

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2018.05.010

锑和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 二元共晶熔盐中的溶解行为

叶龙刚, 欧阳臻, 胡宇杰, 夏志美, 肖利, 陈滨

(湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 研究了金属锑和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 二元共晶熔盐中于 700~1 000 °C 温度范围内的溶解行为。溶解实验结果表明, 850 °C 时金属锑和铋的溶解平衡可以在 20 min 内完成, 二者的饱和溶解度分别为 3.80% 和 1.39%; 两金属的溶解度随着溶解温度的升高而增加, 在 1 000 °C 时分别为 4.53% 和 2.89%。溶解样品的 XRD 和 SEM 表征结果说明, 锑和铋不与熔盐反应, 能稳定存在于熔盐中, 溶解的锑和铋主要呈金属颗粒形式夹杂于熔盐中。可见, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 熔盐可以被用作硫化锑(铋)熔炼的惰性介质。

关键词: 熔盐; 溶解度; 锑; 铋; 固硫熔炼

中图分类号: TF8

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2018)05-0055-05

Dissolution Features of Antimony and Bismuth in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ Binary Eutectic Molten Salt

YE Longgang, OUYANG Zhen, HU Yujie, XIA Zhimei, XIAO Li, CHEN Bin

(College of Metallurgical and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: An investigation has been made of the dissolution behaviors of metal antimony and bismuth in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ binary eutectic molten salt within the temperature range of 700 °C to 1 000 °C. The experiment results show that the dissolution equilibrium of antimony and bismuth can be completed within 20 minutes at 850 °C, with their saturated solubility being 3.80% and 1.39% respectively. The saturated dissolution increases positively with the increase of the temperature, with 4.53% being the highest dissolution of Sb and 2.89% of Bi at 1 000 °C. The XRD and SEM results of dissolved samples show that Sb and Bi, which can exist in the molten salt, do not react with it, with the dissolved antimony and bismuth mainly metallic particles mixed with the molten salt. Therefore, it can be drawn that $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ molten salt can serve as an inert medium for antimony sulphide (bismuth) smelting.

Keywords: molten salt; solubility; antimony; bismuth; sulfur-fixing smelting

1 研究背景

工业企业的绿色生产和节能减排是实现可持续发展的必然途径, 然而传统的冶炼企业现在已经成为

主要的污染源排放单位和能源高消耗单位。有色金属, 特别是重有色金属的冶炼, 当前大多采用高温火法冶金技术, 其提取与冶炼基本上都是通过物料熔

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604105)

作者简介: 叶龙刚(1986-), 男, 安徽六安人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事有色金属清洁冶金与资源循环利用方面的教学与研究, E-mail: yelonggang@sina.cn

融状态下进行氧化还原反应,将精矿中的脉石成份转变为 $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO(MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O)}$ 的熔渣。由于火法冶金技术中的熔炼温度基本为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 以上,因而会带来重金属挥发污染、能耗较高、设备腐蚀较大等问题,若操作条件控制不当,还会造成低浓度 SO_2 烟气污染等^[1-3]。

熔盐的高温稳定性能较好,并且具有蒸汽压较低、黏度较低、导电性能良好、离子迁移和扩散速度较快、热容量较高等优点^[4-6],因而被广泛地应用于材料制备、太阳能熔盐电池、核工业、冶金工业、环境保护等工程领域中^[7-9]。同时,熔盐的熔点较冶炼渣低得多,如能以熔盐代替现行的多元熔渣作为冶炼反应介质,则能使熔炼温度大幅度降低。为此,有前苏联学者提出了用熔盐(NaOH)熔炼硫化铅矿,直接产出金属铅,同时生成硫化钠,以固定元素硫。此后,国内学者徐盛明等^[10]也对该方法展开了系统研究,比较了几种最新的直接炼铅法,并以碱性直接炼铅法处理银精矿,实现了其低温($300\sim 600\ ^\circ\text{C}$)、固硫熔炼;国外的 E. V. Margulis^[11]进行了硫酸铅膏的熔盐熔炼,获得的铅回收率在 98% 以上。

