

钼铋混合精矿盐酸浸出分离并制备海绵铋工艺研究^①

沈凌畅, 周小舟, 沈裕军, 彭俊, 蔡云卓, 朱安宇

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 针对钼铋混合精矿进一步分选流程长、成本高以及传统火法炼铋工艺冗长、能耗高、铋回收率偏低等问题, 采用通氧盐酸浸出新工艺, 考察了盐酸浓度、浸出时间、温度等因素对钼铋浸出的影响, 在盐酸浓度 3 mol/L、液固比 3:1、温度 80 °C、搅拌转速 500 r/min 优化条件下通氧气浸出 6.0 h, 铋浸出率达 99.13%, 钼不浸出富集于浸出渣中, 实现了铋和钼的高效分离; 浸出液经净化除杂及铁板置换后得到了纯度 99% 以上的海绵铋。

关键词: 钼铋混合精矿; 海绵铋; 盐酸浸出; 铋; 钼; 柿竹园

中图分类号: TF817

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.025

文章编号: 0253-6099(2023)05-0109-04

Oxygen-Rich Hydrochloric Acid Leaching Process for Mo-Bi Bulk Concentrate

SHEN Lingchang, ZHOU Xiaozhou, SHEN Yujun, PENG Jun, CAI Yunzhuo, ZHU Anyu

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: Mo-Bi bulk concentrate is usually processed with a longer flowsheet at higher cost, and the traditional bismuth smelting processing technique also features longer flow, high energy consumption, as well as lower bismuth recovery. In order to solve those problems, an oxygen-rich hydrochloric acid leaching process was adopted in an experimental study on beneficiation of Mo-Bi bulk concentrate, and the effects of HCl concentration, leaching time and temperature on the leaching rates of Mo and Bi were investigated. It is shown that oxygen-rich hydrochloric acid leaching at 80 °C for 6.0 h, with HCl concentration of 3 mol/L, liquid/solid ratio of 3:1, and stirring speed of 500 r/min, can result in the Bi leaching rate up to 99.13% and Mo left in the leaching residue. Thus, molybdenum and bismuth can be efficiently separated. The obtained leaching solution is then subjected to purification for purity removal and replacement with iron plate, and the finally obtained sponge bismuth can have purity exceeding 99%.

Key words: Mo-Bi bulk concentrate; sponge bismuth; hydrochloric acid leaching; Bi; Mo; shizhuyuan

湖南柿竹园钨钼铋多金属矿床是国内外罕见的特大型多金属矿床, 该矿床已探明矿石资源量达 3.92 亿吨, 发现的矿物品种达 143 种, 其中钨 74.6 万吨、铋 31.5 万吨、锡 46.8 万吨、钼 13.0 万吨, 潜在价值数千亿元。但该矿床存在矿石嵌布粒度细、共伴生关系复杂、品位相对较低、资源综合利用难度大等问题。

目前, 柿竹园多金属硫化矿使用“钼铋混浮-钼铋分离”工艺, 其中钼铋分离浮选工艺流程长、使用药剂品种及数量多、产品种类多, 且钼精矿和铋精矿互含, 有必要开展选冶联合的方法实现铋与钼的高效分离回收。

铋的冶炼工艺分为火法冶炼和湿法冶炼, 传统火

法冶炼工艺包括还原熔炼、沉淀熔炼、混合熔炼和低温碱性熔炼^[1-4], 这些火法冶炼工艺均存在对原料品位要求高、工序复杂、铋回收率偏低、冶炼成本高、综合回收效果差及产生低浓度二氧化硫烟气对环境造成污染等问题。铋湿法冶金工艺适合于处理低品位铋矿物, 传统湿法工艺主要有 FeCl₃-铁粉置换法(以及隔膜电积法、水解沉铋法)、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^[5-8]等, 这些湿法工艺存在铁离子浓度高、液固分离难度大、循环过程中 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺ 需要使用氯气等缺点。矿浆电解法是一种新型的湿法冶金工艺, 但电能消耗大、效率低等缺点阻

① 收稿日期: 2023-03-28

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC2905105)

作者简介: 沈凌畅(1999—), 男, 湖南岳阳人, 硕士研究生, 主要从事稀有金属冶金研究。

通信作者: 沈裕军(1963—), 男, 湖南湘乡人, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。

