

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 12 月 28 日 (28.12.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/246367 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25C 3/34 (2006.01) *C25B 1/01* (2021.01)
C25C 7/06 (2006.01) *C25B 15/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/093924
- (22) 国际申请日: 2023 年 5 月 12 日 (12.05.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210694653.9 2022 年 6 月 20 日 (20.06.2022) CN
- (71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 杨建广 (YANG, Jianguang); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
朱强 (ZHU, Qiang); 中国湖南省长沙市麓山南

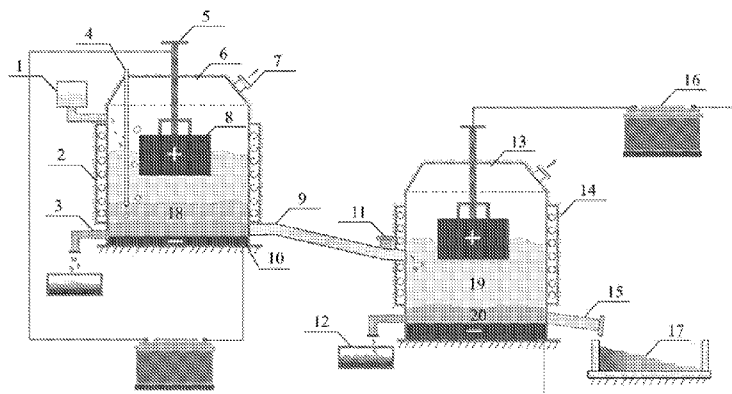
路 932 号, Hunan 410083 (CN)。丁瑞泽 (DING, Ruize); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。唐朝波 (TANG, Chaobo); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。南天翔 (NAN, Tianxiang); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。曾伟志 (ZENG, Weizhi); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (普通合伙) 等 (CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY et al.); 中国湖南省长沙市芙蓉区湘湖街道车站北路 228 号王府花园 1 栋 2503 房, Hunan 410000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) **Title:** ANTIMONY-SULFIDE-CONTAINING ORE-BASED MOLTEN SALT ELECTROLYSIS CONTINUOUS PRODUCTION METHOD AND APPARATUS

(54) 发明名称: 一种含硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法及装置



[图1]

(57) **Abstract:** An antimony-sulfide-containing ore-based molten salt electrolysis continuous production method and apparatus. The method comprises: (1) putting antimony sulfide ore and eutectic molten salt in a high-antimony electrolytic furnace for constant-current voltage-limiting heating electrolytic smelting, in the smelting process, blowing an inert gas to stir the melt, and respectively discharging a metal antimony liquid and elemental sulfur from an antimony discharge port of the high-antimony electrolytic furnace and a flue gas port of the high-antimony electrolytic furnace; and (2) feeding the post-electrolysis melt obtained in step (1) into a depletion electrolytic furnace through a chute for constant-voltage dilution electrolysis, supplementing molten salt before the electrolysis, respectively discharging the metal antimony liquid and elemental sulfur from an antimony discharge port of the depletion electrolytic furnace and a flue gas port of the depletion electrolytic furnace, and discharging post-depletion slag from a slag discharge port. According to the design of molten salt electrolysis antimony smelting in two connected furnaces, the whole electrolysis process can be carried out simultaneously under two different process parameters according to requirements, so that the purpose of enabling low antimony content in the molten salt electrolysis slag, and molten salt and slag component separation is achieved, and the economic and feasible requirements of industrial production technology are satisfied.

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种含硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法及装置。所述的方法为: (1) 将硫化锑矿和共晶熔盐置于高锑电解炉内进行恒电流限压升温电解熔炼, 熔炼过程中吹入惰性气体搅动熔体, 金属锑液和单质硫分别从高锑电解炉的放锑口、高锑电解炉的烟气口排出; (2) 将步骤(1)得到的电解后熔体通过溜槽进入贫化电解炉内进行恒电压贫化电解, 电解前补充熔盐, 金属锑液和单质硫分别从贫化电解炉的放锑口、贫化电解炉的烟气口排出, 贫化后渣由排渣口放出。两连炉熔盐电解炼锑的设计, 使得整个电解过程能够根据需求在两种不同的工艺参数下同时进行, 实现了熔盐电解渣含锑低, 熔盐与渣组分分离的目的, 满足工业生产技术经济可行的需求。

