



硫化铋精矿还原造钼熔炼一步炼铋

唐朝波¹, 刘 永¹, 叶龙刚^{1,2}, 陈永明¹, 唐谟堂¹, 杨声海¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 湖南工业大学 冶金工程学院, 株洲 412007)

摘 要:为解决我国当前火法炼铋厂普遍存在低浓度二氧化硫烟气污染、铋回收率低、试剂消耗大等问题,提出一种硫化铋精矿清洁冶金的工艺即硫化铋精矿还原造钼一步熔炼。采用单因素条件实验法考察添加剂用量、熔炼渣型、熔炼温度、反应时间等因素对金属铋直收率和渣含铋的影响,得出最佳熔炼工艺条件为:添加剂碳酸钠用量为精矿用量的 20%(质量分数)、 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.0$ 、 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.9$ 、熔炼温度为 1300 ℃、熔炼时间为 2 h。在此最优条件下,金属铋直收率为 85.86%,渣含铋 0.11%,固硫率达 98.32%。同时,铅、钼、银在粗铋中的直收率分别达 81.34%、80.95%、79.11%,说明新工艺的熔炼过程中对价金属富集较好。

关键词:硫化铋精矿; 还原造钼; 清洁冶金; 一步熔炼

中图分类号: TF817

文献标志码: A

铋是一种应用广泛的“绿色金属”,广泛用于冶金添加剂、低熔点合金、化工、光电材料、医药、国防等领域。全球铋资源储量约 33 万 t,其中中国铋矿储量占世界总储备量的 75%。金属铋的现代生产方法可分为湿法冶炼和火法冶炼两大类^[1]。湿法工艺方面,主要过程包括铋矿浸出和含铋液提取铋两段。对于铋的氧化物一般采取酸性浸出,硫化铋矿则多采用三氯化铁浸出、氯气选择性浸出、矿浆电解等工艺,含铋浸出液提取铋则主要采用铁粉置换、水解沉铋、隔膜电解等工艺^[2],其共同缺点是设备容易腐蚀、生产成本低、电流效率低、废水量大、溶液中杂质难处理等缺点。新氯化水解法^[3]、邱定蕃等^[4]提出的矿浆电解法、张杜超^[5]提出的碱性加压浸出工艺,各有优势,但目前仍处于试验阶段,尚未工业化。

目前,铋的主要工业生产方法以火法冶炼为主,适用于高品位的铋精矿和含铋物料。针对原料成分和性质的不同采用不同的熔炼工艺,主要有熔析熔炼、沉淀熔炼、还原熔炼和混合熔炼^[6]。熔析熔炼只能得到含铋的硫化物而不能直接得到金属铋,且熔析渣含铋高,须从渣中再回收铋金属,进一步处理十分困难;沉淀熔炼,又称置换熔炼,目前,我国湖南柿竹园有色金属有限责任公司采用此工艺生产金属铋,该工艺流程短、操作容易^[7];但不宜处理低品位硫化矿和氧

化矿的混合矿,且需消耗大量的铁屑和添加剂碳酸钠,具有一定局限性。还原熔炼只能处理铋的氧化物(对于多为硫化物的铋矿,需先进行焙烧处理),因此,对于一般的铋精矿不可避免地存在低浓度二氧化硫烟气的问题^[8-10]。混合熔炼是氧化铋矿的还原和硫化铋矿的置换在同一个反应炉进行的一种熔炼方法,此熔炼对原料的适应性强,但其反应也会产生大量难以处理的低浓度二氧化硫,且熔炼条件较难控制。因此针对以上问题,有学者研究开发了多种火法炼铋新工艺,唐谟堂、张传福等将低温碱性熔炼方法用于处理铅、铋、铊的硫化精矿^[11-15],该工艺具有熔炼温度低、清洁无污染、金属回收率高等优点,但由于生产成本低、碱耗大、熔盐渣难处理等不足,仍处于实验阶段。

还原造钼熔炼是将硫化精矿与造钼剂、还原剂、添加剂混合后在 1000~1300 ℃下进行熔炼一步产出粗金属、钼及炉渣,该工艺具有流程简单、试剂消耗少、成本低、清洁无污染等优点。因此,在文献^[1]的基础上,本文作者提出用富含铁氧化物的磁铁矿作为造钼剂的硫化铋精矿还原造钼熔炼工艺,硫以 FeS 的形式固定在铁钼中(铁钼送至炼铜厂回收铜或外售制酸厂回收硫),从而消除了我国火法炼铋行业中存在的低浓度 SO₂ 烟气污染问题,同时将精矿中含量较高的价金属(Mo、Pb)富集于合金,起到综合回收利用的效果。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

