



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114107699 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 01

(21) 申请号 202111486587.8

(22) 申请日 2021.12.07

(71) 申请人 紫金铜业有限公司

地址 364204 福建省龙岩市上杭县蛟洋镇坪铺村

(72) 发明人 邱发强 张永锋 陈一恒 吴思鸿
林家永 冉懋超 傅建斌

(74) 专利代理机构 北京君琅知识产权代理有限公司 16017

代理人 侯宁

(51) Int. Cl.

G22B 30/06 (2006.01)

G22B 9/02 (2006.01)

G22B 9/04 (2006.01)

G22B 11/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种粗铋火法精炼的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种粗铋火法精炼的方法,属于火法冶金技术领域。先将粗铋经过熔析除铜后,再进行一次真空蒸馏去除铅、银等杂质,然后经氯化精炼和最终精炼工序,得到精铋。本发明方法用真空蒸馏技术取代精炼锅加锌除银工序,并去除其中一部分铅、锑、碲、砷,降低工人劳动强度,且通过二次真空蒸馏,在真空炉中可直接收集到银含量很高的粗银,产生的二次粗铋可循环利用,大大地节约了成本,又减少后续除锌工序,大幅降低后续氯化精炼通氯气量,很大程度上减轻对环境的危害,提高了铋的直收率。整个工艺过程安全可控,操作方便,所用设备简单,对原料普适性高,铋直收率高,废渣产生量少。



1. 一种粗铋火法精炼的方法,其特征在于,具体步骤如下:

S1、将粗铋进行熔析除铜,直至粗铋中铜含量小于0.003wt%;

S2、将经步骤S1除铜的粗铋在压力为5-40Pa、温度为1050-1100℃条件下一次真空蒸馏获得一次粗铋和高银粗铋;高银粗铋在压力为20-80Pa、温度为900-1000℃条件下二次真空蒸馏获得粗银和二次粗铋,二次粗铋返回一次真空蒸馏过程继续蒸馏;

S3、将步骤S2得到的一次粗铋依次经氯化精炼、最终精炼和铸锭后获得符合标准的精铋。

2. 根据权利要求1所述的粗铋火法精炼的方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述粗铋中含Bi量>80wt%。

3. 根据权利要求1所述的粗铋火法精炼的方法,其特征在于,所述步骤S1中,熔析除铜的过程为:

将粗铋在熔析锅中熔化后,在600-620℃下捞去熔化渣,然后温度降至500-530℃捞去第一次除铜渣,然后温度降至350-380℃时捞去第二次除铜渣。

4. 根据权利要求1所述的粗铋火法精炼的方法,其特征在于,所述步骤S3中,氯化精炼的过程为:

将一次粗铋熔体导入1号精炼锅中并降温至350-370℃后,用玻璃管导入氯气使杂质氯化,捞渣时停止通氯并升温至500-540℃,重复作业数次,直至除杂终点。

5. 根据权利要求1所述的粗铋火法精炼的方法,其特征在于,所述步骤S3中,最终精炼的过程为:

将氯化精炼后得到的一次粗铋熔体导入2号精炼锅中,并控制精炼温度在530-570℃,加入一次粗铋熔体质量0.8-1%的NaOH和2-3kg的 KNO_3 ,直至产品合格。

一种粗铋火法精炼的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及火法冶金技术领域,具体涉及一种粗铋火法精炼的方法。

背景技术

[0002] 金属铋是一种银白色的脆性金属,延展性差,易成粉末,其化学性质稳定,是一种环境友好材料,在陶瓷、半导体材料、核工业、化工、消防和电气设施等领域具有重要的作用。

[0003] 铋矿还原熔炼、沉淀熔炼和混合熔炼产出的粗铋含有许多的杂质,即使是含铋很高的富铋精矿,经过熔炼后,其纯度仍不能满足用户的要求。粗铋的杂质成分主要分为铜、铅、银、砷、锑、碲、锡等,他们对铋的性质影响较大,不能直接应用,因此必须进行进一步的精炼。粗铋精炼的方法,主要分为火法精炼和电解精炼。目前,世界主流的粗铋精炼方法为火法精炼。火法精炼主要的优点是生产能力高,对原料的选择性小,可以精炼各种成分含量的粗铋。

