



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109554539 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201811604948.2

(22)申请日 2018.12.26

(71)申请人 湖南柿竹园有色金属有限责任公司

地址 423037 湖南省郴州市苏仙区白露塘镇东河东路

申请人 长沙矿冶研究院有限责任公司

(72)发明人 伏彩萍 沈裕军 彭俊 朱文平

刘强 周小舟 蔡云卓

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务

所(普通合伙) 43213

代理人 杨斌

(51)Int.Cl.

C22B 3/08(2006.01)

C22B 15/00(2006.01)

C22B 30/06(2006.01)

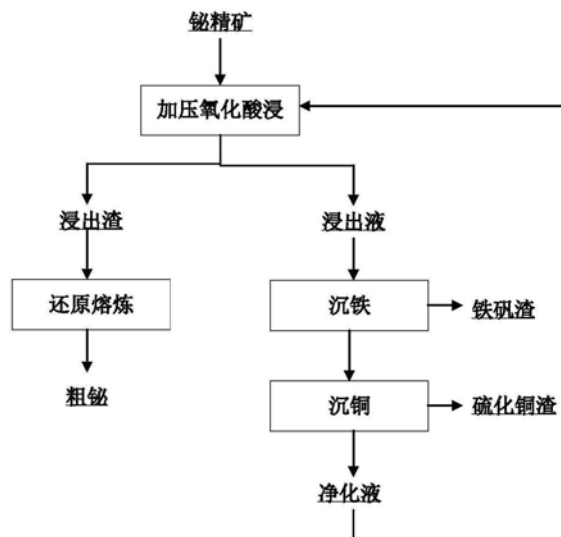
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法

(57)摘要

本发明公开了一种加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,包括下述的步骤:将铋精矿用酸性浸出剂在氧化剂存在的条件下进行加压氧化浸出,然后过滤得到含铜、铁的浸出液和含铋的浸出渣;所述浸出剂为硫酸或含硫酸盐的酸性液,H<sup>+</sup>浓度为1~5mol/L;浸出的反应条件为:反应温度为80~200℃,当所述氧化剂为氧气时控制反应压力为0.5~3.5Mpa。本发明实现硫化铋精矿中铜、铁和铋的有效分离,铜和铁的浸出率在90%以上,铋则被氧化并进入浸出渣中,由于杂质铜、铁含量低,通过简单处理可回收铋。本发明具有杂质铜、铁去除率高,工艺流程短,生产成本低,环境友好,操作简便等优点。



1. 一种加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,包括下述的步骤:

将铋精矿用酸性浸出剂在氧化剂存在的条件下进行加压氧化浸出,然后过滤得到含铜、铁的浸出液和含铋的浸出渣;所述酸性浸出剂为硫酸或含硫酸盐的酸性液, $H^+$ 浓度为 $1\sim 5\text{mol/L}$ ;浸出的反应条件为:反应温度为 $80\sim 200^\circ\text{C}$ ,当所述氧化剂为氧气时控制反应压力为 $0.5\sim 3.5\text{Mpa}$ 。

2. 根据权利要求1所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,将铋精矿经破碎和细磨至粒径为 $0.074\text{mm}\sim 0.150\text{mm}$ ,然后进行加压氧化浸出。

3. 根据权利要求1所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,浸出剂体积与铋精矿固体重量的液固比为 $2\sim 8:1\text{ml/g}$ ,料浆体积/反应釜体积比值为 $0.5\sim 0.8$ 。

4. 根据权利要求1所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,加压氧化浸出搅拌速度为 $400\sim 900\text{rpm}$ ,反应时间 $1\sim 6\text{h}$ 。

5. 根据权利要求1所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,反应完毕后冷却降温,当温度降至 $60^\circ\text{C}$ 以下时进行过滤。

6. 根据权利要求1~5之一所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,所述的氧化剂为氧气、双氧水、过一硫酸、过二硫酸或过硫酸盐中的一种或几种。

7. 根据权利要求1~5之一所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,通过还原熔炼回收富集浸出渣中的铋。

8. 根据权利要求1~5之一所述的加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,其特征在于,将浸出液进行沉铁和沉铜得到铁矾渣和硫化铜渣。

