

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.12.002

# 复杂锑金精矿与铅精矿协同熔炼过程热力学研究

张忠堂<sup>1,2</sup>, 刘兰进<sup>1,2</sup>, 李玉虎<sup>1,2</sup>, 聂华平<sup>1,2</sup>, 王瑞祥<sup>1,2</sup>, 徐志峰<sup>1,2,3</sup>

- (1. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000;
2. 离子型稀土资源与环境重点实验室, 江西 赣州 341000;
3. 江西应用技术职业学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:**以锑金精矿与铅精矿为研究对象,采用热力学软件 FactSage 计算协同熔炼过程各金属硫化物反应趋势、Me-S-O 系优势区图及物相平衡分配规律。热力学分析表明,控制适宜的氧分压和硫分压可实现协同熔炼过程处在 Pb(l)+Sb(l)热力学稳定区域,协同熔炼过程 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与 PbS 发生交互反应生成金属 Pb、Sb 的趋势较大,有利于实现熔炼过程 Sb 的回收和 Au 的捕集。验证试验表明,在熔炼温度 1 200 ℃、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40、Fe/SiO<sub>2</sub>=1.05、富氧浓度 90% 的条件下,锑金精矿与铅精矿协同熔炼过程可顺利进行,合金中 Pb、Sb 收率均大于 88%,渣中 Pb、Sb 含量均小于 1%,合金中 Au 含量达 78 g/t。

**关键词:**锑金精矿;协同熔炼;铅精矿;火法冶金;热力学

**中图分类号:**TF831;TF818 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2023)12-0009-09

## Thermodynamic Study on Synergistic Smelting Process of Complex Antimony Gold Concentrate and Lead Concentrate

ZHANG Zhongtang<sup>1,2</sup>, LIU Lanjin<sup>1,2</sup>, LI Yuhu<sup>1,2</sup>, NIE Huaping<sup>1,2</sup>,  
WANG Ruixiang<sup>1,2</sup>, XU Zhifeng<sup>1,2,3</sup>

- (1. School of Metallurgy Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
2. Key Laboratory of Ionic Rare Earth Resources and Environment, Ministry of Natural Resources, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
3. Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** Taking antimony gold concentrate and lead concentrate as the research object, thermodynamic software FactSage was used to calculate the reaction trend of various metal sulfides, the dominant region map of Me-S-O diagrams, and the distribution rule of phase equilibrium in synergistic smelting process. The thermodynamic analysis shows that the synergistic smelting process can be located in the thermodynamically stable region of Pb(l)+Sb(l) by controlling the appropriate partial pressure of oxygen and partial pressure of sulfur. The interaction between Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and PbS in synergistic smelting process leads to the formation of metal Pb and Sb is significant, which is conducive to the recovery of Sb and the capture of Au during smelting. The verification test shows that under the conditions of melting temperature of 1 200 ℃, CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.40, Fe/SiO<sub>2</sub> = 1.05 and oxygen enrichment concentration of 90%, the synergistic smelting process of antimony gold concentrate and lead concentrate can be carried out smoothly, the yield of Pb and Sb in alloy is more than 88%, and the content of Pb and Sb in slag is less than 1%, and the content of Au in alloy is 78 g/t.

**Key words:** antimony gold concentrate; synergistic smelting; lead concentrate; pyrometallurgy; thermodynamic

收稿日期:2023-07-26

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2904201);江西省自然科学基金资助项目(20224BAB214040)

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

自然界地壳中锑的含量约为0.0001%，储量较低，主要以单质或辉锑矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、方锑矿( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Sb 83.54%)、锑华( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Sb 83.3%)、脆硫铅锑矿( $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ )和锑金矿的形式存在<sup>[1]</sup>。目前，硫化锑精矿是生产金属锑的主要原料，但随着人们对锑需求的日益增长及单一锑矿资源的不断匮乏，从含锑复杂资源中提取锑是锑行业可持续发展的必由之路。

锑金共生矿是一种特殊的含锑矿物。我国已有近20万t的锑金共生矿，相当于国内锑矿总储量的21%<sup>[2]</sup>。在这种矿石中，金和其他矿物通常与硫化物有关，除了天然和连续金的自由存在外，它们大多嵌入硫化物矿物和氧化矿物中，属于含低品位锑的难熔金矿石类别。锑金精矿中主要的元素为锑、硫、砷，还含有少量的铜、硒和金，矿物中的锑主要以 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 物相存在，已逐渐成为生产金属锑的重要原料<sup>[3]</sup>。

目前，锑金精矿处理方法主要包括湿法工艺和火法工艺。湿法工艺主要包括碱性硫化物浸出工艺、酸性浸出工艺和矿浆电解工艺。碱性湿法炼锑是将传统的碱性湿法炼锑工艺和黄金冶炼工艺结合，用碱性硫化钠作为浸出剂，对锑金精矿进行预处理，浸出过程中金在滤饼中而锑进入溶液，从而使金、锑分别进行回收<sup>[4-7]</sup>。酸性工艺主要是新氯化—水解法，本质上是氯气浸出法，在高浓度盐酸—氯化锑体系中，三价锑被氯气氧化为五价锑，降低了溶液电势，并且抑制了高电位杂质的浸出<sup>[8-9]</sup>。矿浆电解法处理锑金精矿主要是利用阳极区发生硫化物的氧化分解反应，以实现锑的选择性浸出<sup>[10-11]</sup>。采用湿法工艺处理锑金精矿具有金属回收率高、有价元素综合利用好的优点，但处理过程需要消耗大量酸

碱试剂，易腐蚀设备，对设备要求较高。火法工艺主要采用鼓风炉挥发熔炼处理锑金精矿，即通过挥发焙烧得到 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 再采用还原熔炼，最后进行精炼，产出金属锑<sup>[12-13]</sup>。该工艺具有设备简单、投资少、备料简单、生产成本低等优势，但仍存在处理能力低、烟气中 $\text{SO}_2$ 含量高、粉尘量大、污染重及贵金属回收难等问题。

