

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.002

锡精炼过程加硫除铜试验

刘庆东¹,张环²,谢铿³,李一夫²,李正永¹,陈云¹,袁海滨^{1,2}

(1. 云南锡业股份有限公司,云南个旧 661000;2. 昆明理工大学,昆明 650093;
3. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:针对锡精炼过程加硫除铜工艺,系统考察加硫量、加热温度和不同形态硫磺对锡铜分离的影响。研究表明,片状硫磺加硫量 1:1.2、加热温度 300 ℃时,锡铜分离效果达到最佳,残余锡中的铜含量降低到了 0.007%,锡铜分离率和锡直收率分别达到了 99.18%、99.52%。该工艺可以有效除去粗锡中的杂质铜,具有操作简单、成本低及效率高的优点。

关键词:粗锡精炼;加硫除铜;锡铜分离率;锡直收率

中图分类号:TF814 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)06-0008-06

Test on Copper Removal by Adding Sulfur in Tin Refining Process

LIU Qingdong¹, ZHANG Huan², XIE Keng³, LI Yifu²,
LI Zhengyong¹, CHEN Yun¹, YUAN Haibin^{1,2}

(1. Yunnan Tin Company Limited, Gejiu 661000, Yunnan, China;
2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: The effects of sulfur dosage, heating temperature and different forms of sulfur on the separation of tin and copper for the process of copper removal by adding sulfur in tin refining were systematically investigated. The results show that when the amount of flake sulfur is 1:1.2 and heating temperature is 300 ℃, the separation effect of tin and copper is the best, the copper content in residual tin is reduced to 0.007%, and the separation rate of tin and copper and the direct yield of tin are 99.18% and 99.52%, respectively. The process can effectively remove the impurity copper in the crude tin, and has the advantages of simple operation, low cost and high efficiency.

Key words: crude tin refining; copper removal by adding sulfur; separation rate of tin and copper; direct yield of tin

锡被称为“工业耦合剂”,在日常生活中的应用随处可见,是一种重要的战略金属资源,也是现代工业不可或缺的关键基础材料^[1-2]。现代锡冶金包括锡精矿炼前处理、还原熔炼和粗锡精炼三大生产工序,我国炼锡厂大多采用“焙烧炼前处理—锡精矿还

原熔炼—粗锡火法精炼—焊锡真空蒸馏—含锡物料烟化处理”的工艺流程^[3-5]。近年来,随着锡原生矿品位逐年下降,低品位、多金属伴生的锡矿已成为我国锡冶金的重要原料,熔炼出的粗锡中铜、铁、铅、铋、镍等杂质元素含量明显上升,已成为锡冶炼的一

收稿日期:2023-12-20

基金项目:云南省科技厅重大科技专项计划(202302AB080004);云南省科技厅科技人才与平台计划(202205AD160028)

作者简介:刘庆东(1981-),男,硕士,高级工程师;通信作者:袁海滨(1984-),男,博士生,高级工程师

个重要挑战,需要采取相应的处理措施来确保锡的质量和纯度。

在粗锡中,铜是比较常见且影响较大的杂质元素,铜的存在对后续精炼工序如凝析除铁、砷等会产生不良影响。粗锡中除铜比较成熟的工艺是通过添加硫磺,利用硫和铜的亲合力大于硫和锡,且硫和铜化合生成硫化亚铜,不溶于锡而生成硫渣^[4,6-7]。虽然目前锡冶炼企业已成熟运用此工艺,但对于其机理及最佳生产条件尚未掌握。

本文首先通过分析检测手段获得粗锡中杂质元素铜的赋存状态,然后利用热力学软件计算粗锡体系中锡、铜元素与硫之间的反应机制^[8],再开展系统试验探究加硫量、加热温度及不同形态的硫磺对锡铜分离效果的影响,确定最佳工艺条件。

