

引文格式:马皓皓,邹锐,叶有明,等.脆硫铅锑矿低温还原熔炼固硫工艺研究[J].中国有色冶金,2025,54(5):75-83.

MA Haohao, ZOU Rui, YE Youming, et al. Sulfur fixation process of low-temperature reduction smelting of jamesonite[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 75-83.

脆硫铅锑矿低温还原熔炼固硫工艺研究

马皓皓^{1,2}, 邹锐¹, 叶有明^{1,3}, 刘政伟⁴

1. 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室, 广西 来宾 546199;
2. 广西机电职业技术学院 智能焊接技术学院, 广西南宁 530007;
3. 广西科技师范学院 化学与材料工程学院, 广西 来宾 546199;
4. 广西交通职业技术学院 路桥工程学院, 广西南宁 530023)

[摘要] 脆硫铅锑矿占我国锑资源总量的30%~40%,是重要的矿物资源,因其含硫较高,冶炼过程中产生的含硫烟气增加了后期治理成本。本文提出了脆硫铅锑矿低温还原熔炼固硫工艺,研究以ZnO为固硫剂,炭粉为还原剂,Na₂CO₃熔盐为熔炼介质,探究了脆硫铅锑矿在低温还原熔炼过程的固硫情况。热力学分析表明,硫化锑和硫化铅在碳酸钠体系中,在较低温度下均能与氧化锌、炭粉发生还原反应,反应中,Na₂CO₃可提供液相反应环境,优化反应路径并提高反应速率,促使低温固硫反应更加充分彻底。单因素试验表明,在脆硫铅锑矿1.224 g、无水碳酸钠7.5 g(后续循环使用)、氧化锌用量为理论用量的1.25倍、温度900℃、反应时间60 min的条件下,固硫率达到97.2%,铅、锑生成率达到92.6%和89.3%。TG及XRD分析验证了热力学分析和试验结果,表明在最佳试验条件下,固硫率达到最高,矿物中的硫以ZnS和Na₂S的形式被固化,且有大量的铅锡合金生成;SEM分析表明,产物中铅锡合金呈球形颗粒,PbO、Sb₂O₃形成柱状,钠盐等杂质呈聚集状,且含有部分熔渣。该研究可为脆硫铅锑矿的低温清洁冶炼生产提供理论依据。

[关键词] 脆硫铅锑矿;低温还原;固硫;Na₂CO₃熔炼介质;ZnO固硫剂;低温清洁冶炼

[中图分类号] TF818; TF803.11 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0075-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.008

脆硫铅锑矿属于一种复杂锑硫盐矿物,占我国锑资源总量的30%~40%,其储量在国内超过单一辉锑矿。脆硫铅锑矿作为一种重要的金属矿物资源,被广泛应用于冶金、材料等领域^[1-2]。脆硫铅锑矿(Pb₄FeSb₆S₁₄含铅40.16%,锑35.39%,铁2.71%和硫21.74%)中除了含有铅、锑和铁外,硫元素占比也较多,其中铅锑以硫化物形式为主,在冶

炼金属过程中产生许多含硫烟气^[3],增加了后期烟气治理的成本^[4-5]。

与有色金属Cu、Zn相比,金属锑的强化冶炼和环保技术一直处于落后状态,这是由于锑及其化合物具有低熔点、黏结性的特点^[6-7]。脆硫铅锑矿冶炼主要可分为火法冶炼和湿法冶炼两个大类的冶炼工艺,大多采用了火法冶炼^[8-10]。火法冶炼的主要工艺有富氧熔池熔炼工艺^[10-11]和鼓风炉挥发-反射炉还原熔炼工艺^[12-15]等。刘兵泽等^[13]考察了PbSO₄-ZnO-C体系中各组分在Na₂CO₃熔盐中的反应行为,揭示了硫化铅固硫还原炼铅的反应机理。欧阳臻^[14]分别用ZnO和炭粉作为固硫剂与还原剂进行固硫还原冶炼硫化锑矿,此工艺具有低碳、固硫、经济的优势。欧阳臻^[14]对Sb₂S₃-ZnO-C体系进行了研究,发现硫化锑还原固硫反应分两步进行,

[收稿日期] 2025-04-16

[第一作者] 马皓皓(1997—),男,硕士研究生,研究方向为冶金工程。

[通信作者] 叶有明(1970—),男,硕士,教授级高级工程师,主要研究方向为有色金属冶金。

[基金项目] 广西科技计划项目(桂科AD20297139);广西重点实验室运行补助项目(21-220-09);广西科技师范学院科研基金项目(GXKS2023ZDB009, GXKS2024QNTD13)。

Sb_2S_3 首先与 ZnO 发生反应生成 Sb_2O_3 、 ZnS 、 Sb_2O_3 再被还原剂 C 或 CO 还原成 Sb, 从而以 ZnS 形式实现固硫。王岳俊等^[15] 研究了硫化锑与氧化锌在 Na_2CO_3 和 NaCl 熔盐体系中的还原固硫直接炼锑反应机理; 证明了熔盐的存在可为还原固硫熔炼提供一个惰性熔炼介质。近些年来, 随着环保标准的不断提高, 促使冶金企业不断进行技术升级改造, 多项炼铅、锑新方法被提出。采用低温熔炼铅锑可避免 SO_2 排放, 降低能耗, 对改善铅锑冶炼生产环境, 降低生产成本具有重要意义。

本文提出了脆硫铅锑矿低温还原熔炼固硫工艺, 试验以 ZnO 为固硫剂, 炭粉为还原剂, Na_2CO_3 熔盐为熔炼介质, 对脆硫锑铅矿在低温还原熔炼过程固硫情况进行研究, 通过试验研究各因素对固硫率的影响。该研究结果可为减少脆硫铅锑故冶炼过程中 SO_2 气体的排放, 进行工业清洁生产提供科学参考。

