

铋精矿与铋金矿火法炼铋的技术对比

金贵忠¹, 梁俊杰¹, 范卫星¹, 刘伟锋²

(1. 锡矿山闪星铋业有限责任公司, 湖南 长沙 417500; 2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 本文在简要介绍铋精矿与铋金矿成分差别的基础上,详细对比了2种矿物在鼓风炉熔炼-反射炉精炼工艺处理过程的技术参数。首先,铋精矿和铋金矿因砷含量和金含量的不同,给制粒过程带来不利影响;其次,2种矿物在鼓风炉熔炼过程中,大部分铋、铅和砷会进入铋氧粉,铋金矿中的金大部分会富集进入贵铋;最后,2种精矿熔炼产出的铋氧粉经过还原熔炼和氧化精炼可以产出合格铋锭,但是铋金矿铋氧粉中的金会继续富集进入铋锭,增加了后处理的难度。铋精矿与铋金矿火法炼铋工艺过程基本相同,不同点在于砷碱渣产量不同和各个产物中金分配不同,铋金矿熔炼出的贵铋是提取金的重要原料。

[关键词] 铋精矿; 铋金矿; 鼓风炉熔炼; 还原熔炼; 贵铋; 金

[中图分类号] TF818

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)03-0054-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.009

铋是一种性脆且导电性和导热性不佳的银白色有色金属,铋主要产品有铋锭、铋白和铋酸钠,主要用于阻燃剂、催化、合金、玻璃、军工和电子等多个行业。铋冶炼的矿产原料主要有辉铋矿、铋金矿、脆硫铅铋矿以及铅冶炼过程的铋烟灰。目前铋的矿产资源主要分布在中国、俄罗斯、玻利维亚、吉尔吉斯斯坦、澳大利亚、塔吉克斯坦、加拿大、美国等国家^[1]。2020年全球铋矿储量190万t,中国48万t,资源储量约占全球四分之一。

我国是铋资源大国,铋资源主要分布于华南、昆仑-秦岭、滇藏以及阴山-天山这4条成矿带上,全国铋资源储量占全球的25%,但是铋产量占全球的80%,国内的铋资源已经无法满足铋冶炼的需要,现在每年要从国外进口大量的铋矿产资源。我国是全

球最大的铋消费国^[2],占全球铋消费量的近50%。塑料和橡胶等的阻燃行业是铋白的主要应用领域,约占总产量的51%。铋系催化剂是目前聚酯工业主流应用的催化剂。铋酸钠用于新能源领域太阳能光伏发电系统的玻璃基片。

随着复杂铋矿资源的开发,大量的铋金矿进入铋冶炼系统,这就对原有的鼓风炉挥发熔炼-反射炉还原精炼工艺带来了挑战。本文根据国内某企业的生产实践,通过对比原料成分、工艺设计、操作参数和技术指标等,详细阐述传统铋精矿与铋金矿冶炼工艺的异同,有助于铋金矿的冶炼技术进步。

1 原料成分差异

国内某铋冶炼企业的铋精矿和铋金矿的主要成分见表1。

由表1可以看出,铋精矿和铋金矿平均铋含量分别为57.88%和42.83%,2种矿物中所含杂质元素种类基本相同,但是杂质元素含量不同。2种矿物中铅和铋的含量基本相同,分别约为0.20%和0.001%,但是铋、砷、铜、硒和金的含量则变化较大。为了清晰地看出2种原料中金属成分变化,计算铋精矿和铋金矿中铋与杂质元素的质量比,结果见表2。

[收稿日期] 2022-04-20

[作者简介] 金贵忠(1967—),男,湖南冷水江人,高级工程师,硕士学位,主要从事铋冶炼技术与管理,现任锡矿山闪星铋业有限责任公司副总经理。

[通信作者] 刘伟锋(1980—),男,博士,副教授,从事贵重金属提取冶金与深加工方面的研究。

[基金项目] 湖南省自然科学基金面上项目(2020JJ4718)。

[引用格式] 金贵忠,梁俊杰,范卫星,等.铋精矿与铋金矿火法炼铋的技术对比[J].中国有色冶金,2022,51(3):54-59.