已有以 NaOH 为主体的熔盐具有强腐蚀性和活性,对设备材料的要求较高;同时,因其活性较高而易与矿石中的脉石成分反应。因此,本团队将碱性熔炼、固硫熔炼等清洁冶金方法进行有机融合,并结合我国的资源特点,提出了硫化锑(铋)熔盐固硫-还原熔炼工艺^[12-13]。该工艺使用氧化锌作为固硫剂,在 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中实现一步熔炼产出金属锑或铋,其反应过程如图 1 所示,图中 Me 表示 Sb 或 Bi。

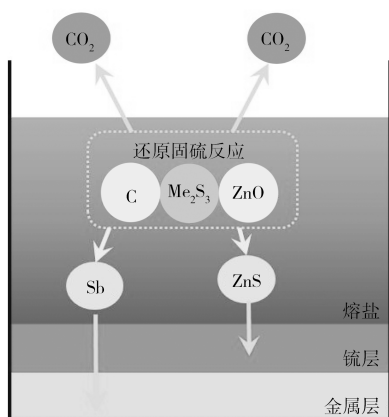


图 1 硫化锑(铋)精矿的熔盐熔炼示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molten salt smelting of antimony (bismuth) sulfide

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 体系作为最简单的二元共晶体系,其熔点较单一熔盐体系的低,只有 $635\ ^\circ\text{C}$,共晶点时 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.623$ ^[14]。同时,该熔盐碱性较 NaOH 体系的弱^[15],更能减少熔盐本身与矿石中酸性脉石

间的反应。此外,以硫化锌的形式固定硫,解决了低浓度 SO_2 的排放问题。因此,用作锑和铋的熔盐熔炼介质更具可行性,在前面的研究工作中也证实了锑和铋的直收率都在 92% 以上^[16]。为了进一步提高金属的直收率,对金属锑和铋在熔盐中的溶解度和反应行为进行研究显得十分必要。熔炼过程中得到的金属因密度较大而沉降于熔体最下部,汇集成单独的金属相,但是在沉降和长期储存期间会发生与熔盐的接触、碰撞、分离等过程,有可能发生物理溶解或化学反应。因此,本研究拟探讨金属锑和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 共晶熔盐中的溶解量和反应行为,以期以硫化锑和硫化铋矿的熔盐固硫熔炼提供更好的理论和工艺指导。

2 实验

本实验中所用的碳酸钠和氯化钠均为分析纯,金属锑和铋都是 4N (99.99%) 高纯金属。为了确保每次实验的均匀性,一次性配制共晶熔盐,以保证在以后每次测试中的样品都是同一次制备的。样品的具体配制方法如下:首先,将 Na_2CO_3 和 NaCl 样品在 $270\ ^\circ\text{C}$ 温度下烘干 48 h,以使其完全脱去吸附水和结合水;然后,按比例称取一定量的 Na_2CO_3 和 NaCl ,在研钵中研磨并混合均匀后加入刚玉坩埚中;升温到 $900\ ^\circ\text{C}$,待物料完全熔化后再保温 30 min;取出并自然冷却到室温后,在粉碎机中磨成粉状;接下来,将粉末状样品于 $200\ ^\circ\text{C}$ 温度下烘干 10 h,再置于干燥器中储存备用。

锑和铋在熔盐中的溶解度测定在管式炉中进行,采用等温饱和法。实验每次取 20 g 盐混合物并将其置于坩埚中,待炉温升高到设定温度后放入坩埚,熔盐熔化后再保温 10 min,然后放入质量为 5 g 左右的金属颗粒一块,其溶解过程示意如图 2 所示。

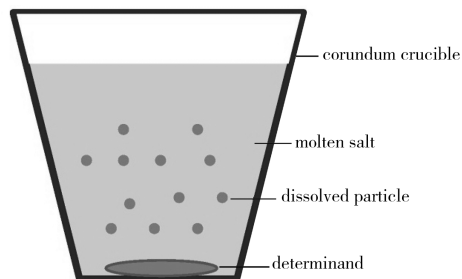


图 2 溶解度测试过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of solubility measurement