为解决现有技术处理锑金精矿存在金属回收率低、高能耗、高污染等问题，实现熔炼过程金属锑的回收及金的捕集，提高有价金属回收率，本文借鉴富氧直接炼铅工艺<sup>[14-15]</sup>，提出采用铅精矿与锑金精矿进行协同强化熔炼，通过对铅精矿与锑金精矿协同熔炼过程热力学行为进行深入分析，明确不同因素条件下熔炼过程各组元反应趋势及物相转化规律，为该协同熔炼技术的进一步应用提供理论支撑。

## 1 试验

### 1.1 原料

锑金精矿和铅精矿分别由湖南某铅冶炼厂和锑冶炼厂提供，其中，锑金精矿成分(%)：Pb 59.92、Fe 5.00、S 28.54、 $\text{SiO}_2$  5.34、As 0.82、Al 0.36、Au 0.001 488。铅精矿成分(%)：Pb 61.66、Fe 6.61、S 17.24、 $\text{SiO}_2$  6.08、Zn 4.94、Cu 1.15、Mg 1.14、Al 0.26、Ca 0.70。可知，锑金精矿主要含Sb、Fe、S等元素，其含量分别为59.92%、5.00%、28.54%，此外，Au含量为14.88 g/t。铅精矿主要含Pb、Fe、S、Zn等元素，其含量分别为61.66%、6.61%、17.24%、4.94%。为进一步确定原料主要物相组成，分别对锑金精矿和铅精矿进行XRD分析，结果如图1所示。由图1可见，锑金精矿中主要物相为 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、FeS及 $\text{SiO}_2$ ，铅精矿包括PbS、ZnS和FeS等物相。

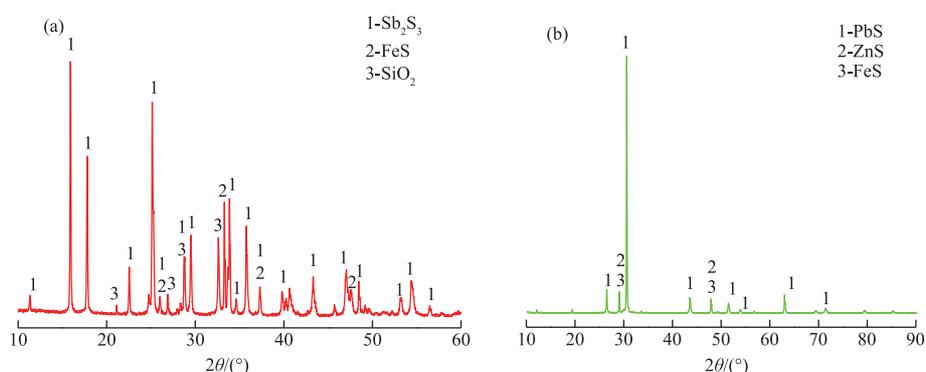


图1 锑金精矿(a)与铅精矿(b)的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of antimony gold concentrate (a) and lead concentrate (b)

## 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<sup>[16-17]</sup> 系统中的 Reaction、Predom 和 Equilib 模块,计算锑金精矿与铅精矿协同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分配规律。

### 1.2.2 验证试验

分别称量 70 g 铅精矿和 30 g 锑金精矿,混合均匀后加入氧化镁坩锅中,待炉温升至反应温度,将氧化镁坩锅置入电炉中进行协同氧化熔炼,氧化过程控制反应温度 1 200 ℃,CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.40,Fe/SiO<sub>2</sub> = 1.05,富氧浓度 90%,氧化时间 1 h。氧化熔炼结束

后,取样空冷至常温,对协同氧化熔炼产物进行称量和相关分析。

## 1.3 分析与测试

采用 ICP-OES(PerkinElmer Avio 200)对协同熔炼过程产出合金中 Pb、Sb 等元素含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锑铅协同熔炼过程反应热力学分析

#### 2.1.1 硫化物氧化生成氧化物氧势-温度图

锑铅协同熔炼过程中金属硫化物被氧化生成对应的金属氧化物,根据主要组元反应目标产物的不同,主要反应见表 1。

表 1 硫化物氧化生成氧化物反应

Table 1 Oxidation of sulfide to oxide reaction

序号	反应式	$\Delta G^\theta \sim T$ 关系式
1	$2/3\text{PbS} + \text{O}_2(\text{g}) = 2/3\text{PbO} + 2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -258.317 + 0.050T$
2	$2/9\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = 2/9\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -292.649 + 0.051T$
3	$2/11\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = 2/11\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6/11\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -293.552 + 0.101T$
4	$2/9\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = 2/9\text{As}_2\text{O}_3 + 2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -312.197 + 0.058T$
5	$2/11\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = 2/11\text{As}_2\text{O}_5 + 6/11\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -290.046 + 0.086T$

图 2 为根据式(1)~(5)计算得出 600~1 300 ℃ 下硫化物氧化生成氧化物氧势-温度图。由图 2(a)可见,在固定 SO<sub>2</sub> 分压的情况下,随着温度的升高,各反应氧化反应所需的氧势增大,进一步表明升温不利于氧化反应的进行。在 1 100~1 200 ℃ 内,金属氧化物生成趋势大小为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > PbO > As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;图 2(a)中区域 I 没有氧化物生成,区域 II 生成的氧化物为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,区域 III 生成的氧化

物为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,区域 IV 生成的氧化物为 PbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,区域 V 生成的氧化物为 PbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,区域 VI 生成的氧化物为 PbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。在相同温度下,图 2(b)中 b 点的纵坐标值比图 2(a)中 a 点的大,说明 b 点氧势比 a 点大,即增大 SO<sub>2</sub> 分压时体系 O<sub>2</sub> 分压也随之增大,即体系中 SO<sub>2</sub> 分压的增大不利于金属硫化物的氧化。

