

铜反萃液除锡工艺研究与应用

陆开臣 秦绍学 潘辉 刘洪璋

(云锡文山锌铜冶炼有限公司, 云南 文山 663700)

[摘要] 在采用湿法炼锌还原浸出后液进行铜的回收过程中,部分锡进入反萃液中,影响后续精铜质量,除锡渣中含有铜、锡等杂质,锡会在系统中逐步富集,影响萃取剂的使用寿命,降低生产效率。本文进行了采用预调 pH 值-H₂O₂ 氧化方法去除反萃后液中锡的研究,分别对终点 pH 值、双氧水加入量、反应时间等条件进行试验,考查不同条件下的除锡效果,并对除锡渣进行酸浸和碱浸除锡的探索。试验表明,控制铜的反萃液温度为 50 ℃,终点 pH 为 2.0 左右,反应时间为 1 h,并缓慢加入双氧水,双氧水加入量 5 g/L,即可达到铜和锡分离的效果;采用浓硫酸或浓盐酸浸出除锡渣均不能满足铜的浸出要求,且浸出过程中部分锡也被浸出进入溶液,不能实现铜和锡的彻底分离。采用碱浸的方法,控制反应温度为 90 ℃,液固比为 3:1,反应时间为 2 h,氢氧化钠加入量达到 100 g/L 以上时,80% 的锡可以从除锡渣中分离出来,进入溶液中,且铜基本不与氢氧化钠反应,留在渣中,实现了铜和锡的彻底分离。

[关键词] 湿法炼锌; 铜回收; 除锡; 碱浸; 酸浸

[中图分类号] TF843.1

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)01-0006-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.002

0 前言

某公司的铜回收工艺采用湿法炼锌还原浸出后液进行铜的回收^[1],主要工艺流程为:还原浸出后液-沉铜脱砷-石灰石中和沉铜-铜渣浸出-萃取分离-反萃液除杂-熔铸电解-析出铜除杂铸锭。在反萃液除杂^[2]过程中,很大一部分锡随流程进入反萃液中,随后进入后续流程影响精铜质量;而除杂过程产生的除锡渣中含有铜、锡、铁、铈等杂质,其中铁、铈等杂质可以在有机相再生等工序中除去,而锡会在系统中逐步富集使萃取液中 P2O4 中毒,导致萃取能力逐步下降,极大地影响萃取剂的使用寿命^[3],降低生产效率,因此除锡至关重要。对于铜的反萃后液,可以采用锌粉置换、铜阳极板置换等方式进行除锡。在采用锌粉置换除锡过程中,锌粉置换部分铜,置换后的除锡渣含有大量铜,导致铜和锡难于分离;采用铜阳极板置换除锡时,由于铜和锡的标准电极电位相差较小,置换反应速率慢,影响生产的正常运行。因此,为了寻求

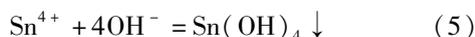
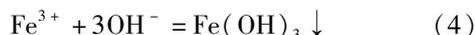
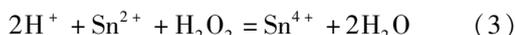
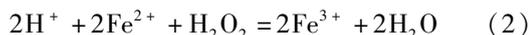
更加有效的锡开路方法,保证生产效率和精铜质量,本文进行了反萃后液预调 pH 值-H₂O₂ 氧化方法除锡的探索研究^[4-5],并将除锡渣在高温碱性条件下反应,锡以锡酸钠的形式进入碱溶液,铜基本不与强碱发生反应,最终实现了铜和锡的彻底分离。

1 实验原理

1.1 反萃后液除锡原理

反萃后液净化除杂是利用 H₂O₂ 把 Fe²⁺ 和 Sn²⁺ 氧化为 Fe³⁺ 和 Sn⁴⁺,然后根据 In³⁺ 与 Sn⁴⁺、Fe³⁺ 水解 pH 值的差异将反萃后液中的 Sn、Fe 离子去除的过程。pH 升高时,Sn⁴⁺ 和 Fe³⁺ 发生水解沉淀,形成 Sn(OH)₄ 和 Fe(OH)₃ 胶体沉淀,从而达到固液分离、除铁、除杂效果^[6]。在除铁的过程中,Tl 离子被生成的 Fe(OH)₃ 胶体吸附去除。

其主要反应如下:



1.2 除锡渣浸出原理

除锡渣中的锡主要以 Sn(OH)₄ 的形式存在,采用浓硫酸或浓盐酸进行酸性浸出除锡渣时,虽然除

[收稿日期] 2021-10-12

[作者简介] 陆开臣(1973—),男,云南文山人,工程师,主要从事湿法炼锌工作。

[引用格式] 陆开臣,秦绍学,潘辉,等.铜反萃液除锡的工艺研究与应用[J].有色冶金节能,2022,38(1):6-9.

