doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.005

真空蒸馏—分级冷凝法提纯锑

谈仁杰[1,2]，田庆华[1,2]，辛云涛[1,2]，许志鹏[1,2]

（1. 中南大学 冶金与环境学院，长沙 410083；
2. 中南大学 资源循环研究院，长沙 410083）

摘要：为降低工业锑中As、Pb和Bi等杂质含量，采用真空蒸馏—分级冷凝法开展提纯试验，考察蒸馏温度和保温时间对锑挥发、产品纯度、直收率及杂质分布的影响，并结合饱和蒸气压、蒸气碰撞和均质形核计算分析组元分离行为。结果表明：在973~1 073 K的范围内，Sb饱和蒸气压随温度升高增大，促进锑由熔体向冷凝区迁移；降低冷凝温度或提高锑分压均增大过饱和度，并降低临界核半径和形核势垒。保温6 h时，1#冷凝壁产品纯度和直收率在1 033 K达到最高值，继续升温后均下降。1 033 K下，延长保温时间可提高锑回收量，12 h时直收率约为82%。综合产品质量和试验周期，在炉内总压100 Pa、蒸馏温度1 033 K、第一冷凝区设定温度773 K、保温6 h的条件下，1#冷凝壁获得纯度99.99%的锑产品，As、Pb和Bi含量分别为36.91、8.19、4.12 mg/kg。Pb主要向残留物分配，As在后续冷凝区域富集；将各冷凝区的冷凝物分别收集，可以实现锑与主要杂质的分离。

关键词：真空蒸馏；分级冷凝；锑；提纯；杂质分布

中图分类号：TF818　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2323-14

引用格式：谈仁杰，田庆华，辛云涛，等. 真空蒸馏—分级冷凝法提纯锑[J]. 有色金属（冶炼部分），2026(11): 2323-2336. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.005.

Tan Renjie, Tian Qinghua, Xin Yuntao, et al. Antimony Purification by Vacuum Distillation and Fractional Condensation[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2323-2336. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.005.

锑（Sb）是一种稀有且分布广泛的金属，提纯后的锑金属是锑基产品的基础原材料，在新能源、半导体、光伏等先进技术领域有着广泛应用[1-2]。工业锑经过常规精炼后仍含有As、Pb、Bi、Fe、Ni和Cu等杂质，其中，As、Pb和Bi的深度脱除是高纯锑制备中的主要问题[3]。因此，研究锑与关键杂质的分离规律，在降低杂质含量的同时提高目标产品收率，对高纯锑前端提纯具有实际意义。

现有锑提纯方法主要包括化合物转化、电解精炼、真空蒸馏和区域熔炼[4]。化合物转化路线可通过选择性反应强化除杂，Kong等[5]利用原位形成的Cu_2Sb/Cu颗粒脱除酸性$SbCl_3$溶液中的微量As，实现了锑砷的选择性分离。对于金属锑原料，真空蒸馏直接利用组元挥发能力的差异进行提纯，可作为区域熔炼前的预处理工序。Zhang等[6]研究了真空蒸馏及区域熔炼中的As、Pb分离行为，发现真空蒸馏能够有效降低Pb含量，而As与Sb的共同迁移限制了除砷效果。这表明，蒸馏过程既要促进Sb挥发，也需控制杂质进入目标冷凝物的比例。

围绕杂质迁移与蒸馏程度的关系，Li等[7]建立了锑熔体及馏出物中杂质含量的变化模型，指出Pb、Bi的传质同时受液相边界层和液气界面过程影响，而Cu、Fe、Ni主要受液气界面过程控制。Zheng等[8]发现，随着蒸馏进行，残留物及馏出物中Pb、Bi含量均呈增加趋势，控制蒸馏程度有利于限制其进入产品。Xu等[9]采用两步真空蒸馏，先挥发脱除Zn、Na、Mg

收稿日期：2026-09-14　　**修回日期：**2026-10-08　　**录用日期：**2026-10-09

基金项目：山东省技术创新引导计划（YDZX2024091）

作者简介：谈仁杰（1999— ），男，博士研究生；**通信作者：**许志鹏（1989— ），男，博士，教授

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

和As等杂质，再蒸出Sb并使低挥发性杂质留在残留物中，获得了纯度99.998%的锑。上述研究说明，不同杂质需要采用相应的分离方式，提高蒸发强度并不必然提高产品纯度。

分级冷凝为控制挥发组分的去向提供了进一步调节手段。程越伟等[10]研究含砷锑物料真空挥发—定向冷凝过程，发现蒸发温度改变了As、Sb的冷凝区间，温度过高会增加两者冷凝区域的重叠。Zhang等[11]将真空蒸馏与选择性冷凝结合，使As向上部馏出物富集，Bi、Pb等向下部残留物富集，并通过两轮提纯获得纯度99.99992%的中段锑产品。Chen等[12]采用多温区真空蒸馏研究锑提纯，进一步表明蒸发区、冷凝区及系统压力的配合对分离效果具有重要作用。由此可见，冷凝器既承担蒸气回收，也参与杂质分配，按区域及收集表面分别取样是评价分级冷凝效果的必要环节。

基于上述研究，本文以工业锑为原料，在100 Pa炉压和773 K冷凝区设定温度下，考察973~1 073 K及4~12 h对挥发、提纯和收集的影响。以1#冷凝壁产物为目标产品，结合不同部位的成分分布，确定适宜的蒸馏条件和收集方式；进一步通过蒸气压、碰撞频率及均质形核计算，解释Sb与As、Pb、Bi在蒸发和冷凝阶段的迁移规律，为工业锑制备4N锑提供试验依据。

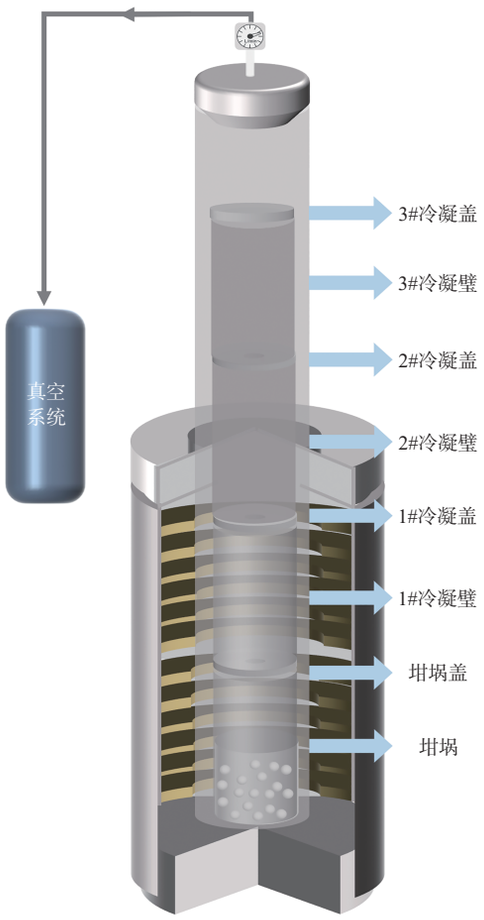


图1 真空蒸馏-分级冷凝试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for vacuum distillation and fractional condensation

1 试验部分

1.1 原料与装置

试验采用来自湖南某锑冶炼厂电积工艺产出的阴极锑，纯度为3N，主要杂质含量(mg/kg)：Al 31.7、Fe 94.5、Ni 118.2、Cu 37.0、Zn 39.7、As 240.5、Pb 410.0、Bi 30.5。可以看出，原料中Pb、As和Ni含量分别为410.0、240.5和118.2 mg/kg，另含少量Fe、Zn、Cu、Al和Bi。根据原料组成及真空提纯中关键杂质的分离特点，重点讨论Sb与As、Pb、Bi的分离，同时考察其余主要杂质对产品纯度的影响。

试验装置如图1所示，主要由立式真空炉、加热与控温系统、石墨坩埚、分级冷凝器和真空系统组成。坩埚及冷凝器均为定制高纯石墨部件。真空炉采用两段控温，下部蒸发区与第一冷凝区的温度可分别调节。第一冷凝区设定为773 K，设定温度经校温环校正。原料置于下部蒸发区，蒸气经中心通道向上迁移，依次经过各级冷凝器，冷凝壁与冷凝盖的产物分别收集。下部坩埚及加热区通过热辐射和构件导热影响上部冷凝器，蒸气冷凝放热也会改变冷凝区的热负荷。试验中，通过分别调节蒸发区与第一冷凝区的设定温度，配置蒸发和冷凝条件。各级冷凝器沿蒸气迁移方向布置，通过分部位收集实现冷凝产物的分离。