本文作者所采用的实验原料为湖南有色集团柿竹园有色金属材料股份有限公司提供的铋精矿，其化学成分和 XRD 谱如表 1 和图 1 所示。

表 1 铋精矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of bismuth concentrates (mass fraction, %)

Bi	Fe	S	Cu	Mo
26.216	14.937	19.054	3.598	1.753
Pb	Ca	Si	Mg	Al
2.947	5.529	5.54	1.356	1.928

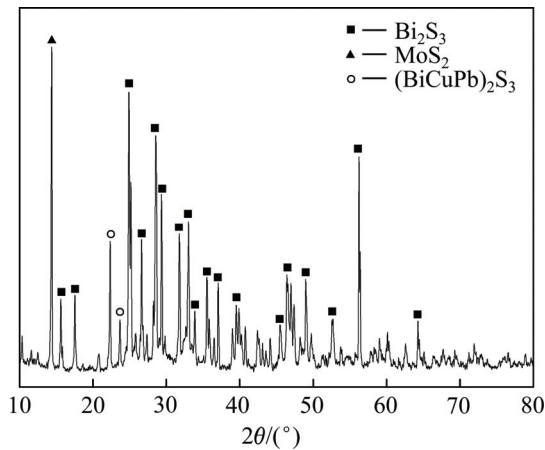


图 1 铋精矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of bismuth sulfide concentrate

实验所用辅助原料包括磁铁矿、焦粉、添加剂(分析纯碳酸钠)以及分析纯 CaO。其中，磁铁矿和焦粉的成分分别如表 2 和 3 所示。

1.2 实验方法

本实验中采用单因素条件实验探究高温熔炼中硫化铋精矿还原造钼熔炼工艺的可行性以及其主要工艺条件(包括熔剂用量，熔渣组成，磁铁矿用量，反应温

表 2 磁铁矿的化学成分

Table 2 Chemical composition of magnetite (mass fraction, %)

Fe	S	Si	Ca	Bi	Cu	Mg	Al
51.862	7.016	7.725	4.678	0.026	0.037	0.354	1.866

表 3 焦粉的化学成分

Table 3 Chemical composition of coke powder (mass fraction, %)

C	Volatile	Fe _T	CaO	SiO ₂	S	Al ₂ O ₃
84.14	3.63	0.62	0.46	5.56	0.58	3.99

Fe_T: Total Fe amount.

度及反应时间)对该工艺的影响，得出最佳熔炼条件并进行综合条件实验。每次实验称取 100 g 硫化铋精矿，根据原料及辅助原料中的硫全部与 FeO 反应生成 FeS，并加上以脉石中 SiO₂ 含量计算出相应 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 所确定的 FeO 量，计算磁铁矿的理论加入量，配入相应量的焦粉、添加剂以及 CaO 后，研磨混匀，装入石墨坩埚(直径(d)为 75 mm；高度(h)为 135 mm)，然后放入箱式马弗炉(长沙远东电炉厂提供的 1 台 6 kW 三相碳硅棒箱式马弗炉)中。在一定条件下熔炼一定时间后，保温一段时间，然后取出石墨坩埚，放置于室温下急冷，接着将粗铋、铁钼及炉渣分离，并分别取样称取质量、分析。实验原则流程图如图 2 所示。

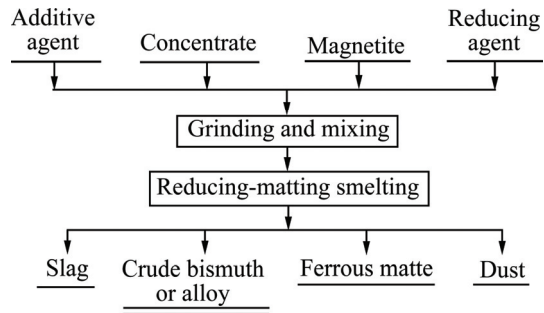
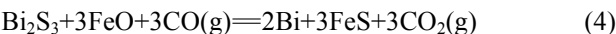
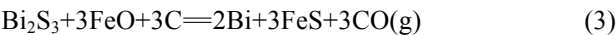
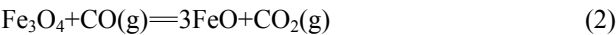


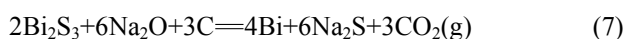
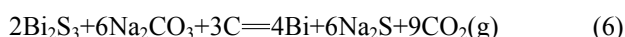
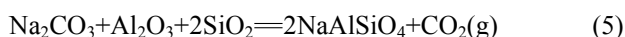
图 2 硫化铋精矿还原造钼熔炼原则流程图
Fig. 2 Principle flow sheet for reducing-matting smelting of bismuth sulfide concentrates

