



常压硫化-真空气化法绿色高效分离锡精炼硫渣中的锡和铜

马进萍^{1,2}, 张 驰³, 李一夫^{1,2}, 黄大鑫^{1,2}, 田 阳^{1,2}, 徐宝强^{1,2},
杨红卫^{1,2}, 陈秀敏^{1,2}, 杨 斌^{1,2}

(1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

3. 云南锡业集团(控股)有限责任公司 锡业分公司, 个旧 661000)

摘 要: 硫渣是锡精炼加硫除铜过程中产生的一种高附加值危险废弃物, 其主要成分为锡(60%~70%)、铜(15%~25%)和硫(10%~15%), 具有较高的经济价值。为将硫渣中锡与铜高效分离, 本研究向硫渣中加硫后在高温真空蒸馏炉中对其进行常压硫化-真空气化处理。结果表明, 挥发物为硫化亚锡, 其中锡和铜的含量分别为74.95%和0.46%; 残留物为硫化亚铜, 其中锡和铜的含量为0.26%和76.41%。锡的直收率为99.96%, 铜的直收率为99.08%, 锡与铜的分离率为99.90%。常压硫化-真空气化法为锡精炼硫渣的清洁高效处理提供了新方法, 为锡铜合金的分离提供了新思路。

关键词: 常压硫化-真空气化; 绿色高效; 分离; 硫渣; 锡; 铜

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1111-16

中图分类号: TF8

文献标志码: A

引文格式: 马进萍, 张 驰, 李一夫, 等. 常压硫化-真空气化法绿色高效分离锡精炼硫渣中的锡和铜[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1111-1126. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37896

MA Jin-ping, ZHANG Chi, LI Yi-fu, et al. Green and efficient separation of tin and copper from sulfur slag of tin refining by atmospheric sulfuration-vacuum gasification[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1111-1126. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37896

我国是世界上锡资源、生产和消费的第一大国。据国际锡协(ITRI)统计, 2020年中国精锡产量为20.29万吨, 占全球总产量(33.37万t)的60.80%。2020年, 中国精锡消费量为21.61万t^[1-2]。近年来, 随着锡矿资源开发利用的不断深入, 低品位、多金属伴生的锡矿已成为我国锡冶炼的重要原料, 产出的粗锡杂质含量高、纯度下降, 导致精炼流程长、工艺繁杂。现有锡冶炼过程基本都采用“还原熔炼-火法精炼”生产工艺^[3-6], 锡精矿经还原熔炼产出粗锡, 粗锡中常含有铁、砷、锑、铜、铅、铋、硫

等杂质, 必须经过精炼后才能满足后端使用消费的要求。

目前, 国内外炼锡企业大多采用火法精炼工艺(占精锡总生产的95%以上)逐步去除粗锡中杂质, 产生了大量的冶炼废渣, 如碳渣、砷铝渣、硫渣等。其中硫渣是锡精炼加硫除铜过程中产生的一种高附加值危险废弃物, 其主要成分为锡(60%~70%)、铜(15%~25%)和硫(10%~15%), 此外, 还含有少量铅、铁、锑、砷等杂质^[7], 属于《国家危险废物名录》中HW48有色金属冶炼废物。硫渣主

基金项目: 云南省产业技术领军人才项目; 云南省青年拔尖人才项目; 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1904203)

收稿日期: 2021-03-04; 修订日期: 2021-10-08

通信作者: 杨 斌, 教授, 博士; 电话: 13888113129; E-mail: kgyb2005@126.com

要物质组成为单质锡、硫化亚锡、硫化亚铜等,具有较高的经济价值。据统计,我国炼锡企业每年产生约0.5万t硫渣,价值数亿元人民币。目前,国内各炼锡企业处理硫渣的工艺路线主要有两种:隔膜电解-氧化焙烧-硫酸浸出和浮选-焙烧-酸浸^[8-11]。上述两种方法处理硫渣,实现了锡以锡精矿的形式返回到锡冶炼系统,同时铜得到开路回收,解决了因锡冶炼原料含铜高导致的结炉等问题。但也存在操作流程长,工艺投资较大,锡直收率低,经济效益差等问题。因此,亟待开发一种清洁环保的硫渣处理新技术,以促进锡冶炼行业绿色发展。

真空冶金是在 1.013×10^5 Pa(1个大气压)的压力下进行的冶金工艺,现代冶金和材料领域越来越多地使用真空冶金技术来获得无污染或微污染、工艺短、消耗少、金属回收率高、成本低且经济的生产方法^[12]。真空技术可用于高纯金属^[13-14]、危险废弃物^[15-19]、新材料等的处理和制备。真空处理硫化亚锡、硫化亚铜、锡和铜已得到研究^[20]。通常,硫渣中的锡、铜和其他元素可以与硫反应生成金属硫化物。各金属硫化物在高温和低压下挥发性不同^[21]。

本文作者向锡精炼硫渣中加入硫后对其进行常压硫化-真空气化处理。在常压硫化阶段,硫渣中的单质锡、硫化亚铜与硫反应分别生成硫化亚锡和硫化铜。在真空气化阶段,硫化铜分解为硫化亚铜和硫蒸气,根据硫化亚锡、硫化亚铜和硫蒸气等物质的饱和蒸气压差异,硫化亚铜不挥发,硫化亚锡与硫蒸气挥发。由于硫具有良好的挥发性,挥发至真空炉炉腔内,后冷凝至炉体内部。硫渣经常压硫化-真空气化处理后,残留物为硫化亚铜,挥发物

为硫化亚锡与硫。硫化亚铜可返回铜冶炼系统,硫化亚锡和硫可返回至粗锡除铜步骤进行除铜。

1 理论分析

1.1 吉布斯自由能

锡精炼硫渣中的主要物质有锡、硫化亚锡、硫化亚铜等。常压硫化-真空气化处理硫渣,在常压硫化阶段,硫渣中的锡与硫反应生成硫化亚锡,硫化亚铜与硫反应生成硫化铜。当体系温度升高、压力降低时,硫化亚锡挥发,硫化铜不稳定分解为硫化亚铜和硫蒸气,硫化亚铜不挥发,因此实现硫渣中锡和铜的分离。常压硫化-真空气化法综合处理锡精炼硫渣的机理图如图1所示。常压硫化-真空气化处理锡精炼硫渣过程中加硫量的确定依据为:加入硫的量将硫渣中的单质锡完全硫化为硫化亚锡。根据加硫量,可分为如下两种情况。

1) 硫渣中加入硫的量不足以将单质锡全部硫化为硫化亚锡时,在常压硫化阶段硫化亚铜、锡均与硫反应分别生成硫化铜、硫化亚锡,单质硫无剩余而锡仍过量。在真空气化阶段,硫化铜分解成硫化亚铜和硫蒸气,剩余的锡与硫化亚铜反应生成硫化亚锡和铜,与硫蒸气反应生成硫化亚锡,直至锡全部硫化生成硫化亚锡。此时挥发物主要为硫化亚锡和硫,残留物为硫化亚铜和铜。

2) 硫渣中加入的硫可将锡全部硫化为硫化亚锡时,在常压硫化阶段,全部锡与硫发生反应,形成硫化亚锡,硫化亚铜和硫反应生成硫化铜。在真空气化阶段,硫化亚锡挥发,硫化铜不稳定发生分

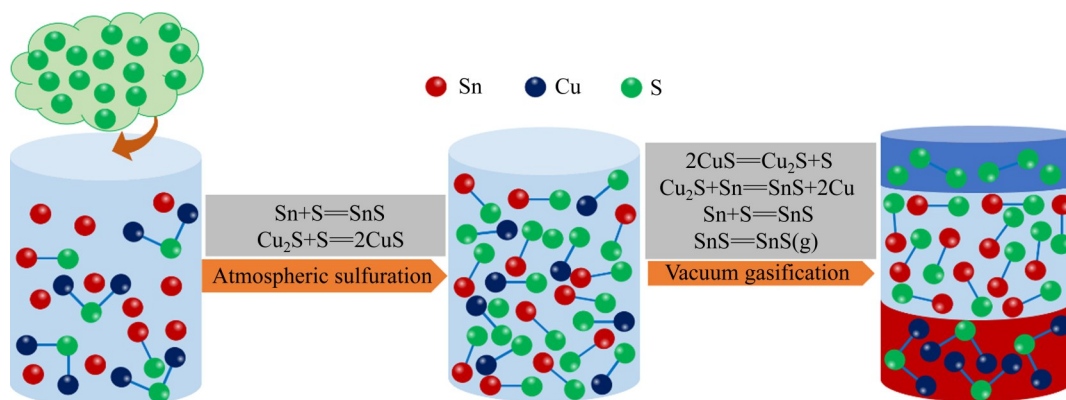


图1 常压硫化-真空气化法综合处理锡精炼硫渣的机理

Fig. 1 Mechanism of comprehensive treatment of tin refining sulfur slag by atmospheric sulfuration-vacuum gasification method

解, 硫化亚铜不挥发。此时, 挥发物是硫化亚锡和硫, 残留物为硫化亚铜。

常压硫化-真空气化法绿色高效处理锡精炼硫渣的主要核心反应为式(1)~(5), 各反应的 $\Delta G^\circ-T$ 图如图 2 所示。常压时, 温度小于 873 K 反应(2) $\text{Cu}_2\text{S}+\text{S}=2\text{CuS}$ 可发生, 温度小于 711 K 反应(4) $\text{Sn}+\text{Cu}_2\text{S}=\text{SnS}+2\text{Cu}$ 可发生。