1 试验部分

1.1 原料

试验原料取自云南某锡冶炼厂“离心除铁砷”工序后产出的粗锡,主要成分(%):Sn 96.86、Pb 2.03、

Sb 0.028、Cu 0.71、Bi 0.23、As 0.098。采用电子探针(EPMA)检测手段对试验原料中杂质元素的赋存状态进行研究,结果如图1所示。由图1可知,试验原料中含有较多的物相,与其中含有较多的杂质有关。在1#位置的元素组成为Sn、Cu、Ni,其质量分数分别为70.96%、14.07%、14.97%;2#位置的元素组成为Sn、As、Fe、Ni、Cu,其质量分数分别为52.45%、16.29%、11.53%、9.87%、9.86%。结合锡基二元合金相图,Sn中杂质元素Cu、Ni以合金形式存在。

1.2 试剂及设备

主要试剂为硫磺,是中国石油化工股份有限公司按照《工业硫磺 第1部分:固体产品》(GB/T 2449.1—2021)生产的A级品,硫的质量分数不小于99.95%,但其不同的分公司生产的硫磺形态不同,主要有三种不同形态,如图2所示。从图2可以看出,球状(小)硫磺的粒径在2~5 mm;球状(大)硫磺的粒径在10 mm左右;片状硫磺的大小在10 mm之内,厚度约1 mm。

