

高铁含锡矿氯化及还原-硫化焙烧试验研究

刘新阳

(红河砷业有限责任公司, 云南 个旧 661000)

[摘要] 高铁含锡矿是重要的锡矿资源之一,经磁选后的精矿中含 Sn0.93%、Fe61.88%,为实现该类型精矿的高效利用,采用氯化还原焙烧工艺,反应温度 1 000 ℃,控制试验配比,当焦粉(无烟煤)、氯化钙、石灰添加量分别为 6%、5%、2.7%时,精矿中 96.88%的锡呈 SnCl₄ 气体挥发,经水吸附可通过电积回收锡;焙烧渣中 Sn 含量降至 0.029%,其他金属 Fe、Zn、Cu 含量为 63.90%、0.062%、0.12%,可直接作为铁矿石出售。同时研究了碳热还原-硫化焙烧处理该类型矿物的可行性,在反应温度 1 150 ℃,分别配入 6%的焦粉和 4%的黄铁矿反应条件下,可实现原料中 95%以上的锡以 SnS 形式挥发,达到回收锡的目的。

[关键词] 高铁含锡矿;氯化;碳热还原;硫化

[中图分类号] TF814

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)04-0039-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.04.008

氯化挥发是冶金领域常用的提炼金属的方法之一,常用于复杂低品位矿的富集、冶金副产品的回收及粗金属的提纯等^[1-3]。氯化剂的化学活性高,几乎与所有金属氧化物、硫化物反应,生成在较低温度下易挥发且易溶解于水及大多数溶剂的金属氯化物。云锡集团作为全球最大的金属锡生产企业,2019年产锡 7.26 万 t,伴随锡矿资源的日益开发,高铁含锡矿进入人们的视野。高铁含锡矿含铁大于 30%,但由于锡、铜、锌等伴生金属的存在使其达不到出售标准,必须降低其他元素的含量。目前缅甸锡铁矿与内蒙古锡铁矿中已探明的锡含量约有 20 万 t,随着国际锡价的持续走高,以及锡矿资源的枯竭,如何有效、经济的开发利用该部分锡资源,已经迫在眉睫。

工业上常选用氯化钙作为氯化剂,在 800 ~ 1 000 ℃左右的温度下,控制一定的条件,一次性使物料中的锡和几乎所有的伴生有色金属,以氯化物形态挥发进入气相,在收尘系统中予以回收,而使铁残留在焙烧残渣中,成为炼铁原料,以达到综合回收

利用的目的。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料及设备

试验原料为经过磁选的缅甸某矿产含锡高铁精矿,原料化学成分组成如表 1 所示,其中元素 Sn 主要以 SnO₂形式存在,同时含有少量 SnO、Sn。精矿中铁的物相成分分布如表 2 所示。氯化剂选用纯度 96%的工业氯化钙,还原剂选用焦粉和无烟煤,选取含氧化钙 65.08%的石灰为添加剂,试验设备为额定功率 2.5 kW 的 KTF 系列管式电阻炉。

1.2 试验方法

试验方法及步骤如下:

(1)制球团。氯化焙烧试验将含锡高铁精矿与焦粉或无烟煤、石灰,按一定的比例混匀,然后向其中加入溶解完全的氯化钙水溶液,制成球团,控制球团的直径为 12 ~ 14 mm 之间;还原焙烧试验将含锡高铁精矿与无烟煤,按一定的比例混合均匀,将水溶液倒入混匀的料中,制球团,球团的直径为 12 ~ 14 mm 之间;

(2)烘球。将制成的球团放入马弗炉中烘干水分,控制烘干条件在 60 min 升至 300 ℃,保温 30 min;

(3)氯化焙烧。将烤好的球团放入管式炉中,连接气体收集装置,设定反应参数,开始升温;

[收稿日期] 2021-01-12

[作者简介] 刘新阳(1981-),男,陕西凤翔人,材料工程师,硕士,主要从事含砷危废资源化和无害化处理工作,现任红河砷业有限责任公司总经理。

[引用格式] 刘新阳.高铁含锡矿氯化及还原-硫化焙烧试验研究[J].有色设备,2021,35(4):39-42.

