

混酸溶浸—硫化沉锡工艺 处理 ITO 废料回收铟锡

王树楷

(红河锌联工贸有限公司, 云南个旧 661011)

[摘要] 采用混酸溶浸—硫化沉锡工艺处理 ITO 废料, 解决了料液难滤和有效回收铟和锡的问题。

[关键词] ITO; 废料; 铟; 锡; 混酸溶浸—硫化沉锡工艺

[中图分类号] TQ134.3⁺3 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2009)09-0029-04

1 前言

伴随着液晶显示的发展, 用于透明电极的铟锡氧化物(ITO)需求量急剧增加。目前, 日本、美国、法国等将 70% 左右的铟用于制备 ITO 靶材, 但在生产 ITO 镀膜玻璃时, ITO 靶材利用率较低, 一般仅 30% 左右, 废料中还有大量的铟和锡, 价值不菲, 因此从 ITO 废料中回收铟锡十分必要^[1]。

中国大陆由于 ITO 制造还不发达, ITO 废料的回收尚未起步, 对其处理工艺仅有少量试验研究的报道^[2-5], 均尚未工业化。本研究受中国台湾某公司委托, 对其所提供的多种 ITO 废料进行试验研究, 为其建立回收铟、锡生产线提供合理、可靠的工艺方法及相关技术参数。

2 试验原料与方法

2.1 试验原料

试料由中国台湾某公司提供, 其化学成分见表 1。1 号含铟废液样为暗绿色液体, 为 ITO 靶材加工过程中产生的酸洗液; 2 号、3 号、6 号固体样(其 In/Sn 比值在 9 左右)为 ITO 靶材的加工废料; 4 号、5 号样为靶材加过过程的辅材。几种试料可供回收的有价成分为铟和锡。

表 1 试料化学成分

Table 1 Chemical composition of samples

编号	试料名称	化学成分					In/Sn
		In/ (g·L ⁻¹)	Sn/ (g·L ⁻¹)	Cu/ (g·L ⁻¹)	Ag/ (g·L ⁻¹)	HCl/ (g·L ⁻¹)	
1	含铟废液	115.23	9.76	12 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻⁴	140	—
2	废 ITO 粉	71.24	6.54	—	—	—	10.89
3	高铟粉料	72.06	8.28	—	—	—	8.7
4	中铟粉料	18.67	2.09	—	—	—	8.93
5	低铟粉料	3.67	0.69	—	—	—	5.32
6	块铟料	67.48	7.93	—	—	—	8.51

2.2 技术方案的选择与确定

ITO 由 In₂O₃ + SnO₂ 化合物构成, 废靶材回收技术的核心在于铟、锡的有效分离。由于处理物料品种多, 既有高铟物料, 也有低铟物料; 既有固态物料, 也有液态物料, 这就要求所采用的工艺须具广泛适应性, 因而选择了全湿法处理的工艺方案。

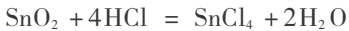
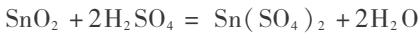
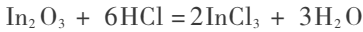
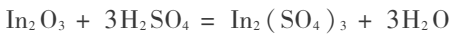
液态物料可以直接进行分离提取, 而固态物料则必须经细磨后, 先用酸溶解, 让铟和锡进入溶液。综合考虑溶解效率、操作环境、设备材质、酸价格等诸多因素, 酸溶剂选用混酸, 以 H₂SO₄ 为主, 酌量加入少量 HCl。由于 In₂O₃ 和 SnO₂ 较难溶解, 故要求酸溶浸的起始酸度较高, 酸溶反应时间较长, 温度较

[收稿日期] 2008-09-01

[作者简介] 王树楷(1942-), 男, 云南个旧市人, 红河锌联工贸有限公司教授级高级工程师, 研究方向为提取冶金与循环经济; E-mail: ynws123456@163.com

高。

酸解时所发生的化学反应为:



由于锡在酸性条件下易先生成锡胶沉淀,含量较高时会造成严重的过滤困难,甚至导致工艺难以进行下去。试验表明,高铟物料酸溶后的料液含锡大于 1 g/L 时,抽滤速度低达 0.004 ~ 0.008 m³ / (m² · h),无法正常过滤。

为了分离除锡,曾分别进行过铟片置换除锡和硫化沉淀除锡的试验,二者除锡效果均佳;随后尝试在酸解浸出后期即对溶液硫化脱锡,即酸浸与硫化沉锡在同一反应器内联合进行,从而顺利解决了有锡胶而难以过滤的问题,扫除了流程顺行的障碍。