## 一种加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,具体涉及一种有效分离铋精矿中铜、铁与铋的方法。

### 背景技术

[0002] 铋是一种“绿色”稀有金属,广泛应用于铋基低熔点合金、电子陶瓷粉体、电子材料、焊料、冶金添加剂、光电材料、医药、化工及军工等领域。我国铋资源储量位居世界第一,约占全球的85%,主要分布在湖南、广东和江西三个地区,其中又以湖南柿竹园多金属矿区铋储量最大,价值巨大。铋的矿物大都与钨、钼、铜、铅、锡等金属矿物共生,很少形成有单独开采价值的矿床,所以需在其它主金属选矿过程中分离出铋精矿,通常产出的铋精矿含有一定量的铜和铁,这种含铜铁的铋精矿传统的冶炼方法可分为火法和湿法两大类。

[0003] 火法处理工艺主要有还原熔炼、沉淀熔炼、混合熔炼和熔析熔炼,火法工艺的主要问题是铁粉和碱耗量大、熔炼温度高、易生成低浓度SO<sub>2</sub>烟气、熔炼渣及烟尘含铋造成铋分散、铜和铁易进入含铋合金增加精炼难度。

[0004] 湿法处理工艺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、氯化水解法、盐酸-亚硝酸浸出法等。这几种方法大多采用三氯化铁、氯气或硝酸作为氧化浸出剂,能够实现铋的高效浸出,但溶液中铁离子浓度高,易造成过滤困难,且铁易进入氯氧铋中,增加后续铋分离纯化难度。此外,湿法工艺还存在如下缺点:(1)铁粉试剂消耗大、成本高;(2)产生的FeCl<sub>2</sub>需用Cl<sub>2</sub>氧化成FeCl<sub>3</sub>后才能返回浸出,而氯气存在成本高及安全隐患较大的问题;(3)工艺流程复杂、操作繁琐。

[0005] 中国专利96103248.0公开了一种从硫化铋矿矿浆电解提取铋的方法,该方法采用盐酸作为电解介质,实现了铋元素的阴极沉积,铋回收率达到98%,具有工艺流程短、试剂消耗小等优点,但是生产过程操作复杂,电解过程产生大量氯气,且电流效率低、电耗大,难以顺利运行。

[0006] 中国专利201110260280.6公开了一种有效分离硫化铋精矿中钨钼和铋的方法,该法通过氢氧化钠碱性加压氧化浸出铋精矿,实现了铋精矿中钨钼和铋的有效分离,钨钼的浸出率为99%以上,铋以氧化铋形态进入碱性浸出渣中得到富集。该工艺避免了传统火法冶炼SO<sub>2</sub>污染环境的问题,也规避了传统湿法浸出中铁离子浓度高造成后续分离难的问题,但铋精矿中铜铁与铋一同进入渣中,增加后续铋分离回收难度,且氢氧化钠成本高,对人体危害较大。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种分离铋精矿中铋和铜铁的方法,能够实现铜铁和铋的高效分离,工艺简单、铋回收率高。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0009] 一种加压酸浸分离铋精矿中铋和铜铁的方法,包括下述的步骤:将铋精矿用酸性浸出剂在氧化剂存在的条件下进行加压氧化浸出,然后过滤得到含铜、铁的浸出液和含铋

的浸出渣；所述浸出剂为硫酸或含硫酸盐的酸性液， $H^+$ 浓度为 $1\sim 5\text{mol/L}$ ；浸出的反应条件为：反应温度为 $80\sim 200^\circ\text{C}$ ，当所述氧化剂为氧气或空气时控制反应压力为 $0.5\sim 3.5\text{Mpa}$ 。

[0010] 进一步的，将铋精矿经破碎和细磨至粒径为 $0.074\text{mm}\sim 0.150\text{mm}$ ，然后进行加压氧化浸出。

[0011] 进一步的，浸出剂体积与铋精矿固体重量的液固比为 $2\sim 8:1\text{ml/g}$ ，料浆体积/反应釜体积比值为 $0.5\sim 0.8$ 。

[0012] 进一步的，加压氧化浸出搅拌速度为 $400\sim 900\text{rpm}$ ，反应时间 $1\sim 6\text{h}$ 。

[0013] 进一步的，反应完毕后冷却降温，当温度降至 $60^\circ\text{C}$ 以下时进行过滤。

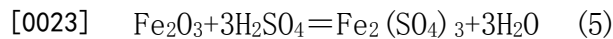
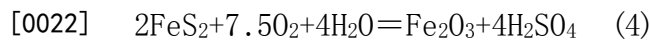
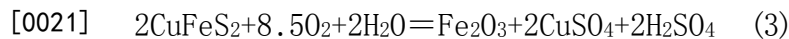
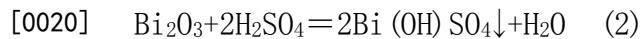
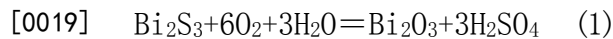
[0014] 进一步的，所述的氧化剂为氧气、空气、双氧水、过一硫酸、过二硫酸或过硫酸盐中的一种或几种。