表1 矿物原料的化学成分分析结果

成分组成	Sn	Fe	Zn	Cu	As	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
原矿	0.68	36.99	0.27	0.07	0.06	4.51	24.06	1.99	2.77
精矿	0.93	61.90	0.16	0.03	0.02	1.01	5.06	0.97	1.07

表2 精矿原料中铁的组成成分分布

组成类型	磁黄铁矿	黄铁矿	磁铁矿	赤褐铁矿
所占比例	3.40	0.02	54.85	3.63

(4)反应结束,对焙烧渣均匀取样、分析。

2 热力学分析

氯化焙烧试验过程中,原料中物质主要发生的氯化反应如式(1~6)所示,利用HSC6.0软件对高铁含锡矿氯化焙烧过程进行了热力学^[4-5]分析,反应过程主要反应吉布斯自由能与温度的关系如图1所示:

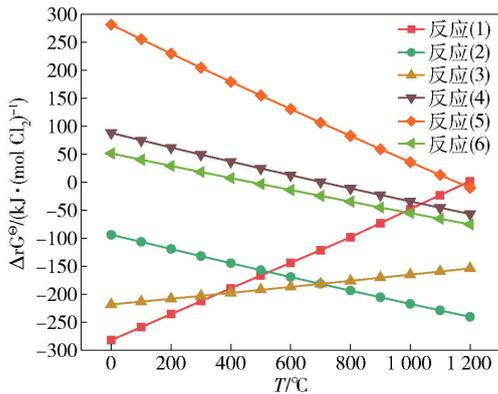
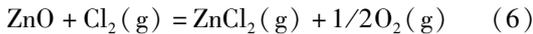
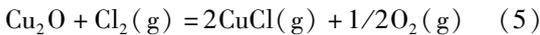
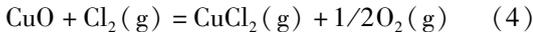
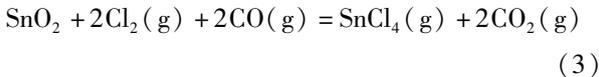
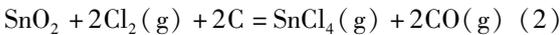
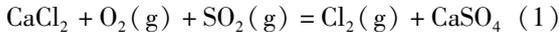


图1 氯化焙烧试验过程中发生氯化反应 $\Delta_r G^\ominus$ 与 T 关系曲线图

由图1可以得出,原料中主要元素 Sn、Zn 和 Cu 在 600 ~ 1 200 °C 下均可发生氯化反应,生成 SnCl₄(g)、CuCl₂、CuCl 和 ZnCl。这些金属氯化物的沸点较低,反应时挥发进入气体收集装置,与渣分离。

碳热还原-硫化焙烧试验过程中,加入的还原

剂(焦粉)会与气氛中的氧气在高温下反应生成还原气氛,同时在精矿中配入的磁黄铁矿发生分解反应生成 SO₂和单质硫,含锡物料会发生硫化反应,元素 Sn 以 SnS 的形式挥发,利用 HSC6.0 软件对高铁含锡矿氯化焙烧过程进行了热力学分析,反应过程主要反应吉布斯自由能与温度的关系如图2所示,主要反应如下:

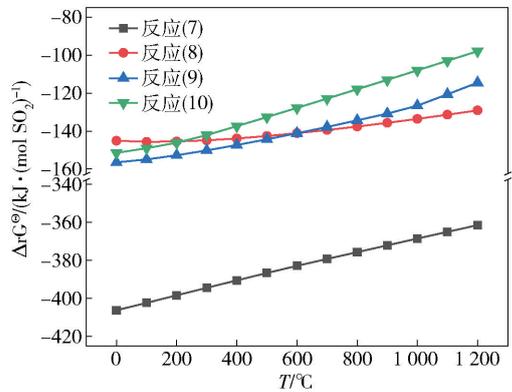
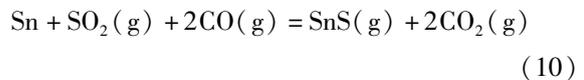
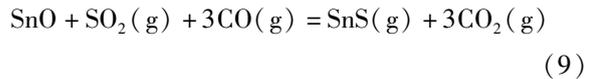
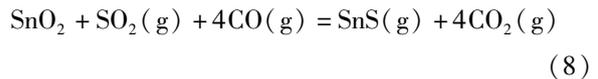
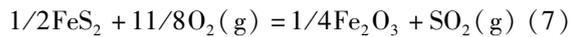