锡渣中的锡和钢均会被浸出进入溶液中,但锡较钢稳定,采用酸浸进行试验以期达到钢和锡彻底分离的目的。碱性浸出则依据以下原理: $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 可与氢氧化钠发生反应,生成 Na_2SnO_3 ,进入溶液,而 $\text{In}(\text{OH})_3$ 基本不与氢氧化钠发生反应,因此除锡渣中的锡进入碱性溶液,钢留在渣中,可实现钢和锡的分离^[7]。

2 实验过程

2.1 反萃后液除锡试验过程

取生产系统所产反萃后液分析,其主要成分见表1。

表1 反萃后液主要成分分析

成分	In/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sn/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	HCl/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
含量	48	38	4.8	8.9	106

加入NaOH中和酸,分别对终点pH值、双氧水加入量、反应时间等条件进行试验,考查不同条件下的除锡效果。加入双氧水氧化 Sn^{2+} 的过程中,需要缓慢加入,避免快速加入后,氧化反萃后液中过量的 Fe^{2+} ,既影响除锡的效果,又对除锡渣的过滤性产生一定的影响。

2.1.1 不同终点pH值对除锡效果的影响

控制反应过程温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为1h,加入双氧水量 5 g/L ,控制不同终点pH值,进行条件试验,其结果见表2。

表2 不同终点pH值条件下的反萃后液除锡效果

终点pH值	In/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sn/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1.0	47.38	15	4.6	8.4
1.5	46.63	8	4.5	7.2
2.0	45.80	5	4.3	6.4
2.5	44.32	3	3.8	5.2

从表2中可以看出,随着终点pH值的提高,反萃后液除锡效果越来越好,但是在终点pH值逐步提高过程中,部分钢、铁、锌也沉入除锡渣中,导致有价金属的损失。根据反萃后液含锡量控制要求(一般 $\leq 10\text{ mg/L}$ 即可),选择终点pH值为2.0即可满足生产要求。

2.1.2 不同双氧水加入量对除锡效果的影响

控制反应过程温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为1h,终点pH为2.0,加入不同双氧水量,进行条件试验,其结果见表3。

表3 不同双氧水加入量的除锡效果

双氧水加入量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	In/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sn/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
3	46.52	13	4.5	7.5
5	45.80	5	4.3	6.4
8	45.70	3	3.9	6.3

从表3中可以看出,随着双氧水加入量的升高,反萃液除锡效果越来越好,但是随着双氧水加入量升高,反萃液的 Fe^{2+} 也被氧化沉淀,且影响除锡过程的过滤性。从反萃液含锡量控制要求来看,选择双氧水加入量为 5 g/L 可满足要求。如果反萃后液的锡含量有较大变化时,可对双氧水的加入量进行适当调整。

2.1.3 不同反应时间对除锡效果的影响

控制反应过程温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,终点pH为2.0,加入双氧水量 5 g/L ,对不同反应时间进行条件试验,其结果见表4。

表4 不同反应时间的除锡效果

不同反应时间/h	In/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sn/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	45.8	5	4.3	6.4
1.5	45.5	4	4.2	6.4
2	45.7	3	4.1	6.3

从表4中可以看出,反应时间对反萃液除锡效果影响不大,只要缓慢加入双氧水,搅拌1h以上即可达到要求。

经过以上条件试验,控制反萃液温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,终点pH值为2.0左右,反应时间为1h,并缓慢加入双氧水,加入双氧水的量为 5 g/L ,即可达到反萃液除锡的效果。

2.2 除锡渣的处理

除锡渣的主要成分为In(20.66%)和Sn(0.96%),可见除锡渣中含钢量和含锡量较高,为保证钢的回收率,除锡渣需要进行处理,以回收除锡渣中的钢。针对除锡渣的处理,主要考虑采用浓硫酸、浓盐酸、浓碱浸出的思路,将除锡渣中的钢彻底浸出,并考察锡的浸出情况,是否最终达到钢和锡的分离。