1 试验介绍

1.1 原料与试剂

1) 原料。试验用的脆硫铅锑矿来自于广西某采矿有限公司。

2) 试剂。试验用到的试剂包括: 无水碳酸钠, AR, 西陇科学股份有限公司; 氧化锌, AR, 成都金山化学试剂有限公司; 炭粉, AR, 成都市科龙化工试剂厂; 硝酸, AR, 西陇科学股份有限公司; 盐酸, AR, 成都市科隆化学品有限公司; 铅标液, AR; 锑标液, AR。

1.2 设备与仪器

1) 设备。试验用到的设备包括: 马弗炉, MFLC-8-14P, 津市泰斯特仪器有限公司; 电炉 DK-98-11, 天津市泰斯特仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, C3X-GF701-2-BS-1 II, 上海跃进医疗器械有限公司。

2) 分析仪器。试验用到的分析仪器包括: 智能一体定硫仪, ZNDL-6L, 鹤壁大成电子科技有限公司; 电子分析天平, ME204E, 梅特勒-托利多仪器有限公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪, ICAP 7200 型, 日本岛津制造所; 热重分析仪 STA2500Regulus 型, 上海耐驰科学仪器上商贸有限公司; X 射线衍射仪, Miniflex600 型, 日本 Rigaku 公司; 场发射电子显微镜, 捷克 TESCAN MIRALMS, 德国 Zeiss;

1.3 试验流程

试验流程如图 1 所示。

按比例称取脆硫铅锑矿、无水碳酸钠、氧化锌、炭粉, 研磨混合均匀后置于马弗炉中通过煅烧固硫还原, 得到冶炼产物, 可通过选矿将铅锑合金和熔渣分离。熔渣中存在的硫化钠与碳酸钠重新返回熔炼, Na_2S 随之与体系中的 ZnO 反应生成 ZnS 和 Na_2CO_3 , 实现了 Na_2CO_3 的再生, 反应前后 Na_2CO_3 保持不变, 其作用是即为锑固硫熔炼提供一种低温反应媒介。最后冶炼渣再通过选矿分离 ZnS , 通过水溶回收 Na_2CO_3 。 ZnS 可作为精矿出售, 用于锌冶炼厂生产锌金属和浓硫酸。

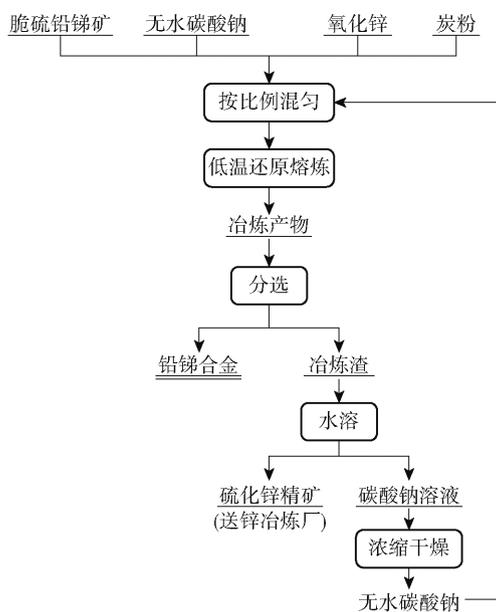
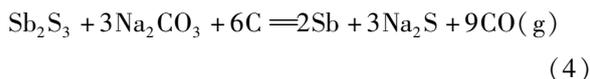
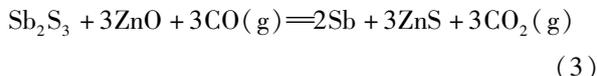
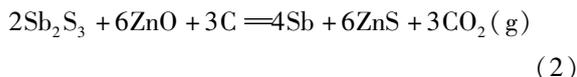


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram

1.4 反应基本原理

采用 HSC Chemistry 6.0 进行热力学分析及计算。硫化锑、硫化铅与氧化锌、炭粉、碳酸钠在 $900 \sim 1300 \text{ K}$ ($627 \sim 1027 \text{ }^\circ\text{C}$, 常压, 空气氛围) 下可能发生式(1)~(12)所示反应。



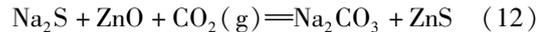
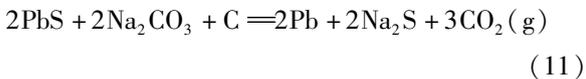
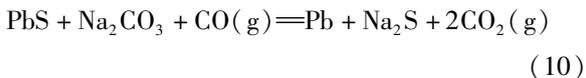
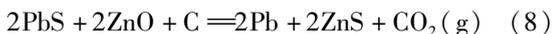
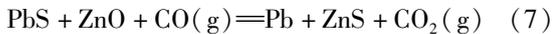
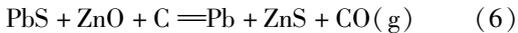
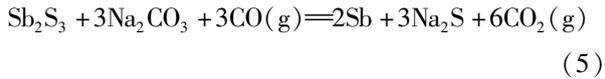


表1为式(1)–(12)的 ΔG^θ ,图2为该体系下 ΔG^θ 随温度的变化情况。从图2中可以看出,反应(1)–(5)在温度大于1100 K后的 ΔG 均小于0,证明反应均可自发进行,即 Sb_2S_3 在温度大于1100 K后可被完全还原;反应(6)–(12)在温度大于1250 K后的 ΔG 均小于0,证明反应均可自发进行,即PbS在温度大于1250 K后可被完全还原。