一种含硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法及装置，属于有色金属冶金技术领域。

背景技术

[0002] 锑是一种稀有的战略金属，广泛用于阻燃、合金、陶瓷、颜料、半导体及化工等领域。我国锑的冶炼原料以辉锑矿 (Sb_2S_3) 为主，目前锑冶炼企业主要采用“鼓风炉挥发-反射炉还原熔炼”工艺生产金属锑。即辉锑矿制粒后与焦炭、熔剂一同加入鼓风炉内进行挥发熔炼，使锑进入高温烟气，通过冷凝收尘后以粗氧化锑的形式回收，熔炼过程产生的低浓度 SO_2 脱硫后排空。然后，粗氧化锑在反射炉内通过还原熔炼得到金属粗锑。鼓风炉挥发熔炼具有原料适应性强、处理能力大、金属回收率高、易于机械操作、劳动强度低的优点，自原锡矿山矿务局研究成功后，在我国获得快速发展，现已成为我国主要的锑冶炼方法。但“低料柱、薄料层、高焦率、高温炉顶”的特殊作业条件决定了该工艺存在焦率大、能耗高、炉寿短、烟气冷却和收尘系统庞杂的弊端，尤其是排放出大量的低浓度 SO_2 烟气严重污染生态环境，至今没有一个经济、高效的技术解决方案。随着国家“三废”排放标准的不断提高，能否实现低碳、清洁环保炼锑现已成为关乎我国锑冶炼企业可持续发展的关键问题。

[0003] 火法冶炼新技术研究的焦点主要集中在将富氧顶吹、底吹、侧吹等强化熔池熔炼技术引入锑冶炼，该尝试主要是提高 SO_2 烟气浓度来制酸，避免低浓度 SO_2 的排放。但由于 Sb_2S_3 高温易挥发分解，且易与 FeS 形成锑锍等特点，使得 Sb_2S_3 富氧熔池熔炼时极易出现“结瘤”堵塞炉膛、烟道及“死炉”等问题，导致富氧熔池熔炼技术难以适用于锑冶炼。因此，想要解决锑冶炼工艺存在的焦炭使用量大，低浓度 SO_2 污染的问题，一个技术和经济上更为合理的低碳、清洁、高效一步炼锑的方法有待推出。

发明概述

技术问题

[0004] 近年来，辉铋矿的低温熔盐电解炼铋技术发展迅速，发明人曾发明“一种铋铋的低温熔盐电解清洁冶金方法及装置（中国专利 201710775124.0）”以及“一种含硫化铋物料熔盐电解的方法及装置（中国专利 202010114724.4）”，但在后续规模化放大连续生产的应用实践中却发现几项重大的不足：一是辉铋矿熔盐电解后，熔盐残渣中的硫化铋含量仍较高，直接排放将导致大量铋的损失，而若在一个电解炉内一直进行恒流或恒压电解，则随着时间延长，炉内熔盐电阻上升，电极表面发生副反应程度加重；二是单个电解炉不利于整个电解工艺的连续化生产，净化熔盐和排渣过程中将导致电解炉的停用，不利于工业生产效率的提高；三是电解过程中熔盐中实际物料浓度对工艺参数的调控要求不一样，实际操作中单个电解炉难以实现针对所需最佳工艺参数的实时调控，导致最终得到的粗铋电流效率和电解能耗不理想。因此，有必要提供一种经济和技术上可行的方法，实现铋矿熔盐电解连续化工业生产铋的工艺及装置。

技术解决方案

[0005] 针对上述问题，本发明的目的在于提供一种含硫化铋矿熔盐电解连续化生产的方法，采用两个电解炉分段炼铋，以解决目前单一的电解炉，即专利201710775124.0和202010114724.4中所述的含硫化铋矿熔盐电解炼铋方法无法实现真正意义上的连续生产，电流效率较低、电解能耗高，电解过程参数难以实时调控，残渣中铋含量较高的问题。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现：

[0007] 一种硫化铋矿熔盐电解连续化生产的方法，包括以下步骤：

[0008] （1）将硫化铋矿和共晶熔盐置于高铋电解炉内进行恒电流限压升温电解熔炼，熔炼过程中吹入惰性气体搅动熔体，金属铋液和单质硫分别从高铋电解炉的放铋口、高铋电解炉的烟气口排出；

[0009] （2）将步骤（1）得到的电解后熔体通过溜槽进入贫化电解炉内进行恒电压贫化电解，电解前补充熔盐，金属铋液和单质硫分别从贫化电解炉的放铋口、贫化电解炉的烟气口排出，贫化后渣由排渣口放出。

