

粗锡绿色短流程精炼

杨斌^{1,2,3,4} 庞俭^{1,3,4} 孔令鑫^{1,2,3,4} 徐俊杰^{1,3,4} 李一夫^{1,2,3,4} 徐宝强^{1,2,3,4}

(1. 昆明理工大学云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650093;

2. 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;

3. 昆明理工大学真空冶金国家工程研究中心, 云南 昆明 650093;

4. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 针对传统粗锡精炼技术存在的工艺流程长、杂质脱除难、环境影响大等问题, 提出“凝析离心-氧化除杂-连续结晶-真空挥发”粗锡精炼新技术思路。系统开展了粗锡凝析离心除铁砷、氧化除铜镍锑、连续结晶除银、真空挥发除铅铋的理论研究, 阐明杂质组元固-液-气相间的迁移和分布规律, 并进行小型实验、半工业实验和工业实验。实验结果表明, 粗锡绿色短流程精炼新技术可生产纯度为99.99%的精锡, 精锡品质达到国标4N锡要求。与传统粗锡精炼技术相比, 粗锡绿色短流程精炼新技术具有原料适应性强、辅料消耗少、“三废”排放少、锡直收率高、渣率低、综合能耗低、生产成本低等优点。

[关键词] 粗锡; 凝析离心; 氧化除杂; 连续结晶; 真空挥发; 精炼

[中图分类号] TF814

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2023)01-0021-12

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2023.01.004

0 前言

锡是人类社会最早发现并使用的金属之一, 在人类文明进程中一直扮演着重要角色, 是支撑国防军工、航空航天、电子信息、光伏等高科技产业不可或缺的战略金属^[1-2]。我国锡储量、产量和消费量均居世界首位, 分别约占全球的25%、35%和45%^[3]。

随着锡矿资源开采的不断深入, 高品位锡矿越来越少, 目前锡冶炼主要以低品位复杂锡矿为原料。另外, 随着社会经济的不断发展, 每年产生大量的镀锡薄板废料、含锡合金废料、热镀锡渣和锡箔灰、波峰焊渣、电镀泥、电子废弃物等含锡二次资源。这些二次资源逐年增加, 含有大量的有价金属, 利用价值巨大, 但存在种类多、品种杂、回收难度大、综合回收率低、环境影响大等问题^[4]。因此, 如何清洁高效利用含锡一次资源及二次资源, 提取并精炼金属锡是目前锡行业亟待解决的重大难题。

传统粗锡精炼技术分为火法精炼和电解精炼两种。粗锡火法精炼生产能力较高, 生产过程中积压的锡量较少, 是目前国内外广泛采用的技术。但随着锡矿开采的不断深入, 锡精矿品位逐渐下降, 且随着含锡二次资源的不断增多, 冶炼和回收产出的粗锡杂质元素多, 且含量高。因此, 传统粗锡火法精炼技术面临杂质脱除难、工艺流程长、锡直收率低、生产成本低、环境影响大等问题。电解精炼仅在少数锡冶炼厂使用, 具有作业流程短、锡直收率高等优点, 但也存在投资费用大、生产周期长、废电解液处

[收稿日期] 2023-01-10

[基金项目] 国家自然科学基金项目(U1502271); 科技部“创新人才推进计划”项目(2014RA4018); 教育部“创新团队发展计划”项目(IRT1250); 国家重点研发计划重点专项课题(2016YFC0400404); 云南省科技领军人才项目(2014HA003); 云南省科技计划重点项目(2014FA001)

[作者简介] 杨斌(1965—), 工学博士, 二级教授, “国家高层次人才特殊支持计划”科技创新领军人才, 云南省科技领军人才, 主要从事有色金属真空冶金应用基础研究、工程技术开发和产业化应用等工作。

[引用格式] 杨斌, 庞俭, 孔令鑫, 等. 粗锡绿色短流程精炼[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(1): 21-32.

理难、环境影响大等问题。与此同时,现代工业应用对精锡品质提出更高要求,锡锭标准日益苛刻。因此,升级粗锡精炼技术,开发绿色短流程新技术,生产高品质精锡,是锡冶金亟待解决的难题。

本文提出“凝析离心-氧化除杂-连续结晶-真空挥发”的短流程精炼粗锡新思路,并围绕上述思路,系统开展了凝析离心除铁砷、氧化除铜镍锑、连续结晶除银、真空挥发除铅铋的应用基础研究、小型实验、半工业实验和工业实验研究,最终开发形成了粗锡绿色短流程精炼新技术,解决了粗锡精炼的世

界性难题。

1 粗锡凝析离心除铁砷

针对传统工艺除铁砷存在渣量大、锡直收率低、劳动强度大、污染严重等问题,提出了粗锡凝析离心高效除铁砷新思路,并开展了理论研究、小型实验、半工业实验和工业化实验,实现粗锡中铁砷杂质的高效去除。

1.1 理论研究

Sn-Fe 和 Sn-As 二元合金相图^[5]如图 1 所示。

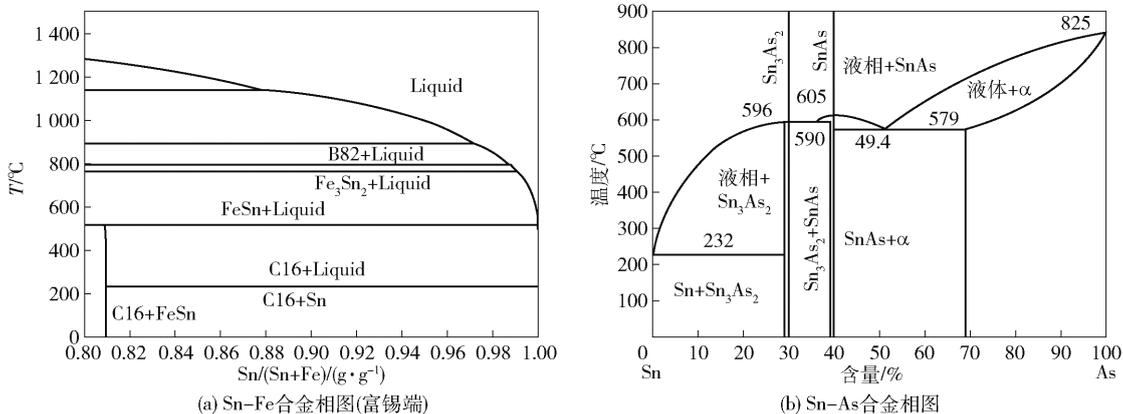


图 1 Sn-Fe 合金相图(富锡端)与 Sn-As 合金相图

图 1 表明,锡与铁会形成 Fe₃Sn₂、FeSn 等金属间化合物,锡与砷会形成 Sn₃As₂、SnAs 等金属间化合物。在粗锡降温过程中,铁、砷以化合物形态析出,通过离心力作用,与锡液快速分离。