实验过程中,每隔一定时间取上层试样,加酸溶样后用电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)发射光谱法分析其中金属锑和铋的含量;保温一定时间后,取出坩埚,冷却后取出

样品,并对其进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析。

采用Rigaku公司生产的TTR-Ⅲ型X射线粉末衍射仪检测样品的物相,测试条件如下:Cu/K α 、工作电压为40 kV、工作电流为250 mA、样品扫描速度为5~10 °/min、步进0.01~0.02°。对于样品的微观形貌观察,采用日本电子公司生产的JSM-6360LV型扫描电子显微镜,对经镶嵌抛光后的样品进行背散射电镜观察(backscattered electron microscopy, BSEM),且镶嵌的材料为环氧树脂和三乙醇胺,在金相抛光机上进行打磨,熔盐试样抛光时选用无水乙醇作为打磨剂。

3 结果与讨论

3.1 时间对铈和铋溶解度的影响

在850 °C温度下,考察了保温时间对铈和铋在熔盐中溶解度的影响,所得结果如图3所示。

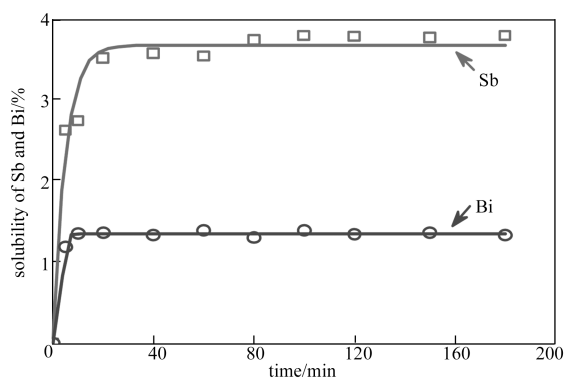


图3 铈和铋在熔盐中的溶解度随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of time effect on the solubility of Sb and Bi in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ molten salt

从图3中可以看出,铈和铋达到溶解平衡的时间较短,保温20 min后,铈和铋的溶解度都近似饱和,此后至180 min,两者的溶解度都基本没有变化,分别为3.795 4%和1.388 1%。因为在高温环境中,扩散和平衡非常快。从图3中还可以看出,铈的溶解量比铋的要大,这可能与金属与熔盐的相互作用有关,这也说明硫化铋比硫化铈更适合在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 共晶熔盐中进行熔炼。溶解的金属以单质的形态存在于熔盐离子中,或者与盐成分发生反应生成相应的化合物而溶于熔盐中。

3.2 温度对铈和铋溶解度的影响

为了保证金属铈和铋在熔盐中有足够的平衡时间,固定保温时间为120 min,考察温度对铈和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 共晶熔盐中溶解度的影响,所得结果如图4所示。

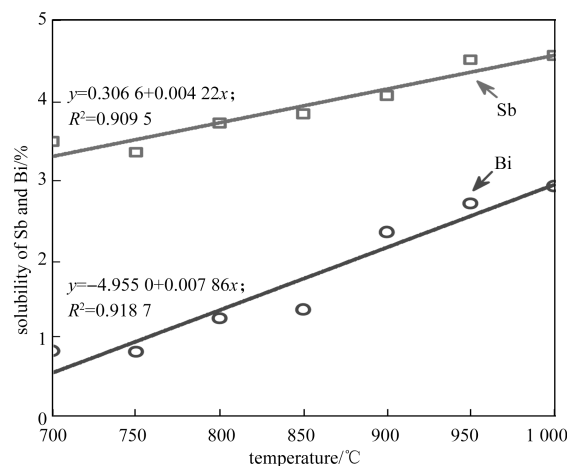


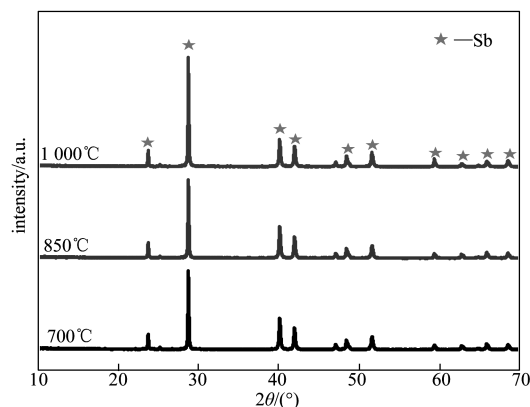
图4 铈和铋在熔盐中的溶解度随温度的变化关系

Fig. 4 Effect of temperature on the solubility of Sb and Bi in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ molten salt

