

柿竹园含铍含氟铋精矿冶金新工艺^①

郑国渠 唐谟堂 赵天从

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 采用氯化-干馏法对柿竹园含铍含氟铋精矿进行了研究, 结果表明: 采用循环浸出和低酸度、高金属离子浓度体系, 铋的浸出率达 99.22%, 浸出液含铋接近 300 g/L。在一定的干馏条件下, 氯化铋的干馏率为 98%, 其纯度达 99% 以上。该工艺将铍和氟富集在浸出渣和干馏渣中, 使其污染减小到最低限度。

关键词 铋精矿 铍 氟 氯化-干馏法 氯化铋

湖南郴州柿竹园矿是一个特大型钨、钼、铋、锡及萤石多金属矿, 铋资源尤其丰富, 占全国的 64%。但选矿产出的高硅含铍含氟铋精矿, 其成分十分复杂, 用火法冶金难以处理, 且铍、氟污染严重。采用全湿法处理^[1], 虽能获得高质量的产品和高的回收率, 但废水处理较难, 因此寻求一种新的处理工艺仍具有重要意义。参照复杂铋矿处理的成功经验, 采用氯化-干馏法^[2]处理柿竹园含铍含氟铋精矿, 以期能解决铍、氟的污染问题, 获得较高的铋回收率和较纯的产品。

1 试验方法

1.1 矿物原料与工艺流程

试验所采用的矿物原料系柿竹园含铍含氟铋精矿, 其化学成分如表 1 所示。

物相分析表明, 铋主要以辉铋矿存在, 也有少量的氧化铋和金属铋。大部分铁以黄铁矿形式出现; 钙主要以萤石、碳酸盐存在; 硅的主要存在形态是石英和硅酸盐; 铍以绿柱石的形态存在。矿相十分复杂, 精矿中的主要有价元素是铋, 除硫外, 伴生元素含量都较低, 较难回收利用。此外, 精矿中尚含有 0.0024% 的

BeO 及 1.30% 的 F, 因此, 在选择冶炼方法和工艺流程时, 必须考虑铍、氟的危害。

本试验采用的工艺流程见图 1。其特点是: (1) 直接由铋精矿制取较纯的氯化铋, 过程简单, 降低了成本, 增加了效益; (2) 防止铍、氟等有毒元素的污染, 有利于环境保护; (3) 能有效地回收伴生元素, 综合利用较好; (4) 冷凝液返回再使用, 使酸耗大幅度降低。

表 1 柿竹园含铍含氟铋精矿化学成分

成分	Bi	Pb	Cu	Zn	Sn
含量/%	23.87	0.79	0.49	0.19	1.24
成分	Ag	Fe	As	S	
含量/%	0.0105	19.12	0.29	30.98	
成分	F	WO ₃	Mo	BeO	
含量/%	1.30	0.60	1.80	0.0024	
成分	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Au*	
含量/%	5.22	1.87	8.80	1.68	

* 单位: g/t。

1.2 氯化浸出过程

采用氯气氯化剂来浸出这种铋精矿, 添加一定量的氯化铁作为 Bi₂S₃ 氧化的催化剂, 进行循环浸出试验, 利用下式^[3]可确定达到平衡的循环浸出次数 n :

$$De = 1 - (1 - \gamma)(1 + \gamma +$$

① 收稿日期: 1996-01-23; 修回日期: 1996-06-12 郑国渠, 男, 31 岁, 讲师, 博士生

$\gamma^2 + \dots + \gamma^{n-1})$
式中 γ 为浸出液返回分数; De 表示浸出体系中金属离子浓度与平衡状态的相对误差。浸出试验条件列于表 2。

