

高铈锡阳极泥锡铈分离

陈绍春^{1,2}, 陈绍雄², 华一新¹, 苏瑞春²

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南锡业研究院有限公司, 云南 个旧 661000)

[摘 要] 铈是锡冶炼中常见的杂质, 锡铈分离是锡生产中经常遇到的难题之一。本文采用 NaOH 浸出→氧化沉铈→净化除杂→电积工艺, 将锡阳极泥中的锡、铈分离, 产出阴极锡试验结果表明: 在 NaOH 初始浓度为 167 g/L、液固体积质量比为 5:1、浸出温度 150 ℃、浸出时间 60 min 的条件下, 锡浸出率为 89.68%, 铈浸出率为 75.57%。浸出液氧化沉铈, 铈沉淀率 99% 以上, 产出的铈酸钠达到化工合格品质量标准要求。沉铈后液加入硫化钠脱铅后电积, 电积产出阴极锡的质量达到精锡质量标准要求。该工艺能够将高铈锡阳极泥中大部分的锡和铈分离, 以精锡和铈酸钠的形式分别予以回收, 回收得到的产品的价值较高。

[关键词] 锡阳极泥; NaOH 浸出; 电积; 锡铈分离; 铈酸钠

[中图分类号] TF814; TF818 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)03-0048-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.008

云南某冶炼公司自产锡阳极泥采用盐酸浸出—置換水解法^[1]处理, 投入生产应用多年。随着阳极泥中铈含量的增高、银含量的降低, 导致盐酸消耗增加, 并且银进入浸出液的损失率也在增加, 经济效益变差, 因此需要寻找新的处理工艺。

从锡阳极泥中回收有价金属的方法很多^[2-4]。火法冶炼回收工艺现有文献成果: 李伟等^[5]采用两段真空碳热还原法挥发锡阳极泥中的铈, 铈的脱除率较高, 但是真空设备投资大、处理量小, 工业应用困难; 宋兴诚等^[6]采用回转式熔炼炉还原熔炼阳极泥, 产出的粗合金加入真空炉, 根据金属沸点的差异分别蒸馏回收有价金属, 虽然能将锡阳极泥中的锡、铅、铋、金、银、铈等有价金属回收, 但是能耗高, 回收效益不高; 张启旺^[7]采用回转窑焙烧阳极泥挥发脱铈, 具有处理流程短的优点, 但是在铈大量挥发的同时锡也有较大程度的挥发, 且铈、锡烟尘二次处理困难, 影响了工艺的工业化应用。湿法回收工艺现有文献成果: 杜杰等^[8]采

用添加氧化剂的无机酸, 在加热条件下将锡阳极泥中的锡、铈同时浸出, 再向浸出液中加入置換剂分步置換铈、锡, 该工艺设备、流程简单, 易于工业实施, 但是产出的产品价值不高, 并且置換废水需要处理, 经济效益欠佳; 刘维等^[9]采用氧压碱浸、硫酸氧化浸出、氯化浸出以及分离技术等, 实现了锡阳极泥中锡、砷、铈、铜、铋、铟等有价金属的高效分离和回收, 并将铅和贵金属富集在渣中, 该方法能够实现有价金属的综合回收利用, 但是所产锡酸钠质量差, 氟、砷等杂质含量高, 价值不高同时有废水、废渣产出。

本文用 NaOH 浸出锡阳极泥中的锡、铈, 氧化沉铈, 电积产精锡, 锡、铈得到较大程度的分离, 并且产出的锡、铈产品价值较高, 有利于提高回收效益。

1 试验介绍

1.1 试验设备

浸出设备: WHF-2 型反应釜, 2 L 容积, 不锈钢材质, 设计压力 9.8 MPa, 设计温度 300 ℃, 威海自控反应釜有限公司。

电积设备: 4 L 电积槽, 自制, 材质为 CPVC; 蠕动泵, TL00-600M 型, 无锡市天利流体工业设备厂; 智能型直流稳压电源, WYJ-30V50A 型, 上海正大电气设备有限公司。

[收稿日期] 2022-01-10 [修订日期] 2022-02-18

[录用日期] 2022-02-19 [出版日期] 2022-06-28

[作者简介] 陈绍春(1971—), 男, 云南宜良人, 在读研究生, 高级工程师, 主要从事锡冶金化工研究。

[引用格式] 陈绍春, 陈绍雄, 华一新, 等. 高铈锡阳极泥锡铈分离[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 48-53.

