

# 锡贫中矿回转窑还原挥发试验研究

张 驰, 邱文顺, 吴红星

(云南锡业股份有限公司, 云南 个旧 661000)

[摘 要] 本文结合 SnO 易于挥发的特性及回转窑适合处理固态物料的特点, 对难处理的锡贫中矿进行了熔点测试、制粒和不制粒对比试验、物料制粒条件试验及连续进出料试验等, 以探索锡贫中矿回转窑还原挥发工艺。据理论分析及熔点测试试验, 还原挥发控制的合适温度为 900 ~ 1 100 °C, 且加入 CaO 黏合剂有助于提高锡贫中矿熔点温度, 有利于锡还原挥发; 采用回转窑还原挥发处理锡贫中矿可实现锡与其他杂质物料的有效分离, 挥发率可达到 88.85% 以上。

[关键词] 锡贫中矿; 还原挥发; 回转窑; 熔点测试; 熔点温度; CaO 黏合剂; 挥发率

[中图分类号] TF814; TF803.11 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)04-0074-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.014

当前, 锡冶炼主要工艺为锡精矿经还原熔炼、火法精炼产出产品锡锭, 锡精矿一般要求含锡 40% 以上。随着锡矿床的不断开采, 锡矿原矿品位逐渐下降, 难选锡不断增多, 选矿过程中产出含锡 2% ~ 3% 的锡贫中矿因锡铁、锡硫结合致密, 熔点高, 难以用选矿方法进一步富集达到锡精矿品位。

目前研究的锡贫中矿处理工艺主要有硫化挥发、氯化挥发及还原-浸出等湿法工艺, 而工业化应用最广泛的是烟化炉硫化挥发工艺<sup>[1-9]</sup>。烟化炉在处理含锡 ≤ 3% 的锡贫中矿时, 由于含锡品位过低, 硫化挥发处理成本长期居高不下, 在经济上并不合理, 同时对于高熔点的锡贫中矿物料, 烟化炉也难以有效地处理<sup>[8]</sup>。随着环保达标排放要求越来越严格, 硫化挥发方式产生的 SO<sub>2</sub> 尾气治理成本不断增加, 指标要求也越来越高。开发一种经济合理、技术可行的锡贫中矿处理工艺已经迫在眉睫。本文结合 SnO 易于挥发的特性及回转窑适合处理固态物料的特点<sup>[10-12]</sup>, 提出了锡贫中矿还原挥发工艺并进行了试验, 下文对试验原理、试验方法及试验结果进行了阐述。

[收稿日期] 2021-03-26

[作者简介] 张驰(1978—), 男, 云南开远人, 工程师, 大学学历, 主要从事锡冶炼生产管理工。

[引用格式] 张驰, 邱文顺, 吴红星. 锡贫中矿回转窑还原挥发试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 74-78.

## 1 试验原理分析

### 1.1 饱和蒸气压分析

锡贫中矿中锡的存在形态为锡的氧化物(SnO、SnO<sub>2</sub>)、锡的硫化物(SnS)和金属锡(Sn), 其中 Sn 和 SnO<sub>2</sub> 沸点很高, SnO 和 SnS 沸点相对较低。在一定温度下, 沸点高的饱和蒸气压低, 沸点低的饱和蒸气压高。利用不同物质的饱和蒸气压差异, 控制一定的条件, 促使锡贫中矿中的锡以 SnO 形式挥发, 从而与锡贫中矿中的其他物质分离, 挥发的 SnO 进一步氧化为 SnO<sub>2</sub> 进入烟尘成为中间产品。

文献[1]表明, 在不同温度下 SnO 的饱和蒸气压见图 1。从图 1 可以看出, 温度低于 900 °C 时, SnO 饱和蒸气压较小(900 °C,  $p_{\text{SnO}} = 47.87 \text{ Pa}$ ), 当温度高于 900 °C 时, SnO 饱和蒸气压变化较快, 并在 1 000 °C 以后有更快的变化趋势。从传质角度考虑, 选择温度 900 °C 以上有利于 SnO 挥发。

### 1.2 还原反应及吉布斯自由能分析

根据文献[2], SnO 是不稳定化合物, 在 383 °C 时 SnO(s) 稳定, 在 383 ~ 1 100 °C 范围内 SnO(s) 不稳定, SnO(g) 是稳定的。在锡贫中矿挥发试验中, 焙烧温度在 900 ~ 1 100 °C, 进入气相的 SnO 能稳定存在。

锡贫中矿弱还原挥发时, 矿物中稳定的 SnO<sub>2</sub> 被还原成 SnO(g), 部分被过还原的 Sn 被氧化成 SnO(g), 主要发生化学反应见式(1)~(7)。