采用硫化剂(H₂S 或 Na₂S)沉淀分离金属的方法,是基于各种金属硫化物具有不同的溶度积(K_{sp})而确定的。

SnS 和 In₂S₃ 在 298 K 下的溶度积分别为:

$$\lg K_{sp}[\text{SnS}] = -25.53, \lg K_{sp}[\text{In}_2\text{S}_3] = -75.24。$$

显然 In₂S₃ 的溶度积比 SnS 低得多,即锡比铟较易生成硫化沉淀。根据计算,SnS 和 In₂S₃ 的硫化沉淀的平衡 pH 分别为:

$$\text{SnS}: \text{pH} = -2.805 - 1/2 \lg[\text{Sn}^{2+}]$$

$$\text{In}_2\text{S}_3: \text{pH} = -1.247 - 1/3 \lg[\text{In}^{3+}]$$

假定沉锡前溶液典型成分为:[Sn²⁺] = 7 g/L (0.059 mol/L), [In³⁺] = 60 g/L (0.52 mol/L), 此时若要 Sn²⁺ 生成沉淀除去,则需控制溶液酸度为: pH ≤ -2.805 - 1/2 lg 0.059 = -2.19; 若要 In³⁺ 不生成沉淀,仍留在液中,则需: pH ≥ -1.247 - 1/3 lg 0.52 = -1.152。

因此,只要控制溶液酸度为 -2.19 ≤ pH ≤ -1.152,即可使锡生成硫化物沉淀,铟保留在溶液中。而当 pH 值升高至 -1.15 时,In₂S₃ 将开始生成。可见,采用往溶液中加入适当硫化剂(H₂S 或 Na₂S),可使铟、锡得到比较完全的分离,而且反应可以在较高的溶液酸度和较低的温度下进行。这就给工艺创造了较宽松的条件。

2.3 试验方法

试料破碎、细磨,作为溶浸原料。溶浸试验及硫化沉淀在带搅拌器的烧杯内进行。采用真空过滤方法过滤浆液,抽滤系统由布氏漏斗、抽滤瓶、真空泵

三者串联而成。

3 试验结果与讨论

3.1 试料粒度因素试验

固定溶浸试验条件:试料为高铟粉料 200 g (w(In)为 67.4%, w(Sn)为 7.83%),溶浸剂为混酸(H₂SO₄ 150 g/L, HCl 60 g/L),液/固为 8 : 1,溶浸温度为 80 °C,溶浸时间为 4 h。

变动溶浸试验条件:粉料粒度分别为 -150 μm, -120 μm, -106 μm。试验结果如表 2 所示。

表 2 试料粒度对溶浸率的影响

Table 1 Effect of sample particle - size on leaching rate of indium and tin

粒度/μm	液成分/(g · L ⁻¹)		溶浸率/%	
	In	Sn	In	Sn
-150	63.43	3.15	76.61	32.37
-120	82.85	7.70	89.63	70.88
-106	88.65	7.86	90.65	68.39

结果表明,铟和锡的溶浸率与试料的粒度关系极大,试料粒度愈细,金属溶浸率愈高。另外,由于溶浸过程中出现锡胶,溶液的液固分离十分困难。

3.2 酸溶剂种类和酸浓度因素试验

固定溶浸试验条件为高铟物料 200 g, 粒度 -150 μm; 液/固 8 : 1; 溶浸温度 80 °C; 溶浸时间 4 h; 变动溶浸试验条件为不同酸浓度及混酸比例。试验结果如表 2 所示。

表 2 不同混酸比例、不同酸浓度对金属溶浸率的影响

Table 2 Effect of different acid concentration and different acid ration on leaching rate of In, Sn

起始酸浓度/(g · L ⁻¹)	液成分/(g · L ⁻¹)			溶浸率/%		备注		
	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	In	Sn			
140	—	—	—	71.47	4.67	65.75	47.13	难滤
200	—	—	—	54.88	2.32	64.66	23.26	难滤
150	—	16	—	72.14	微	—	—	无法滤
40	100	—	—	14.94	1.4	17.50	17.98	难滤
150	15	—	—	63.11	0.48	77.47	5.13	难滤
150	60	—	—	82.85	7.7	89.63	20.88	难滤
120	100	—	—	63.43	3.15	76.61	32.37	难滤

试验结果如下:

单独使用 H₂SO₄ 效果不够好,使用 H₂SO₄ + HNO₃ 则出现大量胶状沉淀物,无法过滤;