表1 原料的主要成分

Tab. 1 Main compositions of materials

锑矿	批次	Sb/%	S/%	As/%	Pb/%	Cu/%	Se/%	Bi/%	Au/(g·t ⁻¹)
锑精矿	1	61.66	26.46	0.09	0.25	0.0045	0.0004	0.0010	—
	2	60.72	25.23	0.12	0.25	0.0045	0.0003	0.0010	—
	3	58.23	23.92	0.13	0.21	0.0043	0.0004	0.0010	—
	4	57.96	22.94	0.12	0.22	0.0040	0.0004	0.0010	—
	5	54.96	21.63	0.09	0.23	0.0036	0.0004	0.0010	—
	6	53.76	20.64	0.12	0.32	0.0046	0.0003	0.0014	—
	平均值	57.88	23.47	0.11	0.25	0.0042	0.0004	0.0011	—
锑金矿	1	52.70	24.10	3.15	0.20	0.040	0.0005	0.0015	97.08
	2	54.61	25.08	2.72	0.21	0.043	0.0007	0.0016	92.25
	3	27.11	14.80	1.50	0.26	0.079	0.0270	0.0018	90.00
	4	27.22	14.44	1.56	0.25	0.082	0.0280	0.0016	91.30
	5	47.23	23.62	1.03	0.20	0.026	0.0013	0.0016	55.30
	6	48.08	24.69	0.84	0.21	0.029	0.0014	0.0014	55.15
	平均值	42.83	21.12	1.80	0.22	0.050	0.0098	0.0016	80.19

表2 锑精矿和锑金矿中锑与杂质元素的质量比

Tab. 2 Mass ratio of antimony to impurity elements in antimony concentrate and gold-antimony concentrate

锑矿	Sb/S	Sb/As	Sb/Pb	Sb/Cu	Sb/Se	Sb/Bi	Sb/Au
锑精矿	2.47	526	231	13 780	144 700	52 618	—
锑金矿	2.03	24	195	857	4 370	26 769	5 341

由表2可以看出,2种矿物中Sb/S质量比是不同的,此2种矿物中锑均以辉锑矿(Sb_2S_3)物相存在(Sb/S质量比为在2.53),锑精矿的Sb/S质量比数值更接近于辉锑矿。

锑精矿中锑与杂质元素的质量比远远高于锑金矿,主要原因是锑金矿中杂质含量大幅度增加引起的。其中,Sb/Pb和Sb/Bi的质量比的变化较小,当矿物中平均铅含量由0.25%降低至0.22%时,Sb/Pb质量比仅由231降低至195;当矿物中平均铋含量由0.0011%提高至0.0016%时,Sb/Bi质量比仅由52 618降低至26 769。2种矿物中锑与其他杂质元素质量比变化较大,尤其是锑金矿中Sb/As、Sb/Cu和Sb/Se的质量比分别为24、857和4 370,相对于锑精矿大幅度降低,可以判断锑金矿冶炼过程的除杂难度远大于锑精矿。

2 冶炼工艺流程设计

锑精矿与锑金矿火法冶炼工艺示意图1。

2.1 锑精矿冶炼工艺

锑精矿通常采用成熟的鼓风炉挥发熔炼-反射炉还原熔炼工艺^[3-5],如图1中步骤①+②+③+④,分为制团干燥、鼓风炉熔炼、反射炉还原熔炼精炼3个工段。首先,锑精矿配入石灰后制团自然干燥后备用;其次,球团、焦炭、熔剂和锑铈交替加入鼓风炉内氧化挥发,使硫化锑挥发氧化为三氧化二锑(俗称锑氧粉),熔炼渣水碎后外售,锑铈再返回鼓风炉处理;再次,鼓风炉产锑氧粉配入还原煤后在反射炉内还原熔炼得到粗锑,锑氧粉中的脉石和还原煤中灰分进入泡渣,泡渣返回鼓风炉处理;最后,粗锑通过精炼去除铅和砷等杂质,精炼产出铅渣和砷碱渣(固废进一步处理),质量合格的锑液浇铸为锑锭。通常锑氧粉还原熔炼和氧化精炼在同一个反射炉内进行。