1.2 实验研究

1.2.1 小型实验

采用云南某锡冶炼厂提供的粗锡为原料,通过自制的凝析离心机,开展了不同温度、转速等条件下

的粗锡凝析离心除铁砷实验,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当温度高于 390 °C 时,离心渣中 Sn 含量低于 53.29%,同时 Fe 和 As 富集于渣中;当离心机转速由 300 r/min 增加到 900 r/min 时,离心渣中的 Sn 含量由 57.97% 降至 53.29%,同时 Fe 和 As 富集在渣中,表明锡与铁砷分离效果好。

基于上述实验结果,在离心机转速小于 1000 r/min、温度 300 ~ 450 °C、甩渣时间 30 s 的条件下,开展粗

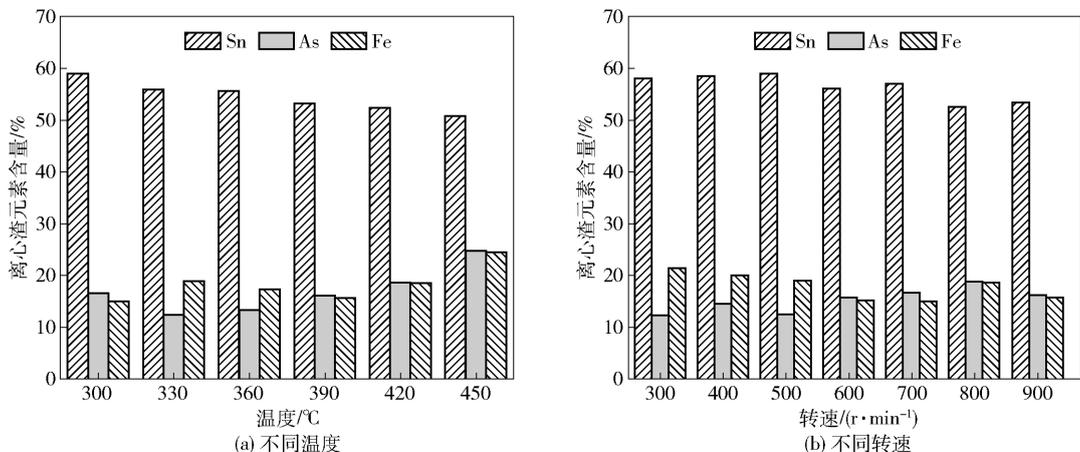


图 2 粗锡凝析离心除铁砷产生的离心渣中各元素含量随温度和转速变化情况

锡凝析离心除铁砷实验研究,结果见表1。

表1 粗锡凝析离心除铁砷实验结果

物料名称	Sn/%	As/%	Fe/%
原料	75.27	7.68	9.89
离心锡	93.50	1.32	0.78
离心渣	52.27	15.569	22.23

由表1可知,离心锡中铁含量由9.89%降至0.78%,砷含量由7.68%降至1.32%,这说明凝析离心的铁和砷去除效果较好。

1.2.2 半工业实验

在转速850~900 r/min、温度430~480℃、甩渣时间30 s的条件下,开展凝析离心除铁砷半工业实验,结果见表2。

表2 粗锡凝析离心除铁砷半工业实验结果

原料/产品	物料名称	质量/t	含量/%			质量/t		
			Sn	As	Fe	Sn	As	Fe
原料	熔析渣 I	32	83.65	13.51	0.621	26.77	4.32	0.20
	乙锡	150	73.48	8.82	11.52	110.22	13.23	17.28
	凝析渣 II	220	82.81	4.75	7.38	182.18	10.45	16.24
	小计	402	-	-	-	319.17	28.00	33.72
产品	离心锡	269	93.42	1.22	0.98	251.30	3.28	2.65
	离心渣	133	51.27	18.57	23.23	68.19	24.70	30.90
	小计	402	-	-	-	319.49	27.98	33.53

由表2可知,91.64%的铁和88.21%的砷进入离心渣中,表明铁、砷和金属锡的分离效果好。

1.2.3 工业实验

采用自主研发的粗锡凝析旋转离心装备(处理能力为30 t/天·套),开展为期5个月的工业实验,

产出的离心渣成分见表3。结合工业实验与小试生产情况,对操作控制和参数进行了优化改进,控制温度为400~460℃、离心机转速750 r/min、作业时间80 s,离心渣含锡量由调整前的平均值58.84%下降到56.22%。

表3 凝析离心除铁砷产生的离心渣元素含量

实验	月份	Sn/%	Pb/%	As/%	Fe/%	Cu/%	Bi/%	Sb/%
试运行	1月	59.58	4.70	15.42	12.97	0.981	0.159	0.480
	2月	59.43	4.08	17.15	12.48	0.769	0.128	0.370
	3月	59.90	3.46	17.17	13.18	0.739	0.139	0.367
	4月	58.39	3.06	18.35	13.94	0.557	0.163	0.330
	5月	57.64	3.41	18.04	13.77	0.751	0.135	0.368
调整前	2~5月平均	58.84	3.51	17.68	13.34	0.704	0.141	0.359
调整后	-	56.22	3.31	18.37	13.35	0.702	0.131	0.356

2 粗锡氧化除铜镍锑

对于除铁砷后的粗锡,传统采用“加硫除铜-结晶除铅铋-加铝除砷锑”工艺进一步脱杂。随着粗锡中铜、镍、锑含量升高,传统工艺杂质脱除难、效率低、设备故障率高。针对上述问题,提出在结晶之前采用氧化除铜镍锑的新技术思路,并开展理论研究、小型实验、半工业实验和工业化实验,实现了铜、镍和锑的高效去除。

2.1 理论研究

采用FactSage热力学软件计算得到Sn-Cu相图和Sn-Cu-S相图(图3)^[5],以及Sn-S、Cu-S体系的热力学平衡图(图4)。

由图3可知,Sn-Cu-S体系中,铜和锡与硫会形成Cu₂SnS₃、Cu₂Sn₃S₇等复杂化合物;由图4可知,通过控制温度和体系的硫势,使锡以单质形式存在,使铜以Cu₂S的形式存在,即可实现铜的深度脱除。

