

空气氧化硫代亚锑酸钠溶液沉锑研究*

唐建军, 杨天足, 宾万达, 陈希鸿

(中南大学冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 本文对空气氧化硫代亚锑酸钠溶液沉锑进行了研究, 考察了催化剂的组合、鼓风强度、温度及氢氧化钠浓度等因素对沉锑效果的影响。

关键词: 硫代亚锑酸钠; 空气氧化; 催化剂

中图分类号: TF111.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2001)02-0011-04

1 前言

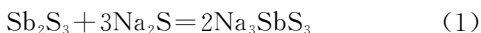
在锑的湿法冶金中, 通常是在 NaOH 存在的条件下, 以 Na_2S 为浸出剂, 使单一辉锑矿精矿或多金属复杂硫化锑精矿中的锑以可溶化合物 Na_3SbS_3 的形式进入浸出液, 从而达到与脉石及其他有价金属(如铅、金等)的分离。

对于锑的硫化浸出液, 可以通过电积制备金属锑, 但这一方法存在着电耗高、碱雾大等缺点。近年来, 从浸出液直接氧化沉锑制取焦锑酸钠的报道, 已有双氧水氧化法^[1]、强化喷射氧化法^[2]等。但这些方法存在着成本高或氧化过程冗长等缺点。本研究重点是考察在催化剂存在情况下, 采用空气氧化硫代亚锑酸钠溶液沉锑, 以期缩短氧化过程。

2 工艺原理

2.1 浸出

精矿中的硫化锑, 在 Na_2S 的作用下, 将会发生溶解反应:^[3]



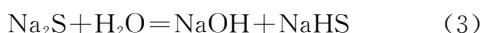
精矿中以硫化砷存在的砷也会发生溶

解反应:



而以毒砂(FeAsS)存在的砷, 则不被浸出, 仍然留在浸出渣中。

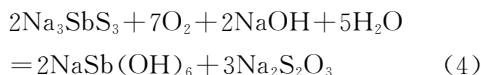
从反应(1)及反应(2)可见, NaOH 并不与精矿中的锑砷反应。但浸出剂 Na_2S 在水中会发生强烈水解:



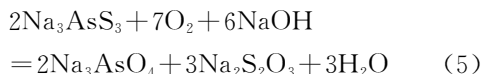
因此为抑制 Na_2S 的水解, 在体系中需要加入一定浓度的 NaOH。

2.2 氧化

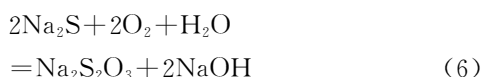
浸出液中的硫代亚锑酸钠, 在空气氧化的作用下, 能直接氧化成锑酸钠 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 从溶液中沉淀出来:^[4]



溶液中的砷也能被空气氧化成砷酸钠, 但仍溶于溶液中, 从而实现锑与砷的分离:



氧化过程中, 游离的 Na_2S 也被空气氧化:



* 湖南省自然科学基金会资助项目

收稿日期: 2000-11-04

作者简介: 唐建军(1973-), 男, 中南大学冶金科学与工程系博士研究生

从反应(4)~(6)可见,在氧化过程中,锑被氧化成锑酸钠 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ 沉淀,而砷与硫的氧化产物砷酸钠和硫代硫酸钠仍然溶于溶液中。锑酸钠与氧化后液分离后,氧化后液经除砷处理,可用作生产硫代硫酸钠的原料。

3 实 验

3.1 原料及试剂

(1)硫代亚锑酸钠溶液由用硫化钠和氢氧化钠溶液浸出含锑锑精矿制得,其中:

$[\text{Sb}] = 61.73\text{g/L}$, $[\text{As}] = 8.88\text{g/L}$, $[\text{NaOH}] = 5.00\text{g/L}$, 游离 $\text{Na}_2\text{S} = 10\text{g/L}$ 。(2)使用的催化剂有酒石酸钠、硫酸铜、高锰酸钾、苯二酚、苯酚等均为分析纯。(3)氢氧化钠:分析纯。