2 热力学分析

硫化铋的还原造钼熔炼是在 1000~1300 °C 温度时，高价态的造钼剂四氧化三铁被过剩还原剂还原成低价 FeO，硫化铋精矿在 FeO 与还原气氛共存的情况下发生还原造钼反应一步产出粗铋、铁钼及炉渣。主要反应如下：



精矿及辅助原料中的脉石成分与小部分氧化亚铁反应, 生成黏度较大、熔点较高的 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 三元渣。由于精矿及磁铁矿中硅含量较高(原料中硅主要以 SiO_2 形式存在, 熔炼时渣的黏度随着 SiO_2 含量的增加而上升, 使得熔渣流动性变差, 不利于主金属的沉淀分离), 单纯的调节铁硅比和钙硅比无法达到合适的熔点和黏度, 因此需添加少量熔剂 Na_2CO_3 。碳酸钠一部分造渣, 另一部分会与硫化铋发生还原造钼反应, 生成 Na_2S , 可降低炉渣及铁钼的熔点和黏度, 其反应式为



在高于 1000°C 的温度下主要考虑间接还原反应, 即反应(4)的热力学平衡, 通过查阅热力学数据手册计算结果如图 3 所示。从图 3 可看出, 在标准状态下, Bi_2S_3 的还原造钼反应较易发生, 可以在较低温度和弱还原性气氛下进行, 即使当熔体中 Bi_2S_3 浓度低至 1×10^{-4} 时, 所需平衡的 CO 含量也不超过 24%(质量分数), 故控制合适的气氛可以避免 FeO 的还原。因此, 硫化铋精矿的还原造钼熔炼反应在热力学上是可行的, 且可以控制金属铁的生成。

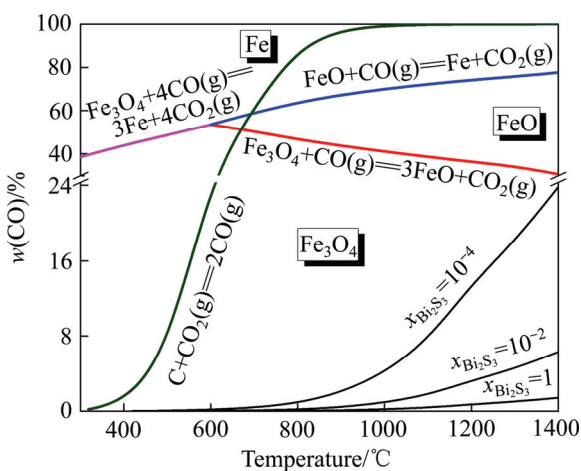


图 3 Bi_2S_3 的还原平衡图

Fig. 3 Equilibrium diagrams of Bi_2S_3 reduced with CO gas

3 结果及讨论

3.1 添加剂用量的影响

按铋精矿、磁铁矿、焦粉、 CaO 的质量比为 100:113:10:9 配制炉料($m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.2$, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.7$), 在 1300°C 下熔炼 1.5 h, 改变添加剂碳

酸钠的加入量, 考察它们对金属铋直收率及渣含铋的影响, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 碳酸钠在 20% 以内随着其用量的增加, 粗铋的直收率先明显上升, 在 Na_2CO_3 加入量为精矿含量的 20% 时达到最高值 87.82%, 超过 20% 后稍有降低; 与铋的直收率相对应, 渣含铋则随着苏打用量增加先降低后上升, 当 Na_2CO_3 加入量达 20% 时有最低值 0.03%, 随后上升至较高值 0.11%。其主要原因是: 添加剂 Na_2CO_3 能降低渣的熔点、黏度、增加渣的流动性, 同时, 还能降低铁钼相的密度和熔点, 使粗铋、铁钼、渣三相更好地沉降分离。但当添加剂超过一定量后, 会有更多的 Na_2S 生成, 与 Bi_2S_3 结合成复杂化合物^[16], 增加还原难度, 导致直收率降低, 渣含铋升高。另外, 纯碱价格昂贵, 且熔剂对炉子腐蚀性较强, 因此, 添加剂 Na_2CO_3 最佳加入量为精矿用量的 20%。

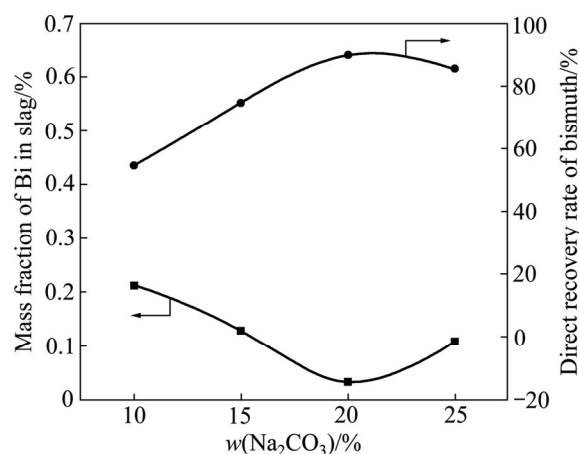


图 4 碳酸钠加入量对金属铋直收率和渣含铋的影响

Fig. 4 Effect of soda addition amount on direct recovery rate of bismuth and bismuth in slag

