doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.007

高砷锑烟灰湿法制备焦锑酸钠

叶文龙[1]，唐朝波[2]，杨建广[1]，陈永明[1]，刘将[1]，杨声海[1]

（1. 中南大学 冶金与环境学院，长沙 410083；
2. 新疆工业学院 新能源与矿业学院，新疆 和田 848023）

摘要：锑烟灰是铅锌冶炼过程中产生的典型危险废物，兼具环境风险与资源回收价值。随着阻燃剂和光伏玻璃领域对锑需求的持续增长，由锑烟灰高效制备焦锑酸钠成为研究热点。针对传统钠盐氧化法存在的氧化成本高、产品杂质多及母液循环性能差等问题，本文以内蒙古某公司提供的高砷锑烟灰（Sb 50.5%、As 26.2%）为原料，系统开展了碱性浸出—氧化沉淀—母液净化全流程湿法制备焦锑酸钠的工艺研究。确定最优碱浸条件为：NaOH浓度10 mol/L、温度100 ℃、时间1 h、液固体积质量比15∶1 mL/g，此时Sb、As、Pb浸出率分别为94.84%、98.52%和13.44%。在氧化工艺方面，提出了氧气剪切强化氧化工艺，15 h内Sb(Ⅲ)氧化率达到96.92%，产品纯度符合YS/T 22—2010化学品指标要求。母液经3次稳定循环后，采用“降温结晶除砷+硫化钠除铅”组合净化工艺，As、Pb浓度分别降至3.59 g/L和2.8 mg/L，实现了母液的循环再利用。本研究为高砷锑烟灰清洁高效制备焦锑酸钠提供了技术支撑。

关键词：锑烟灰；碱性浸出；剪切强化氧化；焦锑酸钠；母液循环；净化

中图分类号：TF818　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2351-11

引用格式：叶文龙，唐朝波，杨建广，等. 高砷锑烟灰湿法制备焦锑酸钠[J]. 有色金属（冶炼部分），2026(11)：2351-2361. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.007.

Ye Wenlong, Tang Chaobo, Yang Jianguang, et al. Preparation of Sodium Pyroantimonate from High-Arsenic Antimony Ash by Wet Process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2351-2361. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.007.

锑是一种重要的战略性矿产资源，广泛应用于阻燃剂、光伏玻璃澄清剂、铅酸蓄电池及聚酯催化剂等领域[1]。全球锑资源储量高度集中，中国以67万t储量（占比30.4%）和57.7%的产量份额位居世界首位[2]。然而，锑在地壳中丰度极低（仅0.0001%），且随着环保法规日益严格，锑冶炼过程中产生的含锑废弃物处理问题愈发突出[3]。

锑烟灰是铅锌冶炼过程中锑及其氧化物因低熔点和高挥发性而冷凝富集形成的粉尘固废，属于典型危险废物[4]。其成分复杂，除含主金属锑外，还含有铅、铋等有价金属及剧毒砷元素。如何实现砷锑有效分离并综合回收有价金属，是锑烟灰处理的核心问题。目前的处理方法主要分为火法工艺和湿法工艺两大类[5-6]。火法工艺虽处理能力大、流程简短，但存在能耗高、砷污染控制难等缺点；湿法工艺因具有能耗低、环境友好、金属回收率高等优点，成为主要研究方向[7]。

焦锑酸钠（$NaSb(OH)_6$）作为锑冶金工业中重要的功能材料，是光伏玻璃生产中的高效澄清剂[8]，能够在高温下分解释放氧气，促进玻璃液中气泡排出，提高玻璃透光率。随着全球光伏装机持续扩张，焦锑酸钠已成为锑需求中成长性最强的板块[9-10]。目前，焦锑酸钠制备方法主要包括硝酸钠法、过氧化氢氧化法、空气氧化法、钾盐法和氯化水解法等[11-13]，其中，钠盐氧化法为主流工艺，但存在氧化成本高、产品杂质多及母液循环性能差等问题[14-15]。

收稿日期：2026-09-22　　**修回日期：**2026-10-24　　**录用日期：**2026-10-24

基金项目：新疆生产建设兵团科技计划资助项目（2026AB004）

作者简介：叶文龙（1999— ），男，博士研究生；**通信作者：**唐朝波（1973— ），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.

基于此，本文以高砷锑烟灰为原料，系统开展碱性浸出—氧化沉淀—母液净化全流程湿法制备焦锑酸钠的工艺研究，旨在解决传统工艺存在的技术瓶颈，为高砷锑烟灰清洁高效资源化利用提供技术支撑。

1 试验部分

1.1 原料

试验原料为内蒙古某公司提供的高砷锑烟灰，原料化学成分(质量分数，%)：Sb 50.50、As 26.20、Pb 0.28、Na 1.17、Bi 0.30、S 0.013、Si 0.011、Ca 0.022。原料的XRD表征结果、激光粒度分析结果分别见图1和图2。XRD分析表明，锑烟灰中锑、砷、铅等主要元素赋存物相为Sb_2O_3、As_2O_3、PbO和Bi_2O_3。激光粒度分析表明，原料中位径D_{50}为0.826 μm，比表面积高达3 005 m^2/kg，属于超细粉体。

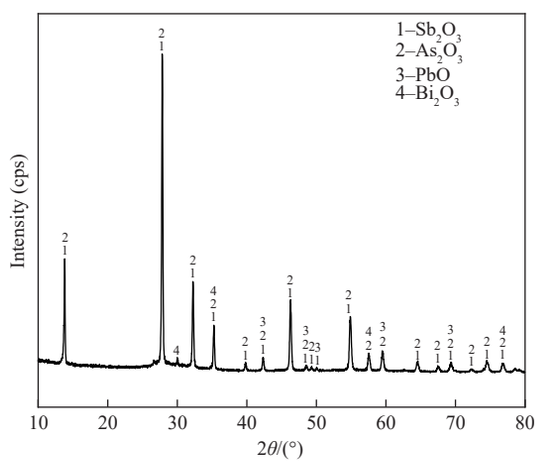


图1 锑烟灰的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of antimony ash

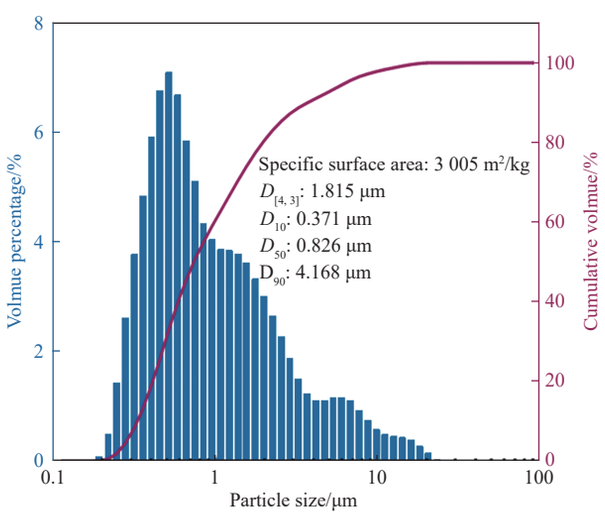


图2 锑烟灰的粒度分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curve of antimony ash