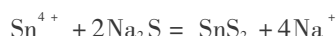
以使用 $H_2SO_4 + HCl$ 为佳;起始酸浓度要求较高,一般应含 H_2SO_4 达 150 g/L ,此时再配以 60 g/L HCl ,溶浸效果较佳;

溶浸后液固分离较困难。

3.3 溶浸液硫化沉锡及浸出一沉锡联合法试验

3.3.1 溶浸液的硫化沉淀除锡

选用由工业 Na_2S (含 Na_2S 约为 60%) 作硫化沉淀剂,其理论加入量按下式计算:



将工业 Na_2S 按此计算量配成溶液,加入至温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的溶浸液中,搅拌反应 20 min ,然后滤除硫化沉淀,得沉锡后溶浸液。不同 Na_2S 用量的沉锡效果如图 1 所示。

图 1 试验结果表明:

1) 工业 Na_2S 是硫化沉淀除锡的有效硫化剂,除锡效果随 Na_2S 加入量的增多而提高,在 Na_2S 加入量为理论量 1 倍时,锡残余量 $< 20\text{ mg/L}$,沉锡率近 100% ;

2) 在硫化钠沉锡的同时,钢亦会有部分被硫化去除,造成钢的损失,最大量会超过 6% ,因此 Na_2S 的加入量应二者兼顾;

3) 反应可以在较强酸度、较低温度 ($40 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$) 下、较短时间 (20 min) 内完成。

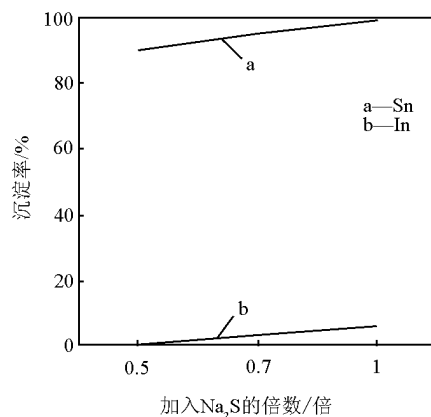


图 1 不同 Na_2S 的量对 In, Sn 沉淀率的影响

Fig. 1 Effect of different dose of Na_2S on deposit rate of In, Sn

3.3.2 溶浸—硫化沉锡联合试验

为了改善溶浸后矿浆的过滤性能,溶浸后期,即钢、锡皆已大部分被溶浸出来时降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,并加入适量的 Na_2S 进行硫化沉淀反应 20 min ,使溶液中的 Sn^{4+} 以 SnS_2 沉淀形式进入渣,从而减少或去除溶浸液中的锡胶沉淀。试验结果如表 4 所示。

表 4 溶浸—硫化沉淀联合法试验结果

Table 4 Experimental results of leaching - sulphidization settling of In, Sn

	溶浸条件		溶浸剂/($g \cdot L^{-1}$)		Na_2S 加入量	液成分/($g \cdot L^{-1}$)		渣成分/%		累计溶浸率/%	
	溶浸段	时间/h	H_2SO_4	HCl		In	Sn	In	Sn	In	Sn
A	一段	4	150	60	1.03 倍	88.65	0.5	—	—	84.89	—
	二段	3	120	30	0.7 倍	21.10	0.5	—	—	95.39	—
	三段	2	100	20	0	6.86	0.4	25	55	98.35	0.7
B	一段	4	150	100	0.75 倍	65.96	0.025	—	—	73.69	—
	二段	3	120	—	—	7.91	—	—	—	78.69	—
	三段	2	100	—	0	4.85	0.02	—	—	80.42	0.8

1) 由于采用溶浸末期加入 Na_2S 沉锡,锡胶基本从溶液中去入渣,液固分离状况得到有效改善,在试验室真空抽滤条件下,矿浆过滤速度达 $0.42\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,较不加 Na_2S 提高了 $52 \sim 100$ 倍,生产上已完全可接受。

2) 采用三段浸出方法(其中前二段配合溶浸末期加硫化沉锡),可得到较满意的钢溶浸率和含锡低的高钢溶浸液,特别是对细磨过的 A 号样

($-106\text{ }\mu\text{m}$),三段溶浸的钢溶浸率达 98.35% ,残渣率仅为 13% ,残渣含钢 25% ,含锡 55% 。

3.4 低品位钢物料的溶浸试验

试料中 4 号和 5 号样含钢锡品位较低,试验表明(见表 5),这两种料较易溶浸,粒度 $-150\text{ }\mu\text{m}$ 即可,溶浸剂可使用 $H_2SO_4 + HCl$,亦可仅用 H_2SO_4 (150 g/L),钢溶浸平均达 99% 左右,且矿浆易过滤。

