

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810143009.2

[51] Int. Cl.

C22B 30/06 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

C22B 3/28 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 3 月 4 日

[11] 公开号 CN 101376929A

[22] 申请日 2008.9.27

[21] 申请号 200810143009.2

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 1 号

[72] 发明人 杨建广 唐朝波 唐謨堂 刘维  
杨声海 何静 鲁君乐 肖剑飞

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 龚灿凡

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种从铋精矿或含铋物料中提取铋的方法

[57] 摘要

一种从铋精矿或含铋物料中提取铋的方法。包括从铋精矿或含铋物料中选择性浸出铋，对浸出液进行初步净化和还原，以有机胺盐做萃取剂从净化还原液中萃取铋，采用配合—反萃法反萃铋，反萃后得到的富铋溶液，可以直接用于制取铋化学品，也可直接提取金属铋。本发明的特点在于用萃取法提纯及提取金属铋或制取铋化合物，流程闭路循环，污染少，较好地解决了传统湿法提铋工艺中普遍存在的消耗高、设备腐蚀严重、铋回收率低、废水排放量大等问题；同时，本发明还具有原料适应性强、金属回收率高的优点。

1. 一种从铋精矿或含铋物料中提取铋的方法，其特征在于：首先，用盐酸浸出铋精矿或含铋物料，然后，净化和还原浸出液，接着用胺类萃取剂从还原液中萃取铋，最后，用配合反萃剂反萃铋，将铋配合反萃液还原用作制备铋化学品的原料、或电解制取金属铋；具体步骤如下：

（1）铋浸出

当铋以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  形态存在时，在盐酸体系中浸出铋，浸出的条件为：浸出温度为  $0\sim90^\circ\text{C}$ ，浸出时间为  $10\text{ min}\sim180\text{ min}$ ，盐酸浓度为  $1\sim6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

（2）铋浸出液净化与还原

净化还原的条件为：净化温度为  $0\sim90^\circ\text{C}$ ，净化时间为  $10\text{ min}\sim180\text{ min}$ ，还原剂的加入量与理论量的摩尔比为  $1:1\sim5$ ，还原净化剂为铋粉、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  中的一种或两种的混合物；

（3）铋的萃取

采用胺类萃取剂萃取铋，萃取的条件为：相比  $\text{O}/\text{A}=1/5\sim1/2$ ，平衡时间为  $1\text{min}\sim5\text{min}$ ，常温萃取级数为 2~4 级，胺类萃取剂为：三正辛胺，三烷基胺，N-己基异辛酰胺，N, N-二仲辛基乙酰胺中的一种或几种的混合物，萃取剂的体积百分组成为：10%~30%胺类萃取剂+10%~30%TBP+30%~60%煤油；

（4）反萃

采用配合—反萃法反萃铋，反萃的条件为：用配位剂 A 作反萃剂，并加入缓冲剂 A，pH 为  $0\sim7$ ，时间为  $1\text{min}\sim5\text{min}$ ；所述的配位剂 A 为酒石酸钠钾，乙二胺四乙酸，二乙撑三氨五乙酸，乙二醇二乙醚二胺四乙酸，1,2-二氨基环己烷四乙酸中的一种或几种的混合物，配位剂的浓度为  $0.1\sim3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，缓冲剂 A 为氯化铵、碳酸氢钠、碳酸钠，醋酸钠中的一种或几种的混合物，缓冲剂的浓度为  $0.5\sim5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：对铋以  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  形态存在的铋精矿或铋以金属铋形态存在的铋物料浸出时须加入氧化剂，氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NaClO}_3$  中的一种或几种的混合物，氧化剂的加入量与理论量的摩尔比为  $1:1\sim5$ 。