1.2 试验方法

高砷锑烟灰在碱性条件下浸出，锑、砷、铅等均被浸出进入溶液，浸出液在强氧化条件下，锑由三价氧化为五价的焦锑酸钠沉淀形式存在，实现与铅、砷的有效分离，焦锑酸钠洗涤后得到合格产品，氧化母液返回浸出，循环浸出一定次数后，氧化母液开路除去铅、砷等杂质，整个工艺原则流程如图3所示。

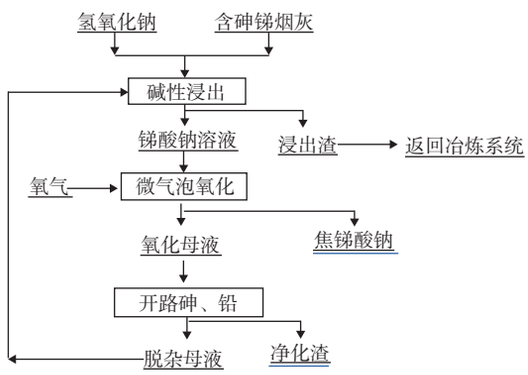


图3 原则工艺流程

Fig. 3 Principle process flow

2 结果与讨论

2.1 浸出工艺研究

系统考察了温度、碱浓度、浸出时间及液固比对Sb、As、Pb浸出行为的影响。试验结果如图4~7所示。

由试验结果可以看出，Sb浸出率随温度升高呈近似线性增长，50 ℃时仅有43.65%，100 ℃时达到94.84%；As在全温度区间均保持96%~99%的高浸出率，无法通过温度调控实现Sb/As分离；Pb浸出率在50~90 ℃内从12.61%升至20.86%，100 ℃回落至12.99%，存在明显温度最优区间；此外，Sb浸出率随NaOH浓度升高而增长，2 mol/L时仅有13.19%，10 mol/L时达到94.84%；As浸出率稳定在97.07%~99.54%；Pb浸出率在2~8 mol/L内从63.13%快速降至9.84%，高碱浓度显著抑制Pb浸出。

浸出时间的影响：Sb浸出率在1 h内即可达94.84%，1.5 h达到峰值96.79%，延长时间增益有限；As浸出率0.5 h即达到95.88%，1.5 h接近完全浸出；Pb浸出率维持在较低水平(<25%)。

从液固比试验可以看出：Sb浸出率随液固比(体积质量比，mL/g)升高呈近似线性增长，15∶1时达到94.84%；As浸出率随液固比升高持续增长，20∶1时达到99.42%；Pb浸出率对液固比敏感性较低。