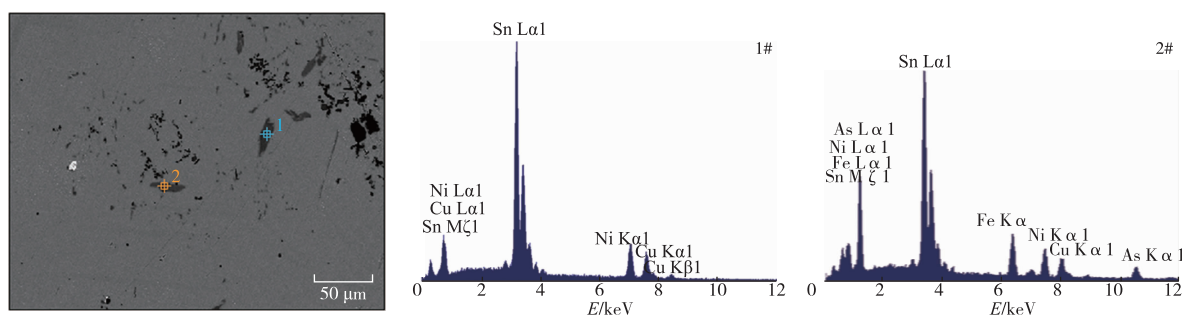


图1 粗锡原料的EPMA检测结果

Fig. 1 EPMA test results of raw tin

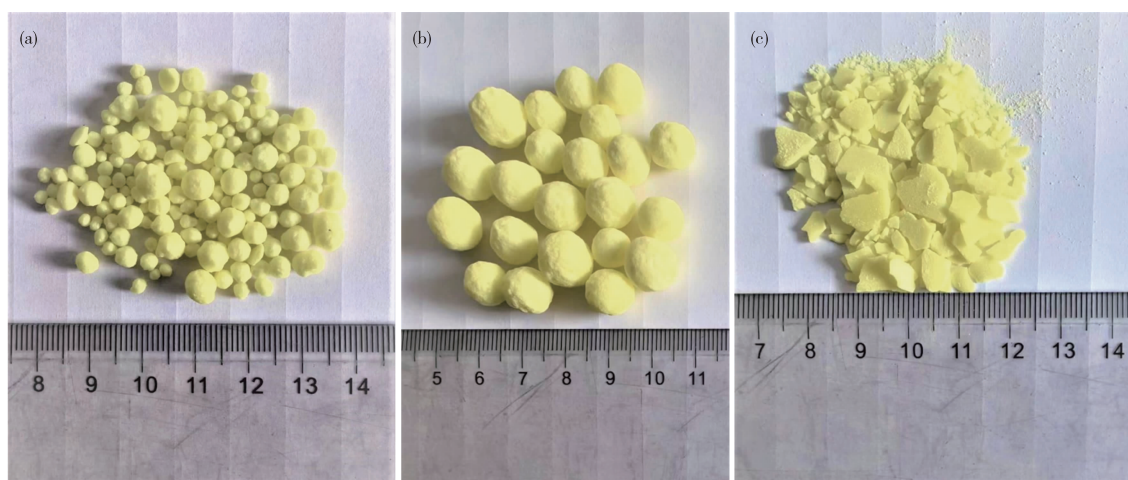


图2 不同形态的硫磺

Fig. 2 Different forms of sulfur

设备由自制组装而成,如图3所示,包括加热锅、搅拌器、控制柜、支撑杆、底座等部件。

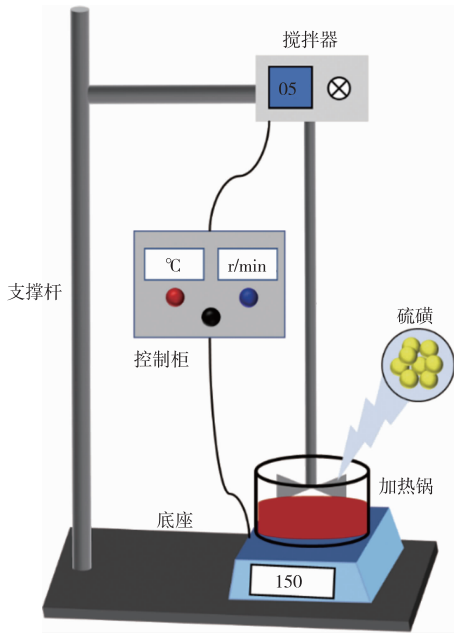


图3 试验设备示意图
Fig. 3 Schematic diagram of test equipment

1.3 试验原理及步骤

1.3.1 原理

本研究的目的是通过添加硫磺除去粗锡中的杂质元素Cu,因此简化体系后仅考察Sn、Cu、S三者之间的热力学性质。 ΔG 表示吉布斯自由能变化,用于判断反应进行的方向。当 $\Delta G < 0$ 时,反应在恒定的压力和温度下是自发的。相反,当 $\Delta G > 0$ 时,反应非自发的。非标准条件下的吉布斯自由能可以使用范特-霍夫等温线方程计算:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q \quad (1)$$

式中, ΔG^\ominus 是相同温度和标准压力下的吉布斯自由能(kJ/mol); R 是气体常数($R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 是反应温度(K); Q 是实际条件下反应前后物质的压力或浓度(活度)之比。

锡、铜、硫之间的反应如表1所示。

表1 锡和铜主要的硫化反应

Table 1 Main sulfurization reactions of tin and copper

序号	反应	序号	反应
1	$\text{Sn} + \text{S} = \text{SnS}$	7	$2\text{Cu} + \text{S} = \text{Cu}_2\text{S}$
2	$2\text{Sn} + 3\text{S} = \text{Sn}_2\text{S}_3$	8	$\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$
3	$\text{Sn} + 2\text{S} = \text{SnS}_2$	9	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{S} = 2\text{CuS}$
4	$2\text{SnS} + \text{S} = \text{Sn}_2\text{S}_3$	10	$4\text{Cu} + \text{SnS}_2 = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Sn}$
5	$\text{SnS} + \text{S} = \text{SnS}_2$	11	$6\text{Cu} + \text{Sn}_2\text{S}_3 = 3\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Sn}$
6	$\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{S} = 2\text{SnS}_2$	12	$2\text{Cu} + \text{SnS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Sn}$

利用热力学软件 HSC6.0^[9],由式(1)计算表1中

各反应的吉布斯自由能,结果如图4所示。由图4可知,锡与硫的反应产物主要有 Sn_2S_3 、 SnS_2 和 SnS 三种,且在任意温度下(232~400℃)均可自发反应^[10],在加硫除铜过程中,会存在三种物相 Sn_2S_3 、 SnS_2 和 SnS ,但硫过量时仅会存在 Sn_2S_3 。铜与硫的反应产物主要有 Cu_2S 和 CuS ,同样在任意温度下(232~400℃)均可自发反应,在硫过量时仅会存在 CuS 。而对于铜与锡的硫化物 Sn_2S_3 和 SnS_2 会反应生成 Cu_2S 和 Sn 。因此,在加硫除铜工序中,因锡为主金属,硫会先与其反应生成三种硫化物 Sn_2S_3 、 SnS_2 和 SnS ,但锡中杂质铜会进一步与 Sn_2S_3 和 SnS_2 反应生成 Cu_2S 和 Sn ,而 SnS 因不与铜反应进入渣相^[11],故在最终产物渣相中存在的物相为 Cu_2S 、 Sn 和 SnS 。