该工艺设备呈现大型化趋势^[3-5]。国内某公司早在2007年将炼锑鼓风炉的炉床面积由3 m²扩大至4.5 m²,并首次将富氧熔炼技术在传统炼锑

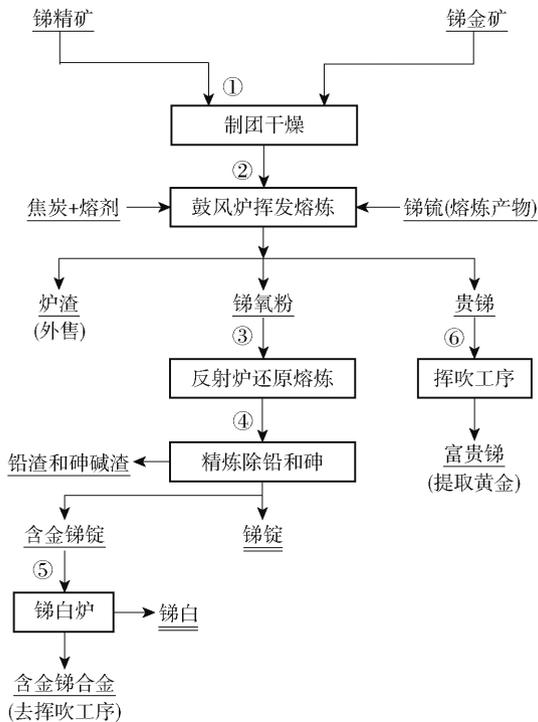


图1 锡精矿与锡金矿火法炼锡工艺示意

Fig.1 Flowsheet of antimony smelting from stibnite and antimony-bearing gold concentrate

鼓风炉工艺上应用,设备效率大幅提高,实现了节能减排的双重目标。锡氧粉还原熔炼用的反射炉炉膛面积已经由原来的 11 m^2 发展到目前的 18 m^2 ,单炉产量已经由 60 t 提高至 95 t ,烟煤消耗已经从 400 kg/t 下降至 300 kg/t 以下。另外,目前采用燃油供热或燃气供热已成为还原反射炉供热方式的标准选择。

2.2 锡金矿冶炼工艺设计

为了从锡金矿中同时提取锡和金,鼓风炉熔炼过程中“挥发熔炼-贵锡处理”工艺被提出,而且已经成功产业化。该工艺主要包括锡提取和金提取2大部分。

锡提取工艺见图1,步骤为①+②+③+④+⑤,在传统锡精矿冶炼工艺基础上增加了挥吹工序,由于锡金矿冶炼过程少量金随锡挥发进入锡氧粉,在反射炉还原熔炼和精炼过程进入锡锭,锡锭在锡白炉直接吹炼产出锡白,含金锡合金送挥吹工序进一步富集金。

金提取工艺见图1中步骤⑥,鼓风炉产出的含金合金(俗称贵锡),贵锡经挥吹进一步富集金产出

富贵锡,富贵锡再经过控电位氧化浸出脱除杂质金属,金进一步富集在粗金粉中,粗金粉采用氯化精炼产出合格金锭。

对比2种原料的冶炼工艺,可以看出,由于锡精矿和锡金矿的成分不同,导致冶炼工艺设计不同,进而对各个工序的操作条件和产出物成分等均有影响。

3 熔炼产物的异同分析

3.1 鼓风炉熔炼

锡精矿和锡金矿均为浮选精矿,均需制粒干燥后才能送鼓风炉熔炼,精矿配入粘结剂石灰后在圆盘制粒机中造粒,2种精矿的粒料物理参数见表3。锡精矿粒料中锡含量为 $40.0\% \sim 45.0\%$,锡金矿粒料中锡含量为 $35.0\% \sim 40.0\%$,金含量波动在 $40 \sim 50\text{ g/t}$ 。

表3 2种粒料的物理性能对比

Tab.3 Comparison on physical properties of two kinds of granular materials

锡矿	粒度/mm	成球率/%	强度合格率/%	粒矿颜色	水分/%
锡精矿	8~40	>80	>90	黑色	5~8
锡金矿	5~80	60~80	50~80	偏黄	5~8

由表3可以看出,2种矿物制粒后的粒料技术指标差别较大,锡精矿粒料成球率和合格率分别在80%以上和90%以上,而锡金矿的成球率和合格率则只能达到60%~80%和50%~80%,这可能是由于矿石中的各种脉石杂质含量高等原因引起的。

炼锡鼓风炉挥发熔炼使用的含锡原料有粒矿、锡铈和反射炉泡渣;使用的燃料为焦炭,要求固定碳含量大于80%和灰分小于15%;使用的熔剂铁矿石要求铁含量大于40%。将上述物料按照焦炭、铁矿石、泡渣、粒矿和铁铈依次加入 4.5 m^2 的鼓风炉,控制风量为 $150 \sim 350\text{ m}^3/\text{min}$,进行挥发熔炼,风口区熔炼温度 $1250 \sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$,2种矿的熔炼产物主要成分见表4。