表1 不同温度下可能发生的反应的 ΔG^θ

Table 1 Possible reactions at different temperatures ΔG^θ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

温度/K	反应(1)	反应(2)	反应(3)	反应(4)	反应(5)	反应(6)
900	-151.274	-170.556	-189.838	150.269	73.142	-28.787
1000	-199.577	-192.488	-185.398	8.287	36.645	-47.096
1100	-247.413	-214.096	-180.778	-132.102	1.168	-65.285
1200	-294.413	-235.256	-175.851	-264.943	-27.322	-83.352
1300	-341.368	-256.011	-170.653	-395.882	-54.452	-101.293
温度/K	反应(7)	反应(8)	反应(9)	反应(10)	反应(11)	反应(12)
900	-41.641	-70.428	71.728	46.019	104.892	-87.660
1000	-42.369	-89.465	22.193	31.645	58.564	-74.014
1100	-43.073	-108.358	-26.848	17.575	12.939	-60.649
1200	-43.748	-127.100	-73.446	5.761	-28.081	-49.510
1300	-44.388	-145.681	-119.464	-5.654	-68.213	-38.734

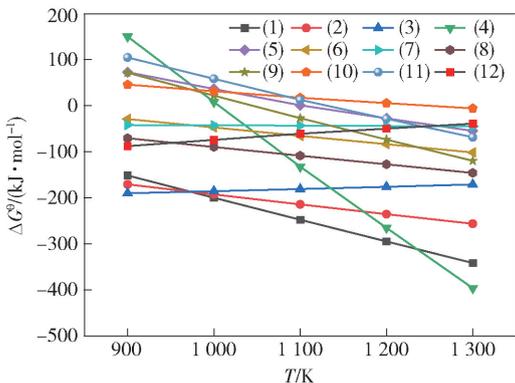


图2 可能发生反应的 $\Delta G^\theta - T$ 关系曲线

Fig. 2 Curve of $\Delta G^\theta - T$ relationship for possible reactions

热力学分析表明,硫化铋先与氧化锌、炭粉发生反应,生成 Sb_2O_3 、ZnS和CO;随后 Sb_2O_3 与C、CO发

生还原反应形成Sb单质与 CO_2 。硫化铋会与碳酸钠发生反应生成 Na_2S 和 CO_2 ;硫化铅与氧化锌、炭粉发生反应形成PbO、ZnS、CO,随后PbO与C、CO发生还原反应形成单质Pb与 CO_2 。 Na_2S 会与ZnO及 CO_2 发生反应后生成 Na_2CO_3 及ZnS, Na_2CO_3 重新返回反应体系循环使用。

通过热力学计算还可以得到,在1200 K时,有碳酸钠参与的反应(4)与仅依靠氧化锌固硫反应(1)的 ΔG 相近,这说明碳酸钠的引入为固硫过程提供了另一条可行的热力学路径,也使固硫反应路径得到优化。又因为碳酸钠的熔点为1124.15 K,碳酸钠的加入会通过形成液相增大反应接触面积从而提高反应速率^[16],因此碳酸钠可作为低温反应媒介和惰性介质促使低温固硫反应更加充分完全。

1.5 试验设计

1) 熔炼温度对固硫率的影响。称取脆硫铅铋

矿 1.224 g, 氧化锌量为理论量的 1.25 倍 (0.865 g), 无水碳酸钠粉末为 7.5 g, 炭粉用量为理论量 (理论量为 0.052 4 g), 冶炼时间 60 min 的条件下, 改变反应温度分别为 700 °C、800 °C、900 °C、1 000 °C、1 100 °C。

2) 熔炼时间对固硫率的影响。称取脆硫铅锑矿 1.224 g, 氧化锌量为理论量的 1.25 倍 (0.865 g), 无水碳酸钠粉末为 7.5 g, 熔炼温度为 1 000 °C, 炭粉用量为理论量 (理论量为 0.052 4 g), 改变反应时间分别为 30 min、45 min、60 min、75 min、90 min。

3) 氧化锌用量对固硫率的影响。称取脆硫铅锑矿 1.224 g, 炭粉量为 0.052 4 g, 无水碳酸钠粉末为 7.5 g, 在熔炼温度 1 000 °C, 时间 60 min 的条件下, 改变氧化锌用量 (理论量为 0.692 0 g) 分别为 0.5 倍、0.75 倍、1.0 倍、1.25 倍、1.5 倍。

4) 无水碳酸钠用量对固硫率的影响。用电子天平称取脆硫铅锑矿 1.224 g, 氧化锌用量为理论量的 1.25 倍 (理论量为 0.692 g), 炭粉用量为理论量 (理论量为 0.052 4 g), 熔炼温度为 1 000 °C, 时间为 60 min 的条件下, 改变无水碳酸钠用量分别为 5.5 g、6.5 g、7.5 g、8.5 g、9.5 g。

5) 炭粉用量对固硫率的影响。称取脆硫铅锑矿 1.224 g, 氧化锌量为理论量的 1.25 倍 (0.865 g), 无水碳酸钠粉末为 7.5 g, 在熔炼温度 1 000 °C, 时间 60 min 的条件下, 改变炭粉用量 (理论量为 0.052 4 g) 分别为理论量的 0.5 倍、0.75 倍、1.0 倍、1.25 倍、1.5 倍。

1.6 材料表征与测试

1) 智能一体定硫仪测硫。使用智能一体定硫仪对样品中的硫含量进行测试, 计算出固硫率。

2) ICP 测铅、锑的含量。设置混合标液的梯度分别为 2 μg/mL、4 μg/mL、6 μg/mL、8 μg/mL、10 μg/mL, 稀释梯度为 200、300、400 倍, 先将配好的标液用 ICP 测定出标准曲线, 然后将稀释好的溶液进行测试, 测定的值在 0~10 之间为准确值^[17-18]。