3.2 实验装置及操作

实验装置如图 1 所示。溶液温度由恒温水浴控制,用空气压缩机将氧化剂空气鼓入溶液中,采用毛细管流量计控制其大小,而反应容器的规格是 $\Phi 60 \times 190\text{mm}$ 。反应到一定时间后,从取样孔取一定体积的溶液,用硫酸高锑容量滴定法分析其中的锑含量,从而确定沉锑效果。

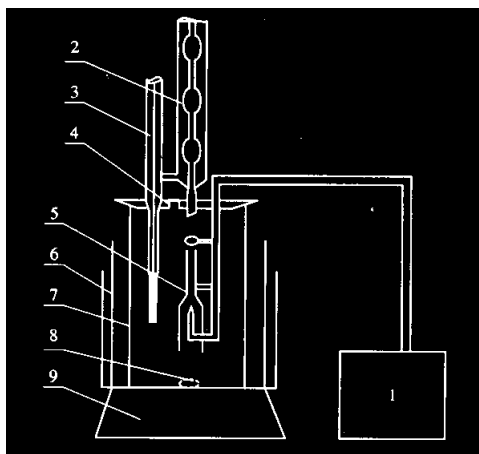


图 1 实验设备装置图

1. 空压机, 2. 冷凝管, 3. 控温计, 4. 取样孔, 5. 氧化喷射装置, 6. 大烧杯, 7. 反应容器, 8. 搅拌器, 9. 加热器

4 结果及讨论

影响氧化沉锑过程的主要因素有: 锑液中 NaOH 浓度、催化剂组合及用量、鼓风强度及温度等。本次研究所用锑液浓度均为 61.73g/L , 每次用量均为 400mL 。首先进行催化剂的选择及组合, 筛选出具有最佳催化性能的催化剂组合, 然后在此基础上分别考察鼓风强度、温度及溶液中 NaOH 浓度对沉锑效果的影响。

4.1 催化剂筛选实验

文献^[5]报道, 可供选择的催化剂有可溶性铜盐、可溶性锰盐、苯二酚、草酸盐及酒石酸盐等, 但均是以单一试剂进行作用, 没有考虑两种或两种以上催化剂共同作用的情况。本研究对单一催化剂及它们的相互配合作用进行了考察。实验的固定条件是: 溶液中 $[\text{NaOH}] = 50\text{g/L}$; 鼓风强度 $0.531\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{min}$; 反应温度 60°C ; 实验进行时间 10h , 实验结果见表 1。

从表 1 可见, 酒石酸钠对沉锑过程几乎没有催化作用; 在浓度为 0.5g/L 的条件下, 单一的硫酸铜、高锰酸钾、苯酚、邻苯二酚的催化作用也比较小, 同时硫酸铜在体系中会产生黑色的 CuS 污染产品锑酸钠, 而邻苯二酚在氧化条件下会生成邻苯二醌, 使氧化后液呈深棕色, 从而影响后续的氧化后液制备硫代硫酸钠的质量; 高锰酸钾与邻苯二酚的相互组合则对沉锑过程有显著的催化作用。考虑到苯酚在氧化后形成苯醌与邻苯二酚的氧化产物具有相似的结构, 在实验过程中用部分苯酚取代邻苯二酚, 结果表明在添加 1g/L 苯酚的条件下, 尽管邻苯二酚的浓度只有 0.25g/L , 但其氧化过程仍显著加快。催化剂选用 0.25g/L 邻苯二酚 + 0.5g/L 高锰酸钾 + 1g/L 苯酚能有效加速沉锑过程, 而且氧化后液颜色较浅, 为氧化后液的硫代硫酸钠的制备创造了有利条件。