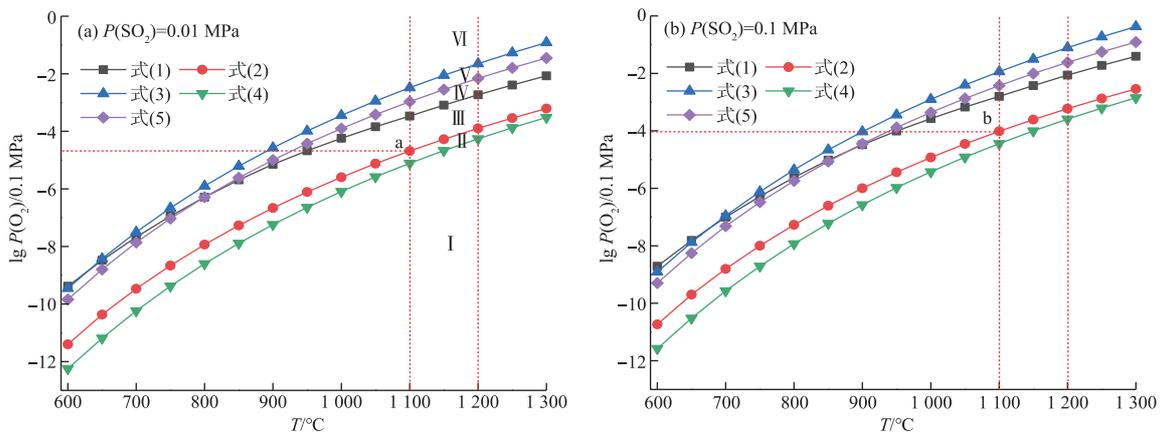


图 2 硫化物氧化生成氧化物反应氧势~温度图

Fig. 2 Oxygen potential-temperature diagram of sulfide oxidation to form oxide reaction

#### 2.1.2 硫化物氧化生成金属氧势-温度图

锑铅协同熔炼过程中金属硫化物不仅会被氧

化生成氧化物,还会生成对应金属,主要反应见表 2。

表2 金属硫化物氧化生成金属反应

Table 2 Oxidation of metal sulfide to metal reaction

序号	反应式	$\Delta G^\theta \sim T$ 关系曲线
6	$\text{PbS} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Pb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -202.917 - 0.015T$ ( $T \leq 1100^\circ\text{C}$ ) $\Delta G^\theta = -243.064 + 0.021T$ ( $T > 1100^\circ\text{C}$ )
7	$1/3\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = 2/3\text{Sb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -240.056 + 0.009T$
8	$1/3\text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2(\text{g}) = 2/3\text{As} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = -276.513 + 0.016T$

图3为协同熔炼过程各金属硫化物氧化生成金属的氧势-温度图。在同一温度下,随着氧势增大,As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、PbS依次氧化生成对应金属单质。在1100~1200℃,金属生成趋势大小为As>Sb>Pb,区域I没有单质生成,区域II生成的单质为As,区域III生成的单质为As和Sb,区域IV生成

的单质为As、Sb和Pb;在固定SO<sub>2</sub>分压的情况下,随着温度的升高,各氧化反应发生所需O<sub>2</sub>分压增大,说明温度的升高不利于各金属硫化物氧化生成金属;在相同的温度下,a点的O<sub>2</sub>分压比b点的小,说明SO<sub>2</sub>分压增大亦不利于氧化过程金属的生成。

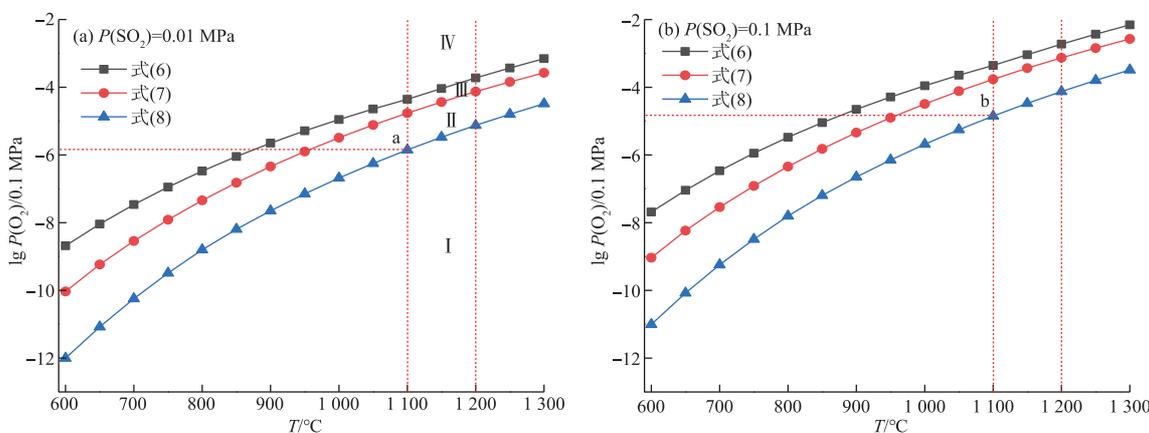


图3 硫化物氧化生成金属氧势~温度图

Fig. 3 Oxygen potential-temperature diagram of sulfide oxidation to form metal reaction

2.1.3 硫化物与氧化物交互生成金属热力学  
锑铅协同熔炼过程中金属硫化物与生成的氧化

物还会发生交互反应生成对应金属,主要反应见表3。

表3 硫化物与氧化物交互反应生成金属

Table 3 Sulfides interact with oxides to form metals

序号	反应式	$\Delta G^\theta \sim T$ 关系曲线
9	$\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = 148.102 - 0.172T$
10	$1/3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2/3\text{Sb}_2\text{O}_3 = 2\text{Sb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = 157.779 - 0.125T$
11	$1/3\text{As}_2\text{S}_3 + 2/3\text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{As} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = 107.052 - 0.126T$
12	$2/3\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{PbS} = \text{Pb} + 4/3\text{Sb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = 188.885 - 0.142T$
13	$2/5\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{PbS} = \text{Pb} + 4/5\text{Sb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = 148.796 - 0.220T$
14	$1/3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{PbO} = 2\text{Pb} + 2/3\text{Sb} + \text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta G^\theta = 116.996 - 0.155T$

图4(a)为600~1300℃各交互反应的 $\Delta G^\theta$ -温度图。由图4可见,随着温度的升高,式(9)~(14)的 $\Delta G^\theta$ 逐渐降低,即升高温度有利于交互反应的发生。随着温度的升高,部分交互反应逐渐自发进行。当反应温度高于679℃时,Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和PbS反应生成Pb和Sb自发进行;当反应温度高于753℃时,Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和PbO交互反应生成Pb和Sb。当反应温度分别升高至842℃和860℃时,PbS和PbO反应生