其他设备:真空泵、抽滤瓶、玻璃烧杯、电动搅拌器、温度计等。

1.2 试验原料

锡阳极泥:粗焊锡硅氟酸电解阳极产出物,堆存

时间 12 个月,磨细后过 40 目^①标准筛,混匀后取样分析,结果见表 1。

由表 1 可见,Ag 含量小于 1%,Sb 含量大于 20%,是高铈低银锡阳极泥。

表 1 锡阳极泥成分分析

Tab. 1 Composition analysis of tin anode slime %

成分	Sn	Sb	Ag	Bi	Cu	Pb	As	F
含量	39. 01	22. 12	0. 478 42	2. 64	3. 82	2. 98	2. 10	5. 72

NaOH:工业级,纯度大于 99%,离子膜法制备。
氧气:工业级,纯度大于 93%,空分制氧。

1.3 试验原理

用 NaOH 浸出锡、铈时,锡阳极泥中的银、铋难以被 NaOH 浸出,浸出结束后过滤,银、铋进入浸出渣。少量的铅也会被浸出,进入浸出液,通过加入硫化钠净化操作,形成硫化铅沉淀^[10],从碱性锡酸钠溶液中析出,静置澄清分离。浸出结束后,锡、铈进入浸出液,在有氧化剂存在的条件下,亚铈酸钠形成铈酸钠沉淀,进入入滤渣,与锡分离。

净化后液中通入直流电,阴极析出金属锡和 NaOH,阳极析出氧气,电积残液返回浸出工序循环使用。

1.3.1 锡酸钠的生成

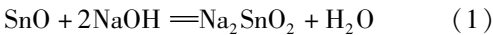
高铈低银锡阳极泥中锡物相的组成见表 2。

表 2 锡阳极泥锡物相分析结果

Tab. 2 Analysis results of tin phase in tin anode slime

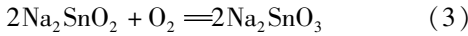
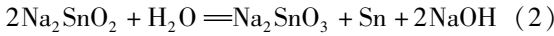
相态	氧化亚锡	氯化锡	金属锡	二氧化锡	合计
含量/%	37. 23	0. 53	0. 37	0. 36	38. 49
金属率/%	96. 73	1. 38	0. 96	0. 94	100

由表 2 可见,氧化亚锡含量高达 37. 23%,金属率高达 96. 69%,因此,锡主要是以氧化亚锡的形态存在,金属锡、二氧化锡、氯化锡的含量均较少。氧化亚锡是一种两性氧化物,既能溶于强酸,也能溶于强碱。氧化亚锡与氢氧化钠反应,首先生成亚锡酸钠(Na₂SnO₂),化学反应方程式如式(1)所示。

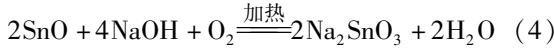


亚锡酸钠对于热和氧均表现出不稳定性,在本工艺加热浸出,特别是有氧化剂存在的条件下,其分

解或者被氧化为锡酸钠,化学反应见式(2)~(3)。



氧化亚锡在 NaOH 水溶液中加热浸出,特别是在有氧化剂存在的条件下,会生成锡酸钠,发生的化学反应见式(4)(氧化剂以 O₂为例)。



1.3.2 亚铈酸钠的生成

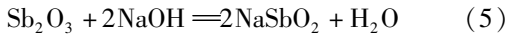
高铈低银锡阳极泥中铈物相的组成见表 3。

表 3 锡阳极泥铈物相分析结果

Tab. 3 Phase analysis results of antimony in tin anode slime

相态	三氧化二铈	五氧化二铈	金属铈	合计
含量/%	18. 76	2. 11	2. 14	23. 01
金属率/%	81. 52	9. 17	9. 30	100