3.2 温度的影响

按铋精矿、磁铁矿、焦粉、苏打、 CaO 的质量比为 100:113:10:20:9 配制炉料($m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.2$, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.7$), 在不同温度下熔炼 1.5 h, 实验结果如图 5 所示。

由图 5 可看出, 当温度从 1100°C 提高到 1250°C 时, 铋的直收率明显上升, 从 11.45% 升至 86.62%, 继续升高温度, 铋的直收率上升得比较缓慢; 而随着温度的提高, 渣含铋先急剧下降, 从 1100°C 时的 2.02% 降到 1250°C 时的 0.05%, 随后随着温度的继续提高变化不大。这是由于升高温度有利于降低黏度, 促进流动性, 增加金属直收率。但温度过高, 硫化铋和铋的挥发都增大, 降低金属直收率。综上所述, 再考虑到能耗与成本等实际问题, 取最佳熔炼温度为 1250°C 。

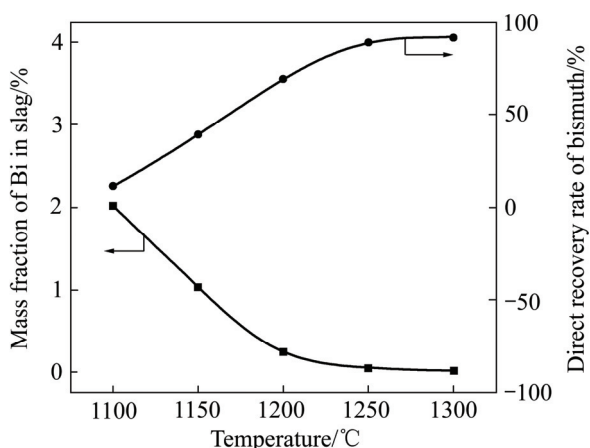


图5 熔炼温度对金属直收率和渣含铋的影响

Fig. 5 Effect of smelting temperature on direct recovery rate of bismuth and bismuth in slag

3.3 FeO 与 SiO₂ 质量比的影响

按铋精矿、焦粉、苏打的质量比为 100:10:20 配制炉料, 定 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.7$, 改变磁铁矿和 CaO 的加入量, 分别使 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$ 。在 1250 °C 下熔炼 1.5 h, 实验结果如图 6 所示。

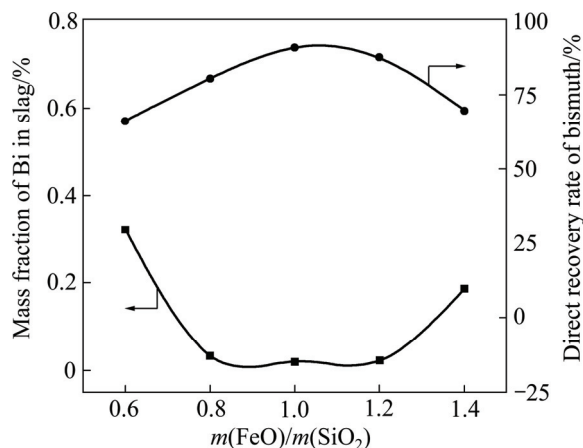


图6 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ 对金属直收率和渣含铋的影响

Fig. 6 Effect of $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)$ on direct recovery rate of bismuth and bismuth in slag

由图 6 可知, 当钙硅比为 0.9 时, 随着铁硅比从 0.6~1.4 的变化, 金属铋的直收率先升高, 在铁硅比为 1.0 时有最高值 88.78%; 当铁硅比大于 1.0 后, 金属铋的直收率开始降低。而随铁硅比从 0.6 增加到 0.8 时, 渣中含铋明显降低, 从 0.32% 降至 0.03%; 当铁硅比从 0.8 增加到 1.2 时, 渣含铋有一定的波动, 但变化不大; 当铁硅比从 1.2 增加到 1.4 时, 渣含铋明显升高, 达到较高值 0.19%。