Al-Ni、Al-Sb二元合金相图^[6]如图5所示。

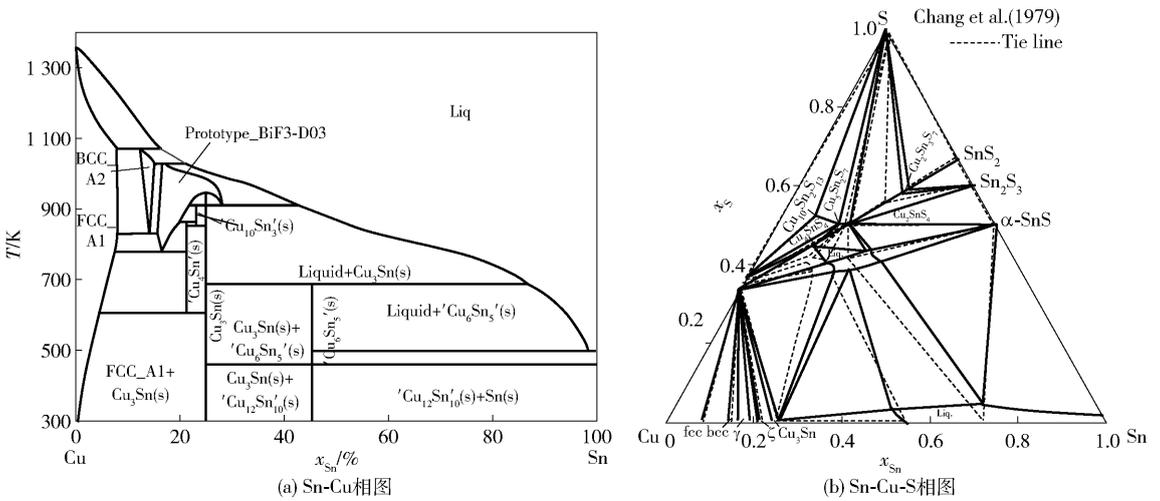


图3 Sn-Cu 和 Sn-Cu-S 相图

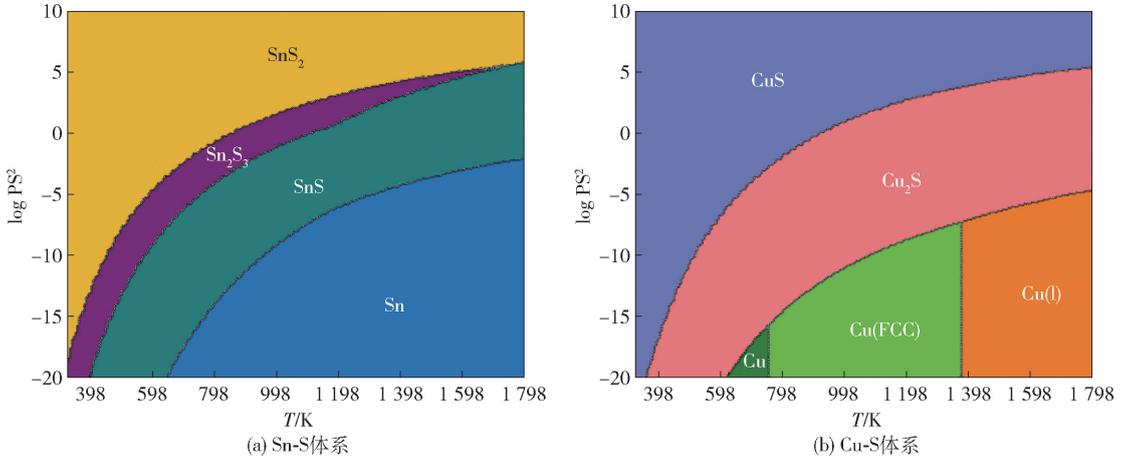


图4 Sn-S 和 Cu-S 体系热力学平衡图

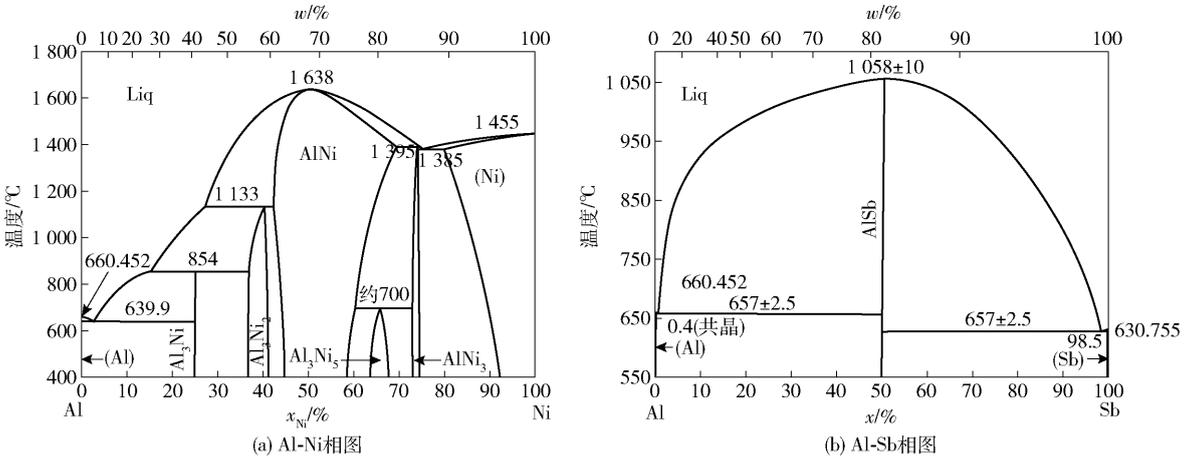


图5 Al-Ni、Al-Sb 相图

由图5可知,采用铝作氧化剂,与镍、锑等易形成高熔点金属间化合物,且金属间化合物的密度远小于锡,将浮于表面形成浮渣,从而实现镍、锑等杂质的有效去除。

2.2 加硫除铜实验^[7]

以凝析除铁砷后的粗锡为原料,在温度 240 ~

260 °C,硫加入量为理论量的 110% ~ 120%,搅拌时间 2 ~ 3 h 的条件下,开展加硫除铜工业实验研究,结果见表4。

由表4可知,加硫除铜工业实验的铜脱除率超过 97%,粗锡铜含量降至 0.007%,锡直收率大于 98%。

2.3 加铝除镍锑实验^[8]

2.3.1 小型实验

以除铜后的粗锡为原料,添加 1.3 倍理论值的

铝,控制高温 300 ~ 330 °C 除镍,低温 230 ~ 270 °C 除锑,除残铝温度大于 260 °C,开展小型实验研究,结果见表 5。

表 4 加硫除铜工业实验结果

序号	投入/产出	物料名称	质量/t	Sn/%	As/%	Sb/%	Cu/%	Ni/%
1 [#]	投入	粗锡	149.77	93.89	0.073	0.62	0.48	0.03
	产出	除铜粗锡	146.77	94.39	0.072	0.63	0.011	0.03
		铜渣	3.29	63.05	0.001	0.02	20.43	0.037
2 [#]	投入	粗锡	184.25	95.11	0.14	0.37	0.49	0.04
	产出	除铜粗锡	180.31	95.70	0.14	0.38	0.007	0.038
		铜渣	4.61	58.27	0.001	0.02	18.53	0.042

表 5 加铝除镍锑小型实验结果

序号	投入/产出	物料名称	Sn/%	Pb/%	As/%	Sb/%	Cu/%	Ni/%
1 [#]	投入	除铜粗锡	95.72	2.91	0.17	0.32	0.045	0.051
	产出	除镍锑锡	96.11	2.94	0.001	0.009	0.011	0.0007
		铝渣	59.61	1.22	5.68	10.51	1.17	1.71
2 [#]	投入	除铜粗锡	94.98	3.17	0.042	0.27	0.061	0.03
	产出	除镍锑锡	95.49	3.21	0.001	0.008	0.012	0.004
		铝渣	58.58	1.39	1.37	8.76	1.64	0.99