- [0010] 所述的方法，步骤（1）中，硫化锑矿与共晶熔盐的质量百分比为10:1~5:4，优选为6:1~5:2。
- [0011] 进一步地，所述共晶熔盐为氯化钠和氯化钾的混合物，氯化钠与氯化钾的质量百分比为7:3~2:7，优选为4:5~2:5。
- [0012] 所述的方法，步骤（1）中，高锑电解炉内温度为700~950℃，升温速率为8~15℃/min，优选为850~900℃。
- [0013] 所述的方法，步骤（1）中，电解熔炼时阳极电流密度为1000~5000 A·m⁻²，优选为2000~3000 A·m⁻²；槽电压控制在4 V以下，优选控制在3.8 V以下；阴阳极间距为1~8cm，优选为2~4cm。
- [0014] 所述的方法，步骤（1）中，惰性气体优选为氮气或氩气，吹入惰性气体的压力为0.12~0.35MPa，惰性气体流量为40~1100 L/(min·m³)。
- [0015] 进一步地，惰性气体吹入前需预热，优选预热气体温度为700~950℃。
- [0016] 对惰性气体进行预热，可防止高锑电解炉内局部温度过冷导致熔体温度不够，影响电解效率。
- [0017] 所述的方法，步骤（1）中，电解熔炼反应时间为2~20h，优选为8~15h。
- [0018] 在本发明中，高锑电解炉，采用恒电流限电压和惰性气体吹入搅动熔盐的电解方式，且根据理论消耗量补充物料，包括电解消耗和挥发损失，补充物料为硫化锑矿、氯化钠及氯化钾的混合物。
- [0019] 通过补充硫化锑矿、氯化钠及氯化钾的混合物，可以保持电解炉内物料浓度充足、均匀且稳定。
- [0020] 所述的方法，步骤（2）中，贫化电解前补充的熔盐为共晶熔盐，熔盐补充量为5~40%（以高锑电解炉出来的熔体为基准的5~40%）。
- [0021] 电解前补充熔盐可以降低高锑电解炉出来熔体的粘度值，降低电解过程的能耗损失以及便于后续贫化渣的排放，基于不同熔盐补充量的试验所得电流效率、能耗的结果确定熔盐的补充量。
- [0022] 所述的方法，步骤（2）中，贫化电解炉内温度为700~1050℃，升温速率为8~15℃/min，优选为850~950℃。
- [0023] 贫化电解炉内温度要高于高锑电解炉内温度，由于温度越高熔体的粘度越小，

提高温度和补充熔盐都是为了降低贫化电解槽内的熔体粘度值，以便提高电解过程的电流效率和降低电解能耗。

[0024] 所述的方法，步骤（2）中，贫化电解时槽电压为1.5~4.5

V，优选为2.5~3.5 V；阴阳极间距为1~8cm，优选为2~4cm。

[0025] 所述的方法，步骤（2）中，贫化电解反应时间为2~6h，优选为3~4h；贫化电解后排渣口放出的渣中铈<1wt.%。

[0026] 在本发明中，贫化电解炉，以恒电压电解方式贫化电解高铈电解炉的电解后熔体，使得最终残渣中铈达到较低水平（贫化电解后排渣口放出的渣中铈<1wt.%），并使熔盐与矿物中的脉石等组分分离，实现杂质的开路。

[0027] 本发明中，首次将两连炉结合到硫化铈矿的熔盐电解炼铈的过程，通过对高铈电解炉电解后铈液由放铈口排出，剩余的含脉石等杂质和未电解完的硫化铈熔体通过溜槽一并进入贫化电解炉，补充一定熔盐后进行恒电压贫化电解，以使得最终排放的残渣中铈在一个较低的水平。

[0028] 本发明创造性地对高铈电解炉进行恒电流限压电解，而对贫化电解炉则是进行恒电压贫化电解，通过这样的方式组合，可以有效降低残渣中铈含量和节省能耗。原因如下：由于高铈电解炉内铈浓度较高，恒电流限电压电解铈的过程电流效率高、电解能耗低，但若一直保持恒电流限电压电解，杂质的积累将导致熔体物性变化，电流效率降低，能耗增大，因此需转移至贫化电解炉。由于贫化电解炉随着电解的进行，铈的浓度越来越低，若继续采用恒电流电解，熔盐中硫化铈浓度无法满足电极附近电化学反应需求，将不可避免的导致副反应增加，造成电解能耗的急剧增加。所以对贫化电解炉采用恒电压电解，使得实际电流密度随着熔体物性变化而变化，实现降低残渣中铈含量和节省能耗的目的。

[0029] 根据贫化电解炉所需熔体的物性特征，对熔盐补充量、槽电压、极间距及电解温度分别控制在上述范围内，电解效率最高，能耗最低，这是由于熔盐的补充、温度的升高，能有效改善熔盐的粘度、电导率等物性，更利于熔盐电解的进行。同时，恒电压过程能有效保证在电解过程根据熔体中硫化铈浓度来调控电流密度的大小，避免电能的过度空耗。