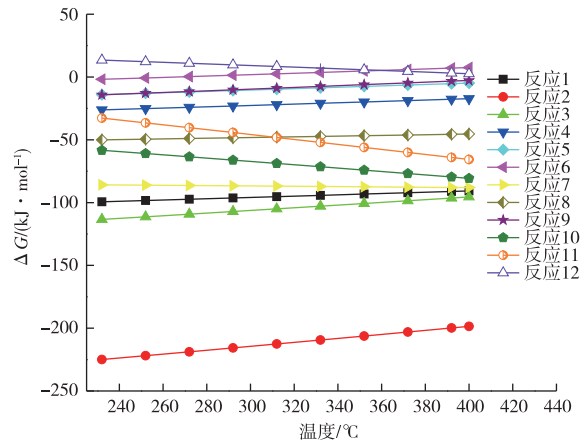


图4 反应(1)~(12)的吉布斯自由能计算结果
Fig. 4 Gibbs free energy calculation results of the reaction (1)~(12)

1.3.2 方法及步骤

根据理论分析结果,本研究主要考察加硫量、加热温度及不同形态硫磺对粗锡中杂质元素铜去除效果的影响规律。因试验时间是由金属和渣相的状态确定,故不在考察因素之内。采用控制变量法,控制加硫量为粗锡中含铜量与硫的质量比分别为1:1.0、1:1.1、1:1.2、1:1.3、1:1.4,设置加热温度分别为240、260、280、300、320℃,选择三种不同形态的硫磺,交叉进行试验^[12]。试验具体过程如下:

- 1) 化料 将约200g样品置于加热锅中,升高温度至加热温度将样品熔化;
- 2) 搅拌 待样品在加热温度下充分熔化后,启动搅拌器;
- 3) 加硫 将硫磺缓缓加入液态样品中,要求加硫过程必须缓慢;
- 4) 捞渣 加硫结束后,不断从加热锅中将浮渣捞

出,待金属表面无燃烧现象后停止捞渣和搅拌;

5)分析测试 分别对残余锡和渣进行称量和化验。

2 结果与讨论

锡和铜的分离过程中主要考察了锡直收率(γ ,%) 和锡铜分离率(ω ,%):

$$\gamma = \frac{m_1 \times x_1}{m_0 \times x_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\omega = \left(1 - \frac{m_1 \times y_1}{m_0 \times y_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_0 和 m_1 分别是原料和残余锡的质量(g); x_0 和 x_1 分别是原料和残余锡中锡含量(%); y_0 和 y_1 分别是原料和残余锡中的铜含量(%)。

2.1 加硫量对锡铜分离的影响

以球状硫磺(图 2(a))为硫源,考察加热温度为 280 °C 时,不同加硫量对锡铜分离的影响。表 2 列出了不同加硫量条件下原料、残余锡及渣的质量分布情况。由表 2 可知,随着加硫量的增加,残余锡的质量不断下降,原因是部分锡同样进行了硫化进入渣相,且在捞渣过程中部分锡与渣相混合以致被裹挟捞出。此外,在试验过程中存在物料损失,是搅拌器工作时部分锡液被甩出加热锅所致。

表 2 不同加硫量条件下各物料的质量分布

Table 2 Mass distribution of each material under different sulfur dosage /g

加硫量	原料	加硫量	残余锡	渣	物料平衡
1 : 1.0	200.015	1.420	196.014	4.279	1.142
1 : 1.1	200.008	1.562	194.829	5.757	0.984
1 : 1.2	200.006	1.704	194.177	6.524	1.009
1 : 1.3	200.008	1.847	192.528	8.169	1.158
1 : 1.4	200.010	1.988	190.361	10.455	1.182

注:物料平衡 = $m(\text{原料}) + m(\text{加硫量}) - m(\text{残余锡}) - m(\text{渣})$,下同。

图 5 和图 6 分别为残余锡中 Sn 和 Cu 含量、锡直收率和锡铜分离率随不同加硫量变化情况。从图 5 可以看出,随着加硫量的增加,残余锡中的 Cu 含量整体下降,到加硫量 1 : 1.2 时达到稳定,锡铜分离率的变化规律与其一致(图 6)。而对于锡直收率随着加硫量的增加不断降低。原因是随着硫质量的增加,参与硫化的锡的量也增加,但铜的量是固定的,锡的硫化物未完全与铜发生置换反应,导致了锡的直收率下降。总体来看,最佳加硫量为 1 : 1.2。

