



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108149020 B

(45)授权公告日 2019.06.07

(21)申请号 201810031727.4

C22B 30/06(2006.01)

(22)申请日 2018.01.12

C25C 1/22(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108149020 A

(43)申请公布日 2018.06.12

(73)专利权人 四川大学

地址 610058 四川省成都市武侯区一环路
南一段24号

(72)发明人 王瑞林 王刚 陈金伟 范金龙

姜春萍 李庆

(74)专利代理机构 成都时誉知识产权代理事务

所(普通合伙) 51250

代理人 陈千

(51)Int.Cl.

C22B 7/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 105821215 A,2016.08.03,

CN 106987706 A,2017.07.28,

CN 102517451 A,2012.06.27,

CN 102260798 A,2011.11.30,

CN 106566928 A,2017.04.19,

US 2004081602 A1,2004.04.29,

杨衍超等.锡阳极泥中回收锡铋铜铅的工业
试验.《赣南师范学院学报》.2004,(第3期),

审查员 王天天

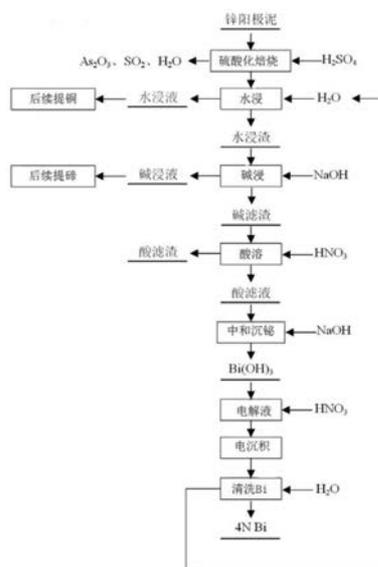
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺

(57)摘要

本发明提供了一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,本发明通过对锌阳极泥中的铋进行分离、富集、粗提纯、电化学精炼,得到符合GB/T 915-2010规定的4N铋产品。本发明所述工艺采用的硝酸铋体系的电解液,直接电沉积就能得到不含氯元素的4N铋单质,大大节约了生产周期,集火法、湿法和电解精炼工艺的优势于一体,高效简单,成本低廉,电解液可循环利用,环境友好,易扩大化生产。相较现有技术,本发明的硫酸化焙烧温度更低,硫酸用量更少,焙烧时间更短。



1. 一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将锌阳极泥粉末与质量分数98%的浓硫酸按重量比1:(0.5~1)的比例混匀制成待焙烧物料;

(2) 将待焙烧物料焙烧得到焙烧渣;焙烧温度控制在350~480℃之间,焙烧时间为1~3h;

(3) 将焙烧渣粉碎后按料液质量比1:(6~8)的比例加水并高速搅拌0.5~1h,然后进行抽滤,洗涤滤渣,得到水浸渣;

(4) 按料液质量比1:(4~6)的比例将碱性溶液加入水浸渣中,高速搅拌0.5~1h后进行抽滤,洗涤滤渣,得到碱浸渣;

(5) 按重量比1:(6~10):(6~8)的比例取碱浸渣、质量分数13%的 HNO_3 溶液、水,搅拌混匀后静置2~6h,过滤得到滤液A;然后滤液A中加入碱性溶液调节pH至2~3.5,静置6~12h,过滤得到滤液B;用碱性溶液调节滤液B的pH至4.6~5.9,静置1~2h,过滤得到沉淀物氢氧化铋;

(6) 按重量比1:(3~4):(8~9)的比例取沉淀物氢氧化铋、质量分数65~68%的 HNO_3 溶液、水配制成硝酸铋体系电解液,以纯钛作为阴阳极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用三电极体系在恒电位模式下进行电沉积,获得阴极产物铋;

所述步骤(6)中电沉积的具体条件包括:电位在-0.08~-0.03V之间,电极极板间距2~4cm,电流密度为130~190 A/m^2 ,恒流电沉积12~48h。

2. 如权利要求1所述的利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,其特征在于,所述步骤(1)中锌阳极泥粉末中铋的纯度不低于13%,粉末的含水量在6~12%之间。

3. 如权利要求1所述的利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,其特征在于,所述步骤(2)中焙烧温度为435℃,焙烧时间为1.5h。

4. 如权利要求1所述的利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,其特征在于,所述步骤(3)中洗涤滤渣过程包括:用1~2倍重量的水冲洗焙烧渣。

