

# 烟化法锑氧粉还原熔炼后的锑渣特性研究

雷霆<sup>1</sup>, 邹艳梅<sup>2</sup>

(1. 云南冶金集团总公司, 云南 昆明 650051; 2 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 介绍了烟化法锑氧粉的来源和还原熔炼时存在的主要问题. 测定了烟化法锑氧粉还原熔炼后的锑渣熔点, 采用化学分析、X 射线衍射、电子探针等研究手段, 分析了锑渣化学成分, 查明了其物相组成和各物相相对百分含量, 对其物相组成进行了讨论, 证明确定的烟化法锑氧粉的还原熔炼工艺是适宜的.

**关键词:** 锑渣; 锑氧粉; 烟化法; 还原熔炼; 物相组成

**中图分类号:** TF818 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2005)06 - 0010 - 05

## Study on the Characteristics of Slag in Reducing Smelting of Antimony Oxide from Fuming Process

LEI Ting<sup>1</sup>, ZOU Yan-mei<sup>2</sup>

(1. Yunnan Metallurgy Group Company, Kunming 650051, China;

2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The source of antimony oxide from fuming process and its main problems existing in reducing smelting are presented in this paper. The melting point of the slag in reducing smelting of antimony oxide from fuming process is measured. The chemical composition of the crystallographic components and its weight percentage of phase are determined with chemical analysis, X-ray diffraction and electron probe. And the crystallographic components are also discussed. All that show the reducing smelting process of fuming antimony oxide is feasible.

**Key words:** slag of antimony smelting; antimony oxide; fuming process; reducing smelting; crystallographic component

## 0 引言

烟化法锑氧粉是采用熔池熔炼—连续烟化法新工艺处理低品位锑矿时产生的一类锑氧粉(三氧化锑), 锑氧粉属中间产物, 需进行还原熔炼后方能制得金属锑. 锑氧粉的还原熔炼包括氧化锑还原成金属锑和原料中脉石造渣两个紧密联系的反应过程.

熔池熔炼—连续烟化法工艺处理低品位锑矿, 已完成工业性试验<sup>[1~2]</sup>. 该工艺处理低品位锑矿时, 对锑矿原料限制不严, 粉矿块矿都可入炉, 同时采用粉煤作燃料, 对锑氧粉烟尘质量造成影响, 从工业试验所获的锑氧粉成分可看出, 虽然烟化法锑氧粉含锑品位大于 75%, 为 76.40%, 但与鼓风炉烟尘比较, 成分较复杂, 杂质含量较高, 在反射炉进行还原熔炼时, 熔化较慢, 还原周期延长, 还原熔炼较鼓风炉烟尘困难, 因此, 需对烟化法锑氧粉进行还原熔炼试验研究.

已对烟化法锑氧粉进行了光谱分析、化学分析、物相分析和筛分分析, 确定了配料原则, 探讨了烟化法锑氧粉还原反应的热力学及渣型, 完成了正交条件试验和综合验证试验, 得出了烟化法锑氧粉还原熔炼的适宜工艺条件<sup>[3~5]</sup>. 本文主要对烟化法锑氧粉还原熔炼后的锑渣特性进行研究.

收稿日期: 2005 - 04 - 22 基金项目: 云南省自然科学基金课题 (项目编号: 97E067M).

第一作者简介: 雷霆 (1964 ~), 男, 教授级高工, 博士生导师. 主要研究方向: 有色金属冶炼及材料加工.

E-mail: leiting@cymg.com

## 2 研究方法和设备

### 2.1 熔点测定

用自制的熔点测定仪测量, 测定仪以大功率的镍片为发热体, 磨细的炉渣置镍片上加温, 并通氩气保护, 用显微镜观察熔化情况, 记录下熔化开始和终了的温度, 用双铂铑热电偶测温, 并随时用纯银丝校正热偶温度, 仪器灵敏度  $\pm 25$ , 每种渣样测定三次, 结果取平均值。

### 2.2 X射线衍射

首先, 通过光谱分析, 定性得出物料的元素组成, 然后再经化学分析, 定量得出物料的元素含量。采用日本产 3015 型 X 射线衍射分析仪, 管压 25 kV, 管流 20 mA, 靶管  $\text{CuK}_\alpha$ , 扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ , 走纸速度:  $10 \text{ mm}/\text{min}$ , 考察物料的物相组成。再通过显微镜鉴定和电子探针分析, 最终确定物料内各物相的含量和各元素在各相中的分配。

