

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.03.002

典型锑-金冶炼过程金和铅物质流分析

王科^{1,2,3}, 刘红召^{1,2,3}, 王威^{1,2,3}, 柳林^{1,2,3}, 王洪亮^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院 郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006;

2. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 郑州 450006;

3. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 郑州 450006)

摘要:应用物质流分析锑-金火法冶炼系统。以金、铅为目标元素,建立了基于生产系统的物质平衡表和物质流图,构建了有关系统直接回收率、废物回收率、资源利用效率的评价指标体系。结果表明:系统内金的资源利用效率为 91.76%,挥发熔炼、挥吹炉挥吹、还原熔炼和除杂精炼过程金的直收率分别为 86.39%、92.27%、98.64%和 95.60%。同时,每产出 1 t 金属锑,会有 6.78 kg 的铅进入到冶炼系统中。重点分析冶炼过程中有价元素金及有害元素铅在主要单元过程中的分布转化行为。最后,基于物质流分析提出提高资源利用效率和清洁生产的建议。

关键词:锑冶金;物质流分析;分布规律;资源利用;污染排放

中图分类号:TF818

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)03-0008-11

Gold and Lead Substance Flow Analysis in Typical Antimony-Gold Pyrometallurgical Process

WANG Ke^{1,2,3}, LIU Hongzhao^{1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3}, LIU Lin^{1,2,3}, WANG Hongliang^{1,2,3}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Substance flow analysis was applied to antimony-gold pyrometallurgical system. Taking gold and lead as the target elements, the material balance table and substance flow diagram based on the production system were established, and the evaluation index of direct recovery rate, waste recovery rate and resource efficiency of the system was constructed. The results show that the resource efficiency of gold is 91.76%, and the direct recovery rate of gold in volatile smelting, volatile furnace blowing, reduction smelting and impurity removal refining is 86.39%, 92.27%, 98.64% and 95.60%, respectively. At the same time, for every 1 t of metal antimony produced, 6.78 kg of lead will enter the smelting system. The distribution and transformation behavior of gold and lead in the main unit process are analyzed. Finally, suggestions on improving resource utilization efficiency and cleaner production are put forward based on substance flow analysis.

Key words: antimony pyrometallurgy; substance flow analysis; regularity of distribution; utilization of resources; pollution emission

收稿日期:2023-11-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1908801)

作者简介:王科(1998-),男,硕士,工程师

锑是支撑我国经济发展和国防建设的重要战略金属,广泛应用于军工、电子、航空航天等领域^[1-4]。我国是世界最大的锑资源国、生产国,但近年来我国锑资源消耗速度远大于可开采储量增长速度,锑资源保障能力不断下降^[5-7]。随着全球锑金属消耗量的增加,国内优质单一辉锑矿资源大量消耗,且随着锑资源日趋复杂以及企业为谋求更大的生产效益,锑金精矿被大量使用,对现有鼓风机挥发熔炼-反射炉还原熔炼工艺带来了挑战^[8-11]。目前有关提高锑生产效率和含砷固废无害化处理方面的研究较多^[12-14],但很少有关锑-金联合生产过程锑、金有价金属及杂质元素在系统中的流动分布情况。而各物质流动状况对生产系统的资源效率和环境负荷有深刻影响,因此深入分析锑、金及杂质元素的分布行为,对提高系统资源效率、伴生元素资源再生,以及降低污染物排放水平具有十分重要的意义。

物质流分析(Substance flow analysis, SFA)作为一种分析工具,是研究给定系统(生产、经济和社会等)在一定范围内物质流动状态的重要手段^[15-16]。SFA主要应用于废物管理^[17-18]、污染防治^[19]、资源循环以及全产业链分析^[20-22]等领域。过去大多数研究关注地区或国家层面的物质流动和废物管理。应用SFA跟踪生产过程中物质的数量和迁移,可以确定过程的代谢效率,揭示污染物产生的途径,有利于工厂的资源管理和污染控制,对企业及行业的资源高效利用、污染物防控,以及环保方针和政策的制定具有重要的指导意义^[23-24]。

TIAN等^[25]将SFA应用于红土镍矿高压酸浸工艺,分析研究了系统中镍、钴、锰、钨、铁和铝元素的物质流动情况,明确了有价有害元素的分布特征规律,为红土镍矿高压酸浸工艺的排放控制和资源循环利用提供了相应改进建议。CHAI等^[26]对典型铅冶炼厂内砷的分布行为进行了研究,识别了冶炼过程中的主要含砷固废,并对其环境释放风险进行了评估。柴祯^[27]对典型废杂铜冶炼过程进行物质流分析,明确了主金属铜及其它重金属元素的流动分布状态,识别了冶炼过程中产出的特征污染物及其环境释放特性。

有关锑的物质流分析研究主要集中于锑在国家范围内的存量、消耗、循环,以及含锑产品在使用过程中所造成的环境影响^[28-31]。本研究前期已开展了锑冶炼过程中锑、砷元素的物质流分析^[32],针对

锑-金冶炼系统及各个单元过程中金、铅有价有害元素的物质流动和分布情况,研究设置金属回收率、废物回收率和资源利用效率等为评价指标,揭示生产过程中金资源的损耗节点及铅污染物的产生和排放特征,为锑产业污染减排与治理等工作提供基础数据。

1 试验

1.1 物质流研究分析方法

1.1.1 单元过程中物质流分类及定义

将生产系统中的一个单元过程定义为过程 j ,那么过程 j 的物质流模型可以分解为6个物质流。周凤禄^[33]定义了氧化铝生产过程物质流分析模型。锑冶炼生产过程与之有所不同,下面解释了6种物质流,单元过程的物质流模型如图1所示。

1)输入物质流, A_j 。

2)输入上游产品物质流, P_{j-1} 。

3)循环物质流:上游循环物质流, $R_{j,k}$,表示上游过程($j-1$)重复使用过程 j 产出的物质流;下游循环物质流, $R_{i,j}$,表示物质流从下游过程 i 回流到过程 j 。