4.2 鼓风强度对沉锑效果的影响

表 1 催化剂种类及组合对沉锑效果的影响

催化剂种类、 组合及用量 /g · L ⁻¹	无	酒石酸钠 0.5	硫酸铜 0.5	苯 酚 0.5	高锰酸钾 0.5	邻苯二酚 0.5	高锰酸钾 + 邻苯二酚 0.5	邻苯二酚 0.25 + 高锰酸钾 0.5 + 苯酚 1
沉锑后液锑 浓度/g · L ⁻¹	36.68	36.35	32.93	31.67	31.31	30.23	19.62	14.48

图 2 所示是鼓风强度对沉锑效果的影响。实验的固定条件是:溶液中[NaOH]=50g/L;反应温度 60℃;催化剂组合及用量为 0.25g/L 邻苯二酚 0.5g/L 高锰酸钾 1g/L 苯酚;实验进行时间 10h。

鼓风强度越大,溶液中反应剂氧气的浓度相应也越大,而且分布均匀,显然有利于沉锑过程,由图 2 可知,当鼓风强度在 0.531~1.592m³/m² · min 时,随着鼓风强度的增大,在相同的条件下,溶液中残留的锑浓度明显降低,沉锑过程明显加速;但当鼓风强度达到一定程度时,由于氧气在液相中溶解度是有限的,再增加鼓风强度,并不能再增加溶液中作为氧化剂 O₂ 的浓度,因此它基本上不影响沉锑过程,由图2可知当鼓风强度在 1.592~1.946m³/m² · min 时,其对沉锑效果的影响已不太明显。因此鼓风强度可选择 1.6~2.0m³/m² · min。

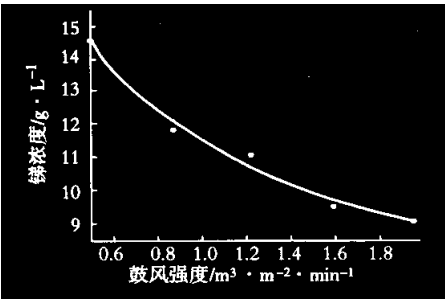


图 2 鼓风强度对沉锑效果的影响

4.3 温度对沉锑效果的影响

图 3 所示是温度对沉锑效果的影响。实验的固定条件是:溶液中[NaOH]=50g/L;催化剂组合及用量:0.25g/L 邻苯二酚 0.5g/L 高锰酸钾 1g/L 苯酚;鼓风强度 1.769m³/m² · min;实验进行时间 10h。

从图 3 可知,当温度在 60~80℃时,随

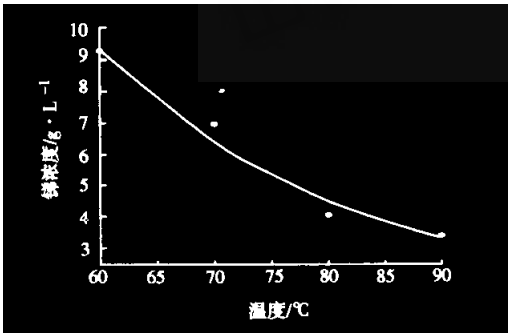


图 3 温度对沉锑效果的影响

着体系温度的升高,在相同的条件下,溶液中残留的锑浓度明显降低,沉锑过程明显加速;当温度在 80~90℃时,对沉锑效果的影响已不太明显。这是因为:一方面,从动力学角度考虑,温度越高显然越有利于加速沉锑过程;另一方面,氧化剂 O₂ 是一种气体,温度升高,其在溶液中的溶解度反而下降,从而不利于反应。因此总体上表现为温度升高,对沉锑影响较缓,而体系中温度选择以 80~90℃较好。

4.4 NaOH 浓度对沉锑效果的影响

图 4 所示是 NaOH 浓度对沉锑效果的影响。实验的固定条件是:反应温度 90℃;催化剂组合及用量:0.25g/L 邻苯二酚 0.5g/L 高锰酸钾 1g/L 苯酚;鼓风强度 1.769m³/m² · min;实验进行时间 10h。