2.2 加热温度对锡铜分离的影响

在最佳加硫量 1 : 1.2 条件下,以球状硫磺(图 2(a))为硫源,考察不同加热温度对锡铜分离的影响。表

3 列出了不同加热温度条件下原料、残余锡及渣的质量分布情况。由表 3 可知,随着加热温度的增加,残余锡的质量整体上增加,渣的质量整体上下降,原因是部分硫在添加时发生了自燃和挥发。

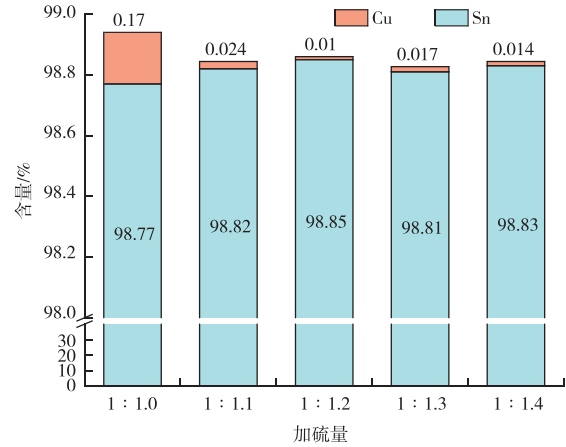


图 5 加硫量对残余锡中 Sn 和 Cu 含量的影响

Fig. 5 Effects of sulfur addition on the content of Sn and Cu in residual tin

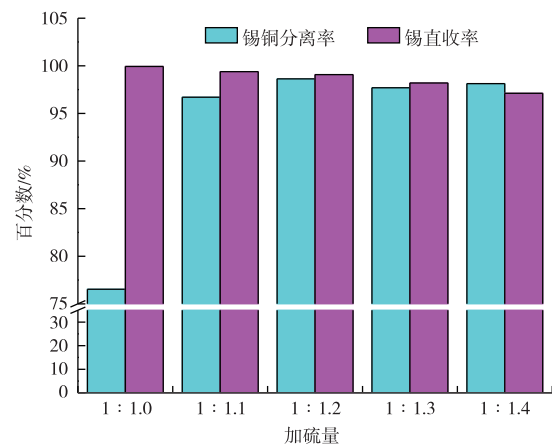


图 6 加硫量对锡直收率和锡铜分离率的影响

Fig. 6 Effects of sulfur addition on tin direct yield and separation rate of Sn and Cu

表 3 不同加热温度条件下各物料的质量分布

Table 3 Mass distribution of various materials under different heating temperature /g

加热温度/°C	原料	加硫量	残余锡	渣	物料平衡
240	200.022	1.704	194.292	6.261	1.173
260	200.008	1.704	194.154	6.574	0.984
280	200.006	1.704	194.177	6.524	1.009
300	200.002	1.704	195.318	5.555	0.833
320	200.108	1.705	195.226	5.730	0.857

残余锡中 Sn 和 Cu 含量、锡直收率和锡铜分离率随不同加热温度变化情况如图 7 和图 8 所示。加

热温度为 300 °C 时,残余锡中的 Cu 含量为 0.007%,达到了国标 GB/T 728—2020《锡锭》对杂质 Cu 含量的要求。同时,锡铜分离率和锡直收率也达到了最高。因此,综合考虑,选择加热温度 300 °C 为最佳条件。

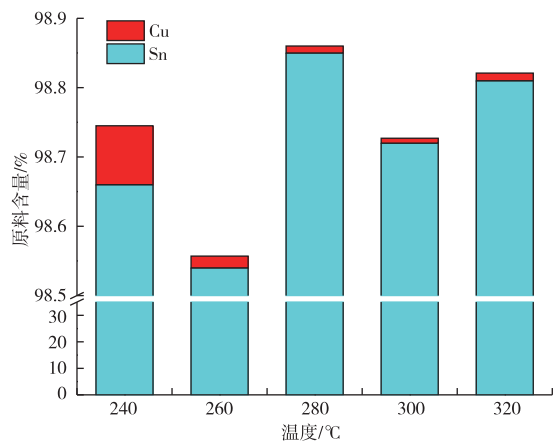


图 7 加热温度对残余锡中 Sn 和 Cu 含量的影响

Fig. 7 Effects of heating temperature on the content of Sn and Cu in residual tin

