

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.01.010

锡冶炼烟尘中有害杂质脱出与锡富集研究

徐万立¹ 张璋¹ 袁海滨^{1,2}

(1. 云南锡业股份有限公司锡业分公司, 云南个旧 661017;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 锡冶炼烟尘中 Cl、Zn、Cd 等有害杂质的脱出及 Sn 的高效富集对减轻杂质危害及提升锡的综合回收率具有重要意义。采用水浸—酸浸的两段浸出工艺实现了锡冶炼烟尘中 Cl 的高效脱出, Zn、Cd 的高效浸出以及锡的有效富集。锡冶炼烟尘水浸实验结果表明, 在优化技术参数下, Cl 的脱出率达 95.78%, Zn、Cd 的浸出率分别为 39.68% 和 90.82%; 水浸渣在硫酸浓度 200 g/L、浸出温度 75 °C、浸出液固比 6:1、浸出时间 3 h 的条件下, 经酸性浸出后, Zn、Cd 的综合浸出率分别达 79.83%、99.31%, Cl 的综合脱出率为 96.02%, 经水浸—酸浸工艺处理后, Sn 含量从 41.8% 提高至 57.31%, 富集比为 1.37。该低杂质含量富锡酸浸渣可返回锡熔炼工序, 实现其中锡的综合高效回收。

关键词: 锡冶炼烟尘; 水浸; 酸浸; 杂质脱出; 锡富集

中图分类号: TF814 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2022)01-0056-06

Removal of Harmful Impurities from Tin Smelting Dust and Enrichment of Tin

XU Wan-li¹ ZHANG Zhang¹ YUAN Hai-bin^{1,2}

(1. Tin Branch Company of Yunnan Tin Co. Ltd., Gejiu 661017, Yunnan, China;

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

Abstract: The removal of harmful impurities of Cl, Zn, Cd from tin smelting dust and enrichment of Sn is of great importance for reducing impurity harm and improving comprehensive recovery rate of Sn. The two-stage leaching flowsheet of water leaching—acid leaching was applied in present paper to realize the purposes of Cl removal, Zn and Cd leaching, and enrichment of Sn. The results of water leaching of tin smelting dust show that under the optimized technical parameters, the removal rate of Cl is 95.78%, the leaching rates of Zn and Cd are 39.68% and 90.82% respectively. The water leaching slag was acidic leached under conditions of leaching temperature of 75 °C, solid to liquid ratio of 6:1, leaching time of 3 h, and the comprehensive leaching rates of Zn and Cd were 79.83% and 99.31% respectively, and the comprehensive remove rates of Cl was 96.02%. After, the content of Sn increased from 41.8% to 57.31% by water leaching-acid leaching, and the enrichment ratio was 1.37, the tin-rich slag with low impurity content could be returned to the tin smelting process to realize the comprehensive and efficient recovery of tin in the slag.

Key words: tin smelting dust; water leaching; acid leaching; impurities removal; tin enrichment

收稿日期: 2021-12-07

基金项目: 云南省科技厅高层次科技人才及创新团队选拔专项—技术创新人才培养对象项目(2019HB086)

第一作者: 徐万立, 硕士, 高级工程师, 主要从事锡、铜金属冶炼及综合回收技术研究。E-mail: xuwanli1979@163.com

通信作者: 袁海滨, 高级工程师; E-mail: yuanhaibin101@163.com

锡具有熔点低、耐腐蚀等特殊的化学性质和机械性能, 是现代很多特殊领域的重要金属材料^[1]。近几十年来, 在世界范围内均未发现大型新锡矿床, 随着锡矿产资源储量日益下降, 包括锡冶炼烟尘在内的锡二次原料中有价金属的综合高效回

收对缓解锡资源紧张局面和提高资源综合利用率具有重要的意义。

电炉熔炼法因具有原料适应性强、操作灵活等优势，被许多规模较大锡冶炼企业用于处理高杂质含锡物料，此过程通常产出含锡约 40%~50% 并富含 Zn、Cd、Cl 等杂质元素的锡冶炼烟尘，该烟尘直接返回锡熔炼工序时将严重影响粗锡的产量及质量，因此需对其进行脱杂预处理^[2-7]。