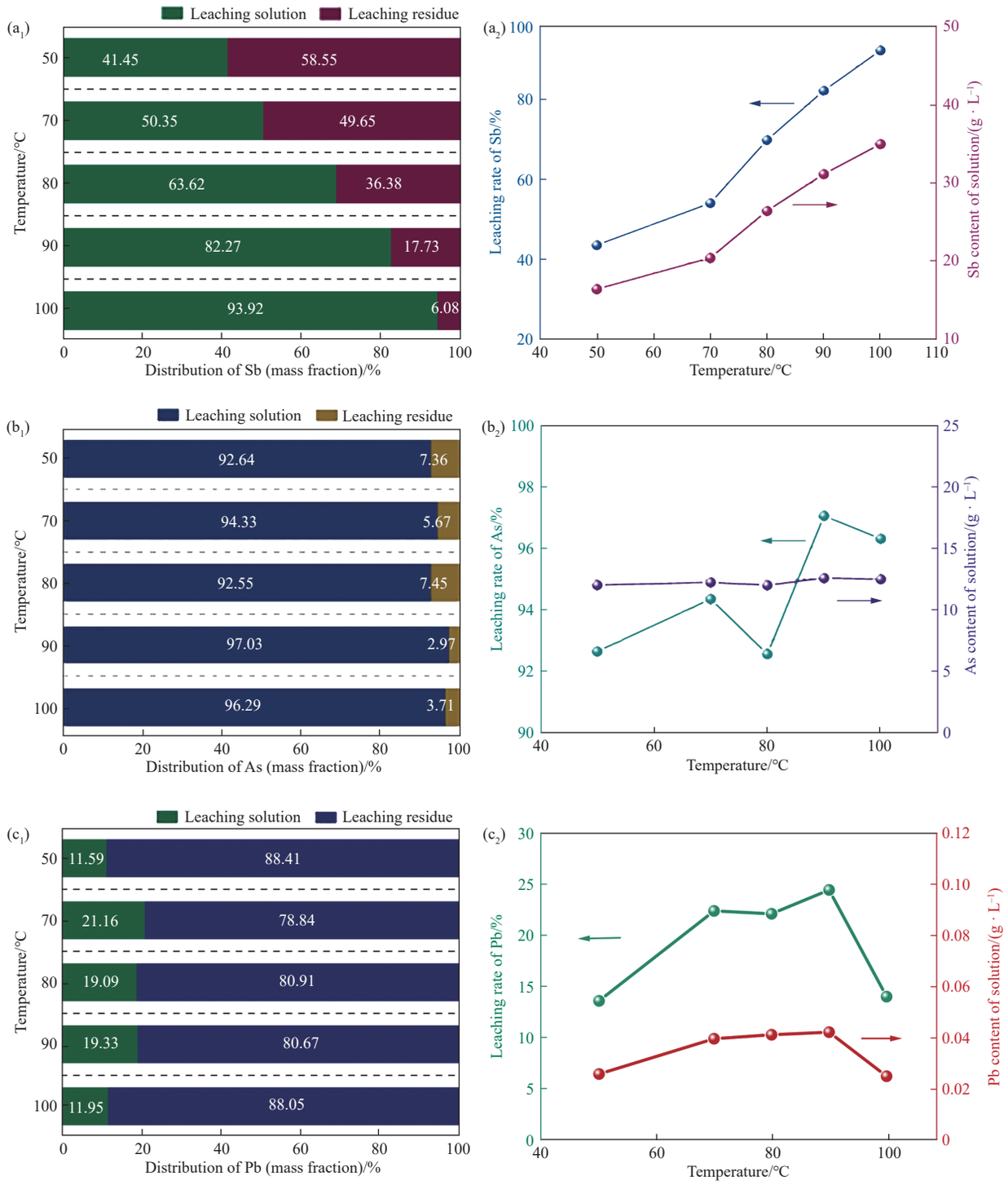


图 4　温度对浸出的影响

Fig. 4　Effects of temperature on leaching

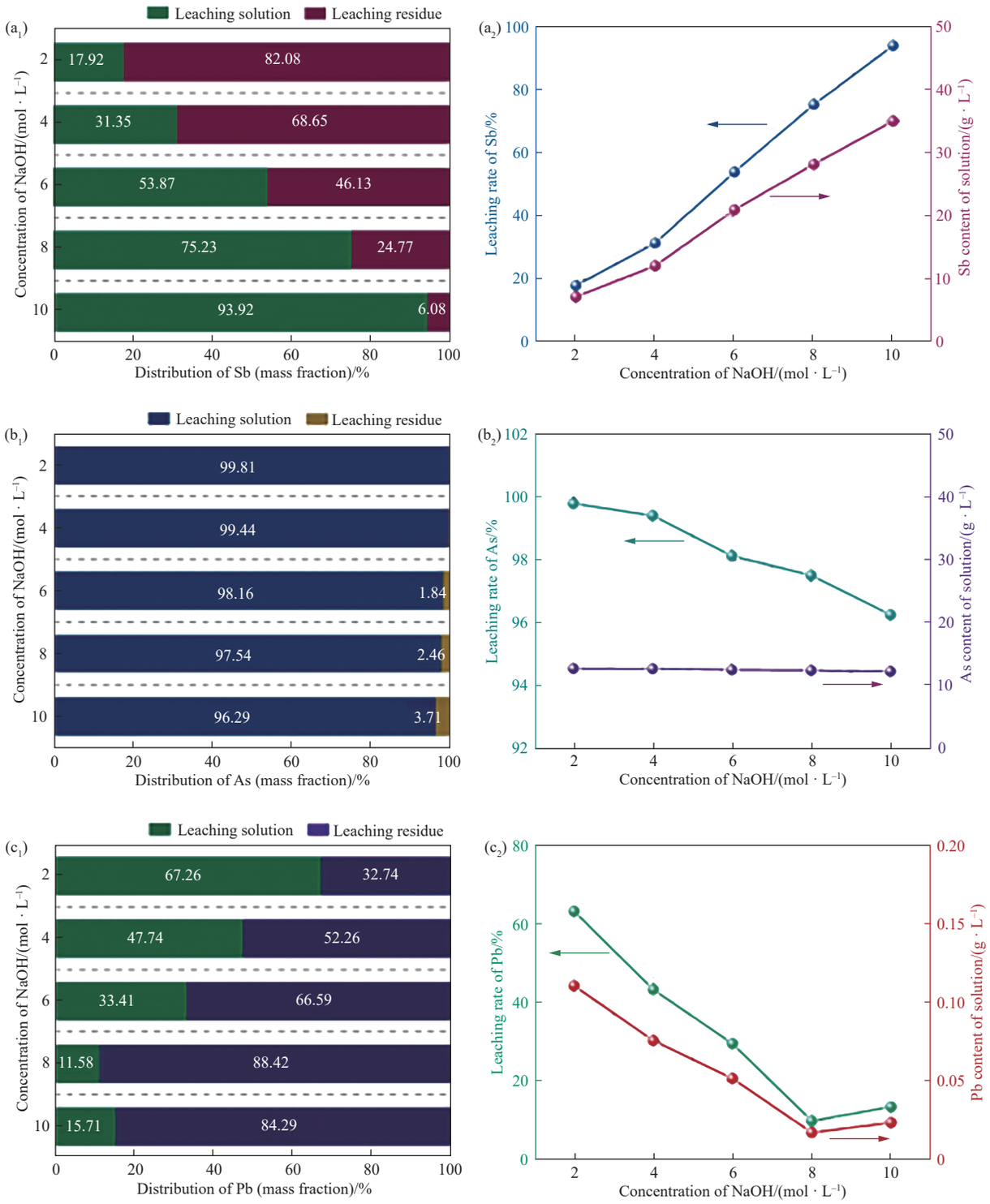


图 5　碱浓度对浸出的影响

Fig. 5　Effects of alkali concentration on leaching

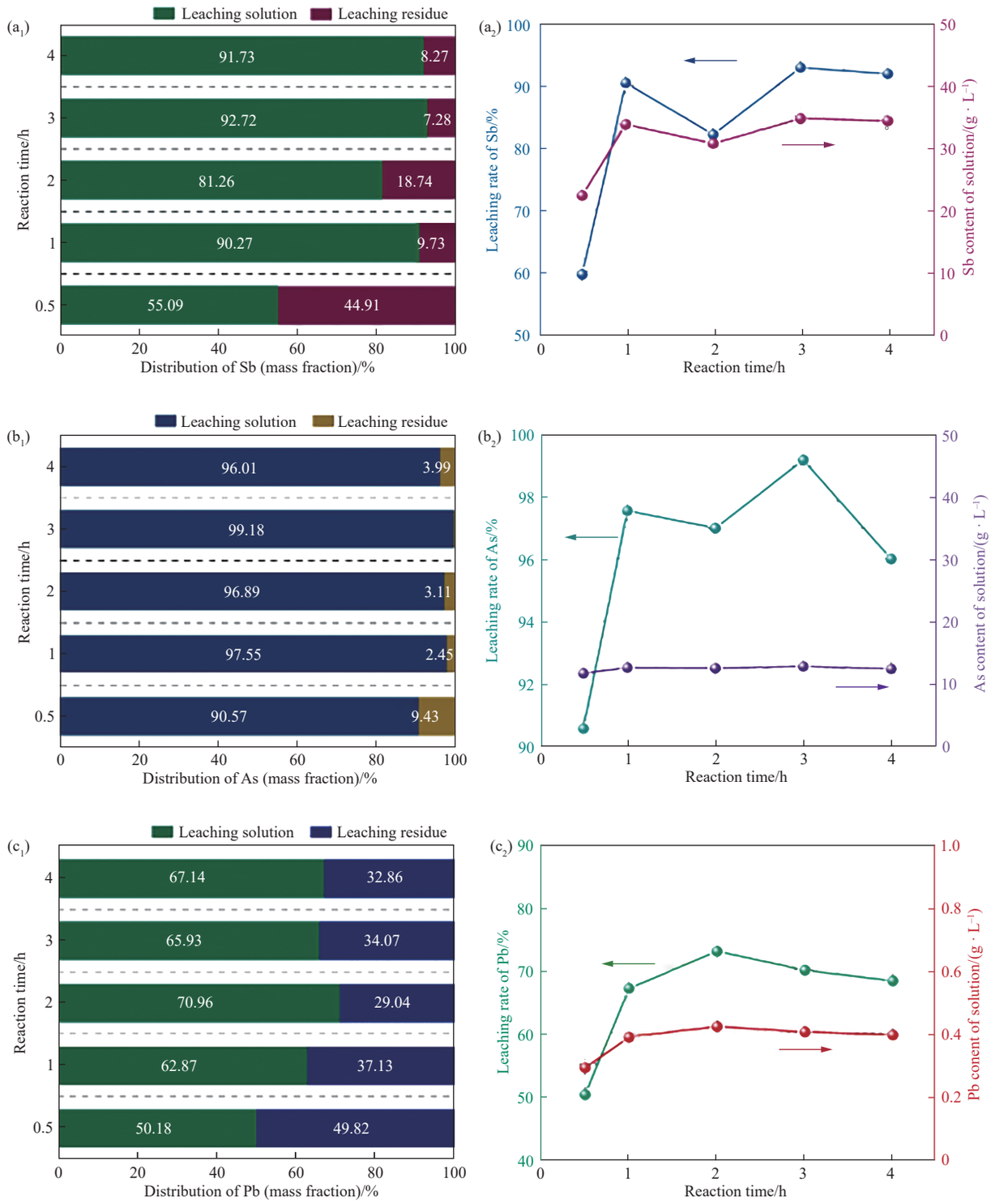


图 6　浸出时间的影响