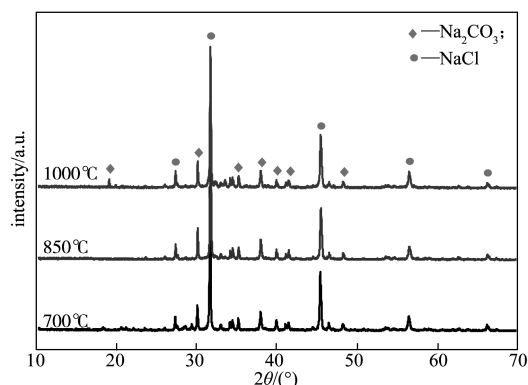
从图4中可以看出,温度对铈和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 熔盐中的溶解度影响较为明显,随着温度的不断升高,二者的溶解度基本呈线性增加的变化趋势。其中,铈的溶解度从700 °C时的3.45%增加到1 000 °C时的4.53%;相应地,铋的溶解度从700 °C时的0.82%增加到1 000 °C时的2.89%。这是因为:一方面,温度升高,分子扩散速率加快,导致扩散到熔盐中的金属量增加,使得高温时的平衡溶解量要高于低温时的;另一方面,温度升高,使得金属的蒸汽压升高,以铈为例,其在700 °C和1 000 °C时的蒸汽压分别为58 Pa和1 920 Pa,因而下层熔融金属的蒸发量加大,在挥发穿过熔盐层时增加了与熔盐的接触,引起机械夹杂和化学反应溶解量增加,导致金属的表观溶解度增加。

3.3 铈和铋与熔盐的反应行为

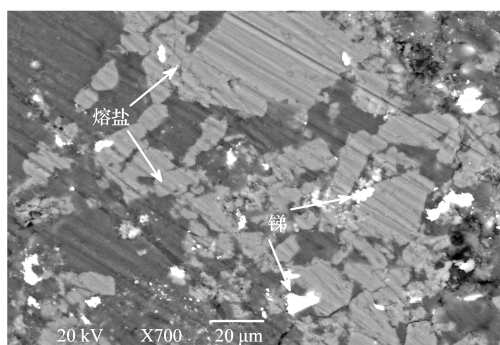
为了考察温度对铈和铋与熔盐反应行为的影响,对700, 850, 1 000 °C下的样品进行了XRD分析,分别检测了下层金属和上层熔盐的物相,对850 °C温度下溶解了金属的熔盐进行了SEM分析,其中铈的反应结果如图5所示。



a) 金属铈的XRD图



b) 熔盐的 XRD 图



c) 850 °C 时熔盐的 BSEM 图

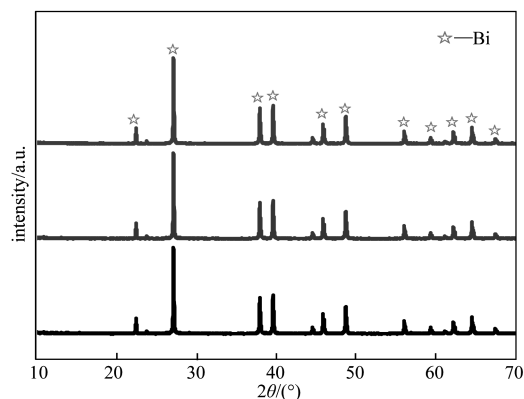
图 5 样品铋和熔盐于不同温度下保温的 XRD 图和熔盐的 BSEM 图

Fig. 5 XRD patterns of the Sb samples heat preservation under different temperatures and BSEM images of salt samples