碍了其进一步发展。本文通过选冶联合的方法,以选矿得到的钼铋混合精矿为原料,在通氧条件下盐酸浸出钼铋混合精矿,其中的铋、银等浸出进入溶液,而钼不浸出并在浸出渣中得到富集,实现了铋和钼的高效分离及伴生资源的综合回收。

1 实 验

1.1 试验原料、试剂及仪器

试验原料为湖南柿竹园有色金属有限责任公司提供的钼铋混合精矿,其化学元素分析结果见表1,XRD分析结果见图1。结果显示,钼铋混合精矿主要矿物为辉铋矿、辉钼矿、黄铁矿和石英等,主要组成元素为铋、钼、硫和铁,此外还含有一定量铅、铜等有价金属及贵金属银,具有较高的综合回收价值。

表1 钼铋混合精矿主要化学元素分析结果(质量分数) %

Bi	Si	Ag ¹⁾	Cu	Mo	S	Fe	Pb
22.38	4.07	229.17	1.56	9.98	26.96	12.63	2.00

1) 单位为 g/t。

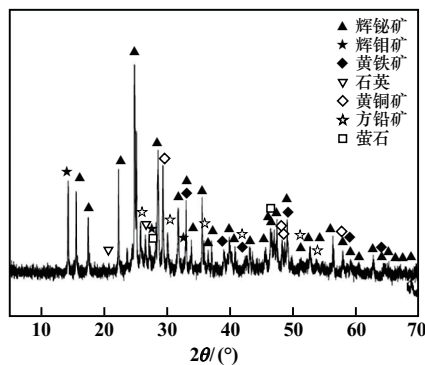


图1 钼铋混合精矿 XRD 图谱

试验试剂盐酸、九水硫化钠、氢氧化钠均为分析纯,氧气浓度不低于99%,石油焦含碳量大于80%,铁板中铁含量高于99%。

试验仪器包括电子天平、集热式恒温加热电磁搅拌器、鼓风干燥箱、循环水式真空泵等。

1.2 试验方法

浸出:往1 L烧杯中加入计量的水和盐酸及200 g钼铋混合精矿,开启搅拌并加热,当溶液温度升至设定值后,通入氧气,反应一定时间后,趁热过滤,滤饼用80 ℃、pH=0.3的酸化水进行三级逆流淋洗后于80 ℃下烘干、称重,取样分析渣中铋、银等元素含量,计算浸出渣率及相关元素浸出率。

净化除杂:取一定体积浸出液置于烧杯中,加热至设定温度后加入计量的硫化钠,搅拌反应一定时间,过

滤,滤渣用pH=0.3的酸化水淋洗后于80 ℃下烘干、称重并取样分析净化液中铜、银、铅含量和净化渣中铋含量,计算铜、银、铅去除率及铋损失率。

铁板置换海绵铋:量取一定体积净化液于装有铁板的烧杯中,在室温下搅拌反应一定时间后过滤,所得海绵铋用pH=1的酸化水淋洗后于80 ℃下烘干、称重并分析置换母液和海绵铋中铋及杂质含量,计算铋置换回收率及海绵铋纯度。

2 结果与讨论

2.1 钼铋混合精矿浸出

2.1.1 盐酸浓度的影响

液固比3:1、温度80 ℃、搅拌转速500 r/min条件下,于不同盐酸浓度下通氧气浸出6.0 h,考察盐酸浓度对铋、银、铅浸出率的影响,结果如表2所示。结果显示,盐酸浓度由2.0 mol/L升至3.0 mol/L,Bi、Pb、Ag浸出率逐渐提高,盐酸浓度3.0 mol/L时,Bi、Pb、Ag浸出率分别达99.18%、98.74%和87.51%。盐酸浓度3.0 mol/L为宜。

表2 盐酸浓度对金属浸出率的影响

HCl 浓度/ (mol · L ⁻¹)	渣率/%	渣中元素含量/%			浸出率/%		
		Bi	Pb	Ag ¹⁾	Bi	Pb	Ag
2.0	64.45	3.12	0.20	60.12	90.88	93.46	82.83
2.5	60.85	0.52	0.068	50.68	98.59	97.93	86.54
3.0	57.05	0.32	0.044	50.16	99.18	98.74	87.51