Fig. 6　Effects of leaching time

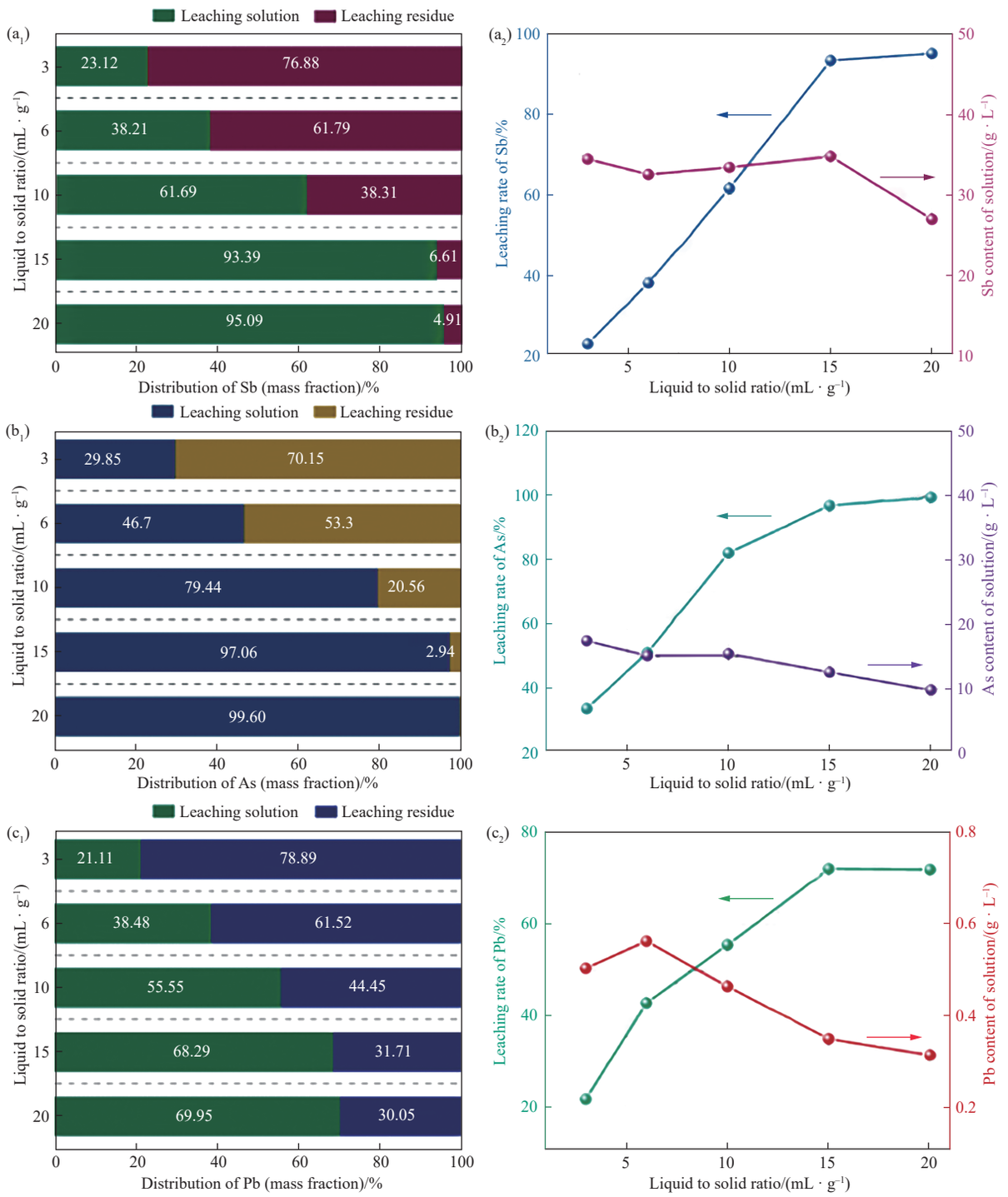


图7　液固比对浸出的影响

Fig. 7　Effects of liquid-solid ratio on leaching

根据浸出条件试验结果，在温度100 ℃、碱浓度10 mol/L、浸出时间1 h、液固比15∶1、搅拌速度为500 r/min的优化工艺条件下。对100 g锑烟灰进行综合碱浸条件试验，Sb、As、Pb的浸出率分别为94.84%、98.52%、13.44%，并对过程进行元素平衡分析，结果如表1所示和图8所示。