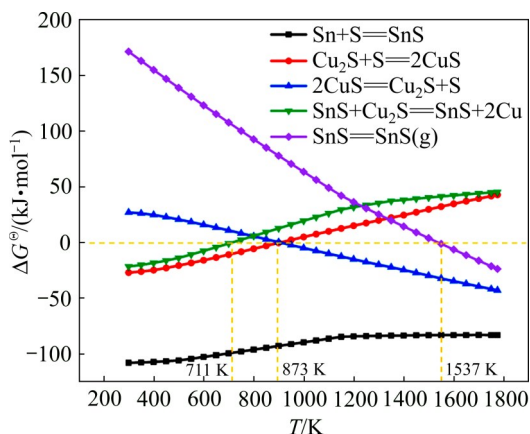


图2 常压硫化-真空气化处理硫渣主要核心反应的 $\Delta G^\circ-T$ 图

Fig. 2 $\Delta G^\circ-T$ diagram of main core reaction of sulfur slag treated by atmospheric sulfuration-vacuum gasification

反应(4)的吉布斯自由能大于反应(1)和(2)的吉布斯自由能, 因此, 反应(1)和(2)较反应(4)更易发生。在常压硫化阶段, 当体系中加入硫后, 硫化亚铜先与加入的硫反应生成硫化铜, 同时与锡反应生成硫化亚锡, 若加入的硫足够将硫化亚铜和锡完全硫化, 此时体系中无硫化亚铜和单质锡存在, 则反应(4)不发生; 若加入硫只与部分硫化亚铜和锡反应, 则体系中剩余的硫化亚铜和锡反应, 即反应(4)发生。在真空气化阶段, 体系温度高压强小, 硫化铜不稳定, 分解为硫化亚铜和硫, 硫与硫化亚锡挥发, 硫化亚铜不挥发, 最终实现硫渣中锡与铜的分离。

1.2 蒸气压

根据克劳修斯-克拉珀龙方程^[22-23], 物质的饱和蒸气压 p 与 T 的关系可以表示为:

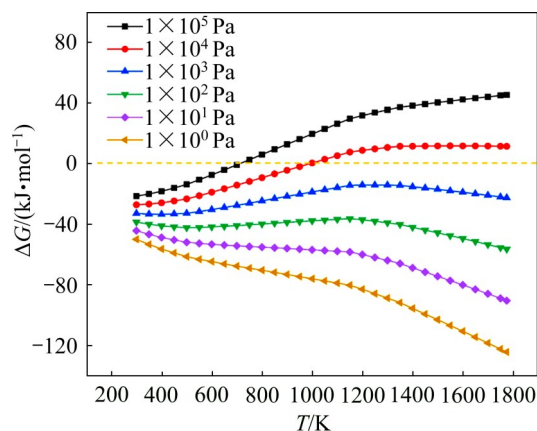


图3 不同压力时 $\text{Sn}+\text{Cu}_2\text{S}=\text{SnS}+2\text{Cu}$ 的 $\Delta G-T$ 图

Fig. 3 $\Delta G-T$ diagram of $\text{Sn}+\text{Cu}_2\text{S}=\text{SnS}+2\text{Cu}$ at different pressures

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (6)$$

式中: p 为物质的饱和蒸气压(Pa); T 是温度(K); A 、 B 、 C 、 D 是每种纯金属和化合物的蒸发常数。各物质的蒸气压方程式见表 1^[24]。

表1 物质的饱和蒸气压

Table 1 Saturated vapor pressure of substances

Material	Vapor pressure simulation formula
Cu	$\lg p = -17520T^{-1} - 1.21 \lg T + 13.21$
S	$\lg p = -4830T^{-1} - 5 \lg T + 26$
Sn	$\lg p = -1500T^{-1} + 8.23$
$\text{SnS}_{(l)}$	$\lg p = -9917T^{-1} + 11.59$
SnS	$\lg p = -10601T^{-1} + 12.27$
Cu_2S	$\lg p = -7687T^{-1} + 5.49$

各物质的蒸气压与温度的关系如图 4 所示, 由图可知, 锡、铜、硫、 SnS 、 $\text{SnS}_{(l)}$ 、 Cu_2S 等物质中硫的饱和蒸气压最小, 锡和铜的饱和蒸气压相近, 温度较低时锡饱和蒸气压小于铜。常压下的饱和蒸气压的由大到小依次为硫、 SnS 、 $\text{SnS}_{(l)}$ 、 Cu_2S 、锡、铜。以上结果表明: 硫渣体系中各物质发生反应后, SnS 易挥发而 Cu_2S 不易挥发, 通过控制体系温度与压强, 可实现硫渣中锡与铜的分离。

1.3 硫化物的稳定性

硫渣体系中存在锡、铜、铅、铁、镉、铋、砷等金属, 金属元素与硫发生硫化反应生成硫化物:



硫渣中各金属硫化物的硫势 $RT \ln(p_{\text{S}_2}/p^\circ)$ (或 $\Delta_f G_m^\circ$) 与温度的关系图如图 5 所示。

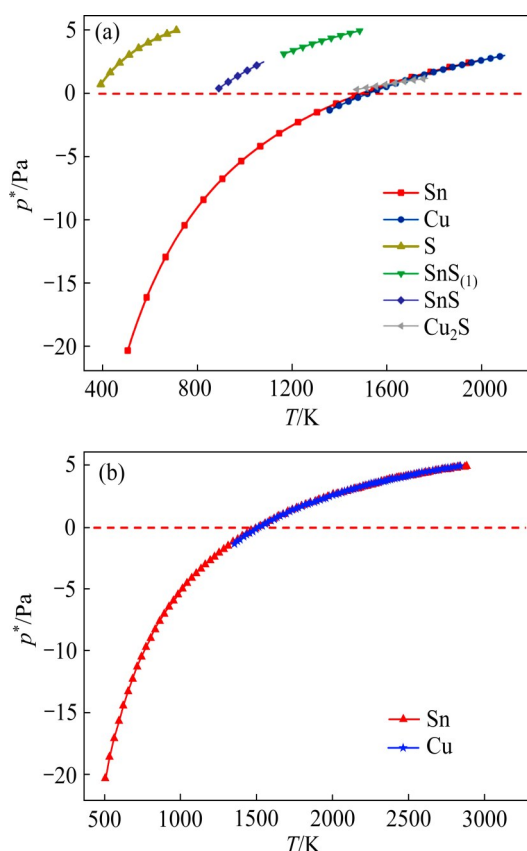


图4 各物质的蒸气压与温度的关系曲线

Fig. 4 Relationship between vapor pressure and temperature of each substance

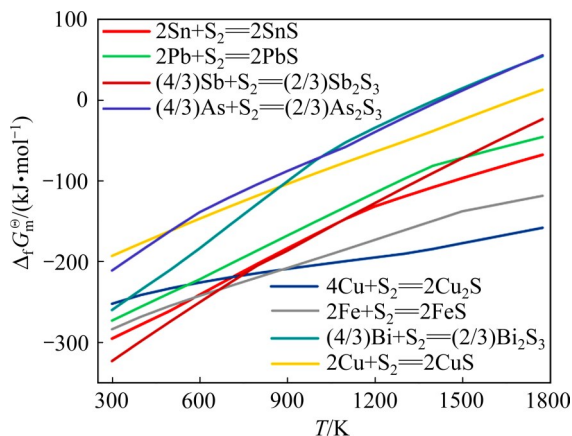
图5 金属硫化物的硫势 $RT \ln(p_{\text{S}_2}/p^\ominus)$ (或 $\Delta_f G_m^\ominus$) 与温度的关系图

Fig. 5 Relationship between sulfur potential $RT \ln(p_{\text{S}_2}/p^\ominus)$ (or $\Delta_f G_m^\ominus$) of metal sulfides and temperature

金属硫化物的硫势(或 $\Delta_f G_m^\ominus$)与温度的关系曲线在图中的位置越低, 则其 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值越小, 说明此金属对硫的亲势越大, 硫化物越稳定。因此在标准状态下, 图中位置较低金属可将位置较高的金属硫化物还原。同理, 位置较高的硫化物可作为硫化

剂将位置较低金属硫化。由金属硫化物的硫势 $RT \ln p_{\text{S}_2}/p^\ominus$ (或 $\Delta_f G_m^\ominus$) 与温度的关系图可知, 硫渣中各金属硫化物的稳定性由大到小依次为 Cu_2S 、 FeS 、 SnS 、 Sb_2S_3 、 PbS 、 CuS 、 Bi_2S_3 、 As_2S_3 。

2 实验

2.1 实验原料

本研究实验原料锡精炼硫渣由中国云南某锡冶炼厂提供, 主要成分为锡(60%~70%)、铜(15%~25%)和硫(5%~15%), 其次还有铅、铁、铋、铟、砷等杂质元素, 原料中锡、铜、硫的总含量接近 97%, 铅、砷、铁、铋的总含量小于 3%, 硫渣的化学成分见表 2。

表2 硫渣化学成分

Table 2 Chemical composition of sulfur slag

Material No.	Mass fraction/%							
	Sn	Cu	S	Pb	Fe	Sb	Bi	As
1 [#]	68.14	19.34	10.43	1.56	0.30	0.18	0.12	0.30
2 [#]	65.81	20.29	11.40	1.53	0.27	0.10	0.12	0.35

锡精炼加硫除铜过程, 硫加入锡液中, 先与锡反应生成硫化亚锡, 后硫化亚锡与铜反应生成锡与硫化亚铜, 硫化亚铜浮于锡液表面, 将其捞渣后形成硫渣, 捞渣过程中夹杂少量单质锡。