3) 铅、锑生成率的计算。将 ICP 测出的值 n 乘稀释倍数 t , 然后乘原液的体积 v , 计算出总铅、锑生成的含量, 再计算出原脆硫铅锑矿中含有铅、锑元素的含量 M 。铅、锑生成率的计算公式见式(13)。

$$X = \frac{ntv}{M} \times 100\% \quad (13)$$

4) 热重 (TG) 分析。称取最佳工艺条件下的氧

化锌用量、无水碳酸钠量、炭粉与脆硫铅锑矿混匀, 装入密封袋备用; 称取 5~6 mg 混合均匀的样品到小坩锅中, 另选一个空坩锅作参比, 选择 1 000 °C 作为基线, 用氮气作为气氛进行热重分析, 氮气以 50 mL/min 流动, 升温速率为 10 °C/min。

5) XRD 分析。将最佳工艺条件混合比的样品送入马弗炉熔炼反应, 生成的产物研磨成粉末状, 同时将脆硫铅锑矿也研磨至粉末, 分别装入密封袋备用; 用 X 射线衍射进行分析, 试验参数为铜靶^[19], 扫描的范围为 5°~80°, 步径 0.026°, 进行连续扫描且扫描速度为 0.67°/min。

6) SEM 分析。将最佳工艺条件下生成的还原产物研磨为粉末, 同样将脆硫铅锑矿研磨成粉末, 分别进行电镜扫描测定, 以二次电子的信号表征出还原产物的形貌, 并对其分布含量加以分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 反应温度对固硫率及铅、锑生产率的影响

从图 3 中可以看出, 当温度处于 800 °C 以下时, 还原产物的固硫率, 铅、锑生成率都为 0%, 说明反应没有开始。当温度到达 900 °C 时, 反应中固硫率高达 97.7%, 铅、锑的生成率分别达到 92.7% 和 89.8%。说明此温度下铅和锑也被大量还原出来, 并且固硫效果非常好。继续升高温度到 1 000 °C 时, 固硫率和铅、锑生成率基本保持不变; 到 1 100 °C 时, 三者都有所下降, 这是由于温度过高使得反应物挥发, 导致固硫率、铅、锑生成率降低。综合考虑, 选择最佳熔炼温度为 900 °C。

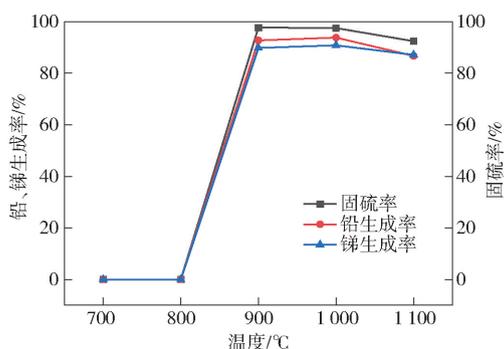


图 3 温度对固硫率、铅、锑生成率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on solid sulfur rate, lead and antimony generation rate

2.1.2 反应时间对固硫率及铅、锑生产率的影响

从图 4 中可以看出,随着时间的增加,固硫率变化很小,基本保持在 96% ~ 98% 之间,铅、锑生成率变化较大。在 15 min 时,铅和锑的生成率比较低,只有 26.7% 和 19.4%,随着时间的增加,两者的生成率都在不断升高,并且上升情况基本保持一致;到 60 min 时两者生成率分别为 92.5% 和 88.9%,说明此时的反应基本完成;到 90 min 时,铅和锑的生成率基本保持不变,还原反应基本结束。综合考虑,选择最佳反应时间为 60 min。

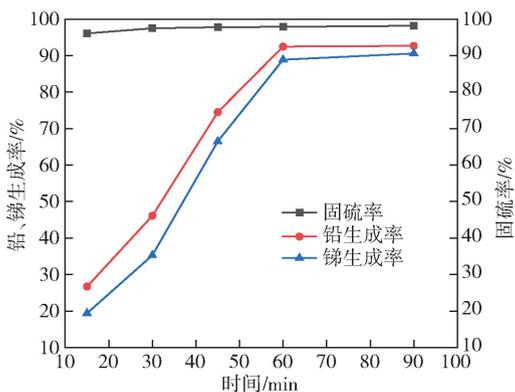


图 4 时间对固硫率、铅、锑生成率的影响
Fig. 4 Effect of time on sulfur fixation rate, lead and antimony generation rates

2.1.3 氧化锌用量对固硫率及铅、锑生产率的影响

从图 5 中可以看出,ZnO 用量对固硫率的影响较大,同时也对铅和锑的生成率也有很大影响,当 ZnO 用量为理论量的 0.5 倍时,固硫率只有 72.2%,铅和锑的生成率也只占 46% 和 43.3%。随着氧化锌用量的增加,固硫率逐步提高,同时铅、锑生成率快速增加,当 ZnO 用量为理论量的 1.25 倍时,固硫率达到了最高值 97.2%,铅和锑的生成率达到了 93.1%、89.4%;继续增加氧化锌用量,三者变化都不明显。综合考虑,选择 ZnO 最佳用量为 1.25 倍理论量。

2.1.4 无水碳酸钠用量对固硫率及铅、锑生产率的影响

从图 6 中可以看出,无水碳酸钠的用量对固硫率的影响很小,并且固硫率基本保持在 90% 以上,而对铅、锑的生成率影响比较大。当无水碳酸钠的用量为 5.5 g 时,铅、锑生成率只有 73.8%、65.4%,随着无水碳酸钠用量的增加,铅、锑生成率明显增