## 一种从铋精矿或含铋物料中提取铋的方法

**技术领域** 本发明属于冶金化工领域，涉及一种从铋精矿或含铋物料中提取铋及生产铋化学品的方法。

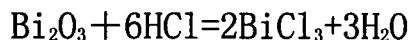
**背景技术** 铋是一种“绿色”稀有金属，广泛用于铋基低熔点合金、冶金添加剂、医药及军工等领域。铋在自然界存量极少，丰度和银相当，且大都与铅、钨和钼矿床共生，因此铋一般作为钨、钼、铅、铜、锡冶炼过程中的副产品回收。铋的冶炼方法有湿法及火法两种，对于高品位的铋精矿通常采用火法处理。目前国内处理难处理铋矿及低品位含铋物料的湿法冶金方法很多，主要有三氯化铁浸出—铁粉置换法、三氯化铁浸出—隔膜电积法、三氯化铁浸出—水解沉铋法、氯气选择性浸出法、盐酸—亚硝酸浸出法、氯化水解法等。这些方法大都采用  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 、硝酸等作为氧化剂和配位剂氧化浸出铋矿或含铋物料，浸出后的溶液采用水解法、铁粉置换法、电积法、还原干馏法等产出氯氧铋、海绵铋及三氯化铋等产品。这些冶金过程各有其优点，但大都存在如下缺点：1.选用的氧化剂有很强的腐蚀性，对设备材质要求严格、操作困难；2.溶液的离子浓度高，尤其是  $\text{FeCl}_3$  浓度高时溶液粘度大，造成液固分离困难；3.“三废”排放量大，造成很大的环境压力；4.置换法要消耗大量的铁粉，且生产的  $\text{FeCl}_2$  需用  $\text{Cl}_2$  氧化成  $\text{FeCl}_3$  后才能返回浸出；5.试剂消耗量大，成本高昂等。

**发明内容** 本发明的目的在于提供一种新的从铋精矿含铋物料中提取铋的方法，以改进目前大量难处理铋矿及含铋物料的处理工艺，实现铋的清洁生产，达到节能减排、降耗增值的目的。

一种从铋精矿或含铋物料中提取铋的方法，在盐酸体系中浸出和萃取铋，然后采用配合反萃法反萃铋，即首先用盐酸浸出铋，浸出非氧化铋形态的铋矿或铋物料时，须加入一定量氧化剂。然后还原和初步净化浸出液，使其中的铁全部以  $\text{Fe(II)}$  存在，并除去比铋更正电性的杂质元素，用胺类萃取剂从净化后液中萃取铋。最后，用配合—反萃法反萃铋，将铋反萃液电解或还原制取金属铋或用作制取铋化学品的原料。具体步骤和原理为：

(1) 浸出过程

铋以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  形态存在的铋物料直接被盐酸浸出：



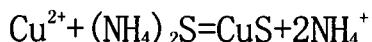
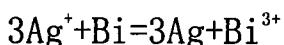
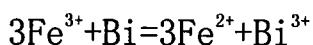
铋以  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  或  $\text{Bi}$  形态存在的铋矿或铋原料被盐酸浸出时，须加入氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  及  $\text{NaClO}_3$  中的一种或几种的混合物，产生如下氧化—浸出反应：



浸出的条件为：浸出温度为  $0\sim 90^\circ\text{C}$ ，浸出时间为  $10\text{ min}\sim 180\text{ min}$ ，盐酸浓度为  $1\sim 6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氧化剂的加入量与理论量的摩尔比为  $1: 1\sim 5$ 。

### (2) 初步净化和还原过程

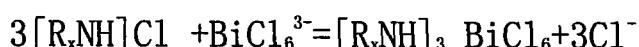
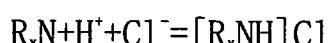
铋浸出液中含有易被胺类萃取的  $\text{Fe}^{3+}$ ，萃取前必须还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ，因此，用海绵铋粉或/和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  作还原净化剂，在还原  $\text{Fe}^{3+}$  成  $\text{Fe}^{2+}$  的同时，除去铜和银，并加以回收。



还原净化条件为：净化温度为  $0\sim 90^\circ\text{C}$ ，净化时间为  $10\text{ min}\sim 180\text{ min}$ ，净化剂的加入量与理论量的摩尔比为  $1: 1\sim 5$ 。

### (3) 萃取过程

在盐酸体系中，用三正辛胺（TOA），三烷基胺（N235、731），N-己基异辛酰胺（MNA），N，N-二仲辛基乙酰胺（N503）中的一种或几种的混合物作萃取剂，胺类萃取剂与 Bi(III) 发生如下反应：

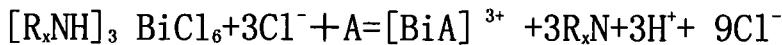


常温萃取的条件为：萃取剂体积百分组成为：10%~30% 胺类萃取剂+10%~30% TBP+30%~60% 煤油，相比（O/A 比）=1/5~1/2，平衡时间为1min~5min，萃取级数为2~4级。

### (4) 反萃过程

从负铋有机相中将铋反萃的过程实质上是使铋的配位过程朝反方向进行的过程，为使该过程能朝反方向进行，须加入一种能和 Bi(III) 形成强配合离子

的配位剂 A 以促进该反应的进行：



为保持反萃液的稳定性，还要加入缓冲剂 A。配位剂 A 为酒石酸钠钾，乙二胺四乙酸 (EDTA)，二乙撑三氨五乙酸 (DTPA)，乙二醇二乙醚二胺四乙酸 (EGTA)，1,2—二氨基环己烷四乙酸 (DCTA) 中的一种或几种的混合物，配位剂的浓度为  $0.1\sim 3 mol \cdot L^{-1}$ 。缓冲剂 A 为氯化铵、碳酸氢钠、碳酸钠，醋酸钠中的一种或几种的混合物，缓冲剂的浓度为  $0.5\sim 5 mol \cdot L^{-1}$ 。