通过 X 射线衍射 (XRD, D8Advance, Bruker, Germany) 分析了硫渣的物相组成, 硫渣物料的 XRD 谱如图 6 所示, 硫渣中主要物质为单质锡 (Sn)、硫化亚锡 (SnS) 和硫化亚铜 (Cu_2S)。采用场发射扫描电子显微镜-耦合能量色散光谱 (SEM-EDS,

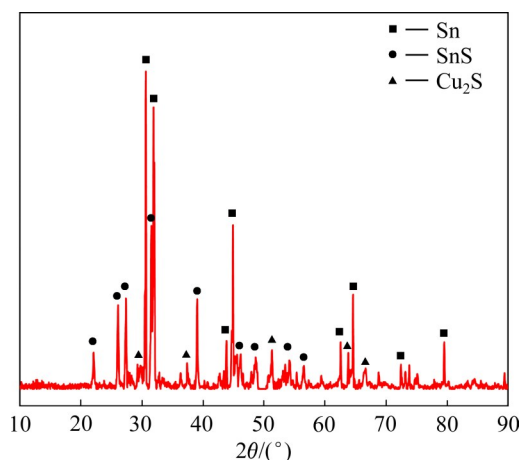


图6 锡精炼硫渣 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of sulfur slag from tin refined

Quanta 250FEG, FEI, USA) 观察硫渣的微观结构, 如图 7 所示, 硫渣物料为不规则的块状颗粒, 颗粒表面为不均匀的细小颗粒, 利用能谱仪(EDS)对硫渣进行分析, 硫渣中大部分锡单独以金属单质形式存在, 部分锡与硫呈赋存状态, 铜主要与硫呈赋存状态, 与理论分析及 XRD 分析结果一致。

2.2 实验装置

常压硫化-真空气化综合处理锡精炼硫渣实验装备为高温真空蒸馏炉。

高温真空蒸馏炉实物图及结构示意图如图 8 所示。高温真空蒸馏炉是由真空冶金国家工程实验室设计, 真空炉体采用不锈钢材料, 石墨坩埚置于炉

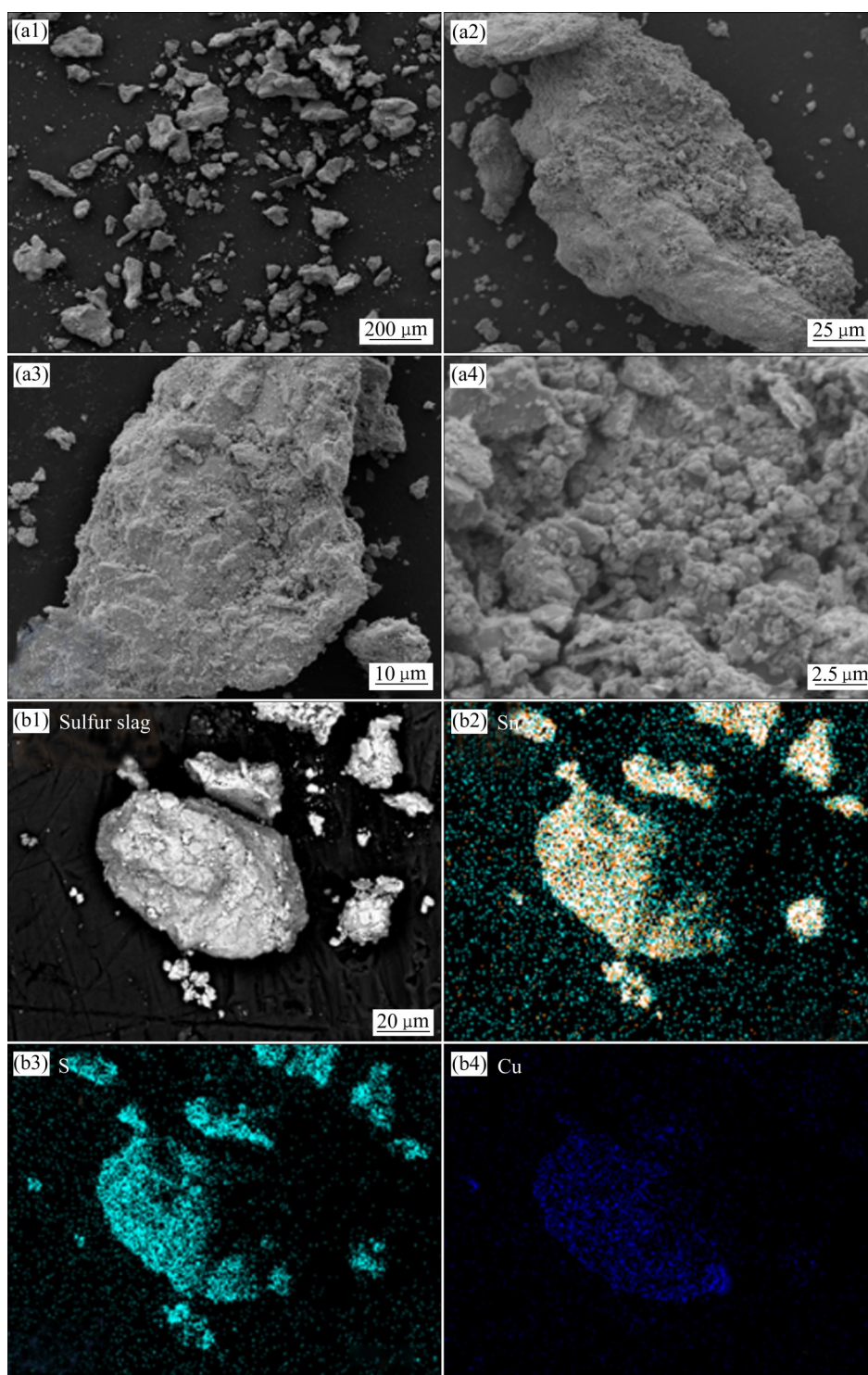


图 7 锡精炼硫渣的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 7 SEM images ((a1)–(a4)) and EDS patterns ((b1)–(b4)) of sulfur slag from tin refined

腔中心,炉腔内充水用于冷却设备。真空炉加热装置为石墨加热元件。加热方式为环形感应加热,最高温度可达1800 K。炉内压力由机械泵提供,极限真空度为 1×10^{-2} Pa。

3 结果与讨论

3.1 锡精炼硫渣直接真空气化实验

硫渣直接真空气化实验,将硫渣放入高温真空蒸馏炉中,当体系压强降低、温度上升时,硫渣中金属锡与硫化亚铜发生硫化反应,生成金属铜与硫化亚锡,进而实现硫化亚锡的制备和锡铜合金的分离。取50 g硫渣进行直接真空气化实验,硫渣直接真空气化实验在温度1473 K,压强10 Pa,气化时间1 h下进行,得到挥发物和残留物。锡、铜含量通过化学滴定法测定,铅、锑、铁、砷通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(Plasma 1000 ICP-AES)测定,硫含量通过碳硫分析仪(CS-3000碳硫分析仪)测定,硫渣直接真空气化后挥发物、残留物元

素含量如表3所示。

挥发物中锡由原来中68.14%富集到74.76%,硫由8.68%富集到20.03%,铜由原料中19.34%降低到0.16%;残留物中硫降低至0.0023%,铜富集到37.55%,但仍残余60.28%的锡。硫的脱除率为94.7%,铜的脱除率为95.67%,锡的脱除率为51.50%。直接真空气化处理硫渣存在锡铜分离不彻底,物料挥发率低等问题。

对直接真空气化处理后的挥发物和残留物进行XRD分析检测,结果如图9所示。硫渣经直接真空气化处理,得到挥发物和残留物。挥发物中主要为硫化亚锡,残留物中为锡铜合金(Cu_6Sn_5)、金属锡(Sn)及少量的铜砷合金(Cu_5As_2)。因硫渣中锡与硫化亚铜反应,生成硫化亚锡和铜,但因硫化亚铜不足以将全部锡硫化,因此,多余的锡与反应生成的铜会形成锡铜合金;硫化亚锡挥发至冷凝盘中,其他不挥发物质残留在坩埚中。

硫渣直接真空气化挥发物与残留物EDS谱如图10所示,硫渣经直接真空气化处理后锡大多与

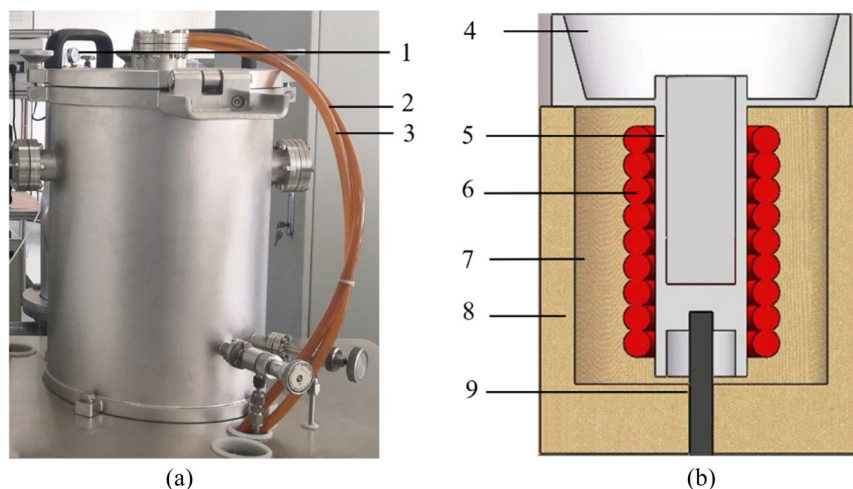


图8 高温真空蒸馏炉实物图和结构图

Fig. 8 Physical picture(a) and structure diagram(b) of high-temperature vacuum distillation furnace: 1—Vacuum gauge; 2—Water inlet; 3—Water outlet; 4—Condensation tray; 5—Crucible; 6—Heating element; 7—Thermal insulation material; 8—Furnace shell; 9—Thermocouple