[0004] 由于各厂冶炼的粗铋成分含量差别较大,生产规模及设备条件等也不尽相同,因此火法精炼的流程也不一样。当粗铋中杂质含量较高时,常采用如图1所示的火法精炼原则流程,其中每一道工序去除一种或者二种杂质,而有的杂质常在几种作业中去除,如锑、碲、铅、银等。而对于杂质含量较少的粗铋,常省去除砷、锑、碲的工序,只需3-4道火法精炼的流程就可以得到精铋,精铋回收率高达98%。

[0005] 随着技术的发展,许多研究者开始寻求改进传统火法精炼粗铋的流程,以降低其成本,减少环境污染。如在公开号为CN101358298A的专利文献中,公开了一种铋精炼过程中除银的方法,该法是在图1所示的常规火法精炼流程的基础上,先进行氯化除铅,然后直接进行氯化除银,以替代加锌除银工序。在公开号为CN1124783A的专利文献中,公开了一种自粗铋中除去铅锌的方法,该法是在加锌除银工序后,用磷酸或磷的氧化物替代氯气去除剩余的铅、锌。

[0006] 传统或改进火法精炼粗铋的生产工艺,都需采用加锌除银工序或氯化除铅工序。加锌除银工序中产生的银锌壳会带走部分的铋,直接影响铋的直收率,且还需对银锌壳做进一步处理以回收其中的银,回收率不高,处理流程也很复杂,带入的锌还需作进一步的处理。而对于氯化精炼工序,也存在很多缺点,如通入的氯气会伤害人身,污染操作环境,高温下严重腐蚀设备等。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明旨在提供一种粗铋火法精炼的方法。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种粗铋火法精炼的方法,具体步骤如下:

[0010] S1、将粗铋进行熔析除铜,直至粗铋中铜含量小于0.003wt%;

[0011] S2、将经步骤S1除铜的粗铋在压力为5-40Pa、温度为1050-1100℃条件下一次真空

蒸馏获得一次粗铋和高银粗铋；高银粗铋在压力为20-80Pa、温度为900-1000℃条件下二次真空蒸馏获得粗银和二次粗铋，二次粗铋返回一次真空蒸馏过程继续蒸馏；

[0012] S3、将步骤S2得到的一次粗铋依次经氯化精炼、最终精炼和铸锭后获得符合标准的精铋。

[0013] 进一步地，所述步骤S1中，所述粗铋中含Bi量>80wt%。

[0014] 进一步地，所述步骤S1中，熔析除铜的过程为：

[0015] 将粗铋在熔析锅中熔化后，在600-620℃下捞去熔化渣，然后温度降至500-530℃捞去第一次除铜渣，然后温度降至350-380℃时捞去第二次除铜渣。

[0016] 进一步地，所述步骤S3中，氯化精炼的过程为：

[0017] 将一次粗铋熔体导入1号精炼锅中并降温至350-370℃后，用玻璃管导入氯气使杂质氯化，捞渣时停止通氯并升温至500-540℃，重复作业数次，直至除杂终点。

[0018] 进一步地，所述步骤S3中，最终精炼的过程为：

[0019] 将氯化精炼后得到的一次粗铋熔体导入2号精炼锅中，并控制精炼温度在530-570℃，加入一次粗铋熔体质量0.8-1%的NaOH和2-3kg的KNO₃，直至产品合格。

[0020] 本发明的有益效果在于：

[0021] 本发明用真空蒸馏技术取代精炼锅加锌除银工序，并去除其中一部分铅、锑、碲、砷，降低工人劳动强度，且通过二次真空蒸馏，在真空炉中可直接收集到银含量很高的粗银，产生的二次粗铋可循环利用，大大地节约了成本，又减少后续除锌工序，大幅降低后续氯化精炼通氯气量，很大程度上减轻对环境的危害，提高了铋的直收率。本发明的整个工艺过程安全可控，操作方便，所用设备简单，对原料普适性高，铋直收率高，废渣产生量少。

附图说明

[0022] 图1为现有方法的流程图。

[0023] 图2为本发明各实施例的方法流程图。

具体实施方式

[0024] 以下将结合附图对本发明作进一步的描述，需要说明的是，本实施例以本技术方案为前提，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围并不限于本实施例。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例提供一种粗铋火法精炼的方法，如图2所示，具体步骤如下：