结合不同铁硅比时金属铋的直收率及渣中含铋的变化情况, 可知当铁硅比较低时, 随着氧化铁的增加, 使酸性的硅氧阴离子团分解, 降低熔渣黏度, 增加渣的流动性, 使得金属直收率和渣含铋均有较明显的改观; 当氧化铁达到一定量后, 能置换出和硅氧团结合生成硅酸盐的金属氧化物, 使铋的氧化物参与交互反应, 增加金属直收率, 但也可能增加金属以氧化物的形式入渣或进入烟尘的几率, 使得渣含铋有一定的波动; 当进一步增加铁的含量时, 有可能生成 Fe_3O_4 , 促使增加渣黏度的泡沫渣产生, 也可能生成铁酸盐, 增大渣的密度, 不利分层。因此, 综上得知铁硅比的最优值为 1.0。

3.4 CaO 与 SiO₂ 质量比的影响

按铋精矿、磁铁矿、焦粉、苏打的质量比为 100:108:10:20 配制炉料, 定 $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.0$, 改变 CaO 的加入量, 分别使 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 为 0.5、0.7、0.9、1.1、1.3。在 1250 °C 下熔炼 1.5 h, 实验结果如图 7 所示。

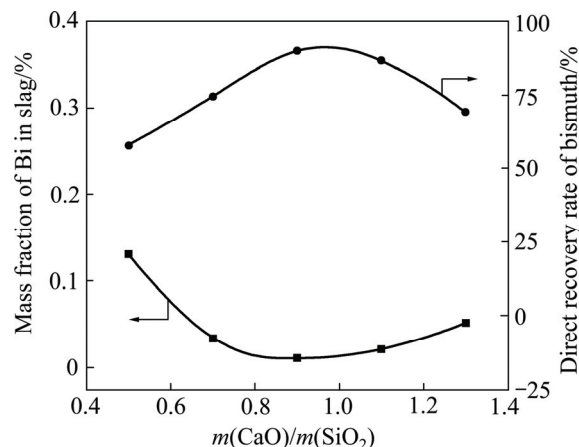


图7 $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ 对金属直收率和渣含铋的影响

Fig. 7 Effect of $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ on direct recovery rate of bismuth and bismuth in slag

由图 7 可知, 当铁硅比为 1.0 时, 随着钙硅比的增加, 金属铋的直收率先明显升高, 在钙硅比为 0.9 时有较高值 86.93%; 当钙硅比大于 0.9 后, 铋的直收率开始降低。钙硅比为 0.5 时, 渣含铋有较高值 0.13%。而随着钙硅比增加, 渣中含铋先明显降低, 在钙硅比为 0.9 时达到较低值 0.01%, 随后缓慢上升至 0.05%。

结合不同钙硅比时金属铋的直收率及渣中含铋的变化情况: 当钙硅比较低时, FeO 含量较高, 渣密度较大, 溶解金属的能力较大, 使得金属铋在渣中的损失较大, 加入一定的 CaO 可破坏熔渣中的硅氧阴离

子,降低渣的黏度,促进流动性;当进一步加入适量的CaO,可降低渣的密度、熔点及黏度,有利于金属直收率的提高和降低铋在渣中的溶解;但若加入的CaO过多,则它可能与其他金属氧化物结合生成高熔点化合物,升高渣的熔点和黏度。由此可知,钙硅比的最优值为0.9。

3.5 反应时间的影响

按铋精矿、磁铁矿、焦粉、苏打、CaO 的质量比为 100:108:10:20:14.6 配制炉料($m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.0$, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.9$), 改变熔炼反应的时间, 考察其对金属铋的直收率及渣含铋的影响, 实验结果如图 8 所示。

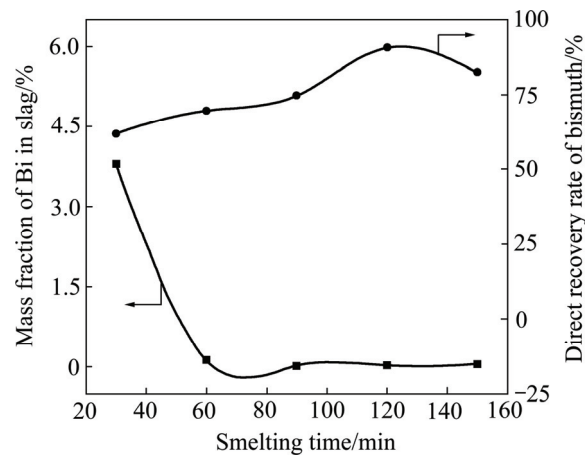


图 8 熔炼时间对金属直收率和渣含铋的影响
Fig. 8 Effect of smelting time on direct recovery rate of bismuth and bismuth in slag