[0015] 进一步的，通过还原熔炼回收富集浸出渣中的铋。

[0016] 进一步的，将浸出液进行沉铁和沉铜得到铁矾渣和硫化铜渣。

[0017] 本发明的反应原理为：

[0018] 在氧化剂的作用下，将铋精矿在硫酸或含硫酸盐的酸性液中进行加压氧化浸出，铜、铁氧化后与硫酸反应进入酸性浸出液，铋被氧化后生成 $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$ 进入酸浸渣中，可选择性地将铋精矿中杂质铜、铁等除去，实现铋精矿中铜铁和铋的高效分离，所涉及的反应如下：



[0024] 本发明与传统的铋精矿处理工艺比较有以下优点：实现了硫化铋精矿中铜铁和铋的有效分离，铜、铁浸出率均 $\geq 90\%$ ，铋进入酸性浸出渣中，可以采用传统火法或湿法处理工艺进行回收铋。铅铋浸出渣可经火法还原熔炼得到含铅铋合金（粗铋），经简单的氯化除铅精炼即可得到较纯的精铋，而传统的粗铋精炼制取精铋过程需要增加除铁、除铜步骤，本发明省去了粗铋除铁、除铜步骤，工艺流程得到简化。由于含铋浸出渣中杂质铜、铁含量低，通过简单处理可回收铋，火法还原熔炼可有效降低粗铋中铜铁含量，显著缩短铋精炼流程。湿法浸出则避免了因铁离子浓度高造成后续分离难的问题。本发明具有杂质铜、铁去除率高，工艺流程短，生产成本低，环境友好，操作简便等优点。

## 附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0026] 图1是本发明方法工艺流程图。

## 具体实施方式

[0027] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0028] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0029] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0030] 实施例1

[0031] 含铜硫化铋精矿,其主要成分为(%) :Bi 31.82,Cu 4.30,Fe 10.55,S 18.15,Pb 4.31,Zn 0.91,Mo 1.01,W 0.56和Ag 0.049;工业级氧气,其中O<sub>2</sub>含量≥99%;工业级硫酸,其中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量为≥98%。

[0032] 按图1所示的工艺流程进行加压氧化酸浸、还原熔炼、沉铁和沉铜。

[0033] 铋精矿经破碎和细磨至粒径为0.074mm~0.150mm,将60ml硫酸倒入440ml水中配制硫酸浸出剂(H<sup>+</sup>浓度为4.3mol/L),与100g磨细后铋精矿混匀浆化后加入压力反应釜,封闭釜体,设定搅拌速度为500rpm、升温终点温度为160℃,开启加热与搅拌,缓慢升温至160℃,待温度和压力稳定后通入工业氧气,保持釜内总压为2.6Mpa下反应3h。

[0034] 反应到达设定时间后,停止加热,通冷却水降温至60℃以下,从反应釜中放出浆料并过滤,滤渣用100ml水洗涤。浸出渣烘干后重81.20g,其主要成分以重量百分比计为(%) :Bi38.40,Fe 0.64,Cu 0.45,S 5.91。浸出液480ml,其成份(g/L)为Cu 7.45,Fe 18.51,Ag 0.041,Fe、Cu的浸出率(渣计)分别为95.07%、91.50%,铋精矿中铜、铁除去率高,实现铋与铜、铁有效分离。

[0035] 将上述含铋加压浸出渣50g,加入4g焦粉、2g氧化钙,2g硅石,及1.0g萤石,将上述物料混合均匀后加入刚玉坩埚中,置于硅钼棒炉中1200℃下反应5h,反应结束后待坩埚冷却至室温,将坩埚破碎,并将合金与渣分离,渣重31.3g,渣中铋含量仅为0.061%,铋回收率(渣计铋入合金率)为99.90%,合金含铋89.67%、铜1.93%、铁3.32%,其杂质含量远低于传统火法炼铋所得粗铋,经简单精炼处理可得精铋。

[0036] 将上述加压浸出液400ml,加入10g NaOH调pH至1.5,再加8.5g硫酸钠进行黄钠铁矾除铁反应,加热至95℃,反应5h,过程加600g/L NaOH溶液控制溶液pH 2.0,反应结束后过滤,滤液380ml,其成分(g/L)为Fe 0.82,Cu 7.49,铁矾渣干重22.5g,渣含铁31.82%,可用于建筑材料或进一步制备铁红材料;将上述除铁后液350ml,加入10g九水硫化钠净化除铜,得到净化液340ml,含铜1.21mg/L,铜去除率大于99.9%,所得硫化渣可作为铜精矿外售。