由表 3 可见,三氧化二铈含量为 18. 76%,金属率 81. 52%,因此,铈主要是以三氧化二铈的形态存在,五氧化二铈、金属铈的含量均接近 10%。三氧化二铈与氧化亚锡化学性质相似,也为两性氧化物,既能溶于强酸,也能溶于强碱。三氧化二铈与氢氧化钠反应,生成亚铈酸钠(Na₂SbO₂),化学反应见式(5)。



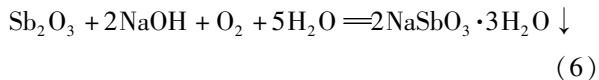
反应(5)生成的亚铈酸钠可溶于碱液,由此进入浸出液。反应(2)~(4)生成的锡酸钠也易溶于碱液,反应生成后溶解进入浸出液。因此,浸出反应结束后过滤,锡、铈均进入浸出液。

1.3.3 锡、铈分离

浸出过程中,反应(5)生成的亚铈酸钠比亚锡酸钠稳定,在本工艺加热的条件下,并不会生成铈酸

① 筛网 40 目,对应粒径为 0. 38 mm。

钠。但是,浸出结束后,浸出液在有氧化剂存在的条件下,液中的亚锡酸钠被氧化为锡酸钠,化学反应方程式见式(6)(氧化剂以 O_2 为例)。



反应(6)生成的锡酸钠难溶于碱液,形成沉淀,从碱性锡酸钠溶液中析出,通过过滤,锡进入滤渣,锡进入滤液,实现锡、锑分离。

1.4 原则工艺流程图

高锑低银锡阳极泥 NaOH 浸出-电积试验的原则工艺流程见图 1。

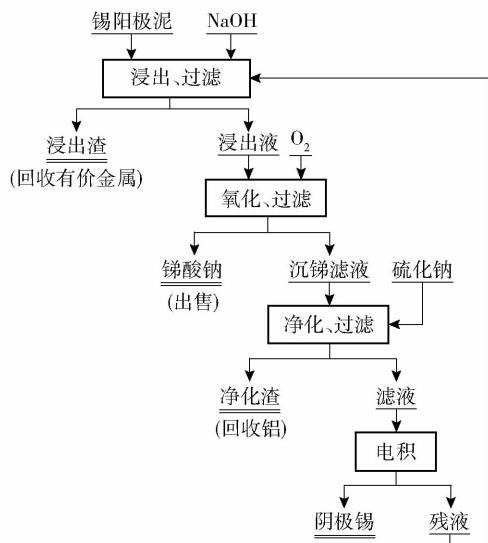


图 1 锡阳极泥 NaOH 浸出-电积试验原则工艺流程

Fig. 1 Principle process flow of tin anode slime caustic soda leaching-electrowinning experiment

2 NaOH 浸出试验

在压力釜中,采用 NaOH 浸出低银锡阳极泥中的锡和锑,以锡的浸出率作为考察指标,研究 NaOH 用量、浸出温度、浸出时间、液固体积比、物料粒度对锡浸出率的影响,采用单因素试验法。每次试验固定取锡阳极泥 300 g。

2.1 NaOH 用量对锡浸出率影响

固定条件:浸出温度 150°C , 浸出时间 60 min, 液固比 5:1, -40 目锡阳极泥。

变动条件:NaOH 用量。

试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,锡的浸出率随着 NaOH 用量的增加

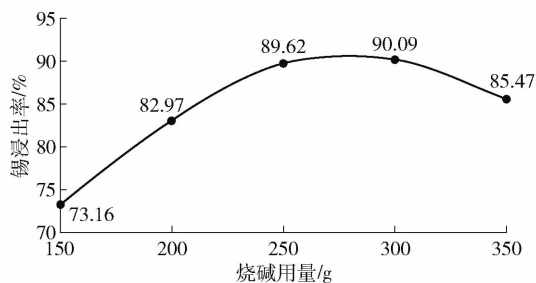


图 2 NaOH 用量对锡浸出率的影响

Fig. 2 Effect of caustic soda dosage on tin leaching rate

而升高,当 NaOH 用量超过 250 g,锡的浸出率增加不大,并且 NaOH 用量达到 350 g 时,过滤难度较大,锡浸出率降低。因此,NaOH 用量选用 250 g 为合适。