### 2.3 电子探针分析

使用仪器: 日本岛津产 ERMA - 1600 型电子探针分析仪。分析晶体  $\text{RAP}$ 、 $\text{LS5A}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{AoP}$ , 电压 15 kV, 电流 18 mA。

## 3 试验内容、结果和讨论

### 3.1 锑渣的熔点测试和分析

烟化法锑氧粉 (综合样, 记为 ST - 1)、次锑氧粉 (开、停炉时产出样品, 记为 ST - 2), 还原熔炼后的部分锑渣化学分析结果见表 1。

对表 1 中编号为 ST - 1 - 1 ~ ST - 1 - 9 的锑渣, 进行熔点测试, 测试结果见表 2

表 2 锑渣 (ST - 1 系) 熔点测试值

Tab 2 Measured melting point of slags by reducing smelting of antimony oxide

编号	ST - 1 - 1	- 2	- 3	- 4	- 5	- 6	- 7	- 8	- 9
熔点 / 开始 ~ 终了	918 ~ 1 000	813 ~ 918	936 ~ 970	840 ~ 870	964 ~ 1 000	885 ~ 950	860 ~ 900	812 ~ 902	873 ~ 910

再选择部分烟化法次锑氧粉还原熔炼后的锑渣 (编号为 ST - 2 - 1 ~ ST - 2 - 9), 进行熔点测试在固定, 还原熔炼锑渣 1 000, 还原熔炼时间 45 min 条件下, ST - 2 - 1 ~ ST - 2 - 9 的其它还原熔炼条件及熔点测试值分别见表 3 和表 4。

表 3 部分烟化法次锑氧粉的还原熔炼条件

Tab 3 Reducing smelting condition of several antimony oxide produced by fuming process

编号	还原熔炼条件		金属回收率 / %
	木炭加入量 / %	碳酸钠加入量 / %	
ST-2-1	0	8	61.41
ST-2-2	0	10	67.00
ST-2-3	0	12	76.40
ST-2-4	0	14	82.22
ST-2-5	0	16	86.41
ST-2-6	1	10	69.05
ST-2-7	2	10	68.52
ST-2-8	4	10	62.05
ST-2-9	10	10	无金属产出

表4 锑渣(ST-2系)熔点测试值

Tab 4 Measured melting point of slags by reducing smelting of antimony oxide

编号	ST-2	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9
熔点 / (开始~終了)		910~982	870~943	810~893	680~850	840~923	740~849	900~937	900~1000	915~1010

从表2、表4的熔点测试数据可以看出,烟化法锑氧粉还原熔炼后的锑渣皆是低熔点炉渣,适于1000的还原熔炼温度。

### 3.2 锑渣的X射线衍射分析

选择两种锑渣ST-1-2和ST-2-4,记为S-34和ST-35,进行X射线衍射和电子探针分析。该两种锑渣的化学成分见表1。

锑渣S-34样,经X射线衍射分析,证明有如下物相:

- (1) Sb;
- (2) NaAlSiO<sub>4</sub>;
- (3) (Na<sub>2</sub>O)<sub>33</sub>NaAlSiO<sub>4</sub>;
- (4) FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- (5) CaSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- (6) Na<sub>2</sub>AlFeO<sub>4</sub>; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- (7) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(样品吸水而成)。

其X射线衍射图略。

经X射线衍射分析,查明锑渣ST-35

中

有下列物相:

- (1) Sb;
- (2) NaAlSiO<sub>4</sub>;
- (3) CaSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- (4) (Na<sub>2</sub>O)<sub>33</sub>NaAlSiO<sub>4</sub>;
- (5) Na<sub>2</sub>AlFeO<sub>4</sub>;
- (6) Ca<sub>5</sub>Sb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>;
- (7) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(样品吸湿而生成)。

其X射线衍射图略。

### 3.3 锑渣中各物相相对百分含量

锑渣中各物相相对百分含量见表5。锑渣中有12.70%~22.00%的锑未能与渣分离,这可能是试验规模及澄清时间不够所导致的,这也是造成金属锑的回收率较低的原因之一。

### 3.4 锑渣的电子探针分析

S-34锑渣的元素定量分析见表6。

表6 锑渣S-34的元素定量分析

Tab 6 Quantitative analysis of elements for slag of antimony oxide

元素	Sb	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	S	TiO <sub>2</sub>	CaO	ZrO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
含量/%	28.146	27.499	8.549	18.804	8.981	1.085	0.961	1.040	0.59	0.822	0.731	0.62