1.2 方法与表征

为比较蒸馏温度和保温时间的作用，每次装料量固定为200 g，受试验设备抽真空能力限制，炉内绝对压力控制为100 Pa；蒸发区和第一冷凝区分别调温，第一冷凝区设定温度为773 K，经校温环校正。将原料装入石墨坩埚后，依次安装坩埚盖和各级冷凝器，密封炉体并抽真空。升温时间为2 h，蒸发区达到目标温度后开始计时并保温。温度试验分别在973、993、1 013、1 033、1 053、1 073 K下进行，保温时间均为6 h；时间试验在1 033 K下进行，保温时间分别为4、6、8、10、12 h。本文所述冷凝温度为第一冷凝区经校温环校正的设定值，各收集表面未单独测温。

保温结束后停止加热，待装置冷却后取出各部件，分别收集坩埚残留物、坩埚盖及各级冷凝壁和冷凝盖产物，称量并记录质量。各部位样品分别取样，采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS，NEXION 2000)测定杂质含量。以1#冷凝壁收集物作为目标产品，评价纯度及直收率，其他部位产物用于分析挥发组分去向和杂质富集位置。挥发率与产品直收率分别按式(1)和式(2)计算。产品纯度按已测杂质含量之和差减计算。

$$\alpha=\frac{m_0-m_r}{m_0}\times100\% \tag{1}$$

$$\eta=\frac{m_1}{m_0}\times100\% \tag{2}$$

式中，α为挥发率(%)；η为产品直收率(%)；m_0为原料质量(g)；m_r为坩埚残留物质量(g)；m_1为产物质量(g)。通过质量与成分的分区统计，分别评价锑的挥发程度、目标区域回收量和除杂效果。

2　结果与讨论

2.1　真空蒸馏—分级冷凝理论基础

真空蒸馏过程中，金属及杂质由熔体进入气相，经输运和冷凝形成不同部位的收集物。饱和蒸气压反映各组元的挥发倾向，碰撞频率描述气相粒子的接触程度，过饱和度与界面能则影响初生核的形成。本节采用理想气体、硬球碰撞和经典均质形核模型，分析温度及组分分压的作用，讨论锑与杂质可能的挥发和凝聚行为。碰撞计算选取1、10和20 Pa作为组分参考分压。

2.1.1　金属饱和蒸气压

饱和蒸气压反映金属在一定温度下的挥发能力，是判断真空蒸馏分离倾向的基本参数。相同温度下，纯组分饱和蒸气压越高，其挥发倾向越强；金属与杂质的蒸气压差异越大，越有利于利用蒸发过程进行分离。纯金属的蒸气压与温度有关，可由Clausius-Clapeyron方程表示[13]，采用式(3)计算纯组分饱和蒸气压。

$$\lg p_i^*=\frac{A}{T}+B\lg T+CT+D \tag{3}$$

式中，p_i^*为元素i的纯组分饱和蒸气压(Pa)；T为热力学温度(K)；A、B、C、D为蒸发常数，可通过查阅相关热力学手册[14]获得。

锑及部分杂质的饱和蒸气压与温度的关系如图2所示。各组分饱和蒸气压均随温度升高而增大，但达到相近蒸气压所需的温度存在明显差异。As、Zn在较低温度下即可具有较高蒸气压，易进入气相；Pb、Bi的挥发性低于Sb，Cu、Fe则更低。因此，Sb蒸出时，Pb、Bi及Cu、Fe等杂质具有向蒸发残留物分配的倾向，而As、Zn容易随蒸气进入冷凝区。

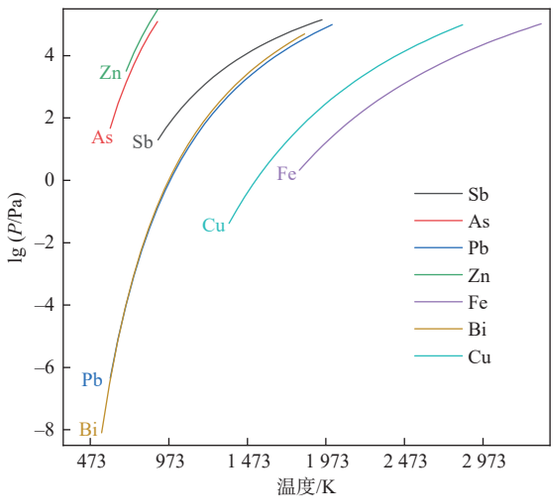


图2　锑及部分杂质的饱和蒸气压与温度关系

Fig. 2　Saturation vapor pressures of antimony and selected impurities as a function of temperature

在973~1 073 K的范围内，按式(3)计算，Sb饱和蒸气压由65.26 Pa增至273.7 Pa，增大至原来的4.19倍。随温度升高，各杂质的饱和蒸气压也逐渐增大，其逸出还受熔体活度及气相分压影响[15]。由此可知，在其他条件相近时，提高蒸馏温度有利于促进Sb挥发；Pb、Bi等低挥发性杂质倾向于留在残留物中，而As等易挥发杂质可能随Sb进入冷凝区，需要利用冷凝条件的差异进一步分离。

2.1.2　温度和分压对蒸气碰撞频率的影响

金属蒸气粒子的热运动和相互碰撞为团聚提供接触条件，是蒸气冷凝过程的重要基础。碰撞频率表示单个粒子单位时间内与同类粒子发生碰撞的次数，可用于分析温度和组分分压对粒子接触程度的影响。根据式(4)和式(5)，可以计算平均运动速度和单粒子自碰撞频率[16]。在相同模型下，以p_i^*代替p_i，可获得饱和状态的参考碰撞频率，用于比较不同温度和分压下的气相状态。

$$\bar{v}_i=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{4}$$

$$z_{ii}=\sqrt{2}\pi d_i^2\frac{p_i}{k_BT}\bar{v}_i \tag{5}$$

式中，M_i为气体摩尔质量(kg/mol)；d_i为有效碰

撞直径(m);p_i为组分分压(Pa);k_B为玻尔兹曼常数;R为气体常数。Sb、As、Pb和Bi的有效碰撞直径分别取3.228×10^{-10}、2.50×10^{-10}、3.50×10^{-10}、3.09×10^{-10} m。计算结果如图3所示。摩尔质量、有效碰撞直径和分压均按所选等效粒子定义,计算结果用于比较温度和分压的影响。

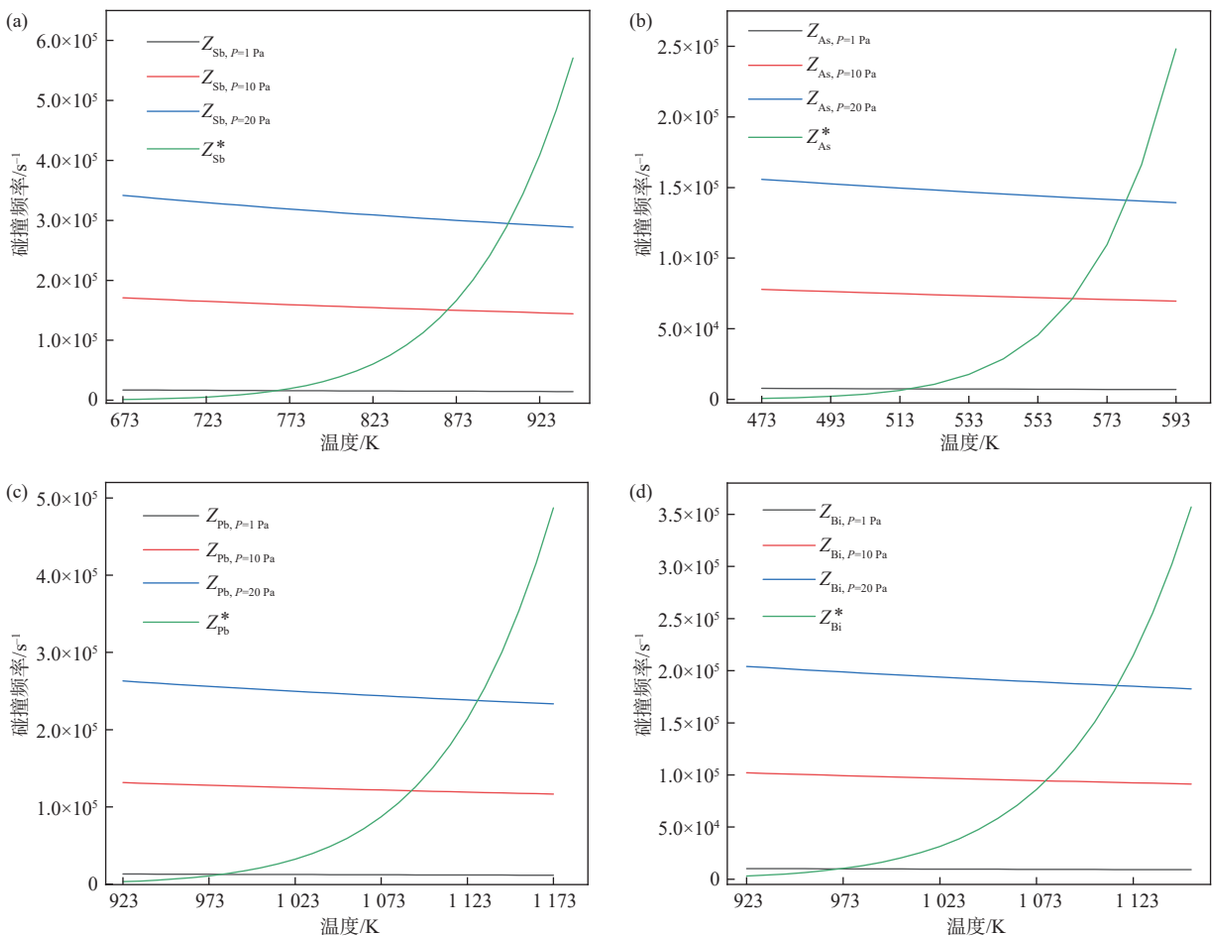


图3 温度和参考分压对Sb、As、Pb和Bi蒸气碰撞频率的影响

Fig. 3 Effects of temperature and reference partial pressure on vapor collision frequencies of Sb, As, Pb and Bi