2.2 浸出温度对锡浸出率影响

固定条件:NaOH 用量 250 g, 浸出时间 60 min, 液固比 5:1, -40 目锡阳极泥。

变动条件:浸出温度。

试验结果如图 3 所示。

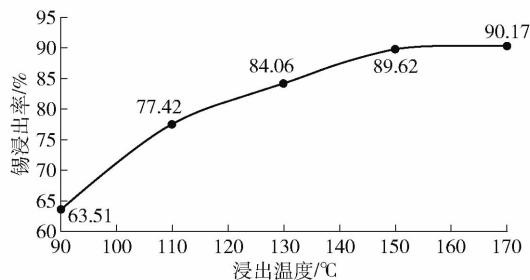


图 3 浸出温度对锡浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching temperature on tin leaching rate

由图 3 可知,锡的浸出率随着浸出温度的增加而升高,当浸出温度超过 150°C ,锡的浸出率增加不大。浸出温度增加,能耗随之增加,作业成本增加,因此,浸出温度选用 150°C 为合适。

2.3 浸出时间对锡浸出率影响

固定条件:NaOH 用量 250 g, 浸出温度 150°C , 液固比 5:1, -40 目锡阳极泥。

变动条件:浸出时间。

试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,锡的浸出率随着浸出时间的增加而快速升高到一定值后基本保持不变,当浸出时间超过 60 min,锡的浸出率增加不大。因此,浸出时间

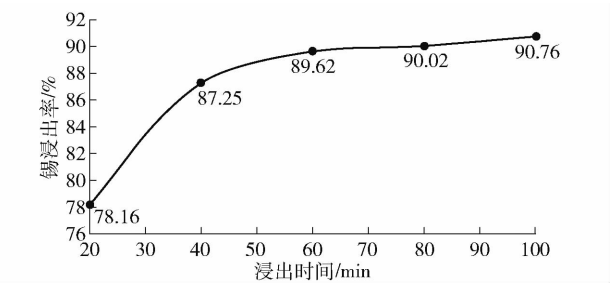


图 4 浸出时间对锡浸出率的影响
Fig.4 Effect of leaching time on tin leaching rate

选用 60 min 合适。

2.4 液固体积质量比对锡浸出率影响

固定条件:NaOH 用量 250 g,浸出温度 150 ℃,时间 60 min, -40 目锡阳极泥。

变动条件:液固体积质量比。

试验结果如图 5 所示。

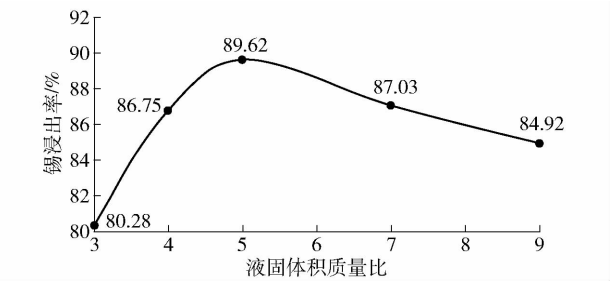


图 5 液固体积质量比对锡浸出率的影响
Fig.5 Effect of liquid-solid ratio on tin leaching rate

由图 5 可知,锡的浸出率随着液固体积质量比的增加而升高,当液固体积质量比超过 5:1,锡的浸出率降低。此外,增加液固比,浸出液中锡离子浓度会降低,电积成本增加。因此,液固体积质量