目前，国内科研工作者主要采用湿法工艺处理含锡烟尘。如唐谟堂等^[8]采用 CR—氯化—干馏法处理高砷高锑复杂锡烟尘的结果表明，Pb、As、Zn、Ag 的脱除率都大于 95%，Sb、Fe 的脱除率都大于 88%，砷的馏出率为 95.35%，锡的入渣率及总回收率分别为 85.68% 和 98.59%。杨洪飏等^[9]研究了从锡熔炼烟尘生产七水硫酸锌及粗锡和粗铅的工艺，得到的粗锡的锡品位为 95%~97%，含铅 2%~4%；粗铅的铅品位为 97%，含 Sn≤0.7%，锡和铅的总回收率≥96%，七水硫酸锌产品质量符合《工业硫酸锌》HG/T 2326—2005 标准，锌的回收率≥94%。刘瑞琼等^[10]介绍了从锡烟尘中提取铟的试验及生产情况，小试结果显示铟的浸出率达 80% 以上，产品海绵铟含铟大于 90%，半工业试生产结果显示海绵铟含铟量为 92.7%；黄迎红等^[11]对含铟锡烟尘进行硫酸氧压浸出提铟试验的试验结果表明，含铟物料在液固比 4:1、硫酸浓度 150 g/L、温度 150 ℃、压力 0.7 MPa、时间 2.5 h 的条件下进行氧压浸出，In 浸出率达 93.66%；张旭等^[12]开展了烟尘中镉的浸出研究，结果表明，在硫酸浓度 40 g/L、液固比 4:1、反应温度 110 ℃、时间 4 h、氧分压 0.8 MPa 的条件下，镉的浸出率 93.5%、液计锡入渣率 99.9%；张启旺^[13]采用还原焙烧—硫化钠浸出工艺开展了锡冶炼烟尘中锑回收的研究，得到的锑浸出率>90%，锡的浸出率<1%；邹维等^[14]开展了含锌铅锡烟尘中浸出锌并富集铅、锡的研究，发现在适宜条件下，锌浸出率可达 96.44%，浸出渣中铅、锡质量分数平均为 20.13% 和 36.86%。综上所述，现有研究工作主要报道了锡冶炼烟尘中部分有价金属的浸出与回收，部分工艺手段和条件较为苛刻。本文以国内某大型锡冶炼企业产出的高含 Cl、Zn、Cd 的含锡烟尘为原料，采用水浸—酸浸的两段常压浸出工艺开展了 Cl 的高效脱出，Zn、Cd 的高效浸出以及锡的有效富集研究。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为国内某大型锡冶炼企业产出的锡冶炼烟尘，其主要成分如表 1 所示。从表 1 可知，烟尘中含 Sn 41.80%、Zn 9.18%、Pb 1.85%、Cd 3.70%，具有较高的回收价值。同时，烟尘 Cl 含量高达 9.69%，氯的高效脱出极为关键。

表 1 锡冶炼烟尘的主要成分

成分	Sn	Pb	Zn	Cd	Cl
含量	41.80	1.85	9.18	3.70	9.69

锡冶炼烟尘经 XRD 物相分析显示，主要物相为 SnO₂、ZnO、K₂CdCl₃、K₂ZnCl₄、CdO、NaCl 及锡锌氧化物等。试验用水为蒸馏水，硫酸为分析纯。

1.2 试验仪器及设备

试验所用的仪器与设备为电热恒温水浴锅、搅拌机、电子天平、干燥箱、真空泵、抽滤装置、烧杯及量筒等。

1.3 试验方法

利用水浸—酸浸两段浸出工艺实现锡冶炼烟尘中杂质的脱出与锡的富集。针对烟尘中 Cl 含量较高的特点，预先采用水浸对 Cl 进行脱除，目的是使烟尘中大部分氯化物（K₂CdCl₃、K₂ZnCl₄、NaCl）进入水浸液。水浸试验在恒温水浴锅中进行，在持续搅拌浸出的过程中考察了液固比和反应温度对 Cl 脱除率以及 Zn、Cd 浸出率的影响。待水浸试验完成后，浸出矿浆经抽滤、洗涤、干燥得到水浸渣。再利用不同浓度的硫酸对水浸渣进行酸性浸出，考察了硫酸浓度、浸出温度、浸出时间等因素对锌、锡浸出率的影响。最终获得的富锡渣返回锡熔炼系统，综合回收金属 Sn，提高资源利用率。