图2 碳热还原-硫化焙烧试验过程中发生反应 $\Delta_r G^\ominus$ 与 T 关系曲线图

由图2可以得出,高铁低锡矿原料中配入高铁矿,采用碳热还原法处理高铁低锡矿回收金属锡是容易进行的,元素 Sn 最终以硫化锡气体形式进入冷凝仓收集,可实现有价金属 Sn 的分离回收。

3 结果与讨论

3.1 高铁低锡矿氯化焙烧试验

控制试验配比精矿:氯化钙:石灰为1:6%:5%:2.7%不变,碱度0.6365,反应温度1000 °C,保温30 min,改变焦粉的配比为3%~8%,试验过程中主

要元素的挥发率如图 2 所示,焙烧渣中主要元素含量如表 3 所示。

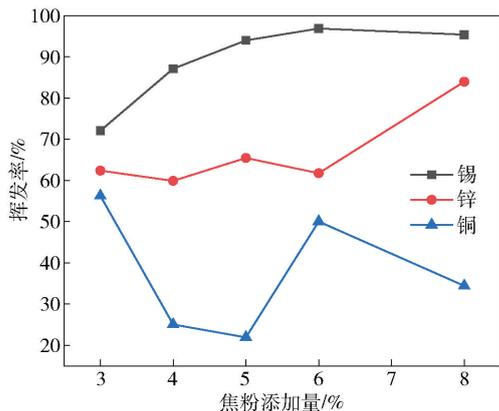


图 3 焦炭添加量对锡、锌、铜的挥发率的影响

精矿中锡几乎全部以细粒锡石(SnO_2)形态存在,其氯化过程中需要添加一定量的焦粉,控制反应环境气氛,以促进锡在低温下的挥发。从图 2 中可以得出,当添加焦粉 3%~6%时,精矿原料中锡的挥发率随焦粉添加量的提高而增大,添加 6%时挥发率达到 96.61%,焙烧渣中锡含量为 0.029%,其他元素如 Fe、Cu、Zn、As、Cl 等含量小于铁矿石标准

表 3 不同焦粉添加量下焙烧渣中成分含量 %

添加量	Fe	Sn	Zn	Cu	Cl
3%	61.79	0.26	0.061	0.014	0.148
4%	62.14	0.12	0.065	0.024	0.136
5%	63.76	0.056	0.056	0.025	0.101
6%	63.90	0.029	0.062	0.016	0.12
8%	64.30	0.043	0.026	0.021	0.199

(DZ/T0200-2002),焙烧渣可直接作为铁矿石出售。继续添加焦粉到 8%时,进入强还原气氛,锡会与被还原的金属生成合金,锡的挥发率降低至 95.38%,且球团的强度会下降。为降低生产成本,选用 6%的无烟煤替代焦粉,其他反应条件及参数不变,最终得到的焙烧渣中含锡 0.031%,锡的挥发率为 96.61%,达到铁矿石标准要求。

3.2 高铁低锡矿碳热还原试验

试验采用 1 m 回转窑,升温前将回转窑左端完全密封,右端采用石棉绳部分密封,添加焦粉使硫化过程在还原气氛中进行,试验条件及结果如表 4 所示。

表 4 高铁低锡矿碳热还原试验条件及获得残余物成分含量统计

试验编号	Sn	Fe	P	S	Zn	Cu	试验条件
CR-0	0.72	62.35	0.01	0.05	0.123	0.009	同批次原矿成分
CR-1	0.700	52.10	0.010	0.057	0.142	0.168	6%焦粉,1 150 °C 保温 3 h
CR-2	0.116	52.95	0.010	1.44	0.188	0.067	6%焦粉,2%黄铁矿,1 150 °C 保温 1 h
CR-3	0.051	61.78	0.010	0.074	0.085	0.020	6%焦粉,4%黄铁矿,1 150 °C 保温 1 h
CR-4	0.051	61.73	0.007	0.196	0.106	0.029	6%焦粉,6%黄铁矿,1 150 °C 保温 1 h
CR-5	0.068	61.95	0.014	1.52	0.209	0.041	6%焦粉,20%黄铁矿,1 150 °C 保温 1 h
CR-6	0.034	62.14	0.008	0.214	0.056	0.028	6%焦粉,4%黄铁矿,1 150 °C 保温 3 h
CR-7	0.034	61.77	0.013	0.434	0.076	0.037	6%焦粉,6%黄铁矿,1 150 °C 保温 3 h
CR-8	0.160	61.07	0.014	0.010	0.084	0.021	3%焦粉,6%黄铁矿,1 150 °C 保温 3 h
CR-9	0.430	60.49	0.012	0.056	0.166	0.028	4%焦粉,4%黄铁矿,1 100 °C 保温 1 h
CR-10	0.180	60.08	0.012	0.056	0.126	0.025	5%焦粉,4%黄铁矿,1 100 °C 保温 1 h