表 4 主要元素的物料平衡情况

Table 4 Input-output balance of main elements in the process

Element	Input mass/g						Output mass/g					Mass error of input and output/g
	Concentrate	Magnetite	Coke fine	Lime	Soda	Total	Slag	Ferrous matte	Crude bismuth	Dust	Total	
Bi	46.16	0.056	—	—	—	46.216	0.109	3.633	39.679	2.795	46.216	0
Pb	5.894	—	—	—	—	5.894	0.038	0.362	4.797	0.717	5.914	−0.02
Mo	3.506	—	—	—	—	3.506	0.057	0.277	2.803	0.352	3.489	0.017
Fe	24.08	112.022	1.006	—	—	137.108	23.311	97.951	3.624	12.223	137.109	−0.001
Cu	7.196	0.08	—	—	—	7.276	0.038	7.105	0.063	—	7.206	0.07
S	38.108	15.155	0.116	—	—	53.379	1.029	52.484	0.089	—	53.602	−0.223
Ag	0.06	0.007	—	—	—	0.067	—	0.011	0.053	—	0.064	0.003
Na	—	—	—	—	17.359	17.359	9.003	7.181	0.143	0.932	17.259	0.1
Si	10.547	16.682	0.519	—	—	27.748	24.815	0.736	0.063	2.133	27.747	0.001
Ca	7.758	10.107	0.066	20.857	—	38.788	37.183	0.891	0.035	0.672	38.781	0.007

由图 8 可知,当反应时间由 30 min 上升到 60 min 时,金属直收率变化不大,仅有略微的上升,而渣含铋却明显降低,由很高值 3.79%降到 0.13%;随着熔炼时间由 60 min 上升到 90 min,铋的直收率缓慢增加,而渣含铋先略微降低,在熔炼时间为 75 min 时达到一个较小值,随后略微升高至 0.02%;当反应时间由 90 min 上升至 150 min 时,金属铋的直收率先有较明显的升高,在熔炼时间为 120 min 时达到最高值 87.62%,随后铋的直收率开始缓慢下降。

结合不同反应时间时金属铋的直收率及渣中含铋的变化情况可知,熔炼时间很短时,造锍反应未进行完全或金属氧化物的还原还不够充分,如图中反应时间为 30 min 时,金属直收率低(61.92%),且渣含铋非常高;随着熔炼时间的延长,有利于还原造锍反应的发生、金属液滴的聚集分相及金属与炉渣的分离,但也不可能增加易挥发的金属氧化物入渣或入烟尘的几率,如图中反应时间在 60~150 min 变化时,金属铋的直收率先升高后下降,而渣中铋含量下降到一定程度后变化不大。综上所述可知,选择熔炼时间在 120 min 附近较适宜。

3.6 最佳条件综合实验

根据单因素条件实验结果,称取铋精矿 200 g,进行最优条件综合实验。主要元素的物料平衡列于表 4。

试验共产出金属粗铋 47.5 g,由表 4 可知,熔炼过程中主金属和硫的平衡情况良好:精矿与磁铁矿中的铋大部分进入粗铋,铋的直收率为 85.86 %;硫几乎全部固定在铁锍中,不产生 SO₂ 烟气污染;另外,铅、