由碱浸元素平衡表可知，Sb、As作为主量元素，元素平衡误差较小(Sb：1.64%，As：0.27%)，质量守恒性较好，说明Sb、As的取样、固液分离及检测流程可靠；Sb浸出率94.84%、As浸出率98.52%，在该碱浸条件下二者浸出效果优异。Pb为原料中微量组分，浸出率仅13.44%，大部分铅保留在碱浸渣中，但Pb

表 1　碱浸综合条件试验主要元素平衡分析表

Table 1　Analysis of main element balance in the alkali leaching comprehensive condition experiment

元素	原料锑烟灰(100 g)		碱浸液(1.5 L)			碱浸渣(8.3 g)		合计/g	误差率/%
	质量分数/%	质量/g	浓度/(g·L^{-1})	质量/g	浸出率/%	质量分数/%	质量/g		
Sb	50.50	50.50	30.76	46.14	94.84	62.53	5.19	51.33	1.64
As	26.20	26.20	17.21	25.82	98.52	4.24	0.35	26.27	0.27
Pb	0.28	0.28	0.03	0.05	13.44	2.10	0.17	0.22	20.60

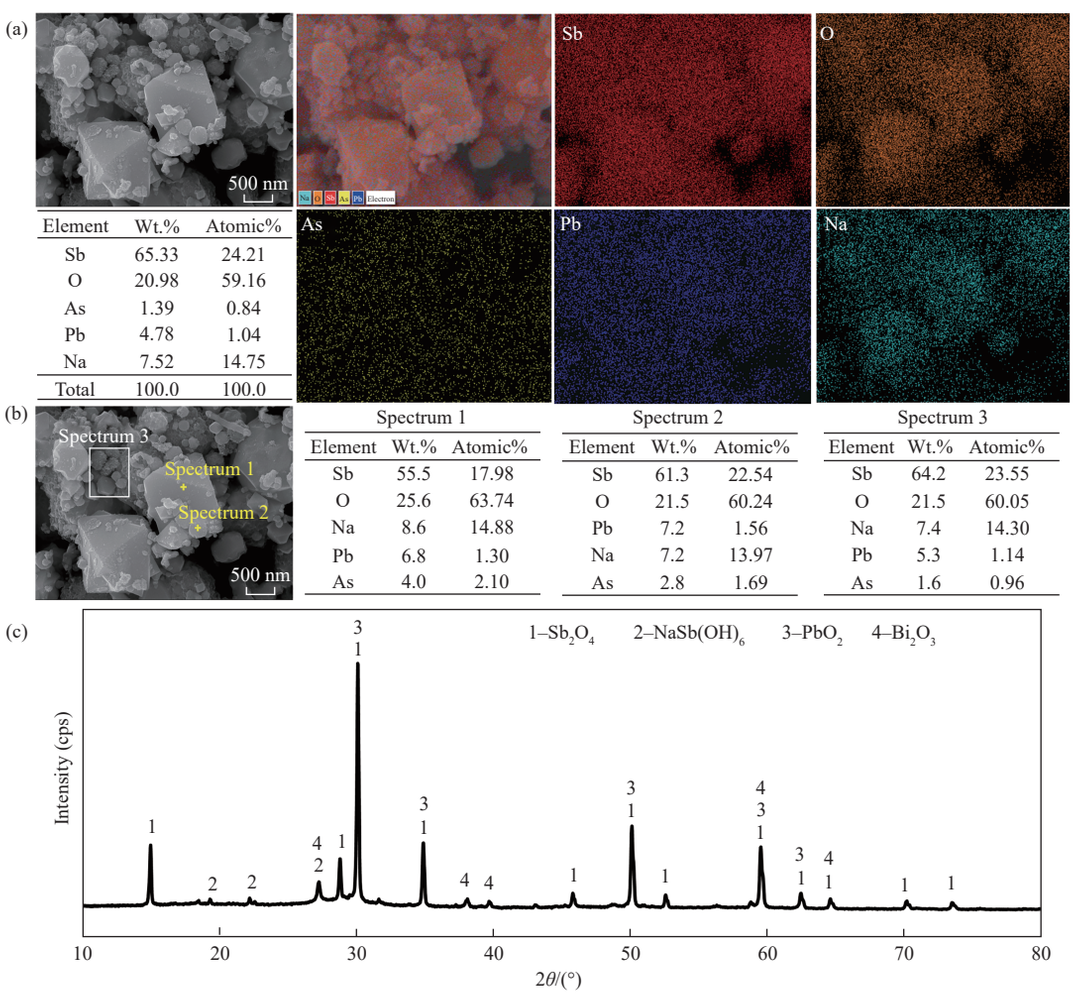


图 8　综合条件试验碱浸渣 SEM-EDS、XRD 表征

Fig. 8　SEM-EDS and XRD characterization of alkali leaching residue under comprehensive conditions

平衡误差高达20.60%，元素平衡偏差显著。由于Pb原料含量低，属于痕量检测，浸出液中Pb浓度接近仪器检出限，少量绝对检测波动就会带来很大的相对误差。同时碱浸渣总质量仅8.3 g，微量铅在少量渣样中取样代表性差，叠加消解测试过程中铅易沉淀、消解不完全等前处理问题，最终造成Pb平衡误差远高于Sb、As。

由图8(a)的SEM-EDS面扫描分析可知，渣中主要元素为Sb、O，同时含有少量Na、Pb和微量As，元素面分布显示，Sb与O在立方状及粒状颗粒中呈高度均匀分布，而Na、Pb、As则以弥散或局部富集形式存在。这表明渣中主要物相为含锑氧化物/含氧酸盐，杂质元素多以次要物相形式存在。EDS能谱定量结果显示，渣中Sb的质量分数高达65.33%，进一步表明锑为渣中的主要组成元素。图8(b)的点扫描分析显示，不同形貌颗粒的元素组成存在差异。大块立方状颗粒(Spectrum 2、3)中Sb、O含量更高，杂质元素(Pb、As)含量较低，表明其为主要含锑物相。而细小团聚颗粒(Spectrum 1)中Pb、As含量相对较高，反映了杂质相在渣中的赋存特征。结合图8(c)的XRD图谱分析，渣中主要物相为Sb_2O_4(对应特征峰1)，并伴生少量$NaSb(OH)_6$、PbO_2及Bi_2O_3。这与SEM-EDS