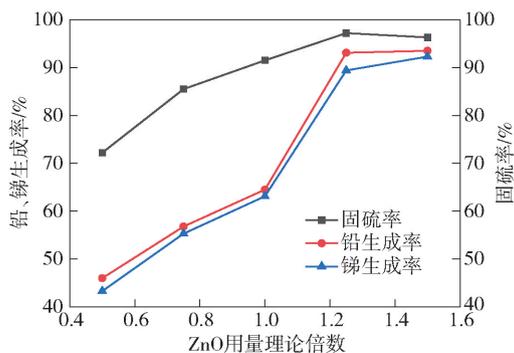


图 5 氧化锌用量对固硫率、铅、锑生成率的影响
Fig. 5 Effect of zinc oxide dosage on sulfur fixation rate, lead and antimony generation rate

长;当无水碳酸钠为 7.5 g 时,固硫率达到 98.8%,铅、锑的生成率达到了 95.8% 和 94.3%。继续增加碳酸钠用量,铅和锑的生成率有所降低,这是因为无水碳酸钠太多,会导致反应物浓度变低。因此,无水碳酸钠的最佳用量为 7.5 g。

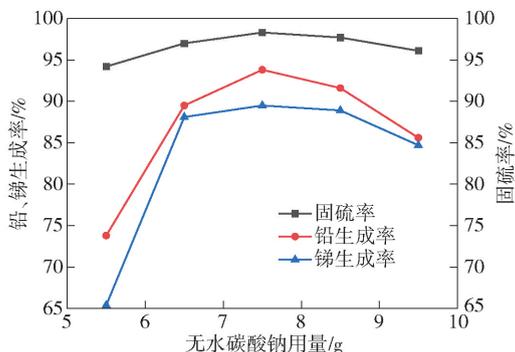


图 6 无水碳酸钠用量对固硫率、铅、锑生成率的影响

Fig. 6 Effect of anhydrous sodium carbonate dosage on sulfur fixation rate, lead and antimony generation rates

2.1.5 炭粉用量对固硫率及铅、锑生产率的影响

从图 7 中可以看出,炭粉用量对固硫率的影响不明显,增加炭粉用量后其固硫率变化在 1% 范围内波动,且固硫率基本在 95% 以上,但铅、锑的生成率影响有明显变化,随着炭粉用量的增加,铅、锑的生成率也开始增加,当达到理论量的时候,铅、锑生成率最高,而后随炭粉用量的增加,铅、锑的生成率稍有下降。因此,炭粉最佳用量为理论量即可。

2.1.6 验证试验

通过试验结果得到脆硫铅锑矿低温固硫还原熔

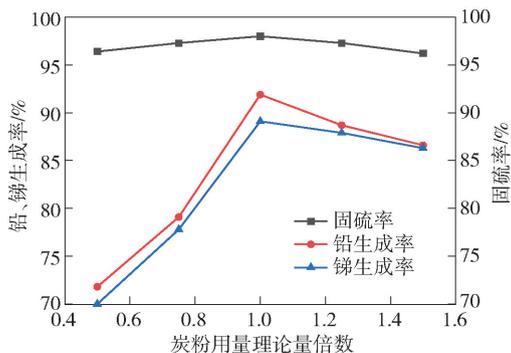


图7 炭粉用量对固硫率、铅、锑生成率的影响

Fig. 7 Effect of toner dosage on solid sulfur rate, lead and antimony generation rate

炼的最佳工艺为 1.224 g 脆硫铅锑矿需加入无水碳酸钠 7.5 g、氧化锌用量为理论用量的 1.25 倍,温度为 900 °C、时间为 60 min,为减小试验误差,对此工艺进行三次重复试验,试验结果如表 2 所示。在最佳工艺参数下进行脆硫铅锑矿低温固硫还原试验,固硫率达到 97.2%,铅、锑生成率分别达到 92.6% 和 89.3%。

表 2 三次重复试验及平均值

Table 2 Three-Repeat Tests and Averages

试验号	固硫率	铅生成率	锑生成率
No. 1	97.6%	92.9%	89.7%
No. 2	96.9%	92.4%	89.3%
No. 3	97.1%	92.5%	89.0%
平均	97.2%	92.6%	89.3%

2.2 TG 分析

图 8 是最佳条件下的热重图。从图 8 可以看出,热重(TG)曲线有三个失重阶段,第一阶段为 30~187 °C,重量损失了 8.01%,该阶段为混合样品中含有的水分蒸发导致;第二阶段为 187~773 °C,重量损失为 5.92%,损失量很少,原因是还原已开始,产生的 CO₂ 气体放出导致少量失重;第三阶段为 773~998 °C,该阶段下样品一直在失重,说明脆硫铅锑矿的还原反应主要发生在此阶段,实际重量损失为 25.75%,略低于硫化锑与氧化锌、炭粉、碳酸钠反应的理论失重率 26.88%,也说明该阶段已有少量合金挥发,使实际失重率略低于理论失重率。

从热重微分(DTG)曲线分析,该曲线有三处峰值,第一个峰值为 102.7 °C,对应 TG 曲线中的第一

阶段中混合样品中水分的蒸发;第二个峰值为 435.8 °C,该处峰小且附近也有峰,是释放 CO₂ 导致,对应 TG 曲线中第二阶段;第三个峰值为 843.4 °C,此处样品质量损失速率最快,说明还原反应主要在这个阶段。

从热重分析结果来看,该工艺最低反应温度为 843.4 °C 左右,如果需要生成铅、锑,温度要在此以上才行;900 °C 为最优温度,即能有最优的固硫率,又能生成大量铅、锑,现场生产验证了可行性。