表3 硫渣直接真空气化后挥发物、残留物元素含量

Table 3 Element content of volatile and residue after direct vacuum gasification

Material	Mass/g	Mass fraction/%						
		Sn	Cu	S	Pb	Sb	Fe	As
Volatile	23.89	74.76	0.16	20.03	3.32	0.026	0.0086	0.43
Residue	25.08	60.28	37.55	0.0023	—	0.23	0.30	0.19

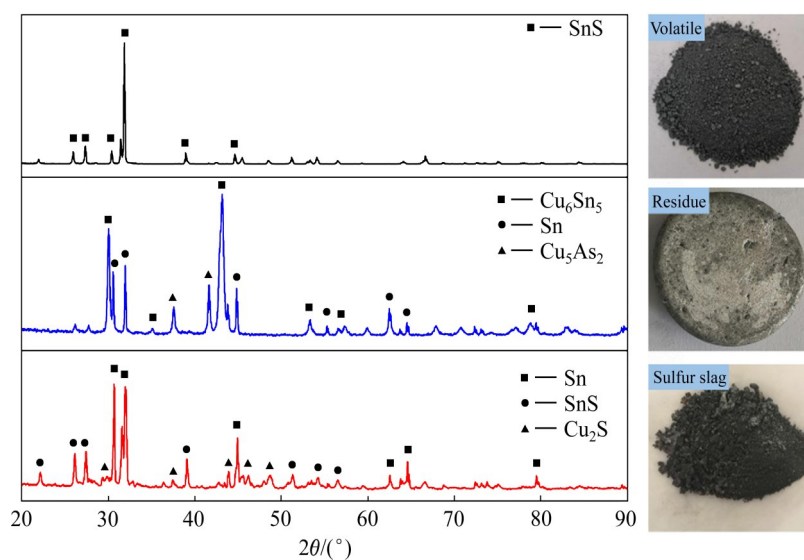


图9 硫渣及直接真空气化挥发物、残留物的XRD谱

Fig. 9 XRD patterns of sulfur slag and volatile and residues after direct vacuum gasification

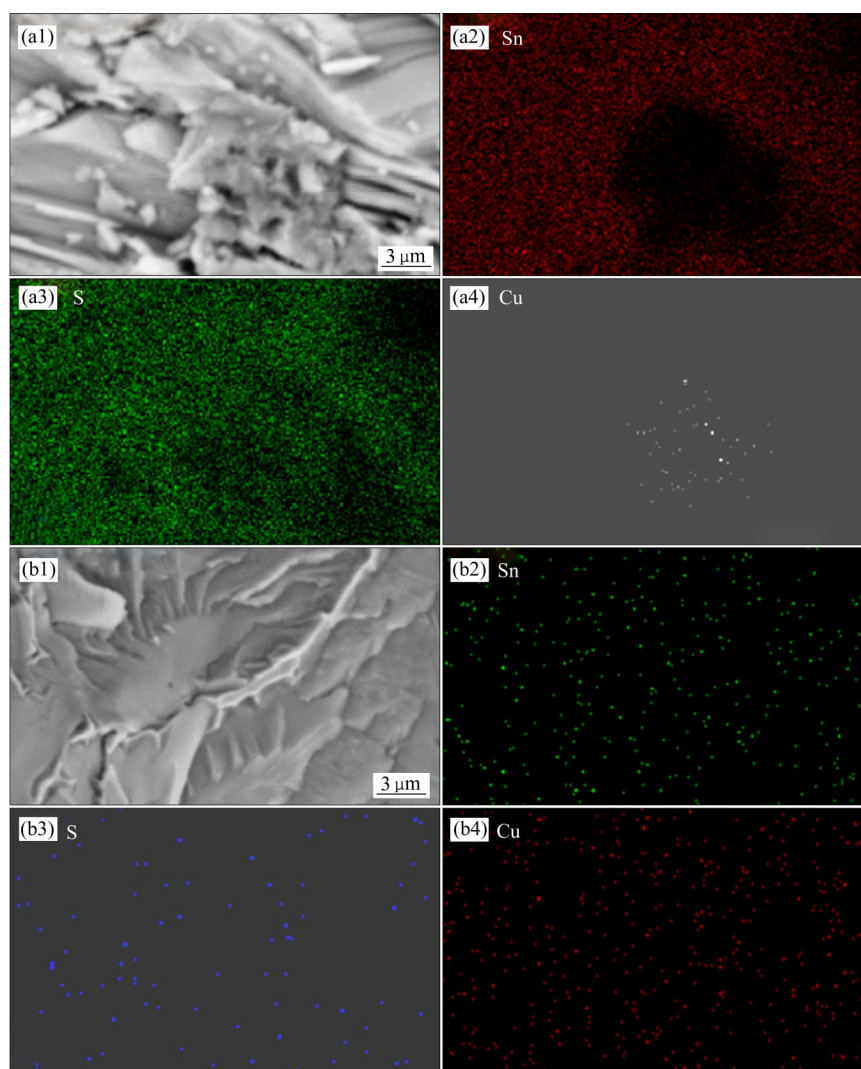


图10 硫渣直接真空气化后的SEM像以及各元素的EDS谱

Fig. 10 SEM images((a1), (b1)) and EDS patterns((a2)–(a4), (b2)–(b4)) of sulfur slag after direct vacuum gasification: ((a1)–(a4)) Volatile; ((b1)–(b4)) Residue

硫以硫化亚锡形式挥发至冷凝盘中得到收集,部分锡在残留物中以单质形式及与铜形成锡铜合金存在。

3.2 锡精炼硫渣加硫后直接真空气化实验

根据硫渣直接真空气化实验结果,推测残留物中锡含量高主要是由硫渣中硫化剂不够导致部分金属锡未完全硫化而造成。因此进行硫渣加硫真空气化实验,本实验主要通过额外加硫,使硫渣中部分金属锡与硫化亚铜反应生成硫化亚锡和金属铜,而剩余金属锡与加入的硫发生反应生成硫化亚锡,最终硫化亚锡挥发,而铜不挥发,进而实现硫渣中硫化亚锡的制备与锡和铜的高效分离。取50 g硫渣进行加硫真空气化实验,硫渣加硫真空气化实验在温度1473 K,压强10 Pa,气化时间1 h、加硫量4 g条件下进行(加硫量的确定依据为:使硫渣中全部硫化亚铜与金属锡反应,剩余的金属锡再与加入的硫发生反应,经计算,理论加硫量为4 g)。硫渣加硫真空气化实验结果如表4所示。

挥发物中锡富集到75.74%,硫富集到20.64%,

铜降低到0.026%;残留物中硫降低至0.01%,铜富集到55.10%,但仍残余42.65%的锡。硫的脱除率大于94.7%,铜的脱除率大于95.67%,锡的脱除率大于51.50%。加硫真空气化处理硫渣仍然存在锡铜分离效果差的问题,物料挥发率低等问题,但物料的挥发率由46.94%上升至80.22%。

对加硫真空气化处理后的挥发物和残留物进行XRD分析检测,检测结果如图11所示。挥发物中主要为硫化亚锡,残留物为铜和锡铜合金。硫渣经直接和加硫真空气化处理后,铜和硫分离效果好,锡和铜的分离效果较差。原因可能是硫渣真空气化处理过程中硫含量不足,气化时间短,气化温度高,导致金属锡的硫化反应不完全及硫化亚锡挥发效率差。

3.3 锡精炼硫渣常压硫化-真空气化实验

针对硫渣直接真空气化和加硫真空气化存在的问题,进一步提出利用常压硫化-真空气化处理硫渣。

锡精炼硫渣常压硫化-真空气化实验过程硫渣

表4 硫渣加硫真空气化所得挥发物、残留物元素含量

Table 4 Element content of volatiles and residues treated by vacuum gasification after added sulfur

Material	Mass/g	Mass fraction/%						
		Sn	Cu	S	Pb	Sb	Fe	As
Volatile	40.83	75.74	0.026	20.64	2.05	—	0.0027	1.21
Residue	11.11	42.65	55.10	0.01	0.0033	0.35	0.50	0.49

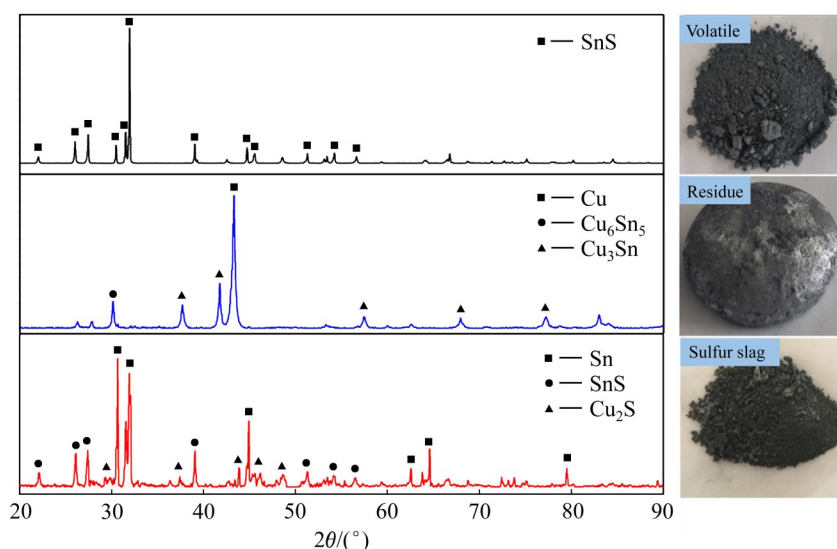


图11 硫渣及加硫真空气化挥发物、残留物XRD谱

Fig. 11 XRD patterns of sulfur slag and volatiles and residues treated by vacuum gasification after added sulfur