成Pb、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应生成As先后自发进行。然而,在研究的温度范围内,Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应生成Sb,以及Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和PbS生成Sb、Pb的反应吉布斯自由能始终大于零,表明该交互反应无法自发进行。在目标温度1100~1200℃的范围内,Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和PbS最容易发生反应,其次是Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和PbO、PbS和PbO、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

图4(b)为协同熔炼过程交互反应的硫势-温

度图。可见,随着温度的升高,式(9)~(14)的硫势也逐渐升高,即进一步说明升高温度对交互反应的发生有促进作用。由  $\text{SO}_2$  分压分别为 0.01 MPa 和 0.1 MPa 可以看出,降低  $\text{SO}_2$  分压有利于交互反

应的发生,与图 4(a)规律一致,1 100~1 200 °C 内, $\text{Sb}_2\text{O}_5$  和  $\text{PbS}$  最容易发生反应,进一步说明锑金精矿与铅精矿协同熔炼在热力学上是可行的。

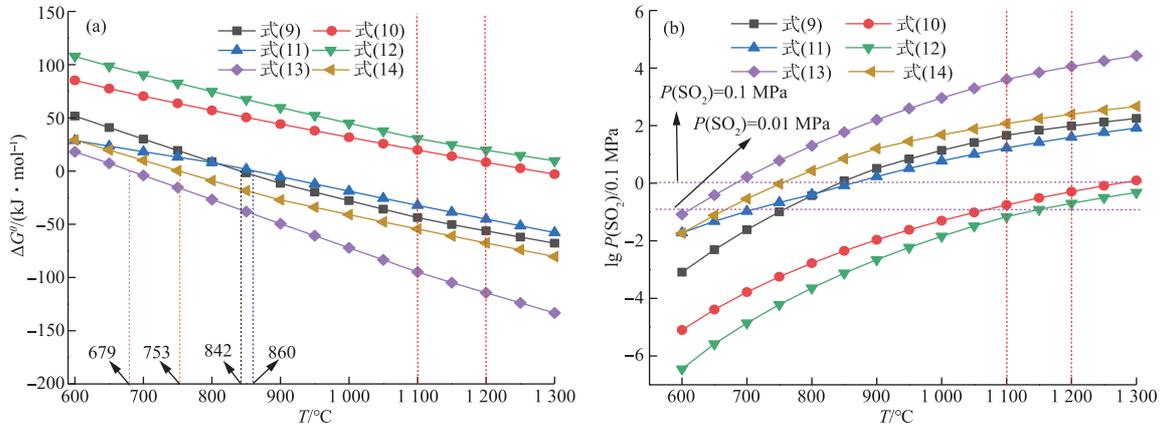


图 4 硫化物与氧化物交互生成金属的  $\Delta G^\circ-T$  曲线 (a) 与氧势-温度图 (b)

Fig. 4  $\Delta G^\circ-T$  diagrams (a) and oxygen potential- $T$  diagrams (b) of sulfide and oxide interact to produce metal

## 2.2 锑铅协同熔炼过程 Me-S-O 系优势区图

### 2.2.1 Pb-Sb-S-O 系优势区图

图 5 为不同温度条件下 Pb-Sb-S-O 系优势区图,图中对应稳定区物相列于表 4。由图 5 可见, $\text{PbS}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  氧化过程目标平衡物相主要有  $\text{Pb}$  和  $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的热力学稳定区域面积在 1 000~1 300 °C 内呈现先增大后减小的趋势,其稳定区域在 1 100~1 200 °C 达到最大,继续升温  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  稳定区域面积减小,其生成受到抑制;随着熔炼温度的不断升高, $\text{Pb}+\text{Sb}$  的稳定区域面积在不断增加,稳定区域总体向右偏移,说明  $\text{Pb}+\text{Sb}$  的生成趋势不断变强,即温度升高有利于协同熔炼过程金属相的生成。

对比不同温度下 Pb-Sb-S-O 系的优势区图可以发现,随着温度的升高, $\text{Pb}+\text{Sb}_2\text{O}_3$  优势区整体向  $P(\text{O}_2)$  增大的方向偏移,但优势区面积变化不大。这是因为,尽管温度升高有利于  $\text{PbS}$  向金属  $\text{Pb}$  转化,但对  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  向  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  转化影响不大。

### 2.2.2 Pb-Sb-As-S-O 系优势区图

图 6 为不同温度下 Pb-Sb-As-S-O 的优势区图,图中对应稳定区物相列于表 5。由图 6 可见,在目标区域,即在  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Pb}$  的稳定区 As 有两种物相存在,且均为气态,氧势高时为  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,氧势低时为  $\text{As}_4$ ;随着熔炼温度升高, $\text{Pb}(\text{l})+\text{Sb}(\text{l})+\text{As}_4(\text{g})$  和

$\text{Pb}(\text{l})+\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{l})+\text{As}_4(\text{g})$  的稳定区域总体向右偏移,且稳定区面积显著增大,向  $P(\text{O}_2)$  增大的方向移动,且在  $\text{Pb}+\text{Sb}$  或  $\text{Pb}+\text{Sb}_2\text{O}_3$  的稳定区域内砷均以  $\text{As}_4$  形式存在。

从图 6 还可发现,温度升高对  $\text{Pb}+\text{Sb}_2\text{O}_3$  稳定区域面积影响不大,且在目标温度范围内, $\text{Pb}+\text{Sb}_2\text{O}_3$  始终可稳定存在,说明协同熔炼过程以  $\text{Pb}$  合金捕集锑金精矿中的 Au 热力学上是可行的。