由表4可以看出,锡精矿与锡金矿熔炼产物的成分是不同的。锡金矿熔炼渣中锡含量1.68%,高于比锡精矿熔炼渣中锡含量1.02%,这无疑增加了锡的损失,同时锡金矿熔炼渣中金的含量为 $0.2 \sim$

表4 2种矿鼓风炉熔炼产物的主要成分

Tab. 4 Main Components off smelting products from blast furnaces

锑矿	产物	Sb/%	FeO/%	CaO/%	SiO ₂ /%	MgO/%	Al ₂ O ₃ /%	S/%	Au/(g·t ⁻¹)
锑精矿	熔炼渣	1.02	25.83	18.85	42.36	—	4.04	2.5	—
	锑铊	13.72	30.91	6.43	0.57	2.5	0.93	27.01	—
	锑氧	81.80	0.223	0.59	2.79	2.18	0.39	0.287	—
	贵锑	92.43	1.88	0.57	0.11	—	—	2.35	—
锑金矿	熔炼渣	1.68	25.32	16.75	43.34	2.36	7.85	2~3	0.2~0.5
	锑铊	8.65	32.56	7.25	1.23	2.83	0.74	25~30	5~10
	锑氧	79.80	0.215	0.63	2.13	1.16	0.02	0.2~0.3	2.0~3.5
	贵锑	93.68	1.73	0.65	0.15	—	—	2~5	500~1000

0.5 g/t,使得金分散损失。锑金矿锑铊中锑含量比锑精矿中锑含量要低,仅为8.65%,但是锑铊中含金5~10 g/t。通常锑铊返回鼓风炉继续挥发熔炼,所以不会引起锑铊中的锑或金的损失。

尽管锑金矿中锑含量比锑精矿低,但是2个矿熔炼过程产出的锑氧粉中锑含量均在80.0%左右,唯一的区别是锑金矿锑氧粉中金含量为2.0~3.5 g/t,该部分金必须在后续锑白制备过程进行回收,否则会引起金的损失。鼓风炉所产的毛锑的成分基本变化不大,唯一区别为是否含金,锑精矿毛锑不含有金,而锑金矿所产的毛锑金含量较高,被称为贵锑,贵锑中金含量为500~1000 g/t。

2种矿物鼓风炉挥发熔炼产物锑氧粉中锑与杂质元素含量见表5。

表5 2种矿物锑氧粉成分及锑与杂质元素含量比
Tab. 5 Mass ratio of antimony to impurity elements in antimony oxide

锑氧粉	Sb/%	As/%	Pb/%	As/Sb	Pb/Sb
锑精矿锑氧粉	81.80	0.50	0.48	0.49	0.59
锑金矿锑氧粉	79.80	2.20	0.40	2.76	0.50

由表5可以看出,2种矿物熔炼产物锑氧粉中杂质元素含量与原料完全对应,2种锑氧粉中Pb/Sb比变化不大,基本维持在0.50%左右,而As/Sb比变化较大,锑金矿锑氧中As/Sb比维持在2.76%,这将增大精炼难度。

3.2 反射炉还原熔炼与精炼

锑氧粉首先在反射炉内用煤还原为粗锑,粗锑再经精炼除去铅、砷等有害杂质,产生铅渣、砷碱渣,合格锑液经铸锭成为锑锭。

反射炉熔炼使用的燃料为烟煤,要求固定碳含量大于55%,灰分小于18%,也有的企业使用重油或天然气;还原剂选用优质无烟煤,要求固定碳含量大于73%,灰分小于20%;使用的助熔剂为纯碱,要求碳酸钠含量大于96%。反射炉精炼所用的除铅剂主成分含量大于90%,除砷剂的主成分含量大于94%。反射炉熔炼与精炼过程各阶段的温度控制见表6。