- [0030] 本发明的另一个目的在于提供一种与上述含硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法配套的一种组合熔盐电解炉装置。
- [0031] 包括结构相同的两个电解炉，所述的电解炉包括中空的炉体和设置于炉体内的电解单元；所述的炉体在上部分别设有入料口和烟气口，在下部分别设有放锑口和排渣口；其中一个电解炉作为高锑电解炉，且排渣口的位置高于另一个作为贫化电解炉的入料口，高锑电解炉的排渣口通过溜槽连接至贫化电解炉的入料口；高锑电解炉设有伸入至炉体内吹入惰性气体的气体喷枪。
- [0032] 进一步地，电解炉的外壁上设有热电阻，且热电阻外包覆有保温层；所述溜槽设有放料阀门和取样观测口，溜槽内熔体的流动速度为 $0.1\sim 0.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ；
- [0033] 所述的电解单元包括设置于炉体内底部的阴极和设置于炉体上部的阳极，所述的阳极连接伸出至炉体外的阳极导杆，以通过导线连接电源正极；所述的阴极通过导线连接电源负极。
- [0034] 所述气体喷枪、阳极导杆的材质为氧化铝。
- [0035] 由给料器连续补料和气体喷枪搅动熔体，电解所得锑液由放锑口排出，含硫烟气从烟气口被收集，炉渣由排渣口排出。
- [0036] 从溜槽的取样观测口进行取样分析，以实现贫化电解炉电解工艺参数的优化调控。通过溜槽的放料阀门、取样观测口可将贫化电解炉所得电解物料的量进行调控以及组分物性的观测，将溜槽的熔体流动控制在上述优选范围内，可有效避免熔体热量的损失或溜槽的堵塞。

有益效果

- [0037] 综上所述，与现有技术（专利201710775124.0和202010114724.4）相比较，本发明的一种含硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法及装置具有以下优势：
- [0038] （1）高锑电解炉和贫化电解炉的两连炉熔盐电解炼锑的设计，使得整个电解过程能够根据需求在两种不同的工艺参数下同时进行，满足硫化锑物料熔盐电解过程中，惰性气体鼓吹搅动的恒电流电解，实现高电流效率，以及静态贫化恒电压电解过程，实现熔盐电解渣含锑低，熔盐与渣组分分层、分离的目的；完全满足工业生产过程的技术经济可行的需求。
- [0039] （2）本发明设计的高锑电解炉和贫化电解炉存在一个高度差，并且两电解炉

由溜槽连接为一个整体，完全实现含硫化锑矿的熔盐电解连续化生产。

[0040] (3) 本发明经贫化电解炉对于高锑电解炉的电解后熔体的贫化电解和脉石等组分的分离净化，实现惰性熔盐的循环与回用，大大降低了硫化锑矿熔盐电解的原料成本。

[0041] (4) 本发明与现行锑冶炼“鼓风炉氧化挥发—反射炉还原”的冶炼工艺相比，本发明可实现完整的连续化生产一步炼锑，且大幅降低锑精矿火法冶炼温度，直接产出金属锑和单质硫，无SO₂排放，具有能耗低，锑、硫直收率高的优点，对促进我国锑冶金技术进步和节能减排具有重大意义。

附图说明

[0042] 图1为本发明的含硫化锑矿熔盐电解连续化生产装置示意图（1-给料器，2-热电阻，3-放锑口，4-气体喷枪，5-阳极导杆，6-高锑电解炉，7-烟气口，8-石墨阳极，9-溜槽，10-石墨阴极，11-取样观测口，12-粗锑槽，13-贫化电解炉，14-保温层，15-排渣口，16-直流电源，17-炉渣，18-硫化锑，19-熔盐，20-锑液）。

本发明的实施方式

[0043] 以下实施例旨在进一步说明本发明，而不会形成对本发明的限定。

[0044] 本实施例中的两连炉熔盐电解装置，是采用了结构相同的两个电解炉，其中每个电解炉都包括中空的炉体和设置于炉体内的电解单元。而炉体在上部分别设有入料口和烟气口，在下部分别设有放锑口和排渣口。同时炉体的外壁上设有热电阻，且热电阻外包覆有保温层，通过热电阻来对熔体进行升温加热。然后将其中一个电解炉作为高锑电解炉，且这个高锑电解炉的排渣口的位置高于另一个作为贫化电解炉的入料口，再通过溜槽将高锑电解炉的排渣口和贫化电解炉的入料口连接起来，溜槽上设有放料阀门以启动或停止放料，同时还设有取样观测口，以便于从溜槽取样，溜槽内熔体的流动速度为0.1~0.8 m·s⁻¹。高锑电解炉还设有伸入至炉体内吹入惰性气体的气体喷枪，以吹入惰性气体来搅动熔盐。电解所得锑液由放锑口排出，含硫烟气从烟气口被收集。贫化电解炉的炉渣由排渣口排出。