## 2.3 锑铅协同熔炼过程物相平衡分配图

### 2.3.1 金属硫化物氧化过程物相平衡-温度图

图 7 为不同金属硫化物发生氧化反应的物相平衡随温度变化图。由图 7(a)可见,当  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  与  $\text{O}_2$  的摩尔比为 3:1,且温度低于 900 °C 时, $\text{Sb}_2\text{S}_3$  被氧化为锑氧化物,如  $\text{SbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SbO}_2$  和  $\text{SO}_2$ 。温度大于 900 °C 时, $\text{Sb}$  开始生成,且随着温度的升高生成量逐渐增大,当温度高于 1 000 °C 时开始达到平衡,即高温更有利于金属  $\text{Sb}$  的生成。由图 7(b)可见,当  $\text{PbS}$  与  $\text{O}_2$  的摩尔比为 2:3 时, $\text{PbS}$  在 600 °C 时发生氧化反应,向  $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}$  转化,此过程还有  $\text{SO}_2$  及  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  的产生。当温度高于 930 °C 时, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  和金属  $\text{Pb}$  生成量逐渐减少,而  $\text{PbO}$  生成量持续升高,即温度过高情况下铅主要以氧化铅的形式进入渣或烟尘中,不利于金属铅的生成。

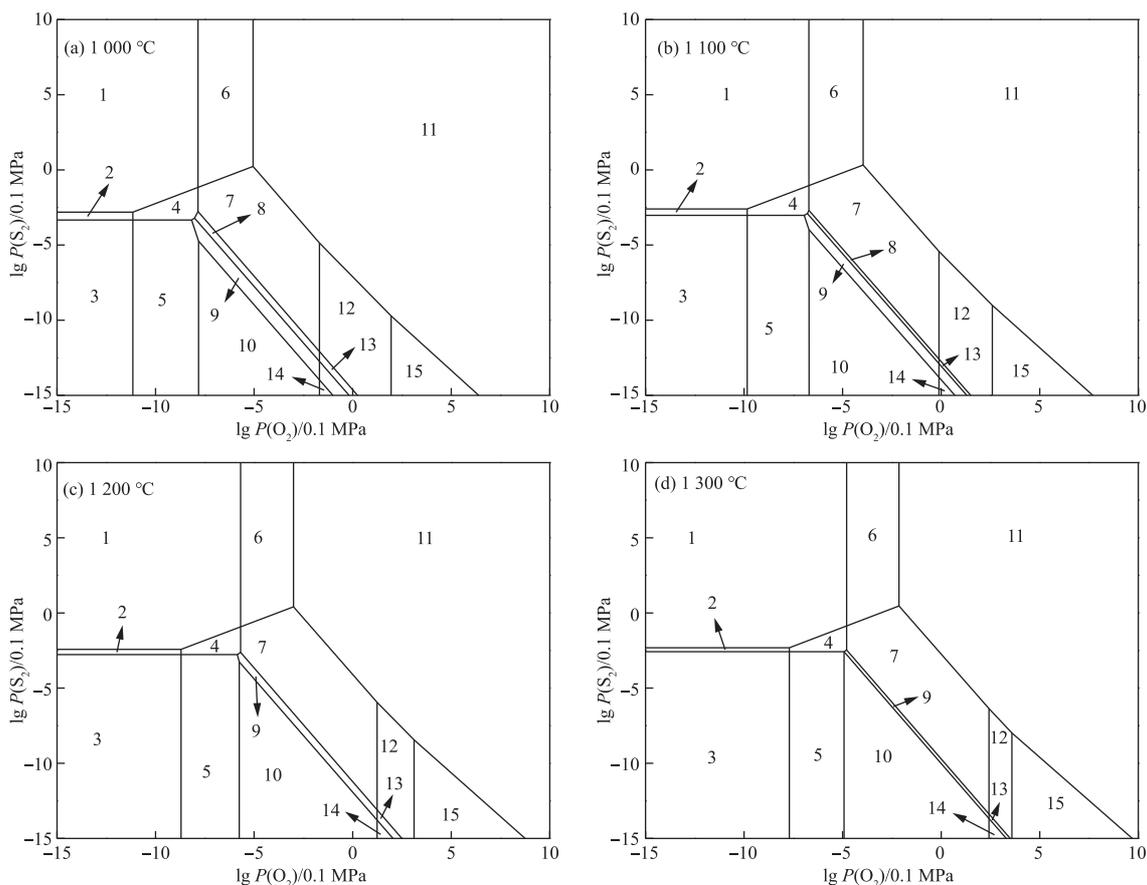


图5 不同温度下 Pb-Sb-S-O 系优势区图

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

表4 Pb-Sb-S-O 系优势区图物相组成

Table 4 Phase compositions of predominance diagrams for Pb-Sb-S-O system

区域编号	物相	区域编号	物相
1	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)	9	(PbO) <sub>4</sub> (PbSO <sub>4</sub> )(s)
2	PbS(s) + Sb(l)	10	PbO(l) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
3	Pb(l) + Sb(l)	11	PbSO <sub>4</sub> (s) + Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s)
4	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	12	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + SbO <sub>2</sub> (s)
5	Pb(l) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	13	PbOPbSO <sub>4</sub> (s) + SbO <sub>2</sub> (s)
6	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)	14	PbO(l) + SbO <sub>2</sub> (s)
7	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	15	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)
8	PbOPbSO <sub>4</sub> (s) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)		

### 2.3.2 金属硫化物交互反应物相平衡量-温度图

图8为不同金属硫化物交互反应的物相平衡量随温度变化图。由图8(a)可见,当Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>与PbO的摩尔比为1:6,且温度高于610℃时,Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>与PbO发生交互反应生成Sb、Pb和SO<sub>2</sub>,且随着温度的升高,产物物相趋于平衡。由图8(b)可见,当PbS与Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的摩尔比为5:1时,PbS与Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在625℃时发生交互反应,向Sb和Pb转

化,同时过程还有SO<sub>2</sub>的产生,当温度进一步升高,反应物的物相也趋于平衡。图8(a)和图8(b)再次从热力学上证明协同熔炼生成金属Pb和Sb的可行性。由图8(c)可见,当PbS与PbO的摩尔比为1:2,且温度高于810℃时,PbS与PbO发生交互反应生成Pb和SO<sub>2</sub>,即PbS与PbO自身交互反应也有利于协同熔炼过程Sb的回收和金的捕集。