由表 5 可知,经过加铝除镍锑实验,粗锡中的镍含量可降至 0.000 7%,锑含量可降至 0.008%,镍、锑脱除效果较好。

2.3.2 半工业实验

以除铜后的粗锡为原料,在与小型实验相同条件下,开展半工业实验研究,结果见表 6。

由表 6 可知,粗锡中镍含量降至 0.000 4%,锑含量降至 0.011%,说明加铝除镍锑效果较好。

2.3.3 工业实验

以除铜后的粗锡为原料,在与半工业实验相同条件下,开展工业实验研究,结果见表 7。

表 6 加铝除镍锑半工业实验结果

序号	投入/产出	物料名称	质量/t	Sn/%	Pb/%	As/%	Sb/%	Cu/%	Ni/%
1 [#]	投入	除铜粗锡	51.15	94.39	4.11	0.072	0.630	0.031	0.030 0
	产出	除镍锑锡	49.65	95.36	4.17	0.001	0.014	0.009	0.000 4
		铝渣	1.60	58.50	1.92	2.260	19.71	0.710	0.950 0
2 [#]	投入	除铜粗锡	44.75	95.70	3.09	0.140 0	0.380	0.027	0.038 0
	产出	除镍锑锡	43.45	96.56	3.13	0.000 9	0.011	0.009	0.000 5
		铝渣	1.45	60.02	1.66	4.290 0	11.42	0.570	1.160 0

表 7 加铝除镍锑工业实验结果

序号	投入/产出	物料名称	重量/t	Sn/%	Pb/%	As/%	Sb/%	Cu/%	Ni/%
1 [#]	投入	除铜粗锡	153.39	94.78	3.93	0.055	0.570	0.011	0.048 0
	产出	除镍锑锡	148.97	95.69	3.99	0.001	0.014	0.011	0.000 8
		铝渣	4.82	58.91	1.76	1.720	17.73	1.280	1.510 0
2 [#]	投入	除铜粗锡	134.25	95.33	3.29	0.038 0	0.420	0.019	0.033 0
	产出	除镍锑锡	130.42	96.10	3.33	0.000 9	0.012	0.010	0.000 5
		铝渣	4.42	59.96	1.66	1.130 0	12.39	1.190	0.990 0