1) 单位为 g/t。

2.1.2 浸出时间的影响

盐酸浓度3.0 mol/L,其他条件不变,浸出时间对铋、铅、银浸出率的影响见图2。结果显示,随着浸出时间延长,Bi、Pb、Ag浸出率逐渐升高,浸出时间超过6.0 h后,浸出率变化不大。浸出时间6.0 h为宜。

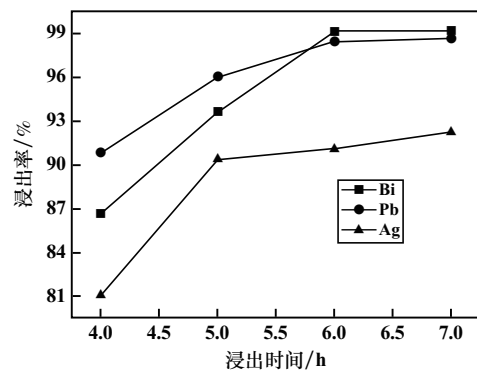


图2 浸出时间对金属浸出率的影响

2.1.3 浸出温度的影响

浸出时间6.0 h,其他条件不变,浸出温度对铋、铅、

银浸出率的影响如图 3 所示。结果显示,随着浸出温度升高,Bi、Pb、Ag 浸出率逐渐升高,当浸出温度达到 80 ℃ 时,Bi、Pb、Ag 浸出率分别达 99.18%、98.74%、87.51%,之后继续升高温度,Bi、Pb 浸出率变化不大,Ag 浸出率略有升高。综合考虑,浸出温度 80 ℃ 为宜。

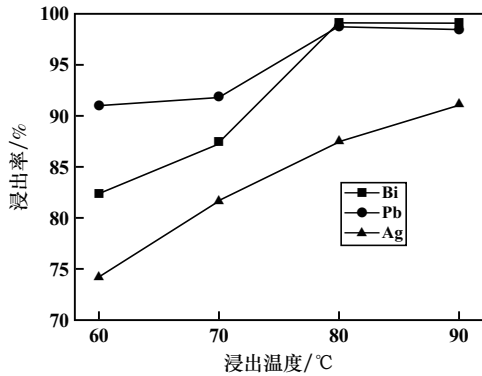


图 3 浸出温度对金属浸出率的影响

2.1.4 综合试验

钼铋混合精矿通氧盐酸浸出优化条件为:盐酸浓度 3.0 mol/L,液固比 3:1,浸出温度 80 ℃,搅拌转速 500 r/min,通氧气浸出 6.0 h。在该优化条件下,进行了 3 组综合试验,结果列于表 3。在优化浸出条件下,Bi、Pb、Ag 浸出率较高且稳定,平均浸出率分别达到 99.13%、98.49%、87.29%,实现了钼铋混合精矿中铋、银、铅等金属与钼的高效分离。

表 3 盐酸浸出综合试验结果

序号	浸出液中 Mo 含量/(mg · L ⁻¹)	渣率/%	渣中元素含量/%			浸出率/%		
			Bi	Pb	Ag ¹⁾	Bi	Pb	Ag
1	1.22	57.12	0.34	0.055	51.33	99.13	98.43	87.21
2	0.65	56.55	0.22	0.042	49.51	99.44	98.81	87.78
3	2.35	57.61	0.46	0.061	52.16	98.82	98.24	96.89
平均						99.13	98.49	87.29

1) 单位为 g/t。

进一步分析浸出渣的物相并对浸出渣中钼和硫进行化学物相分析,结果分别见图 4 及表 4。结果显示,经通氧盐酸浸出,钼铋混合精矿浸出渣主要矿相为石英、黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿和硫黄等,辉钼矿、方铅矿物相完全消失。钼铋混合精矿经盐酸浸出后,钼基本以硫化钼形态存在,说明混合精矿中的辉钼矿在浸出过程中不发生反应,辉钼矿和方铅矿及伴生银发生反应,其中铋、铅和大部分银浸出进入溶液,硫主要转化为元素硫进入浸出渣中。