4)排放物质流, E_j 。该流程包括工艺 j 排放至目标系统外的副产品和污染物。

5)输出产品物质流, P_j 。

6)库存物质流, S_j 。此类产品暂时储存在仓库中,需要时将投入生产。

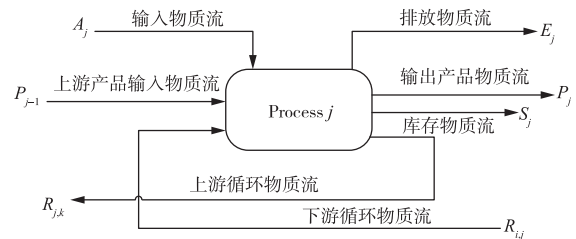


图1 单元过程物质流分解图^[34]

Fig. 1 Decomposition of substance flow chart of a unit process^[34]

根据稳态过程的质量平衡原则,单元过程 j 的质量守恒式可表示为:

$$A_j + P_{j-1} + R_{i,j} = P_j + R_{j,k} + E_j + S_j \quad (1)$$

1.1.2 整体系统物质流

通过按既定工艺顺序连接所有单元过程,可以获得整个系统的物质流模型(图2)。各物质流的组成如下。

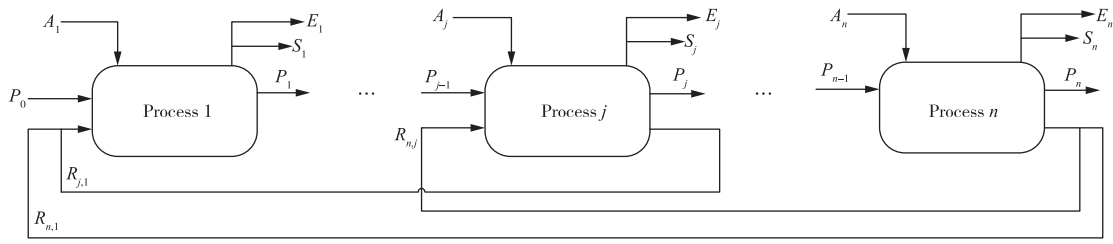


图 2 系统物质流分解图^[34]

Fig. 2 Decomposition of substance flow chart of the entire system^[34]

1) 输入物质流 A:

$$A = \sum_{j=1}^n A_j \quad (2)$$

2) 循环物质流 R:

$$R = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n R_{i,j} \quad (3)$$

3) 库存物质流 S:

$$S = \sum_{j=1}^n S_j \quad (4)$$

4) 排放物质流 E:

$$E = \sum_{j=1}^n E_j \quad (5)$$

5) 输出物质流 P, 每个单元过程的输出物质流即为 P_j 。

1.1.3 质量平衡计算

分析特定元素的物质流需要两部分数据。一部分是“流速” M_i (t/d), 这是生产系统中包含目标元素的每种物质流的质量。这部分数据从企业的生产报告中收集、计算。另一部分是每种材料中目标元素的含量 C_i (质量分数, %, 下同), 通过对每种物料(原料、中间产品、产品)进行取样和分析获得。以锑为例: 每股物质流中锑的含量 m_i (t/d) 可通过下式获得:

$$m_i = M_i \times C_i \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (6)$$

在本研究中, 单元工艺和整个系统的质量平衡计算以生产系统产出含 1 t 锑的产品为基准开展。将平衡区域内每产出含 1 t 锑的合格产品所需各物质流 i 的元素质量定义为流量系数 f_i , 计算公式如下:

$$f_i = m_i / m_m \quad (7)$$

其中 m_m 是生产系统最终产品输出中目标元素(Sb)的数量(t/d)。

1.1.4 系统内意外损失

做到“完全质量平衡”在物质流分析是十分困难的。即使将质量平衡原理应用于生产系统中的每个

单元过程, 也无法始终精确地获得 100% 的质量平衡。通常, 当一个过程的输出物质量少于输入物质量时, 这表明在该过程中发生了一些物质损失。在大多数冶金企业中, 原材料和产品的一般计量单位是吨。然而, 一些污染物排放, 如尾气, 需要精确到千克甚至克。因此, 测量误差是质量平衡失效的主要原因之一。此外, 无组织排放——生产过程中产生的无法有效收集的污染物也是一个重要的影响因素。例如, 在挥发熔炼、进料、排渣等操作过程中, 会导致一些粉尘排放到环境中, 导致质量平衡失效。

为了获得每个过程和整个系统的“100% 质量平衡”, 本研究将由测量误差和无组织排放物引起的意外损失视为虚拟物质流。考虑到这部分质量损失没有进入系统中的任何产品, 将此部分未预料到的损失视为异常排放物质流。对各单元过程的输入和输出进行了测量和计算。以金为例, 通过以下公式计算质量平衡的误差大小(I_{gold} 为输入, O_{gold} 为输出):

$$\gamma = \frac{I_{\text{gold}} - O_{\text{gold}}}{I_{\text{gold}}} \times 100\% \quad (8)$$

以往研究表明, 投入和产出之间 10% 的平衡差异是可以接受的, 对结论无显著影响^[34-35]。

1.1.5 物质流分析评价指标

为了解释系统内物质流动与资源效率和环境负荷之间的关系, 本研究提出了 3 个指标。

1) 单元过程直接回收率(α)。合格产品中目标元素占工艺总输出流量的比例(%). 对于过程 j , α_j 计算如下:

$$\alpha_j = P_j / (P_j + R_j + S_j + E_j) \times 100\% \quad (9)$$

2) 废物循环回收率(ω)。循环物质流在未包含在最终产品中的所有物质流中的比例(%):

$$\omega = R / (R + S + E) \times 100\% \quad (10)$$

3) 资源利用效率(ϵ)。最终产品中目标元素占总投入流的比例(%):