与硫质量比为 5:1~2.2(硫量的确定依据为: 使硫渣中全部锡与硫在常压硫化阶段全部反应生成硫化亚锡)。本实验取 50 g 硫渣, 对应加硫量为 10~22 g。将硫渣与硫粉混合后用研钵研磨至完全混匀。将完全混匀的硫渣和硫粉放入高温真空蒸馏炉的坩埚中, 打开高温真空蒸馏炉, 为防止物料氧化, 将炉内先抽至真空状态, 再充向高温真空蒸馏炉内通入氩气至常压状态(同时保证炉内密闭性良好), 随后设置高温真空蒸馏炉升温程序开始升温至硫化温度, 保温结束后升温, 同时打开真空泵将体系抽至真空状态, 温度上升至气化温度后保温, 保温结束后炉内温度自然下降, 实验结束, 取出挥发物和残留物。

3.3.1 常压硫化实验

常压硫化过程中, 金属锡与铜均易于硫发生硫化反应, 生成锡和铜的硫化物。锡的硫化物在高温条件下易分解成硫化亚锡, 可确保最终挥发物为硫化亚锡。常压硫化实验条件设置为: 系统压力为常压, 硫化时间为 4 h, 硫化温度 573 K, 加硫量为 10~22 g。硫渣加硫后经常压硫化处理, 所得硫化产物中锡含量随加硫量增加而降低, 铜含量变化较小、硫含量随加硫量增加而增加, 各元素含量如表 5 所示。

表 5 不同加硫量条件下常压硫化后硫化产物的元素含量

Table 5 Content of sulfides after atmospheric sulfuration under different mass of sulfur

Mass of sulfur slag/g	Element	Mass fraction/%				
		10 g	15 g	18 g	20 g	22 g
67.34	Sn	62.56	59.13	56.22	54.08	53.41
19.51	Cu	20.11	19.47	19.15	18.59	18.24
10.87	S	12.29	15.88	16.80	17.91	18.52

不同质量比的硫渣与硫混合后经常压硫化所得硫化产物的质量如表 6 所示, 常压硫化过程结束后的物料损失率如图 12。加硫量为 10 g 时, 损失率为 8.1%, 加硫量增大, 物料损失也随之增加, 主要为硫的挥发损失。

对常压硫化实验所得硫化产物进行 XRD 谱分析如图 13 所示。由图 13 可看出, 硫渣中加入硫后, 单质锡和硫化亚铜与硫反应生成硫化亚锡和硫化

表 6 不同加硫量条件下常压硫化后硫化产物的质量

Table 6 Mass of sulfides after atmospheric sulfuration under different mass of sulfur

Mass of sulfur/g	Mass of sulfide/g
10	55.14
15	59.77
18	61.90
20	62.67
22	63.80

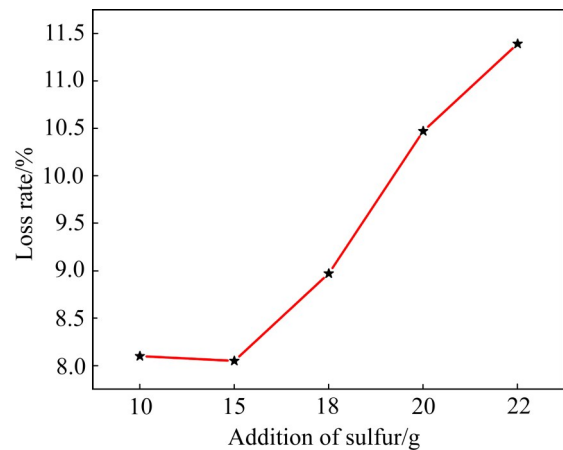


图 12 常压硫化后的物料损失率

Fig. 12 Material loss rate after atmospheric sulfuration

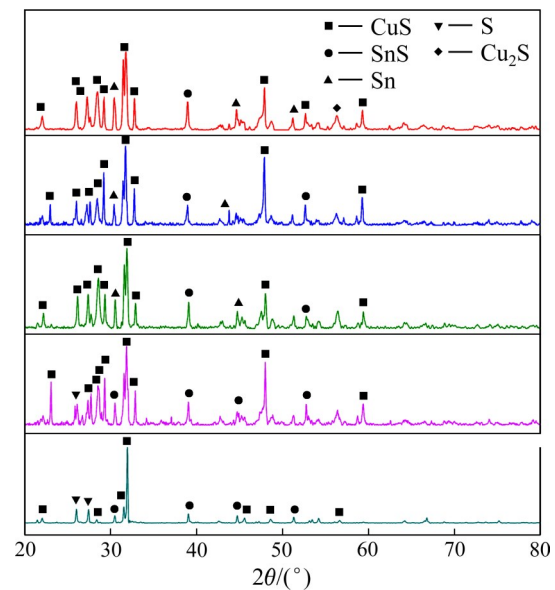


图 13 不同加硫量常压硫化实验所得硫化产物的 XRD 谱

Fig. 13 XRD patterns of sulfides obtained from atmospheric sulfuration with different sulfur addition

铜。加硫量为 10 g 时, 加入的硫不足以将硫渣中全部的锡和硫化亚铜全部硫化, 因此, 硫化产物中为硫化亚锡、硫化铜, 还有少量锡和硫化亚铜; 加硫

量为 15 g 和 18 g 时, 硫渣中硫化亚铜全部与硫反应生成硫化铜, 剩余的硫不足以将单质锡全部硫化, 因此, 硫化产物中主要物质是硫化亚锡、硫化铜和锡; 加硫量为 20 g 和 22 g 时, 体系中硫过量, 将硫化亚铜和单质锡全部硫化, 且硫仍然过量, 因此硫

化产物中无单质锡存在, 主要物质为硫化铜、硫化亚锡和硫。综合考虑经济效益, 可确定最佳加硫量为 20 g。

对最佳加硫量条件下得到的硫化产物进行 SEM 像和 EPMA 分析, 如图 14 所示。硫渣与硫混

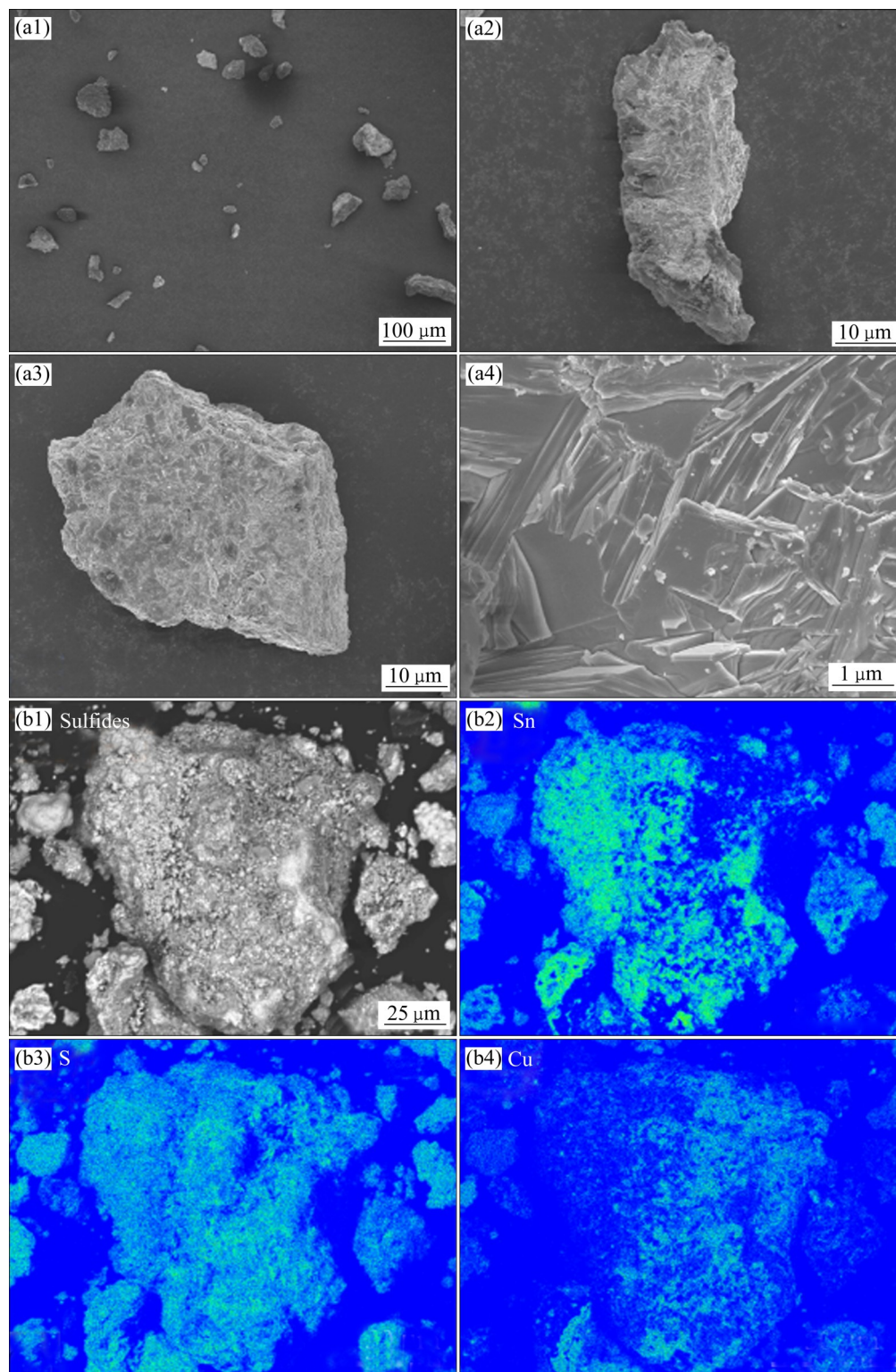


图 14 硫化产物 SEM 像和 EPMA 谱

Fig. 14 SEM images ((a1)–(a4)) and EPMA patterns ((b1)–(b4)) of sulfide products after adding optimum sulfur