钼及银等有价值金属的富集效果好,有待精炼中提取。

冶炼产物分层情况如图 9(a)所示,将炉渣和铁钼研磨到 0.074 mm 以下,分别取样进行 XRD 分析,其结果如图 9(b)和(c)所示。

由图 9(a)中的 A、B 及 C 可知,反应后的产物渣、铁钼、粗金属分层明显,还原造钼熔炼效果较好。图

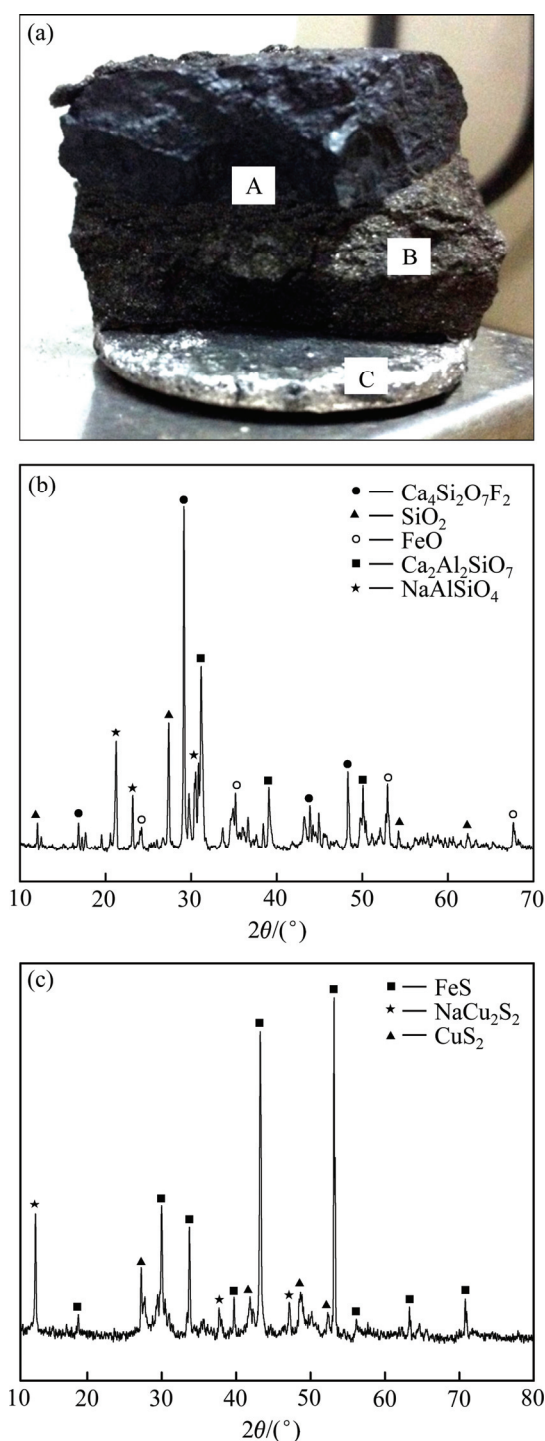


图 9 冶炼产物分层照片以及炉渣和铁钼 XRD 谱

Fig. 9 Photo of smelting products(a) and XRD patterns of smelting slag(b) and ferrous matte(c)

9(b)表明炉渣的物相成分比较复杂,主要为 Ca、Si、Al、F 相互结合组成的化合物及 SiO_2 、 FeO ,这可能是由于精矿及磁铁矿的成分复杂(其中主要原因为硅含量偏高)使得渣量大,成分复杂。另外,渣中有 NaAlSiO_4 生成,说明部分碳酸钠参与了造渣,与热力学分析吻合。由图 9(c)可知,大部分硫以 FeS 的形式固定在铁钼中,经计算 FeO 的固硫率为 98.32%,小部分硫仍以 CuS_2 的形式或以 NaCu_2S_2 的形式固定在铁钼中,以便后续铁钼的应用中回收铜和硫。

4 结论

1) Bi_2S_3 的还原平衡结果表明,1000~1300 °C 温度下,在有固硫剂及还原气氛下,硫化铋精矿还原造钼熔炼一步产出粗金属、钼及炉渣的反应在热力学上是可行的。

2) 最佳的工艺条件:添加剂碳酸钠用量为 20%(质量分数),熔炼温度 1300 °C, $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.0$, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.9$ 及熔炼时间 2 h,此时,铋、铅、钼及银的直收率分别为 85.86%、81.34%、80.95%及 79.11%,固硫率达 98.32%,基本消除了含硫气体对环境的污染。

3) 粗铋中含铅 7%~9%(质量分数),含钼 1%~2%(质量分数),含铁 5%~7%(质量分数),需进一步火法精炼处理以回收 Pb、Mo 并除去 Fe。

REFERENCES

- [1] 陈永明,黄潮,唐谟堂,姚维义,唐朝波,皮关华. 硫化铋精矿还原造钼熔炼一步炼铋[J]. 中国有色金属学报, 2006, 15(8): 1311-1316.
CHEN Yong-ming, HUANG Chao, TANG Mo-tang, YAO Wei-yi, TANG Chao-bo, PI Guan-hua. Production of antimony by directly reducing-matting smelting of stibnite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 15(8): 1311-1316.
- [2] 李俊. 铋精矿富氧熔池熔炼的工艺及基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LI Jun. Research on the fundamental and process of smelting bismuth concentrate with oxygen in bath[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [3] LONG Yang-yang, LI Jian-zhi, TIMMER D H, JONES R E, GONZALEZ M A. Modeling and optimization of the molten salt cleaning process[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 68: 243-251.