$$\epsilon = (A - S - E) / A = P / A \times 100\% \quad (11)$$

1.2 系统范围确定及数据收集

本研究以锑金精矿火法冶炼生产锑锭工艺为系

统边界。该工艺包括挥发熔炼、还原熔炼、除杂精炼、挥吹炉挥吹等主要操作单元,以及炉渣、烟尘和

尾气处理的辅助工艺。目标工艺的简化流程如图3所示。

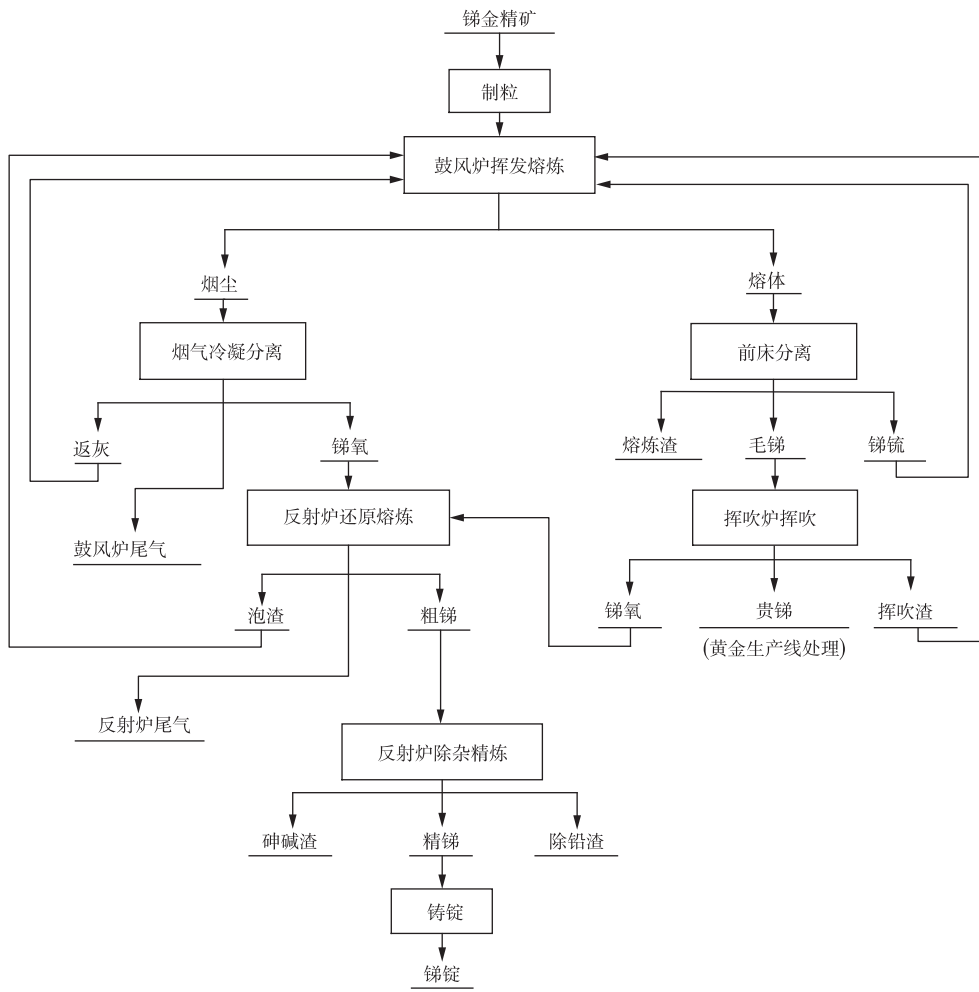


图3 锑-金火法冶炼简化流程图

Fig. 3 Simplified flowsheet of pyrometallurgical process for antimony production

锑金精矿搭配大约10%的石灰进行造粒,以获得粒度合适的粒状矿石。将锑品位为40%~50%的粒矿与系统产生的返料、燃料和熔剂一起送入鼓风炉内。挥发熔炼过程中产生的熔体通过前床处理产出熔炼渣、锑铈和毛锑。然后毛锑在挥吹炉中处理,产出贵锑、锑氧和挥吹渣,贵锑被送往黄金生产系统。同时,烟气冷凝处理系统得到的锑氧以及挥吹炉产出的锑氧作为生产精锑的原料。

还原熔炼工艺是将上步骤所得的锑氧粉还原处理得到粗锑,同时产出锑含量较高的泡渣(因其在固态时呈现蜂窝状,故称之为泡渣)返回鼓风炉处理;粗锑含有砷、铅、铜、铁等其他杂质元素,需要进一步精炼。在除杂精炼过程中,通过采用除砷剂(纯碱)和除铅剂(磷酸),将粗锑中的杂质元素砷和铅降低到满足国家标准要求。砷和铅分别富集于砷碱渣和

铅渣中,最终通过铸造获得锑锭。

在本研究中,选定金、铅为目标元素,研究它们在上述生产系统中的流动分布状况及迁移转化行为。系统中各物质流的输入、循环、排放、库存和输出数据均来自企业的生产报告。为了确定每个物流中金、铅的含量,在稳定生产日对系统中的所有材料进行取样和分析。采样周期为连续3天,对样品有价有害金属含量进行了检测,并与企业的生产数据进行了比较,并结合生产工艺流程数据开展物质流分析。

2 结果与讨论

2.1 金物质流分析

该冶炼工艺使用锑金精矿作为原料,除回收主金属锑外,对贵金属金的回收也是企业所关注的重

点。以生产系统产出 1 t 铈的铈锭为基准,建立了系统中金的物质平衡表,各单元过程中金的物质流如表 1 所示。根据生产工艺和金物质流数据,建立了金的物质流图如图 4 所示,图 4 中每个金物质流对应于表 1 中的物质流。

表 2 显示了有关分析评价指标的结果。其中,

挥发熔炼、挥吹炉挥吹、还原熔炼和除杂精炼工艺的金直收率分别为 86.39%、92.27%、98.64% 和 95.60%。整个生产过程的资金源利用效率达到 91.76%。废物循环回收率达到了 54.78%,这意味着生产过程中“损失”的 54.78%的金会返回生产系统得到回收利用。

表 1 生产系统各物质流中金的输入和输出流量

Table 1 Input and output flow ratios of gold in each substance flow of production system

/(g · t⁻¹ Sb)