合后经常压硫化所得硫化产物表面为均匀的柱状物, 与硫渣原料表面为不均匀颗粒对比明显。对常压硫化所得硫化产物进行 EPMA 谱分析, 结果显示, 锡所在区域亮度最大, 即锡元素含量最高, 锡和部分硫元素分布区域一致, 呈赋存状态, 铜与锡分布区域基本无重叠部分, 铜与部分硫分布区域一致, 呈赋存状态。常压硫化所得硫化产物的 EPMA 图谱分析结果与 XRD 分析结果一致。

3.3.2 真空气化实验

最佳加硫量条件下(50 g 硫渣, 最佳加硫量为 20 g 硫)经常压硫化所得硫化产物, 取部分硫化产物进行真空气化实验, 真空气化过程在压强为 10 Pa 条件下进行, 真空气化时间为 4 h, 真空气化温度为 1073~1373 K(10 Pa 条件下, 硫化亚锡开始挥发温度为 940 K)。硫化产物真空气化处理后, 对挥发物和残留物进行化学分析, 其结果如表 7 所示。

由不同真空气化温度下挥发物和残留物的元素含量结果可知, 当真空气化温度为 1073 K 时, 挥发物中锡和硫含量分别为 74.13% 和 21.94%, 其次还有 0.14% 的铜, 残留物中锡含量为 30.40%, 铜的含量为 68.00%, 锡铜分离效果较差。随着真空气化温度增加, 挥发物中锡和硫含量变化范围较小, 铜含量随着气化温度的升高而增加, 当真空气化温度为 1373 K 时, 挥发物中铜含量为 0.94%, 主要因为真空气化温度较高时, 坩埚中物质运动较为剧烈, 造成飞溅, 坩埚中部分硫化亚铜飞溅至冷凝盘

中, 导致挥发物中铜含量较高。在气化温度为 1073~1273 K 范围内, 残留物中锡的含量随着气化温度的升高而减小, 铜的含量随着气化温度的升高而增加, 当气化温度升高至 1373 K 时, 残留物中锡的含量上升至 26.30%, 铜的含量下降为 71.00%, 硫的含量减小至 0.044%, 分析其主要原因是气化温度较高时, 硫化亚锡发生分解, 分解为锡和硫蒸气, 由基础理论部分硫化亚锡的分解反应吉布斯自由能计算可知, 在体系压强为 10 Pa 条件下, 硫化亚锡的分解温度分别为 1403 K, 分解产生的锡在 1373 K 时呈液态, 受重力作用回滴至坩埚中, 导致残留物中锡含量较高。

加硫量为 20 g 时硫渣与硫混合进行常压硫化-真空气化, 气化时间为 4 h, 温度为 1073~1373 K, 对挥发物和残留物进行 XRD 分析, 不同真空气化温度挥发物和残留物 XRD 谱如图 15 所示。

不同真空气化温度条件下, 所得挥发物主要为硫化亚锡; 温度为 1073 K 时, 残留物中物质主要为单质铜、 Cu_{20}S_6 、 Cu_4SnS_4 、 $\text{Sn}_{11}\text{Cu}_{39}$ 等锡铜硫的化合物。温度升高时, 挥发物中硫化亚锡的峰值增大, 即含量增加, 残留物中物质主要为硫化亚铜且峰值随着温度升高而增大; 温度为 1073 K 时, 挥发物为硫化亚铜, 残留物为硫化亚铜; 真空气化温度为 1373 K 时, 残留物主要为硫化亚铜, 还有部分三硫化二锡和锡铜硫合金, 残留物中存在三硫化二锡主要因为温度较高时, 挥发物中硫化亚锡与

表 7 气化时间 4 h, 加硫量 20 g 时不同真空气化温度下挥发物和残留物的元素含量

Table 7 Element contents of volatiles and residues under different vacuum gasification temperatures when gasification time is 4 h and sulfur addition is 20 g

<i>T</i> /K	Mass of sulfide/g	Material	Mass/g	Mass fraction/%		
				Sn	Cu	S
1073	50.13	HFW	35.46	74.13	0.14	21.94
		CLW	12.20	30.40	68.00	0.018
1173	52.18	HFW	37.08	74.28	0.17	21.55
		CLW	12.92	24.09	69.82	1.64
1273	55.88	HFW	40.21	74.95	0.46	21.71
		CLW	13.56	0.26	76.41	20.26
1373	53.51	HFW	38.58	74.51	0.94	21.66
		CLW	11.84	26.30	71.00	0.044

HFW: Volatile; CLW: Residue.

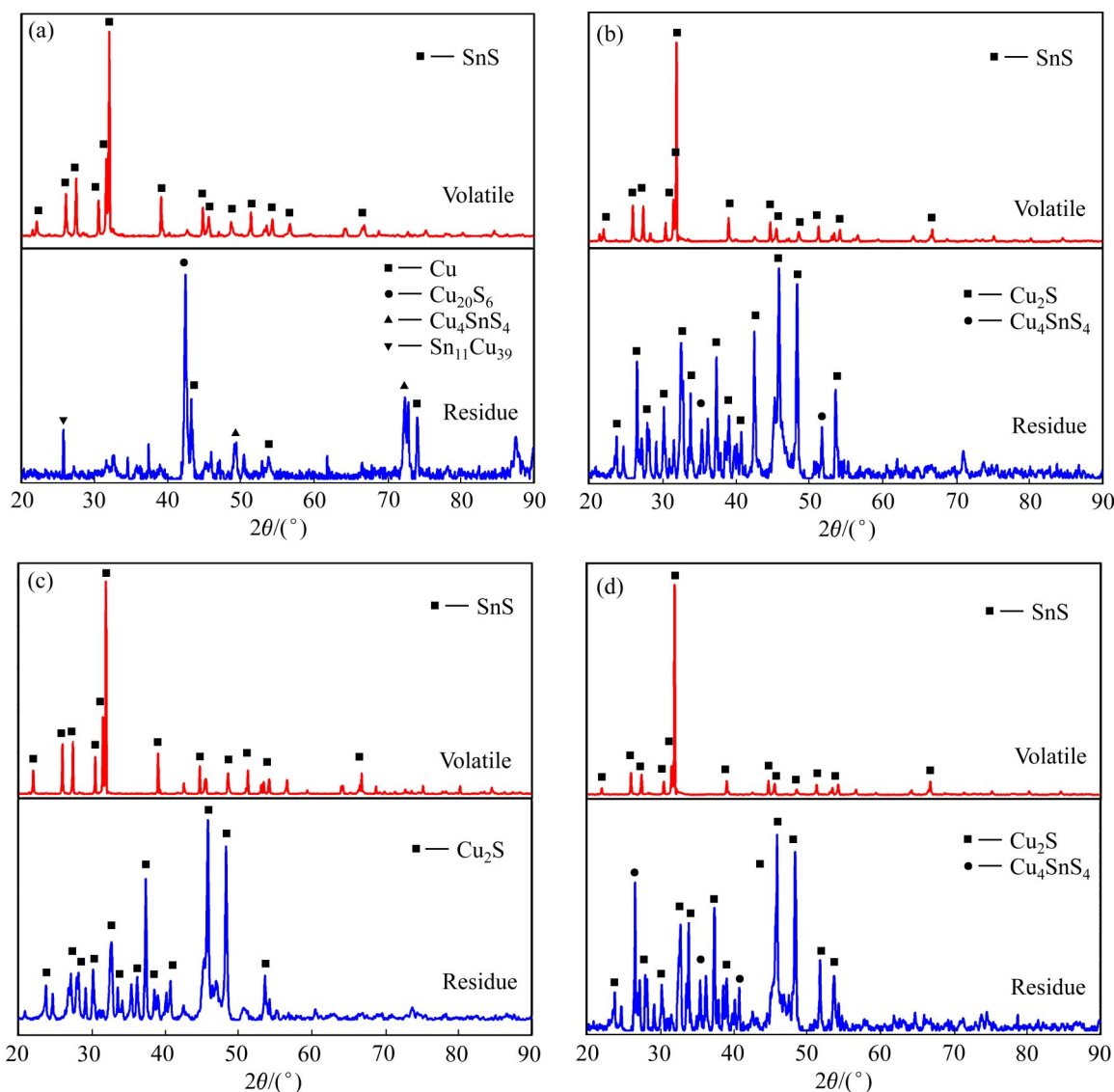


图 15 不同温度下挥发物和残留物的 XRD 谱

Fig. 15 XRD patterns of volatiles and residues at different temperatures: (a) 1073 K; (b) 1173 K; (c) 1273 K; (d) 1373 K