结果相互印证,表明碱浸渣中锑主要以未完全溶解的Sb_2O_4及少量$NaSb(OH)_6$形式存在,而铅、铋杂质则以氧化物形式残留在渣中。整体来看,渣中锑含量高,且以稳定的氧化物存在为主,表明在10 mol/L NaOH碱浸条件下,大部分锑已进入溶液,少量未反应的氧化锑及碱溶性锑酸盐残留在渣中,为后续渣的进一步处理或锑资源的二次回收提供了依据。

2.2 氧化工艺研究

考察了温度、气体通量及剪切转速对氧气氧化过程的影响,结果如图9~12所示。结果表明:80 ℃条件下锑浓度下降最快,6 h后残留浓度仅14.14 g/L;气体通量1.5 L/min时氧化效果最佳,通量过高导致气泡停留时间缩短、气液接触不充分;剪切转速2 000 r/min时气液传质效率最大化,氧化速率最高。

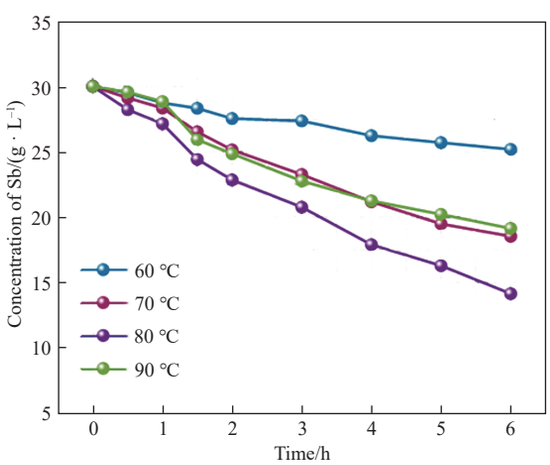


图9 温度对Sb(Ⅲ)氧化率的影响

Fig. 9 Effects of temperature on the oxidation rate of Sb(Ⅲ)

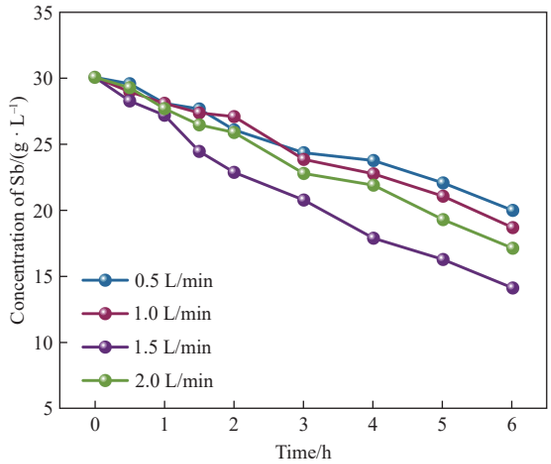


图10 气体流量对Sb(Ⅲ)氧化率的影响

Fig. 10 Effects of gas flow rate on the oxidation rate of Sb(Ⅲ)

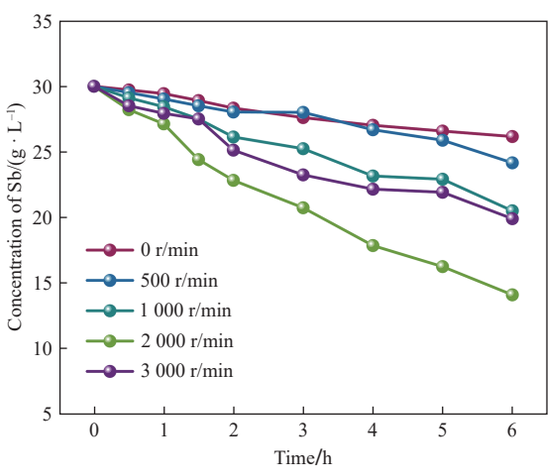


图11 剪切转速对Sb(Ⅲ)氧化率的影响

Fig. 11 Effects of shear rotation speed on the oxidation rate of Sb(Ⅲ)

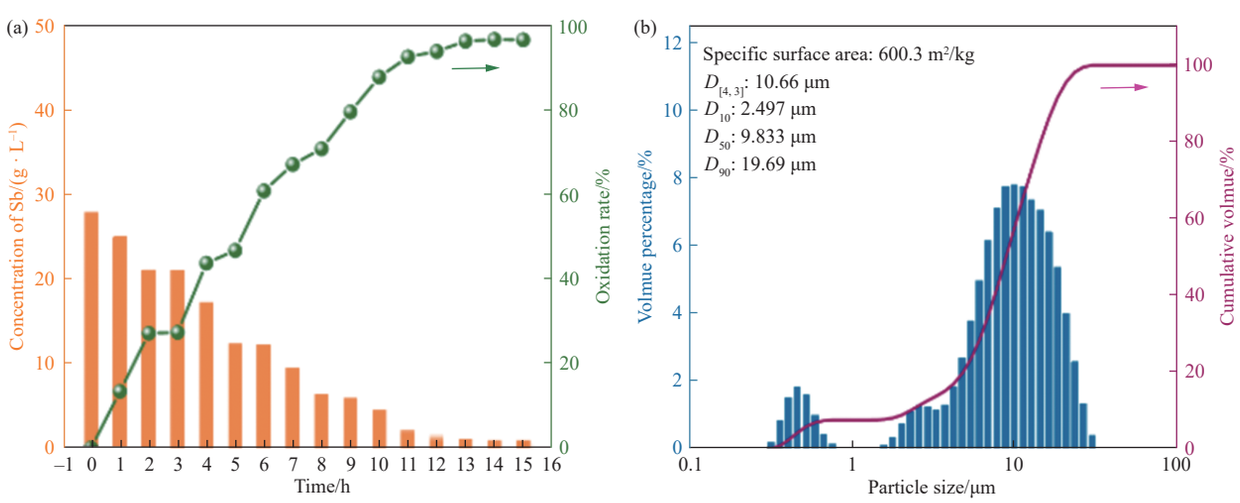


图12 综合氧化试验结果

Fig. 12 Comprehensive oxidation test results

在温度80 ℃、气体通量1.5 L/min、剪切转速2 000 r/min的条件下，开展了氧气剪切氧化的综合试验，在15 h内实现Sb(Ⅲ)完全氧化，氧化率达到96.92%，产品D_{50}=9.833 μm，含Sb_2O_5 64.92%、As_2O_3 0.00045%、PbO 0.00248%，化学成分符合YS/T 22—2010指标要求(表2)。

