



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103993184 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201410158178. 9

文.

(22) 申请日 2014. 04. 18

(73) 专利权人 江西铜业股份有限公司

地址 335424 江西省鹰潭市贵溪市冶金路
15 号江西铜业股份有限公司(72) 发明人 杨兴文 涂相林 吴杰 祝志兵
倪明星 邹志武 钟志燕(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C22B 30/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101289710 A, 2008. 10. 22, 全文.

CN 102534255 A, 2012. 07. 04, 全文.

JP 特开平 6-322455 A, 1994. 11. 22, 全

李明等. 江铜新材料公司铅铋复杂物料处理改扩建设设计. 《有色冶金设计与研究》. 2010, 第 31 卷 (第 4 期), 第 13-15 页.

刘兰玲等. 锡铋复杂物料铋的回收. 《铜业工程》. 2011, (第 3 期), 第 31-33 页.

审查员 黄霞

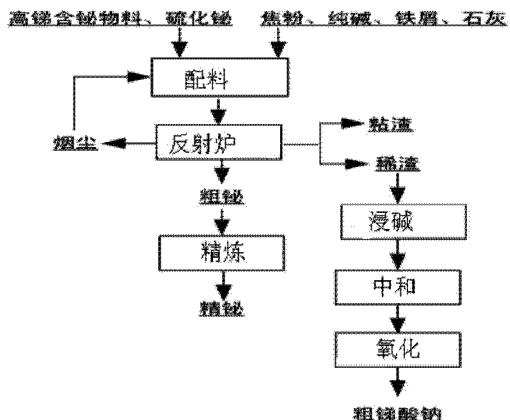
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高锑含铋物料的处理工艺

(57) 摘要

本发明一种高锑含铋物料的处理工艺,该工艺的具体步骤如下:步骤一:高锑含铋物料中主要含 Sb 及少量 Cu 杂质元素,在反射炉还原熔炼过程中,加入一定量的硫化铋、石灰、纯碱、铁屑和焦粉,使绝大部分的锑、熔炼温度 500—700℃、熔炼时间 2—12 小时。熔炼结束后,除渣,得到粗铋、稀渣及粘渣;将步骤一得到的稀渣溶于浓度为 20—60g/l 液碱中,升温至 85℃,反应 2—8 小时,大部分锑进入液相中;将步骤二得到的碱液调节 pH 值为 4—7 后,升温至 40—85℃,反应 2—6 小时,通入空气氧化得到粗锑酸钠。该方法的高锑含铋物料的处理工艺可对高锑含铋物料中锑、铋实现反射炉熔炼过程直接分离,锑、铋回收率均达 95% 以上。



1. 一种高锑含铋物料的处理工艺,其特征在于,具体包括以下步骤:

步骤 1. 反射炉还原熔炼:

高锑含铋物料中主要含 Sb 及少量 Cu 杂质元素,高锑含铋物料和硫化铋混合均匀,再与石灰、纯碱、铁屑和焦粉一起加入到反射炉中,进行还原熔炼,熔炼温度为 500-700℃、熔炼时间 2-12 小时,熔炼结束后,除渣,得到粗铋、稀渣及粘渣,备用;其中,所述硫化铋加入量占高锑含铋物料质量百分比为 10-20%,所述石灰加入量占高锑含铋物料质量百分比为 3-8%,所述纯碱加入量占高锑含铋物料质量百分比为 5-20%,所述铁屑加入量占高锑含铋物料质量百分比为 1-5%;

步骤 2. 锑回收工序:

将步骤 1 得到的稀渣溶于浓度为 20-60g/l 的液碱中,升温至 85℃,反应 2-8 小时,使大部分硫化铋进入液相中,达到 Sb 与其他杂质分离的目的;

步骤 3. 中和、氧化工序:

将步骤 2 得到的液相的 pH 值调节为 4-7 后,升温至 40-85℃,反应 2-6 小时,通入空气氧化得到粗锑酸钠可进一步精制生产锑酸钠产品。

一种高锑含铋物料的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属提取冶金技术领域，尤其是一种含高锑、铋物料中分离铋、锑新工艺，生产高品位低杂质粗铋，为精铋生产线精炼工序提供优质原料粗铋的一种高锑含铋物料的处理工艺。