[0045] 炉体中的电解单元包括设置于炉体内底部的阴极和设置于炉体上部的阳极，其中阳极连接伸出至炉体外的阳极导杆，以通过导线连接电源正极，阴极则通过导线直接连接电源负极。

[0046] 以下实施例均采用上述装置。

[0047] 实施例1

[0048] 硫化锑精矿A的化学组成为 (wt. %)：Sb 52.91、S 23.12、Si 7.15、Fe 1.61、As 0.53、Al 1.08、Pb 0.29、Ca 0.33、Mg 0.14。称取硫化锑与熔盐质量百分比为5:1的混合物料，依次置于高锑电解炉中，开启热电阻升高温度至900℃，调整电极间距为4cm，开启气体喷枪控制气体压力为0.15MPa，流量为185 L/(min·m³)。启动电源设置电流密度大小为2100 A·m⁻²，限槽电压为3.8V，按照理论消耗量持续补料，电解9h后，放出粗锑，收集含硫烟尘，其余的高锑电解炉熔体经过溜槽进入贫化电解炉，并补充熔盐20%（以高锑电解炉出来的熔体为基准计算），电解炉内温度控制在950℃，接通电源槽电压控制为3 V，电解3h后停止电解，静止分层后，依次从放锑口、排渣口放出粗锑、熔盐与炉渣，从烟气口收集含硫烟尘。电解炉的全流程电流效率为90.8%，电解能耗为2.35 kWh·kg⁻¹，电解残渣中含锑0.56%。

[0049] 实施例2

[0050] 硫化锑精矿B的化学组成为 (wt. %)：Sb 32.56、S 28.12、Si 2.51、Fe 5.61、As 2.53、Al 1.12、Pb 0.45、Ca 0.31、Mg 0.28。称取硫化锑与熔盐质量百分比为5:1的混合物料，依次置于高锑电解炉中，开启热电阻升高温度至900℃，调整电极间距为4cm，开启气体喷枪控制气体压力为0.15MPa，流量为185 L/(min·m³)。启动电源设置电流密度大小为2100 A·m⁻²，限槽电压为3.8V，按照理论消耗量持续补料，电解9h后，放出粗锑，收集含硫烟尘，其余的高锑电解炉熔体经过溜槽进入贫化电解炉，并补充熔盐20%（以高锑电解炉出来的熔体为基准计算），电解炉内温度控制在950℃，接通电源槽电压控制为3 V，电解3h后停止电解，静止分层后，依次从放锑口、排渣口放出粗锑、熔盐与炉渣，从烟气口收集含硫烟尘。电解炉的全流程电流效率为86.7%，电解能耗为2.64 kWh·kg⁻¹，电解残渣中含锑0.82%。

[0051] 实施例3

[0052] 同上述实施例1相同原料。称取硫化锑与熔盐比例为6:1的混合物料，依次置于高锑电解炉中，开启热电阻升高温度至850℃，调整电极间距为5cm，开启气体喷枪控制气体压力为0.15MPa，流量为185 L/(min·m³)。启动电源设置电流密度大小为1800 A·m⁻²，槽电压为4.0V，按照理论消耗量持续补料，电解15h后，放出粗锑，收集含硫烟尘，其余的高锑电解炉熔体经过溜槽进入贫化电解炉，并补充熔盐10%（以高锑电解炉出来的熔体为基准计算），电解炉内温度控制在900℃，接通电源槽电压控制为2 V，电解5h后停止电解，静止分层后，依次从放锑口、排渣口放出粗锑、熔盐与炉渣，从烟气口收集含硫烟尘。电解炉全流程电流效率为85.8%，电解能耗为2.83kWh·kg⁻¹，电解残渣中含锑0.95%。

[0053] 对比例1

[0054] 此对比例为单一电解炉气体搅动恒电压熔盐电解方案：同上述实施例1相同原料，按照专利“一种含硫化锑物料熔盐电解的方法及装置（中国专利202010114724.4）”中所述的方案开展熔盐电解试验，不同之处是电解周期延长为12h，电解过程补料量与实施例1相同。试验结束后，根据所得粗锑计算，电流效率为72.85%，电解能耗为3.65kWh·kg⁻¹，炉渣与熔盐的分层效果差，且渣中锑含量为2.56%。