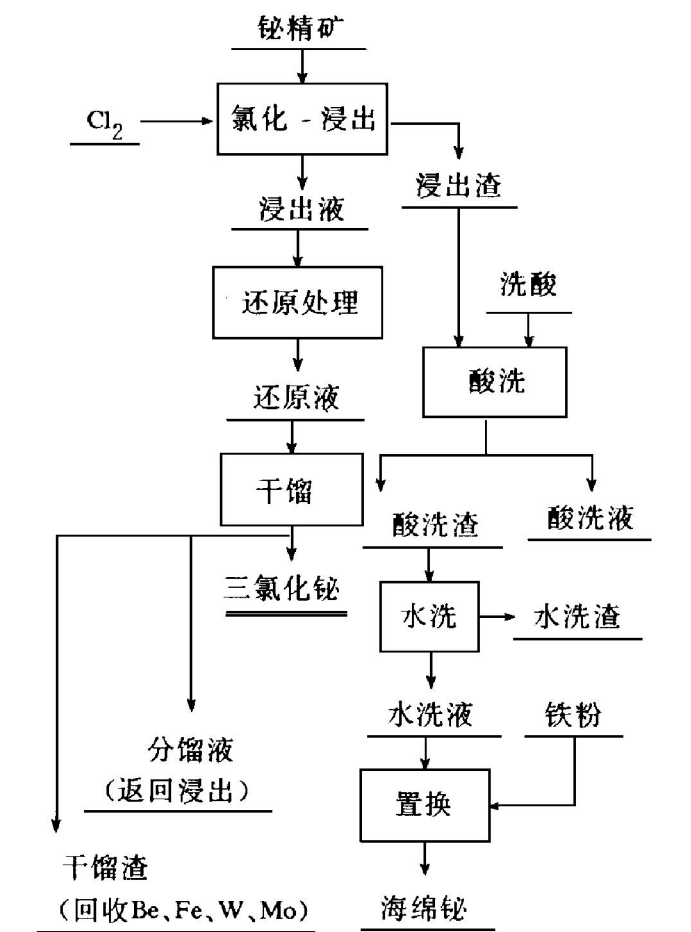


图 1 柿竹园含氟铋精矿冶金新工艺流程

表 2 浸出试验条件

循环	温度	通氯	通氯	总反应	总残酸
		压差	时间	时间	
液固比	/℃	/kPa	/min·g ⁻¹ 矿	/h	/mol·L ⁻¹
2.5:1	85	1.96	1/3	2	0.707
	游离	添加剂	添加	洗酸	返回
	残酸	MC	铁量	酸度	系数
	/mol·L ⁻¹	/%	/g·L ⁻¹	/mol·L ⁻¹	
	0.3	0.1	10	1.572	0.68

1.3 干馏过程

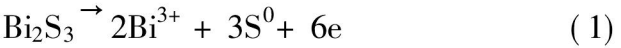
将还原的浸出液取 50mL 倒入自制的干馏设备中，干馏体系保持密闭状态，抽成一定负压。逐渐升高温度，使干馏瓶中的水分、盐酸及低沸点氯化物挥发经分馏进入冷凝瓶中，氯化铋挥发进入分馏瓶中贮存。分别考察干馏温

度、压强、时间等因素对于干馏率的影响。试验过程温度误差为 1℃。

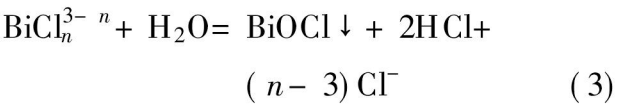
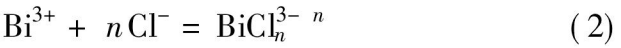
2 结果与讨论

2.1 氯化浸出过程

当浸出体系与平衡状态的误差 $De < 5\%$ 时，循环浸出 7 次以上方达到浸出体系的平衡。我们进行了一系列的浸出试验，其结果列于表 3。可见，采用循环浸出，铋的浸出率很高。浸出液中的铋含量富集到 270g/L，为常规浸出的 3 倍，扩大了后续过程的设备生产能力，同时提高了浸出液中的其它金属离子的浓度，有利于有价伴生金属的回收。在硫化铋矿的氯化浸出中既存在三硫化二铋的氧化过程：



同时也存在氯化铋的络合平衡和水解平衡：



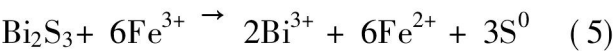
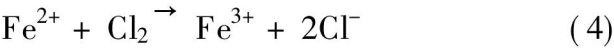
由(2)、(3)两式建立的三氯化铋水解体系的基本热力学模型^[3]可知，浸出液中其它金属离子的富集(如 Fe^{2+})可代替需添加的金属氯