5. 如权利要求1所述的利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,其特征在于,所述步骤(4)和步骤(5)中所述碱性溶液为NaOH溶液、KOH溶液、 Na_2CO_3 溶液或氨水溶液。

6. 如权利要求5所述的利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,其特征在于,所述碱性溶液的质量分数为10~30%。

利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及金属铋的提炼,具体涉及一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺。

背景技术

[0002] 我国是铋资源最丰富的国家,主要分布在湖南、江西、广东、福建等南方各省,已探明的铋储量约占世界总储量的74%以上。铋作为可安全使用的“绿色金属”,主要以化合物的形式被应用在催化剂、医药、半导体、超导体、电子陶瓷、阻燃剂、颜料、核工业、润滑剂等领域。铋的主要来源有辉铋矿、铋华、泡铋矿等矿物和铜、铅、锌等电解精炼后的阳极泥。对于长期从事电解锌生产的企业来说,生产过程会产生大量含铋的锌阳极泥废渣,这些废渣是回收铋的重要原料,具有很高的回收价值。

[0003] 铋的应用广泛,其纯度会直接影响含铋材料的理化性能,为了获得更高纯度的铋,目前国内分离提纯铋的方法分为火法和湿法,针对高品位铋精矿多采用火法反射炉熔炼,铋精矿和还原煤粉、置换剂铁屑、助熔剂等混合精炼出精铋,目前在对含铋量高的阳极泥中铋的提取过程也主要采用火法工艺,火法工艺具有处理量大、原料适应性强、工艺成熟等优点,但也存在铋、银分离不彻底,回收工艺复杂,烟尘污染等不足。国内许多科研单位围绕降低成本和解决环境污染,开发出了许多新的湿法冶金流程,主要采用盐酸浸出和混酸浸出的原理。典型的有基于三氯化铁浸出的铁粉置换法、隔膜电积法、水解沉铋法和氯气选择性浸出法、盐酸-亚硝酸浸出法、新氯化水解法、矿浆电解法。湿法和火法提纯铋各有优缺点,火法较为成熟,物料适用性强,针对复杂物料的金属提取尤为有效。大多数湿法分离提纯技术仍处于试验研究阶段,但湿法分离提纯有利于简化一部分火法提取步骤,节约成本,提高生产效率,且更为环保。电沉积提纯工艺,具有提纯技术成熟,效果稳定可靠,操作管理简单,设备占地面积小和环境友好等优点,也可作为优选方案之一。从实际情况来看,对有电解阳极泥废渣的企业,一般都是从事电解生产,且具有火法生产的设备条件。因此,开发一种可以结合企业实际情况,且将火法、湿法、电沉积的优势充分结合起来的简单高效,成本低廉,电解液可循环利用,环境友好和易于扩大化生产的提铋技术具有较大的经济价值和现实意义。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,所述工艺集合了常规分离提纯铋的工艺优点,简单高效,成本低廉,环境友好。

[0005] 本发明采取的技术方案如下:

[0006] 一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,包括如下步骤:

[0007] (1) 将锌阳极泥粉末与质量分数98%的浓硫酸按重量比1:(0.5~1)的比例混匀制成待焙烧物料;

[0008] (2) 将待焙烧物料焙烧得到焙烧渣;焙烧温度控制在350~480℃之间,焙烧时间为1~3h;

[0009] (3) 将焙烧渣粉碎后按料液质量比1:(6~8)的比例加水并高速搅拌0.5~1h,然后进行抽滤,洗涤滤渣,得到水浸渣;

[0010] (4) 按料液质量比1:(4~6)的比例将碱性溶液加入水浸渣中,高速搅拌0.5~1h后进行抽滤,洗涤滤渣,得到碱浸渣;

[0011] (5) 按重量比1:(6~10):(6~8)的比例取碱浸渣、质量分数13%的 HNO_3 溶液、水,搅拌混匀后静置2~6h,过滤得到滤液A;然后滤液A中加入碱性溶液调节pH至2~3.5,静置6~12h,过滤得到滤液B;用碱性溶液调节滤液B的pH至4.6~5.9,静置1~2h,过滤得到沉淀物氢氧化铋;

[0012] (6) 按重量比1:(3~4):(8~9)的比例取沉淀物氢氧化铋、质量分数65~68%的 HNO_3 溶液、水配制成硝酸铋体系电解液,以纯钛作为阴阳极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用三电极体系在恒电位模式下进行电沉积,获得阴极产物铋。