表2　综合条件试验产品全分析结果

Table 2　Comprehensive analysis results of experimental products under comprehensive conditions　/%

化学成分	一级品指标	二级品指标	本产品
Sb_2O_5	64.10~65.50	63.50~65.50	64.92
Na_2O	12.00~13.00	12.00~13.50	12.48
Fe_2O_3	≤0.005	≤0.05	0.004 6
CuO	≤0.005	≤0.05	0
As_2O_3	≤0.001	≤0.005	0.000 45
PbO	≤0.001	≤0.005	0.002 48
Cr_2O_3	≤0.005	≤0.010	0.000 12
V_2O_5	≤0.050	≤0.080	0

2.3　母液循环与净化工艺研究

1)循环浸出

取50 g锑氧烟灰，循环浸出的试验条件与综合浸出试验保持一致，不同点是以一次浸出液经过氧化及过滤后的母液作为循环浸出的溶液，同时控制母液循环过程中体积不变，进行了3次循环浸出，浸出效果基本保持稳定，锑浸出率>93%，产品质量基本达到了行标YS/T 22—2010标准。循环浸出的试验结果如表3所示。

2)冷冻结晶除砷

氧化后液采用冷冻结晶的方式进行开路除砷试验，在结晶时间为6 h的条件下，分别考察不同温度(5、10、15、20、25 ℃)对砷结晶率的影响，试验结果如图13所示。

试验结果表明，低温更有利于砷酸钠的结晶析出，温度从25 ℃降至5 ℃，砷结晶率由78.01%提升至93.30%，母液砷浓度显著降低。5 ℃条件下砷去除率达到93.30%，母液砷浓度从51.31 g/L降至3.59 g/L。综合表明，降低温度可显著提高砷酸钠的结晶析出效率，实现碱浸氧化后液中砷杂质的有效脱除，为后续锑回收工艺提供了低砷的工艺溶液环境。

3)净化除铅

采用硫化钠沉淀法脱除母液中铅。在搅拌速率为300 r/min、反应时间为1 h、九水合硫化钠为理论用量1.5 倍的条件下，在对溶液中的铅进行硫化沉淀，试验结果如表4所示。母液铅浓度从66.76 mg/L降至2.80 mg/L以下，铅去除率达到95.80%以上，实现了铅的高效分离。

表3　循环浸出试验结果

Table 3　Results of cyclic leaching experiment

序号	浸出渣质量/g	锑浸出率/%	焦锑酸钠质量/g	焦锑酸钠元素含量/%		
				Sb	As	Pb
1	3.73	94.54	46.50	49.07	0.000 4	0.000 8
2	4.22	93.48	47.23	49.67	0.005 6	0.001 3
3	4.05	94.17	47.18	48.56	0.002 9	0.002 1

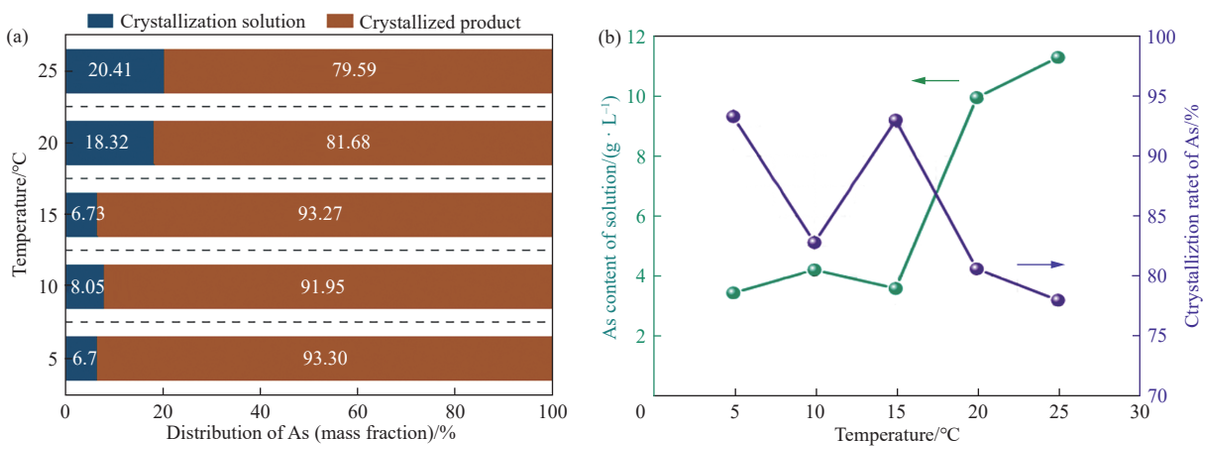


图13　温度对氧化后液除砷的影响

Fig. 13　Effects of temperature on arsenic removal from oxidized solution

表4 净化后液中元素组成及其含量

Table 4 Element composition and content in purified solution /(mg · L^{-1})

Na	As	Sb	K	Ca	Mg	S	Pb	Si	Fe	Cu	Zn
234 336	3 590	1 051	200	1 649	7 483	198	2.80	14.43	10.41	1.58	1.51

3 结论

1)确定最优碱浸工艺参数为:NaOH浓度10 mol/L、温度100 ℃、时间1 h、液固比15∶1。在此条件下,Sb、As、Pb浸出率分别为94.84%、98.52%和13.44%。碱浸渣主要物相为Sb_2O_4、$NaSb(OH)_6$、PbO_2和Bi_2O_3,铅、铋杂质以氧化物形式稳定富集于渣中,与锑实现有效分离。

2)氧气剪切强化氧化最优条件为:温度80 ℃、气体通量1.5 L/min、剪切转速2 000 r/min,氧化率96.92%,经过氧化沉淀及洗涤后,产品成分满足YS/T 22—2010化学品指标要求。

3)母液可实现3次稳定循环,采用“降温结晶除砷+硫化钠除铅”组合净化工艺,15 ℃下降温结晶,砷去除率达到93.30%,母液砷浓度降至3.59 g/L;25 ℃、1.5倍九水合硫化钠理论用量条件下,铅去除率达到95.80%以上,母液铅浓度降至2.35 mg/L以下,实现了母液深度净化与循环再利用。

参考文献

[1] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 7-12.
Zhao Tiancong. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 7-12.

[2] 雷霆, 朱从杰, 张汉平. 锑冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 8-12.
Lei Ting, Zhu Congjie, Zhang Hanping. Antimony metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 8-12.