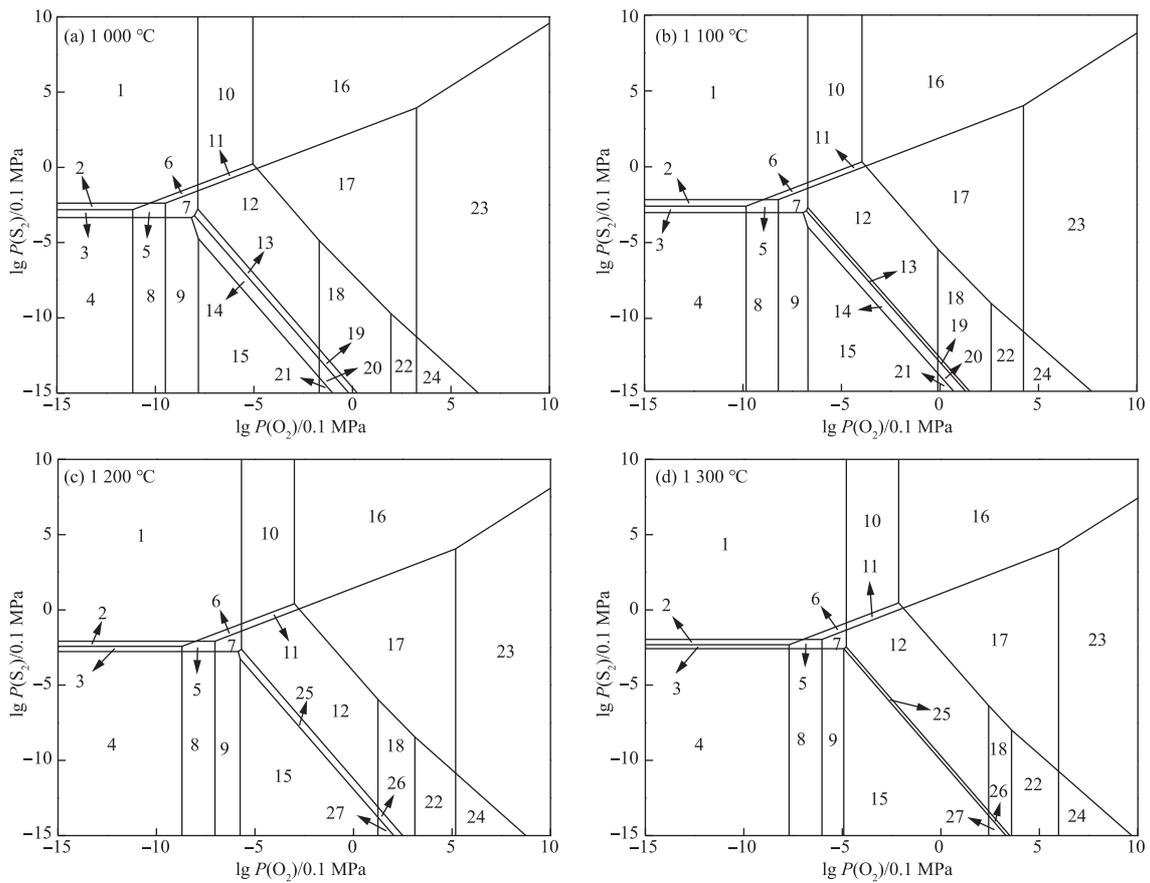


图 6 不同温度下 Pb-Sb-As-S-O 系优势区图

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

表 5 Pb-Sb-As-S-O 系优势区图物相组成

Table 5 Phase compositions of predominance diagrams for Pb-Sb-As-S-O system

区域编号	物相	区域编号	物相
1	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)	15	PbO(l) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
2	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l) + As <sub>4</sub> (g)	16	PbSO <sub>4</sub> (s) + Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)
3	PbS(s) + Sb(l) + As <sub>4</sub> (g)	17	PbSO <sub>4</sub> (s) + Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
4	Pb(l) + Sb(l) + As <sub>4</sub> (g)	18	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + SbO <sub>2</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
5	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>4</sub> (g)	19	PbOPbSO <sub>4</sub> (s) + SbO <sub>2</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
6	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)	20	(PbO) <sub>4</sub> (PbSO <sub>4</sub> )(s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
7	PbS(s) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	21	PbO(l) + SbO <sub>2</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
8	Pb(l) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>4</sub> (g)	22	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
9	Pb(l) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	23	PbSO <sub>4</sub> (s) + Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (s) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (s)
10	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)	24	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (s)
11	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (l)	25	(PbO) <sub>4</sub> (PbSO <sub>4</sub> )(s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
12	PbSO <sub>4</sub> (s <sub>2</sub> ) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	26	PbOPbSO <sub>4</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
13	PbOPbSO <sub>4</sub> (s) + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	27	PbO(l) + SbO <sub>2</sub> (s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)
14	(PbO) <sub>4</sub> (PbSO <sub>4</sub> )(s) + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)		

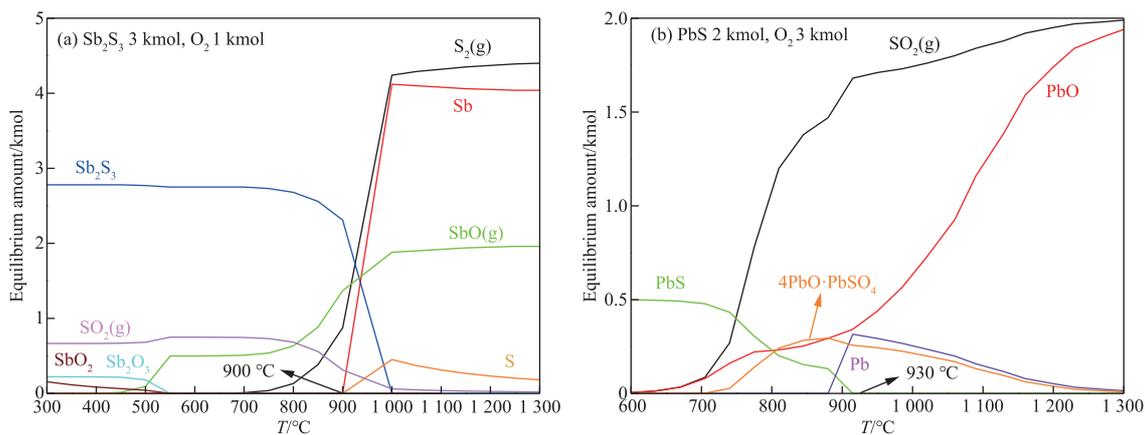


图7 金属硫化物氧化过程物相平衡量-温度图

Fig. 7 Phase equilibrium quantity-temperature diagrams for the oxidation process of metal sulfides