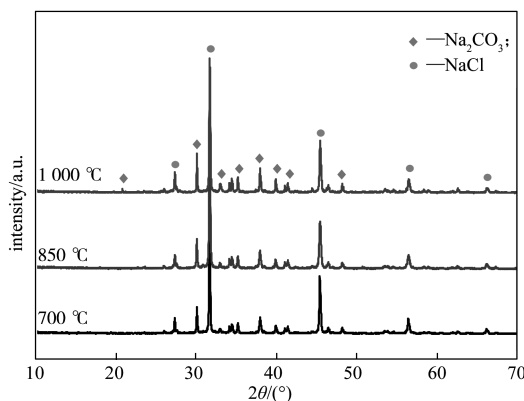
从图 5 中可以看出, 金属铋在熔盐中长时间保温后仍能保持其金属形态不变, 700, 850, 1 000 °C 的金属样 XRD 图谱中只有铋的峰, 说明铋能在熔盐中稳定存在, 不会与碳酸钠发生碱熔反应或与氯化钠发生氯化反应。另外, 由于金属的密度较熔盐大得多, 因此两者也不大量互混, 可通过自然沉降分离, 这一结果可以从金属样的衍射结果中完全没有熔盐的峰得出。同时, 溶解了金属铋的熔盐中也只检测出了碳酸钠和氯化钠熔盐组成的峰, 说明熔盐介质在与金属的长时间接触和高温下也基本保持组成和形态不变, 因此可以作为金属铋熔盐熔炼的稳定介质使用。而由于铋在熔盐中的最大溶解度也只有 4.53%, 使得其无法通过 XRD 检测出其物相形态。而由图 5c 可看出, 熔盐中的铋呈无序状态分散在熔盐中, 两者有明显的衬度, 可见, 金属主要是以物理夹杂损失在熔盐中, 而非化学反应。因此, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 共晶熔盐可以作为硫化铋熔炼的惰性反应介质。

同样, 对铋进行了 XRD 和 SEM 分析, 所得结果如图 6 所示。由图 6 可知, 与铋相同, 金属铋在熔盐中长时间保温后也能保持其金属形态不变, 直到 1 000 °C 的金属样 XRD 图谱中也只有铋, 说明铋能在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 熔盐中稳定存在, 金属铋中也不

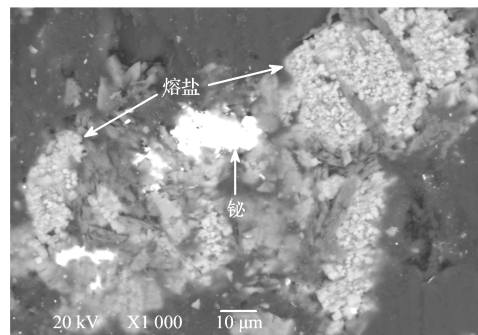
会夹杂熔盐成份, 从而可以在熔炼时获得纯度较高的金属铋。同时, 溶解了金属铋的熔盐中也只检测出了碳酸钠和氯化钠盐份的峰, 说明熔盐介质与金属铋间的独立稳定性, 因此同样可以作为金属铋熔盐熔炼的反应介质。而通过图 6c 可以看出, 熔盐中少量的金属铋呈无序状态分散在熔盐中, 其量较金属铋少得多, 这也验证了溶解度测试中铋的溶解量要少于铋的结论。金属铋以物理夹杂的方式损失在熔盐中, 金属铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 熔盐中可稳定存在。



a) 金属铋的 XRD 图



b) 熔盐的 XRD 图



c) 850 °C 时熔盐的 BSEM 图

图 6 样品铋于不同温度下保温后的 XRD 图和熔盐的 BSEM 图

Fig. 6 XRD patterns of Bi samples heat preservation under different temperatures and BSEM images of salt samples

4 结论

本文采用等温饱和法研究了金属铈和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 二元共晶熔盐中的溶解行为, 得到如下结论:

1) 850 °C 时, 金属铈和铋在 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 熔盐中的溶解可在 20 min 内达到平衡, 二者的平衡溶解度分别为 3.795 4% 和 1.388 1%。