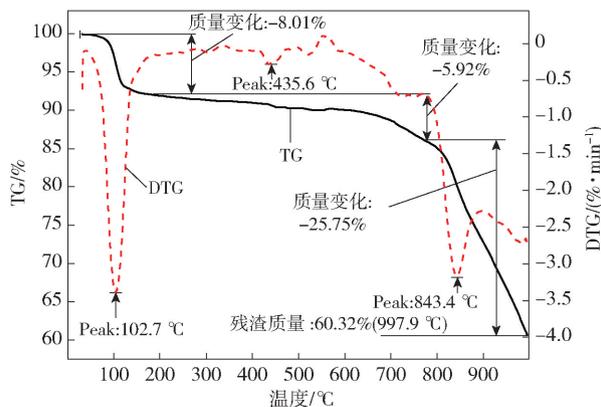


图 8 最优固硫率条件下的 TG-DTG 曲线

Fig. 8 TG-DTG curves under the condition of optimal sulfur fixation rate

2.3 XRD 分析

脆硫铅锑矿和还原产物的 XRD 图谱如图 9 所示,从图 9(a)中可以看出,脆硫铅锑矿的峰多且强,说明该矿物主要成分含有大量的铅和锑,其中也含有少量的杂质。从图 9(b) XRD 图可以看到许多铅、锑单质的峰,说明脆硫铅锑矿在最佳工艺条件下,即 1.25 倍 ZnO 理论量、900 °C、7.5 g 初始无水 Na₂CO₃ 和反应时间 60 min 的条件下,有大量的铅锑合金生成,并且从图谱中可以看到许多 ZnS 和 Na₂S 的衍射峰,也说明在此工艺条件下反应进行较为完全,原料中的主要成分 Sb₂S₃ 及 PbS 均被固硫还原。

2.4 SEM 分析

脆硫铅锑矿和还原产物的 SEM 图如图 10 所示,从图 10(a)(b)中可以看出矿物外表形态为柱状或块状,这是因为脆硫铅锑矿硬度比较小,因此比较软,在研磨时形成了块状和柱状,并且呈现出晶体形态。从图 10(c)(d)中可以看到产物的形状为聚集状态和块状^[20-21]。聚集状上面附着有球形小颗粒,其中的球形颗粒为铅锑合金,块状和聚集状的为

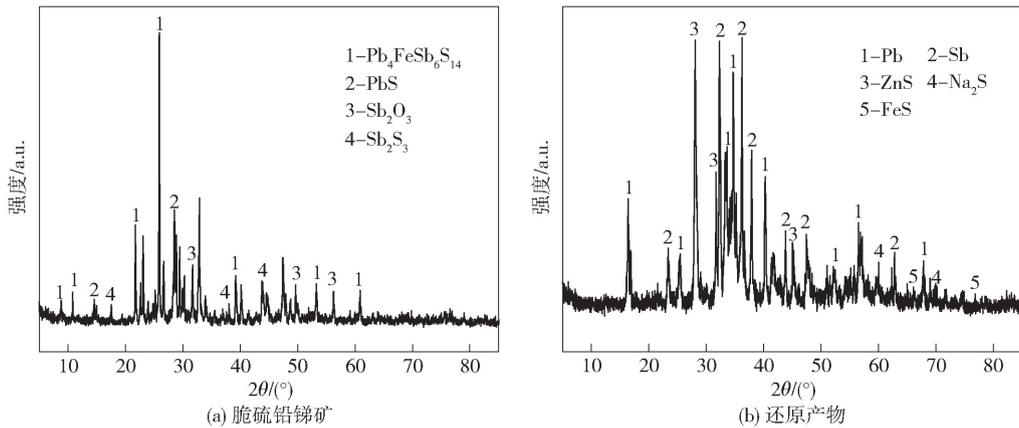


图9 脆硫铅锑矿粉末、还原产物 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of brittle sulfur lead antimony ore powder (a), reduction product (b)

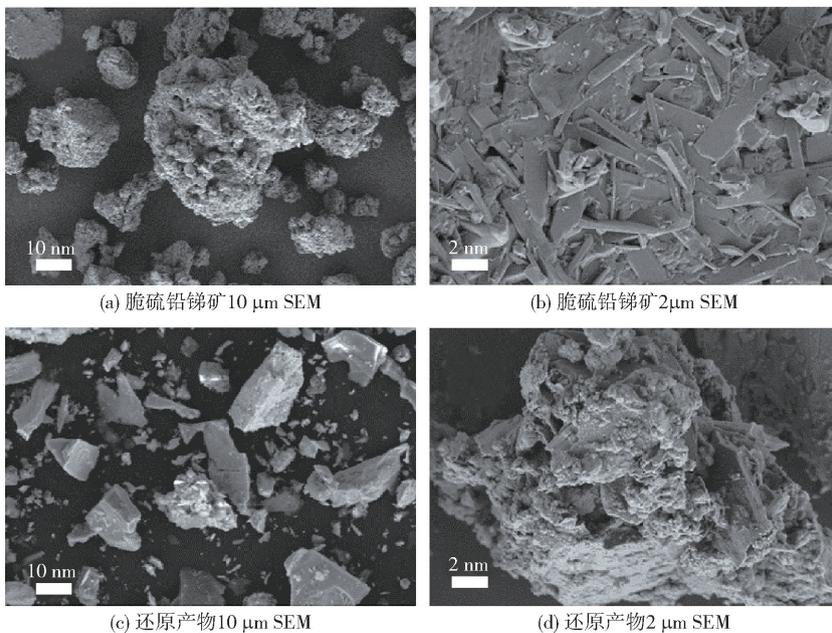


图10 脆硫铅锑矿及还原产物 SEM 像

Fig. 10 SEM images of brittle sulfur lead antimony ores and reduction products

钠盐混合物;在最优化条件下,脆硫铅锑矿中的 PbS 和 Sb₂S₃ 与 ZnO 发生反应,ZnO 起到固硫作用,随着反应的进行,PbO、Sb₂O₃ 与炭粉发生还原反应,铅、锑液不断汇聚,最后形成铅锑合金附着在一起形成球形颗粒,由于其中杂质较多,最后附着在了聚集状物质上。