比选用 5:1 为合适。

2.5 锡阳极泥粒度对锡浸出率影响

固定条件:NaOH 用量 250 g,浸出温度 150 ℃,浸出时间 60 min,液固比 5:1。

变动条件:锡阳极泥粒度。

试验结果如图 6 所示。

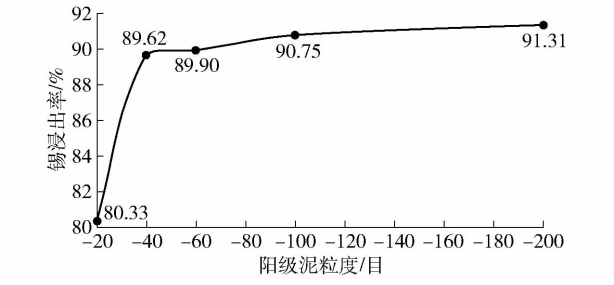


图 6 阳极泥粒度对锡浸出率的影响
Fig.6 Effect of anode slime particle size on tin leaching rate

由图 6 可知,锡的浸出率随着锡阳极泥粒度的增加而略微升高,当粒度超过 40 目,锡的浸出率增加不大。由于试验用到的锡阳极泥是用粉碎机破碎,从粉碎机中出来的物料的粒度均达到 40 目,因此,试验用阳极泥粒度选用 -40 目。

2.6 综合条件浸出试验

试验中发现,有利于提高锡浸出率的条件,同样也有利于提高铋的浸出率。因此,采用锡浸出率较优的条件开展综合条件试验。取 -40 目锡阳极泥 300 g、NaOH 250g、水 1.5 L 加入 2L 不锈钢釜中,密封釜,升温,调节搅拌转速 500 rpm,于 150 ℃恒温搅拌反应 60 min。浸出结束,经降温、放料、过滤后,经滤液 1.40 L。将浸出渣于 100 ℃烘烤 10 h,称重为 71.8 g,渣率为 23.93%。浸出液、浸出渣取样化验结果和浸出率计算结果如表 4 所示。

表 4 NaOH 浸出综合条件试验结果

Tab.4 Test results of comprehensive conditions for caustic soda leaching

参数	Sn	Sb	Ag	As	Pb	Bi	Cu	F
浸出液成分/(g·L ⁻¹)	74.92	31.13	0.002	2.97	0.244	—	—	—
浸出渣成分/%	16.82	22.58	1.89	1.84	13.01	11.48	14.92	1.27
液计浸出率/%	89.62	65.68	0.20	66.00	3.82	—	—	—
渣计浸出率/%	89.68	75.57	5.45	79.03	-4.49	-4.07	6.52	94.69

由表 4 可知,将锡阳极泥采用 NaOH 浸出,锡、铋、砷、氟进入浸出液,银、铅、铋、铜进入浸出渣,泥

中复杂的成分,得到初步分离,为下一步顺利操作,打下了较好的基础。锡的浸出率,不论是以液计还

是以渣计,结果相差较小,而铈的浸出率,以液计和以渣计的结果相差较大。这是由于滤液不稳定,在取样送化验的过程中有沉淀析出,导致液计浸出率比渣计浸出率结果偏低。结合多次试验结果,锡、铈的浸出率,以渣计较为准确。而银、铅的浸出率,则以液计较为准确。铅、铋的渣计浸出率为负值,这是由取样和化验结果误差导致的。

3 浸出液氧化沉铈

由于浸出液中的亚铈酸钠易被空气氧化成铈酸钠,从浸出液中析出。采用室温通空气氧化沉铈,成本虽然低,但是氧化速度慢、反应时间长,不利于工厂

操作。因此,采用比空气氧化能力更强的氧化剂,例如氧气、双氧水、氯气^[11],就更容易将亚铈酸钠氧化成铈酸钠。将浸出液中的亚铈酸钠氧化成铈酸钠。

本试验采用氧气作为将锡阳极泥 NaOH 浸出液中的亚铈酸钠氧化成铈酸钠的氧化剂,将浸出液投入浸出使用的压力釜中,操作步骤为:密封釜,加温至 150 ℃,通入氧气至釜总压到达 1.2 MPa,搅拌 30 min,氧化反应过程结束,降温、放料、过滤。滤液取样化验,Sb 0.060 g/L,铈沉淀率大于 99%。滤饼加水洗涤,过滤,干燥后取样化验,试验产品的分析结果与铈酸钠的化工行业标准 HG/T3254—2010 对比结果见表 5。