背景技术

[0002] 传统铋冶炼主要采用“反射炉粗炼—粗铋精炼”工艺，先将含铋物料在反射炉内粗炼形成含铋合金，再通过“熔析除铜、氯化除锑”等工序进行精炼。在反射炉内冶炼过程中，锑难与铋分离。市场上存在大量含高锑、铋物料，锑的品位在 10-30%，这类含锑铋物料直接进入反射炉工序，生产粗铋，铋难以与杂质锑、铜进行有效的分离，给传统的精炼冶金工艺造成困难。该类含高锑、铋物料必须首先去除大量杂质锑、铜后，得到的高品质粗铋有利于进一步生产精铋产品。如何实现原料中铋与杂质锑、铜的分离与回收的目的，直接得到品位较高的粗铋及可利用的铋原料，在国内外均属难题。多年来，各铋厂家一直采用传统工艺处理这种物料，即将这种物料直接进行反射炉还原熔炼得到粗铋，粗铋经精炼除杂得到 99.99% 精铋产品，精炼除锑耗费大量时间，燃料消耗大，作业周期长，生产效率低。此工艺由于物料中锑的品位为 10-30%，导致粗铋中锑含量达到 15-20%，采用传统铋精炼工艺能耗高，成本高。

发明内容

[0003] 本发明的目的旨在提供一种常规冶金工艺，直接处理高锑含铋物料，生产 75 ~ 85% 粗铋及可供精铋生产线精炼工序使用的铋原料。

[0004] 本发明的技术方案是：一种高锑含铋物料的处理工艺：

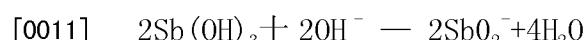
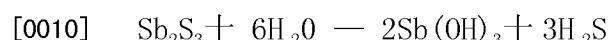
[0005] 该工艺具体包括以下步骤：

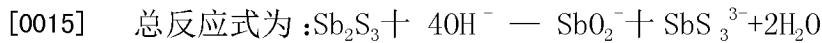
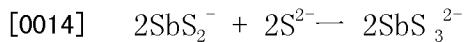
[0006] 步骤 1. 反射炉还原熔炼：

[0007] 高锑含铋物料中主要含 Sb 及少量 Cu 杂质元素，高锑含铋物料和硫化铋混合均匀，再与石灰、纯碱、铁屑和焦粉一起加入到反射炉中，进行还原熔炼，熔炼温度为 500 -700℃、熔炼时间 2-12 小时，熔炼结束后，除渣，得到粗铋、稀渣及粘渣，绝大部分的锑、达到铋与杂质锑、铜的有效分离，粗铋进过精炼后得到精铋；其中，所述硫化铋加入量占高锑含铋物料质量百分比为 10-20%，所述石灰加入量占高锑含铋物料质量百分比为 3-8%，所述纯碱加入量占高锑含铋物料质量百分比为 5-20%，所述铁屑加入量占高锑含铋物料质量百分比为 1-5%；

[0008] 步骤 2. 锑回收工序：

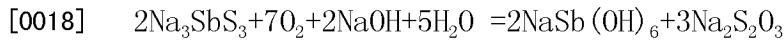
[0009] 将步骤 1 得到的稀渣溶于浓度为 20-60g/l 的液碱中，升温至 85℃，反应 2-8 小时，使大部分硫化锑进入液相中，达到 Sb 与其他杂质分离的目的；反应式如下：





[0016] 步骤 3. 中和、氧化工序：

[0017] 将经步骤 2 处理得到的液相的 pH 值调节为 4~7 后，升温至 40~85℃，反应 2~6 小时，通入空气氧化得到粗锑酸钠可进一步精制生产锑酸钠产品。



[0019] 本发明的有益效果是：由于采用上述技术方案，该方法利用铁屑与原料中化合态的铋发生置换反应将铋置换出单质铋，石灰是由于原料中水份达 35% 左右，水份太高直接进反射炉熔炼会发生炸炉，故加入石灰；加入纯碱目的是作为物料传热介子，最终实现铋、锑反射炉直接分离，同时除锑过程产生大量铋浮渣，铋浮渣夹带铋造成损失，影响回收率，锑、铋回收率均达 95% 以上。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明的工艺流程。