[0027] (1) 首先将800kg粗铋 (Bi93.50wt%、Pb5.73wt%、Ag0.64wt%、As0.215wt%、Sb0.134wt%、Cu0.433wt%、Te0.164wt%) 经熔析除铜直至粗铋中铜含量为0.0015wt%；其中熔析除铜的过程为将粗铋在熔析锅中熔化后，在600℃捞去熔化渣，温度降至500℃捞去第一次除铜渣，温度降至350℃时捞去第二次除铜渣；

[0028] (2) 将经步骤(1)除铜的粗铋在压力为10-30Pa、温度为1050℃条件下一次真空蒸馏8h获得一次粗铋 (Bi98.99wt%、Pb0.63wt%、Ag0.008wt%、Sb0.011wt%、Te0.0033wt%、As0.0015wt%) 和高银粗铋 (Bi55.38wt%、Pb15.44wt%、Ag25.28wt%、Sb1.634wt%、Te0.844wt%、As0.533wt%)，高银粗铋在压力为20-60Pa、温度为950℃条件下二次真空蒸

馏5h获得16.35kg粗银 (Bi5.62wt%、Pb4.38wt%、Ag83.58wt%、Sb2.68wt%、Te1.54wt%、As0.88wt%) 和二次粗铋 (Bi89.56wt%、Pb7.44wt%、Ag1.02wt%、Sb0.223wt%、Te0.335wt%、As0.268wt%)，二次粗铋返回一次真空蒸馏过程继续蒸馏；

[0029] (3) 将步骤(2)得到的一次粗铋经氯化精炼、最终精炼和铸锭后获得584.33kg大于99.95wt%的精铋，符合GB/T915-2010Bi99.95标准，其中氯化精炼的过程为将一次粗铋熔体导入1号精炼锅中并降温至350℃后，用玻璃管导入350ml/min氯气使杂质氯化，捞渣时停止通氯并升温至500℃，重复作业数次，直至除杂终点。最终精炼的过程为将氯化精炼后的一次粗铋熔体导入2号精炼锅中，并控制精炼温度在550℃左右，加入一次粗铋熔体质量的0.8%的NaOH和2kg的KNO₃，搅拌2小时，直至产品合格。

[0030] GB/T 915-2010Bi99.95的化学成分如下表1所示：

牌号	化学成分/%										
	Bi 含量 不小于	杂质含量，不大于									
		Cu	Pb	Zn	Fe	Ag	As	Te	Sb	Cl	总和
Bi9995	99.95	0.003	0.008	0.005	0.001	0.015	0.001	0.001	0.001	0.004	—

[0032] 实施例2

[0033] 本实施例提供一种粗铋火法精炼的方法，如图2所示，具体步骤如下：

[0034] (1) 首先将1t粗铋 (Bi82.65wt%、Pb11.77wt%、Ag1.04wt%、As0.65wt%、Sb0.55wt%、Cu0.53wt%、Te0.76wt%) 经熔析除铜直至粗铋中铜含量为0.0027wt%；其中熔析除铜的过程为，将粗铋在熔析锅中熔化后在620℃捞去熔化渣，温度降至530℃捞去第一次除铜渣，温度降至370℃时捞去第二次除铜渣；

[0035] (2) 将经步骤(1)除铜后的粗铋在压力为5-40Pa、温度为1100℃条件下一次真空蒸馏12h获得一次粗铋 (Bi98.28wt%、Pb1.42wt%、Ag0.013wt%、Sb0.084wt%、Te0.0064wt%、As0.0022wt%) 和高银粗铋 (Bi33.92wt%；Pb24.86wt%；Ag34.65wt%；Sb1.46wt%；Te1.55wt%、As1.03wt%)，高银粗铋在压力为30-80Pa、温度为1000℃条件下一次真空蒸馏8h获得25.44kg粗银 (Bi3.27wt%、Pb2.47wt%、Ag91.26wt%、Sb1.22wt%、Te0.34wt%、As1.13wt%) 和二次粗铋 (Bi78.22wt%、Pb15.26wt%、Ag1.66wt%、Sb2.37wt%、Te1.08wt%、As1.33wt%)，二次粗铋返回一次真空蒸馏过程继续蒸馏；