3 结论

针对脆硫铅锑矿常规火法冶炼过程中产生较多含硫烟气的问题,本文提出了低温还原固硫冶炼工

艺,研究以 ZnO 为固硫剂,炭粉为还原剂,Na₂CO₃ 熔盐为熔炼介质,探究了对脆硫铅锑矿在低温还原熔炼过程固硫情况,得到以下主要结论。

1) 热力学分析表明,硫化锑和硫化铅在碳酸钠体系中,在较低温度下均能与氧化锌、炭粉发生还原反应,反应中,Na₂CO₃ 可提供液相反应环境,优化反应路径并提高反应速率,促使低温固硫反应更加充分彻底。

2) 单因素试验表明,试验脆硫铅锑矿(用量 1.224 g)低温还原固硫冶炼的最佳工艺为冶炼温度

900 ℃、ZnO 用量为理论量的 1.25 倍、初始无水 Na_2CO_3 用量 7.5 g、反应时间 60 min,在此条件下固硫率可达到 97.2%,同时铅、锑生成率分别达到 92.6% 和 89.3%。

3)TG 及 XRD 分析验证了热力学分析和试验结果,表明在最佳试验条件下,固硫率达到最高,矿物中的硫以 ZnS 和 Na_2S 的形式被固化,且有大量的铅锑合金生成;SEM 分析表明,产物中铅锑合金呈球形颗粒, PbO 、 Sb_2O_3 形成柱状,钠盐等杂质呈聚集状,且含有部分熔渣。

4)该研究为脆硫铅锑矿低温还原固硫冶炼工艺提供了较好的理论基础与应用意义,可为减少脆硫铅锑矿冶炼过程中 SO_2 气体的排放,进行工业清洁生产提供科学参考。

[参考文献]

[1] 欧阳臻,陈艺锋,胡宇杰,等. 硫化锑精矿还原固硫焙烧直接产出金属锑研究[J]. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1325 - 1331.
OUYANG Zhen, CHEN Yifeng, HU Yujie, et al. Direct production of antimony by reduction and sulfur-fixing roasting from stibnite concentrate[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(11): 1325 - 1331.

[2] 唐淑贞. 脆硫铅锑矿吹炼渣中有价金属综合利用工艺[J]. 无机盐工业, 2018, 50(11): 53 - 55, 75.
TANG Shuzhen. Comprehensive utilization process of valuable metals in converting slag of jamesonite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(11): 53 - 55, 75.

[3] 熊恒. 脆硫铅锑矿热分解及硫化物挥发规律研究[D]. 昆明理工大学, 2016.
XIONG Heng. Study on thermal decomposition and volatilization patterns of pyrosulphide lead-antimony ore [D]. Kunming University of Science and Technology, 2016.

[4] LI Y, YANG S, LIN W, et al. Cleaner Extraction of Lead from Complex Lead-Containing Wastes by Reductive Sulfur-Fixing Smelting with Low SO_2 Emission [J]. Minerals, 2019, 9(2): 119.

[5] 韦华强. 河池市有色冶炼低浓度 SO_2 烟气污染现状与治理对策[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2011, 28(2): 52 - 56.
WEI Huaqiang. Status and countermeasures against low concentrated SO_2 from nonferrous metal smelting in Hechi city[J]. Journal of Nanning Normal University (Natural Science Edition), 2011, 28(2): 52 - 56.

[6] 王科,王亲猛,陈远林,等. 锑冶金固废处置现状[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(1): 8 - 17.
WANG Ke, WANG Qinmeng, CHEN Yuanlin, et al. Status of solid waste disposal in antimony metallurgy[J]. Nonferrous Metals

Science and Engineering, 2022, 13(1): 8 - 17.

[7] 刘勇,陈芳斌,刘共元. 中国锡冶炼技术的现状与发展[J]. 黄金, 2018, 39(5): 55 - 60.
LIU Yong, CHEN Fangbin, LIU Gongyuan. Current status and development of the metallurgical processes of antimony in China [J]. Gold, 2018, 39(5): 55 - 60.

[8] 王威,熊恒,董朝望,等. 脆硫铅锑矿的分解行为研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(7): 862 - 866.
WANG Wei, XIONG Heng, DONG Zhaowang, et al. Decomposition Behavior of Jamesonite in Vacuum [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(7): 862 - 866.

[9] 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(2): 35 - 37, 74.
RAN Junming, HUANG Shihong, YI Jianhong, et al. Present Situation and Development of Jamesonite Metallurgical Process [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2008(2): 35 - 37, 74.

[10] 邓崇进,安剑刚,陈家荣. 脆硫铅锑矿火法冶炼工艺进展[C]//中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会第八届全国锡锑冶炼及加工生产技术交流会议论文集, 2006: 106 - 115.
DENG Chongjin, AN Jiangang, CHEN Jiarong. Advances in Pyrometallurgical Processing of Galena [C]. China Nonferrous Metals Society, 2006: 106 - 115.