体系中过量的硫反应生成三硫化二锡，三硫化二锡饱和蒸气压小，落回坩锅中，且部分三硫化二锡与坩锅中硫化亚铜反应生成 Cu_4SnS_4 。

不同真空气化温度下锡和铜的直收率变化如图 16 所示。气化温度为 1073 K 时，锡和铜的直收率分别为 96.96% 和 88.98%，气化温度在 1073~1273 K 范围内，温度增加时，锡和铜的直收率增加，温度为 1273 K 时，锡和铜的直收率分别为 99.96% 和 99.08%；1373 K 时，锡的直收率变化范围较小，铜的直收率降低为 84.57%，主要原因是温度较高时残留物中少量铜飞溅至挥发物中，因此挥发物中铜含量升高，铜的直收率降低。综合以上实验效

果，可确定最佳真空气化温度为 1273 K。

硫渣原料及加硫后进行常压硫化实验所得硫化产物、硫化产物经真空气化处理后得到的挥发物和残留物的实物图以及 XRD 谱如图 17 所示。硫渣与硫混合后进行常压硫化所得硫化产物为黑色粉末；硫化产物经真空气化处理后，得到挥发物和残留物，挥发物为粒度均匀黑色粉末，残留物为具有金属光泽的黑色块状颗粒。

对气化温度 1273 K 所得的挥发物和残留物进行 EPMA 分析，如图 18 所示。结果显示，挥发物为表面平滑的块状颗粒，锡和硫分布区域一致，呈赋存状态，挥发物中几乎不存在铜；残留物块状颗

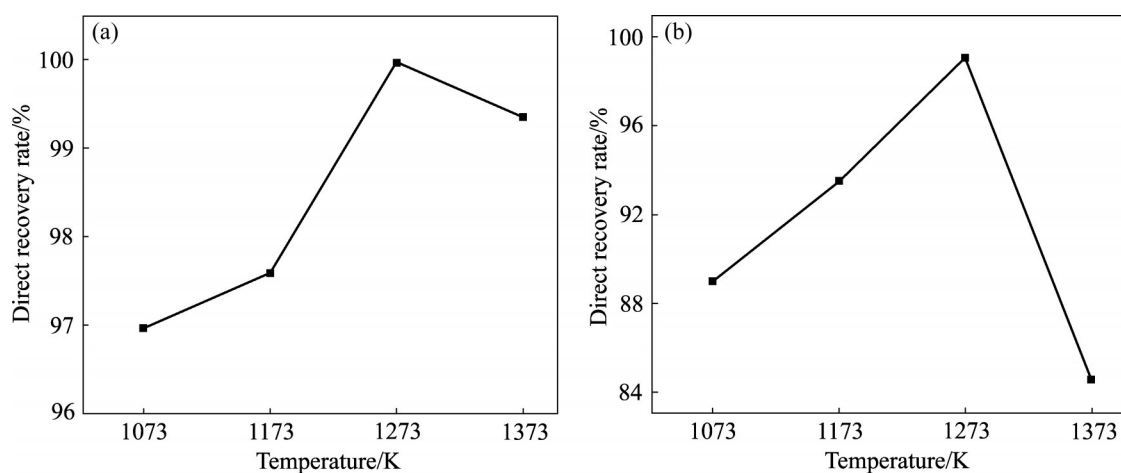


图 16 不同气化温度下锡和铜的直收率

Fig. 16 Direct yields of Sn(a) and Cu(b) at different temperatures

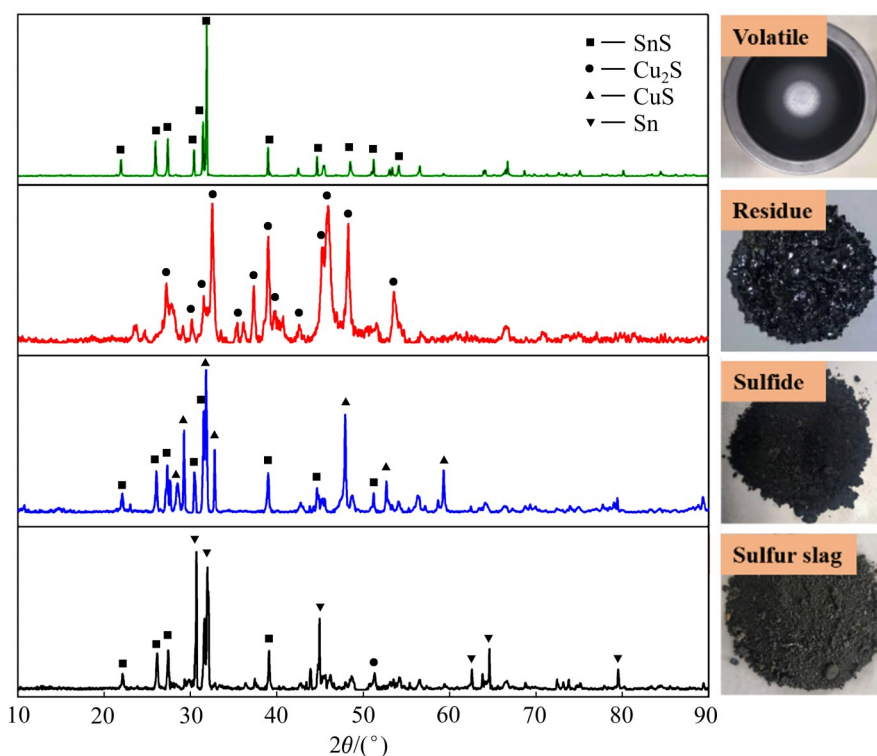


图 17 硫渣及常压硫化-真空气化后硫化产物、残留物、挥发物的XRD谱

Fig. 17 XRD patterns of sulfur slag and sulfides, residues and volatiles after atmospheric sulfuration-vacuum gasification

粒, 铜和硫分布区域一致, 呈赋存状态, 挥发物中几乎不存在锡。挥发物和残留物的EPMA分析结果与XRD谱分析结果一致。

综上所述可知, 硫渣中加入硫后, 在常压硫化阶段, 锡、硫化亚铜与硫反应生成硫化亚锡和硫化铜; 在真空气化阶段, 硫化铜分解为硫化亚铜和硫蒸气, 根据硫化亚锡、硫化亚铜和硫蒸气

等物质的饱和蒸气压差异, 硫化亚铜不挥发, 硫化亚锡与硫蒸气挥发, 且由于硫挥发性良好, 挥发至真空炉炉腔内并最终在炉壁上冷凝。硫渣经常压硫化-真空气化处理后, 残留物为硫化亚铜, 挥发物为硫化亚锡和硫。硫化亚铜可返回铜冶炼系统, 硫化亚锡和硫可返回至粗锡除铜步骤进行除铜。