2 结果与讨论

2.1 水浸试验

2.1.1 液固比的影响

一般情况下，液固比 (L/S) 与 Cl 的脱出率呈正相关关系，即液固比越大，Cl 脱出率越高，其原因是溶液中溶解的物质和固体吸附的物质之间存在逆向平衡。为了探明液固比对锡冶炼烟尘中目标

元素浸出的影响规律，通过控制单一因素，在浸出温度为 25 ℃和浸出时间为 1 h 的条件下，考察了液固比为 3~7 : 1 时液固比对水浸过程的影响，结果如图 1 所示。

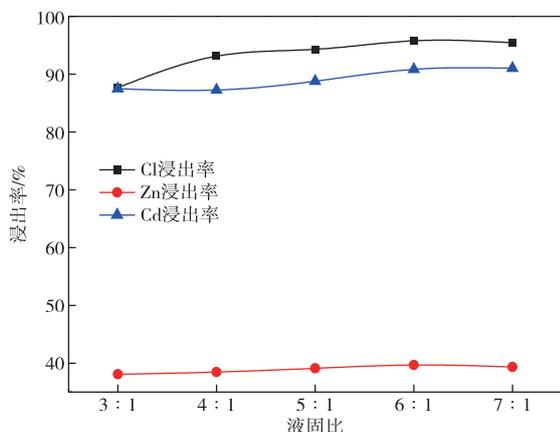


图 1 液固比对水浸过程 Cl、Cd、Zn 浸出率的影响

Fig. 1 Effects of liquid-solid ratio on the dissolution of Cl、Cd、Zn in water leaching

从图 1 可以看出，液固比对含锡烟尘中 Cl、Cd、Zn 元素的浸出均有不同程度的影响，其中对 Cl 元素的浸出率影响最大，对 Cd 元素的浸出影响次之，对 Zn 元素的浸出影响最小。且随着液固比的增大，三种元素的浸出率均有所提高。液固比为 6 : 1 时，Cl、Cd、Zn 的浸出率分别为 95.78%、90.82%、39.68%，说明烟尘中 95% 以上的 Cl 为可溶物形态，约 90% 的 Cd 和 40% 的 Zn 亦为可溶物形态。由此推算， K_2CdCl_3 、 K_2ZnCl_4 两种物质在烟尘中的占比约为 7.6% 和 16.0%。此外，在溶解液中检测的 Sn 元素含量处于微克级，说明在水浸过程中 Sn 基本不溶解。考虑到在后续工业生产中的生产效益，综合考虑，选择最佳液固比为 6 : 1。

2.1.2 温度对水浸脱 Cl 的影响

温度是影响化合物溶解度的重要因素。在浸出液固比为 6 : 1、浸出时间为 1 h 的条件下，考察了水浸温度对锡冶炼烟尘中 Cl、Cd、Zn 浸出率的影响，结果如图 2 所示。

由图 2 可知，水浸温度在 25~85 ℃时，Cl、Cd、Zn 浸出率的变化均在 1% 之内，说明水浸温度对以上三种元素的浸出影响不大。鉴于较高水浸温度意味着实际作业生产中较大的能耗，综合考虑，选择最佳水浸温度为常温(25 ℃)。

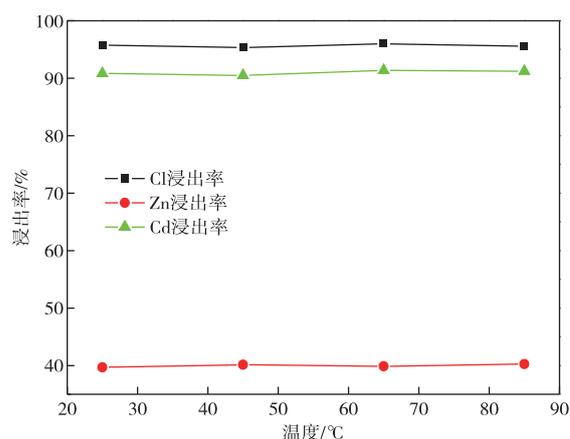


图 2 水浸温度对 Cl、Cd、Zn 浸出率的影响

Fig. 2 Effects of temperature on dissolution of Cl、Cd、Zn in water leaching

从水浸单因素试验结果可知，在液固比为 6 : 1、反应温度 25 ℃、反应时间 1 h 的水浸条件下，Cl、Cd、Zn 元素的浸出率分别为 95.78%、90.82% 和 39.68%，即 Cl 元素的脱出率超过 95%，已基本满足工业生产需求。对此条件下的水浸渣进行化学成分分析，结果如表 2 所示。