具体实施方式

[0021] 下面结合本发明的工艺流程附图及实例进一步阐述本发明的内容。

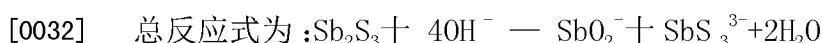
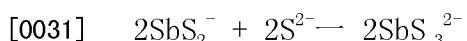
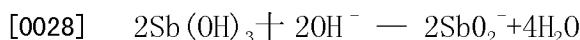
[0022] 实施例 1：

[0023] (1) 反射炉还原熔炼工序

[0024] 高锑含铋物料中主要含 Sb 及少量 Cu 杂质元素，高锑含铋物料和硫化铋混合均匀，再与石灰、纯碱、铁屑和焦粉一起加入到反射炉中，进行还原熔炼，熔炼温度 500℃、熔炼时间 2 小时，熔炼结束后，除渣，得到粗铋、稀渣及粘渣，备用；其中，所述硫化铋加入量占高锑含铋物料质量百分比为 20%，所述石灰加入量占高锑含铋物料质量百分比为 8%，所述纯碱加入量占高锑含铋物料质量百分比为 20%，所述铁屑加入量占高锑含铋物料质量百分比为 5%；熔炼结束后，除渣，得到粗铋、稀渣及粘渣。达到铋与杂质锑、铜的有效分离。

[0025] (2) 锑回收工序

[0026] 利用硫化锑溶于强碱的特性，将稀渣溶于 20g/l 液碱中，升温至 85℃，反应 2 小时，使大部分硫化锑进入液相中，达到 Sb 与其他杂质分离的目的。



[0033] (3) 中和、氧化工序

[0034] 将(2)得到的碱液调节 pH 值为 4 后，升温至 40℃，反应 2 小时，通入空气氧化得到粗锑酸钠可进一步精制生产锑酸钠产品。

[0035] $2\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 7\text{O}_2 + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaSb(OH)}_6 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

[0036] 经过以上步骤,铋、锑回收率均达 95% 以上。

[0037] 实施例 2

[0038] (1) 反射炉还原熔炼工序

[0039] 高锑含铋物料中主要含 Sb 及少量 Cu 杂质元素,高锑含铋物料和硫化铋混合均匀,再与石灰、纯碱、铁屑和焦粉一起加入到反射炉中,进行还原熔炼,熔炼温度 600℃、熔炼时间 8 小时,熔炼结束后,除渣,得到粗铋、稀渣及粘渣,备用;其中,所述硫化铋加入量占高锑含铋物料质量百分比为 15%,所述石灰加入量占高锑含铋物料质量百分比为 5%,所述纯碱加入量占高锑含铋物料质量百分比为 10%,所述铁屑加入量占高锑含铋物料质量百分比为 2.5%;熔炼结束后,除渣,得到粗铋、稀渣及粘渣。达到铋与杂质锑、铜的有效分离。

[0040] (2) 锑回收工序

[0041] 利用硫化铋溶于强碱的特性,将稀渣溶于 40g/l 液碱中,升温至 85℃,反应 5 小时,使大部分硫化铋进入液相中,达到 Sb 与其他杂质分离的目的。

[0042] $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Sb(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

[0043] $2\text{Sb(OH)}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{SbO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$

[0044] $3\text{H}_2\text{S} + 6\text{OH}^- = 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$

[0045] $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^{2-} = 2\text{SbS}_2^-$

[0046] $2\text{SbS}_2^- + 2\text{S}^{2-} = 2\text{SbS}_3^{2-}$

[0047] 总反应式为: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{OH}^- = \text{SbO}_2^- + \text{SbS}_3^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$

[0048] (3) 中和、氧化工序

[0049] 将(2)得到的碱液调节 PH 值为 5 后,升温至 60℃,反应 4 小时,通入空气氧化得到粗锑酸钠可进一步精制生产锑酸钠产品。

[0050] $2\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 7\text{O}_2 + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaSb(OH)}_6 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