- [4] 邱定蕃. 清洁高效的提取冶金-矿浆电解[J]. 中国工程科学, 1999(1): 67-72.
QIU Ding-fan. Clean and efficient extraction of metallurgy-pulp electrolysis[J]. Chinese Engineering Science, 1999(1): 67-72.
- [5] 张杜超. 碱性加压氧化分离硫化铋精矿中钨钼与铋的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
ZHONG Du-chao. Tungsten and molybdenum separation from bismuth by alkaline pressure oxidation of bismuth sulfide concentrate[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [6] CHEN Lin, HAO Zhan-dong, YANG Tian-zu, XIAO Hui, LIU Wei-feng, ZHANG Du-chao, BIN Shu, BIN Wan-da. An efficient technology for smelting low grade bismuth-lead concentrate: Oxygen-rich side blow process[J]. JOM, 2015, 67(9): 1997-2004.
- [7] 周晓源, 张自军. 湖南柿竹园铋冶炼改扩建工艺设计[J]. 有色金属, 2007, 59(3): 75-79.
ZHOU Xiao-yuan, ZHANG Zi-jun. Process design for reconstruction and expansion of Hunan Shi-zhu-yuan bismuth smelter[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(3): 75-79.
- [8] 杨继生, 杨德香. 硫化铋精矿处理新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(11): 9-11.
YANG Ji-sheng, YANG De-xiang. New processing to treat bismuth sulfide concentrate[J]. Nonferrous Metals (Metallurgy Section), 2014(11): 9-11.
- [9] YE Long-gang, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming, YANG Sheng-hai, YANG Jian-guang, ZHANG Wen-hai. One-step extraction of antimony from low-grade stibnite in Sodium Carbonate-Sodium Chloride binary molten salt[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 93: 134-139.
- [10] CHAI Li-yuan, WU Jian-xun, WU Yan-jing, TANG Chao-bo, YANG Wei-chun. Environmental risk assessment on slag and iron-rich matte produced from reducing-matting smelting of lead-bearing wastes and iron-rich wastes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3429-3435.
- [11] HU Yu-jie, TANG Chao-bo, TANG Mo-tang, CHEN Yong-ming. Reductive smelting of spent lead-acid battery colloid sludge in a molten Na_2CO_3 salt[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(8): 798-803.
- [12] 胡宇杰, 唐朝波, 唐谟堂, 陈永明. 再生铅低温碱性固硫熔炼的实验研究[J]. 工程科学学报, 2015, 37(5): 588-594.
HU Yu-jie, TANG Chao-bo, TANG Mo-tang, CHEN Yong-ming. Extraction of lead from secondary lead through a low-temperature alkaline and sulfur-fixing smelting process[J]. Journal of Science and Engineering, 2015, 37(5): 588-594.
- [13] XIA Ji-yong, TANG Mo-tang, CHEN Cui, JIN Sheng-ming, CHEN Yong-ming. Preparation of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from bismuth powders through low-temperature oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9): 2289-2294.
- [14] 唐谟堂, 唐朝波, 陈永明, 杨建广, 杨声海, 何 静, 欧 召. 一种很有前途的低碳清洁冶金方法——重金属低温熔盐冶金[J]. 中国有色冶金, 2010, 20(4): 49-53.
TANG Mo-tang, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming, YANG Jian-guang, HE Jing, OU Zhao. A promising low carbon clean metallurgical method—Low-temperature molten salt metallurgy of heavy metal[J]. Nonferrous Metallurgical of China, 2010, 20(4): 49-53.
- [15] 刘小文, 杨建广, 李 静, 陈永明, 孙亚辉, 唐谟堂. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ 体系热力学分析及应用[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 310-314.
LIU Xiao-wen, YANG Jian-guang, LI Jing, CHEN Yong-ming, SUN Ya-hui, TANG Mo-tang. Thermodynamic analysis of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ and its application[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 310-314.
- [16] BUBA A D A, AJALA E O, SAMSON D O. Deposition and characterization of Bi_2S_3 for photoelectrochemical solar cell application[J]. Asian Journal of Science and Technology, 2015, 6(2): 1146-1151.

Production of bismuth by directly reducing-matting smelting from bismuth sulfide concentrate

TANG Chao-bo¹, LIU Yong¹, YE Long-gang^{1,2}, CHEN Yong-ming¹, TANG Mo-tang¹, YANG Sheng-hai¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Metallurgy Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: In order to solve the shortcomings of bismuth extraction in current bismuth smelters, such as environment pollution of sulfur dioxide, low direct recovery ratio of bismuth and large dosage of additive agent consumption, a direct process of reducing-matting smelting to treat bismuth sulfide concentrate, was proposed. The effects of parameters, including the dosage of additive agent, slag type, smelting temperature and time, on the direct recovery rate of bismuth and the content of bismuth in slag were investigated by single-factor experiments. After that, optimum conditions are obtained as follows: the mass fraction of soda to bismuth concentrate is 20%, $m(\text{FeO})/m(\text{SiO}_2)=1.0$, $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)=0.9$, smelting temperature is 1300 °C, and reaction time is 120 min, and the direct recovery rate of bismuth can reach up to 85.86%, the content of bismuth in slag is 0.11%, and the sulfur capture capacity is 98.32%. At the meantime, the direct recovery rates of lead, molybdenum and silver are 81.34%, 80.95% and 79.11%, respectively. The proposed process of new technology has good effect for enrichment of valuable metals.

Key words: bismuth sulfide concentrate; reducing-matting smelting; clean metallurgy; direct smelting

Received date: 2016-02-24; **Accepted date:** 2016-06-24

Corresponding author: TANG Chao-bo; Tel: +86-731-88830470; E-mail: tangchaobo9043@163.com

(编辑 李艳红)