表5 低锡废料的溶浸试验结果

Table 5 Leaching results of low In wastes

料成分/%		浸出 段数	溶浸剂/(g·L ⁻¹)		液成分/(g·L ⁻¹)		溶浸率/%		渣成分/%		渣率/%	备注
In	Sn		H ₂ SO ₄	HCl	In	Sn	In	Sn	In	Sn		
3.67	0.69	一段	150	—	10.79	0.81	—	—	—	—	—	
—	—	二段	120	—	1.64	0.05	97.60	84.18	0.097	0.12	91	易滤
3.67	0.69	一段	150	15	10.79	1.11	—	—	—	—	—	
—	—	二段	120	10	—	—	98.79	75.6	0.048	0.23	90	易滤
18.67	2.09	一段	150	—	39.18	0.58	—	—	—	—	—	
—	—	二段	120	—	2.93	0.05	98.5	30.2	1.07	2.32	74	易滤
18.67	2.09	一段	150	15	35.43	1.29	—	—	—	—	—	
—	—	二段	120	10	—	—	99.35	94.03	0.174	0.18	71	易滤

注:浸出温度 85 ℃,时间 3 h,液/固 = 3:1

3.5 溶浸液的置换回收锡试验

置换溶液用 NaOH 中和至 pH1.0 左右,放入铝板进行置换。反应剧烈,温度自动升高至 60 ℃ 以上,1 h 左右即可完成。刮下铝板黏附的海绵锡,压成团,在固体 NaOH 覆盖下熔化,浇铸成粗钢锭(含 In 为 99.2%),可供电解精炼成精钢。置换试验结果如表 6 所示。

3.6 置换后液的处理讨论

表6 铝板置换回收锡试验结果

Table 6 Result of In recovery with beaten aluminum replacement

置换前液/(g·L ⁻¹)			置换后液/(g·L ⁻¹)			In 置换 率/%
In	Sn	pH	In	Sn	pH	
69.92	0.4	1.0	0.06	0.2	1.0	99.83

对置换回收锡的后液,采用加入石灰乳、常温搅拌中和的办法,予以去除微量杂质,使之可以安全外排,试验结果如表 7 所示。

表7 置换后液中和除杂试验结果

Table 7 Results of impurities removal

	Fe	Cd	Pb	Zn	Al	Ni	In	pH	色度
中和前液/(mg·L ⁻¹)	—	—	—	—	—	—	100	3.5	
中和后液/(mg·L ⁻¹)	痕	0.03	0.29	痕	0.18	痕	0.64	9.0	清亮
大发工业区排放极限/(mg·L ⁻¹)	10	0.03	1.0	5.0	0.5	10	—	—	无悬浮物

4 结语

1) 采用混酸(H₂SO₄为 150 g/L, HCl 为 60 g/L)溶浸可较有效地将含锡高的 ITO 废粉料溶解。在料粒度小于 -106 μm,液/固 = 8:1, 80 ℃, 4 h 的条件下,锡溶浸率达 90%,锡溶浸率达 68%。

2) 在采用三段混酸溶浸时,溶浸后期加入 1 倍理论量的 Na₂S 溶液,反应 20 min 的条件下,锡累计溶浸出率达 98.3%,锡溶浸率仅为 0.7%,残渣率 13%,残渣含锡 25%,含锡达 55%,可作锡产品出售。

3) 对含锡锡低的 ITO 废料,单独采用 H₂SO₄ (150 g/L)溶浸即可,在液/固 = 3:1, 85 ℃, 3 h 条件下,锡的溶浸率 In > 99%, Sn > 94%,且料液易滤。

4) 中和—铝置换回收锡,效果显著,在 pH 约为 1.0 的条件下,常温反应 1 h,即完成置换,置换率达 99.8%,粗锡品位达 99.2%。

5) 换回收锡的后液,采用加石灰乳常温搅拌中和的方式,可有效去除微量杂质,达到中国台湾大发工业区排放标准。

6) 根据试验工艺流程,在中国台湾新竹建成了 12 t/a 锡生产线,已正常生产 1 年多,基本验证了各项试验指标。

参考文献

- [1] 王树楷. 锡冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006
- [2] 陈坚,姚吉升,周友元,等. ITO 废靶回收金属锡[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 101-103
- [3] 李严辉,张欣,杨勇锋,等. ITO 废靶中锡的回收[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(增刊): 256-258
- [4] 余成华. 锡锡合金碱法分离的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(3): 238-240
- [5] 刘志宏,李玉虎,李启厚,等. 硫化沉淀法分离 ITO 废靶浸出液中锡的研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(5): 58-61

(下转 43 页)