序号	单元过程	输入		输出	
		物质流	流量	物质流	流量
1	制粒	铈金精矿(A ₁)	85.01	粒矿(P ₁)	85.01
		总输入	85.01	总输出	85.01
2	鼓风炉挥发熔炼	粒矿(P ₁)	85.01	熔体(P _{2,3})	88.54
		铈铈(R _{3,2})	4.20	烟尘(P _{2,5})	3.44
		挥吹渣(R _{1,2})	3.85	挥发熔炼损失(E ₂)	1.51
		返灰(R _{5,2})	0.39		
		泡渣(R _{6,2})	0.04		
	总输入	93.49	总输出	93.49	
3	前床分离	熔体(P _{2,3})	88.54	毛铈(P ₃)	80.77
				铈铈(R _{3,2})	4.20
				熔炼渣(E ₃₋₁)	1.82
				前床分离损失(E ₃₋₂)	1.75
	总输入	88.54	总输出	88.54	
4	挥吹炉挥吹	粗铈(P ₃)	80.77	贵铈(P ₄)	74.53
				铈氧(P _{4,6})	0.68
				挥吹渣(R _{1,2})	3.85
				挥吹炉挥吹损失(E ₄)	1.71
	总输入	80.77	总输出	80.77	
5	烟气冷凝分离	烟尘(P _{2,5})	3.44	返灰(R _{5,2})	0.39
				铈氧(P ₅)	3.01
				铈氧(S ₅)	0.04
				鼓风炉尾气(E ₅₋₁)	≈0
				烟气冷凝分离损失(E ₅₋₂)	≈0
	总输入	3.44	总输出	3.44	
6	反射炉还原熔炼	粗铈(P ₆)	3.64	粗铈(P ₆)	3.64
		铈氧(P ₄)	0.68	泡渣(R _{6,2})	0.04
		铈氧(P ₅)	3.01	反射炉尾气(E ₆₋₁)	≈0
				反射炉还原熔炼损失(E ₆₋₂)	0.01
	总输入	3.69	总输出	3.69	
7	反射炉除杂精炼	粗铈(P ₆)	3.64	精铈(P ₇)	3.48
				砷碱渣(E ₇₋₁)	0.09
				除铅渣(E ₇₋₂)	0.06
				反射炉精炼损失(E ₇₋₃)	0.01
	总输入	3.64	总输出	3.64	
8	铸锭	精铈(P ₇)	3.48	铈锭(P ₈)	3.48
		总输入	3.48	总输出	3.48

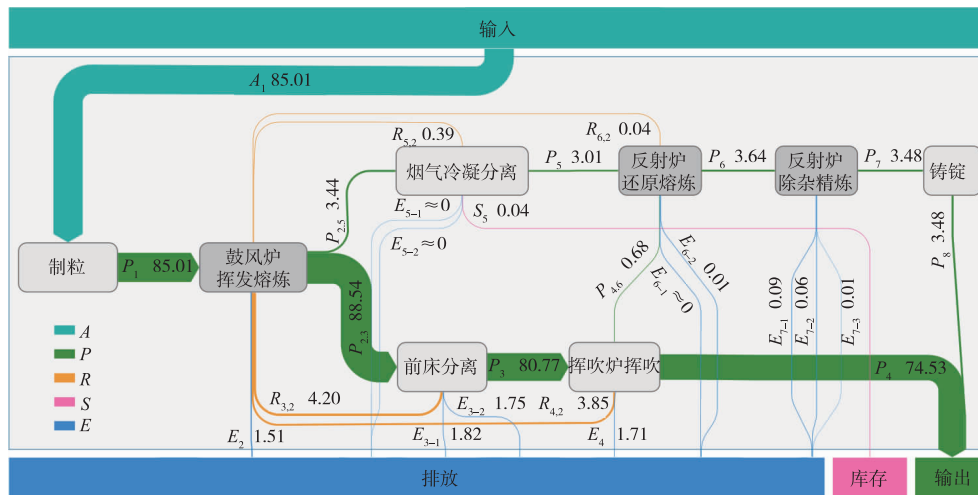


图4 冶炼系统中金物质流图

Fig. 4 Gold substance flow chart of antimony-gold pyrometallurgical production system

表2 冶炼生产工艺评价指标结果

Table 2 Results of evaluation indicators for antimony-gold production process

评价指标	单位	数值
每吨锑输入金原料物质流, A	g	85.01
每吨锑金循环物质流, R	g	8.48
每吨锑金库存物质流, S	g	0.04
每吨锑金排放物质流, E	g	6.96
挥发熔炼金直收率, α_2	%	86.39
挥发炉挥吹金直收率, α_4	%	92.27
还原熔炼金直收率, α_6	%	98.64
除杂精炼金直收率, α_7	%	95.60
废物循环利用率, ω	%	54.78
资源利用效率, ϵ	%	91.76

2.1.1 金的输入、输出物质流

金的总输入物质流量为 85.01 g/t, 表明每产出含 1 t 锑的锑锭会有 85.01 g 的金进入生产系统。如图 4 所示, 在挥发熔炼过程, 与锑、砷挥发进入烟气相中不同^[32], 大部分金(94.71%)进入高温熔体中, 对经前床分离后得到的毛锑进行 SEM-EDS 分析, 原料中携带入炉的金、银贵金属被锑金属捕集形成合金相(Point 1 和 Point 2), 如图 5 所示。与进行锑物质流分析时不同, 进行金物质流分析时将系统中输出的贵锑(P_4)也视为产品, 后续经黄金生产系统冶炼提取贵金属。而锑锭(P_8)中含有的金则会在企业后续生产锑白(高纯三氧化二锑)的过程中得到回收^[10]。

2.1.2 金的循环物质流

系统中金的总循环流量为 8.48 g/t。其中, 返灰 $R_{3,2}$ (4.20) 和锑铈 $R_{4,2}$ (3.85) 分别占 49.53%、45.40%。一方面是因为进入烟气中的金物质总量较少, 因此烟气冷凝及后续过程中的金循环物质流

占总循环物质流比重较小; 进入熔体中的金在分离及后续提取过程中由于夹杂等原因, 使得产出的锑铈、挥吹渣中会有携带金。

2.1.3 金的库存物质流

该系统只有一个锑氧 S_5 (0.04) 库存物质流。金的库存物质流为 0.04 g/t Sb, 即冶炼系统每产出含 1 t Sb 的锑锭, 系统中会有 0.04 g 的金储存在锑氧仓中。