[0055] 对比例2

[0056] 此对比例为单一电解炉无气体搅动恒电压熔盐电解方案：同上述实施例1相同原料，按照专利“一种的低温熔盐电解清洁冶金方法及装置（中国专利201710775124.0）”中所述的方案开展熔盐电解试验，不同之处是电解周期延长为12h，电解过程补料量与实施例1相同。试验结束后，根据所得粗锑计算，电流效率为65.23%，电解能耗为3.86kWh·kg⁻¹，渣中锑含量为1.58%。

[0057] 对比例3

[0058] 此对比例为高锑电解炉和贫化电解炉电解温度相同方案：同上述实施例1相同原料，称取硫化锑与熔盐质量百分比为5:1的混合物料，依次置于高锑电解炉中，开启热电阻升高温度至900℃，调整电极间距为4cm，开启气体喷枪控制气体压力为0.15MPa，流量为185 L/(min·m³)。启动电源设置电流密度大小为2100

$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，限槽电压为3.8V，按照理论消耗量持续补料，电解9h后，放出粗铈，收集含硫烟尘，其余的高铈电解炉熔体经过溜槽进入贫化电解炉，并补充熔盐20%（以高铈电解炉出来的熔体为基准计算），电解炉内温度控制在900℃，接通电源槽电压控制为3 V，电解3h后停止电解，静止分层后，依次从放铈口、排渣口放出粗铈、熔盐与炉渣，从烟气口收集含硫烟尘。电解炉的全流程电流效率为86.8%，电解能耗为 $3.15 \text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，电解残渣中含铈1.21%。

[0059] 对比例4

[0060] 此对比例为高铈电解炉和贫化电解炉均采用恒电流方案：同上述实施例1相同原料，称取硫化铈与熔盐质量百分比为5:1的混合物料，依次置于高铈电解炉中，开启热电阻升高温度至900℃，调整电极间距为4cm，开启气体喷枪控制气体压力为0.15Mpa，流量为 $185 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{m}^3)$ 。启动电源设置电流密度大小为 $2100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，限槽电压为3.8V，按照理论消耗量持续补料，电解9h后，放出粗铈，收集含硫烟尘，其余的高铈电解炉熔体经过溜槽进入贫化电解炉，并补充熔盐20%（以高铈电解炉出来的熔体为基准计算），电解炉内温度控制在950℃，接通电源设置电流密度大小为 $2100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，电解3h后停止电解，静止分层后，依次从放铈口、排渣口放出粗铈、熔盐与炉渣，从烟气口收集含硫烟尘。电解炉的全流程电流效率为54.8%，电解能耗为 $8.15 \text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，电解残渣中含铈0.32%。