从表 4 中可以得出,原料中配入黄铁矿可促进元素 Sn 的挥发,当配入 4%黄铁矿,6%焦粉,在 1 150 °C 保温 3 h 后,高铁低锡矿中锡的挥发率达到 95.27%,残余物中含锡降低至 0.034%,达到铁矿石出售标准。若焦粉加入量偏低($\leq 3\%$),反应气

氛为中性或弱还原性,会减弱原料中锡化合物的硫化效果,Sn 的挥发率显著降低。

4 结论

(1) 针对高铁低锡矿,以氯化钙为氯化剂,当精

矿、无烟煤、氯化钙、石灰的添加比例为 1:6%:5%:2.67% 时,混合均匀在 1 000 °C 下焙烧 30 min, Sn 的挥发率达到 96.88%, 焙烧渣中含 Sn0.029%、Fe63.90%、Zn0.062%、Cu0.016%, 达到铁矿石出售标准。

(2) 对高铁低锡矿原料, 采用碳热还原-硫化焙烧法可以实现锡的分离回收, 当原矿: 焦粉: 黄铁矿为 1:6%:4% 时, 在 1 150 °C 焙烧 3 h, Sn 的挥发率达到 95.27%, 焙烧渣中含 Sn0.034%、Fe62.14%、Zn0.056%、Cu0.028%, 达到铁矿石出售标准。

(3) 采用氯化焙烧和碳热还原法处理高铁低锡矿, 元素 Sn 分别以 SnCl_4 和 SnS 气体形式挥发, 在冷凝器中收集, 控制反应参数, 挥发率能够达到 95%

以上, 是实现高铁低锡矿综合回收的有效方法, 具有广阔的应用前景。

[参考文献]

- [1] 王洪君, 冯雅丽, 李浩然, 等. 氯化焙烧法从难选含碳金矿中同时提取金和锌[J]. 中国有色金属学报: 英文版, 2020(4): 1111-1123.
- [2] 姜国平, 吴朋飞, 汪正兵, 等. 氯化挥发的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 43-49.
- [3] 李学鹏, 尹久发. 氯化挥发回收含锡尾矿中的有价金属[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(9): 11-14.
- [4] 伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [5] 天津大学物理化学教研室编. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.

Experimental Research on Chlorination and Reduction Sulfide Roasting of High Iron Tin Ore

LIU Xin-yang

Abstract: High iron tin ore is one of the important tin ore resources. The concentrate after magnetic separation contains 0.93% Sn and 0.93% Fe, In order to realize the efficient utilization of this type of concentrate, the chlorination reduction roasting process was adopted, the reaction temperature is 1 000 °C, and the experimental ratio is controlled. When the coke powder (anthracite), calcium chloride and lime were 6%, 5% and 2.7% respectively, 96.88% of tin in the concentrate volatilized as SnCl_4 gas, and tin could be recovered by electrowinning after water adsorption; the content of Sn in the roasting slag decreased to 0.029%, and other metals such as Fe, Zn and Cu, the content of are 63.90%, 0.062% and 0.12%, which can be directly sold as iron ore. At the same time, the feasibility of treating this type of minerals by carbothermal reduction sulfurization roasting was studied. Under the reaction conditions of 1 150 °C and adding 6% coke powder and 4% pyrite respectively, more than 95% of tin in the raw material can be volatilized in the form of SnS to achieve the purpose of recovering tin.

Key words: high iron tin ore; chlorination; carbothermal reduction; sulfide