表 5 试验产出的铈酸钠分析结果

Tab.5 Analysis results of sodium antimonate produced in the test %

成分	Sb ₂ O ₅	Na ₂ O	水分	As ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
化工标准	64.0~65.6	12~13	≤0.30	≤0.10	≤0.005	≤0.05	≤0.005	≤0.005
试验产品	64.69	12.35	0.15	0.018	0.0016	0.0036	0.001	0.001

由表 5 可知,试验产品的化验结果表明,试验产品达到了化工行业标准 HG/T3254—2010 电子工业用水合铈酸钠合格品质量标准要求。

4 净化液电积产精锡

将氧化沉铈后的滤液加入硫化钠净化脱铅,将

得到净化后液加入电解槽,通直流电电积。电积条件和结果如下:采用不锈钢极板,阴、阳极面积比为 2:1,槽电压为 2.4~2.8 V,溶液温度为 50~60 ℃,电流效率为 76%,直流电耗为 3 200 kW·h/t。无须加入添加剂,电积数日,在阴极就能得到平整光滑的金属锡,剥离熔化后取样化验,结果见表 6。

表 6 试验产出的阴极锡化验结果

Tab.6 Test results of cathode tin produced by the test %

成分	As	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	Cd	Zn	Al	S	Ag	Ni+Co
国家标准	0.0080	0.0070	0.0080	0.0320	0.0150	0.0200	0.0008	0.0010	0.0010	0.0005	0.0050	0.0050
试验产品	0.0010	0.0052	0.0035	0.0044	0.0010	0.0086	0.0005	0.0008	0.0007	0.0004	0.0029	0.0019

由表 11 可知,试验产出的阴极锡,杂质化验结果达到了 GB/T728—2010 锡锭化学成分 Sn99.90 的要求,杂质元素实测值之和为 0.030 9%,Sn 含量不小于 99.90%,试验产出的阴极锡达到了精锡质量标准要求。

5 结论

本文研究的高铈锡阳极泥采用 NaOH 浸出→氧化沉铈→净化脱杂→电积产出阴极锡的回收工艺,锡浸出率为 89.68%,铈浸出率为 75.57%,阳极泥中 90% 以上的银、铋、铜、铅进入浸出渣。浸出液氧化沉铈,铈沉淀率大于 99%,产出的铈酸钠质量达到了化工合格品标准要求。沉铈后液加硫化钠净化

脱铅,净化后液电积,电积产出的阴极锡的质量达到了精锡质量标准要求。研究能够将高铈锡阳极泥中大部分的锡和铈分离,并且以精锡和铈酸钠的形式分别加以回收,锡、铈回收产品的价值均较高,这将有助于提高回收效益。

本次试验只对浸出液中的锡、铈进行了回收,而富集在浸出渣中的银、铋、铜、铅等有价金属的回收有待于进一步试验。此外,浸出渣中锡、铈的含量较高,也需开展试验,进一步提高锡、铈的浸出率,降低渣中锡、铈的含量。

[参考文献]

[1] 李时晨.云锡盐酸氯化-置换水解法处理锡铅阳极泥[J].云锡科技,1995(2):37-42.