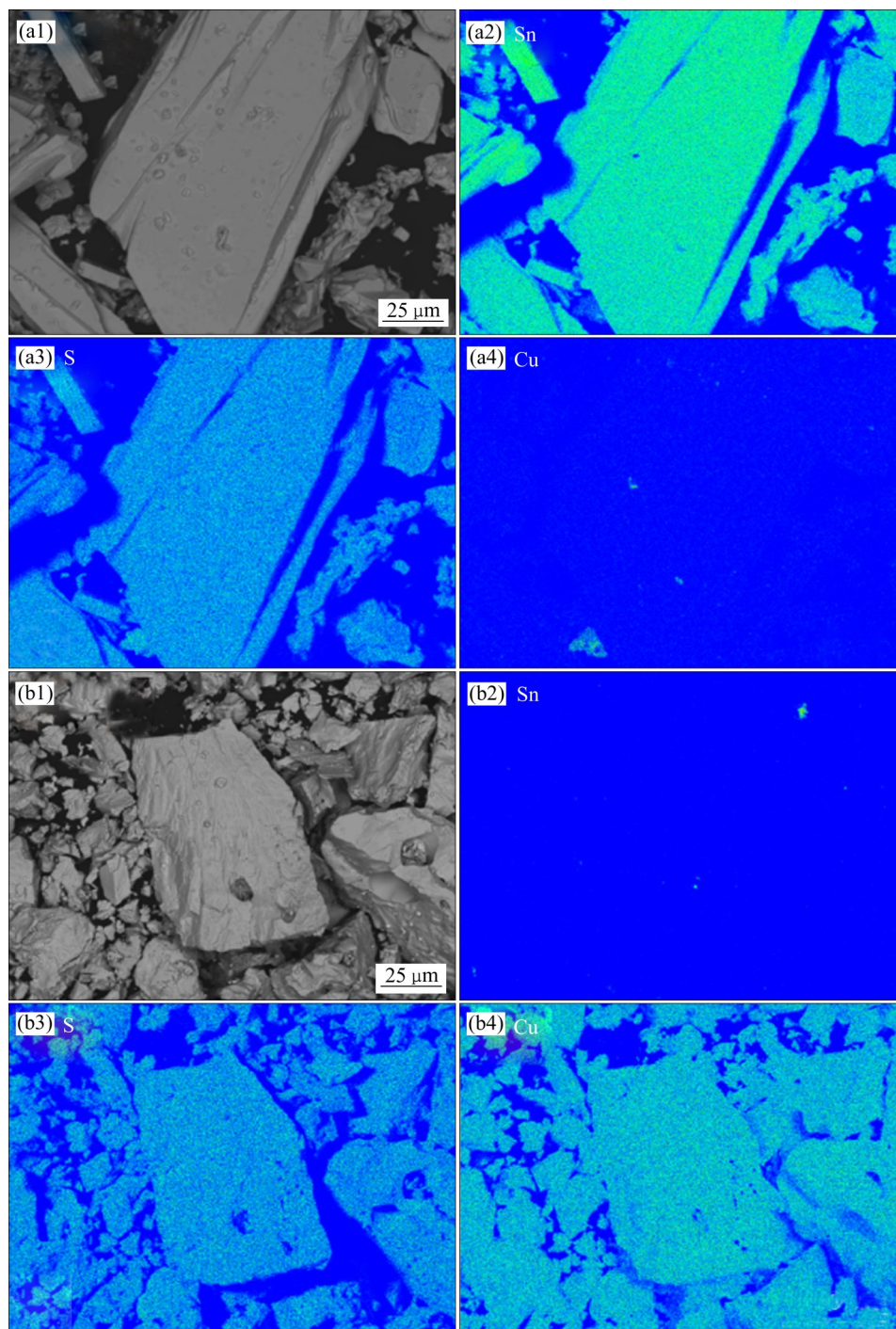


图 18 气化温度 1273 K 所得挥发物和残留物的 SEM 像和 EPMA 图

Fig. 18 SEM images((a1), (b1)) and EPMA diagrams((a2)–(a4), (b2)–(b4)) of volatiles((a1)–(a4)) and residues((b1)–(b4)) at vaporization temperature of 1273 K

4 结论

1) 向硫渣中加入硫后对其进行常压硫化-真空气化处理。在常压硫化阶段, 硫渣中的单质锡、硫化亚铜与硫反应分别生成硫化亚锡和硫化铜。在真

空气化阶段, 硫化铜分解为硫化亚铜和硫蒸气, 根据硫化亚锡、硫化亚铜和硫蒸气等物质的饱和蒸气压差异, 硫化亚铜不挥发, 硫化亚锡与硫蒸气挥发。硫渣经常压硫化-真空气化处理后, 残留物为硫化亚铜, 挥发物为硫化亚锡与硫。

2) 硫渣中加入不同质量的硫后, 进行常压硫

化-真空气化实验。取50 g硫渣,向其中加入10~22 g硫后进行常压硫化实验得到硫化产物,以硫化产物为原料,开展了不同真空气化温度1073~1373 K下的真空气化实验,其最佳实验条件为:加硫量20 g、气化温度1273 K。

3) 硫渣在最佳常压硫化-真空气化实验条件下,挥发物为硫化亚锡,其中锡和铜的含量分别为74.95%和0.46%;残留物为硫化亚铜,其中锡和铜的含量为0.26%和76.41%。挥发物中得到了纯度大于95%的硫化亚锡;锡和铜的直收率分别达到99.96%和99.08%,锡和铜的分离率为99.90%。实现了利用硫渣制备硫化亚锡,高效分离锡和铜;整套技术过程简单、绿色高效。

REFERENCES

- [1] International Tin Association. Yunnan Tin Industry ranked first in the world's top ten fine tin producers in 2020[EB/OL]. [2021-10-08]. <https://www.internationaltin.org>.
- [2] U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2020[R]. Virginia: U.S.G.S, 2020.
- [3] LEHMANN B. Metallogeny of tin[J]. Berlin: Springer, 1990: 178-206.
- [4] 黄位森. 锡冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 443-575.
HUANG Wei-sen. Tin metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 443-575.
- [5] 宋兴诚. 锡冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 21-133.
SONG Xing-cheng. Tin metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 21-133.
- [6] 中国有色金属工业协会. 中国锡业[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 13-27.
China Nonferrous Metals Industry Association. China tin industry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 13-27.
- [7] 彭荣秋. 锡冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 57-92.
PENG Rong-qiu. Tin metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 57-92.
- [8] 赖浚, 江渝, 杨红英. 锡冶炼废料综合利用进展[J]. 云南冶金, 2014, 43(6): 22-27.
LAI Jun, JIANG Yu, YANG Hong-ying. The progress in comprehensive utilization progress of tin smelting wastes[J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(6): 22-27.
- [9] 孔霞. 锡废料综合利用的研究进展[J]. 华工科技, 2011, 19(2): 59-63.
KONG Xia. Research advance on comprehensive utilization of the tin scraps[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2011, 19(2): 59-63.
- [10] 吴艳平. 硫渣隔膜电解主要操作技术条件的控制[J]. 有色金属设计, 2014, 41(2): 42-44.
WU Yan-ping. Control of main operation and technology conditions of sulfur slag diaphragm electrolysis[J]. Nonferrous Metals Design, 2014, 41(2): 42-44.
- [11] 张宝, 张佳峰, 蒋光佑. 浮选法处理锡系统硫渣工艺实践[J]. 有色金属, 2010, 62(4): 102-104.
ZHANG Bao, ZHANG Jia-feng, JIANG Guang-you. Practice of sulfur slag treatment by flotation in smelting system[J]. Nonferrous Metals, 2010, 62(4): 102-104.
- [12] 戴永年, 杨斌. 有色金属的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 34-64.
DAI Yong-nian, YANG Bin. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 34-64.
- [13] 庞思明, 陈德宏, 李宗安. 真空蒸馏法制备高纯金属钽的理论与技术[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(1): 14-19.
PANG Si-ming, CHEN De-hong, LI Zong-an. Theory and technology vacuum distillation method of preparing high-purity neodymium[J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2013, 31(1): 14-19.
- [14] JIANG Wen-long, DENG Yong, YANG Bin. Application of vacuum distillation in refining crude indium[J]. Rare Metals, 2013, 32(6): 627-631.
- [15] GUO Xin-yu, ZHOU Yi, ZHA Guo-zheng. A novel method for extracting metal Ag and Cu from high value-added secondary resources by vacuum distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116787.
- [16] LIN De-qiang, QIU Ke-qiang. Removal of arsenic and antimony from anode slime by vacuum dynamic flash reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(8): 3361-3366.
- [17] ZHA Guo-zheng, YANG Chong-fang, WANG Yun-ke. New vacuum distillation technology for separating and recovering valuable metals from a high value-added waste[J]. Separation & Purification Technology, 2018, 209: 863-869.
- [18] YANG Bin, HUANG Da-xin, LIU Da-chun. Research and industrial application of a vacuum separation technique for recovering valuable metals from copper dross[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236: 116309.
- [19] ZHANG Xiao-xin, FRIEDRICH S, FRIEDRICH B. Separation behavior of arsenic and lead from antimony during vacuum distillation and zone refining[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 4386-4398.

- [20] SUNG H, JUNG, YOUN B, et al. Evaporation mechanism of Sn and SnS from liquid Fe: Part I: Experiment and adsorption of S on reaction site[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(1): 250–258.
- [21] TAFWIDL F, CHOI M E, YI S H, et al. Evaporation of Cu, Sn, and S from Fe-C-Cu-Sn-S liquid alloys in the temperature range from 1513 K to 1873 K (1240 °C to 1600 °C)[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2018, 49(3): 1089–1100.
- [22] YAWS C L, SATYRO M A. Vapor pressure-inorganic compounds[M]. Houston: Gulf Publishing Company, 2015: 315–322.
- [23] IIDA T, GUTHRIE R. The physical properties of liquid metals[M]. Oxford: Oxford University Press, 1988.
- [24] DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: Science Bureau, 2003.

Green and efficient separation of tin and copper from sulfur slag of tin refining by atmospheric sulfuration-vacuum gasification

MA Jin-ping^{1,2}, ZHANG Chi³, LI Yi-fu^{1,2}, HUANG Da-xin^{1,2}, TIAN Yang^{1,2},
XU Bao-qiang^{1,2}, YANG Hong-wei^{1,2}, CHEN Xiu-min^{1,2}, YANG Bin^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. School of Metallurgy and Energy Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Tin Industry Branch, Yunnan Tin Industry Group (Holding) Co., Ltd., Gejiu 661000, China)

Abstract: Sulfur slag is a kind of high value-added hazardous waste produced in the process of adding sulfur to remove copper in tin refining. Its main components are tin (60%–70%), copper (15%–25%) and sulfur (10%–15%), which has high economic value. In order to separate tin and copper from sulfur slag efficiently, the sulfur slag was sulfurized under atmospheric sulfuration and vacuum gasification in a high temperature vacuum distillation furnace. The volatile is stannous sulfide, in which the contents of tin and copper are 74.95% and 0.46%, respectively. The residue is cuprous sulfide, in which the contents of tin and copper are 0.26% and 76.41%, respectively. The direct yields of tin and copper are 99.96% and 99.08%, respectively. The separation rate of tin and copper is 99.90%. The atmospheric sulfuration-vacuum gasification method provides a new method for the clean and efficient treatment of tin refining sulfur slag, and provides a new idea for the separation of tin copper alloy.

Key words: atmospheric sulfuration-vacuum gasification; green and efficient; sulfur slag; separation; tin; copper

Foundation item: Project supported by the Leading Talents of Industrial Technology Program of Yunnan Province, China; Project supported by the Youth Top Talent Program of Yunnan Province, China; Project(2019YFC1904203) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-03-04; **Accepted date:** 2021-10-08

Corresponding author: YANG Bin; Tel: +86-13888113129; E-mail: kgyb2005@126.com

(编辑 李艳红)