

冶炼工艺

引用格式:徐志鹏,刘振鸿,李磊. 还原熔炼法回收低品位锡中矿中锡资源[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1): 68-80.

XU Zhipeng, LIU Zhenhong, LI Lei. Recovery of tin resources from low-grade tin-bearing middling by reduction smelting process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 68-80.

还原熔炼法回收低品位锡中矿中锡资源

徐志鹏¹, 刘振鸿¹, 李磊¹, 肖阳¹, 徐景壮¹, 雷云²

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620;

2. 昆明理工大学 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 本研究采用还原熔炼法回收低品位锡中矿中锡资源,并对氧化铜为添加剂时锡的回收行为进行了探究。结果表明一定条件下,提高熔炼温度、增加焦炭添加量、延长保温时间和增加氧化铜添加量可提高锡回收率;然而温度过高时,渣中铁氧化物被还原为金属铁,并与还原态金属锡发生合金化反应生成熔点较高的Fe-Sn合金,使其在渣金分离过程中易夹带在渣中造成锡损失;熔炼过程添加氧化铜时,其可通过还原反应生成金属铜,继而与金属锡发生合金化反应生成Cu-Sn合金,热力学上降低了产物Sn的活度,促进了锡的还原回收;在焦炭添加量7%、氧化铜添加量5.8%、熔炼温度1250℃、保温时间150min条件下,锡回收率可达到95.24%,锡主要分布在Cu-Sn合金(分布比例90.20%)和含锡烟尘(分布比例5.04%)中。本研究实现了低品位锡中矿中锡的高效回收。

[关键词] 低品位锡中矿; 锡回收; 还原熔炼; 铜锡合金; 热力学分析; 砷

[中图分类号] TF814 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)01-0068-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.009

0 引言

我国锡资源储量居世界首位,但长期的开发利用使锡资源逐渐枯竭^[1]。由于可用锡资源逐渐枯竭和锡资源需求量日益增加,从二次含锡资源中回收锡意义重大。

在锡矿床的选矿过程中会产生大量锡尾矿,大部分未经处理直接堆存。据报道,目前中国锡厂堆积着3亿多吨锡尾矿^[1-2]。锡尾矿库中锡的平均含量约为0.18%^[1],具有一定回收价值,同时

其体量大,是回收锡的重要二次资源^[3-4]。根据锡尾矿库中锡石与铁矿物及脉石矿物致密共生等特点,一般采用重选或磁选工艺富集尾矿库中的锡,以获得锡中矿^[1,5]。回收锡中矿的锡,现有方法主要有硫化焙烧法、还原焙烧法和烟化法。①硫化焙烧法:加入还原剂和硫化物将锡还原为硫化亚锡,利用硫化亚锡的挥发性能与炉料中其他组分硫化物挥发性能的差别而达到分离和富集之目的,可使渣中锡含量小于0.03%^[6-7],锡挥发率可达到93.70%^[8],但该工艺挥发出来的硫化亚锡会在烟道中被氧化成氧化锡,最终得到产物为SnO₂粉尘,还需要将SnO₂还原熔炼成金属锡,过程能耗偏高。②还原焙烧法:控制还原气氛,将锡中矿中含锡物相选择性还原为SnO,并最终利用高温下SnO较高的蒸气压,实现锡的回收,渣中锡含量可达0.031%^[9],锡的挥发率可达98%^[10],但其还原

[收稿日期] 2023-08-14

[第一作者] 徐志鹏(1999—),男,江西上饶人,硕士,主要研究方向为固废资源化。

[通信作者] 李磊(1986—),男,山东菏泽人,博士,教授,主要研究方向为金属固/危废的资源化及无害化处置。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52174384)。

气氛较难控制,容易将其还原为金属锡残留在渣中。③烟化法:通过加入还原剂、硫化剂和造渣剂将锡中矿的铁还原为 FeO 进入渣中,锡硫化为硫化亚锡进入烟尘中实现回收,渣含锡仍有约 0.3%^[11],回收率有待于进一步提升。

本文采用还原熔炼法进行低品位锡中矿中锡资源的回收,并基于铜、锡的高互溶性特点,以氧化铜为添加剂提高锡回收率,借助热力学分析、SEM-EDS、化学分析等手段,系统研究焦炭添加量、熔炼温度、保温时间、氧化铜添加量等因素对低品位锡中矿还原熔炼过程中砷、锡物相的转变和锡回收率的影响规律。

表 1 锡中矿主要化学成分分析(质量分数)

Table 1 Chemical composition of tin-bearing middling (mass fraction) %

成分	Sn	As	Al	Zn	S	Fe	CaO	SiO ₂	其他
含量	3.05	6.92	3.80	0.85	3.06	31.05	16.66	30.46	4.15

表 2 试验用焦炭性质分析(质量分数)

Table 2 Property analysis of test coke (mass fraction) %

成分	固定碳	挥发分	水分	灰分						
				S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	其他	总计
含量	81.7	2.3	4.2	0.8	6.17	1.34	0.65	1.57	1.27	11.8

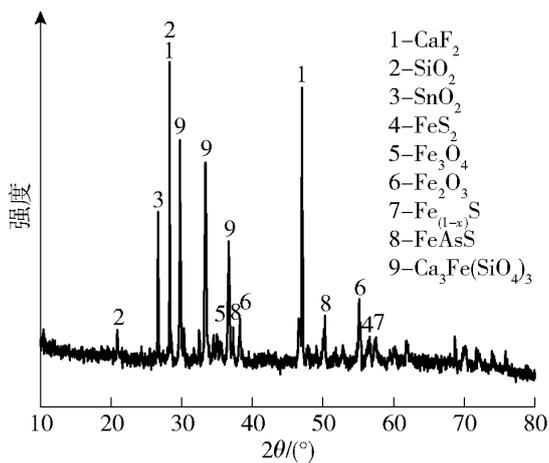


图 1 锡中矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the low-grade tin middling

解产生砷单质^[12-13],传统烟化法过程中砷单质以砷蒸气形式挥发,与锡硫化产物硫化亚锡一起进入烟气流中,容易对后续锡的回收带来负面影响。锡中矿的总铁和总硅含量较高,分别达到 31.05% 和 30.46%,属于高铁高硅型锡中矿。

1 试验

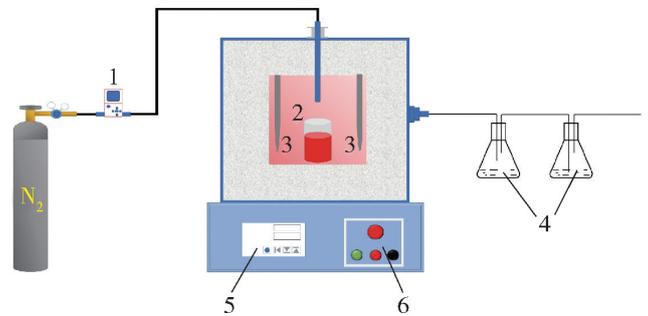
1.1 试验原料

本试验所处理的低品位锡中矿产自内蒙古某选矿厂,还原剂为市售的焦炭粉,添加剂为氧化铜(分析纯),所用氮气为高纯氮(99.99%)。

低品位锡中矿及焦炭的成分分别见表 1、表 2。锡中矿的 XRD 图谱如图 1 所示。根据锡中矿化学成分和 XRD 图谱可知,该锡中矿的锡含量达到 3.05%,回收价值高,主要以 SnO₂ 形态存在。该锡中矿的砷含量高达 6.92%,硫含量达 3.06%,两者主要以毒砂(FeAsS)形态存在,毒砂在高温下会分

1.2 试验装置

试验采用高温箱式炉(合肥科晶材料科技有限公司 KSL-1700X),温度由 Pt-Rh 热电偶测定并由 KSY 智能温度控制器控制(精度 ±1 K)。试验设备连接示意如图 2 所示。



1—流量计;2—刚玉坩埚;3—硅钼棒;4—氢氧化钠溶液;5—智能温控仪表;6—指示灯及设备开关按钮

图 2 试验设备图

Fig. 2 Experimental installation

1.3 试验方法

将锡中矿干燥后经球磨机研磨至粒度小于

75 μm , 与焦炭粉(粒度 < 75 μm) 和氧化铜粉末(粒度 < 75 μm) 按一定比例混匀后装入圆柱型刚玉坩埚(40 mm \times 70 mm); 将坩埚置于高温箱式炉内, 然后通入氮气, 设置试验参数进行还原熔炼试验, 熔炼过程中产生的气体用 15% 的氢氧化钠溶液净化。待熔炼结束后, 待样品随炉自然冷却至室温, 将渣样和金属样取出, 进行制样检测分析。

1.4 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国利曼公司)测定样品的化学元素含量。用 TTR-III X 射线衍射(XRD, 日本理学电机公司)分析法测定样品物相成分, 参数为: Cu 靶 $K\alpha$ 射线、管电压 35 kV、管电流 20 mA、扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 和扫描步长 $8^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜能谱(SEM-EDS, HITACHI CHI-S34)分析样品的形貌及物相特征。