2.1.4 金的排放物质流

系统金的总排放物流量为 6.96 g/t。排放物质流由主要包括以下物质流: 熔炼渣 E_3 (1.82)、砷碱渣 E_{7-1} (0.09)、除铅渣 E_{7-2} (0.06)、鼓风机尾气 E_{5-1} (≈ 0)、反射炉尾气 E_{6-1} (≈ 0), 以及意外损失。金的总意外损失 4.99 (1.51、1.75、1.71、0.01、0.01) 占金排放物总流量的 71.70%。结合第 1.1.4 节中的标准, 各单元过程金的平衡差异的计算结果均小于 5%。其中, 鼓风机挥发熔炼、前床分离、挥发炉挥吹 3 个单元过程意外损失比较大, 且此部分意外损失的金的质量远大于烟气冷凝及后续单元过程意外损失。原因主要为测量误差: 1) 企业生产过程无法对每个过程产出的物料进行精确称量, 且部分过程为连续操作, 中间产品质量无法直接获取; 2) 生产过程会存在一定波动, 物料前后元素含量会有差异, 所以导致对冶炼过程中金进行物质流分析时会存在较大误差。各单元过程金意外损失百分比为(%): 制粒 < 0.01、鼓风机挥发熔炼 1.61、前床分离 1.99、挥发炉挥吹 2.11、烟气冷凝分离 < 0.01、反射炉还原熔炼 0.39、反射炉除杂精炼 0.21、铸锭 < 0.01。可见, 各意外损失均小于 5%, 在可接受范围内, 对最终分析结果影响较小^[34]。

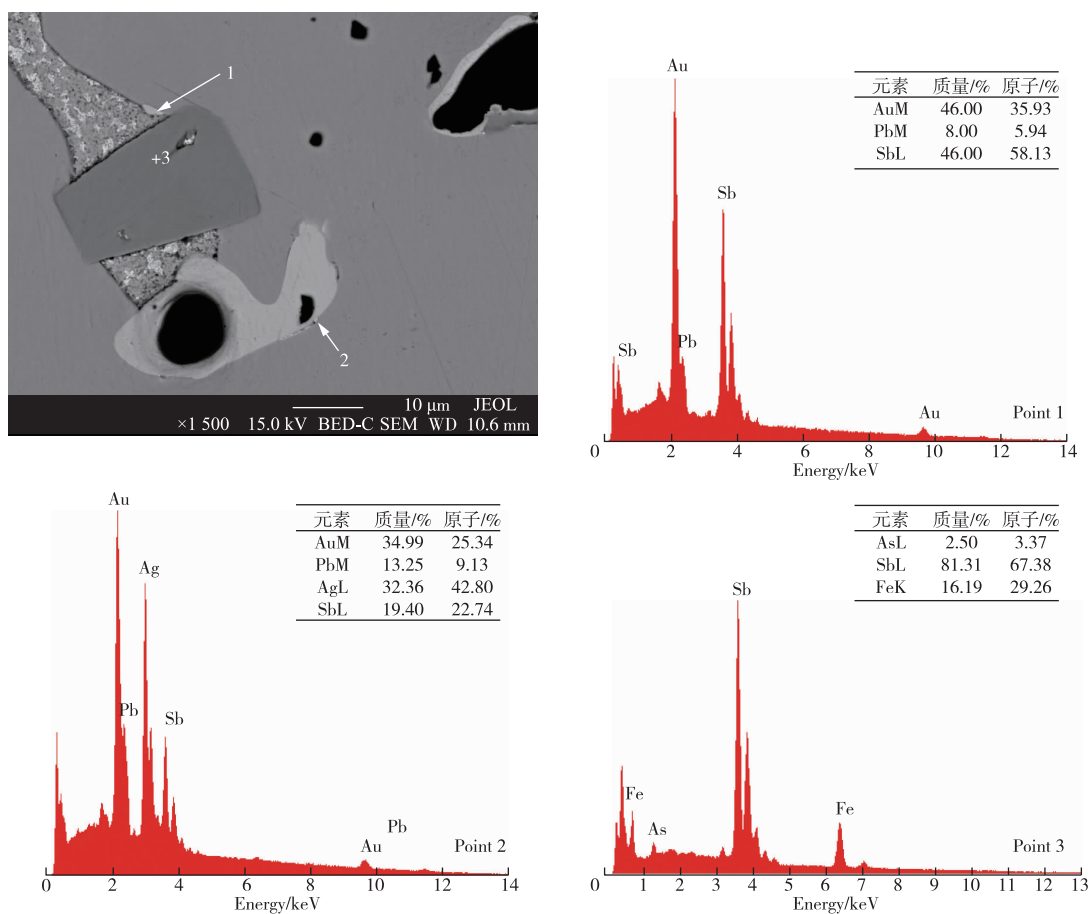


图5 毛锑 SEM-EDS 分析

Fig. 5 SEM-EDS analysis results of crude antimony

根据质量平衡原理,系统的总输入等于总输出,相应的总输出物质流包括排放、库存和输出物质流。金的各物质流占比如图6所示,金的排放物质流占8.19%,其中以意外损失形式损失的金占5.87个百分点,进入冶炼渣的金占比2.32个百分点。

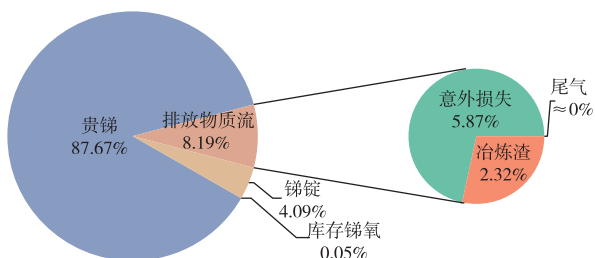


图6 系统总输出物质流中金的分配比

Fig. 6 Distribution of gold in total output substance flows

2.2 铅物质流分析

铅是锑生产过程中有害杂质成分。通过物质流

分析,对冶炼过程中铅分布行为进行了研究。以系统生产的含1 t 锑的合格产品为基准,建立了铅的质量平衡表,各单元工艺中铅的物质流如表3所示。

2.2.1 质量平衡计算

根据生产工艺和铅物质流数据,建立了铅的物质流图,如图7所示,铅在系统内的分布流动特征与砷相似,在鼓风机挥发熔炼阶段大部分的铅进入烟气,最终又多在反射炉除杂精炼阶段以排放物质流(E_{7-2})形式流出系统。表4为生产系统各物流中铅的总量。