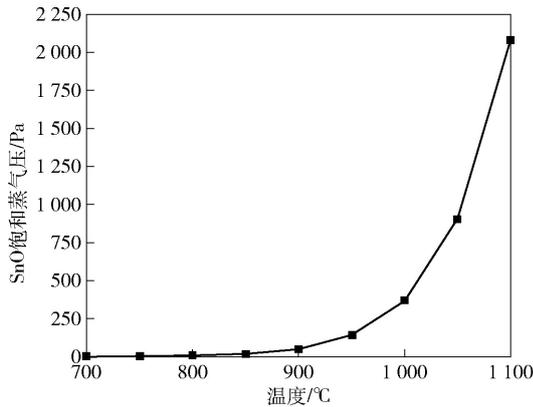
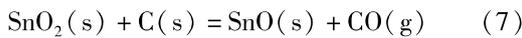
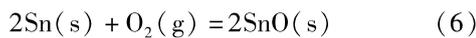
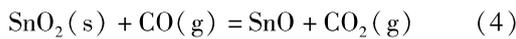
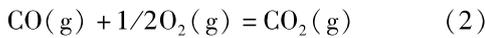
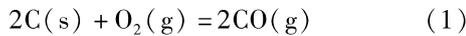


图1 不同温度下 SnO 饱和蒸气压



以上反应式及全文中的(s)、(g)分别表示物质的固态、气态。常温下,反应式(3)~(7)的吉布斯自由能 $\Delta G > 0$ ,均为吸热反应,无法自发进行。反应 $\Delta G$ 和温度之间的关系见图2。从图2可以看出,温度在800 °C以上时,式(3)~(7)的 $\Delta G < 0$ ,反应可

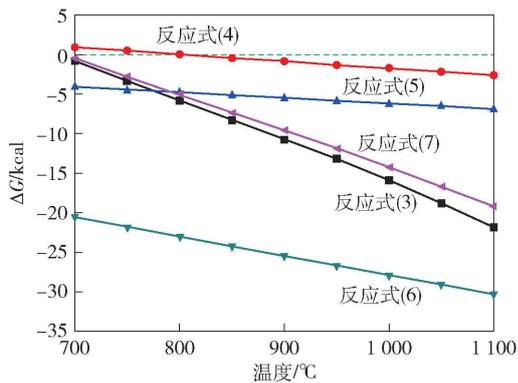


图2 吉布斯自由能  $\Delta G-T$  图

向右进行。

根据文献[1],要使 SnO 具有最大挥发能力,必须控制气相氧分压  $p_{O_2}$  等于纯二氧化锡标准分解压,由此可得出  $\lg p_{O_2}$ ,从而得出 SnO 最佳挥发温度与气相组成,见表1。

表1 SnO 最佳挥发温度与气相组成

温度/°C	$\lg p_{O_2}/Pa$	CO <sub>2</sub> /CO(体积比)	CO <sub>2</sub> /%	CO/%
700	-14.11	11.94	92.27	7.73
750	-12.74	10.56	91.35	8.65
800	-11.50	9.44	90.42	9.58
850	-10.37	8.53	89.51	10.49
900	-9.34	7.77	88.60	11.40
950	-8.39	7.14	87.71	12.29
1000	-7.51	6.59	86.82	13.18
1050	-6.71	6.13	85.97	14.03
1100	-5.96	5.73	85.14	14.86
1150	-5.26	5.38	84.33	15.67
1200	-4.61	5.08	83.55	16.45

通过还原反应及吉布斯自由能分析可以得出,在弱还原气氛下,要使锡贫中矿中的锡能够以 SnO 的形态较为稳定地存在,需控制还原反应温度大于 900 °C。

## 2 试验

根据理论分析,还原反应温度在 900 °C 以上,温度越高越有利于弱还原反应生成 SnO,有利于 SnO 挥发。考虑回转窑工艺的物料特性,应控制回转窑内物料为固态的情况下进行锡贫中矿还原挥发试验。本文分别进行了锡贫中矿软化温度(熔点)测定试验、还原挥发条件探索及优化试验。

### 2.1 试验原料

试验原料锡贫中矿主要成分见表2。

表2 锡贫中矿成分(质量百分比)

成分	Sn	Fe	S	As	SiO <sub>2</sub>	CaO	Pb	Zn
原料中含量	3.8	17.91	4.07	0.20	30.75	7.72	0.02	0.11
制粒后含量	2.64	12.49	3.58	0.51	21.71	11.53	0.02	0.10