钼铋混合精矿中的钼在浸出渣中得到富集,渣中钼含量达 16.87%,可考虑进一步选矿富集得到钼精矿

或直接冶炼制备钼酸铵等产品。伴生的银、铜等有价金属在硫化除杂过程中进入沉淀渣中富集,为进一步综合回收奠定了基础。

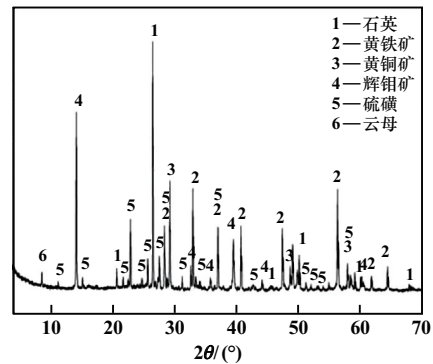


图 4 浸出渣 X 射线衍射图谱

表 4 浸出渣中钼及硫物相分析结果

元素名称	相态	含量/%	占有率/%
钼	硫化钼矿	16.79	99.53
	氧化钼矿	0.08	0.47
	合计	16.87	100.00
硫	硫化物	30.57	66.05
	硫酸盐	0.08	0.17
	元素硫	15.63	33.77
	合计	46.28	100.00

2.2 从浸出液中分离回收铋制备海绵铋

浸出液主要金属含量分析结果如表 5 所示。由表 5 可知,浸出液主要含有铋、铁、铜、铅及少量银。为从该浸出液中分离回收铋并制备海绵铋,必须先尽可能除去其中的铜、铅和银等杂质,以降低海绵铋中杂质含量。

表 5 浸出液中主要金属含量

g/L					
Bi	Ag	Cu	Mo	Fe	Pb
67.81	0.229 17	2.53	0.001 41	11.40	2.05

2.2.1 硫化除杂

往浸出液中加入不同量的硫化钠固体,于 80 ℃ 下搅拌反应 1 h,考察了硫化钠用量对硫化沉淀铜铅银的影响,结果如表 6 所示。结果表明,铜、银去除效果较好,铅去除效果较差,随硫化钠加入量增加,铜银铅去除率及铋沉淀损失率均有不同程度地增加。综合考虑除杂率和铋损失率,硫化钠加入量为理论量的 2.0 倍为宜。

往浸出液中加入理论量 2.0 倍的硫化钠,于不同温度下搅拌反应 1.0 h,考察了反应温度对硫化除杂的影响,结果见图 5。结果显示,Cu、Ag 去除率较高且随温度升高而升高,Pb 去除率较低且变化不大,铋沉淀损失率随温度升高逐渐降低,80 ℃ 时,Cu、Ag、Pb 去除

率分别为 99.30%、88.76%、10.86%，铋损失率为 3.04%，继续升高温度，Cu、Ag、Pb 去除率及铋损失率基本保持不变。综合考虑，反应温度 80 ℃ 为宜。

表 6 硫化钠用量对铜铅银沉淀率的影响

理论量倍数	除杂率/%			Bi 损失率/%
	Pb	Ag	Cu	
1.5	5.5	84.76	92.70	1.11
2.0	10.86	88.76	99.30	3.04
2.5	11.43	91.44	99.52	6.38

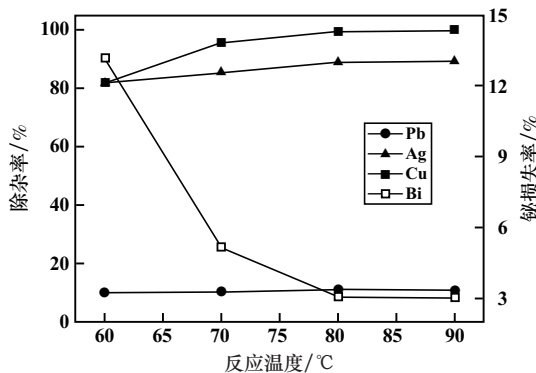


图 5 反应温度对硫化沉淀除杂的影响

综上所述，浸出液硫化沉淀除杂的优化条件为：硫化钠用量为 2.0 倍理论量，反应温度 80 ℃，反应时间 1.0 h。优化条件下所得除杂净化液化学成分分析结果见表 7。