由表 7 可知,粗锡中镍含量降至 0.000 5%,铈含量降至 0.012%,镍脱除率大于 95%。

3 粗锡连续结晶除银

针对传统结晶机处理含银量高的粗锡时存在锡熔体粘度大、除杂效果差、银富集效率低、设备寿命

短等问题,提出连续结晶除银新思路,并开展理论研究、小型实验、半工业实验和工业化实验,开发形成了连续结晶除银技术。

3.1 理论研究

锡基二元合金相图^[6]如图 6 所示。

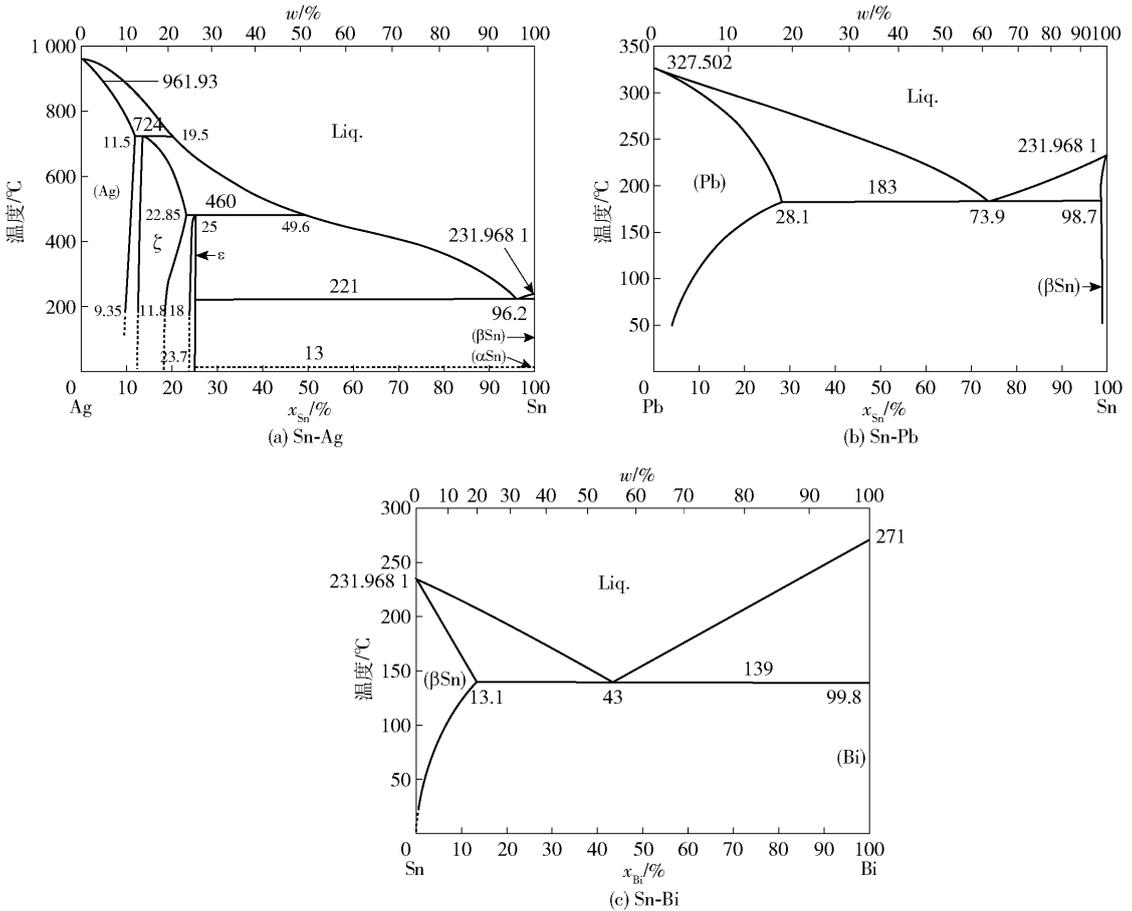


图 6 锡基二元合金相图

由图 6 可知,银、铅、铋均与锡存在共晶点,在 183 ~ 232 °C 时通过结晶,理论上可将锡中银含量降至 0.000 1%,同时除去部分铅和铋。

3.2 实验研究

3.2.1 小型实验

采用自制结晶机(图 7),开展 Sn-Ag、Sn-Pb 和 Sn-Bi 合金连续结晶小型实验研究,结果如图 8 ~ 图 10 所示。

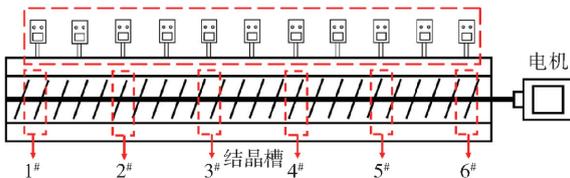


图 7 连续结晶样位置

由图 8 ~ 图 10 可知,随着时间延长,银、铅、铋元素的迁移量均增多,且均是从高温端向低温端迁移,从而与锡实现深度分离。

3.2.2 半工业实验

开展粗锡连续结晶除银半工业化实验,处理粗锡 10.2 t,实验条件见表 8,结果见表 9。

由表 9 可知,槽头所得锡中银含量降至 0.000 1%;槽尾所得高银粗锡中银含量上升至 0.205 6%,银富集了 17.4 倍。

3.2.3 工业实验

采用自主研制的大型连续结晶机^[9-10](处理量 45 t/天·台),开展工业实验,实验条件见表 10,实验结果见表 11。

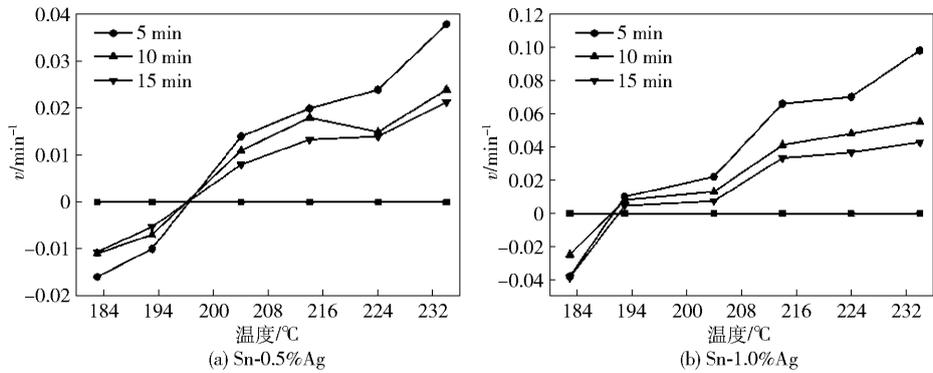


图8 Sn-Ag合金连续结晶银迁移速率变化图

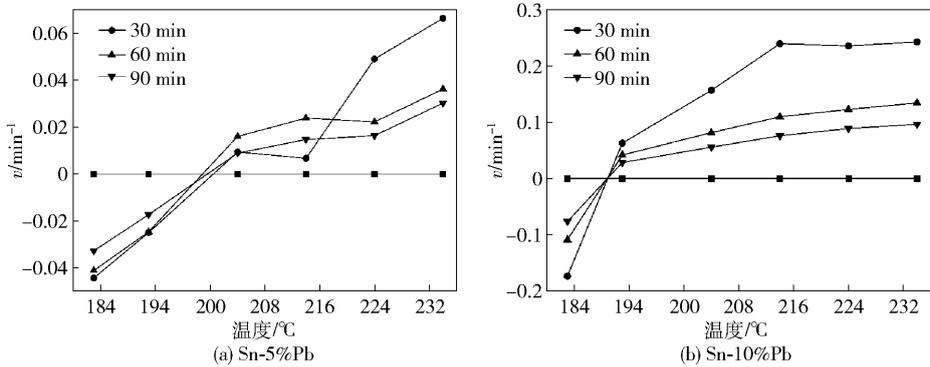


图9 Sn-Pb合金连续结晶铅迁移速率变化图

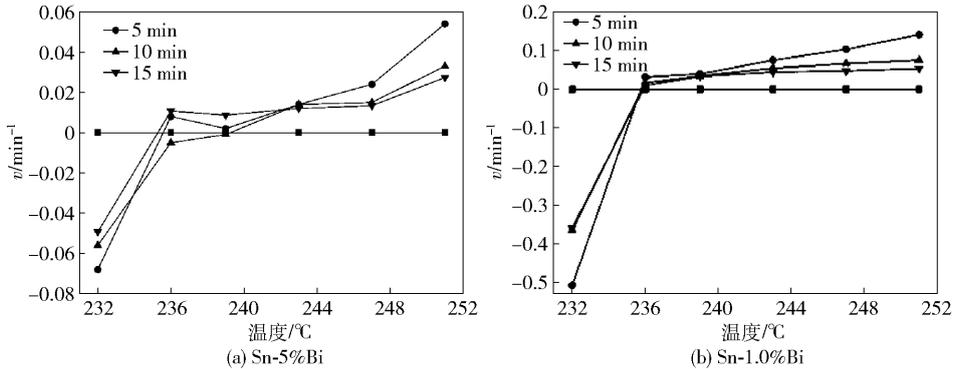


图10 Sn-Bi合金连续结晶铋迁移速率变化图

表8 连续结晶除银半工业化实验条件

位置	第一段	第二段	第三段	第四段	第五段	第六段	第七段
内壁温度/°C	185	194	202	210	218	226	232

注:电机转速 800 r/min。

表9 连续结晶除银半工业化实验结果

元素	Sn/%	Pb/%	As/%	Bi/%	Sb/%	Ag/%	In/%
原料	93.4	4.780 0	0.096 3	0.193 0	0.228 0	0.011 8	0.018 6
低银钢粗锡	-	0.009 2	0.001 6	0.012 1	0.012 9	0.000 1	0.005 4
高银钢粗锡	64.8	-	-	-	-	0.205 6	0.309 8

表 10 连续结晶除银工业实验条件

位置	第一段	第二段	第三段	第四段	第五段	第六段
内壁温度/℃	183	193	203	212	222	232

表 11 连续结晶除银工业实验结果

元素	重量/t	Sn/%	Pb/%	As/%	Sb/%	Cu/%	Ni/%	Ag/%
原料	198.76	96.16	3.290	0.0012	0.012	0.0110	0.0005	0.00700
低银钢粗锡	170.34	99.56	0.014	0.0012	0.012	0.0004	0.0003	0.00006
高银钢粗锡	28.42	75.82	22.930	0.0009	0.012	0.0740	0.0018	0.04900

注:电机转速 < 900 r/min。

由表 11 可知,经过连续结晶除银,银含量降至 0.00006%,达到 4N 精锡国家标准杂质含量要求 (Ag < 0.0005%)。

4 真空挥发除铅铋

通过结晶分离,铅、铋含量还无法满足 4N 精锡要求,因此提出真空挥发除铅铋新思路,开展理论研究、小型实验、半工业实验和工业化实验,开发了真空挥发脱除铅铋生产高品质精锡技术。

4.1 理论研究

分别采用式(1)、式(2)计算了纯金属的饱和蒸气压和 Sn-Pb、Sn-Bi 合金体系的分离系数,结果如图 11 和图 12^[11-13]所示。

$$\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\gamma_j \cdot p_j^*}{\gamma_i \cdot p_i^*} \quad (2)$$