2.2.1 除锡渣浓硫酸浸出

2.2.1.1 不同终点酸含量的影响

取除锡渣,按照液固比为5:1配料,控制不同终点酸含量,先加入浓硫酸对除锡渣熟化,提高钢的浸出率,反应时间为2h,反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应完成

后过滤取渣样和液样。其渣样和液样监测结果分别见表 5 和表 6。

表 5 渣样结果

不同终点硫酸含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	In/%	Sn/%	Fe/%
100	2.00	1.72	6.71
250	1.30	2.72	2.42

表 6 液样结果

不同终点硫酸含量	g/L			
	In	Fe	Cl	Sn
100	12.45	11.20	9.74	1.24
250	24.11	11.90	11.68	0.94

从以上渣样和液样的结果来看,不同终点硫酸含量对除锡渣的浸出,未能将钢浸出彻底,浓硫酸熟化浸出后的渣中含钢依然较多,且有部分锡也随着钢浸出进入溶液中,不能达到钢和锡的彻底分离。

2.2.1.2 不同反应时间的影响

取除锡渣,按照液固比为 5:1 配料,控制终点酸含量为 250 g/L,先加入浓硫酸对除锡渣熟化,提高钢的浸出率,调整不同反应时间进行条件试验,控制反应温度为 80 ℃,反应完成后过滤取渣样和液样,其渣样和液样检测结果分别见表 7、表 8。

表 7 渣样结果

不同反应时间/h	In/%	Sn/%	Fe/%
1	1.41	0.79	2.64
2	1.30	2.72	2.42

表 8 液样结果

不同反应时间/h	In/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sn/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	20.87	10.30	12.17	1.12
2	24.11	11.90	11.68	0.94

从以上渣样和液样的结果来看,调整不同反应时间对除锡渣进行浸出,未能将钢彻底浸出,且有部分锡也随着钢浸出进入溶液中,不能将除锡渣中的钢和锡彻底分离。

从以上条件试验来看,采用浓硫酸对除锡渣进行浸出回收钢时,部分钢未能被浸出进入溶液,导致钢损失,且在钢的浸出过程中,部分锡也被浸出进入溶液,导致钢和锡不能分离完全,给后续钢和锡的分离造成了困难。

2.2.2 除锡渣浓盐酸浸出

直接采用生产系统浓盐酸(10 mol/L)对除锡渣

进行浸出,控制反应的液固比为 5:1,反应温度为 80 ℃,反应时间为 2 h,反应完成后取渣样和液样分析,结果见表 9。

表 9 除锡渣浓盐酸浸出渣样和渣液分析结果

成分	渣样		液样			
	In/%	Sn/%	In/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sn/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
含量	1.55	0.095	18.91	1.01	11.6	248.27

从结果表 9 来看,采用浓盐酸对除锡渣浸出也不能满足钢的浸出要求,部分锡也被浸出进入溶液中,不能达到钢和锡的分离。此外,采用浓盐酸浸出过程中,由于反应温度较高,盐酸挥发恶化操作环境,因此该方法不能在生产中投入使用。

2.2.3 除锡渣氢氧化钠浸出

根据钢氢氧化物和锡氢氧化物性质上的差异,采用氢氧化钠在高温条件下对除锡渣进行浸出试验,并针对氢氧化钠的加入量进行了条件试验。

控制反应温度为 90 ℃,液固比为 3:1,反应时间为 2 h,加入不同的碱量进行了条件试验,反应完成后进行了液固分离,并取渣样和液样,其渣样和液样检测结果分别见表 10 和表 11。

表 10 渣样结果

不同碱加入量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	In/%	Sn/%
60	27.29	0.58
80	29.68	0.36
100	30.18	0.24
120	30.31	0.13

表 11 液样结果

不同碱加入量	g/L			
	In	Sn	Fe	Cl
60	0.09	0.67	2.8	14.7
80	0.01	0.84	3.4	14.5
100	0.02	1.13	2.9	14.3
120	0.02	1.18	3.2	14.6