过程中锡回收率(R)按式(1)进行计算, 回收的锡主要分布在金属相和气相中。

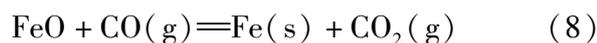
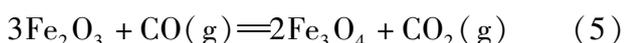
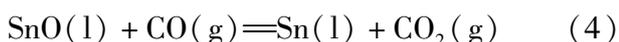
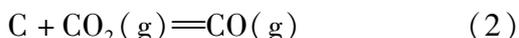
$$R = \left(1 - \frac{m_{\text{slag}} \omega_{\text{slag}(\text{Sn})}}{m_0 \omega_{0(\text{Sn})}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为锡回收率, %; m_0 为反应前炉料总质量, g; m_{slag} 为反应之后的炉渣质量, g; $\omega_{0(\text{Sn})}$ 为反应前炉料含锡的质量分数, %; $\omega_{\text{slag}(\text{Sn})}$ 为反应之后的炉渣含锡的质量分数, %。

2 热力学分析

由表 1 可知, 锡中矿中 S/Sn 物质的量的比为 3.72, 还原熔炼过程中锡物相可被硫化, 以硫化亚锡形式挥发进入烟尘中^[5]。因此本研究还原熔炼过程中锡主要以金属锡和含锡烟尘进行回收。

对于还原熔炼过程, 锡石(SnO_2)按照 $\text{SnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SnO}(\text{l}) \rightarrow \text{Sn}(\text{l})$ 的顺序逐步还原, 反应见式(3)~(4)^[7]。同样, 三氧化二铁(Fe_2O_3)先还原为四氧化三铁(Fe_3O_4), 再还原为氧化亚铁(FeO), 反应见式(5)~(6), 在还原熔炼过程中氧化亚铁要与二氧化硅结合进入渣相(反应式(7))。若还原剂过量, 会将 FeO 还原成金属铁(Fe) (反应式(8))。



基于 FactSage 8.1 和前人研究成果^[14], 计算并绘制了 923 ~ 1 523 K 温度范围内铁、锡氧化物还原的平衡曲线图, 如图 3 所示。图 3 中有 5 个不同的热力学区域, 分别命名为区域 I, II, III, IV 和 V。区域 I: Fe_2O_3 被还原为 Fe_3O_4 , 铁以 Fe_3O_4 的形式存在, Sn 在该区域中不会被还原, 以 SnO_2 的形式存在。区域 II: 随着 CO 浓度和温度的增加, SnO_2 被还原为 SnO , 稳定区转变为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SnO}$ 。区域 III: 由于 CO 浓度和温度进一步增加, SnO_2 与 SnO 可被还原为单质锡, 但 Fe_3O_4 未被还原仍然以 Fe_3O_4 的形式存在, 若 Fe_3O_4 进入渣中会使炉渣熔点升高、黏度和密度也增大^[15]。IV 区域: 随着温度和 CO 浓度的持续上升, 该区域中 Fe_2O_3 被还原为 FeO , SnO 可被还原为金属锡并被回收, 稳定区转变为 $\text{FeO} + \text{Sn}$ 。V 区域: 过高的 CO 浓度使得 FeO 被还原为金属铁, SnO_2 被还原为金属锡, 在该区域会产生 Fe-Sn 合金, 造成锡的损失。为提高锡的还原回收率并降低粗锡含铁, 研究中应调整焦炭添加量或熔炼温度, 使还原气氛稳定在 IV 区域。在 IV 区域中 SnO 被还原为金属锡, Fe_2O_3 被还原为 FeO , 为了提高锡的回收率, 需要调配渣相组成, 使 FeO 进入渣相, 同时控制熔融过程中渣的熔点和黏度, 使金属锡更好从渣中沉降回收。对于还原回收锡的渣型, 一般选择 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 渣系^[16]。用 FactSage 8.1 计算 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 的三元系相图(图 4)。图 4 显示, 若锡中矿直接还原熔炼, 其脉石成分所构成渣系熔点小于 1 200 $^\circ\text{C}$, 低于还原炉最大工作温度(1 250 $^\circ\text{C}$)^[16], 不需要额

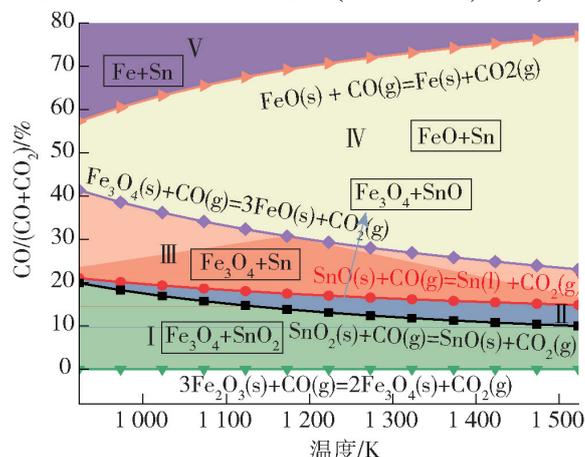
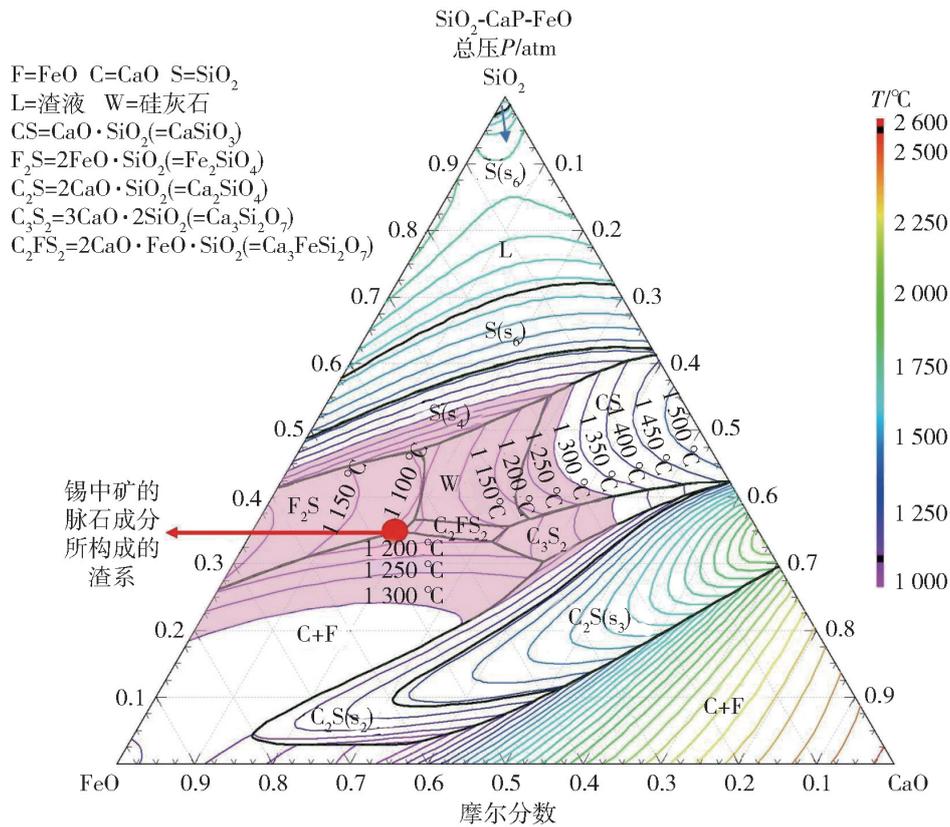


图 3 铁、锡氧化物还原的平衡曲线

Fig. 3 Equilibrium curves of reduction of iron oxide and tin oxide

图4 CaO-FeO-SiO₂三元系相图Fig. 4 Phase diagram of the CaO-FeO-SiO₂

外添加造渣剂。

锡中矿中锡的硫化挥发过程,主要为硫化剂与锡石(SnO₂)发生硫化反应生成SnS(g)进入烟尘。低品位锡中矿XRD图谱(图1)表明,含硫物相以毒砂(FeAsS)为主,少量以黄铁矿(FeS₂)和磁黄铁矿(Fe_(1-x)S)的形态赋存。熔炼过程中毒砂通过反应(9)分解产生FeS^[12],黄铁矿和磁黄铁矿分别通过反应(10)和(11)分解产生FeS和S₂(g)。FeS和S₂(g)可与SnO₂、SnO和Sn反应(反应式(12)~(15))生成SnS(g)。各反应的标准吉布斯自由能如图5所示。图5显示反应(16)热力学上不能进行,结合低品位锡中矿的主要含硫物相为毒砂的结构特征,可推知研究用低品位锡中矿还原熔炼过程中锡的硫化主要通过反应(13)进行。

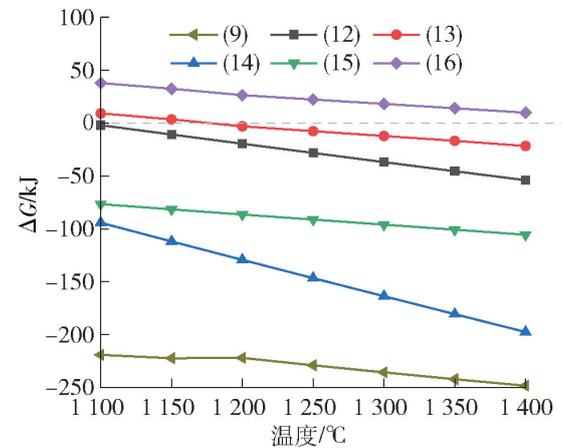
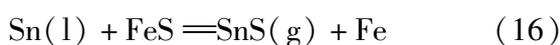
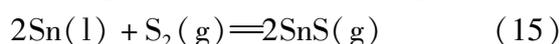
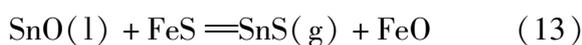
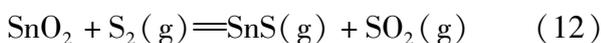
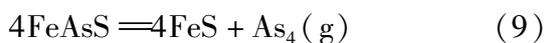