铋反萃的条件为：以配位剂 A 为反萃剂，并加入缓冲剂 A，pH 值为  $0\sim 7$ ，时间：1min~5min，加入缓冲剂 A。

反萃后得到的富铋溶液，可以直接用于制取铋化学品，也可作为提取金属铋的原料。本发明实现了含铋物料中铋的充分回收。氧化剂 A 的选择克服了传统氧化剂  $FeCl_3$ ,  $Cl_2$ ,  $HNO_2$  等腐蚀性强、操作条件苛刻、易产生有毒  $NO_x$  等缺点，同时将在其它金属提取冶金中已经应用得较为成熟的胺类萃取剂引入到本流程中，不仅大大地缩短了提铋工艺，而且实现了铋与其它金属元素的有效分离，大大减小了废水的排放，具有显著的经济效益和社会效益。

附图说明 图 1：本发明含铋物料处理工艺流程示意图。

#### 具体实施方式

##### 实施例 1

湖南某公司提供的铋精矿成分为：Bi 25.02%， $WO_3$  0.43%，Mo 3.17%，Fe 20.68%， $SiO_2$  6.33%，Cu 1.6%，S 26.5%。

取上述铋精矿粉 100g，在液固比为 4: 1、盐酸酸度为  $4 mol \cdot L^{-1}$ 、氧化剂  $NaClO_3$  的加入量（以  $Bi_2S_3$  的消耗量计）为化学计量的 1.5 倍，浸出温度为 80 °C 条件下浸出 2h 后，过滤分离，洗液与滤液合并，滤渣烘干秤重。分析滤液及滤渣中的铋含量，得到铋的浸出率为 99.6% (液计)/99.1% (渣计)。

分析滤液中的杂质成分及  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$  的含量，以 1.2 倍化学计量加入铋粉进行还原净化剂除杂，在常温下反应 60min 后过滤分离。

还原净化液中  $[Fe^{3+}]$  及  $[Cu^{2+}]$  均可达到  $0.01 g/L$  以下。

以 30% N235+10% TBP+60% 煤油为萃取剂，在平衡时间为 1min，相比为 1: 2 的条件下，经 3 级逆流萃取还原净化液，铋的萃取率为 99.8%。

以  $1.3 mol \cdot L^{-1}$  的 EDTA 为反萃剂， $3 mol \cdot L^{-1} NH_4Cl$  为缓冲剂，在相比为 1:

1、pH 值为 4.2 的条件下反萃负铋有机相 5min 后，铋的反萃率为 96.7%。

### 实施例 2

某钼铋精矿成分为： Bi 7.22%, WO<sub>3</sub> 0.66%, Mo 3.6%, Fe 21.68%, SiO<sub>2</sub> 12.1%, Cu 2.1%, S 25%。

取上述铋精矿粉 100g, 在液固比为 4: 1、盐酸酸度为 4mol • L<sup>-1</sup>、氧化剂 NaClO<sub>3</sub> 的加入量（以 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的消耗量计）为化学计量的 1.5 倍、及 70℃ 的条件下浸出 2h 后，过滤分离，洗液与滤液合并，滤渣烘干秤重。分析滤液及滤渣中的铋含量，铋的浸出率为 97.1% (液计) / 94.8% (渣计)。

分析滤液中的杂质成分 Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 及 Ag<sup>+</sup> 含量，以 1.5 倍化学计量加入铋粉进行还原净化剂除杂，在常温下反应 30min 后过滤分离，

还原净化除杂液中 [Fe<sup>3+</sup>] 及 [Cu<sup>2+</sup>] 均可达到 0.01g/L 以下。

以 40%N503+10%TBP+50%煤油为萃取剂，在平衡时间为 1min，相比为 1: 2 的条件下，经 3 级逆流萃取还原净化液后，铋的萃取率为 97.2%。

以 0.8mol • L<sup>-1</sup> DTPA 为反萃剂、2 mol • L<sup>-1</sup> 醋酸钠为缓冲剂，在相比为 1: 1、pH 值为 4.2 的条件下反萃负铋有机相 5min 后，铋的反萃率为 98.7%。

### 实施例 3

一种含铋烟尘，铋以 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形态存在。主要成分(%)为：Bi 4.71, Pb 49.30, Sn 2.01, Zn 4.0, Cu 1.11, As 2.34, S 8.71, Cd 0.22, In 0.026, Ag 0.03, Ge 0.023。