2) 在 700~1 000 °C 温度范围内, 铈和铋的溶解度随着溶解温度的升高而增加, 在 1 000 °C 时分别为 4.53% 和 2.89%。

3) 溶解过程中铈和铋不与熔盐反应, 能稳定存在于熔盐中, 熔融金属层也不会夹杂金属。

4) 熔盐中溶解的铈和铋主要呈金属颗粒形式夹杂于熔盐中。因此, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ 熔盐可作为硫化铈(铋)熔炼的惰性介质, 且可以得到纯度较高的金属铈和铋。

参考文献:

- [1] 彭容秋. 重金属冶金 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 1-27.
PENG Rongqiu. The Metallurgy of Heavy Metal[M]. Changsha: Central South University, 2004: 1-27.
- [2] 刘志宏. 中国铜冶炼节能减排现状与发展 [J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 1-11.
LIU Zhihong. Current Situation and Development of Energy Saving and Waste Reduction in Chinese Copper Smelting Industry[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(5): 1-11.
- [3] 张 念, 李跃新. 中国铅锌产业格局及“十三五”发展展望 [J]. 铜业工程, 2016(3): 1-6.
ZHANG Nian, LI Yuxin. China's Lead and Zinc Industry Situation and the Prospect of the Development During "13th Five-Year" Plan[J]. Copper Engineering, 2016(3): 1-6.
- [4] CHEN G Z, FRAY D F, FARTHING T W. Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride[J]. Nature, 2000, 407: 361-364.
- [5] GUO Cuiping, LI Changrong, DU Zhenmin. Thermodynamic Optimization of the NaCl-PrCl_3 System and the LiCl-NaCl-PrCl_3 System[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540: 85-90.
- [6] ZHOU D, ZHAO C Y, TIAN Y. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change(PCMS) in Building Applications[J]. Applied Energy, 2012, 92(4): 593-605.
- [7] ZHAO C Y, WU Z G. Thermal Property Characterization of a Low Melting-Temperature Ternary Nitrate Salt Mixture for Thermal Energy Storage Systems[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 96(12): 3341-3346.
- [8] FUJIWARA S, INABA M, TASAKA A. New Molten Salt Systems for High Temperature Molten Salt Batteries: Ternary and Quaternary Molten Salt Systems Based on LiF-LiCl , LiF-LiBr , and LiCl-LiBr [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(8): 4012-4018.
- [9] BAO M, WANG Z W, GAO B L, et al. Electrical Conductivity of $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Molten Salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3788-3792.
- [10] 徐盛明, 吴延军. 碱性直接炼铅法的应用 [J]. 矿产保护与利用, 1997(6): 31-33.
XU Shengming, WU Yanjun. Application of Direct Basic Lead-Smelting Process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997(6): 31-33.
- [11] MARGULIS E V. Low Temperature Smelting of Lead Metallic Scrap[J]. Erzmetall, 2000, 53(2): 85-89.
- [12] YANG Jiangang, HE Dewen, TANG Chaobo, et al. Thermodynamics Calculation and Experimental Study on Separation of Bismuth from a Bismuth Glance Concentrate Through a Low-Temperature Molten Salt Smelting Process[J]. Metallurgy and Materials Transaction B, 2011, 42(4): 730-737.
- [13] 叶龙刚, 唐朝波, 唐漠堂, 等. 硫化铋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.
- [14] IWASAWA K, YAMAGUCHI S, MAEDA M. Phase Relation and Thermodynamic Properties of $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ System as a Basic System for Secondary Fly Ash in Incineration Processes of Municipal Wastes[J]. Material Transactions, 2001, 42(12): 2480-2486.
- [15] YE Longgang, TANG Chaobo, CHEN Yongming, et al. Thermal Physical Properties and Stability of the Eutectic Composition in a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ Binary System[J]. Thermochimica Acta, 2014, 596(10): 14-20.
- [16] YE Longgang, TANG Chaobo, CHEN Yongming, et al. One-Step Extraction of Antimony from Low-Grade Stibnite in Sodium Carbonate-Sodium Chloride Binary Molten Salt[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 93: 134-139.

(责任编辑: 廖友媛)