### 2.2 试验设备

1) 马弗炉,数量 1 台,型号 KL-SWCK6-10S,鹤

壁科力测控技术有限公司生产,熔点试验用。

2) 电热回转窑,数量 1 台,型号 SHY-1,规格

Φ100 mm × 1 000 mm, 鹤壁科力测控技术有限公司生产, 还原挥发试验用。

### 2.3 试验方法

1) 熔点测试试验。取锡贫中矿 100 g, 装入黏土坩埚, 分别在马弗炉中加热至 1 000 °C、1 050 °C、1 100 °C 恒温焙烧 1 h, 然后观察物料变化情况。

2) 还原焙烧试验。将试验物料从窑尾螺旋给料机缓慢加入电热回转窑中, 控制回转窑转速、温度, 恒温焙烧一段时间后, 产出焙烧渣, 对其进行观察、取样分析。考虑生产实际模拟中回转窑头未完全封闭, 回转窑尾部改抽风, 以保证回转窑微负压作业。

### 2.4 试验分析

试验物料的元素分析按 GB/T 1819.9—2017《锡精矿化学分析方法》执行。其中的锡挥发率计算公式见式(8)。

$$\text{锡挥发率 wt. \%} = 100 - \frac{\text{焙烧渣中锡}}{\text{试验物料中锡}} \times 100 \quad (8)$$

## 3 结果讨论

### 3.1 锡贫中矿熔点测试

1) 物料不加还原剂熔点测试。取锡贫中矿

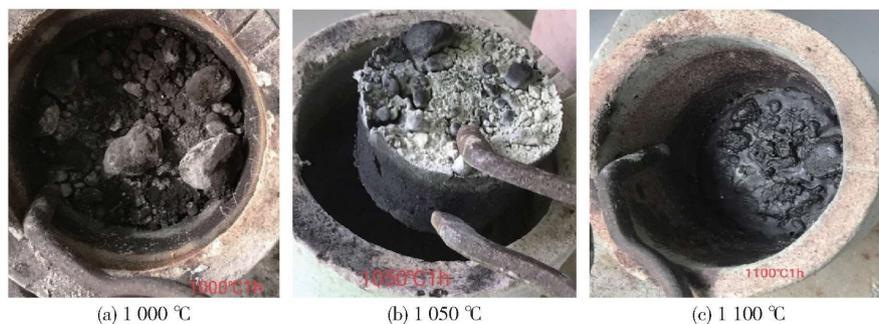


图3 锡贫中矿在马弗炉中不同温度下焙烧 1 h 的物料状况

### 3.2 还原挥发探索试验

#### 3.2.1 制粒和不制粒对比试验

结合回转窑操作控制的特点<sup>[10]</sup>, 首先进行了锡贫中矿制粒和未制粒两种形式的挥发实验对比, 物料成分见表 2。在温度 1 000 °C、还原剂添加量 50%、焙烧时间 1 h 的条件下, 用制粒和未制粒的原料进行探索试验, 试验结果见表 3。由表 3 可知, 未制粒的焙烧渣含锡更低, 锡挥发率为 92.05%。分析认为, 未制粒的物料与还原剂混合更均匀, 更有利于 SnO<sub>2</sub> 还原为 SnO 挥发, 但其熔点相对更接近挥发温度, 容易粘接,

100 g(3 份), 依次装入黏土坩埚, 分别在马弗炉中加热至 1 000 °C、1 050 °C、1 100 °C, 均焙烧 1 h, 试验情况见图 3。由图 3 可知, 1 000 °C 时锡贫中矿为松散物料; 1 050 °C 出现结块, 但未熔化; 在 1 100 °C 时, 锡贫中矿已熔化。

2) 物料中添加还原剂熔点测试。考虑锡贫中矿是在弱还原气氛下发生反应, 在配入锡 30% 还原剂(含 C ≥ 60% 的煤焦粉)、1 100 °C 恒温 1 h 的条件下, 试验物料出现部分软化现象, 还原剂燃烧不完全, 颗粒感强; 提高温度到 1 200 °C 时, 物料熔化, 有少量粉料。

熔点试验表明, 不管是否加入还原剂, 单独的锡贫中矿的还原挥发温度都不能超过 1 100 °C, 即还原挥发焙烧的温度为 900 ~ 1 100 °C。

根据文献[10-12], 按物料分布, 回转窑内工作温度可分段实现, 局部工作温度可能超过 1 100 °C, 导致部分锡贫中矿熔化。为确保物料在窑内能正常翻转和流动, 确保挥发效率, 实验采用 15% 石膏渣为粘结剂并制粒, 来进一步提高试验原料的熔点。制粒后物料的成分见表 2, 将制粒后的物料在 120 °C 下恒温干燥 4 ~ 8 h, 为还原挥发焙烧试验做准备。