[0013] 进一步,所述步骤(1)中锌阳极泥粉末中铋的纯度不低于13%,粉末的含水量在6~12%之间。

[0014] 进一步,所述步骤(2)中焙烧温度为435 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为1.5h。

[0015] 进一步,所述步骤(3)中洗涤滤渣过程包括:用1~2倍重量的水冲洗焙烧渣。

[0016] 进一步,所述步骤(4)和步骤(5)中所述碱性溶液为 NaOH 溶液、 KOH 溶液、 Na_2CO_3 溶液或氨水溶液。

[0017] 进一步,所述碱性溶液的质量分数为10~30%。

[0018] 进一步,所述步骤(6)中电沉积的具体条件包括:电位在-0.08~-0.03V之间,极间距2~4cm,电流密度为130~190 A/m^2 ,恒流电沉积12~48h。

[0019] 本发明的有益效果在于:本发明通过对锌阳极泥中的铋进行分离、富集、粗提纯、电化学精炼,得到符合GB/T 915-2010规定的4N铋产品。本发明所述工艺采用硝酸铋体系的电解液,直接电沉积就能得到不含氯元素的4N铋单质,大大节约了生产周期,集火法、湿法和电解精炼工艺的优势于一体,高效简单,成本低廉,电解液可循环利用,环境友好,易扩大化生产。相较现有技术,本发明的硫酸化焙烧温度更低,硫酸用量更少,焙烧时间更短。

附图说明

[0020] 图1本发明所述利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 下面将对本发明技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,因此只作为示例,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0022] 一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,包括如下步骤:

[0023] (1) 室温下,将锌阳极泥粉末与质量分数98%的浓硫酸按重量比1:(0.5~1)的比例混匀制成膏状待焙烧物料;锌阳极泥粉末通过将锌阳极泥球磨获得;

[0024] (2) 将待焙烧物料进行焙烧得到疏松的焙烧渣;焙烧温度控制在350~480 $^{\circ}\text{C}$ 之间,焙烧时间为1~3h;焙烧过程中,锌阳极泥废渣中的氧化物、硫化物等复杂成分的物质被充分转化成了氧化物或硫酸盐, As_2O_3 、 SO_2 、 SO_3 的混合烟气则通过吸收塔吸收;

[0025] (3) 将焙烧渣球磨粉碎后按料液质量比1:(6~8)的比例加水并高速搅拌0.5~1h,

然后进行抽滤,用1~2倍重量的水冲洗焙烧渣,得到水浸渣;全过程在室温下进行;水浸后,Bi、Te、Pb、Sn元素留在水浸渣中,Cu、Fe、Zn、Mn等易溶于水的硫酸盐则转移到水浸液中;

[0026] (4) 室温下,按料液质量比1:(4~6)的比例将10~20%NaOH溶液加入水浸渣中,高速搅拌0.5~1h后进行抽滤,洗涤滤渣,得到碱浸渣;碱浸后,Bi元素留在碱浸渣中,Te、Pb、Sn、As则转移到了碱浸液中;

[0027] (5) 室温下,按重量比1:(6~10):(6~8)的比例取碱浸渣、质量分数13%的HNO₃溶液、水,搅拌混匀后静置2~6h,过滤除Si后,得到滤液A;然后滤液A中加入浓度为30%的NaOH溶液调节pH至2~3.5,静置6~12h,再次过滤去除微量的Fe、Sn,得到滤液B;用NaOH溶液调节滤液B的pH至4.6~5.9,静置1~2h,过滤得到纯度较高的白色沉淀物氢氧化铋;

[0028] (6) 室温下,按重量比1:(3~4):(8~9)的比例取沉淀物氢氧化铋、质量分数65~68%的HNO₃、水配制成硝酸铋体系电解液,以纯钛作为阴阳极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用三电极体系在恒电位模式下进行电沉积,电位在-0.08~-0.03V之间,极间距2~4cm,电流密度为130~190A/m²,恒流电沉积12~48h,获得阴极产物铋;

[0029] 将阴极铋从电极板上取下后,用超纯水洗涤数次,然后真空干燥,保存备用。

[0030] 工艺中的NaOH溶液可以用KOH溶液、Na₂CO₃溶液或氨水溶液代替,质量分数为10~30%之间任一值亦可。

[0031] 本发明使用的锌阳极泥粉末中铋的纯度不低于13%,粉末的含水量最好在6~12%之间。

[0032] 实施例1

[0033] 一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,包括如下步骤:

[0034] (1) 将阳极泥(化学成分见表1)粉碎球磨后,在室温下,按重量份计,将100g浓度为98%的浓硫酸加入200g阳极泥中,均匀搅拌成膏状的待焙烧物料。

[0035] 表1阳极泥化学成分(%)

[0036]

元素	Te	Bi	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
原料	0.86	19.56	8.22	3.85	6.22	6.96	2.01	0.13	1.13	0.55	0.83	0.55

[0037] (2) 将待焙烧物料进行焙烧,焙烧温度在435℃下,焙烧时间为1.5h,得到疏松的焙烧渣。焙烧过程中,锌阳极泥废渣中的氧化物、硫化物等复杂成分的物质被充分转化成了氧化物或硫酸盐。As₂O₃、SO₂、SO₃的混合烟气则通过吸收塔吸收。铋元素在焙烧过程中没有损失。焙烧后各元素的损失率见表2。

[0038] 表2焙烧后各元素的损失率(%)

[0039]

元素	Te	Bi	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
优化前损失率	8.9	10.1	82.8	0.0	14.0	23.0	0.0	0.0	30.0	0.0	18.1	0.4
优化后损失率	0.4	0.0	88.7	0.0	0.7	0.9	0.3	0.0	1.3	2.8	1.3	10.8

[0040] (3) 将疏松的焙烧渣球磨后,在室温下,将700g的水加入100g焙烧渣中,高速搅拌1h,再进行抽滤,抽滤时用100g水对焙烧渣进行冲洗,获得水浸渣。水浸后,Bi、Te、Pb、Sn元素留在水浸渣中,Cu、Fe、Zn、Mn、Al等易溶于水的硫酸盐则转移到水浸液中。水浸后各元素的浸出率见表3。

[0041] 表3水浸后各元素的浸出率(%)

[0042]

元素	Te	Bi	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
优化前浸出率	2.8	0.0	89.4	99.1	92.1	99.5	0.0	71.9	99.3	0.0	9.6	84.2
优化后浸出率	0.0	0.0	88.9	98.9	93.7	99.5	0.0	66.2	99.3	0.0	0.0	0.0

[0043] (4) 在室温下,将600g浓度为10%NaOH溶液加入100g的水浸渣中,高速搅拌1h,再进行抽滤,获得碱浸渣。碱浸后,铋元素留在碱浸渣中,Te、Pb、Sn、As则转移到了碱浸液中。碱浸后各元素的浸出率见表4。

[0044] 表4碱浸后各元素的浸出率(%)

[0045]

元素	Te	Bi	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
优化前浸出率	77.6	7.4	96.0	99.3	93.5	99.9	45.3	100	99.5	38.4	24.2	92.9
优化后浸出率	88.7	1.0	96.5	99.2	93.9	99.9	53.5	100	98.8	53.4	99.1	91.5

[0046] (5) 在室温下,往100g碱浸渣中加入600g浓度为13%的HNO₃溶液和700g水。搅拌后静置,过滤除Si后,得到滤液。再往滤液中缓慢加入浓度为30%的NaOH溶液,调节pH至2.5,静置4h,再次过滤去除微量的Fe、Sn。往滤液中缓慢加入NaOH溶液调节pH至5,过滤得到纯度较高的白色氢氧化铋沉淀。将50g的氢氧化铋溶解在200g浓度为65%的HNO₃中,再加入400g水,配成硝酸铋体系的电解液。电解液中杂质元素含量见表5。

[0047] 表5电解液中杂质元素含量

[0048]

元素	Te	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
含量(ppm)	0.89	6.01	1.28	77.10	0.09	38.7	0.0	1.04	0.45	2.71	0.16

[0049] (6) 以纯钛作为阴阳极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用三电极体系在恒电位模式下进行电沉积。电位设置在-0.03V,电极极板间距2cm,电流密度为130A/m²的大电流密度下恒流电沉积12h,获得产物阴极铋。将阴极铋从电极板上取下后,用超纯水洗涤数次,然后真空干燥,保存备用。产物纯度99.996%,得到符合GB/T 915-2010规定的4N铋产品。

[0050] 表6阴极铋中杂质含量及纯度

[0051]

元素	Te	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Sb	Ag	Cl
含量(ppm)	2	<0.5	1.3	6.4	<0.5	<0.5	<0.5	26	5.4
标准上限	3	3	10	10	5	10	5	50	15
阴极铋纯度	99.996%								