图3为Sb、As、Pb和Bi在1、10和20 Pa参考分压下的碰撞频率,其中,Z_i^*表示以饱和蒸气压代入式(5)所得的参考值。在分压不变时,碰撞频率与$T^{-1/2}$成正比,随温度升高缓慢降低;在温度不变时,碰撞频率随分压增加而成比例提高。降温虽然降低了粒子平均运动速度,但相同分压下的粒子数密度增大,因而碰撞频率上升。饱和参考曲线则随温度升高迅速增大,表明饱和蒸气压的增加对该曲线起主导作用。

在采用相同粒子参数时,$z_{ii}/z_{ii}^*=p_i/p_i^*$,即碰撞频率与饱和参考频率的比值等于过饱和比。两条曲线的交点对应$p_i=p_i^*$,反映饱和条件。在图3所取的相同参考分压下,As的饱和温度低于Sb。由此预计,在适宜的局部温度和组分分压下,Sb与As可能在不同位置凝聚;沿蒸气迁移方向设置分级收集表面,有利于利用这种凝聚条件差异实现分离。

温度一定时,提高Sb分压会增加同类粒子的碰撞频率,并提高过饱和度。因此,改变蒸气供给强度可能影响其团聚和凝聚倾向。粒子接触后的初生核能否继续长大,还取决于形核过程的自由能变化。

2.1.3 锑蒸气气液均质形核

气液形核是过饱和蒸气形成初生液滴的过程。液滴形成时,凝聚使体积自由能降低,而新界面的产生使表面自由能增加,两者竞争决定了临界核尺寸和形核势垒。临界半径越小、形核势垒越低,形成可继续长大的液态核所需的自由能代价越小。将初生核近似为球形,采用经典均质形核模型[17],计算锑蒸气的过饱和比、临界核半径及形核势垒,计算式如

式(6)~(8)所示。本节以气相内部形成球形核为计算条件，比较温度和Sb分压对临界核参数的影响。

$$S_j=\frac{p_s}{p_j^*} \tag{6}$$

$$r_j^*=\frac{2\gamma_j V_{m,j}}{RT\ \ln S_j} \tag{7}$$

$$\Delta G_j^*=\frac{16\pi\gamma_j^3 V_{m,j}^2}{3(RT\ \ln S_j)^2} \tag{8}$$

式中，S_j为过饱和比；p_j^*为凝聚相平衡蒸气压(Pa)；γ_j为核与气相之间的界面能(J/m^2)；$V_{m,j}$为凝聚相摩尔体积(m^3/mol)；r_j^*为临界核半径(m)；ΔG_j^*为形核势垒(J)，后文及图中以k_BT为能量标度，数值按$\Delta G_j^*/(k_BT)$换算，其中，k_B为玻尔兹曼常数，T为各计算点对应的热力学温度(K)。当S_j>1时，可以计算临界核参数，用下标l和s分别表示液相和固相，其中，液气界面能采用液态锑表面张力近似，固气界面能采用各向同性表面能估算，计算参数见表1。

表1　锑蒸气均质形核计算参数[18-19]

Table 1　Parameters used in homogeneous nucleation calculations for antimony vapor[18-19]

参数	取值	单位
Sb液相参考蒸气压	$10^{8.495-6500/T}$	Pa
液气界面能γ_l	$0.367-0.5\times10^{-4}(T-903.8)$	J/m^2
固气界面能γ_s	$0.68-1.0\times10^{-4}T$	J/m^2
液相摩尔体积$V_{m,l}$	$1.88\times10^{-5}[1+1.3\times10^{-4}(T-903.8)]$	m^3/mol
固相摩尔体积$V_{m,s}$	1.819×10^{-5}	m^3/mol
熔化焓ΔH_f	19 870	J/mol
熔点T_m	903.8	K

在723~823 K的范围内比较锑蒸气形核参数。该温区低于Sb体相熔点，气液形核对应过冷液态核，液相参考蒸气压由式(3)的Sb经验关系外推得到。由图4可知，在锑分压10 Pa时，温度由823 K降至723 K，液态临界核半径由2.17 nm减小至0.667 nm，形核势垒由647 k_BT降至70.2 k_BT。降温使平衡蒸气压下降，过饱和度增大，形成液态核所需克服的自由能势垒随之降低。

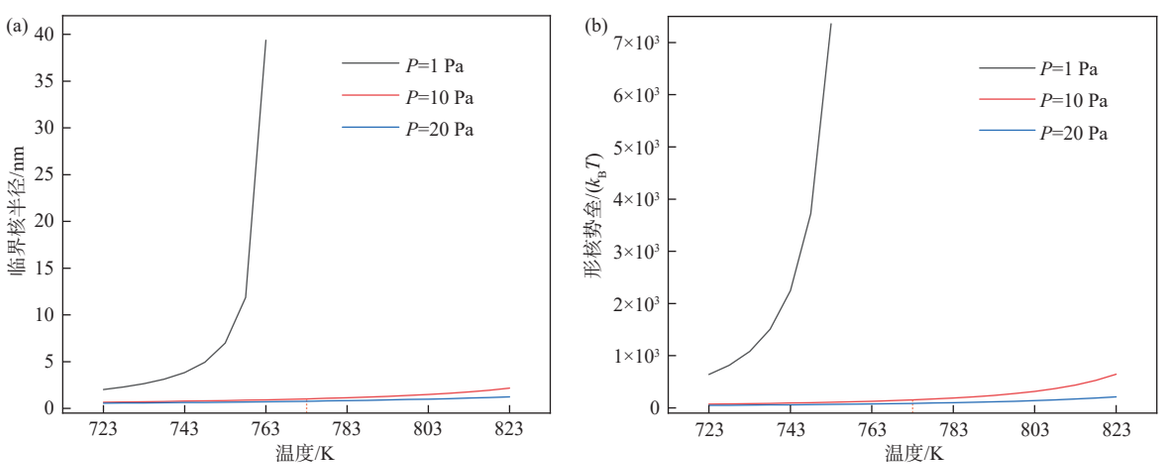


图4　冷凝温度和锑分压对气液均质形核临界半径与形核势垒的影响

Fig. 4　Effects of condensation temperature and Sb partial pressure on the critical radius and barrier of vapor-to-liquid homogeneous nucleation

提高锑分压同样有利于降低临界核参数。在773 K时，锑分压由10 Pa增至20 Pa，液态临界核半径由1.02 nm减小至0.768 nm，形核势垒由153 k_BT降至86.5 k_BT。较高分压提高了过饱和度，使较小液滴即可达到继续长大的临界条件。因此，在所用模型参数范围内，降低冷凝温度与提高锑分压均能够减小液态临界核尺寸，降低气液均质形核的自由能阻力。

上述计算表明，局部温度和Sb分压共同影响气液形核。蒸气进入较低温度区域后，平衡蒸气压下降，过饱和度增大，预计过冷液态初生核更易形成。改变冷凝温度或蒸气供给强度，可能使蒸气开始凝聚的位置发生变化，因此，二者应配合选择。

2.1.4　锑蒸气气固均质形核

气固形核是过饱和蒸气直接形成固态初生核的过程。低于Sb熔点时，固态为稳定凝聚相，其平衡蒸气压与过冷液态不同；同时，固气界面能也影响新生固态核的形成。因此，气固形核需要同时考虑凝聚相稳定性和界面形成能。将固相参数代入式(6)~(8)，并根据固液化学势差修正平衡蒸气压；忽略固液相比热差时，可得式(9)。

$$p_s^* = p_l^* \exp\left[-\frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_m}\right)\right] \tag{9}$$