2.2.2 铅的输入物质流

铅的总输入物质流量为6.78 kg/t,表明生产含1 t 锑的产品会有6.78 kg 的铅进入生产系统。且锑金精矿是系统中唯一的输入源,铅含量为0.290%。因此,明确铅在冶炼过程中的分布行为,对控制冶炼过程含铅污染物的排放起着至关重要的作用。

表3 生产系统各物质流中铅的输入和输出流量

Table 3 Input and output flow ratios of lead in each substance flow of production system

/(kg · t⁻¹ Sb)

序号	单元过程	输入		输出	
		物质流	流量	物质流	流量
1	制粒	锑金精矿(A ₁)	6.78	粒矿(P ₁)	6.78
		总输入	6.78	总输出	6.78
2	鼓风炉挥发熔炼	粒矿(P ₁)	6.78	熔体(P _{2,3})	1.38
		锑铋(R _{3,2})	0.72	烟尘(P _{2,5})	7.72
		挥吹渣(R _{4,2})	0.04	挥发熔炼损失(E ₂)	0.32
		返灰(R _{5,2})	1.81		
		泡渣(R _{6,2})	0.07		
	总输入	9.42	总输出	9.42	
3	前床分离	熔体(P _{2,3})	1.38	毛锑(P ₃)	0.38
				锑铋(R _{3,2})	0.72
				熔炼渣(E ₃₋₁)	0.22
				前床分离损失(E ₃₋₂)	0.06
	总输入	1.38	总输出	1.38	
4	挥吹炉挥吹	粗锑(P ₃)	0.38	贵锑(E ₄₋₁)	0.01
				锑氧(P ₄)	0.33
				挥吹渣(R _{4,2})	0.04
				挥吹炉挥吹损失(E ₄₋₂)	≈0
	总输入	0.38	总输出	0.38	
5	烟气冷凝分离	烟尘(P _{2,5})	7.72	返灰(R _{5,2})	1.81
				锑氧(P ₅)	5.72
				锑氧(S ₅)	0.08
				鼓风炉尾气(E ₅₋₁)	≈0
	总输入	7.72	烟气冷凝分离损失(E ₅₋₂)	0.11	
	总输入	7.72	总输出	7.72	
6	反射炉还原熔炼	锑氧(P ₄)	5.72	粗锑(P ₆)	6.93
		锑氧(P ₅)	0.33	泡渣(R _{6,2})	0.07
				反射炉尾气(E ₆₋₁)	≈0
				反射炉还原熔炼损失(E ₆₋₂)	0.05
	总输入	6.05	总输出	6.05	
7	反射炉除杂精炼	粗锑(P ₆)	5.93	精锑(P ₇)	0.42
				砷碱渣(E ₇₋₁)	0.01
				除铅渣(E ₇₋₂)	5.50
				反射炉精炼损失(E ₇₋₃)	≈0
	总输入	5.93	总输出	5.93	
8	铸锭	精锑(P ₇)	0.42	锑锭(P ₈)	0.42
		总输入	0.42	总输出	0.42

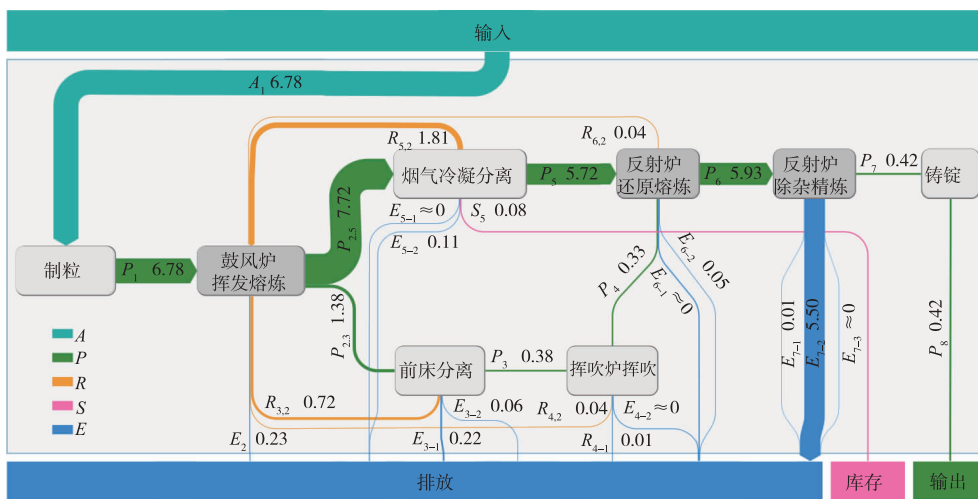


图7 锑-金冶炼系统中铅物质流图

Fig. 7 Lead substance flow chart of antimony-gold pyrometallurgical production system

表4 生产系统各物流中铅的总量
Table 4 Total quantity of lead in each substance flow of production system

评价指标	单位	数值
输入铅原料物质流, A	kg/t	6.78
铅循环物质流, R	kg/t	2.67
铅库存物质流, S	kg/t	0.08
铅排放物质流, E	kg/t	6.28

2.2.3 铅的循环物质流

铅的总循环流量为 2.67 kg/t。其中, 返灰 $R_{5,2}$ (1.81) 和锑铈 $R_{3,2}$ (0.72) 分别占 68.56%、27.27%。返灰中的铅所占循环物质流较大, 高温烟气中的部分铅在烟气冷凝的前段会冷凝积聚在返灰中。