图5 反应(9)、(12)、(13)、(14)、(15)和(16)在1100~1400℃下的标准吉布斯自由能

Fig. 5 Standard Gibbs free energy of the reaction (9), (12), (13), (14), (15) and (16) at 1100~1400℃

3 结果与讨论

3.1 焦炭添加量对锡中矿锡回收率的影响

在熔炼温度1300℃、保温时间180min条件下,研究焦炭添加量对锡中矿中锡回收率的影响规律。

焦炭添加量增加可提高还原熔炼过程中CO

分压,促进铁、锡氧化物的还原,使锡中矿还原热力学区间从 I 区域 ($Fe_3O_4 + SnO_2$) 逐步过渡至 IV 区域 ($FeO + Sn$) (图 3),最终使锡还原回收率提升。焦炭添加量为 5% 时,图 6 显示熔炼渣中锡主要以锡氧化物形式存在;焦炭添加量进一步增加时,促进了反应(3)和(4)的发生,使锡中矿的锡氧化物更多地被还原为金属锡实现回收,对应图 7(a)中焦炭添加量从 5% 提高到 9% 时,渣中锡含量明显降低,且图 7(b)中锡回收率明显提高,同时锡在金属相的分布比例大幅降低(图 8(a))。不仅如此,图 9 显示焦炭添加量从 5% 增至 9% 时,

渣中 Fe_3O_4 衍射峰强度减弱, Fe_2SiO_4 衍射峰强度明显增强。熔炼渣中 FeO 升高可以降低渣相熔点(图 4)和熔渣黏度^[15],促进渣相和金属相的分离,亦有利于锡回收率的提升。锡中矿中主要含硫物相 FeAsS 在熔炼温度下可分解产生 FeS^[12],结合图 5 可知锡的主要硫化反应为反应(13)。焦炭量增加时,反应(4)的大量发生,导致反应体系中 SnO(1)的量减少,使反应(13)削弱,继而 SnS 挥发进入烟尘的量减少,对应图 8(a)中焦炭添加量从 5% 提高到 9% 时,锡在气相中的分布比例大幅降低。

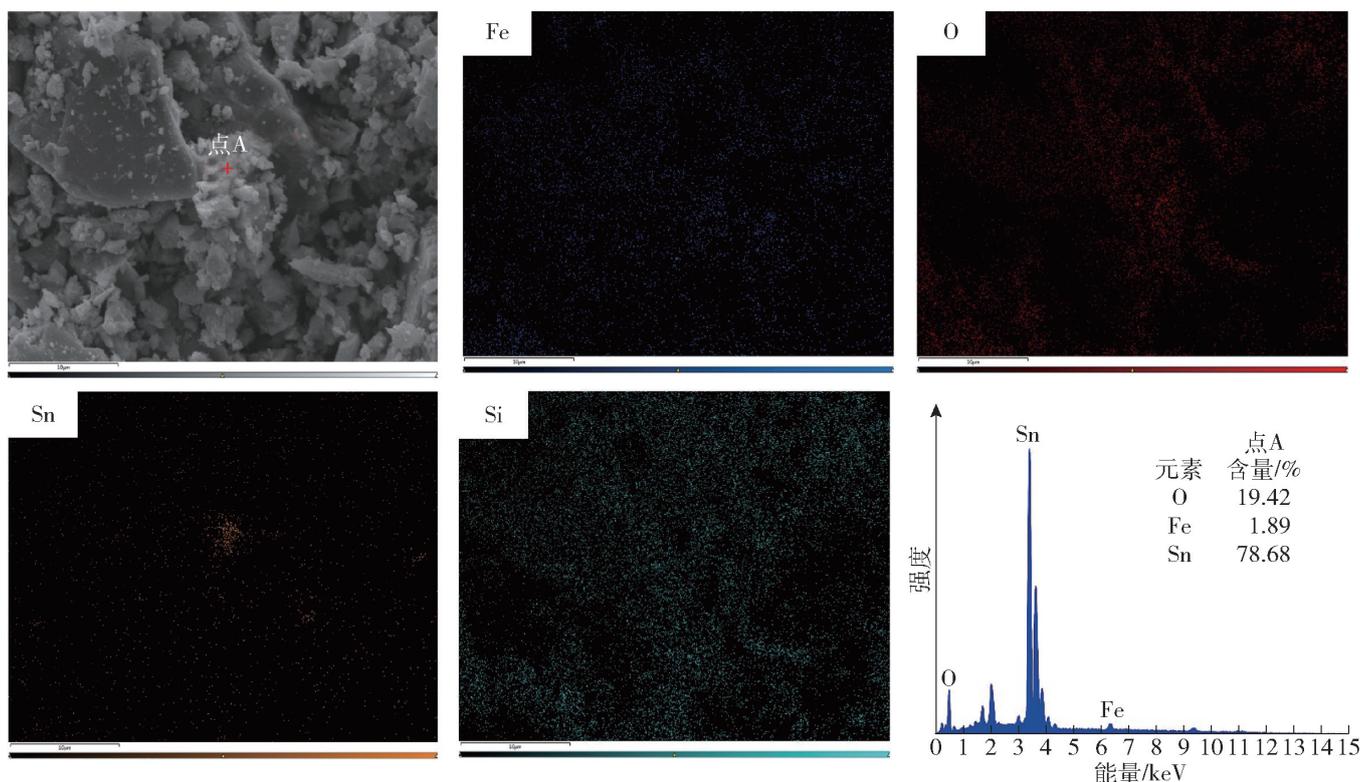


图 6 焦炭添加量为 5% 时熔炼渣的 SEM-EDS 检测结果

Fig. 6 SEM-EDS results of the smelting slag obtained with the coke addition amount of 5%

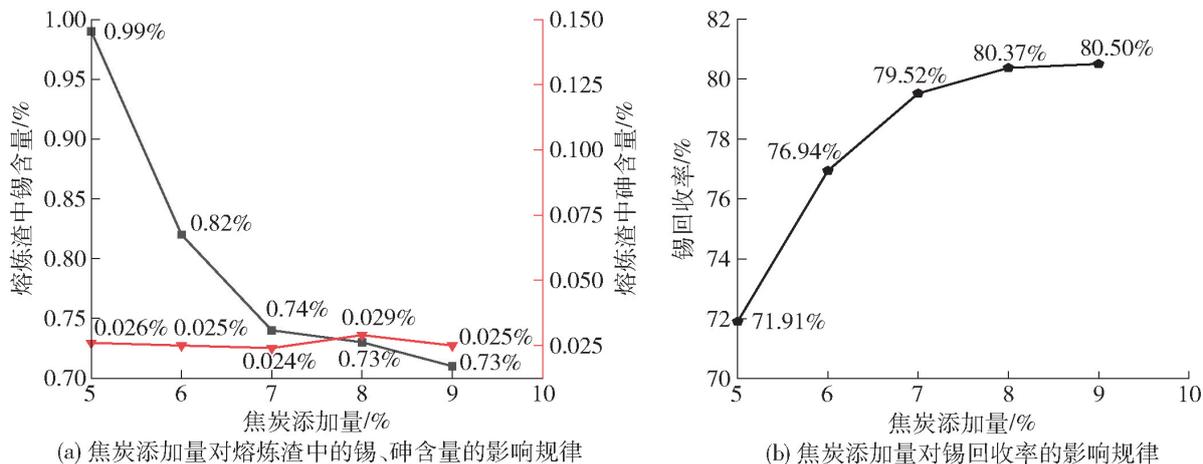


图 7 焦炭添加量对锡中矿熔炼指标的影响

Fig. 7 Effect of coke addition on smelting indexes of tin-bearing middling

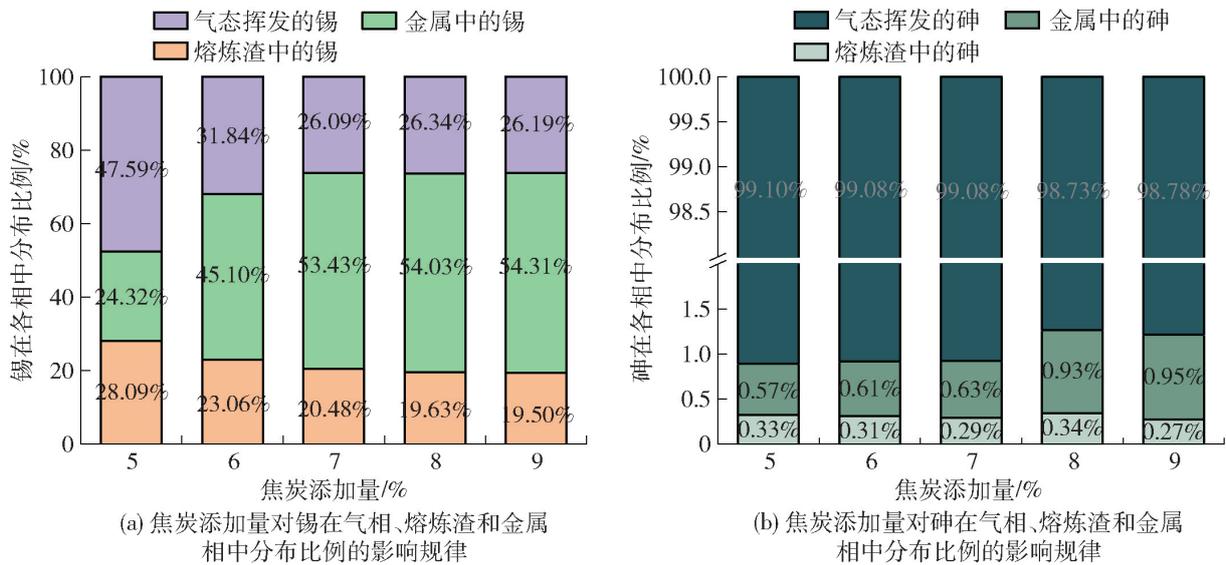


图8 焦炭添加量对锡、砷在气相、熔炼渣和金属相中分布比例的影响

Fig. 8 Effect of coke addition on the distribution ratio of tin, arsenic in the gas phase, melting slag and metal phase