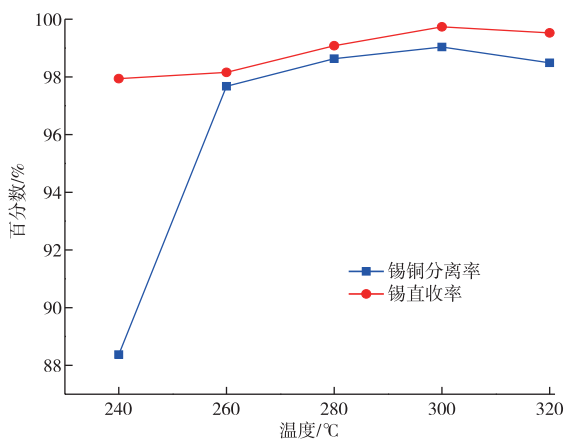


图 8 加热温度对锡直收率和锡铜分离率的影响

Fig. 8 Effects of heating temperature on tin direct yield and separation rate of Sn and Cu

2.3 不同形态硫磺对锡铜分离的影响

在最佳加硫量 1 : 1.2 和最佳加热温度 300 °C 条件下,考察不同形态的硫磺对锡铜分离的影响,试验结果如表 4 所示。由表 4 可知,不同大小的球状硫磺对残余锡和渣的质量影响规律是随着硫磺尺寸的降低,残余锡的质量增加,原因是硫磺与锡液的反应更加彻底,生成渣相的尺寸也相应降低,而裹挟的锡液也就更少。片状硫磺相对球状硫磺的效果更

好,原因与不同尺寸的球状硫磺一样。

表 4 不同形态的硫磺条件下各物料的质量分布

Table 4 Mass distribution of each material under different forms of sulfur /g

硫磺的形态	原料	加硫量	残余锡	渣	物料平衡
球状(小)	200.008	1.704	194.154	6.574	0.984
球状(大)	200.011	1.704	192.997	7.600	1.118
片状	200.010	1.704	194.814	5.848	1.052

图 9 和图 10 分别为残余锡中 Sn 和 Cu 含量、锡直收率和锡铜分离率随不同加硫量变化情况。球状硫磺与片状硫磺均可将锡中的铜含量达到国标 GB/T 728—2020《锡锭》对杂质 Cu 含量的要求,而片状硫磺的效果比球状硫磺更加优异。因此,综合考虑,选择片状硫磺为最佳条件。

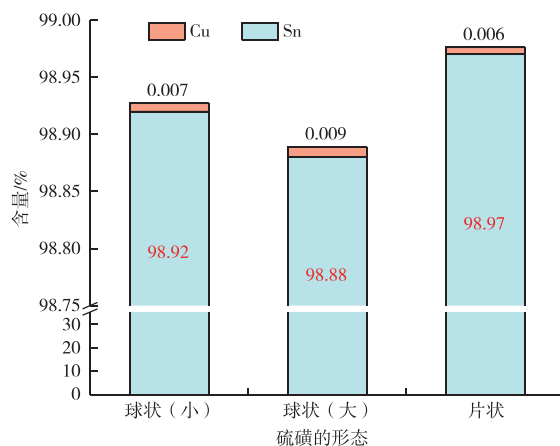


图 9 硫磺形态对残余锡中 Sn 和 Cu 含量的影响

Fig. 9 Effects of forms of sulfur on the content of Sn and Cu in residual tin

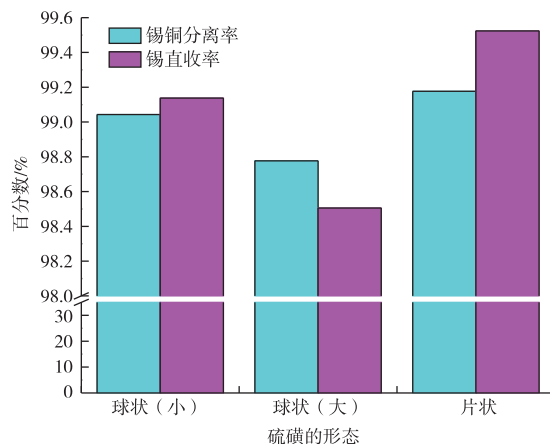


图 10 硫磺形态对锡直收率和锡铜分离率的影响

Fig. 10 Effects of forms of sulfur on tin direct yield and separation rate of Sn and Cu