式中，ΔH_f为Sb熔化焓(J/mol)；T_m为Sb体相熔点(K)。在$T<T_m$时，固相平衡蒸气压低于过冷液相参考值，相同锑分压下的固相过饱和度更高。由图5可知，锑分压为10 Pa时，温度由823 K降至723 K，固态临界核半径由2.68 nm减小至0.896 nm，形核势垒由1 578 k_BT降至205 k_BT。气固形核与气液形核呈相同的温度变化趋势，降温均使临界核尺寸和形核势垒下降。

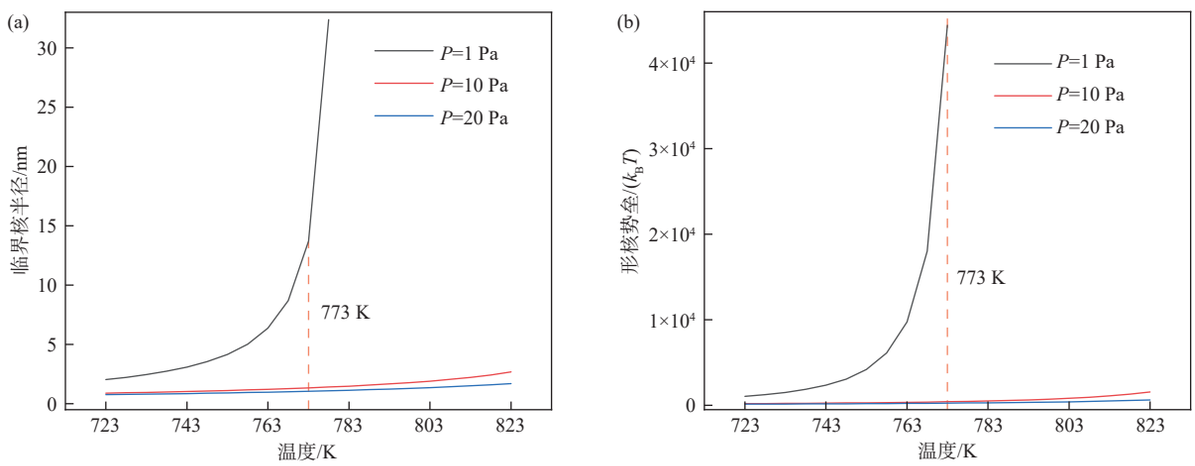


图5 冷凝温度和锑分压对气固均质形核临界半径与形核势垒的影响

Fig. 5 Effects of condensation temperature and Sb partial pressure on the critical radius and barrier of vapor-to-solid homogeneous nucleation

在773 K、锑分压10 Pa时，固相平衡蒸气压为0.780 Pa，过饱和比为12.83，固态临界核半径为1.34 nm，形核势垒为423 k_BT；相同条件下，液态临界核半径和形核势垒分别为1.02 nm和153 k_BT。固态核虽具有较高的过饱和度，但较大的固气界面能提高了形核代价，使气固势垒高于气液势垒。两种路径的比较表明，凝聚相稳定性与界面能共同决定形核难易；在本文参数下，过冷液态核具有较低的形成势垒，而降低温度均可增强两条路径的凝结驱动力。

气固和气液两种计算路径均表明，降温可增强Sb的凝聚倾向。固相的稳定性与初生核的形成难易还受到不同界面能的影响，因此预计凝聚行为会随局部温度和分压变化，而凝聚初期的相态与所经历的温度、分压条件及界面能有关。

2.2 锑的挥发与提纯规律

2.2.1 蒸馏温度的影响

为确定兼顾挥发和提纯的蒸馏温度，在炉内总压100 Pa、1#冷凝区设定温度773 K、保温6 h条件下，考察温度973~1 073 K对挥发率、1#冷凝壁产品纯度和直收率的影响，并比较各部位物料分布，结果见图6。

由图6可知，温度由973 K升高至1 033 K，挥发率由4.64%提高至34.26%，其中，1 013~1 033 K阶段增长较快；继续升温至1 053~1 073 K，挥发率保持在34%以上，增幅减小。该变化与2.1.1节中Sb饱和蒸气压随温度升高而增大的计算结果一致，表明升温能够促进Sb挥发。Guo等[20]对单质锑蒸发规律的研究也表明，固定压力下，蒸发速率的对数与温度倒数呈线性关系。

1#冷凝壁产品直收率随蒸馏温度升高先增加后降低，1 033 K时为28.61%，1 053~1 073 K时下降至26%左右。产品纯度同样在1 033 K达到温度试验中的最高值99.9924%，1 073 K时降至约99.962%。挥发率在高温段继续增加，而目标产品直收率和纯度同时下降，说明增加的蒸气供给没有按相同比例转化为目标区域的高纯产品。2.1.3和2.1.4节的形核计算表明，凝聚驱动力取决于局部温度和Sb分压。结合上述收率变化，增加蒸气供给时需同时考虑冷凝区的温度和收集能力；1#冷凝区温度及有效收集面积可作为后续优化的重点。

各部位物料分布显示，1#冷凝壁是主要冷凝收集部位，其他冷凝部位产物所占比例较小。1 033 K以上继续升温，1#冷凝壁产物比例不再提高，与其直收率变化相符。因此，在本试验的炉压、冷凝设定温度和6 h保温条件下，1 033 K能够兼顾Sb挥发、目标区域回收及杂质控制，确定为适宜蒸馏温度。

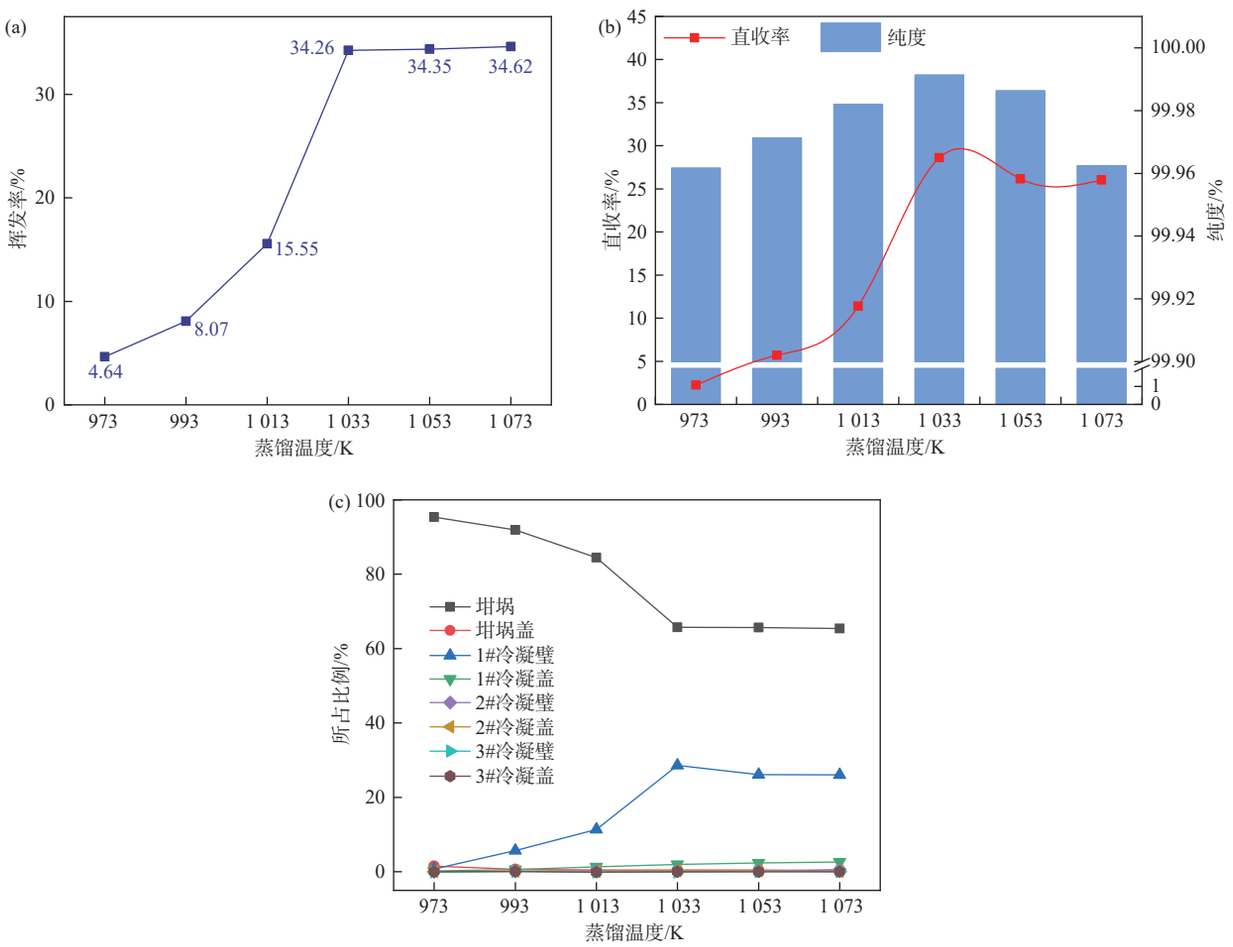


图 6　蒸馏温度对挥发率、产品纯度及直收率和各区域物料分布的影响

Fig. 6　Effects of distillation temperature on volatilization, product purity, direct yield and material distribution