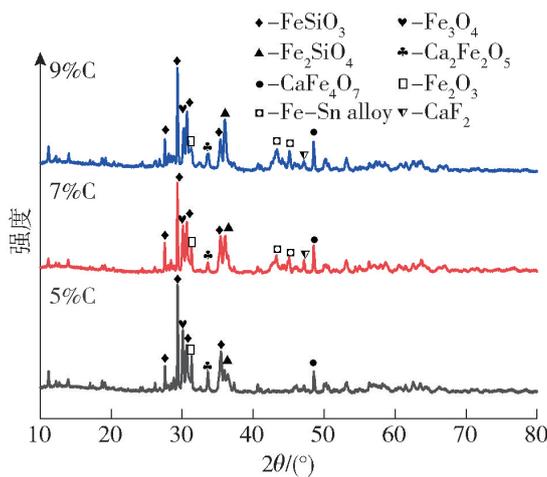


图9 不同焦炭添加量下熔炼渣的XRD图

Fig. 9 XRD patterns of smelting slag at different coke additions

低品位锡中矿主要含砷组分毒砂(FeAsS)在熔炼温度下发生分解反应(反应(9)),生成 $\text{As}_4(\text{g})$,其大量挥发进入气相中实现分离。对应图8(b)中焦炭添加量从5%提高到9%,砷在气相中的分布比例均高于98.60%,同时熔炼渣中砷含量稳定在0.025%左右(图7(a));焦炭添加量继续增加时,砷在金属相中的分布比例呈上升趋势(图8(b))。图10显示焦炭添加量为8%时所得的金属锡中存有As-Sn合金相,其由金属锡和单质砷合金化反应生成^[16]。原因主要是焦炭添加量的提高使锡中矿中锡更多地被还原为金属锡,其与反应(9)生成的单质砷间的合金化反应增加,导致砷在金属相的分布增加。

为了获得较高锡回收率,焦炭添加量优选为7%,对应锡回收率为79.52%,回收的锡在金属相的分布比例为53.43%,在气相中的分布比例为26.09%。

3.2 熔炼温度对锡中矿中锡回收率的影响

在保温时间3 h、焦炭添加量7%条件下,考察熔炼温度对锡中矿中锡回收率的影响。

熔炼温度升高可促进锡中矿还原熔炼过程中锡的还原和硫化反应的进行,有利于锡回收率的提升。同时熔炼温度升高时,熔渣黏度降低、流动性增强,可提高渣和金属相的分离效果,亦有利于锡回收率的提升。

图11显示熔炼温度由1150℃增至1300℃时,渣中 Fe_3O_4 衍射峰强度明显减弱, FeSiO_3 衍射峰强度明显增强(在衍射角度为 $30.5^\circ \sim 30.4^\circ$ 时), FeO 的增加可以降低熔渣熔点(图4)和黏度^[15],促进了渣相和金属相的分离,对应图12(a)中,熔炼温度从1150℃升高到1300℃,熔炼渣中锡含量明显降低,图12(b)中锡回收率显著提高。同时,图13(a)显示熔炼温度增加时,锡在气相中的分布增加,原因是温度增加促进了锡中矿中锡主要硫化反应(13)的发生(图5),继而 SnS 挥发进入烟尘的量增加。温度继续升高到1350℃,炉渣中锡含量呈上升趋势,原因是温度过高时渣中铁氧化物被还原为金属铁相,并与金属锡相发生合金化反应生成 Fe-Sn 合金,其熔点较高,渣和金属分离过程中易被夹带在熔

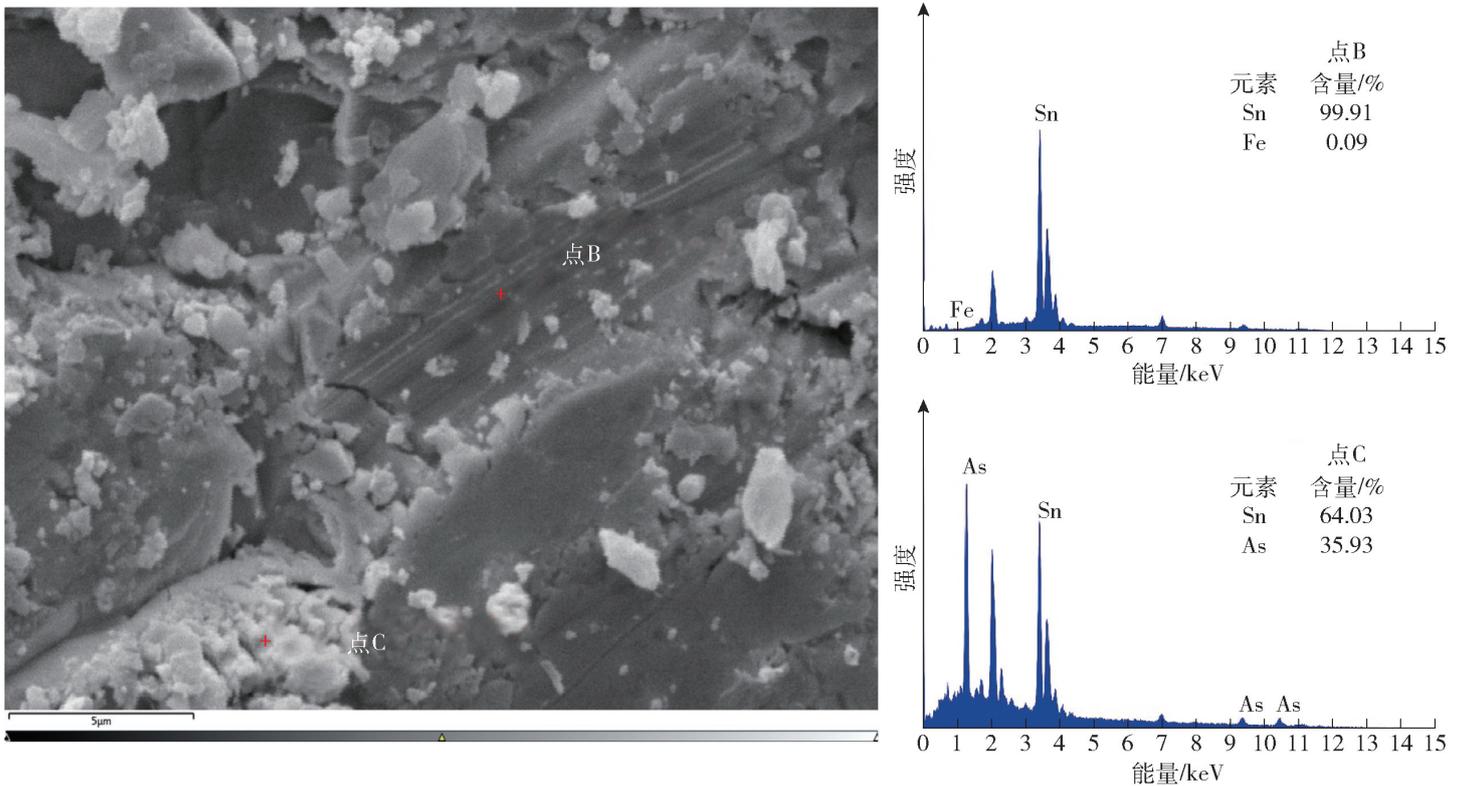


图 10 焦炭添加量为 8% 时所得金属 SEM-EDS 检测结果

Fig. 10 SEM-EDS results of metals obtained with the coke addition amount of 8%

炼渣中造成损失,导致熔炼渣中锡含量升高。图 11 显示,熔炼温度由 1 300 °C 增至 1 350 °C 时,熔炼渣中 Fe-Sn 合金衍射峰强度明显提高,同时图 13(a) 中温度从 1 300 °C 增至 1 350 °C 时,锡在熔炼渣中分布比例小幅提高。