从表 10 和表 11 可以看出,采用氢氧化钠在高温条件下浸出除锡渣时,随着氢氧化钠加入量的增加,进入溶液中的锡含量也呈增加趋势,尤其当氢氧化钠的加入量达到 100 g/L 时,锡在氢氧化钠溶液中的浸出率达到 80% 以上,而除锡渣中的钢基本不进入溶液,实现了钢和锡的彻底分离,达到了锡的开路。经过氢氧化钠浸出后的渣再进行酸性浸出,即

可回收除锡渣中的钢,提高了钢的回收率。

[参考文献]

3 结论

1) 钢的反萃液中含有锡,为保证钢的产品质量,控制钢的反萃液温度为 50 ℃,终点 pH 值为 2.0 左右,反应时间为 1 h,并缓慢加入双氧水,双氧水加入量 5 g/L,即可达到钢和锡分离的效果。

2) 钢的反萃液除锡过程所产出的除锡渣含钢量较高,采用浓硫酸或浓盐酸浸出除锡渣均不能满足钢的浸出要求,且浸出过程中部分锡也被浸出进入溶液,不能达到钢和锡的彻底分离。为回收除锡渣中的钢,控制反应温度为 90 ℃,液固比为 3:1,反应时间为 2 h,氢氧化钠加入量达到 100 g/L 以上时,80% 的锡可以从除锡渣中分离出来,进入溶液中,且钢基本不与氢氧化钠反应,留在渣中,实现了钢和锡的彻底分离,保证了钢的产品质量,提高了钢的回收率。

- [1] 赵多强,魏昶,李旻廷,等. 高铁闪锌矿还原浸出液直接萃取分离回收钢[J]. 矿冶,2015,24(1):39-43.
- [2] 陈阳. 钢反萃液净化除杂试验研究[J]. 湖南有色金属,2012,28(3):29-31.
- [3] 李云,朱北平,成世雄,等. 钢萃取系统老化 P2O4 皂化工艺研究[J]. 中国有色冶金,2020,49(2):41-44.
- [4] 李仕庆,唐谟堂,何静. 高硅碱浸渣提钢[J]. 中南大学学报(自然科学版),2004,35(1):49-53.
- [5] 翟爱萍,杨亚军. 钢冶炼过程中反萃液净化渣的酸洗研究与应用[J]. 有色冶金节能,2015,31(5):9-11.
- [6] 杨亚军,王素霞. 钢冶炼过程中反萃液净化工艺研究与应用[C]//2014(郑州)中西部第七届有色金属工业发展论坛论文集,2014:825-827.
- [7] 王建芳,徐杰,王君. 从钢浮渣碱渣中回收钢的工艺研究[J]. 中国有色冶金,2018,47(1):65-67.

Research and Application of Tin Removal from Indium Stripping Solution

LU Kai-chen, QIN Shao-xue, PAN Hui, LIU Hong-zhang

Abstract: In the process of recovering indium from the post-reduction leaching solution during hydrometallurgical refining of zinc, part of tin enters the stripping solution, which affects the quality of subsequent refined indium. Due to the impurities such as indium and tin in the tin removal residue, tin will be gradually enriched in the system, as to affect the service life of extractant and reduce the production efficiency. In this paper, the removal of tin in the solution after stripping was studied by using the pre-adjustment of pH value-H₂O₂ oxidation method. Condition tests were made on endpoint pH value, amount of hydrogen peroxide added, reaction duration, etc. to investigate the tin removal effects under different conditions, and exploration was made on tin removal from tin removal residue by means of acid leaching and alkali leaching. The results show that the separation of indium and tin can be achieved by controlling the temperature of indium stripping solution at 50 ℃, endpoint pH at about 2.0, reaction time at 1 h, amount of hydrogen peroxide added at 5 g/L and the hydrogen peroxide being added in a low speed. Using concentrated sulfuric acid or concentrated hydrochloric acid to leach tin removal residue can not meet the requirements of indium leaching, and part of tin is leached into the solution during the process, which cannot realize the complete separation of indium and tin. If alkaline leaching approach is adopted, when the reaction temperature is controlled at 90 ℃, the liquid to solid ratio at 3:1, the reaction duration at 2 h and amount of sodium hydroxide added at 100 g/L or more, 80% of tin can be separated from tin removal residue and enters the solution, and indium is basically not react with sodium hydroxide and remains in slag, thus realizing the complete separation of indium and tin.

Key words: hydrometallurgy of zinc; indium recovery; tin removal; alkali leaching; acid leaching