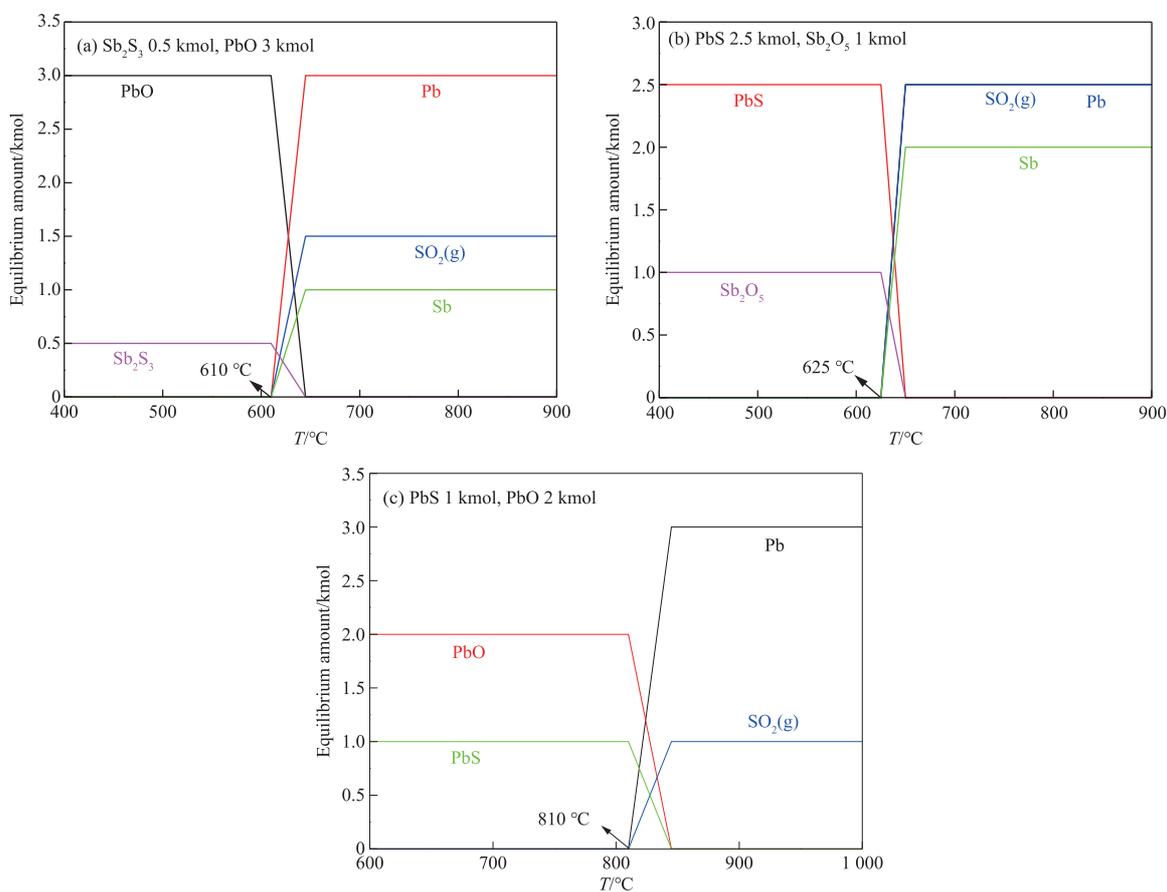


图8 金属硫化物交互反应的物相平衡量-温度图

Fig. 8 Phase equilibrium quantity-temperature diagrams for the interaction of metal sulfides

### 3 验证试验

根据前述理论计算结果,在反应温度 1 200 °C、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40、Fe/SiO<sub>2</sub>=1.05、富氧浓度 90% 的条件下进行验证试验,协同熔炼过程氧化时间 1 h,

试验所得主要技术经济指标为:合金中 Pb 含量 67.46%、合金中 Sb 含量 32.02%、合金含 Au 78 g/t、铅收率 88.33%、锑收率 92.82%、渣含 Pb 0.97%、渣含 Sb 0.06%。可知,熔炼过程铅、锑主要赋存于金属相中,同时达到金富集的目的,以便后续处理。

## 4 结论

1) 热力学分析表明, 复杂锑金精矿与铅精矿协同熔炼过程各金属硫化物氧化生成相应氧化物/金属在一定条件下可以自发进行, 同时熔炼过程  $Sb_2O_5$  与  $PbS$  发生交互反应生成金属  $Pb$ 、 $Sb$  的趋势较大, 即从热力学上证明协同熔炼是可行的。

2) 优势区分析结果表明, 控制适宜的氧分压和硫分压可实现协同熔炼过程处在  $Pb(l) + Sb(l)$  热力学稳定区域, 有利于金属锑的回收和金的富集; 协同熔炼过程物相平衡分配图结果发现, 在给定的摩尔比条件下, 控制反应温度, 通过  $Sb_2S_3$  与  $PbO$ 、 $Sb_2O_5$  与  $PbS$ 、 $PbO$  与  $PbS$  发生交互反应从而提高  $Sb$  和  $Pb$  的产率, 有利于实现锑金精矿中  $Au$  的捕集。

3) 基于理论计算结果, 对锑金精矿与铅精矿进行协同熔炼验证试验研究, 结果发现, 熔炼过程可以顺利进行, 合金中铅和锑收率均大于 88%, 渣中铅和锑含量均小于 1%, 合金中  $Au$  含量达 78 g/t。