2.2.2　保温时间的影响

为考察蒸馏程度对锑回收与产品质量的影响，在蒸馏温度 1 033 K、炉内总压 100 Pa、1#冷凝区设定温度 773 K 条件下，将保温时间由 4 h 延长至 12 h，结果如图 7 所示。通过同时比较挥发率、产品直收率和纯度，区分延长时间对物料回收与除杂的作用。

保温时间延长后，挥发率总体提高，坩埚残留物比例降低。从图 7 可以看出，12 h 挥发率为 92.30%，目标产品直收率为 82.33%。这说明提高蒸馏程度能够增加转移至目标冷凝壁的物料量。在所考察的时间范围内，目标产品直收率总体上升；8 h 时产品纯度相对较低，说明回收率增加与杂质控制并不完全同步。

产品纯度随时间呈波动变化，6 h 和 12 h 均处于较高水平，8 h 时相对较低。蒸馏进行过程中，熔体组成与进入冷凝区的蒸气组成不断变化，目标产品杂质含量因而不仅取决于累积挥发量，还与不同阶段的杂质逸出和冷凝分配有关[9-10]。现有结果中，纯度的局部变化与直收率并不完全同步，说明延长时间主要增强物料回收，而对产品质量的影响具有组分差异。

在本试验设备与 100 Pa 炉压条件下，选取 1 033 K、6 h 作为分区成分与机理分析的代表性条件，该条件下，目标产品纯度为 99.9924%，直收率为 28.61%。1 033 K 下延长保温时间有利于提高回收量，12 h 时直收率达到 82.33%。6 h 可在较短保温时间内获得较高纯度产品，而 12 h 有利于增加单批回收量；具体工艺选择还需综合产品杂质含量、总处理周期及能耗。

6 h 时直收率较低主要表现为挥发不充分。在 1 033 K、100 Pa、6 h 条件下，温度试验中的挥发率为 34.26%，仍有 65.74% 的原料质量留在坩埚中；1# 冷凝壁产品直收率为 28.61%，其质量相当于坩埚减重的 83.51%。提高相同时间内的挥发量，是增加目标产品回收量的重要途径。

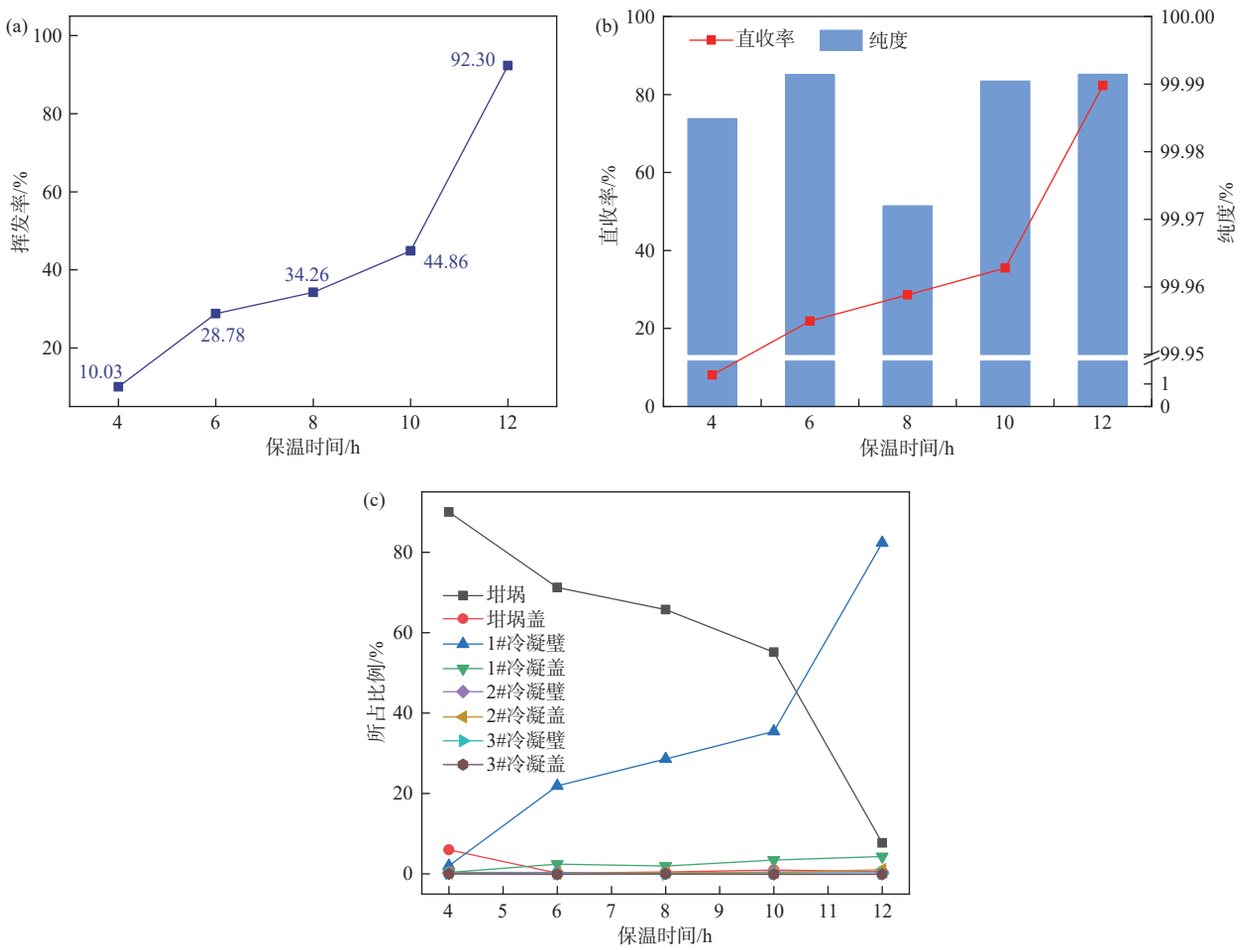


图 7　保温时间对挥发率、产品纯度及直收率和各区域物料分布的影响

Fig. 7　Effects of holding time on volatilization, product purity, direct yield and material distribution

受设备抽真空能力限制，本试验炉内绝对压力为 100 Pa。降低炉内压力有利于改善蒸气输运和移除条件，减小蒸发面附近的 Sb 蒸气积聚，促进净蒸发。已有锑真空蒸馏研究表明，降低压力有利于增加锑挥发率[6]，实际蒸发速率也受系统压力影响[20]。结合本试验的残留物比例，提高真空度是改善一定时间内挥发程度和直收率的重要方向。

后续可通过提高真空系统的有效抽速、改善炉体密封和抽气通道，降低工作压力；同时配合第一冷凝区温度和有效收集面积的调整，使增加的蒸气在目标区域收集。在产品纯度和收集比例得到保持的条件下，预计可进一步提高锑的直收率。

2.3　主要杂质的脱除与分布

2.3.1　蒸馏条件对杂质脱除率的影响

为识别影响产品纯度的主要杂质，比较不同温度和保温时间下 Al、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Bi 及总杂质脱除率，结果见图 8。将各元素变化与产品纯度结合分析，可明确适宜条件下的除杂特点以及继续强化蒸馏后的变化。

时间条件试验中，6 h 时 Al、Ni 和 Cu 脱除率均约为 94%~96%，Fe 脱除率约为 90%，As 脱除率较 4 h 提高。继续延长时间后，各杂质变化出现分化：As 在 12 h 时达到约 90%，Zn 脱除率也明显提高；Fe 脱除率则在 6 h 以后下降，12 h 时降至约 34%。Pb 脱除率整体较高，Bi 在 8 h 时降低，随后回升。总杂质脱除率在 6 h 和 12 h 处于较高水平，表明延长时间对不同杂质的改善作用并不一致。

温度条件试验中，总杂质脱除率随温度升高先增加后降低，1 033 K 时达到约 92%~93%。在该温度下，Al、Fe、Ni 和 Cu 脱除率均超过 90%，Pb 保持较高脱除率。As 在 973 K 时脱除率较低，升温至 1 013~1 033 K 后达到约 84%~85%，继续升温至 1 053~1 073 K 后降至约 59% 和 52%。Bi 脱除率在高温段继续提高，Zn 则随温度波动。不同杂质的变化相互叠加，形成了总杂质脱除率在 1 033 K 附近达到最高的结果。