从S-34锑渣的元素定性分析结果(图略)可知,锑渣中,主要元素为Sb, Si, Na, Al, Fe,其它元素为K, S, Ti, Ca, Zn, As, Mg。

从S-34锑渣形貌图及K, Al, Sb, Na, Ca, Si, O, Fe等元素的面扫描分析图(图略)知,锑主要以金属锑状态存在,与硅、氧基本上没有关系,而Si, Al, Na, K, Fe等元素主要以氧化物形式生成硅酸盐物相和少量

铁、铝氧化物物相, 有少量铁熔入金属锑中。

ST - 35 锑渣的元素定性分析结果见图 1, 形貌及元素分布图略。元素定量分析结果见表 7。从图 1 中可见 ST - 35 锑渣中所含元素峰值, 主要元素为 Sb、Si、Na、Al, 其它元素为 K、S、Ti、Fe、Ca、Zn、As、Mg。

从 ST - 35 锑渣形貌图及 K、Al、Sb、Na、Ca、Si、O、Fe 等元素面扫描分析图 (图略) 知, 锑主要以金属状态存在, 边缘有氧化痕迹, 而 Si、Al、Na、K、Fe 等元素主要以氧化物形式生成硅酸盐物相。

从 ST - 35 锑渣中锑和硅元素的线扫描分析 (图略) 中也可知, 锑和硅元素所生成的物相基本上是分开的, 说明锑以独立物相存在, 没有进入硅酸盐物相。

从 ST - 35 锑渣中氧和锑元素的线扫描分析 (图略) 中也可见锑和氧线也基本上是分开的, 说明锑主要以金属状态存在, 仅少量锑生成氧化物。

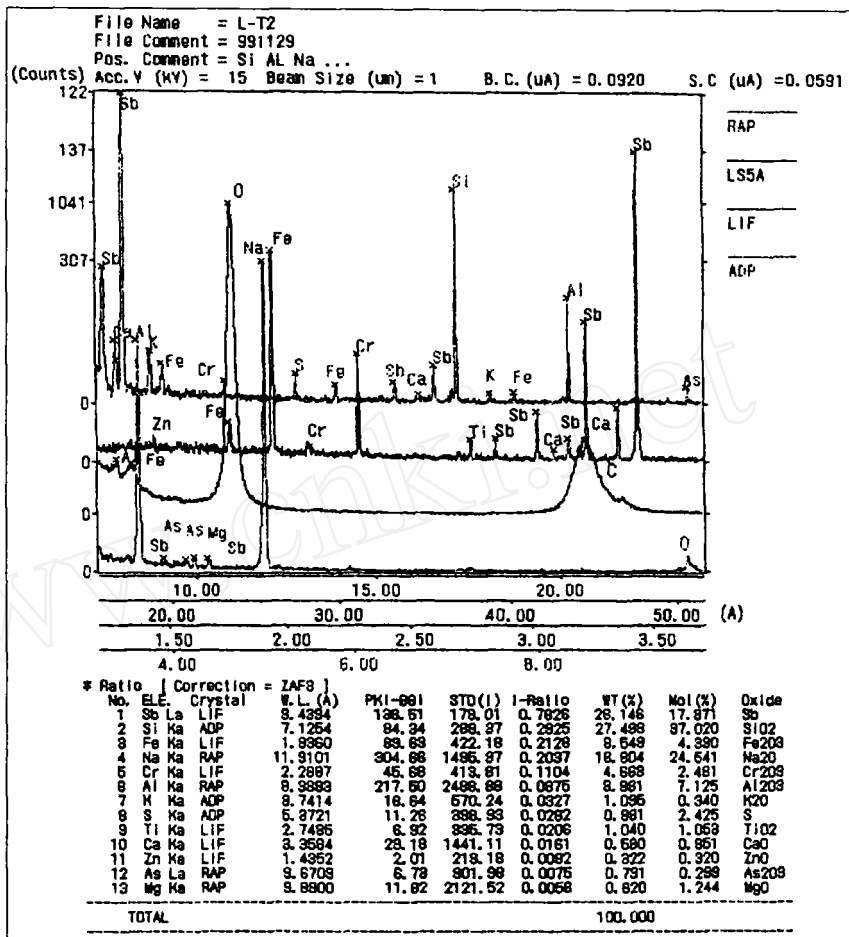


图1 S-35锑渣的元素定性分析

Fig.1 Qualitative analysis of elements for slag by reducing smelting of antimony oxide(S-35)

表 7 锑渣 ST - 35 的元素定量分析

Tab 7 Quantitative analysis of elements for slag by reducing smelting of antimony oxide( ST - 35)