表 7 除杂净化液化学成分分析结果 g/L

Bi	Ag	Cu	Fe	Pb
64.56	0.006 5	0.017 7	11.56	1.82

2.2.2 铁板置换制备海绵铋

取净化液 2 L，置于 5 L 烧杯中，在室温下搅拌反应 3.5 h，每隔一定时间取样分析溶液中 Bi 含量，铁板置换制备海绵铋试验结果如图 6 所示。铁板置换反应时间由 0.5 h 延长至 1.5 h，溶液中 Bi 含量由 26.59 g/L 下降至 0.62 g/L，铋置换率由 58.81% 上升至 99.04%，继续延长置换时间，置换母液中铋含量变化不明显。置换时间 1.5 h 为宜。

取一定量海绵铋，加入其质量 3% 的石油焦混匀，再在其上覆盖海绵铋质量 30% 的氢氧化钠，在 900 ℃ 下保温 3.0 h，得到铋锭，取样进行 XRF 分析，结果见表 8。结果显示，铋锭纯度 99.63%，主要杂质为 Cu、Fe、Pb 和 Se，其含量均低于 0.1%，铋锭纯度较高，可采用成熟工艺制备更高纯度的精铋。

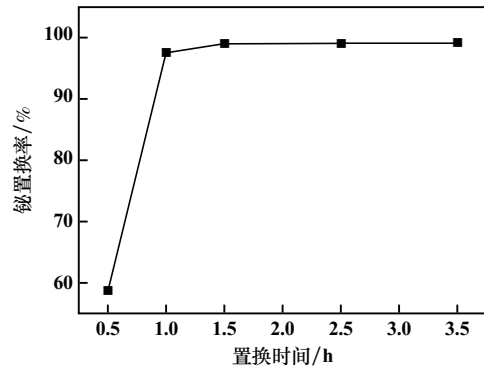


图 6 置换时间对铋置换率的影响

表 8 海绵铋熔炼铋锭 XRF 分析结果 (质量分数) %

Cu	Fe	Bi	Pb	Se
0.085	0.082	99.63	0.088	0.086

3 结 论

1) 采用通氧盐酸浸出工艺处理铅铋混合精矿，其中的铋、铅、银等浸出进入溶液，钼不浸出，实现了铋银铅和钼的高效分离。

2) 钼铋混合精矿通氧盐酸浸出的优化条件为：液固比 3:1，盐酸浓度 3.0 mol/L，浸出温度 80 ℃，搅拌转速为 500 r/min，通氧气浸出 6.0 h。该条件下铋、铅、银浸出率分别为 99.13%、98.49%、87.29%。

3) 浸出液经硫化除杂-铁板置换-还原熔炼可得到纯度 99.63% 的铋锭。

参考文献：

- [1] 黄建勇,张剑锋,黄键斌,等. 铋渣冶炼回收铋的新工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2018,34(4):22-24.
- [2] 朱文平. 铋熔炼反射炉进出料系统结构优化研究[J]. 湖南有色金属, 2014,30(1):37-39.
- [3] 刘素红,王拥军,袁永锋,等. 一种硫化铋矿和氧化铋矿采用底吹熔池熔炼连续炼铋的装置及其生产方法:CN201710764011.0[P]. 2018-01-19.
- [4] 高晓婷,卢苏君,欧晓健,等. 铋铋渣低温熔炼新工艺研究[J]. 中国冶金, 2021,31(1):64-67.
- [5] 吴文花,刘吉波,王志坚,等. 铅阳极泥中有价金属的分离研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(7):47-50.
- [6] 李 祥,张兴旺,马瑞新,等. 从铜转炉烟尘中制备高纯氢氧化铋工艺研究[J]. 冶金工程, 2016,3(4):143-152.
- [7] 廖春发,邹建柏,徐振鑫,等. 铜阳极泥定向脱除铋研究[J]. 中国有色冶金, 2021,50(3):21-27.
- [8] 邱定蕃. 矿浆电解新技术[J]. 技术与市场, 2003(8):11.

引用本文: 沈凌畅,周小舟,沈裕军,等. 钼铋混合精矿盐酸浸出分离并制备海绵铋工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):109-112.