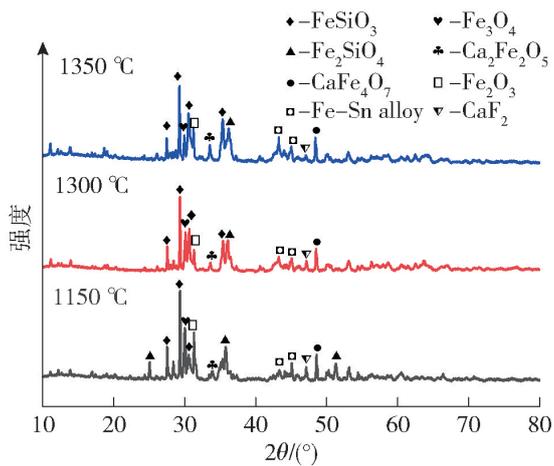
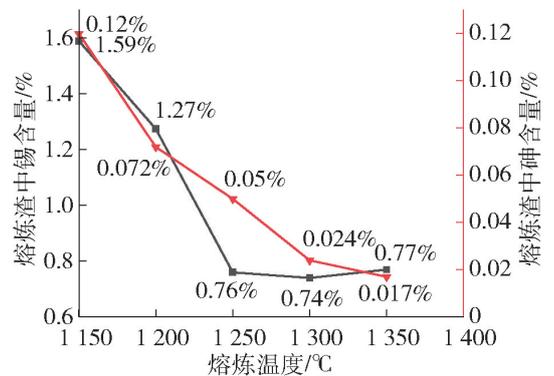


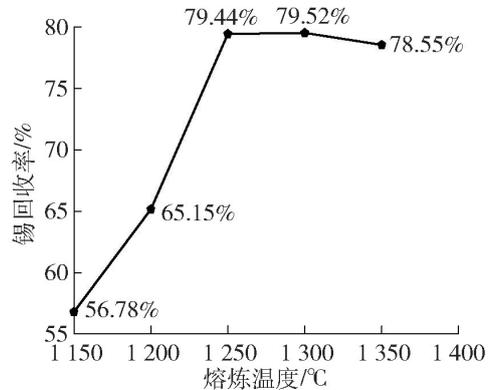
图 11 不同熔炼温度下熔炼渣 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of smelting slag at different smelting temperatures

图 12(a) 显示熔炼渣中砷含量随着温度升高而减少,温度从 1 150 °C 提高到 1 350 °C 时,熔炼渣中砷含量大量降低,同时砷在渣中的分布比例也明显降低(图 13(b))。原因是温度升高有利于毒砂的



(a) 熔炼温度对熔炼渣中的锡、砷含量的影响



(b) 熔炼温度对锡回收率的影响

图 12 熔炼温度对熔炼渣中的锡、砷含量和锡回收率的影响

Fig. 12 Effect of melting temperature on the content of tin and arsenic in the melting slag and the recovery of tin

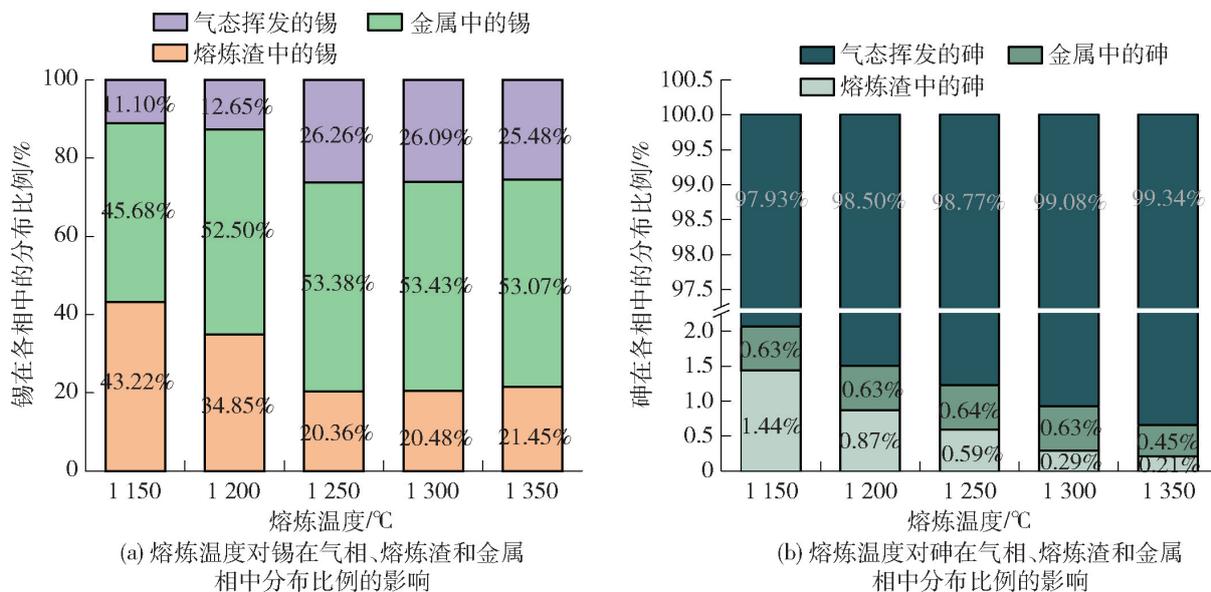


图 13 熔炼温度对锡和砷在气相、熔炼渣和金属相中分布比例的影响

Fig. 13 Effect of melting temperature on the distribution ratio of tin and drsenic in the gas phase, melting slag and metal phase

分解(图 5 中反应(9)),使更多的砷以 $As_4(g)$ 的形式挥发进入气相,对应图 13(b)中温度从 1 150 °C 增至 1 350 °C 时,砷在气相的分布比例明显增加。

为提高锡中矿中锡回收率并降低过程能耗,熔炼温度选择 1 250 °C,对应锡回收率为 79.64%,回收的锡在金属相的分布为 53.38%,在气相中的分布为 26.26%。

3.3 保温时间对锡中矿中锡回收率的影响

在焦炭添加量 7%、熔炼温度 1 250 °C 条件下,考察保温时间对锡中矿中锡回收率的影响。

结果表明,保温时间延长,锡的还原和硫化反应进行得更充分,锡中矿中锡更多地被还原为金属锡(反应(4))或被硫化为硫化亚锡实现回收。对应图 14(a)中,保温时间从 60 min 增至 150 min 时,锡在金属相与气相的分布比例明显增加。相应地,图 15(a)显示熔炼渣中锡含量随着保温时间的延长而降低,保温时间从 60 min 增加到 150 min 时,熔炼渣中锡含量明显降低,图 15(b)显示锡回收率大幅提高。保温时间继续延长时,锡的回收率增长幅度较小。

保温时间延长也同步促进了锡中矿中毒砂分解反应的发生(反应(9)),使更多的砷以 $As_4(g)$ 的形式挥发进入气相。如图 14(b)显示,保温时间从 60 min 增至 180 min 时,砷在气相中的分布比例明显增加,砷在金属相和熔炼渣中的分布比例分别降低。与之相对应,图 15(a)显示熔炼渣中砷含量随着保温时间的增加而减少,熔炼时间超过 150 min 时,渣

含砷变化不大。为提高锡中矿中锡回收率并降低过程能耗,熔炼时间选择为 150 min,回收的锡在金属相的分布为 53.32%,在气相中的分布为 25.96%,锡回收率为 79.28%,砷在气相中的分布比例为 98.72%,金属相的分布比例为 0.66%。

不难得出,采用直接还原熔炼法对此锡中矿进行处理时,锡回收率较低,仅为 79.28%,且所得锡回收产物(含锡烟尘+金属锡)中高砷含锡烟尘占 25.96%,不利于下一步锡的回收。鉴于铜、锡互溶度较高,熔融状态下铜、锡可发生合金化反应生成铜锡合金^[17],热力学分析显示铜可促进锡还原反应的发生^[16]。为了进一步提高锡的回收率,本文研究探讨了氧化铜添加量对锡回收率的影响。

3.4 氧化铜添加量对锡中矿锡回收率的影响

在熔炼温度 1 250 °C、焦炭添加量 7% 和保温时间 150 min 条件下,考察氧化铜添加量对锡中矿中锡回收率的影响。

图 16(a)显示熔炼渣中的锡含量随氧化铜添加量增加而减少,氧化铜添加量从 0% 提高到 7.8% 时,熔炼渣中锡含量明显降低,对应图 16(b)中锡回收率大量提高。原因可能是氧化铜添加到反应体系后,其可通过还原反应生成金属铜(反应(17)),继而与由反应(4)得到的 $Sn(l)$ 发生合金化反应生成 $Cu-Sn$ 合金(反应(18))^[17],其从热力学上降低了反应(4)中 $Sn(l)$ 活度($\alpha_{(Sn)}$), $\alpha_{(Sn)}$ 的降低将导致反应(4)的吉布斯自由能下降(图 17),促进了锡还原