[0051] 经过以上步骤,铋、锑回收率均达 95% 以上。

[0052] 实施例 3

[0053] (1) 反射炉还原熔炼工序

[0054] 高锑含铋物料中主要含 Sb 及少量 Cu 杂质元素,高锑含铋物料和硫化铋混合均匀,再与石灰、纯碱、铁屑和焦粉一起加入到反射炉中,进行还原熔炼,熔炼温度 700℃、熔炼时间 12 小时,熔炼结束后,除渣,得到粗铋、稀渣及粘渣,备用;其中,所述硫化铋加入量占高锑含铋物料质量百分比为 10%,所述石灰加入量占高锑含铋物料质量百分比为 3%,所述纯碱加入量占高锑含铋物料质量百分比为 5%,所述铁屑加入量占高锑含铋物料质量百分比为 1%;熔炼结束后,除渣,得到粗铋、稀渣及粘渣。达到铋与杂质锑、铜的有效分离。

[0055] (2) 锑回收工序

[0056] 利用硫化铋溶于强碱的特性,将稀渣溶于 60g/l 液碱中,升温至 85℃,反应 8 小时,使大部分硫化铋进入液相中,达到 Sb 与其他杂质分离的目的。

[0057] $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Sb(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

[0058] $2\text{Sb(OH)}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{SbO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$

[0059] $3\text{H}_2\text{S} + 6\text{OH}^- = 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$

[0060] $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^{2-} = 2\text{SbS}_2^-$

[0061] $2\text{SbS}_2^- + 2\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{SbS}_3^{2-}$

[0062] 总反应式为： $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{SbO}_2^- + \text{SbS}_3^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$

[0063] (3) 中和、氧化工序

[0064] 将(2)得到的碱液调节PH值为7后，升温至85℃，反应6小时，通入空气氧化得到粗锑酸钠可进一步精制生产锑酸钠产品。

[0065] $2\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 7\text{O}_2 + 2\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaSb(OH)}_6 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

[0066] 经过以上步骤，铋、锑回收率均达95%以上。

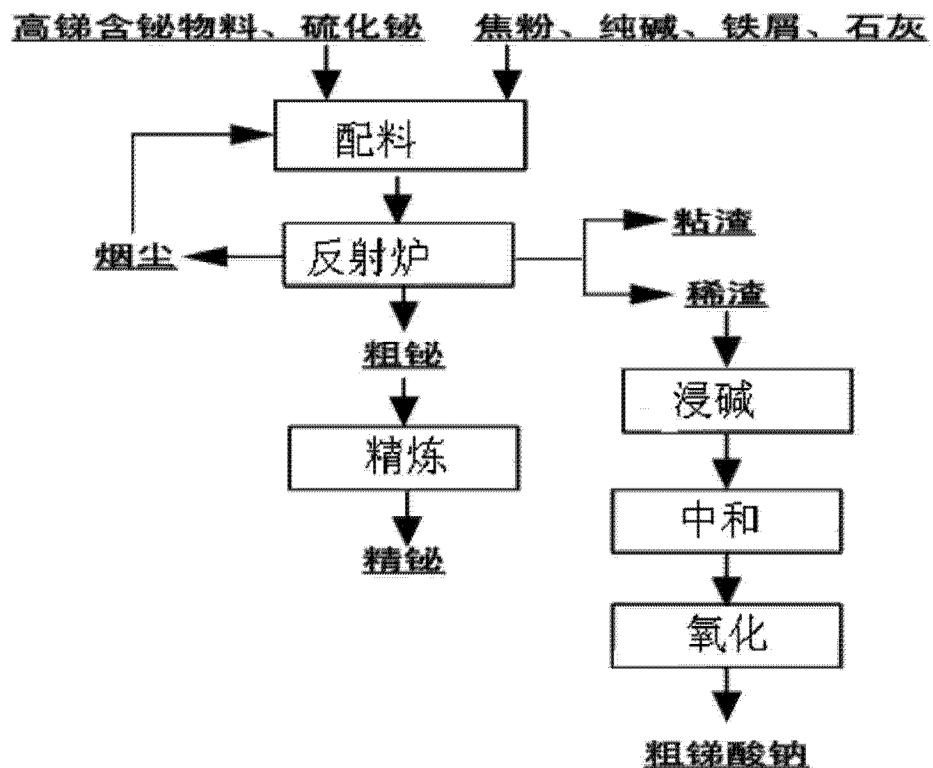


图 1