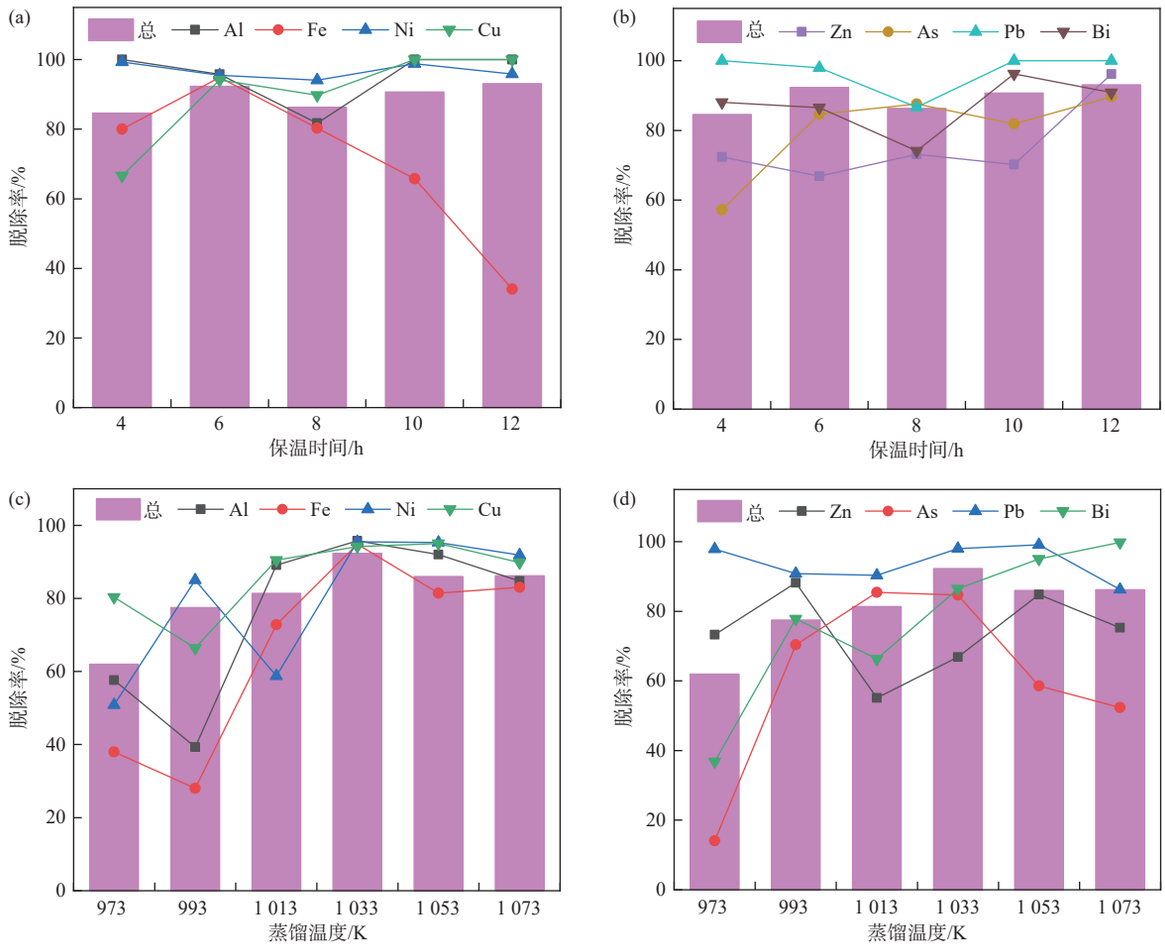


图 8　不同保温时间和蒸馏温度下杂质脱除率

Fig. 8　Impurity removal efficiencies at different holding times and distillation temperatures

由此可知，1 033 K、6 h条件下，多数杂质能够同时获得较好的脱除效果；继续升温对As控制不利，单纯延长时间也不能使各杂质脱除率同步提高。As是高温条件下产品纯度下降的主要控制对象，分级冷凝时应限制其冷凝进入1#冷凝区。

2.3.2　最佳条件下杂质分布情况

为确定目标产品的收集边界，在1 033 K、6 h及1#冷凝区设定温度773 K条件下，分析残留物和各冷凝部位的杂质含量。图9给出了残留物、坩埚盖、1#冷凝壁和1#冷凝盖的成分分布，用以比较同一装置内不同位置及表面的分离效果。

残留物中Pb含量约为600 mg/kg，高于原料中的410.0 mg/kg；1#冷凝壁产品中Pb含量为8.19 mg/kg，说明Pb相对Sb更倾向于留在蒸发端。Bi在残留物中的含量也高于1#冷凝壁。这与2.1.1节根据挥发性差异预测的分配方向一致。1#冷凝盖的总杂质和As含量明显高于1#冷凝壁，说明同一级冷凝器内，壁面与盖面的冷凝物组成仍存在差别。

后续冷凝区的取样结果显示，2#冷凝壁As含量约为5 800 mg/kg，总杂质含量约为6 100 mg/kg；2#冷凝盖As含量约为2 200 mg/kg。与1#冷凝壁的36.91 mg/kg相比，As在后续冷凝部位明显富集。2.1.1节分析了As进入气相的倾向，2.1.2节指出Sb与As的饱和条件存在差异。试验中的分布表明，As与主体Sb的富集位置有所不同，可通过独立收集各部位产物降低目标产品中的As含量。

1 033 K保温6 h时，1#冷凝壁产品纯度为99.9924%，杂质含量为(mg/kg)：Al 1.34、Fe 4.87、Ni 5.30、Cu 2.15、Zn 13.15、As 36.91、Pb 8.19、Bi 4.12。可以看出，As为产品中含量最高的杂质，含量为36.91 mg/kg，其次为Zn，含量为13.15 mg/kg；Fe、Ni和Cu含量分别降至4.87、5.30、2.15 mg/kg。各部位产物的宏观形貌见图10，收集物附着位置和形态存在差别，与分区收集的装置特点相对应。

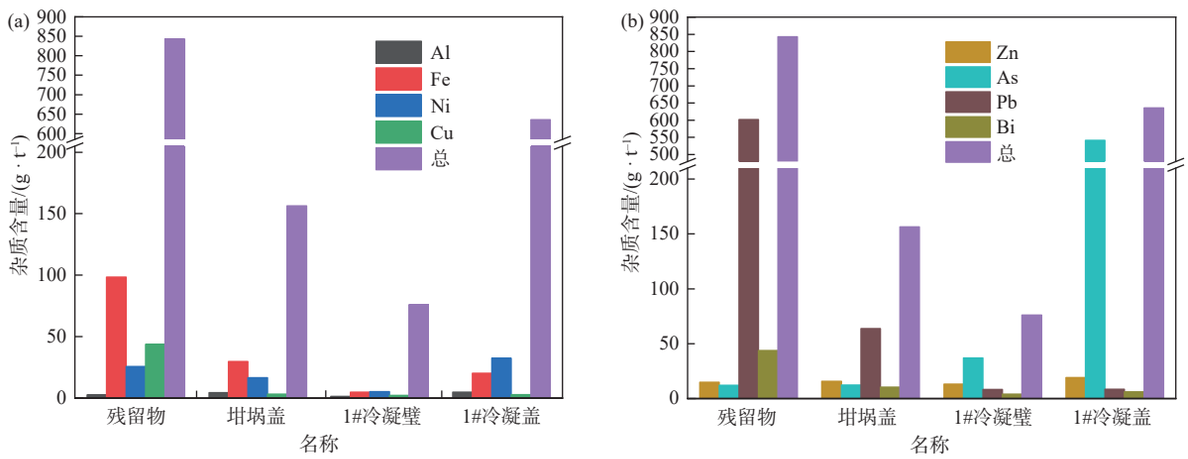


图 9　1 033 K 保温 6 h 时残留物及前段冷凝产物中主要杂质的分布

Fig. 9　Major impurity contents in the residue and front-stage condensates after holding at 1 033 K for 6 h

图 10 所示产物附着于石墨冷凝壁和冷凝盖，结合各部位的成分差异，1# 冷凝壁适合作为目标锑产品的独立收集部位，冷凝盖及后续冷凝物则应分别收集。2.1 节的碰撞与形核计算描述了气相粒子接触和初生核形成的条件；在本装置中，还需结合蒸气到达壁面的条件、壁面形核及沉积层生长考虑收集过程。因此，装置优化应兼顾蒸气通道、目标壁面的有效面积和各部位产物的独立收集。