表 2 水浸渣的主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of water

成分	leaching residue /%				
	Sn	Pb	Zn	Cd	Cl
含量	56.70	2.55	7.21	0.56	0.96

由表 2 可知，烟尘经水浸处理后，水浸渣中 Cl、Cd 含量均低于 1%，Sn 和 Pb 品位进一步提升，但 Zn 含量仍较高，直接返回锡熔炼过程将对生产产生不利影响。因锡冶炼烟尘中的 Zn 以易于酸溶的 ZnO 形态存在，因此采用硫酸对水浸渣进行了二段酸性浸出脱 Zn 研究。

2.2 酸浸试验

2.2.1 硫酸浓度的影响

首先考察了硫酸浓度对 Zn、Sn 浸出率的影响，浸出条件为：液固比 6 : 1、浸出时间 2 h、浸出温度 65 ℃，硫酸浓度的变化范围为 60~220 g/L，试验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出，硫酸浓度对 Zn 元素的浸出率影响较大。随着硫酸浓度的增加，Zn 元素的浸出率先显著增大后趋于平缓。主要原因是随着体系硫酸浓度的增加，促进了 ZnO 浸出反应的正向进

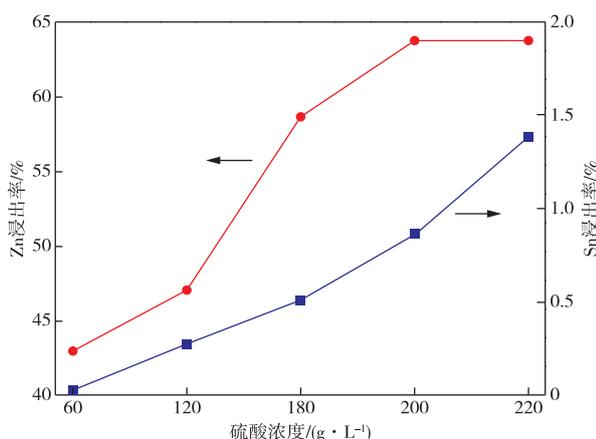


图3 硫酸浓度对 Zn、Sn 浸出率的影响

Fig. 3 Effects of sulfuric acid concentration on Zn and Sn leaching rate

行,但当反应达到平衡状态后,继续增大硫酸浓度,将对锌浸出率影响不明显。同时发现,随着硫酸浓度的增加,Sn的浸出率略有提升,但在本研究酸度范围内的Sn浸出率小于1%。当硫酸浓度为200 g/L时,Zn元素的浸出率达到最大且基本趋于平稳,此时Sn元素的浸出率(损失率)仅为0.87%。因此,综合考虑Zn的浸出率、酸耗及Sn的损失率,选择硫酸浓度为200 g/L较为合理。

2.2.2 浸出温度的影响

在硫酸浓度为200 g/L、液固比6:1和浸出时间为2 h的条件下,考察了反应温度对Zn、Sn浸出率的影响,结果如图4所示。

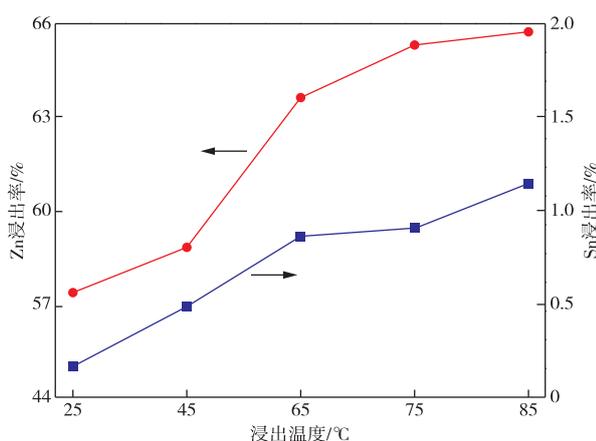


图4 浸出温度对 Zn、Sn 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching temperature on Zn and Sn leaching rate