[0037] 实施例2

[0038] 上述铋精矿经破碎和细磨至粒径为0.074mm~0.150mm,将60ml硫酸倒入400ml水中配制硫酸浸出剂(H<sup>+</sup>浓度为4.3mol/L),再加入40ml双氧水,与100g磨细后铋精矿混匀浆化后加入压力反应釜,封闭釜体,设定搅拌速度为700rpm、升温终点温度为180℃,开启加热与搅拌,缓慢升温至180℃,反应4h,反应釜内蒸气压约1.0~1.2MPa,无需通入气体来控制釜内压力。

[0039] 反应到达设定时间后,停止加热,通冷却水降温至60℃以下,从反应釜中放出浆料

并过滤,滤渣用100ml水洗涤。浸出渣烘干后重84.3g,其主要成分以重量百分比计为(%) : Bi 37.80,Fe 0.69,Cu 0.52,S 6.21。浸出液490ml,其成份(g/L)为Cu 7.22,Fe 18.10,Ag 0.055,Fe、Cu的浸出率(渣计)分别为94.48%、89.80%,铋精矿中铜、铁除去率高,实现铋与铜、铁有效分离。

[0040] 将上述含铋加压浸出渣50g,加入5g焦粉、2g氧化钙,2g硅石,及2g萤石,将上述物料混合均匀后加入刚玉坩埚中,置于硅钼棒炉中1250℃下反应6h,反应结束后待坩埚冷却至室温,将坩埚破碎,并将合金与渣分离,渣重32.6g,渣中铋含量0.055%,铋回收率(渣计铋入合金率)为99.90%,合金含铋89.11%、铜1.72%、铁5.42%,其杂质含量远低于传统火法炼铋所得粗铋,经简单精炼处理可得精铋。

[0041] 将上述加压浸出液450ml,加入12g NaOH调pH至1.5,再加9.0g硫酸钠进行黄钠铁矾除铁反应,加热至97℃,反应4h,过程加600g/L NaOH溶液控制溶液pH 2.0,反应结束后过滤,滤液400ml,其成分(g/L)为Fe 0.21,Cu 7.16,铁矾渣干重23.2g,渣含铁32.16%,可用于建筑材料或进一步制备铁红材料;将上述除铁后液380ml,加入11g九水硫化钠净化除铜,得到净化液370ml,含铜0.88mg/L,铜去除率大于99.9%,所得硫化渣可作为铜精矿外售。

[0042] 上述只是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上的限制。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均应落在本发明技术方案保护的范围内。

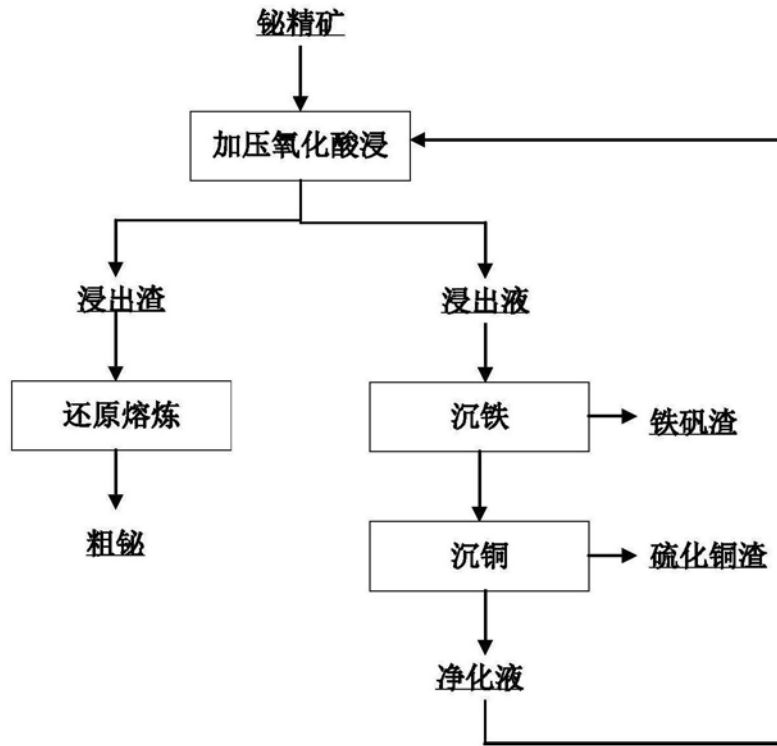


图1