behavior and mechanisms of antimony and sulfur in the gold-antimony at different atmospheres[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [14] 赵天从. 有色金属提取冶金手册: 锡锑汞[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
ZHAO Tiancong. Nonferrous metal extraction metallurgy manual; tin antimony mercury[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.
- [15] 全国有色金属标准化技术委员会. 锑精矿化学分析方法 第1部分: 锑量的测定 硫酸铈滴定法: YS/T 556. 1—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
China National Nonferrous Metal Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of antimony concentrates. Part 1: determination of antimony content cerium sulfate titration method: YS/T 556. 1—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [16] 全国有色金属标准化技术委员会. 锑精矿化学分析方法 第7部分: 汞量的测定 原子荧光光谱法: YS/T 556. 7—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
China National Nonferrous Metal Standardization Technical Committee. Methods for chemical analysis of antimony concentrates Part 7: determination of mercury content atomic fluorescence spectrometry: YS/T 556. 7—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.

Thermodynamic analysis and separation on antimony and mercury from $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--HgS--O}$ system

ZHANG Bin¹, LI Anjing¹, LI Jierui², ZHENG Kai², ZHAO Yingqian¹, FENG Qin¹,
WANG Yong¹, YANG Hongzhi¹

(1. Guizhou Gravity Technology Environmental Protection Co. Ltd., Tongren 554300, China;

2. School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: The antimony and mercury minerals contained in the antimony mercury coexisting ore cannot be obtained through mineral processing to obtain independent mercury concentrate or single antimony concentrate. However, in the case of mixed flotation, the sulfide minerals of antimony and mercury can enter the antimony-mercury composite concentrate with high recovery rate. The thermodynamics of separating antimony and mercury from antimony-mercury composite concentrate by volatilization roasting and the process conditions of selective oxidation volatilization roasting were studied. The results show that the heating-up is beneficial to the reaction, the main products are Sb_2O_3 and Hg^0 , and the roasting temperature should be less than 1 323 K; the saturated vapor pressure of various substances in antimony-mercury composite concentrate is different, and the volatilization order is $\text{Hg} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}$; the oxidation order of Sb_2S_3 is $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$; high temperature, high oxygen potential and low sulfur potential are beneficial to the oxidation of antimony, the optimal process conditions for selective oxidation volatilization roasting are as follows: the roasting temperature is 1 273 K, roasting time is 30mins, material layer thickness is 9 cm, blast volume is $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, under these conditions, the volatilization rate of antimony is more than 96.87%, and the recovery rate of antimony oxide powder is more than 96%, volatilization rate of mercury is greater than 99.99%, and recovery rate of mercury is more than 98%. The study provides preliminary feasible experimental conditions for industrial production of antimony mercury separation.

Key words: oxidation; volatilization roasting; separation; antimony; mercury; volatilization rate; antimony mercury separation; thermodynamics