表6 还原熔炼和精炼过程各阶段的温度控制

Tab. 6 Temperature controlling on the reduction and refining

操作阶段	还原熔炼	精炼除铅	精炼除砷	烧衣子	铸锭
控制温度	>1100	900~950	700~800	>1100	700~800

反射炉生产过程副产物的主要成分见表7。

表7 反射炉生产过程副产物的主要成分

Tab. 7 Main components of by-products from reduction and refining

锑矿	产物	Sb/%	As/%	Pb/%	Au/(g·t ⁻¹)
锑精矿	泡渣	54.6	1.0	0.50	—
	铅渣	32.45	0.01	8.76	—
	砷碱渣	25.62	14.00	0.58	—
锑金矿	泡渣	55.34	1.52	0.50	<0.2
	铅渣	31.55	0.01	8.88	<0.2
	砷碱渣	26.80	22.56	0.46	<0.2

由表7可以看出,无论采用何种原料,反射炉生产过程副产物泡渣、铅渣和砷碱渣中的锑、铅变化均不大,锑金矿所产的砷碱渣含砷有明显提高。锑金矿副产物中均含有少量金,泡渣返回鼓风炉挥发熔

炼,因此其中金可以有效回收,但铅渣和砷碱渣则需要开路,因此有必要严格控制其中金含量,以防止造

成损失。

锑锭的产品质量见表8。

表8 锑锭的产品质量

Tab. 8 Product quality of antimony ingot

国标及锑锭	Sb(≥)/ %	主要杂质≤									
		As/%	Fe/%	S/%	Cu/%	Pb/%	Se/%	Bi/%	Cd/%	总和/%	Au/(g·t ⁻¹)
国标 Sb99.70	99.70	0.05	0.02	0.04	0.01	0.15	0.003	0.003	0.001	0.15	—
国标 Sb99.65	99.65	0.10	0.03	0.06	0.05	0.30	—	—	—	0.35	—
国标 Sb99.50	99.50	0.15	0.05	0.08	0.08	—	—	—	—	0.50	—
企业1#锑锭	99.86	0.045	0.008	0.008	0.003	—	0.005	—	—	0.14	<1.5
企业2#锑锭	99.66	0.095	0.01	0.02	0.04	—	0.005	—	—	0.34	<1.5
锑白锑锭	99.65	0.05	0.02	0.04	0.01	0.15	0.005	0.002	0.002	0.35	<3

由表8可以看出,无论采用锑精矿锑氧粉或锑金矿锑氧粉作原料,企业1#锑锭或2#锑锭的杂质含量均能满足国标GB/T 1599—2014中的Sb99.70或Sb99.65的产品质量标准,可以推断这2种原料对鼓风机挥发熔炼-反射炉还原熔炼工艺生产合格锑锭无影响。唯一的不同是,当采用锑金矿为原料时,锑锭中的金含量是关注的重点,对于外售的锑锭通常控制金含量小于1.5 g/t,而含金3 g/t左右的锑锭通常用来制备锑白产品;金大部分富集在锑合金中,可在后续工序进行回收,以提高金的回收率。当以锑金矿为原料时,锑锭中少量金的夹带损失是不可避免的,需要尽可能降低锑锭中的金含量。

4 结论与展望

本文对采用鼓风机挥发熔炼-反射炉还原熔炼、精炼工艺处理锑精矿和锑金矿进行了技术参数对比和分析,得到如下结论。

1)与锑精矿相比,锑金矿最大的优点是增加了产值,提高了经济效益,按年产2万t锑的企业产能估算,年处理5万t锑金矿,每吨矿中金含量为40 g/t,每年可综合回收黄金2 t,每年黄金增加的经济效益约8 000万元,可更好地分摊锑冶金过程的生产成本。

2)由于锑金矿中杂质含量较高,对精炼和环保系统带来不利影响,如:锑金矿粒料成球率低,导致熔炼产物锑氧粉质量较差,加大了还原熔炼和精炼过程的难度;锑金矿中Sb/As比较小,砷含量增加使得砷碱渣的产量增加,砷碱渣产出量增加了20%以上;锑金

矿中的金在熔炼产物中分散损失,如熔炼渣中金含量为0.2~0.5 g/t,外售锑锭中金含量为1.5 g/t。

综合比较后判断得出锑金联产是锑冶金实现高质量发展发展的必由之路,在火法锑冶金过程有效地提高锑和金的回收率,减少环境污染,降低生产成本,实现低碳清洁冶金,是锑冶金行业长期坚持不懈的努力方向。

[参考文献]