式中,A、B、C、D 为蒸发常数,可从文献^[14]中获得; p^* 即为纯物质饱和蒸气压; β 为 $i-j$ 二元合金的分离系数; γ_i 和 γ_j 分为组分 i 和 j 的活度系数; p_i^* 和 p_j^* 为组分 i 和 j 的纯物质饱和蒸气压。

由图 11 可知,同一温度下,铅和铋的饱和蒸气压远大于锡,铅、铋挥发进入气相,锡残留在液相。由图 12 可知,Sn-Pb 和 Sn-Bi 的分离系数远小于

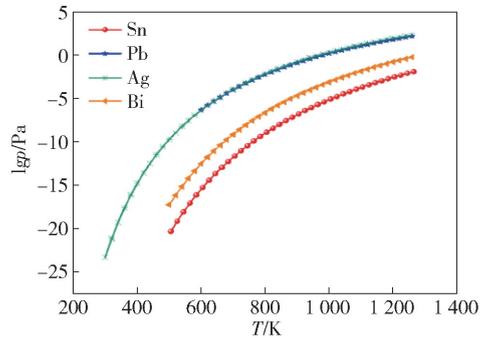


图 11 纯金属的饱和蒸气压与温度关系图

1,说明真空挥发可有效分离 Sn-Pb 和 Sn-Bi 合金。

采用简化的分子相互作用体积模型计算并绘制了 Sn-Pb、Sn-Bi、Sn-Pb-Bi 等合金体系的气液平衡相图,结果如图 13 所示,实现了锡基合金真空分离效果的准确定量预测。

4.2 实验研究

4.2.1 小型实验^[15-16]