[3] 刘福峰, 刘烨河, 曾维伟, 等. 冶炼厂高砷锑氧化物的锑砷分离和利用[J]. 世界有色金属, 2017(23): 1-4.
Liu Fufeng, Liu Yehe, Zeng Weiwei, et al. Separation and utilization of antimony and arsenic from high arsenic antimony oxide in smelter[J]. World Nonferrous Metals, 2017(23): 1-4.

[4] 张福元, 徐亮, 赵卓, 等. 复杂金精矿火法冶炼高锑烟尘处理工艺[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10): 2094-2102.
Zhang Fuyuan, Xu Liang, Zhao Zhuo , et al. Comprehensive treatment technology for high antimony dust from matte smelting process of refractory gold concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 2094-2102.

[5] 喻小强, 徐家聪, 易勤, 等. 砷锑烟灰NaOH常压碱浸分离砷锑的工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 42-49.
Yu Xiaoqiang, Xu Jiacong, Yi Qin, et al. Study on separating arsenic and antimony by NaOH alkali leaching of arsenic and antimony soot[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(3): 42-49.

[6] 董准勤, 陈涛, 张滋函, 等. 含锑高砷烟尘中砷锑分离工艺研究[J]. 矿冶工程, 2025, 45(2): 108-112.
Dong Zhunqin, Chen Tao, Zhang Zihan, et al. Separation of arsenic and antimony from high arsenic dust containing antimony[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025, 45(2): 108-112.

[7] 易宇, 石靖, 田庆华, 等. 高砷烟尘氢氧化钠-硫化钠碱性浸出脱砷[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 806-814.
Yi Yu, Shi Jing, Tian Qinghua, et al. Arsenic removal from high-arsenic dust by NaOH-Na_2S alkaline leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 806-814.

[8] 刘伟锋, 焦奥博, 刘亮强, 等. 加压氧化制备焦锑酸钠的清洁生产技术[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10): 2379-2387.
Liu Weifeng, Jiao Aobo, Liu Liangqiang, et al. Clean technologies for producing sodium pyroantimonate by pressure oxidation method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2379-2387.

[9] 陈兰. 用含锑烟灰制备焦锑酸钠试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(6): 485-487, 510.
Chen Lan. Preparation of sodium pyroantimonate using dusts containing antimony[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(6): 485-487, 510.

[10] 曹升, 杨喜云, 李计深, 等. 超细焦锑酸钠的制备及粒度调控[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(10): 2352-2359.
Cao Sheng, Yang Xiyun, Li Jishen, et al. Preparation and particle size control of ultrafine sodium pyroantimonate[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(10): 2352-2359.

[11] 杨天足, 刘伟锋, 赖琼林, 等. 空气氧化法生产焦锑酸钠的氧化后液中砷和锑的脱除[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(4): 576-581.
Yang Tianzu, Liu Weifeng, Lai Qionglin, et al. Removal of arsenic and antimony from oxidated solution of sodium thioantimonite production by air oxidation[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 2005, 36(4): 576-581.

[12] YS/T 22—2010 锑酸钠[S].
YS/T 22—2010 Sodium pyroantimonate[S].

[13] Zhong Dapeng, Li Lei, Tan Cheng. Recovery of antimony from antimony-bearing dusts through reduction roasting process

under CO∶CO_2 mixture gas atmosphere after firstly oxidation roasted[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(8): 1904-1913.

[14] Liu Weifeng, Liu Haonan, Zhang Duchao, et al. Pressure oxidation dissolution of antimony trioxide in KOH solution for preparing sodium pyroantimonate[J]. JOM, 2019, 71(12): 4631-4638.

[15] Ye Longgang, Ouyang Zhen, Chen Yifeng, et al. Sulfur fixation and reduction roasting of stibnite for clean extraction of antimony by a combined metallurgy and beneficiation process[J]. Minerals Engineering, 2019, 144: 106049. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.106049.

Preparation of Sodium Pyroantimonate from High-Arsenic Antimony Ash by Wet Process

Ye Wenlong[1], Tang Chaobo[2], Yang Jianguang[1], Chen Yongming[1], Liu Jiang[1], Yang Shenghai[1]

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of New Energy and Mining, Xinjiang Institute of Technology, Hetian 848023, Xinjiang, China)

Abstract: Antimony ash is a typical hazardous waste generated during lead-zinc smelting, posing both environmental risks and resource recovery value. With the continuous growth in demand for antimony in the flame retardant and photovoltaic glass industries, the efficient preparation of sodium pyroantimonate from antimony ash has become a research hotspot. Addressing the issues of high oxidation costs, high product impurities, and poor mother liquor recyclability in traditional sodium salt oxidation processes, this paper systematically studies the wet preparation process of sodium pyroantimonate from high-arsenic antimony ash (Sb 50.5%, As 26.2%) provided by a company in Inner Mongolia, involving alkaline leaching-oxidation precipitation-mother liquor purification. The optimal alkaline leaching conditions are determined as follows: NaOH concentration of 10 mol/L, temperature of 100 ℃, leaching time of one hour, and liquid-to-solid ratio of 15∶1 mL/g. At these conditions, the leaching rates of Sb, As, and Pb are 94.84%, 98.52%, and 13.44%, respectively. In terms of the oxidation process, an oxygen shear-enhanced oxidation process is proposed, achieving a Sb(Ⅲ) oxidation rate of 96.92% within 15 hours, with product purity meeting the requirements of YS/T 22—2010 chemical index. After three stable cycles of the mother liquor, a combined purification process of "temperature reduction crystallization for arsenic removal+sodium sulfide for lead removal" is adopted, reducing the As and Pb concentrations to 3.59 g/L and 2.8 mg/L, respectively, achieving the recycling and reuse of the mother liquor. This study provides technical support for the clean and efficient preparation of sodium pyroantimonate from high-arsenic antimony ash.

Key words: antimony smelting ash; alkaline leaching; shear-enhanced oxidation; sodium pyroantimonate; mother liquor circulation; purification

Received date: 2026-09-22 **Revised date:** 2026-10-24 **Accepted date:** 2026-10-24

Foundation item: Project(2026AB004) supported by the Science and Technology Program of Xinjiang Production and Construction Corps (XPCC)

First author: Ye Wenlong; Tel: +86-15539749700; E-mail: 233512100@csu.edu.cn

Corresponding author: Tang Chaobo; Tel: +86-13875802550; E-mail: tangchaobo9043@163.com