[11] LIU W, LUO H, QING W. Investigation into Oxygen-Enriched Bottom-Blown Stibnite and Direct Reduction [J], 2014. Liu, Wei, Luo, et al. Investigation into Oxygen-Enriched Bottom-Blown Stibnite and Direct Reduction [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2014, 45(4): 1281 - 1290.

[12] YE L, OUYANG Z, CHEN Y, et al. Sulfur fixation and reduction roasting of stibnite for clean extraction of antimony by a combined metallurgy and beneficiation process [J]. Minerals Engineering, 2019, 144 106049 - 106049.

[13] 刘兵泽,黄玉柱,刘浩,等. PbSO_4 - ZnO -C 体系在 Na_2CO_3 熔盐中的反应行为[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 29 - 35.
LIU Bingze, HUANG Yuzhu, LIU Hao, et al. Reaction Behavior of PbSO_4 - ZnO - C System in Na_2CO_3 Molten Salt [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(10): 29 - 35.

[14] 欧阳臻,陈艺锋,唐朝波,等. Sb_2S_3 - ZnO -C 体系热力学分析及应用[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 72 - 75, 78.
OUYANG Zhen, CHEN Yifeng, TANG Chaobo, et al. Thermodynamic Analysis of Sb_2S_3 - ZnO - C System and Its Application [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(1): 72 - 75, 78.

[15] 王岳俊,陈永明,徐康宁,等. 辉锑矿锌源固硫直接炼锑反应机理研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(10): 1 - 4.
WANG Yuejun, CHEN Yongming, XU Kangning, et al. Reaction Mechanism of Antimony Direct Smelting Applying Zinc Materials as Sulfur-fixing Agent [J]. Nonferrous Metals

(Extractive Metallurgy), 2016(10): 1–4.

- [16] YANG Jianguang, TANG Chaobo, CHEN Yongming, et al. Fundamental study on antimony separation from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate SO₂ emission [J]. Metallurgical and Material Transaction, 2011, 42: 30–36.
- [17] 武静文, 周祥敏, 范能全, 等. ICP-OES 法检测药用玻璃中砷、锑、铅、镉的浸出量[J]. 华西药理学杂志, 2020, 35(5): 533–536.
- WU Wenjing, ZHOU Xiangmin, FAN Nengquan, et al. Determination of arsenic, antimony, lead and cadmium releasing from medicinal glass by ICP-OES[J]. West China Journal of

Pharmaceutical Sciences, 2020, 35(5): 533–536.

- [18] 王琳琳, 吕新明, 贺国庆. ICP-OES 法测铅矿中砷、锑、铜、镍、锌含量[J]. 分析仪器, 2011, (6): 41–44.
- WANG Linlin, LÜ Xinming, HE Guoqing. ICP-OES determination of As, Cd, Cu, Ni and Zn in lead ore [J]. Analytical Instrumentation, 2011 (6): 41–44.
- [19] 马宏伟, 李晖. 粉末 X 射线衍射法解析晶体结构的三种常用方法简介[J]. 大学化学, 2024, 39(3): 94–102.
- MA Hongwei, LI Hui. Three Methods for Structure Determination from Powder Diffraction Data[J]. University Chemistry, 2024, 39(3): 94–102.

Sulfur fixation process of low-temperature reduction smelting of jamesonite

MA Haohao^{1,2}, ZOU Rui¹, YE Youming^{1,3}, LIU Zhengwei⁴

(1. Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials, Laibin 546199, China;

2. School of Intelligent Welding Technology, Guangxi Technological College of Machinery and electricity, Nanning 530007, China;

3. Chemical and Materials Engineering College, Guangxi Normal University of Science and Technology, Laibin 546199, China;

4. Road and Bridge Engineering College, Guangxi Transport Vocational and Technical College, Nanning 530023, China)

Abstract: Jamesonite accounts for 30% to 40% of China's total antimony resources, making it a crucial mineral resource. Due to its high sulfur content, the sulfur-containing flue gas generated during smelting increases subsequent treatment costs. This paper proposes a low-temperature reduction smelting process for jamesonite to achieve sulfur fixation. Using ZnO as the sulfur fixative, carbon powder as the reducing agent, and Na₂CO₃ molten salt as the smelting medium, the study investigates sulfur fixation during the low-temperature reduction smelting of sulfur-bearing galena. Thermodynamic analysis indicates that both antimony sulfide and lead sulfide can undergo reduction reactions with zinc oxide and carbon powder at lower temperatures in a sodium carbonate system. During these reactions, Na₂CO₃ provides a liquid-phase reaction environment, optimizing the reaction pathway and enhancing reaction rates, thereby promoting more complete and thorough low-temperature sulfur fixation. Single-factor experiments demonstrate that under the following conditions: 1.224 g of jamesonite, 7.5 g of anhydrous sodium carbonate (reused in subsequent cycles), zinc oxide dosage at 1.25 times the theoretical amount, temperature of 900 °C, and reaction time of 60 minutes, the sulfur fixation rate reaches 97.2%, with lead and antimony recovery rates achieving 92.6% and 89.3%, respectively. TG and XRD analyses validated the thermodynamic analysis and experimental results, indicating that under optimal experimental conditions, the sulfur fixation rate reached its maximum. Sulfur in the minerals was solidified as ZnS and Na₂S, with significant amounts of lead-antimony alloy formed. SEM analysis revealed spherical particles of lead-antimony alloy in the product, columnar structures of PbO and Sb₂O₃, aggregated impurities such as sodium salts, and the presence of partial slag. This research provides theoretical support for low-temperature clean smelting of jamesonite.

Key words: jamesonite; low-temperature reduction; sulfur fixation rate; Na₂CO₃ melting medium; ZnO sulfur fixing agent; low-temperature clean smelting