- [1] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries [EB/OL]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony>.
- [2] 丁学全,杨薛玲. 对当前中国锑行业发展困境的思考[J]. 中国有色金属, 2016,(1):28.
DING Xuequan, YANG Xueling. Thoughts on the current development predicament of antimony industry in China[J]. China Nonferrous Metals, 2016,(1):28.
- [3] LIU Weifeng, YANG Tianzu, CHEN Lin, et al. Development of antimony smelting technology in China [C]//4th International Symposium on High Temperature Metallurgical Processing Held during TMS 2013 Annual Meeting, San Antonio, TX, March 3-7, 2017: 341-351.
- [4] 马登,李东波,陈学刚,等. 锑精矿冶炼技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(4): 49-54.
MA Deng, LI Dongbo, CHEN Xuegang, et al. Research progress of antimony concentrate smelting technology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(4): 49-54.
- [5] 任晋,杨天足,刘伟锋,等. 金锑精矿提金工艺的改进[J]. 贵金属, 2009, 30(4): 52-57.
REN Jin, YANG Tianzu, LIU Weifeng, et al. Improvements on the gold extraction process from gold-antimony concentrate[J]. Precious Metals, 2009, 30(4): 52-57.

Comparison of antimony pyrometallurgy technologies for Sb concentrate and Sb-Au mineral

JIN Gui-zhong¹, LIANG Jun-jie¹, FAN Wei-xing¹, LIU Wei-feng²

(1. Hsikwangshan Twinkling Star Co., Ltd., Changsha 417500, China;

2. Metallurgy and Environment Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, based on the brief introduction of component differences between Sb concentrate and Sb-Au mineral, the detailed comparison is made for the technical parameters of the two minerals in the technological process of blast furnace smelting-reverberatory furnace refining. At first, the most difference between Sb concentrate and Sb-Au mineral is the different contents of As and Au, which will bring adverse effects on the pelletizing process; secondly, during the blast furnace smelting process of the two minerals, most Sb, Pb and As will enter antimony-oxygen powder, and most Au in the Sb-Au mineral will be enriched and enter the precious Sb; finally, the two kinds of concentrate are smelted to produce antimony-oxygen powder, which is subject to reductive smelting and oxidizing refining to produce qualified antimony ingot. However, the Au in the antimony-oxygen powder produced from Sb-Au mineral will continue to be enriched and enter the antimony ingot, which will increase the difficulty of post-processing. The technological processes of antimony pyrometallurgy for Sb concentrate and Sb-Au mineral are almost the same, the differences are that the output of arsenic-alkali slag is different and the Au distribution in various products is different, the precious antimony smelted from the Sb-Au mineral is an important raw material for gold extraction.

Key words: Sb concentrate; Sb-Au mineral; blast furnace smelting; reductive smelting; refining; precious antimony; gold

前5个月有色金属冶炼和压延加工业利润总额同比增长26.6%

6月27日,国家统计局发布数据显示,1—5月份,全国规模以上工业企业实现利润总额34410.0亿元,同比增长1.0%。5月份,工业企业利润有所改善,国内疫情防控形势总体逐渐向好,企业复工复产、物流保通保畅有序推进,工业企业生产经营逐步恢复。

1—5月份,规模以上工业企业中,国有控股企业实现利润总额11583.7亿元,同比增长9.8%;股份制企业实现利润总额25802.5亿元,增长7.8%;外商及港澳台商投资企业实现利润总额7845.3亿元,下降16.1%;私营企业实现利润总额10070.9亿元,下降2.2%。

1—5月份,采矿业实现利润总额7082.7亿元,同比增长1.31倍;制造业实现利润总额25579.5亿元,下降10.8%;电力、热力、燃气及水生产和供应业实现利润总额1747.9亿元,下降24.7%。

1—5月份,在41个工业大类行业中,16个行业利润总额同比增长,24个行业下降,1个行业由亏转盈。主要行业利润情况如下:煤炭开采和洗选业利润总额同比增长1.75倍,石油和天然气开采业增长1.35倍,有色金属冶炼和压延加工业增长26.6%,电气机械和器材制造业增长14.6%,化学原料和化学制品制造业增长13.8%,计算机、通信和其他电子设备制造业增长0.2%,纺织业下降2.5%,非金属矿物制品业下降3.3%,专用设备制造业下降4.6%,农副食品加工业下降8.3%,通用设备制造业下降21.3%,电力、热力生产和供应业下降26.9%,石油、煤炭及其他燃料加工业下降29.6%,汽车制造业下降37.5%,黑色金属冶炼和压延加工业下降64.2%。

(资料来源:中国有色金属报)