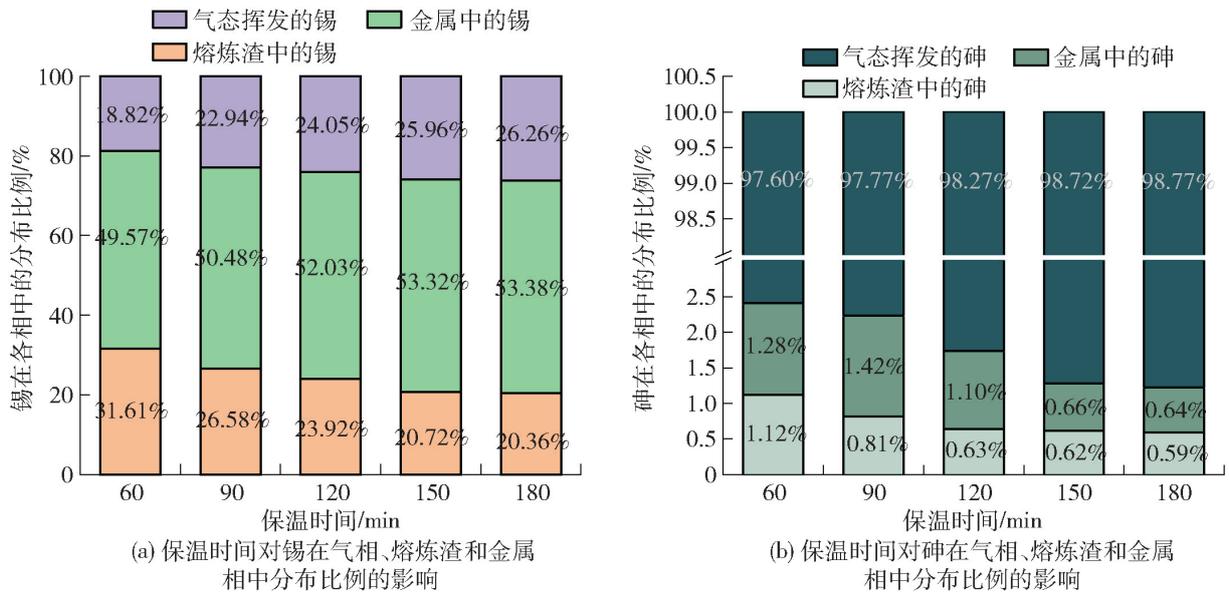


图 14 保温时间对锡和砷在气相、熔炼渣和金属相中分布比例的影响

Fig. 14 Effect of holding time on the distribution ratio of tin and arsenic in the gas phase, melting slag and metal phase

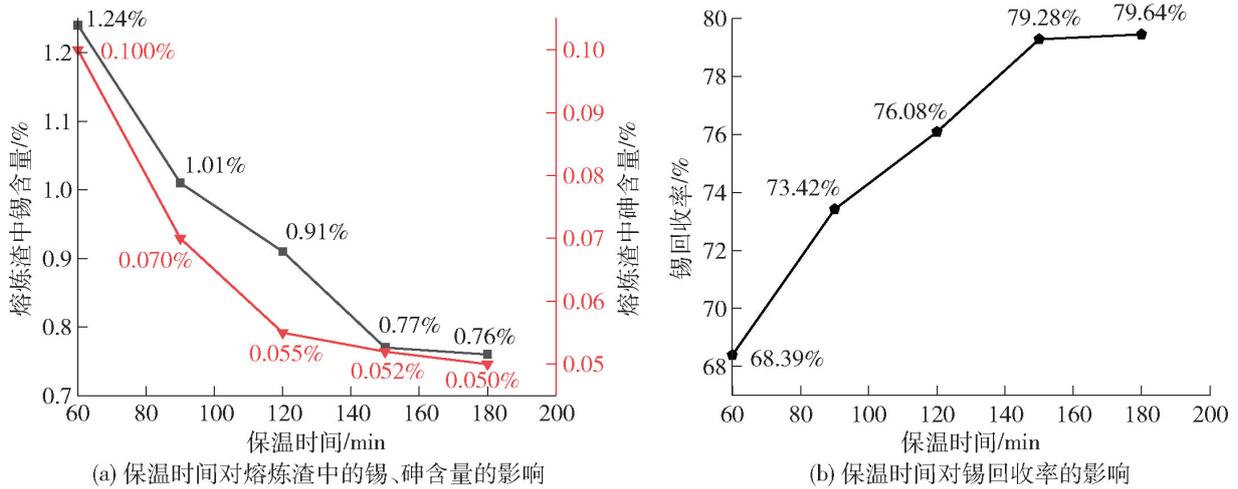


图 15 保温时间对熔炼渣中的锡、砷含量和锡回收率的影响

Fig. 15 Effect of holding time on the content of tin and arsenic in the melting slag and recovery of tin

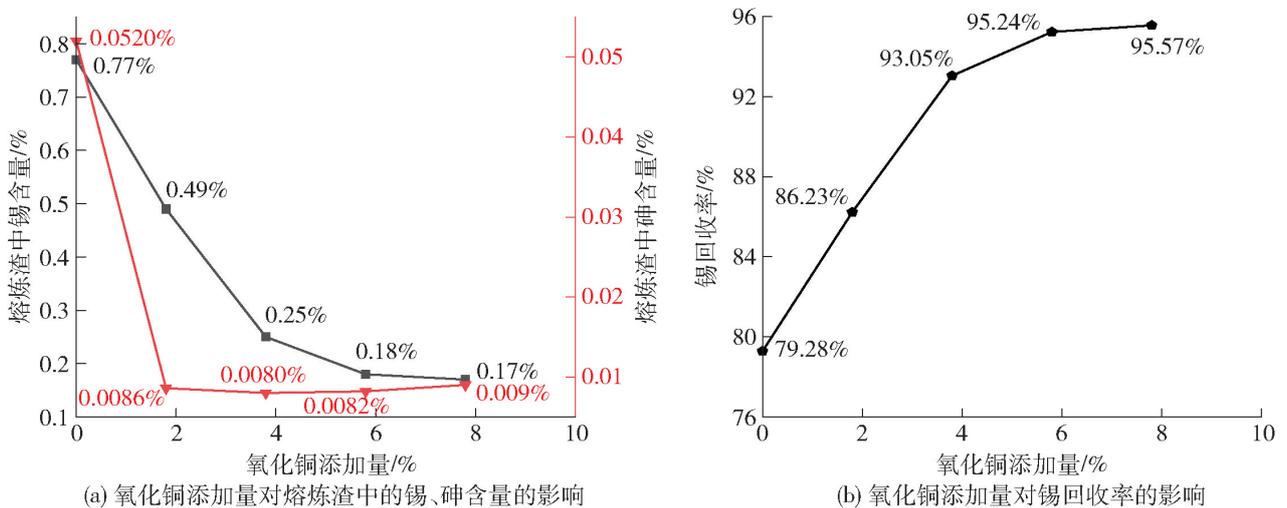


图 16 氧化铜添加量对熔炼渣中的锡、砷含量和锡回收率的影响

Fig. 16 Effect of copper oxide addition on the content of tin and arsenic in the melting slag and recovery of tin

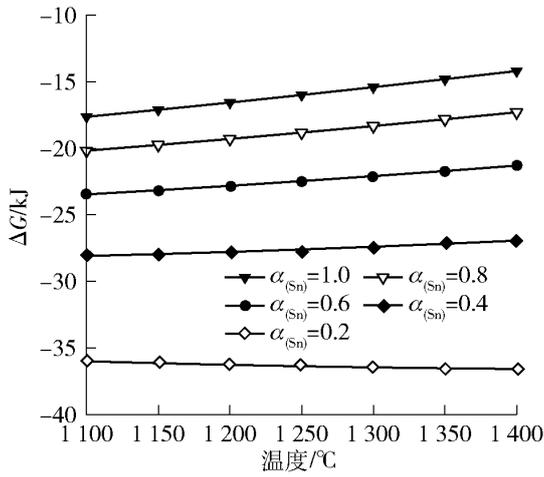


图 17 不同 Sn 活度($\alpha_{(Sn)}$)时反应(3)的吉布斯自由能

Fig. 17 Gibbs free energy of reaction (3) at different activity of Sn ($\alpha_{(Sn)}$)

反应的发生和锡回收率的提升。SnO(1)更多被还

原为金属锡时,减弱了锡中矿中锡的主要硫化反应(反应(13)),对应图 18(a)中氧化铜添加量从 0% 增至 7.8% 时,锡在气相中的分布比例大量降低。为验证此推论的正确性,在氧化铜添加量为 3.8% 时,对熔炼所得金属产品进行 SEM-EDS 分析,结果如图 19 所示。图 19 显示,所得金属产品中铜、锡共存关系紧密(点“D”和“E”),即还原过程中铜对锡可形成较强的捕获富集作用,提高了锡的回收率。同时,图 18(a)显示,氧化铜添加量从 0% 增至 7.8% 时,锡在金属相中的分布比例大幅增加,在渣相中的分布比例大量降低,此变化规律也体现了铜对锡中矿中锡还原熔炼回收的促进作用。同时图 18(c)显示还原熔炼过程中,所添加氧化铜中铜经还原熔炼主要分布在金属相中,分布比例稳定在 99.8% 左右,即所添加氧化铜中铜资源在熔炼过程中可实现有效回收。