[0036] (3) 将步骤(2)得到的一次粗铋依次经氯化精炼、最终精炼和铸锭后获得742.34kg大于99.95wt%的精铋，符合GB/T915-2010Bi99.95标准，其中氯化精炼的过程为将一次粗铋熔体导入1号精炼锅中并降温至370℃后，用玻璃管导入450ml/min氯气使杂质氯化，捞渣时停止通氯并升温至530℃，重复作业数次，直至除杂终点；最终精炼的过程为将氯化精炼后的一次粗铋熔体导入2号精炼锅中，并控制精炼温度在570℃，加入一次粗铋熔体质量的1%的NaOH和3kg的KNO₃，搅拌3小时，直至产品合格。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例提供一种粗铋火法精炼的方法，如图2所示，具体步骤如下：

[0039] (1) 首先将500kg粗铋 (Bi96.34wt%、Pb2.31wt%、Ag0.34wt%、As0.27wt%、Sb0.083wt%、Cu0.12wt%、Te0.11wt%) 经熔析除铜直至粗铋中铜含量为0.0013wt%；其中熔析除铜的过程为，将粗铋在熔析锅中熔化后在620℃捞去熔化渣，温度降至510℃捞去第

一次除铜渣,温度降至380℃时捞去第二次除铜渣;

[0040] (2) 将经步骤(1)除铜后的粗铋在压力为10-30Pa、温度为1000℃条件下一次真空蒸馏6h获得一次粗铋(Bi99.26wt%、Pb0.44wt%、Ag0.005wt%、Sb0.54wt%、Te1.32wt%、As1.47wt%)和高银粗铋(Bi63.22wt%、Pb12.35wt%、Ag20.74wt%、Sb0.003wt%、Te0.0016wt%、As0.0017wt%),高银粗铋在压力为30-50Pa、温度为900℃条件下二次真空蒸馏4h获得11.23kg粗银(Bi11.27wt%、Pb7.52wt%、Ag75.44wt%、Sb1.33wt%、Te2.14wt%、As2.23wt%)和二次粗铋(Bi94.36wt%、Pb3.44wt%、Ag1.32wt%、Sb0.15wt%、Te0.23wt%、As0.46wt%),二次粗铋返回一次真空蒸馏过程继续蒸馏;

[0041] (3) 将步骤(2)得到的一次粗铋经氯化精炼、最终精炼和铸锭后获得374.25kg大于99.95wt%的精铋,符合GB/T915-2010Bi99.95标准,其中氯化精炼的过程为将一次粗铋熔体导入1号精炼锅中并降温至360℃后,用玻璃管导入280ml/min氯气使杂质氯化,捞渣时停止通氯并升温至540℃,重复作业数次,直至除杂终点;最终精炼的过程为将氯化精炼后的一次粗铋熔体导入2号精炼锅中,并控制精炼温度在530℃,加入一次粗铋熔体质量的0.9%的NaOH和2.5kg的KNO₃,搅拌2.5小时,直至产品合格。

[0042] 对于本领域的技术人员来说,可以根据以上的技术方案和构思,给出各种相应的改变和变形,而所有的这些改变和变形,都应该包括在本发明权利要求的保护范围之内。