影响流动性; 制粒物料虽然挥发率相对低一点, 但流动性、操控性更好, 便于工业化生产。

表3 制粒对锡挥发的影响探索试验  
(质量百分比)

项目	焙烧渣含 Sn 量	锡挥发率 %
未制粒	0.302	92.05
制粒	0.305	88.45

#### 3.2.2 物料制粒条件试验

根据对比实验结果, 参照表 2 成分重新进行了

物料制粒,对制粒后的物料挥发效率进行了条件试验探索。

1)还原剂加入量。控制试验条件:温度1 000 ℃、焙烧时间40 min;取4份450 g制粒后的物料,分别配入不等量还原剂,进行条件试验,试验结果见表4。由表4可知,各还原剂配入量的物料锡挥发率均在87.59%以上,但在还原剂配入量为55%时,锡挥发率最高,为92.00%。

表4 不同还原剂加入量下的焙烧试验结果  
(质量百分比) %

还原剂占比	焙烧渣含 Sn	锡挥发率
54	0.382	88.37
55	0.376	92.00
56	0.455	88.83
50	0.465	87.59

2)焙烧时间。控制试验条件:温度1 000 ℃,制粒后的物料配入还原剂55%;取3份450 g物料分别进行不同焙烧时间的条件试验,试验结果见表5。由表5可得,锡挥发率随着焙烧时间的延长先降低后升高。分析认为,随着焙烧时间的延长,被还原挥发的SnO(g)未能及时抽走,又被氧化成SnO<sub>2</sub>,从而导致锡挥发率降低。因此,1 h以内的焙烧时间已可满足锡贫中矿还原挥发的要求。

表5 不同焙烧时间的焙烧渣含锡量  
(质量百分比) %

焙烧时间	焙烧渣含 Sn 量	锡挥发率
40 min	0.376	92.00
80 min	0.535	84.38
120 min	0.425	89.47

### 3.3 连续进出料试验

在电热回转窑温度1 000 ℃、还原剂加入量50%条件下,从窑尾料斗加料,螺旋给料机匀速进料,焙烧渣从窑头出料。从窑头出料开始计时,40 min后,开始从出料口取样,每隔40 min取样一次,对各样品进行化验分析并计算锡挥发率,计算结果见表6。从表6可以看出,试验重现性较好,综合锡挥发率达到88.85%。

### 3.4 试验存在的问题

经过条件试验及连续进出料试验,锡挥发率高

表6 连续进出料试验结果

取样时间	40 min	80 min	120 min	160 min	200 min
焙烧渣含锡/%	0.614	0.625	0.909	0.801	0.517
平均锡挥发率/%	88.85				

达88.85%以上,表明锡贫中矿回转窑还原挥发处理具有一定的可行性,但是也暴露出来几个问题。

1)回转窑规格为Φ100 mm×1 000 mm,设备过小导致物料行程过短,窑内物料分布难以控制,回转窑低温段与高温段难以严格区分。

2)回转窑未完全密封,为确保窑内较强的还原性气氛,消除引入空气对气氛的影响,试验采用了偏高的还原剂加入量。

3)试验未对尾气成分进行监控,回转窑窑内气氛控制有待进一步查明。

4)试验未考查还原挥发后产生的SnO(g)进一步转化为SnO<sub>2</sub>的收集措施。

## 4 结论

本文结合SnO易于挥发的特性及回转窑适合处理固态物料的特点,对难处理的锡贫中矿进行了熔点测试、制粒和不制粒对比试验、物料制粒条件试验及连续进出料试验等,以探索锡贫中矿回转窑还原挥发工艺,并得出以下结论。

1)根据理论分析及熔点测试试验,还原挥发控制的合适温度为900~1 100 ℃,且加入CaO黏合剂有助于提高锡贫中矿熔点温度,有利于锡还原挥发。

2)采用回转窑还原挥发处理锡贫中矿,可实现锡与其他杂质物料的有效分离,挥发率可达到88.85%以上,具有良好的工艺可行性,可进行进一步的工业化试验。

### [参考文献]

- [1] 黄位森. 锡[M]. 北京:冶金工业出版社,2000:269-332.
- [2] 詹有北,宁建平,王平. 锡精炼硫渣氧压酸浸试验研究[J]. 湖南有色金属,2018,34(3):27-30.
- [3] 朱兴华. 处理低品位锡精矿的冶炼工艺述评[J]. 有色金属(冶炼部分),1981(3):53-57.
- [4] 陈萃. 烟化吹炼技术的现状和发展[J]. 中国有色冶金,2017,46(1):23-25.
- [5] 李学鹏. 直流电弧炉处理锡中矿工艺研究[J]. 中国有色冶金,2011,40(2):32-34.
- [6] 姜平国,吴鹏飞,汪正兵,等. 氯化挥发的研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2016,30(6):43-49.
- [7] 陈绍春. 氯气浸出硫渣制备四氯化锡[J]. 无机盐工业,