- LI Shichen. Treatment of tin lead anode slime by hydrochloric acid chlorination displacement hydrolysis of Yunnan Tin [J]. Yunxi Technology, 1995(2):37-42.
- [2] 吴正芬. 焊锡氟硅酸电解阳极泥的处理[J]. 有色冶炼, 1989(2):36-39.
- WU Zhengfen. Treatment of anode slime for fluorosilicic acid electrolysis of solder[J]. China Nonferrous Metallurgy, 1989(2):36-39.
- [3] 杨建广, 唐漠堂, 杨声海, 等. 一种回收锡二次资源的新工艺[J]. 湿法冶金, 2005, 24(2):97-101.
- YANG Jianguang, TANG Motang, YANG Shenghai, et al. A new process about recovery tin from secondary resource[J]. Hydrometallurgy of China, 2005, 24(2):97-101.
- [4] 张驰, 邱文顺, 吴红星. 锡阳极泥处理工艺研究进展[J]. 云南冶金, 2020, 49(1):46-50.
- ZHANG Chi, QIU Wenshun, WU Hongxing. Research progress on treatment process of tin anode slime[J]. Yunnan Metallurgy, 2020, 49(1):46-50.
- [5] 李伟. 锡阳极泥及锡烟尘处理新工艺的研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
- LI Wei. Study on new process of tin anode slime and tin fume treatment[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [6] 宋兴诚, 袁海滨, 邱文顺. 一种高效回收焊锡电解阳极泥中有价金属的系统及方法: CN202010292901 [P]. 2020-06-12 [2021-08-31].
- SONG Xingcheng, YUAN Haibin, QIU Wenshun. A system and method for efficient recovery of valuable metals from solder electrolytic anode slime: CN202010292901 [P]. 2020-06-12 [2021-08-31].
- [7] 张启旺. 高锑低银锡阳极泥焙烧脱锑工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(12):8-10.
- ZHANG Qiwan. Process study of antimony removal from Sb-Ag bearing tin anode mud by volatilization roasting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(12):8-10.
- [8] 杜杰, 陈全福. 某厂电解锡阳极泥锡、锑分离试验研究[J]. 南方自然资源, 2004(11):101-102.
- DU Jie, CHEN Quanfu. Experimental study on separation of tin and antimony from electrolytic tin anode slime in a factory[J]. Nanfang Ziran Ziyuan, 2004(11):101-102.
- [9] 刘维, 焦芬, 覃文庆, 等. 一种氧压处理锡阳极泥综合回收有价金属的方法: CN201610277602 [P]. 2016-07-06.
- LIU Wei, JIAO Fen, QIN Wenqing, et al. A method for comprehensive recovery of valuable metals from tin anode slime by oxygen pressure treatment: CN201610277602 [P]. 2016-07-06.
- [10] 黄位森. 锡[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000.
- HUANG Weisen. Tin [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [11] 马炯贤, 姚卡玲, 吴集贵, 等. 碱性介质氧化法制备锑酸钠的工艺探讨[J]. 无机盐工业, 1995(5):4-6.
- MA Xianxian, YAO Kaling, WU Jigui, et al. Preparation of sodium antimonate by alkaline medium oxidation[J]. Inorganic Salt Industry, 1995(5):4-6.

Separation of antimony and tin from high Sb-Sn anode slime

CHEN Shao-chun^{1,2}, CHEN Shao-xiong², HUA Yi-xin¹, SU Rui-chun²

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Tin Industry Research Institute Co., Ltd., Gejiu 661000, China)

Abstract: Antimony is a common impurity in tin metallurgy. Sn and Sb separation is one of the key difficulties encountered in tin production. In this paper, the process of NaOH leaching → antimony oxide precipitation → purification and impurity removal → cathode antimony production by electrodeposition is used to separate tin and antimony in tin anode slime. The test results show that with the initial concentration of NaOH of 167 g/L, a liquid-solid ratio of 5:1, leaching temperature of 150 °C and leaching time of 60 min, the tin leaching efficiency is 89.68% and the antimony leaching efficiency is 75.57%. Oxidative precipitation of antimony is conducted for the leachate, with an antimony precipitation rate of above 99%, and the produced sodium antimonate is up to the quality standard of chemical products. The liquid after antimony precipitation is added with sodium sulfide for lead removal and then electrodeposition is conducted. The quality of the cathode tin produced by electrodeposition is up to the quality standard of tin fine product. The technology can separate most of tin and antimony from the high Sb-Sn anode slime, which are recovered in the forms of tin fine product and sodium antimonate, the recovered products are of high value.

Key words: tin anode slime; NaOH leaching; electrodeposition; Sn-Sb separation; sodium antimonate