3 结论

1)在粗锡原料中,杂质元素铜以合金形式与锡共存。

2)在加硫除铜工序中,主金属锡优先与硫磺反应生成 Sn_2S_3 、 SnS_2 和 SnS 三种硫化物,而锡中杂质元素铜会与 Sn_2S_3 和 SnS_2 进一步反应生成 Cu_2S ,在所得渣相中有 Cu_2S 、 Sn 和 SnS 三种物相共存。

3)在片状硫磺加入量1:1.2、加热温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 最佳试验条件下,残余锡中铜含量降低到了0.007%,达到国标GB/T 728—2020《锡锭》对杂质Cu含量的要求,锡铜分离率和锡直收率分别达到了99.18%、99.52%。

参考文献

- [1] CHO H, YUN Y H, CHOI W C, et al. Structural, optical, and electrical properties of tin iodide-based vacancy-ordered-double perovskites synthesized via mechanochemical reaction[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3368-3373.
- [2] 吴江, 张建伟, 陈禹伽, 等. 基于DOE的铁氧体隔离器衰减片点锡焊接工艺优化[J]. *磁性材料及器件*, 2023, 54(2): 23-26.
- WU J, ZHANG J W, CHEN Y J, et al. Optimization of spot tin process for ferrite isolators based on DOE[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2023, 54(2): 23-26.
- [3] 彭容秋. 锡冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- PENG R Q. Tin metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [4] 宋兴诚. 锡冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- SONG X C. Tin metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011.
- [5] 邱定蕃, 王成彦. 稀贵金属冶金新进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- QIU D F, WANG C Y. Progress of rare and precious metal metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [6] 李平均. 火法生产高品级精锡的实践[J]. *云南冶金*, 1982, 31(2): 39-42.
- LI P J. Practice of producing high-grade refined tin by pyrometallurgical[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1982, 13(2): 39-42.
- [7] MA J P, HUANG D X, TIAN Y, et al. Separation and recovery of tin and copper from tin refining sulfur slag using a new process of airtight sulfuration-vacuum distillation[J]. *Journal of cleaner production*, 2022, 378(10): 134553. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2022. 134553.
- [8] 朱文云, 何宗庆, 李奕龙, 等. 富氧侧吹熔炼-多枪顶吹吹炼炼铜工艺杂质元素行为[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(3): 25-34.
- ZHU W Y, HE Z Q, LI Y L, et al. Behavior of impurity elements in copper smelting process of oxygen enrichment side blowing smelting-top-blowing with multiple gun[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(3): 25-34.
- [9] ROINE A, KOTIRANTA T. Development of sustainable processes with new HSC Chemistry 6.0 software [C]//European Metallurgical Conference, Dusseldorf, Germany, June 11-14, 2007.
- [10] 罗蓉丽, 季登会, 廖亚龙. 砷钙渣碳热还原分解热力学分析及试验研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(6): 7-10, 14.
- LUO R L, JI D H, LIAO Y L. Thermodynamic analysis and experimental study on thermal reduction decomposition of arsenic calcium slag[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(6): 7-10, 14.
- [11] 赵宝军, 谢岁, 李明周. 铜闪速熔炼过程中渣-冰铜-气三相平衡研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(3): 38-43.
- ZHAO B J, XIE S, LI M Z. Study on slag-matte-gas equilibrium in copper flash smelting process [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(3): 38-43.
- [12] 朱贤文, 张慧婷, 谢兰馨, 等. 某热滤渣碱浸制备的硫化钠用于铜钼分离试验研究[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(4): 78-83.
- ZHU X W, ZHANG H T, XIE L X, et al. Experimental study on the separation of copper and molybdenum by sodium sulfide prepared by alkaline leaching of a hot filter residue [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(4): 78-83.