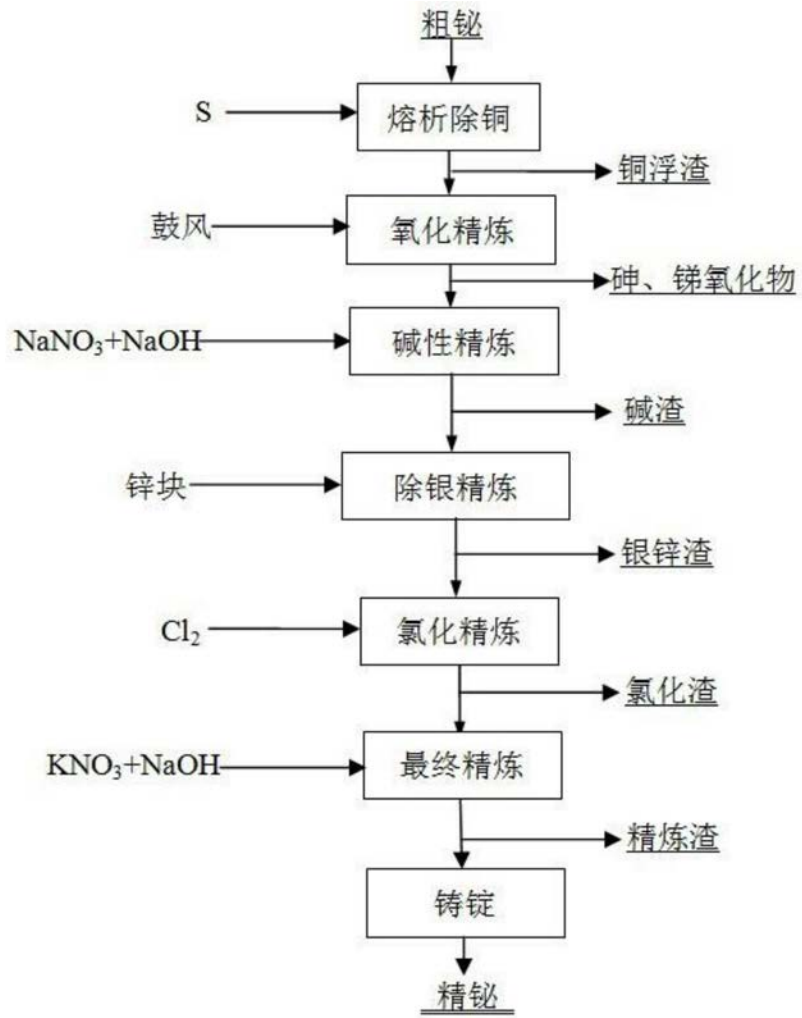


图1

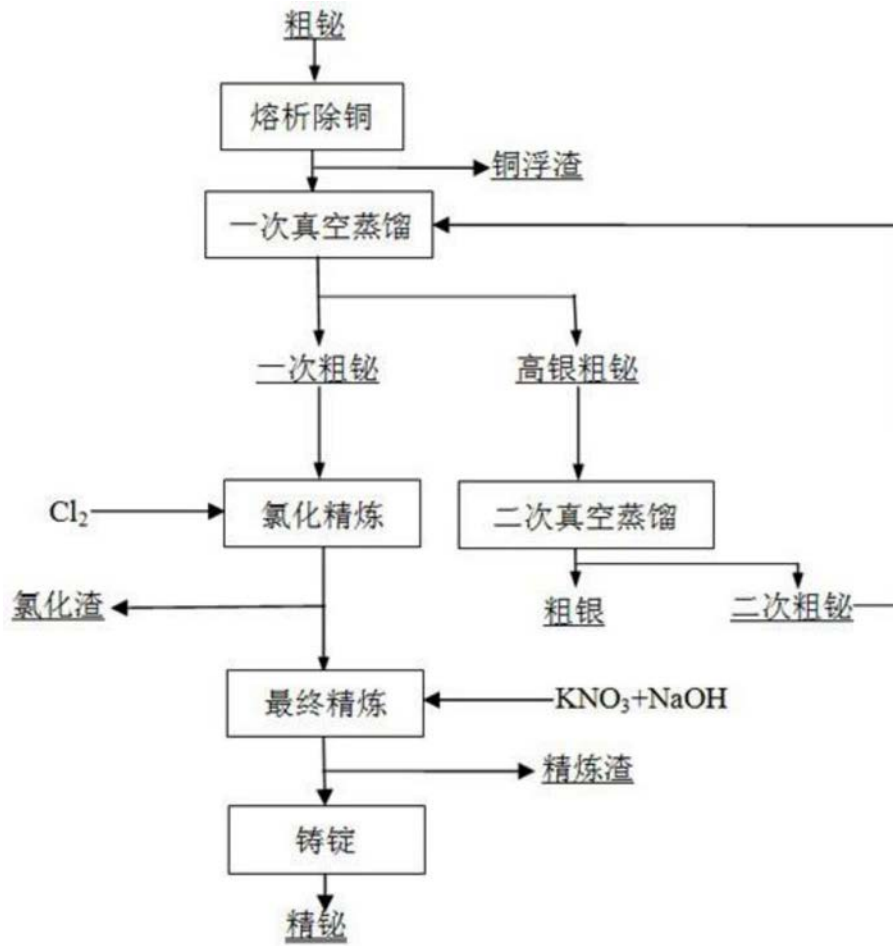


图2