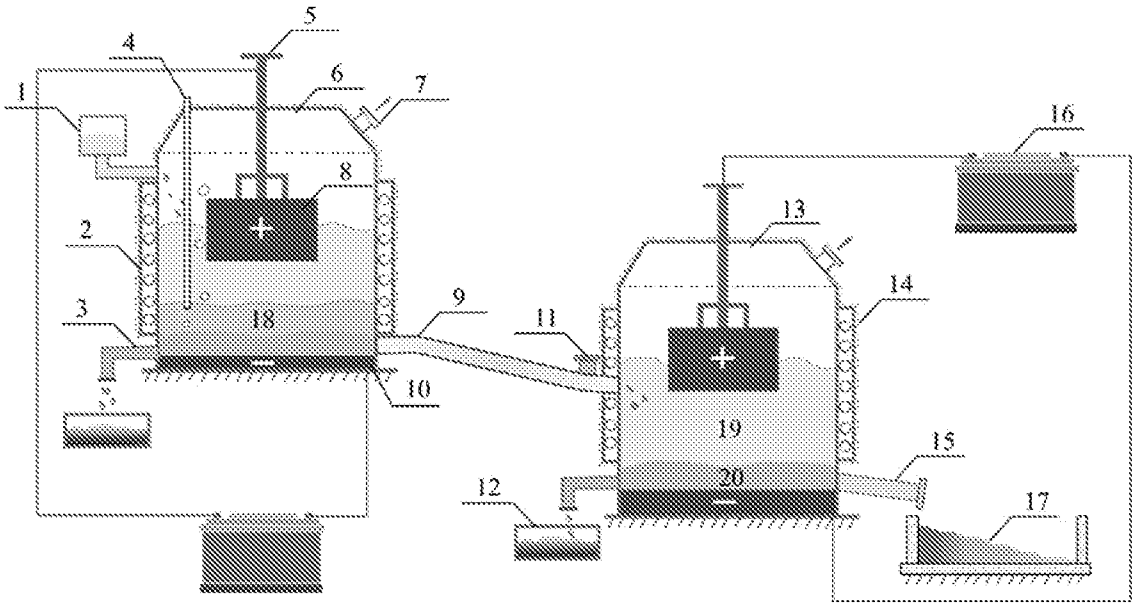
权利要求书

- [权利要求 1] 一种硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法，其特征在于，包括以下步骤：
- (1) 将硫化锑矿和共晶熔盐置于高锑电解炉内进行恒电流限压升温电解熔炼，熔炼过程中吹入惰性气体搅动熔体，金属锑液和单质硫分别从高锑电解炉的放锑口、高锑电解炉的烟气口排出；
- (2) 将步骤(1)得到的电解后熔体通过溜槽进入贫化电解炉内进行恒电压贫化电解，电解前补充熔盐，金属锑液和单质硫分别从贫化电解炉的放锑口、贫化电解炉的烟气口排出，贫化后渣由排渣口放出。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，硫化锑矿与共晶熔盐的质量百分比为10:1~5:4，优选为6:1~5:2；共晶熔盐为氯化钠和氯化钾的混合物，氯化钠与氯化钾的质量百分比为7:3~2:7，优选为4:5~2:5。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，高锑电解熔炼时炉内温度为700~950℃，优选为850~900℃；阳极电流密度为1000~5000 A·m⁻²，优选为2000~3000 A·m⁻²；槽电压控制在4 V以下，优选控制在3.8 V以下；阴阳极间距为1~8cm，优选为2~4cm。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，惰性气体吹入前需预热，优选预热气体温度为700~950℃；惰性气体优选为氮气或氩气，吹入惰性气体的压力为0.12~0.35MPa，惰性气体流量为40~1100 L/(min·m³)。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，高锑电解熔炼反应时间为2~20h，优选为8~15h。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(2)中，贫化电解前补充的熔盐为共晶熔盐，熔盐补充量为5~40%。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(2)中，贫化电解炉内温度为700~1050℃，优选为850~950℃；贫化电解时槽电压为1.5~4.5 V，优选为2.5~3.5 V；阴阳极间距为1~8cm，优选为2~4cm。

。

- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤（2）中，贫化电解反应时间为2~6h，优选为3~4h。
- [权利要求 9] 权利要求1-8任一项所述的硫化锑矿熔盐电解连续化生产的方法配套的装置，其特征在于，包括结构相同的两个电解炉，所述的电解炉包括中空的炉体和设置于炉体内的电解单元；所述的炉体在上部分别设有入料口和烟气口，在下部分别设有放锑口和排渣口；其中一个电解炉作为高锑电解炉，且排渣口的位置高于另一个作为贫化电解炉的入料口，高锑电解炉的排渣口通过溜槽连接至贫化电解炉的入料口；高锑电解炉还设有伸入至炉体内吹入惰性气体的气体喷枪。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的装置，其特征在于，电解炉的外壁上设有热电阻，且热电阻外包覆有保温层；所述溜槽设有放料阀门和取样观测口，溜槽内熔体的流动速度为 $0.1 \sim 0.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ；
- 所述的电解单元包括设置于炉体内底部的阴极和设置于炉体上部的阳极，所述的阳极连接伸出至炉体外的阳极导杆，以通过导线连接电源正极；所述的阴极通过导线连接电源负极。

[图1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/093924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C 3/34(2006.01)i; C25C 7/06(2006.01)i; C25B 1/01(2021.01)i; C25B 15/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25C3/-,C25C7/-,C25B1/-,C25B15/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTEXT, CNABS, ENTXT, DWPI, CNKI, ISI, STN: 中南大学, 杨建广, 朱强, 丁瑞泽, 唐朝波, 南天翔, 曾伟志, 冶金 or 冶炼 or 电解 or 熔炼, 锑, 硫化锑 or 锑矿, 熔盐, 氯化钠, 氯化钾, 贫化, 高锑 or 富锑 or 贵锑 or 粗锑, 电解炉 or 电解池 or 电解槽, 两段 or 多段 or 分段 or 两个 or 两步 or 分步, 连续 or 不间断, 恒压 or 恒电压 or 恒流 or 恒电流, antimony 3d sulfide, antimony, two s continuous s furnace?, (molten or fused) 3d salt, lean or depletion, constant 3d (current or voltage), continuous, electrolysis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115012003 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 06 September 2022 (2022-09-06) claims 1-10	1-10
A	CN 104313643 A (GUIZHOU ZHONGLI TECHNOLOGY ENVIRONMENT PROTECTION CO., LTD.) 28 January 2015 (2015-01-28) description, paragraphs [0004]-[0020]	1-10
X	WO 2007106709 A2 (ELKEM AS et al.) 20 September 2007 (2007-09-20) claims 1-44	9-10
A	WO 2007106709 A2 (ELKEM AS et al.) 20 September 2007 (2007-09-20) claims 1-44	1-8
A	CN 111172563 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 19 May 2020 (2020-05-19) entire description	1-10
A	CN 107326400 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 07 November 2017 (2017-11-07) entire description	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2023