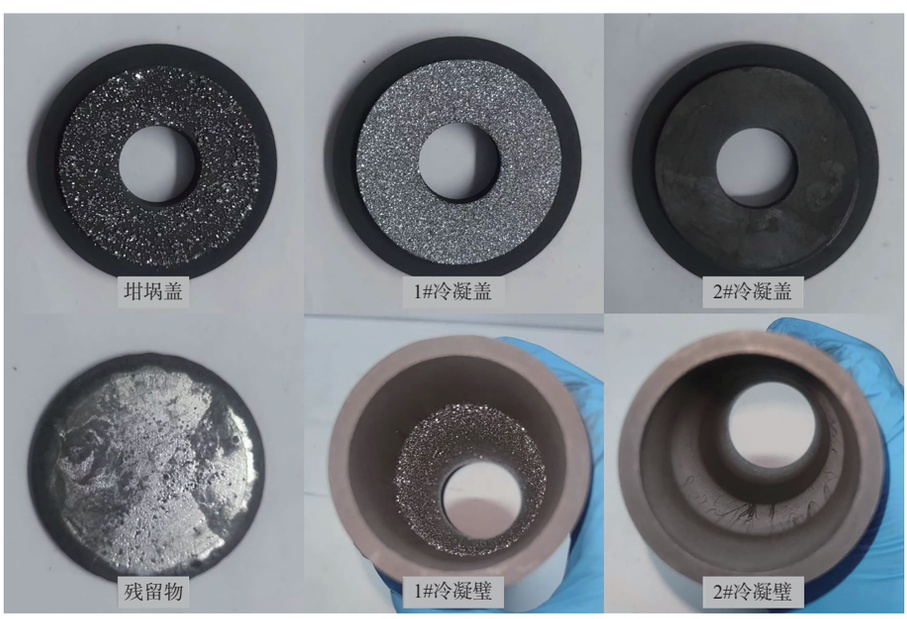


图 10　试验后不同部位收集物的宏观形貌

Fig. 10　Macroscopic appearance of deposits collected at different locations after distillation

2.4　真空蒸馏—分级冷凝提纯机理

结合蒸气压、碰撞和形核计算，以及各部位产物的成分，图 11 示出了锑及主要杂质在装置中的迁移过程。分离主要发生在蒸发和冷凝收集两个阶段：组元挥发能力影响其进入气相的倾向，局部冷凝条件及收集表面影响产物的组成和分布。

蒸发阶段，Sb 由熔体内部向表面迁移并进入气相。Pb、Bi 的参考饱和蒸气压低于 Sb，因而较多地保留在坩埚残留物中；As 挥发倾向较强，随 Sb 蒸气进入中心通道。升高蒸馏温度增加 Sb 蒸气供给，同时也增强杂质逸出。温度试验中，高温段挥发率增加而产品纯度下降，反映出强化蒸发与控制杂质迁移之间需要保持适当配合。

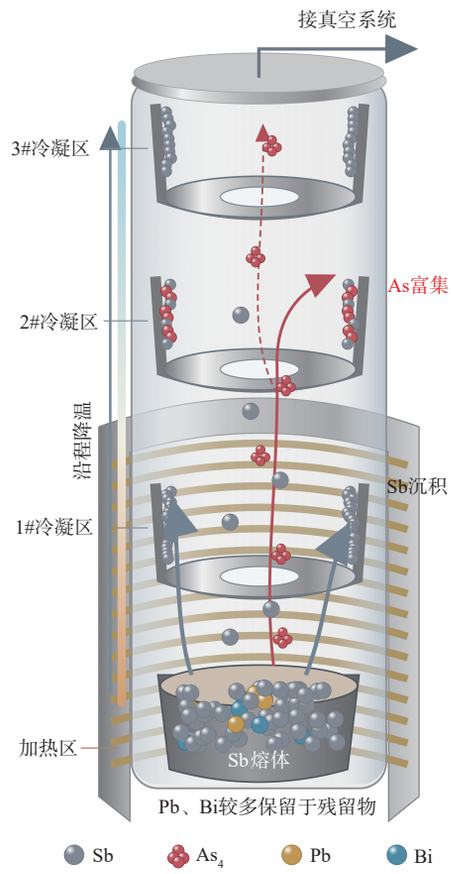


图 11　真空蒸馏—分级冷凝过程中锑及主要杂质的迁移示意

Fig. 11　Schematic migration of antimony and major impurities during vacuum distillation and fractional condensation

蒸气进入冷凝区后，局部温度降低使Sb平衡蒸气压下降。当局部Sb分压高于相应平衡蒸气压时，蒸气达到过饱和状态，凝聚驱动力增大。2.1.2节的计算描述了温度和分压对同类粒子碰撞的影响，2.1.3和2.1.4节则给出了初生核形成所需克服的自由能势垒。结合图10中的壁面沉积现象，锑的收集还涉及蒸气到达表面、壁面形核及沉积层生长。由此，冷凝温度、蒸气供给和有效收集面积需要相互配合。

随着Sb在前段冷凝壁沉积，部分As继续向后续冷凝部位迁移，形成富As冷凝物。1#冷凝壁、冷凝盖和2#冷凝区之间的As含量差异说明，分区收集能够将富As产物与主体锑产品分开；目标产品中仍存在少量As，则反映出两者迁移和沉积区域存在重叠。因此，本工艺的提纯作用可归纳为蒸发阶段的挥发性分离与冷凝阶段的空间分配：前者减少Pb、Bi等进入气相，后者减少富As产物进入目标收集物。保持适宜蒸发强度并独立收集1#冷凝壁产物，是获得高纯锑的主要工艺条件。

锑的提纯需要蒸发与冷凝两阶段相互配合：蒸发阶段促进Sb挥发并保留低挥发性杂质，冷凝阶段将目标产品与富As产物分别收集。提高真空度可改善蒸发和输运条件，冷凝区则需具备相应的收集能力，使增加的挥发量转化为目标产品。

3　结论

1)在973~1 073 K，Sb饱和蒸气压由65.26 Pa增至273.7 Pa，升温增强Sb挥发。Pb、Bi相对Sb的挥发性较低，主要在蒸发阶段分离；As易进入气相，需通过后续分级冷凝控制其在锑产品中的含量。

2)均质形核模型表明，降低冷凝温度及提高锑分压均增大过饱和度，降低临界核半径和形核势垒。在773 K、锑分压10 Pa时，液态核和固态核的临界半径分别为1.02、1.34 nm，形核势垒分别为153、423 k_BT；液态核在所用参数下具有较低的形成势垒。冷凝条件的调整应兼顾蒸气供给和凝聚驱动力。

3)炉内总压100 Pa、第一冷凝区设定温度773 K、保温6 h时，1 033 K为适宜蒸馏温度，1#冷凝壁产品纯度为99.9924%，直收率为28.61%，As、Pb和Bi含量分别为36.91、8.19、4.12 mg/kg。1 033 K下，延长保温时间可提高回收量，12 h时直收率为82.33%。

4)Pb在残留物中富集，As在冷凝盖和后续冷凝区中富集，1#冷凝壁为适宜的目标产品收集部位。通过蒸发端保留低挥发性杂质、冷凝端分开收集富As产物，实现了Sb与主要杂质的分离；进一步提高产品纯度应重点控制As向1#冷凝壁的迁移和沉积。在现有100 Pa工作压力下，改进真空系统并配合冷凝条件调整，有望进一步提高直收率。

参考文献

[1]　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 Chengyan, Shao Shuang, Ma Baozhong, et al. Status and development of antimony and bismuth metallurgy technologies in China[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(8): 11-17.

[2]　唐谟堂，唐朝波，杨建广，等. 双碳战略下中国锑产业发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(11): 110-116.
Tang Motang, Tang Chaobo, Yang Jianguang, et al. Development trend of antimony industry in China under dual carbon strategy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(11): 110-116.

[3]　Li Zongbo, Feng Yan, Wen Yufeng, et al. Preparation technology research progress of high-purity antimony[J].

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2025, 35(2): 579-601.

[4] 谈仁杰，田庆华，辛云涛，等. 高纯锑的制备技术及其应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(9): 1813-1837.
Tan Renjie, Tian Qinghua, Xin Yuntao, et al. Preparation technologies and application progress of high-purity antimony[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(9): 1813-1837.

[5] Kong Junfeng, Cao Huazhen, Qian Weilun, et al. Deep removal of trace arsenic from acidic $SbCl_3$ solution by in-situ galvanically coupled Cu_2Sb/Cu particles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 467: 133659. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133659.

[6] Zhang Xiaoxin, Friedrich S, Friedrich B. Separation behavior of arsenic and lead from antimony during vacuum distillation and zone refining[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 4386-4398.

[7] Li Yaxing, Li Zongbo, Wang Richu, et al. The separation behavior of impurity in antimony during vacuum distillation[J]. Vacuum, 2023, 211: 111669. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111669.

[8] Zheng Lin, Zhang Lei, Nan Changbin, et al. A novel model of bismuth and lead impurities removal behavior in purification of antimony metal by vacuum distillation[J]. Vacuum, 2023, 211: 111910. DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.111910.