2.2.4 铅的库存物质流

该系统只有一个锑氧 S_5 (0.08) 库存物质流。铅的库存物质流流为 0.08 kg/t。

2.2.5 铅的排放物质流

系统铅的总排放物流量为 6.28 kg/t。铅的排放物质流组成如下: 熔炼渣 E_3 (0.22)、砷碱渣 E_{7-1} (0.01)、除铅渣 E_{7-2} (5.50)、鼓风机尾气 E_{5-1} (≈ 0)、反射炉尾气 E_{6-1} (≈ 0)、贵锑 E_{4-1} (0.01) 及意外损失。进入贵锑的铅将在黄金生产系统中进一步处理。两种尾气中的铅含量很低, 稍后将通过脱硫系统处理。铅的总意外损失 (0.54) 占铅排放物总流量的 8.60%, 除铅渣占中排放物质流的 87.58%, 铅含量为 15.83%, 除铅渣 XRD 分析结果 (图 8) 表明, 其主要物相组成为磷酸锑 ($SbPO_4$) 和磷酸二氢铅 ($Pb(H_2PO_4)_2$), 其环境危害属性有待进一步研究。铅、砷杂质元素分布行为在冶炼过程中分布行为类似, 大部分均在挥发熔炼过程中进入到烟气中, 而后在精炼过程中使用相应的除杂剂而被脱除^[32]。为减少上述冶金固废的产出, 应从冶炼生产源头上调控铅、砷等元素的流向, 例如对含锑烟尘进行梯级冷凝, 实现不同氧化物 (锑、铅、砷等) 的分类富集, 可为后续的冶炼过程中固废 (砷碱渣、除铅渣) 的减排创造条件, 从而实现固废源头减量。

结合 1.1.4 节中的标准, 各单元过程铅的平衡差异的计算结果均小于 5%, 对最终分析结果影响较小。各单元过程铅意外损失 (γ) 百分比如下 (%): 制粒 < 0.01、鼓风机挥发熔炼 3.40、前床分离 4.45、挥吹炉挥吹 < 0.01、烟气冷凝分离 1.43、反射炉还原熔炼 0.86、反射炉除杂精炼 < 0.01、铸锭 < 0.01。

根据质量平衡原理, 系统的总输入等于总输出, 相应的总输出物质流包括排放、库存和输出物质流。

铅的各物质流分配情况如图 9 所示, 铅的排放物质流占 92.63%, 其中进入冶炼渣中的铅占比 84.51%。

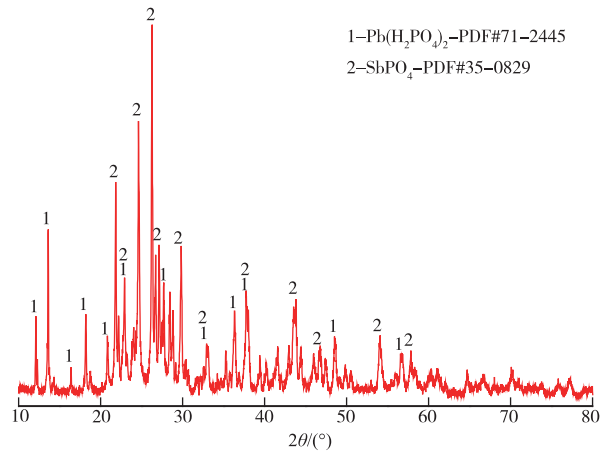


图8 除铅渣 XRD 谱

Fig. 8 XRD pattern of lead removal slag

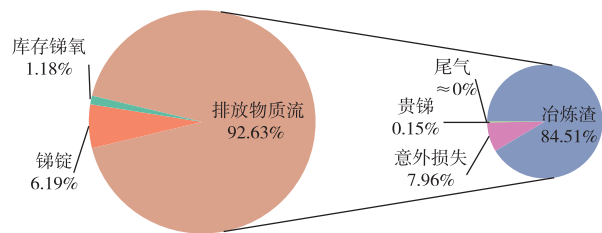


图9 系统总输出物质流中铅的分配比

Fig. 9 Distribution of lead in total output substance flows

3 结论

1) 锑-金冶炼系统中金的资源利用效率为 91.76%, 挥发熔炼、挥吹炉挥吹、还原熔炼和除杂精炼过程金的直收率分别为 86.39%、92.27%、98.64% 和 95.60%。各个单元过程金的意外损失均小于 3%, 整个系统中以意外损失形式损失的金占 5.87%。

2) 冶炼工艺每产出 1 t 锑锭, 会有 6.78 kg 的铅进入到系统。系统中绝大部分铅以排放物质流形式流出, 81.12% 的铅在除杂精炼单元过程中主要以磷酸二氢铅形态进到除铅渣中。各单元过程铅的平衡差异的计算结果均小于 5%

参考文献

[1] ANDERSON C G. The metallurgy of antimony[J]. [S. l.]: Geochemistry, 2012, 72: 3-8.
 [2] 李中平. 中国锑行业发展现状及高质量发展建议[J]. 中国国土资源经济, 2021, 34(3): 17-20, 68.
 LI Z P. Development status of antimony industry in China