[0052] 实施例结果表明,本发明通过对锌阳极泥废渣进行硫酸化焙烧、水浸、碱浸、粗提纯、电化学精炼,并对焙烧、水浸、碱浸等工艺过程进行优化,得到符合GB/T 915-2010规定的4N铋产品。该工艺可有效应用于锌阳极泥废渣制备4N铋。

[0053] 实施例2

[0054] 一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,包括如下步骤:

[0055] (1) 将阳极泥(化学成分见表1)粉碎球磨后,在室温下,按重量份计,将100g浓度为98%的浓硫酸加入100g阳极泥中,均匀搅拌成膏状的待焙烧物料。

[0056] 表1阳极泥化学成分(%)

[0057]

元素	Te	Bi	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

原料	0.86	19.56	8.22	3.85	6.22	6.96	2.01	0.13	1.13	0.55	0.83	0.55
----	------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

[0058] (2) 将待焙烧物料进行焙烧,焙烧温度在350℃下,焙烧时间为3h,得到疏松的焙烧渣。焙烧过程中,锌阳极泥废渣中的氧化物、硫化物等复杂成分的物质被充分转化成了氧化物或硫酸盐,As₂O₃、SO₂、SO₃的混合烟气则通过吸收塔吸收。

[0059] (3) 将疏松的焙烧渣球磨后,在室温下,将600g的水加入100g焙烧渣中,高速搅拌0.5h,再进行抽滤,抽滤时用200g水对焙烧渣进行冲洗,获得水浸渣。全过程在室温下进行;水浸后,Bi、Te、Pb、Sn元素留在水浸渣中,Cu、Fe、Zn、Mn等易溶于水的硫酸盐则转移到水浸液中。

[0060] (4) 在室温下,将400g浓度为20%NaOH溶液加入100g的水浸渣中,高速搅拌1h,再进行抽滤,获得碱浸渣。碱浸后,Bi元素留在碱浸渣中,Te、Pb、Sn、As则转移到了碱浸液中。

[0061] (5) 在室温下,往100g碱浸渣中加入1000g浓度为13%的HNO₃溶液和800g水。搅拌后静置3h,过滤除Si后,得到滤液。再往滤液中缓慢加入浓度为30%的NaOH溶液,调节pH至3.5,静置6h,再次过滤去除微量的Fe、Sn。往滤液中缓慢加入NaOH溶液调节pH至4.6,静置1h,过滤得到纯度较高的白色氢氧化铋沉淀。将50g的氢氧化铋溶解在150g浓度为68%的HNO₃中,再加入450g水,配成硝酸铋体系的电解液。

[0062] (6) 以纯钛作为阴阳极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用三电极体系在恒电位模式下进行电沉积。电位设置在-0.05V,电极极板间距3cm,电流密度为150A/m²的大电流密度下恒流电沉积36h,获得产物阴极铋,纯度99.998%,得到符合GB/T 915-2010规定的4N铋产品。

[0063] 实施例3

[0064] 一种利用锌阳极泥废渣制备铋的工艺,包括如下步骤:

[0065] (1) 将阳极泥(化学成分见表1)粉碎球磨后,在室温下,按重量份计,将80g浓度为98%的浓硫酸加入100g阳极泥中,均匀搅拌成膏状的待焙烧物料。

[0066] 表1阳极泥化学成分(%)

[0067]

元素	Te	Bi	As	Cu	Fe	Zn	Pb	Al	Mn	Sn	Sb	Cd
原料	0.86	19.56	8.22	3.85	6.22	6.96	2.01	0.13	1.13	0.55	0.83	0.55

[0068] (2) 将待焙烧物料进行焙烧,焙烧温度在480℃下,焙烧时间为1h,得到疏松的焙烧渣。焙烧过程中,锌阳极泥废渣中的氧化物、硫化物等复杂成分的物质被充分转化成了氧化物或硫酸盐,As₂O₃、SO₂、SO₃的混合烟气则通过吸收塔吸收。

[0069] (3) 将疏松的焙烧渣球磨后,在室温下,将800g的水加入100g焙烧渣中,高速搅拌0.8h,再进行抽滤,抽滤时用150g水对焙烧渣进行冲洗,获得水浸渣。全过程在室温下进行;水浸后,Bi、Te、Pb、Sn元素留在水浸渣中,Cu、Fe、Zn、Mn等易溶于水的硫酸盐则转移到水浸液中。