[9] Xu Changyi, Zeng Yuanlin, Wang Zhaoyi, et al. The volatilization law of standard impurity elements in 3N antimony during vacuum distillation and preparing antimony with 4N8 content[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 355: 129675. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.129675.

[10] 程越伟，张环，车玉思，等. 含砷锑物料真空挥发—定向冷凝工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(8): 63-72.
Cheng Yuewei, Zhang Huan, Che Yusi, et al. Research on vacuum evaporation-directional condensation process of materials containing arsenic and antimony[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(8): 63-72.

[11] Zhang Lei, Li Jiaxuan, Zhou Yi, et al. Preparation of multiplex purity antimony metal via vacuum distillation combined with selective condensation[J]. Materialia, 2025, 44: 102574. DOI: 10.1016/j.mtla.2025.102574.

[12] Chen Liangliang, Wang Yanan, Kong Lingxin, et al. Sustainable antimony upgrading through multi-zone vacuum distillation: eliminating chemical reagents in 4N purity metal production[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 382: 135966. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.135966.

[13] 黄占超. 金属锑真空提纯及高纯锑的制备研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003: 23-24.
Huang Zhanchao. Study on vacuum purification of metallic antimony and preparation of high-purity antimony[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003: 23-24.

[14] 戴永年，杨斌. 有色金属真空冶金[M]. 2版. 北京：冶金工业出版社, 2009: 34-100.
Dai Yongnian, Yang Bin. Vacuum metallurgy of nonferrous metals[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 34-100.

[15] 孟朝松. 贵锑真空气化气—液相平衡与熔体中组元逸散规律的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024: 18-43.
Meng Chaosong. Study on gas-liquid equilibrium of vacuum gasification of precious antimony and volatilization behavior of components in melt[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024: 18-43.

[16] 许长一. 金属锑真空蒸馏与区域熔炼杂质迁移规律研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2025: 15-37.
Xu Changyi. Study on impurity migration behavior in vacuum distillation and zone refining of metallic antimony[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2025: 15-37.

[17] 朱富龙，袁海滨，杨斌，等. 对中真空条件下铝蒸气相变形核及冷凝的研究[J]. 真空科学与技术学报，2011，31(2): 163-168.
Zhu Fulong, Yuan Haibin, Yang Bin, et al. Aluminum vapor nucleation in phase transition and its condensation in medium vacuum[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(2): 163-168.

[18] Ghasemi M, Zanolli Z, Stankovski M, et al. Size-and shape-dependent phase diagram of In-Sb nano-alloys[J]. Nanoscale, 2015, 7(41): 17387-17396.

[19] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements[J]. Calphad, 1991, 15(4): 317-425.

[20] Guo Xinyu, Zhao Yun, Zha Guozheng, et al. Research of the evaporation law of elemental antimony under vacuum[J]. Vacuum, 2022, 200: 110985. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.110985.

Antimony Purification by Vacuum Distillation and Fractional Condensation

Tan Renjie[1,2], Tian Qinghua[1,2], Xin Yuntao[1,2], Xu Zhipeng[1,2]

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Institute of Resource Recycling, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The separation of arsenic, lead, and bismuth from industrial antimony was investigated to determine suitable distillation conditions and product collection locations. Vacuum distillation was combined with fractional condensation, and the effects of distillation temperature and holding time on volatilization, product purity, direct yield, and impurity distribution were examined. Saturation vapor pressure, vapor collision frequency, and homogeneous nucleation calculations were used to interpret the separation behavior of antimony and its major impurities during evaporation and condensation. Industrial cathode antimony was treated in a vertical vacuum furnace equipped with a custom high-purity graphite crucible and staged graphite condensers. The feed contained 240.5, 410.0, and 30.5 mg/kg of As, Pb, and Bi, respectively. The evaporation zone and first condensation zone were separately temperature-controlled. Each experiment used a 200 g charge, a total furnace pressure of 100 Pa constrained by the available vacuum equipment, and a first-condensation-zone setpoint of 773 K, corrected using a temperature calibration ring. The temperatures at individual collection surfaces were not measured separately. The charge was heated to the target evaporation temperature over 2 h. Temperature experiments were conducted at 973, 993, 1 013, 1 033, 1 053, and 1 073 K for 6 h, whereas holding times of 4, 6, 8, 10, and 12 h were examined at 1 033 K. After cooling, the residue and deposits on each condenser wall and cover were collected and weighed separately. Impurity contents were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The deposit on the first condenser wall was designated as the target product, and its direct yield was calculated as the product mass divided by the initial feed mass. The results show that the calculated saturation vapor pressure of Sb increases from 65.26 Pa to 273.7 Pa between 973 K and 1 073 K, corresponding to a 4.19-fold increase. Pb and Bi show lower intrinsic volatility than Sb, whereas As shows a stronger tendency to enter the vapor phase. These differences support the retention of Pb and Bi at the evaporation end and the subsequent separation of As through staged condensation. Collision calculations use reference component partial pressures of 1, 10, and 20 Pa. At a fixed partial pressure, the calculated collision frequency decreases gradually with increasing temperature; at a fixed temperature, it increases proportionally with partial pressure. Cooling and increasing the Sb partial pressure both increase the calculated supersaturation. Component reference pressures used in the condensation calculations are distinguished from the total furnace pressure relevant to evaporation and vapor transport. Classical homogeneous nucleation calculations compare liquid and solid nuclei over 723–823 K. The liquid pathway represents supercooled liquid nuclei because this temperature range is below the bulk melting point of Sb. At an Sb partial pressure of 10 Pa, cooling from 823 K to 723 K reduces the liquid critical radius from 2.17 nm to 0.667 nm and the nucleation barrier from 647 k_BT to 70.2 k_BT, where k_B denotes the Boltzmann constant and T denoted thermodynamic temperature. At 773 K and 10 Pa, the liquid and solid critical radii are 1.02 and 1.34 nm, and the corresponding barriers are 153 and 423 kBT. The liquid pathway has a lower barrier under the adopted interfacial-energy parameters. This comparison describes the relative tendencies of the two modeled pathways; it does not establish the actual phase of the initial nuclei. In the temperature series, volatilization increases from 4.64% at 973 K to 34.26% at 1 033 K and remains above 34% at 1 053–1 073 K. At 1 033 K, the first condenser-wall product reaches a purity of 99.9924% and a mass yield of 28.61%. Further heating reduces the target product yield to about 26% and its purity to approximately 99.962% at 1 073 K. The additional evaporation at higher temperatures thus does not translate into a corresponding increase in collected high-purity product. At 1 033 K, extending the holding time increases the volatilized fraction, which exceeds 90% after 12 h. Product direct yield increases overall and reaches 82.33% at 12 h, the highest value in the time series.

Product purity varies with time and remains relatively high at both 6 and 12 h. A holding time of 6 h is selected for the regional composition analysis after considering product purity and processing duration. This condition provides high-purity antimony within a shorter holding period, whereas 12 h favores greater recovery per batch. At 1 033 K with a first-condensation-zone setpoint of 773 K and a holding time of 6 h, the first condenser-wall product reaches 99.9924% purity at a direct yield of 28.61%. Its As, Pb, and Bi contents are 36.91, 8.19, and 4.12 mg/kg, respectively. The Pb content of the residue is approximately 600 mg/kg, compared with 410.0 mg/kg in the feed. As contents reach approximately 5 800 mg/kg on the second condenser wall and 2 200 mg/kg on its cover. The first condenser cover also contains more As than the first condenser wall. These distributions demonstrate the need to collect deposits from different regions and surfaces separately. The combined experimental and calculated results support a separation mechanism involving selective evaporation followed by spatial separation during condensation. Preferential retention at the evaporation end restricts Pb and Bi transfer, while downstream enrichment of As reduces its incorporation into the target Sb deposit. Independent collection from the first condenser wall enables the preparation of antimony with a purity above 99.99%. Suitable evaporation intensity and separate collection of As-rich condensates are the principal operating requirements identified for this process. The limited degree of evaporation at 100 Pa contributes to the low 6 h product yield. Improving the vacuum system to lower the absolute pressure is expected to enhance evaporation and increase product yield when sufficient selective condensation is maintained.

Key words: vacuum distillation; fractional condensation; antimony; purification; impurity distribution

Received date: 2026-09-14 **Revised date:** 2026-10-08 **Accepted date:** 2026-10-09

Foundation item: Project(YDZX2024091) supported by the Technological Innovation Guidance Program of Shandong Province

First author: Tan Renjie; Tel: +86-0731-88830923; E-mail: tanrenjienb@outlook.com

Corresponding author: Xu Zhipeng; Tel: +86-0731-88876839; E-mail: zhipeng.xu@csu.edu.cn