由图4可知,酸浸温度是影响Zn元素浸出率的另一重要因素。温度在25~75 °C内,Zn浸出率随着温度的升高不断增加,锡浸出率也随温度的升

高略有增加,反应温度为75 °C时,Sn浸出率为0.91%,当反应温度超过75 °C后,Zn浸出率趋于平稳。综合考虑,选择酸浸的反应温度为75 °C较为合理。

2.2.3 浸出时间的影响

在液固比为6:1、浸出温度75 °C、硫酸浓度200 g/L的条件下,研究反应时间对水浸渣酸性浸出过程中Zn、Sn浸出率的影响,结果如图5所示。

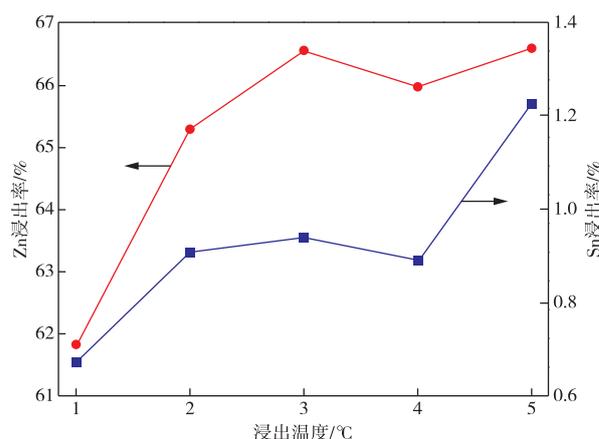


图5 浸出时间对 Zn、Sn 浸出率的影响

Fig. 5 Effects of leaching time on Zn and Sn leaching rate

从图5可以看出,当浸出时间从1 h延长至3 h时,锌浸出率缓慢增加,继续延长浸出时间至5 h时,Zn浸出率几乎不变,而Sn浸出率则从0.94%缓慢增大至1.2%。为减少Sn的损失,提高其在酸浸渣中的富集比选择酸性浸出时间为3 h较为适宜。

2.2.4 二段硫酸浸出优化试验条件

在浸出反应中,较大的液固比意味着较大的浸出液总量,浆液浓度低、流动性好,一般对浸出反应的正向进行是有利的,但过大的液固比不仅成本高、不易操作,而且会降低浸出液中有价金属浓度,致使有价金属的回收困难,再结合前面硫酸浸出酸浓度、温度、反应时间的探索试验结果,可推出简单改变液固比对Zn浸出率的提升不会有较大的效果。参照一段水浸试验最优液固比并结合实际生产应用,选择二段硫酸浸出液固比为6:1。

综上所述,水浸渣酸性浸出的优化技术参数为硫酸浓度200 g/L、浸出温度75 °C、浸出时间3 h、浸出液固比6:1,此条件下Zn浸出率为66.56%、Sn浸出率(即损失率)仅为0.94%,富锡酸浸渣主要化学成分如表3所示。

表 3 富锡酸浸渣的主要化学成分

Table 3 Main chemical compositions of acid leaching

residue rich in tin /%					
成分	Sn	Pb	Zn	Cd	Cl
含量	57.31	2.69	3.62	0.068	0.48

由表 3 可知, 经水浸—酸浸两段浸出工艺处理后, 富锡酸浸渣中 Cd、Cl 的含量分别降至 0.068% 和 0.48%, 锌含量由 9.18% 降为 3.62%, Cl 的综合脱出率为 96.02%, Zn、Cd 的综合浸出率分别达 79.83%、99.31%。可见, 水浸—酸浸两段浸出实现了锡冶炼烟尘中 Cl 的高效脱出和 Zn、Cd 的高效浸出。富锡酸浸渣中 Sn 的品位由 41.8% 提升至 57.31%、富集比为 1.37, 已满足进一步还原熔炼回收金属 Sn 的要求。