以含锡量 97.42% 的粗锡为原料,开展粗锡真空挥发小型实验,考察蒸馏温度、保温时间等对真空挥发除铅铋效果的影响,结果如图 14 所示。

由图 14 知,随着温度的升高和保温时间的延长,残留物中铅和铋的含量降低,锡含量升高,锡直收率下降。

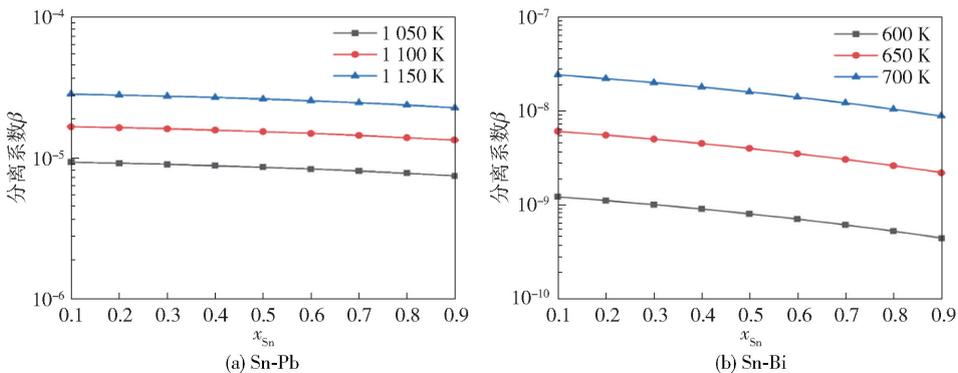


图 12 合金体系的分离系数

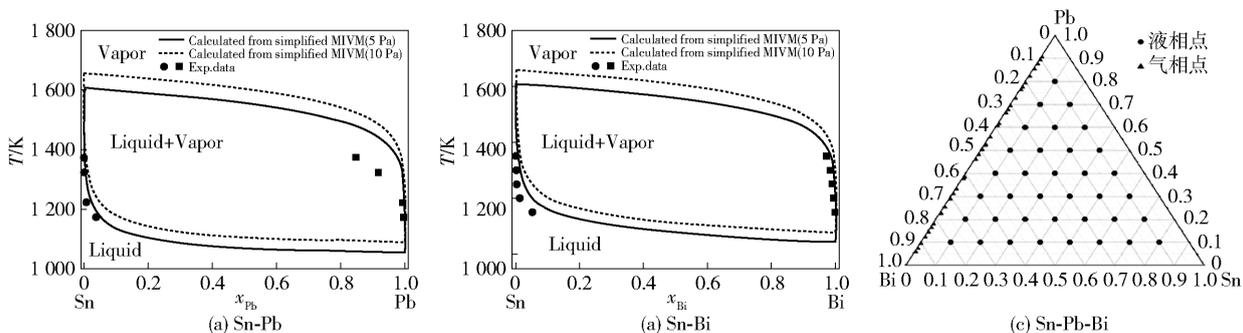


图 13 锡基合金气液平衡相图

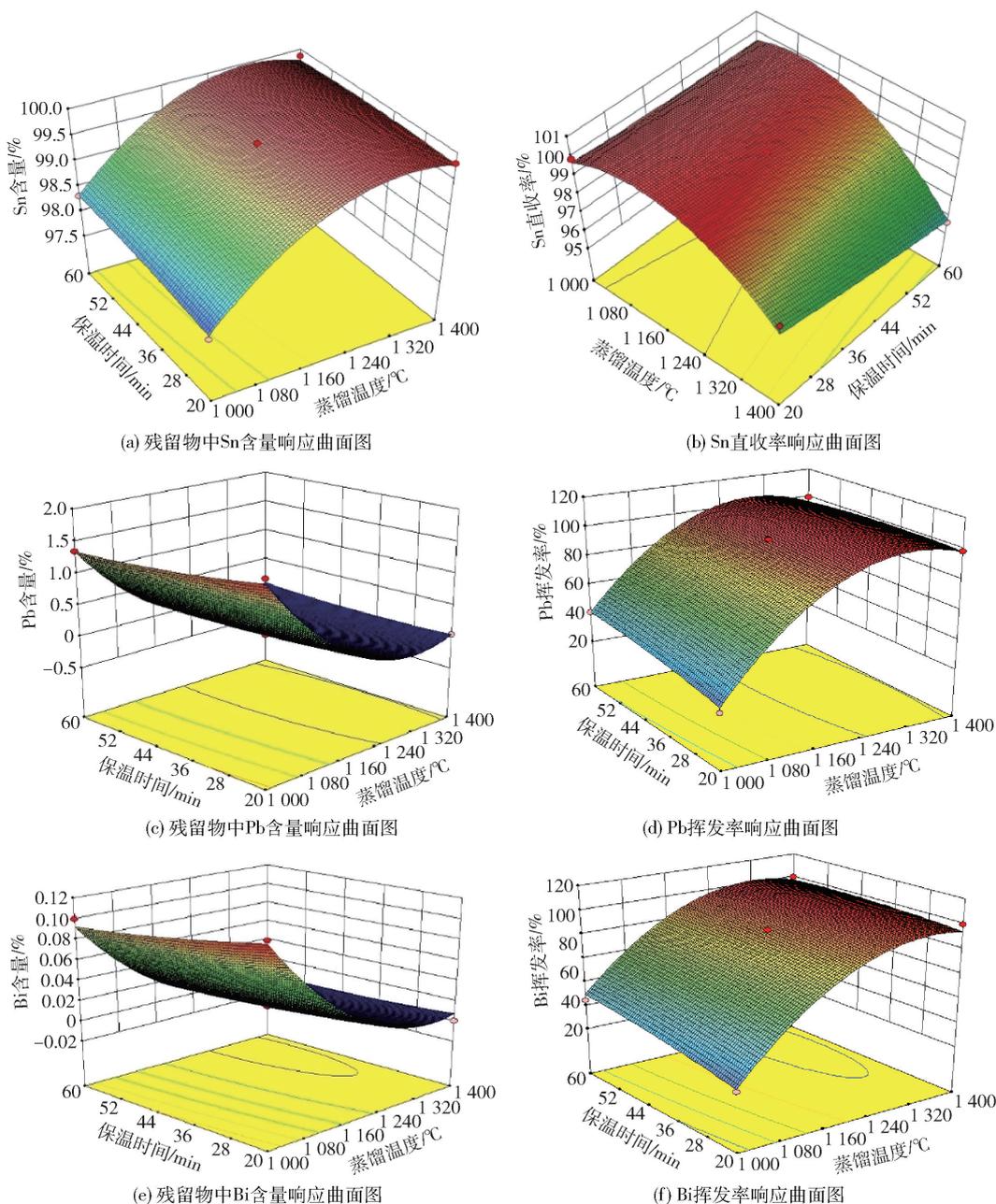


图 14 小型实验结果

4.2.2 半工业实验

在真空度小于 10 Pa、挥发温度 1 000 ~ 1 200 ℃

条件下,开展了 20 t 级粗锡真空挥发半工业实验,结果见表 12。

表 12 20 t 级真空挥发除铅铋半工业实验结果

投入/产出	物料名称	质量/t	元素含量/%			
			Sn	Pb	Bi	Ag
投入	粗锡	17.80	99.50	0.015	0.085 0	0.000 07
	残留物(精锡)	13.40	99.99	0.003	0.002 3	0.000 04
产出	挥发物	4.44	98.03	0.051	0.330 0	0.000 16
4N 锡杂质含量标准(GB/T 728—2020)			99.99	<0.003 5	<0.002 5	<0.000 5

由表 12 可知,粗锡中铅的脱除率为 85.0%,铋的脱除率达到 98.0%,精锡的铅和铋含量满足国标 4N 锡要求。

4.2.3 工业实验

采用自主研制的金属锡连续真空挥发新装

备^[17-19],在真空度小于 10 Pa、挥发温度 1 000 ~ 1 200 ℃条件下,开展 50 t 级真空挥发工业实验,结果见表 13。结果表明,铅脱除率大于 92%,铋脱除率超过 99%,精锡品质达到国标 4N 锡要求。

表 13 50 t 真空挥发除铅铋工业实验结果

投入/产出	名称	质量/t	元素含量/%			
			Sn	Pb	Bi	Ag
投入	粗锡	48.00	99.50	0.015 00	0.085 0	0.000 07
	残留物(精锡)	38.88	99.99	0.001 5	0.001 0	0.000 03
产出	挥发物	9.12	97.41	0.072 0	0.440 0	0.000 24
4N 锡杂质含量标准(GB/T 728—2020)			99.99	<0.003 5	<0.002 5	<0.000 5