Date of mailing of the international search report

19 July 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/093924

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115012003	A	06 September 2022	None			
CN	104313643	A	28 January 2015	None			
WO	2007106709	A2	20 September 2007	CA	2645161	A1	20 September 2007
				CA	2645161	C	22 November 2011
				JP	2009529607	A	20 August 2009
				JP	5183498	B2	17 April 2013
				EP	1999286	A2	10 December 2008
				EP	1999286	A4	07 September 2011
				EP	1999286	B1	19 April 2017
				ES	2633113	T3	19 September 2017
				BRPI	0708603	A2	07 June 2011
				BRPI	0708603	B1	17 May 2016
				WO	2007106709	A3	29 November 2007
				WO	2007106709	A9	03 January 2008
				NO	20083970	L	17 September 2008
				NO	344829	B1	18 May 2020
				AU	2007226754	A1	20 September 2007
				AU	2007226754	B2	20 January 2011
CN	111172563	A	19 May 2020	None			
CN	107326400	A	07 November 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/093924

A. 主题的分类

C25C 3/34(2006.01)i; C25C 7/06(2006.01)i; C25B 1/01(2021.01)i; C25B 15/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25C3/-, C25C7/-, C25B1/-, C25B15/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNXTX, CNABS, ENTXT, DWPI, CNKI, ISI, STN: 中南大学, 杨建广, 朱强, 丁瑞泽, 唐朝波, 南天翔, 曾伟志, 冶金 or 冶炼 or 电解 or 熔炼, 锑, 硫化锑 or 锑矿, 熔盐, 氯化钠, 氯化钾, 贫化, 高锑 or 富锑 or 贵锑 or 粗锑, 电解炉 or 电解池 or 电解槽, 两段 or 多段 or 分段 or 两个 or 两步 or 分步, 连续 or 不间断, 恒压 or 恒电压 or 恒流 or 恒电流, antimony 3d sulfide, antimony, two s continuous s furnace?, (molten or fused) 3d salt, lean or depletion, constant 3d (current or voltage), continuous, electrolysis

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 115012003 A (中南大学) 2022年9月6日 (2022 - 09 - 06) 权利要求1-10	1-10
A	CN 104313643 A (贵州重力科技环保科技有限公司) 2015年1月28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第[0004]-[0020]段	1-10
X	WO 2007106709 A2 (ELKEM AS等) 2007年9月20日 (2007 - 09 - 20) 权利要求1-44	9-10
A	WO 2007106709 A2 (ELKEM AS等) 2007年9月20日 (2007 - 09 - 20) 权利要求1-44	1-8
A	CN 111172563 A (中南大学) 2020年5月19日 (2020 - 05 - 19) 说明书全文	1-10
A	CN 107326400 A (中南大学) 2017年11月7日 (2017 - 11 - 07) 说明书全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年7月14日

国际检索报告邮寄日期

2023年7月19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

朱莹

电话号码 (+86) 010-53962199

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/093924

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115012003	A	2022年9月6日	无			
CN	104313643	A	2015年1月28日	无			
WO	2007106709	A2	2007年9月20日	CA	2645161	A1	2007年9月20日
				CA	2645161	C	2011年11月22日
				JP	2009529607	A	2009年8月20日
				JP	5183498	B2	2013年4月17日
				EP	1999286	A2	2008年12月10日
				EP	1999286	A4	2011年9月7日
				EP	1999286	B1	2017年4月19日
				ES	2633113	T3	2017年9月19日
				BR-PI	0708603	A2	2011年6月7日
				BR-PI	0708603	B1	2016年5月17日
				WO	2007106709	A3	2007年11月29日
				WO	2007106709	A9	2008年1月3日
				NO	20083970	L	2008年9月17日
				NO	344829	B1	2020年5月18日
				AU	2007226754	A1	2007年9月20日
				AU	2007226754	B2	2011年1月20日
CN	111172563	A	2020年5月19日	无			
CN	107326400	A	2017年11月7日	无			