取上述铋烟尘粉 10000g, 在液固比为 4: 1、盐酸酸度为 4mol • L<sup>-1</sup>、浸出温度为 80℃ 条件下浸出 2h 后，过滤分离，洗液与滤液合并，滤渣烘干秤重。分析滤液及滤渣中的铋含量，得到铋的浸出率为 96.6% (液计) / 95.1% (渣计)。

以 1.2 倍化学计量的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 作还原净化剂，在常温下还原净化 60min 后，过滤分离。

还原净化液中 [Fe<sup>3+</sup>] 及 [Cu<sup>2+</sup>] 均可达到 0.01g/L 以下。

在萃取剂组成为 30%N731+10%TBP+60%煤油，平衡时间为 1min，相比为 1: 2 的条件下，经 3 级逆流萃取还原净化液，铋的萃取率为 97.8%。

以 0.5mol • L<sup>-1</sup> 的 EDTA 为反萃剂，在相比为 1: 1、以 1.5 mol • L<sup>-1</sup> 的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 为缓冲剂，pH 值为 4.0 的条件下反萃负铋有机相 5min，铋的反萃率为 95.2%。

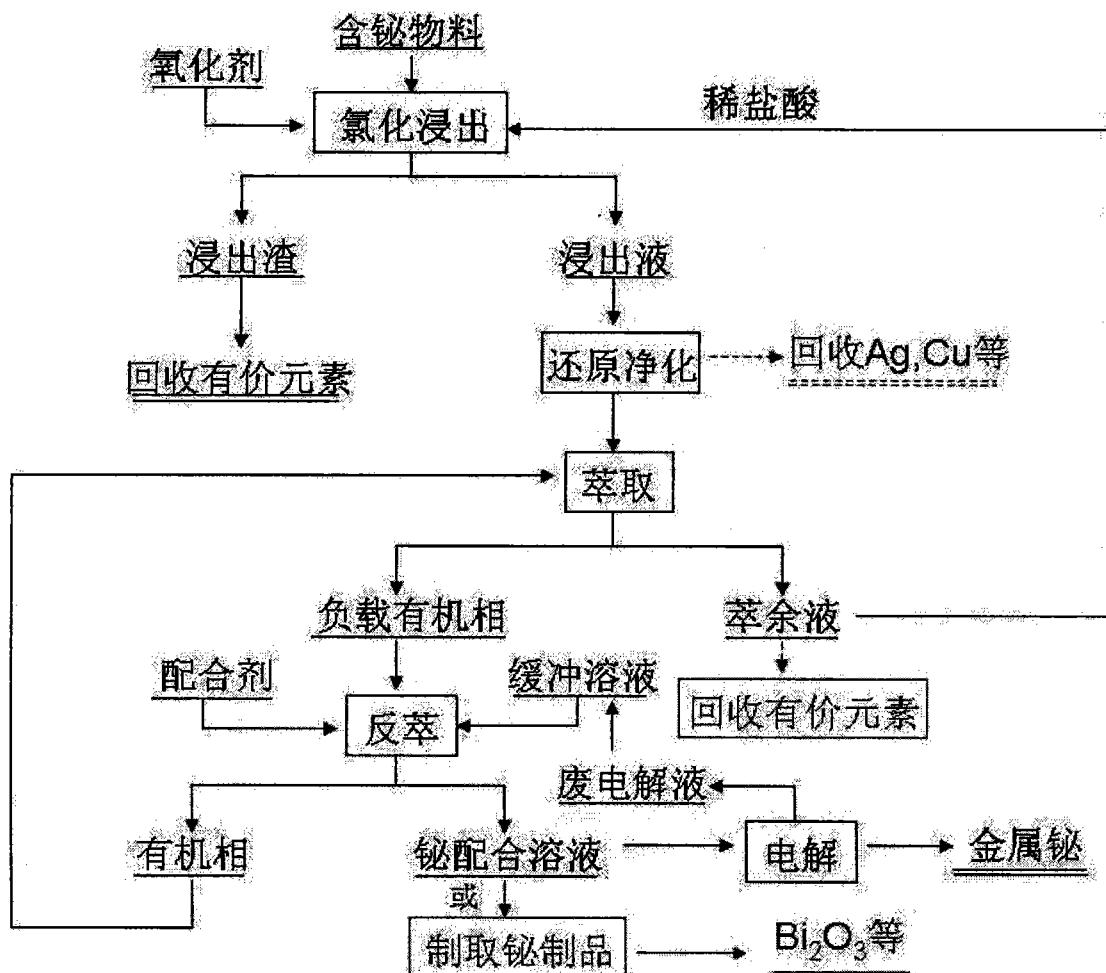


图 1