5 粗锡短流程精炼新技术

在凝析离心除铁砷、氧化除铜镍锑、连续结晶除银、真空挥发除铅铋关键技术研发成功的基础上,构建了“凝析离心-氧化除杂-连续结晶-真空挥发”的

粗锡短流程精炼新技术。传统精炼技术和精锡短流程精炼新技术的工艺流程分别如图 15 所示。

传统工艺与新工艺的国内外技术经济指标对比见表 14。与传统技术相比,精锡短流程精炼技术经济指标先进,创新性强。

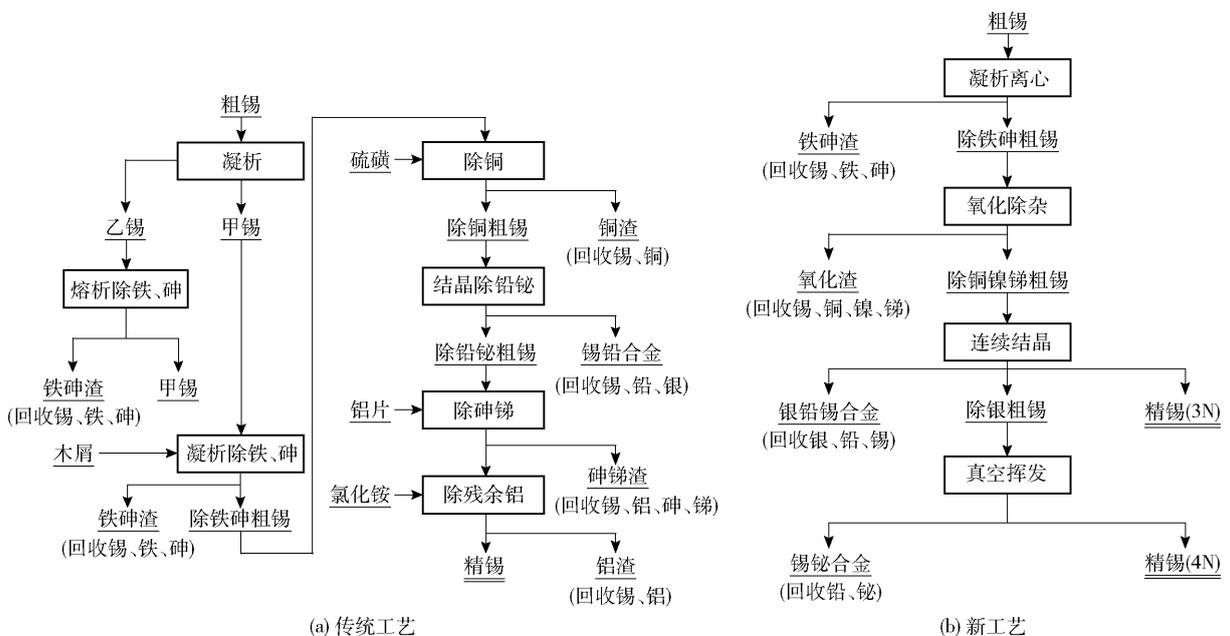


图 15 粗锡精炼工艺流程图

表 14 传统工艺与粗锡短流程精炼工艺的国内外技术经济指标对比

项目	传统技术		新技术	新技术优势
	马来西亚冶炼集团	云南某锡冶炼厂	云南某锡冶炼厂	
原料成分	粗锡 (Fe < 1%、 Cu < 0.4%、 Pb < 3%、 Ni < 0.04%、 (As + Sb) < 1%、 Bi < 0.2%)	粗锡 (Fe < 1.2%、 Cu < 0.5%、 Pb < 3.5%、 Ni < 0.03%、 (As + Sb) < 1.5%、 Bi < 0.25%)	粗锡 (Fe 约 10%、 Cu 约 3%、Pb 约 10%、 Ni 约 2%、 (As + Sb) 约 5%、 Bi 约 1%、 Ag 约 0.1%)	原料适应性强
辅料	铅锭 (30 kg/t) 硫磺 (3 kg/t) 铝锭 (7 kg/t) 木屑 (2 kg/t) 烟煤 (90 kg/t) 氯化铵 (2 kg/t)	铅锭 (40 kg/t) 硫磺 (5 kg/t) 铝锭 (6.5 kg/t) 木屑 (5.5 kg/t) 烟煤 (110 kg/t) 氯化铵 (5 kg/t)	硫磺 (2.3 kg/t) 铝锭 (3.5 kg/t) 木屑 (3.1 kg/t) 氯化铵 (2.5 kg/t)	辅料消耗少
主要设备	熔析炉 熔锡锅 电热连续结晶机	熔析炉 熔锡锅 电热连续结晶机	凝析旋转离心装备 连续结晶装备 连续真空挥发装备	生产规模大、 自动化水平高
环境影响 安全风险	粉尘浓度高,作业环境差; 劳动强度大	粉尘浓度高,作业环境 差;劳动强度大	基本无粉尘、无废水产生; 劳动强度较低;作业环境好	“三废”排放少
锡直收率/%	77.9	80.0	86.5	高
生产周期/d	2.0	1.5	1.0	短
渣率/%	35.00	42.80	26.13	低
综合能耗/(kgce/t)	-	117	100	低
劳动生产率/(t/年·人)	40	72	290	高
生产成本/(元/t)	-	2 375	1 271	低
产品纯度/%	99.85	99.99	99.99	优

由表 14 可知,粗锡短流程精炼新技术具有原料适应性强、“三废”排放少、锡直收率高、渣率低、杂质脱除率高、综合能耗低、生产成本低和产品纯度高等优势。

6 结束语

针对传统粗锡精炼技术存在的问题,以粗锡为研究对象,将凝析离心、氧化除杂、连续结晶、真空挥发等技术灵活匹配,高效深度脱除粗锡中的杂质元素,清洁高效生产高品质精锡。通过基础理论、小型实验、半工业实验、工业实验等研究工作,开发了凝析离心除铁砷、氧化除铜镍锑、连续结晶除银、真空挥发除铅铋新工艺,构建了“凝析离心-氧化除杂-连续结晶-真空挥发”粗锡短流程精炼新技术,实现了粗锡中杂质的深度脱除,实现了粗锡绿色短流程精炼。

[参考文献]

- [1] 宋兴诚. 锡冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005.
- [2] 昆明理工大学冶金系,真空冶金及材料研究所. 戴永年论文选-有色金属真空冶金及锡冶金[M]. 1997.
- [3] 王伊杰, 时晨, 王海军, 等. 我国锡矿资源开发利用形势与“十四五”发展建议[J]. 自然资源情报, 2022 (7): 32-36.
- [4] 张锋. 全球锡资源供需现状研究与思考[J]. 中国金属通报, 2019 (4): 20-21, 23.
- [5] GUO C P, ZHANG X B, LI C R, et al. Thermodynamic description of the Cu-S-Sn system[J]. International Journal of Materials Research, 2018, 109 (3): 201-218.
- [6] 戴永年. 二元合金相图集[M]. 北京:科学出版社, 2009.
- [7] 许耀月. 粗锡火法精炼除杂工艺除铜实践及除砷试验探索[J]. 世界有色金属, 2019, (23): 16, 18.
- [8] 陈云, 刘庆东. 锡火法精炼脱除镍的探索与实践[J].

- 中国有色冶金, 2019, 48(1): 14-16.
- [9] 李周华, 谢云华, 陈麒阳, 等. 锡精炼电热连续结晶机自动喷水系统开发与应用[J]. 有色设备, 2020, 34(4): 62-67.
- [10] 谢云华, 陈麒阳, 李周华, 等. 锡精炼电热连续结晶机喷水自动化探索与实践[J]. 云南冶金, 2020, 49(3): 141-144.
- [11] YOU Y J, KONG L X, XU J J, et al. Calculation of evaporation rates of all components in Ag-Pb-Sn ternary alloy in vacuum distillation using modified molecular interaction volume model [J]. Materials Research Express, 2021, 8(7).
- [12] WANG D, YANG B, XU B Q, et al. Prediction of azeotropy for binary alloys in vacuum distillation [J]. Vacuum, 2019, 166: 206-211.
- [13] WANG S P, XU B Q, LI Y F, et al. The Investigation of Removal and Occurrence State of Impurity Elements During Crude Tin Vacuum Distillation [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(2): 700-714.
- [14] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [15] LI G F, ZHOU Z Q, CHEN X M, et al. Structural, Relative Stable, and Electronic Properties of Pb_nSn_m ($n = 2-12$) Clusters were Investigated Using Density Functional Theory [J]. Journal of Cluster Science, 2017, 28(5): 2503-2516.
- [16] NAN C B, YANG H W, YANG B, et al. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation [J]. Vacuum, 2017, 135: 109-114.
- [17] 李一夫, 蒲正浩, 杨斌, 等. 一种处理热镀锌渣或锌锡粉的连续真空蒸馏设备: CN207958472U [P]. 2018. 10. 12.
- [18] 李一夫, 蒲正浩, 杨斌, 等. 一种内热式连续真空蒸馏炉: CN107523696B [P]. 2022-12-23.
- [19] 李一夫, 杨斌, 赵娜, 等. 一种立式炉蒸馏系统汇流盘平衡机构: CN204286056U [P]. 2015-04-22.

Green Short-Process Refining of Crude Tin

YANG Bin, PANG Jian, KONG Lingxin, XU Junjie, LI Yifu, XU Baoqiang

Abstract: In view of the problems of traditional crude tin refining technology such as long process flow, difficulty in impurity removal and heavy environmental pollution, a new process composed of “condensation and centrifugation, oxidation, continuous crystallization and vacuum volatilization” was proposed for refining of crude tin. The theoretical research on the removal of iron and arsenic by centrifugation, copper, nickel and antimony by oxidation, silver by continuous crystallization and lead and bismuth by vacuum volatilization of crude tin has been systematically carried out. The migration and distribution law of impurity components between solid-liquid and gas phases has been clarified. And small-scale, semi-industrial and industrial tests have been carried out. The experimental results show that the new green short-process refining technology of crude tin can produce 99.99% refined tin, and the quality of refined tin can meet the national standard of 4N tin. Compared with the traditional crude tin refining technology, the new green short-process refining technology of crude tin has the advantages of strong adaptability of raw materials, less consumption of auxiliary materials, less discharge of “three wastes”, high direct tin yield, low slag rate sh, low comprehensive energy consumption, and low production cost.

Key words: crude tin; condensation and centrifugation; oxidation; continuous crystallization; vacuum volatilization; refining