### 参考文献

- [1] GUO X Y, ZHANG L, TIAN Q H. Selective removal of As from arsenic-bearing dust rich in Pb and Sb[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(10): 2213-2221.
- [2] 余群波, 韦其晋, 郭持皓. 高锑金精矿浸出试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(12): 19-22.  
YU Q B, WEI Q J, GUO C H. Study on leaching of high Sb-bearing gold concentrate[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(12): 19-22.
- [3] 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.
- [4] 鲁兴武, 杨斌, 何乃勇, 等. 低品位含锑金精矿浸出试验研究[J]. 甘肃冶金, 2023, 45(1): 80-82.  
LU X W, YANG B, HE N Y, et al. Leaching experimental study of low grade antimony bearing gold concentrate[J]. Gansu Metallurgy, 2023, 45(1): 80-82.
- [5] 靳冉公, 王云, 李云, 等. 碱性硫化物浸出含锑金精矿过程中的抑金措施[J]. 矿冶, 2020, 29(5): 69-73.  
JIN R G, WANG Y, LI Y, et al. Measures to inhibit gold in the process of leaching antimony-bearing gold concentrate by alkaline sulfide[J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(5): 69-73.
- [6] 靳冉公, 路冰川, 王世福, 等. 碱性硫化物浸出含锑金精矿中金的动力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 51-54.  
JIN R G, LU B C, WANG S F, et al. Study on gold leaching kinetics from Sb-bearing gold concentrate with alkaline sulfide [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(11): 51-54.
- [7] 王宪忠, 张绍辉, 李明亮, 等. 含锑金精矿碱性硫化钠浸出锑研究与工业实践[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 42-46.  
WANG X Z, ZHANG S H, LI M L, et al. Research and industrial practice of leaching antimony by alkali sodium sulfide from antimony gold concentrate [J]. Precious Metals, 2019, 40(1): 42-46.
- [8] 李希山. 含砷锑金精矿焙砂预处理与提金工艺研究[J]. 有色矿冶, 2020, 36(3): 36-39, 47.  
LI X S. Pretreatment of arsenic-containing antimony-gold concentrate roast and gold extraction process [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2020, 36(3): 36-39, 47.
- [9] 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 the new chlorination-hydrolyzation process [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 1992, 23(4): 405-411.
- [10] 陈永强, 刘勇, 王成彦, 等. 高砷锑金精矿矿浆电解连续扩大试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(12): 5-7, 12.  
CHEN Y Q, LIU Y, WANG C Y, et al. Continuous expanding test on slurry electrolysis of As-rich antimonite gold concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(12): 5-7, 12.
- [11] 张永禄, 王成彦, 郜伟, 等. 锑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.
- [12] 阳振球, 邝江华. 硫化锑金精矿冶炼工艺优化及生产实践[J]. 黄金, 2022, 43(8): 74-78.  
YANG Z Q, KUANG J H. Production practice of antimony sulfide gold concentrate smelting process optimization [J]. Gold, 2022, 43(8): 74-78.
- [13] 刘共元, 刘勇. 鼓风机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 G Y, LIU Y. Volatilization smelting technical discussion on the antimony-gold concentrate in blast furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2003(3): 35-37.

- stress; performance, microbial community, metabolic function and network analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 325: 124731. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2021. 124731.
- [29] LOVLEY D R, FRAGA J L, COATES J D, et al. Humics as an electron donor for anaerobic respiration[J]. *Environmental Microbiology*, 1999, 1(1): 89-98.
- [30] LIU L J, JI M, WANG F, et al. Insight into the short-term effect of fulvic acid on nitrogen removal performance and *N*-acylated-*L*-homoserine lactones (AHLs) release in the anammox system [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135285. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2019. 135285.
- [31] ZHANG L, WANG Y P, SODA S, et al. Effect of fulvic acid on bioreactor performance and on microbial populations within the anammox process [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124094. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2020. 124094.
- [32] 常尧枫, 郭萌蕾, 谢军祥, 等. 厌氧氨氧化脱氮除碳功能菌群结构及代谢途径[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(3): 1138-1145.
- CHANG Y F, GUO M L, XIE J X, et al. The structure and metabolic pathway of functional bacteria for nitrogen and carbon removal in Anammox[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(3): 1138-1145.
- [33] 周梦雨, 彭党聪, 韩芸, 等. 间歇曝气对部分硝化-厌氧氨氧化处理氨氮废水的影响[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(3): 1120-1127.
- ZHOU M Y, PENG D C, HAN Y, et al. Partial nitrification-anaerobic ammonia oxidation for the treatment of moderately concentrated ammonia-nitrogen wastewater: effect of intermittent aeration on nitrogen removal performance[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(3): 1120-1127.
- [34] HU Q, ZHOU N, RENE E R, et al. Stimulation of anaerobic biofilm development in the presence of low concentrations of toxic aromatic pollutants [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 26-30.

#### (上接第 17 页)

- [14] 赵明, 程利振. 顶吹浸没冶金技术应用现状及展望[J]. *有色冶金设计与研究*, 2017, 38(1): 13-19.
- ZHAO M, CHENG L Z. Application situation and prospect of top submerged smelting technology [J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2017, 38(1): 13-19.
- [15] 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. Operational practices of oxygen-enriched top-blown smelting and side-blown reduction smelting lead process for treating low-grade Pb-Zn paragenetic oxidized ore [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2014, 43(6): 5-9.
- [16] BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A. FactSage thermochemical software and databases [J]. *Calphad*, 2009, 33(2): 295-311.
- [17] BALE C W, BELISLE E, CHARTRAND P. FactSage thermochemical software and databases [J]. *Calphad*, 2016, 54(2): 35-53.

#### (上接第 42 页)

- [7] 张正勇. 三水/一水软铝石混合型铝土矿溶出实验研究[J]. *轻金属*, 2019(1): 10-13.
- ZHANG Z Y. Experimental study on digestion of gibbsite and boehmite mixture [J]. *Light Metals*, 2019(1): 10-13.
- [8] 毕诗文. 铝土矿的拜耳法溶出[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 93-94.
- BI S W. Bayer dissolution of bauxite [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 93-94.
- [9] 刘桂华, 范旷生, 李小斌. 氧化铝生产中的钠硅渣[J]. *轻金属*, 2006(2): 13-17.
- LIU G H, FAN K S, LI X B. Sodium aluminosilicate hydrate in alumina production [J]. *Light Metals*, 2006(2): 13-17.
- [10] 李小斌, 赵东峰, 章宣, 等. 赤泥主要物相的表面性质对其沉降性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 281-286.
- LI X B, ZHAO D F, ZHANG X, et al. Effect of surface property of main minerals in red mud on their sedimentation ability [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 281-286.