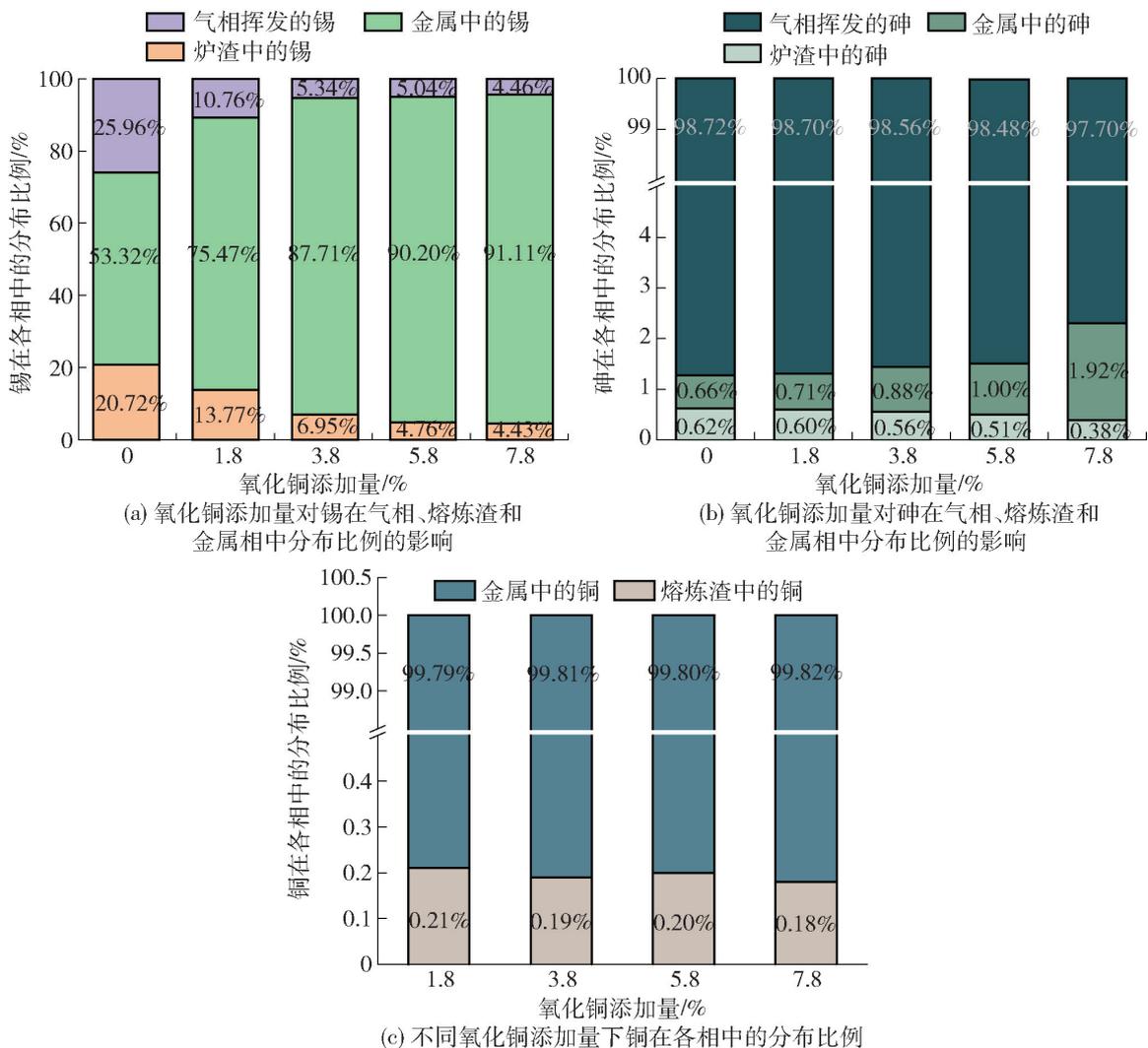


图 18 氧化铜添加量的影响

Fig. 18 Effect of copper oxide addition

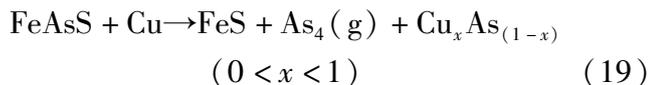
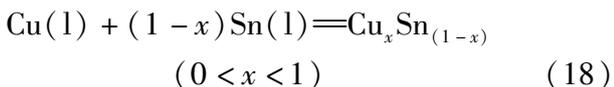
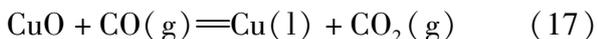


图 19 显示,少量砷可溶解在 Cu-Sn 合金中(点

“E”)形成 Cu-Sn-As 合金,原因是 CuO 还原产物金属铜可通过铜砷合金化反应^[18]实现对毒砂分解产物单质砷的捕集(反应(19))。氧化铜添加量从 0% 增至 7.8% 时,铜砷合金化作用增强,砷在金属相中的分布比例从 0.66% 增至 1.92%,在气相中的分布比例从 98.72% 降至 97.70% (如图 18(b))。

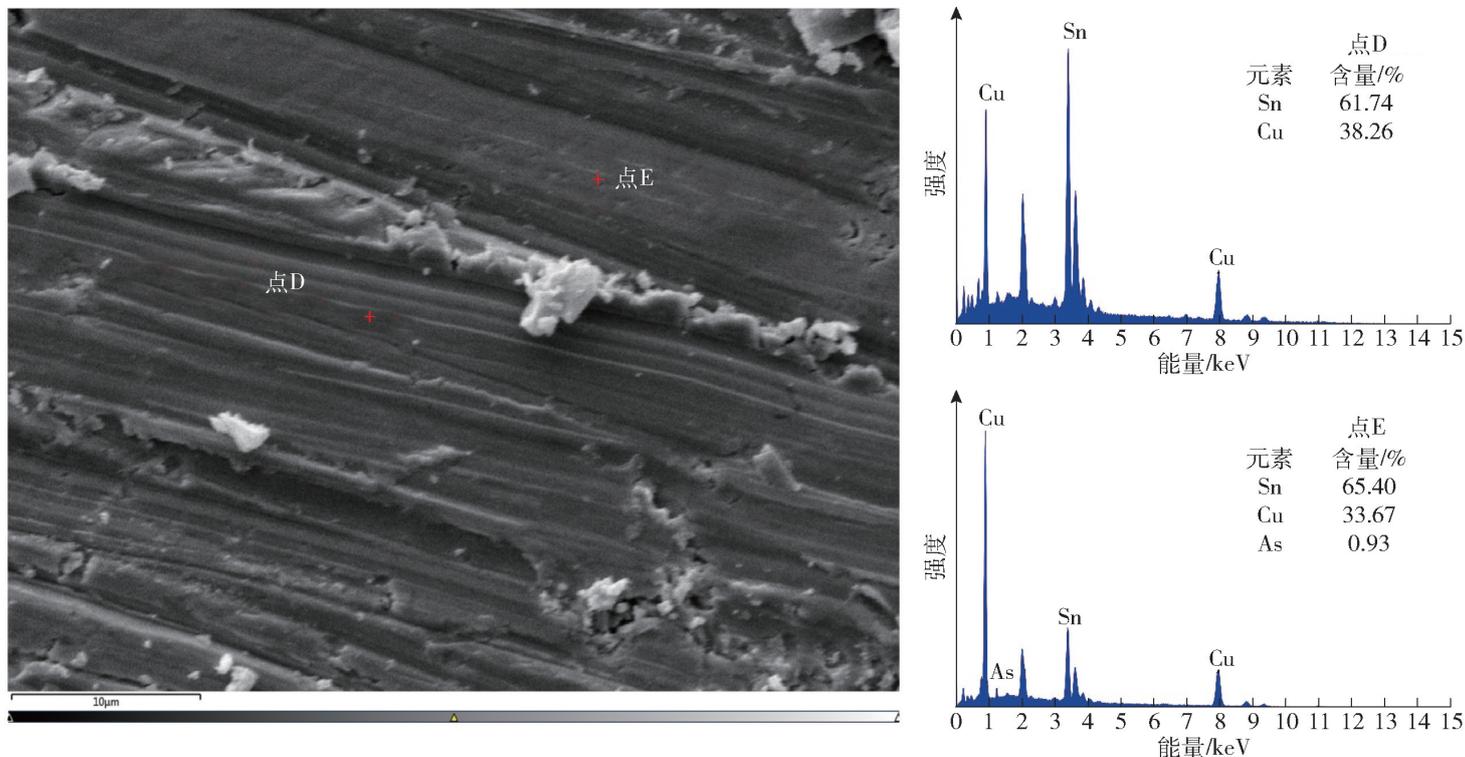


图 19 氧化铜添加量为 3.8% 时所得金属的 SEM-EDS 检测结果

Fig. 19 SEM-EDS result of the metal ingot obtained with the copper oxide addition of 3.8%

为提高锡中矿中锡回收率并降低氧化铜添加量,氧化铜添加量选择为 5.8%。此条件下,熔炼渣中锡含量为 0.18%,锡回收率为 95.24%,回收的锡在金属相的分布为 90.20%,在气相中的分布为 5.04%,砷在气相中的分布比例为 98.48%,金属相的分布比例仅 1.00%;而且所添加氧化铜中铜经还原熔炼后在金属相中的分布比例达 99.80%,在渣中损失较少,实现了高效回收。相比于不添加氧化铜时,添加氧化铜熔炼过程中锡在高砷含锡烟尘的分布比例明显减少,有利于后续工艺中锡的分离提取。