Cl 和 Cd 元素主要分布于水浸浸出液中, Zn 在水浸浸出液和酸性浸出液中均有分布, 均可进一步对其进行回收。

3 结论

针对锡冶炼烟尘的成分特点和物相组成开发了一段水浸、二段酸浸的两段浸出工艺, 实现了杂质的高效脱出和锡的有效富集, 主要结论为:

1) 采用水浸法预先脱出烟尘中以氯化盐形式存在的 Cl 元素, 同时脱除了 Cd 和部分 Zn 元素, 最佳水浸条件为液固比 6:1、温度 25℃、时间 1 h, 此条件下, Cl、Cd、Zn 的脱除率分别为 95.78%、90.82% 和 39.68%。

2) 水浸渣酸性浸出的优化技术参数为硫酸浓度 200 g/L、浸出温度 75℃、浸出液固比 6:1、浸出时间 3 h, 此条件下 Zn 浸出率为 66.56%、Sn 损失率为 0.94%。

3) 锡冶炼烟尘经水浸—酸浸的两段浸出工艺处理后, Cl 的综合脱出率为 96.02%, Zn、Cd 的综合浸出率分别达 79.83%、99.31%, 富锡酸浸渣中 Sn 品位提升至 57.31%、富集比为 1.37, 富锡酸浸渣中 Cl、Cd、Zn 的含量及 Sn 的品位满足熔炼回收金属 Sn 的要求。

参考文献

[1] 宋兴诚. 锡冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 1-6.
SONG X C. Tin metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 1-6.

[2] 黄书泽. 澳斯麦特炉炼锡烟尘产生的机理及其控

制[J]. 有色冶炼, 2003, 32(2): 22-25, 31.
HUANG S Y. Chemistry of slag from reduction smelting process of tin concentrate in Ausmelt furnace [J]. Non-ferrous smelting, 2003, 32(2): 22-25, 31.

[3] 陈林, 贺与平. X 射线荧光光谱法测定冶炼锡烟尘中 10 个组分 [J]. 冶金分析, 2007, 27(5): 59-61.
CHEN L, HE Y P. Determination of ten components in flue dust during tin making by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(5): 59-61.

[4] 杜希年. 炼锡烟尘的单独熔炼及烟尘中有价金属的挥发富集 [J]. 有色金属, 1980, 32(4): 96.
DU X N. Separate smelting of tin smelting fume and volatilization and enrichment of valuable metals in fume [J]. Non-ferrous Metals, 1980, 32(4): 96.

[5] 赵普德, 何光庭. 高锌锡烟尘的电炉熔炼 [J]. 中国有色冶金, 1981, 10(5): 44-46.
ZHAO P D, HE G T. Electric furnace smelting of high zinc tin fume [J]. China Nonferrous Metallurgy, 1981, 10(5): 44-46.

[6] 张昭栋, 封怡盛, 朱广会. 电炉熔炼铅锌锡烟尘 [J]. 有色冶炼, 1983, 12(6): 16, 31-35.
ZHAO Z D, FENG Y S, ZHU G H. Electric furnace smelting of Pb-Zn-Sn fume [J]. Non-ferrous Smelting, 1983, 12(6): 16, 31-35.

[7] 唐阜仪. 锡烟尘电炉熔炼的生产实践 [J]. 中国有色冶金, 1985, 14(9): 9-12.
TANG F Y. Production practice of electric furnace smelting of tin fume [J]. China Nonferrous Metallurgy, 1985, 14(9): 9-12.

[8] 唐谟堂, 赵天从. CR 法处理高砷高锑复杂锡烟尘 [J]. 中国有色金属学报, 1992, 2(4): 4.
TANG M T, ZHAO T C. CR process treating complex tin fume with high arsenic and antimony [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1992, 2(4): 4.

[9] 杨洪飏, 王文忠, 杨茂才. 从锡熔炼烟尘生产七水硫酸锌及粗锡和粗铅的工艺 [J]. 上海有色金属, 2012, 33(2): 69-72.
YANG H B, WANG W Z, YANG M C. Study on the process of producing heptahydrated zinc sulfate, crude tin and crude lead from tin smelting dust [J]. Shanghai nonferrous metals, 2012, 33(2): 69-72.

[10] 刘瑞琼, 宋兴诚, 杨艳兰. 从锡烟尘中提取钢的试验研究及生产 [J]. 中国有色金属, 2012, 30(增刊 1): 239-242.