元素	Na <sub>2</sub> O	Sb	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	S	MgO
含量 / %	30.51	11.896	21.192	18.735	1.297	1.112	1.016	3.197	1.274	0.725	0.414

### 3.5 锑渣的渣相鉴定

为进一步查清锑渣中 Sb、Si、Fe、Ca、Na、Al 等元素的分布, 又对锑渣进行了渣相鉴定 (各元素面分布的照片略), 其结果与上述各分析一致。

## 4 结论

1) 熔点测试数据表明: 烟化法锑氧粉还原熔炼后的锑渣皆是低熔点炉渣, 适于 1 000 的还原熔炼温度, 说明确定的烟化法锑氧粉还原熔炼的工艺条件是适宜的。

2) 锑渣中的主要物相为: Sb、NaAlSiO<sub>4</sub>、(Na<sub>2</sub>O)<sub>.33</sub>NaAlSiO<sub>4</sub>、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>AlFeO<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ca<sub>5</sub>Sb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (样品吸水而成) 等。锑渣中尚有少量的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以独立相存在, 说明还有提高回收率的可能性。

3) 锑渣中的锑主要以金属锑状态存在, 与硅、氧基本上没有关系, 而 Si、Al、Na、K、Fe 等元素主要以氧

化物形式生成硅酸盐物相和少量铁、铝氧化物物相,有少量铁熔入金属锑中。

4) 锑渣中各元素互相结合,分别以独立相的形态存在,这与按传统相图确定的物相有一定差异,配料计算尚有改进余地。

5) 锑渣中夹杂有较多的金属锑,说明澄清分离的时间不足,这与试验的规模有关。

#### 参考文献:

- [1] 雷霆,王吉坤. 熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿工业试验研究[J]. 中国有色金属学报, 2001, May(suppl 11): 91~95.
- [2] 王吉坤,雷霆. 熔池熔炼—连续烟化法处理低品位锑矿研究[J]. 有色金属, 2000, (2): 44~48.
- [3] 雷霆,季龙官. 烟化法锑氧粉还原过程研究[J]. 有色金属, 2001, (4): 19~22.
- [4] Lei Ting, Ji Longguan. Study on Thermodynamics of Reduction of Antimony - oxide Power Fuming Process[A]. In: Pen Jinhui, Ma keyi, eds. CHM 2002 A New Center International Conference on Metallurgical High Technology and New Materials of Heavy Nonferrous Metals[C]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2002, 159~163.
- [5] 雷霆. 烟化法低品位锑氧粉的还原熔炼研究[J]. 云南冶金, 2002, (3): 89~93.

(上接第9页)

## 4 结论

前人将含层纹状、细(网)脉状锡矿化的硅质岩圈成了一整个矿体,比较粗略.此次,笔者经过深入地研究,应用矿床数学经济模型将该矿体进一步细分为上、中、下三层矿(上层矿矿化最好,平均厚 25 m;下层矿也有较好的矿化,平均厚 10 m;中层为矿化较差的低品位矿石或夹石).同时通过矿床数学经济模型进行估值计算储量比应用传统方法更为方便、快捷与准确,且计算的储量与应用传统方法计算的储量变差系数 <10% (见表 2,表 3).另外,利用该模型可以根据研究的需要在任意方向上切取剖面,而准确形象的三维立体显示让人直观明了.参考该模型提供的各项数据能使管理者随时根据市场的变化情况调整其出矿品位、矿床开拓和开采方案等,以便能很好地实现对矿山的动态管理.

#### 参考文献:

- [1] 秦德先,燕永锋,洪托,等. 矿床数学经济模型[M]. 昆明:云南科技出版社, 2001. 5~43.
- [2] 秦德先,洪托,田毓龙,等. 广西大厂锡矿 92号矿体矿床地质与技术经济[M]. 北京:地质出版社, 2002. 135~198.
- [3] 杨应选,仇定茂,阙海英,等. 西昌—滇中前寒武系层控矿床[M]. 重庆:重庆出版社, 1988. 124~152.
- [4] 侯德义,刘鹏鄂,刘守义. 矿产勘查学[M]. 北京:地质出版社, 1997. 99~106, 188~199.
- [5] 黎应书,秦德先,林小平,等. 云南大红山铁矿床三维数学模型探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, (4), 332~335.
- [6] 刘春学,秦德光,洪托. 变异函数在大厂锡矿的应用[J]. 昆明理工在学学报(理工版), 1999, 24(1): 171~176.