对所得铜锡合金进行成分分析,结果如表 3 所示。表 3 显示,所得铜锡合金中铜含量为 63.59%,锡含量为 29.27%,铁含量为 4.41%,采用氧化造渣法可实现铁组分的有效去除^[19],铜锡合金可用作制备 QSn15-1-1 合金(Cu 81~87%,Sn 12~18%)的原料,实现铜、锡的高效回收。

表 3 氧化铜添加量为 5.8% 时得到的铜锡合金主要化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical composition of copper-tin alloy obtained at 5.8% copper oxide addition (mass fraction) %

成分	Cu	Sn	Fe
含量	63.59	29.27	4.41

综上所述研究确定的最佳工艺条件为:熔炼温度 1250℃,焦炭添加量 7%,保温时间 150 min,氧化铜添加量 5.8%。此条件下锡的回收率达 95.24%,砷组分主要进入气相中(分布比例 98.48%);回收的锡分布在铜锡合金(分布比例 90.20%)和高砷含锡烟尘中(分布比例 5.04%),熔炼渣中锡含量仅为 0.18%,实现了低品位锡中矿中锡的高效回收。不难看出,以氧化铜为添加剂,采用还原熔炼法,可高效回收低品位锡中矿中锡资源,而且铜损失率极少,

同时工艺实施过程中无需添加黄铁矿、造渣剂等添加剂,使最终渣量减小,相对于传统烟化法具有成本低、锡回收率高等优点,具有较好的工业化应用前景。

4 结论

本研究通过还原熔炼方式对低品位锡中矿进行处理,实现了锡资源的高效回收,并制备出铜锡合金,得到以下主要结论。

1) 一定范围内提高熔炼温度、增加焦炭添加量和延长保温时间均有利于低品位锡中矿中锡资源的回收,然而熔炼温度过高时渣中铁氧化物被还原为金属铁相,并与还原态金属锡相发生合金化反应生成熔点较高的 Fe-Sn 合金,使其在渣和金属分离过程中易被夹带在熔炼渣中造成损失,导致熔炼渣中锡含量升高,锡回收率降低。

2) 还原熔炼过程中,低品位锡中矿中主要含砷物相 FeAsS 发生分解反应,分解产物 As(g) 通过挥发作用,进入到气相中,其在气相中的分布比例大于 98.5%,少量分布于熔炼渣和金属相中。

3) 还原熔炼过程中,添加氧化铜可提高低品位锡中矿中锡的回收率。原因是氧化铜可通过还原反应生成金属铜,继而与锡还原产物金属锡发生合金化反应生成 Cu-Sn 合金,热力学上降低了产物 Sn 的活度,促进了锡还原反应的发生。氧化铜添加量从 0% 提高到 5.8%,锡在金属相中的分布比例从 53.32% 增加至 90.20%,锡在渣相中的分布比例从 20.72% 降低至 4.76%,锡在气相中的分布比例从 25.96% 降低至 5.04%。

4) 在熔炼温度 1 250 ℃、焦炭添加量 7%、保温时间 150 min 和氧化铜添加量 5.8% 的条件下,低品位锡中矿中锡回收率可达 95.24%,砷组分主要进入气相中(分布比例 98.48%)。回收的锡主要分布在铜锡合金(分布比例 90.20%)和含锡烟尘(分布比例 5.04%)中,铜锡合金中铜含量 63.59%,锡含量 29.27%,熔炼渣中锡含量仅为 0.18%;所添加氧化铜中铜经还原熔炼后在金属相中的分布比例达 99.80%,损失率极少。本研究实现了低品位锡中矿中锡的高效回收。

[参考文献]

[1] 童雄,周永诚,吕晋芳,等. 焙烧-凝聚-磁选工艺回收云锡脉锡型尾矿中的锡和铁[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7):

1696-1704.

DONG Xiong, ZHOU Yongchen, LYU Jinfang, et al. Recovering tin and iron from vein tin tailings in Yunnan tin group by roasting-cohesion-magnetic separation technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1696-1704.

[2] 董颖博,林海,刘泉利,等. 模拟酸雨条件下锡尾矿中重金属 As、Zn、Pb 的释放规律[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2921-2928.

DONG Yinbo, LIN Hai, LIU Quanli, et al. Release law of As, Zn and Pb in tin tailings under simulated acid rain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2921-2928.

[3] ZHANG Y B, WANG J, CAO C T, et al. New understanding on the separation of tin from magnetite-type, tin-bearing tailings via mineral phase reconstruction processes[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(6): 5790-5801.

[4] GAZALEEVA G I, NAZARENKO L N, Shigaeva V N, et al. Features of processing tin-bearing tailings at the solnechny mining and processing plant[J]. Journal of Mining Science, 2018, 54(3): 491-496.

[5] 雷霆,杨志鸿,余宇楠,等. 锡冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2013.

LEI Ting, YANG Zhihong, YU Yunan, et al. Tin metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.

[6] YU Y, LI L, WANG J C. Sn recovery from a tin-bearing middling with a high iron content and the transformation behaviours of the associated As, Pb, and Zn [J]. Science of The Total Environment, 2020(744):140863.

[7] 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.

LIU Xinyang. Experimental research on chlorination and reduction sulfide roasting of high iron tin ore[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2021, 35(4): 39-42.

[8] WANG J C, LI L, YU Y. Tin recovery from a low-grade tin middling with high Si content and low Fe content by reduction-sulfurization roasting with anthracite coal[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2021, 28(2): 210-220.

[9] 李光辉,贾志鹏,张元波,等. 含锡铁精矿 CO 还原分离锡铁的行为研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(4): 83-86.

LI Guanghui, JIA Zhipeng, ZHANG Yuanbo, et al. Research on separating tin and iron from tin-bearing iron concentrate by CO reduction [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(4): 83-86.

[10] 王振文,王成彦,卢惠民. 含锡铁精矿还原焙烧脱锡试验研究[J]. 矿冶, 2005(2): 63-66.

WANG Zhenwen, WANG Chengyan, LU Huiming. Investigation on removal of tin from Sn-bearing iron concentrates by reduction roasting[J]. Mining and Metallurgy, 2005(2): 63-66.

[11] 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, 539(23): 163-164.

- LI Junjie, LI Jiafu. Study on the treatment of tin mine by top blowing furnace[J]. World Nonferrous Metals, 2019, 539(23): 163 - 164.
- [12] CHAKRABORTI N, LYNCH D C. Thermodynamics of roasting arsenopyrite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 1983, 14(2): 239 - 251.
- [13] 吴红星. 砷对锡冶炼过程的危害及经济影响[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(1): 14 - 17.
- WU Hongxing. Harm and economic impact of arsenic on tin smelting process[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2017, 33(1): 14 - 17.
- [14] ZHANG Y B, LIU B B, SU Z J, et al. Volatilization behavior of SnO₂ reduced under different CO - CO₂ atmospheres at 975 ~ 1100°C[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015 (144): 33 - 39.
- [15] 丁友声. 密闭鼓风炉富氧熔炼中 Fe₃O₄ 的危害[J]. 有色冶炼, 2001(5): 39 - 41.
- DING Yousheng. Hazards of Fe₃O₄ in oxygen-rich melting in closed blast furnaces[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2001 (5): 39 - 41.
- [16] 彭容秋. 锡冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- PENG Rongqiu. Tin metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [17] 冯巧丽. 高固溶度 Cu - Sn 合金的制备及组织与性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2020.
- FENG Qiaoli. Study on preparation, microstructure and properties of high-solid solution copper-tin alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [18] 伊家飞. 真空法处理含砷锑复杂铜合金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- YI Jiafei. Vacuum treatment of complex copper alloys containing arsenic-antimony[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [19] 杨涛, 胡建杭, 王华, 等. 铜电炉冶炼贫化渣焙烧富集 Fe₃O₄ [J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 613 - 619.
- YANG Tao, HU Jianghang, WANG Hua, et al. Concentration of Fe₃O₄ in roasted slag from copper impoverishment smelting[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(4): 613 - 619.

Recovery of tin resources from low-grade tin-bearing middling by reduction smelting process

XU Zhipeng¹, LIU Zhenhong¹, LI Lei¹, XIAO Yang¹, XU Jingzhuang¹, LEI Yun²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The recovery of tin from low-grade tin middling by reduction smelting method was studied, and the recovery behavior of tin was investigated when copper oxide was used as an additive. The results show that under a certain conditions, increasing the melting temperature, increasing the amount of coke addition, extending the holding time and increasing the amount of copper oxide addition can improve the recovery of tin, however, when the temperature is too high, iron oxide in the slag is reduced to metallic iron and alloyed with reduced metal tin to form Fe - Sn alloy, which has a high melting point and is easily entrapped in the slag during the separation of slag and metal resulting in the loss of tin. With copper oxide as an additive, it can generate metallic copper by reduction reaction and then alloy with metallic tin to form Cu - Sn alloy, which thermodynamically reduces the activity of Sn in the product and promotes the reduction and recovery of tin. Under the conditions of 7% coke addition, 5.8% copper oxide addition, 1 250 °C melting temperature and 150 min holding time, the recovery of tin can reach 95.24%, and tin is distributed in copper-tin alloy (distribution ratio 90.20%) and tin containing dust (distribution ratio 5.04%), which realizes efficient recovery of tin from low-grade tin-bearing middling.

Key words: low-grade tin-bearing middling; tin recovery; reduction smelting; copper-tin alloy; thermodynamic analysis; arsenic