图 4 表明:起始溶液中 NaOH 浓度在小于 45g/L 时,在相同的条件下,随着其浓度的增加,溶液中残留的锑浓度明显降低,沉锑过程明显加速;而起始溶液中 NaOH 浓度大于 45g/L 时,则该因素对沉锑影响较缓。反应(4)及(5)是 NaOH 的消耗反应,所以要使锑砷完全氧化,溶液中必须保持有一定的 NaOH,根据本研究所使用的锑液成分计算

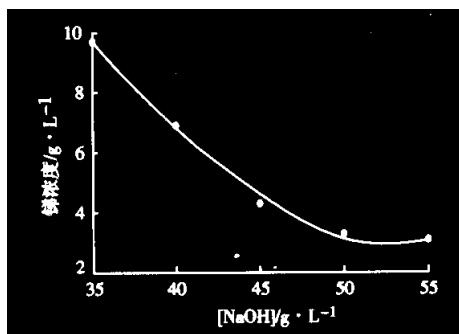


图4 NaOH 浓度对沉锡效果的影响

可知, 反应(4)及(5)消耗的NaOH是34.50g/L, 而反应(6)产生的NaOH是5.13g/L, 因此实际NaOH的总消耗量为29.37g/L, 也就是说起始溶液中NaOH浓度至少应大于29.37g/L。综上所述, 要使沉锡反应快速完全进行, 体系中起始NaOH浓度应在45g/L以上, 按砷锡氧化消耗计算其过量系数为1.3左右。如果溶液中游离的 Na_2S 浓度较高, 则NaOH可适当减少。

5 结 论

1. 采用空气氧化法, 可以直接将锡氧化成锡酸钠沉淀而与砷及溶液分离, 空气氧化沉锡速度较慢, 而添加适当及适量的催化剂则可明显加速该过程, 沉锡后液经除砷处理后可用于生产硫代硫酸钠;

2. 空气氧化沉锡与催化剂组合及用量、温度、鼓风强度及溶液中氢氧化钠浓度等因素有关, 催化剂及溶液中NaOH浓度对沉锡过程影响较为显著, 而鼓风强度及温度则相对影响较小;

3. 在大量实验的基础上, 确定沉锡最佳条件是: 催化剂组合及用量0.25g/L邻苯二酚0.5g/L高锰酸钾1g/L苯酚; 鼓风强度1.6~2.0 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{min}$; 温度80~90℃; NaOH过量系数按沉锡及砷氧化消耗计算为1.3左右;

4. 在上述最佳沉锡条件下进行实验, 空气氧化沉锡进行约12h, 沉锡后液中含锡不大于0.2g/L;

5. 沉淀为锡系化合物, 即锡酸钠, 对其进一步处理可制备锡系深度加工产品焦锡酸钠。

[参 考 文 献]

- 1 陈荣安. 从辉锡矿中湿法制取焦锡酸钠的研究[J]. 无机盐工业, 1992(4): 15~17
- 2 黎东明, 江德严, 等. 强化喷射氧化制取锡酸钠. CN1117024A. 1996. 12
- 3 赵天从. 锡[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- 4 杨天足, 唐建军, 等. 焦锡酸钠生产工艺及研究进展[J]. 无机盐工业, 1999(1): 20~22
- 5 唐铁桥. 锡精矿制取焦锡酸钠的湿法工艺. CN86101108A. 1986. 9

A Study on Antimony Precipitation from Sodium Thioantimonite by Air Oxidization

TANG Jian-jun, YANG Tian-zu, BIN Wan-da, CHEN Xi-hong

(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: A study on antimony precipitation from sodium thioantimonite by air oxidization is reported in this paper. The selection and combination of catalyzers is carried out. The influence of blast intensity, temperature and NaOH concentration on antimony precipitation is investigated.

Key words: Sodium thioantimonite; Air oxidization; Catalyzer