- and suggestions for high-quality development [J]. *Natural Resource Economics of China*, 2021, 34(3): 17-20, 68.
- [3] 吕衍秋,鲁星,鲁正雄,等. 锑化物红外探测器国内外发展综述[J]. *航空兵器*, 2020, 27(5): 1-12.
LYU Y Q, LU X, LU Z X, et al. Review of antimonide infrared detector development at home and abroad[J]. *Aero Weaponry*, 2020, 27(5): 1-12.
- [4] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
ZHAO T C. Antimony[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987.
- [5] 董延涛,袁博,牛颖超. 我国锑矿资源产业高质量发展研究[J]. *现代矿业*, 2020, 36(10): 19-21.
DONG Y T, YUAN B, NIU Y C. Research on high-quality development of antimony resource industry in China[J]. *Modern Mining*, 2020, 36(10): 19-21.
- [6] 武秋杰,吕振福,曹进成. 全球锑资源分布供需及产业链发展现状[J]. *矿产综合利用*, 2022(5): 77-82.
WU Q J, LYU Z F, CAO J C. Distribution and supply of antimony resources in China and abroad and development status of antimony industry chain [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(5): 77-82.
- [7] 周艳晶,李建武,王高尚,等. 全球锑矿资源分布及开发现状[J]. *中国矿业*, 2014, 23(10): 13-16.
ZHOU Y J, LI J W, WANG G S, et al. Distribution and development situation of global antimony resources [J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(10): 13-16.
- [8] 王成彦,邵爽,马保中,等. 中国锑铋冶金现状及进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(8): 11-17.
WANG C Y, SHAO S, MA B Z, et al. Status and development of antimony and bismuth metallurgy technologies in China[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2019(8): 11-17.
- [9] 欧阳臻. 硫化锑精矿还原固硫焙烧清洁提取工艺研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2020.
OUYANG Z. Study on cleaning extraction of antimony from stibnite concentrate by reducing and sulfur-fixing roasting [D]. Zhuzhou: Hunan Industrial University, 2020.
- [10] 金贵忠,梁俊杰,范卫星,等. 锑精矿与锑金矿火法炼锑的技术对比[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(3): 54-59.
JIN G Z, LIANG J J, FAN W X, et al. Comparison of antimony pyrometallurgy technologies for Sb concentrate and Sb-Au mineral [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(3): 54-59.
- [11] 刘伟锋,黄克洪,杨天足,等. 高砷锑金矿湿法选择性浸出锑[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 205-211.
LIU W F, HUANG K H, YANG T Z, et al. Selective leaching of antimony from high-arsenic antimony-gold concentrate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 205-211.
- [12] LONG H, ZHENG Y J, PENG Y L, et al. Separation and recovery of arsenic and alkali products during the treatment of antimony smelting residues [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 153: 106379. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2020. 106379.
- [13] SU R, MA X, LIN J R, et al. An alternative method for the treatment of metallurgical arsenic-alkali residue and recovery of high-purity sodium bicarbonate [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 202: 105590. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2021. 105590.
- [14] 李希山,余志元,李二平,等. Sb 高效富集与 As 转化稳定化的砷碱渣清洁利用新技术工业试验[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(3): 54-57.
LI X S, YU Z Y, LI E P, et al. Industrial test study on the clean utilization technology of arsenic-alkali residue with Sb efficient enrichment and As conversion stabilization [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(3): 54-57.
- [15] GRAEDEL T E. Material flow analysis from origin to evolution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12188-12196.
- [16] 陆钟武,岳强. 物质流分析的两种方法及应用[J]. *有色金属再生与利用*, 2006(2): 27-28.
LU Z W, YUE Q. Two methods and applications of material flow analysis [J]. *Non-ferrous Metals Recycling and Utilization*, 2006(2): 27-28.
- [17] CAMPITELLI A, SCHEBEK L. How is the performance of waste management systems assessed globally?: a systematic review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272: 122986. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2020. 122986.
- [18] NESKOVIC M D, STEVANOVIC C H, BJELIC D, et al. Using material flow analysis for waste management planning [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(1): 255-265.
- [19] HUANG C L, VAUSE J, MA H W, et al. Using material/substance flow analysis to support sustainable development assessment: a literature review and outlook [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2012, 68: 104-116.
- [20] HAN F, LI W F, YU F, et al. Industrial metabolism of chlorine: a case study of a chlor-alkali industrial chain [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(9): 5810-5817.
- [21] 郭学益,严康,张婧熙,等. 典型电子废弃物中金属资源开采潜力分析[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 365-376.

- GUO X Y, YAN K, ZHANG J X, et al. Exploitation potentiality analysis of metal resources in typical electronic waste[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 365-376.
- [22] 黄伟军, 龚先政, 高峰, 等. 中国铜产品环境足迹评价和供应风险综合评估[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(5): 1541-1553.
- HUANG W J, GONG X Z, GAO F, et al. Copper products environmental footprint assessment and comprehensive supply risk evaluation for China[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(5): 1541-1553.
- [23] 何秀梅. 铜冶炼过程中杂质元素走向探析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(2): 55-57.
- HE X M. Research on distribution of impurity elements in copper smelting[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2013(2): 55-57.
- [24] 万文玉. 再生铅冶炼过程铅物质流核算及污染负荷分析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(8): 66-69.
- WAN W Y. Lead material flow checking and pollution load analysis of secondary lead smelting process[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(8): 66-69.
- [25] TIAN Q H, DONG B, GUO X Y, et al. Valuable metals substance flow analysis in high-pressure acid leaching process of laterites [J]. *Journal of Central South University*, 2023, 30(6): 1776-1786.
- [26] CHAI L Y, SHI M, LIANG Y J, et al. Behavior, distribution and environmental influence of arsenic in a typical lead smelter [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(4): 1276-1286.
- [27] 柴祯. 废杂铜冶炼过程中污染物迁移转化规律研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2014.
- CHAI Z. Migration and transformation of pollutants in scrap copper smelting process [D]. Beijing: China University of Mining & Technology(Beijing), 2014.
- [28] BRINK S V D, KLEIJN R, SPRECHER B, et al. Resilience in the antimony supply chain[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 186: 106586. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106586.
- [29] CHU J W, CAI Y, LI C, et al. Dynamic flows of polyethylene terephthalate(PET) plastic in China[J]. *Waste Management*, 2021, 124: 273-282.
- [30] CHU J W, HU X, KONG L, et al. Dynamic flow and pollution of antimony from polyethylene terephthalate (PET) fibers in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144643. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144643.
- [31] WANG C, ZHONG W, WANG A, et al. Mapping the evolution of international antimony ores trade pattern based on complex network[J]. *Resources Policy*, 2021, 74: 102421. DOI: 10.1016/j.resourpol.2021.102421.
- [32] WANG K, WANG Q M, CHEN Y L, et al. Antimony and arsenic substance flow analysis in antimony pyrometallurgical process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(7): 2216-2230.
- [33] 周凤禄. 基于物质流分析的氧化铝工业可持续发展研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- ZHOU F L. Study on sustainable development of alumina industry by substance flow analysis method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [34] BAI L, QIAO Q, LI Y P, et al. Substance flow analysis of production process; a case study of a lead smelting process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 104: 502-512.
- [35] BRUNNER P H, RECHBERGER H. Handbook of material flow analysis; for environmental, resource, and waste engineers[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.