[0070] (4) 在室温下,将500g浓度为15%KOH溶液加入100g的水浸渣中,高速搅拌1小时,再进行抽滤,获得碱浸渣。碱浸后,Bi元素留在碱浸渣中,Te、Pb、Sn、As则转移到了碱浸液中。

[0071] (5) 在室温下,往100g碱浸渣中加入800g浓度为13%的HNO₃溶液和600g水。搅拌后静置6h,过滤除Si后,得到滤液。再往滤液中缓慢加入浓度为30%的KOH溶液,调节pH至2,静

置12h,再次过滤去除微量的Fe、Sn。往滤液中缓慢加入KOH溶液调节pH至5.9,静置2h,过滤得到纯度较高的白色氢氧化铋沉淀。将50g的氢氧化铋溶解在150g浓度为68%的 HNO_3 中,再加入450g水,配成硝酸铋体系的电解液。

[0072] (6)以纯钛作为阴阳极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用三电极体系在恒电位模式下进行电沉积。电位设置在 -0.08V ,电极极板间距4cm,电流密度为 $130\text{A}/\text{m}^2$ 的大电流密度下恒流电沉积12h,获得产物阴极铋,纯度99.993%,得到符合GB/T 915-2010规定的4N铋产品。

[0073] 工艺中的NaOH溶液可以用KOH溶液、 Na_2CO_3 溶液或氨水溶液代替,质量分数为10~30%之间任一值亦可。

[0074] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围,其均应涵盖在本发明的权利要求和说明书的范围当中。

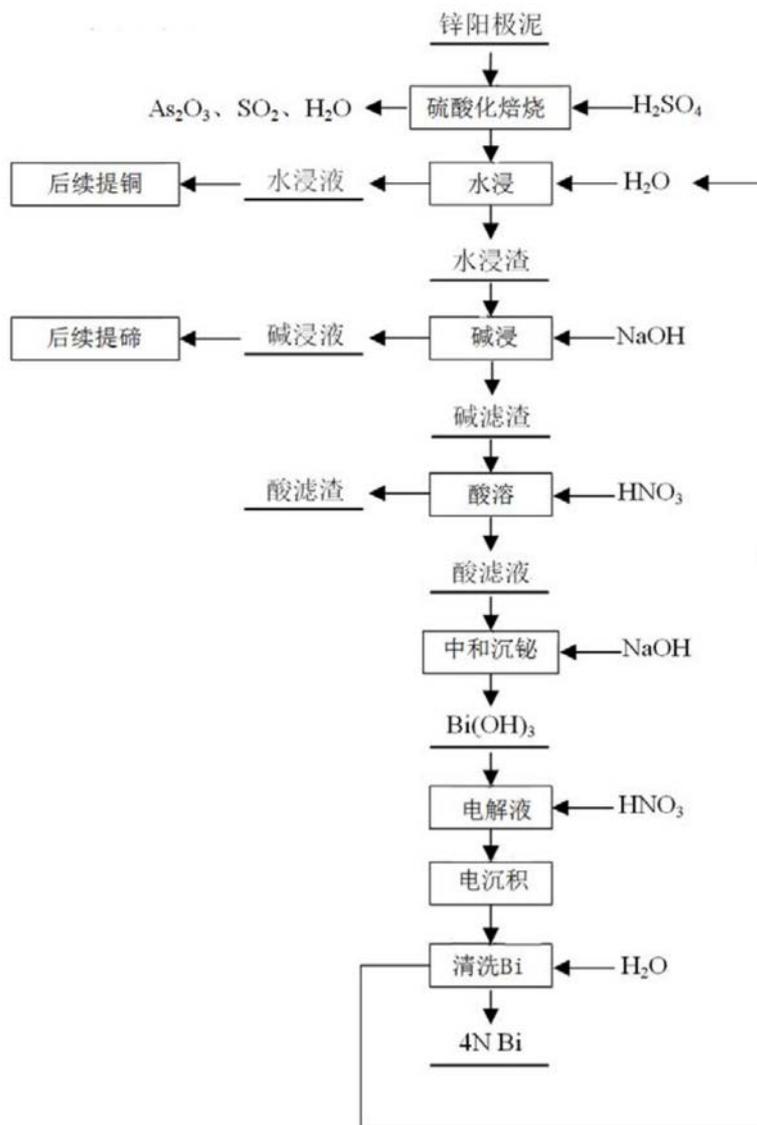


图1