- 2011, 51(7): 39-41.
- [8] 李俊杰, 李家福. 顶吹炉处理锡中矿的研究[J]. 世界有色金属, 2019, 34(23): 174-175.
- [9] 舒波, 张仁杰, 廖彬. 锡铁矿处理技术的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(S2): 98-101.
- [10] 赵彦军. 关于回转窑球团工艺相关问题探讨[J]. 科技风, 2013, 26(13): 71-71.
- [11] 孙洪刚. 镍铁回转窑的优化控制研究[D]. 济南: 济南大学, 2013.
- [12] 曾凡波, 薛庆国, 余雪峰, 等. 回转窑球团工艺能耗优化模型与应用[J]. 烧结球团, 2013, 38(5): 21-26.

## Reduction volatilization of low-grade tin ore in rotary kiln

ZHANG Chi, QIU Wen-shun, WU Hong-xing

**Abstract:** Given that SnO is volatile and rotary kiln is suitable for handling solid materials, tests are conducted to explore the reduction volatilization process of refractory low-grade tin in rotary kiln, including melting point determination test, comparison test between pelletizing and not pelletizing, feed pelletizing orthogonal test and continuous feeding and discharging test. Conclusions drawn from these tests are that according to theoretical analysis and melting point determination test, the proper temperature of reduction volatilization should be controlled at 900 ~ 1 100 °C, and the adhesive CaO is beneficial to increasing the melting point of low-grade tin middlings and reduction volatilization of tin. And this process can realize effective separation of tin from other impurities and a volatilization rate of over 88.85%.

**Key words:** low-grade tin; reduction volatilization; rotary kiln; melting point determination; melting point; CaO adhesive; volatilization rate

## 电动车用镍需求旺盛

回顾今年上半年的全球新能源汽车产销数据和硫酸镍产业链供需基本面情况,笔者对三季度和下半年新能源电动车产业链用镍需求继续看好。在下游需求持续超过预期、湿法镍钴中间品以及高冰镍原料大规模投产满足需求之前,精炼镍尤其是镍豆消费有望持续增加。

6月份,我国新能源汽车总销量25.6万辆,环比增长18%,同比增加147%;1~6月,国内新能源汽车销量120万辆,同比增长207%。产量方面,6月份,新能源汽车总产量24.8万辆,同比增长143%,环比增长14.3%;1~6月国内新能源汽车产量121.5万辆,同比增长206%。

纯电动车方面,6月份我国纯电动汽车销量达到21万辆,环比增长17.9%,同比增长156%;1~6月,纯电动汽车销量99万辆,同比增长251%。插电混动车方面,6月份,插电混动车销量环比增长12.8%至4.4万辆,同比增长108%;1~6月,插电混动汽车销量20万辆,同比增长130%。纯电动汽车月销量占比维持在82%以上。

海外机构Marklines数据显示,6月份,全球新能源电动乘用车总销量预计53.5万辆,环比增长22%,同比增长170%;1~6月,全球新能源电动乘用车销量预计236.7万辆,同比增长169%。全年来看,欧洲、美国和中国三大主要新能源电动车市场将继续超预期表现,全年全球销量有望同比增长74.6%,至500万辆。

从金属镍消费相关的三元正极材料电池方面观察,2021年6月三元材料电池产量和装机量分别占动力电池产量和装机量的48.7%和53.1%,环比5月的数值36.23%和53%分别增长12.5%和持平。1~6月,产量和装机量分别占动力电池产量和装机量的48.8%和57.3%,同比分别下降7%和14.7%。

三元前驱体和三元正极材料产量方面,根据钢联的数据,6月份,中国三元前驱体产量5.49万t,环比增长12.73%,同比增长137%,三元正极材料产量3.56万t,环比增长10.2%,同比增长127%。预计7月三元前驱体产量和三元正极材料产量将环比增长5%以上。

尽管受到国内磷酸铁锂电池产销增长挤占份额(主要是国内比亚迪等磷酸铁锂车型销量高增长驱动),三元正极材料动力电池的装机量和产量占比下滑,但绝对值上看仍保持同环比增长,持续拉动镍、钴和锰金属消费增长。

(资料来源:中国有色金属报)