表 3 循环浸出试验结果

成分	Bi	Pb	Cu	Zn	Sn
浸出液中含量/g·L ⁻¹	266.4	2.50	2.50	1.56	0.167
渣中含量/%	0.27	0.233	0.50	0.063	1.51
浸出率/%	99.22	79.47	30.41	76.92	15.25
成分	Mo	WO ₃	BeO	F	
浸出液中含量/g·L ⁻¹	0.13	0.076	0.0026	8.56	
渣中含量/%	2.393	0.43	0.022	0.92	
浸出率/%	7.47	50.12	24.61	58.68	
成分	Ag	Ca	Cl	SO ₄ ²⁻	
浸出液中含量/g·L ⁻¹	0.106	7.81	193.75	4.10	
渣中含量/%	13.89*	0.123			
浸出率/%	90.79	97.70			

* 单位：g/t。

化物, 进一步提高铋浸出率, 降低浸出体系极限酸度。铁离子的存在对 Bi_2S_3 的氧化还起着极其重要的催化作用, 如反应(4)、(5)式:



试验结果表明, 氯气与盐酸的消耗是很低的, 每吨浸出液中铋所需消耗的氯气为 0.695 t, 工业盐酸为 0.6265 t。酸耗低的原因是由于采用了循环浸出, 且利用了三氯化铋水解体系热力学数学模型^[3]所确定的浸出体系的最低酸度。氯耗低的主要原因是: MC 添加剂抑制了黄铁矿及磁黄铁矿中硫的氧化以及元素硫进一步氧化成为高价硫。

2.2 干馏过程

2.2.1 温度、压强、时间对干馏率的影响

图 2 表示在干馏时间为 1 h 的情况下, 体系压强、温度对氯化铋干馏率的影响。从图中可以看出, 随着体系温度的升高或体系内负压的增加, 氯化铋的干馏率均逐渐上升。这是因为温度的升高, 使干馏母体中氯化铋的蒸发得到加强, 以致在单位时间内蒸发的氯化铋量也随之增加; 体系内负压的增加, 使氯化铋能在较低的温度下得以蒸发, 同样可使其在单位时间内蒸发的量得到提高。图 3 表示固定体系压强为 74.659 kPa、温度为 480 ℃时, 测得的氯化铋干馏率随时间的变化曲线。从图 3 可知, 大部分的氯化铋在开始半小时内已基本干馏出来, 说明其干馏速率很大。随着大部分氯化铋的馏出, 干馏母体中氯化铋的含量逐渐减少, 相应的氯化铋的活度也较小, 以至氯化铋的蒸气压降低, 因此其干馏速度也比较缓慢, 在随后的 0.5~2.5 h 内, 干馏率仅增加 8% 左右。

2.2.2 干馏产品的质量

表 4 列出了在压强 74.659 kPa、温度 480 ℃条件下, 干馏 1 h 所得到的馏出物的化学成分。可见, 馏出物氯化铋的纯度较高。影响氯化铋质量的因素主要是低沸点金属氯化物如 Mo、W、Sb 等的氯化物杂质, 这些氯化物的沸点比氯化铋的低, 但由于其在干馏母体中的含量较少, 活度也较小, 所以有可能一起挥

发出来, 而且又难以用分馏方法加以彻底分离。高沸点金属氯化物如 Pb、Cu、Zn、Fe 等的氯化物可能是由夹带进入干馏物的。

2.3 铋、铍、氟的物料平衡

表 5 列出了金属铋、铍和氟在流程中的物料平衡。由表 5 可见, 金属铋的直收率相当高,

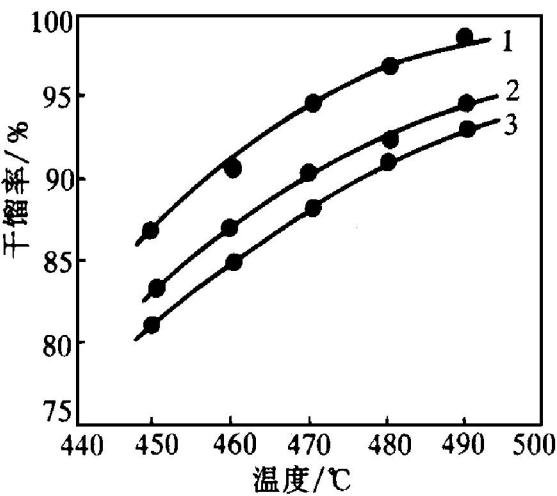


图 2 体系压强、温度对氯化铋干馏率的影响
1—74.659 kPa; 2—87.991 kPa; 3—94.657 kPa

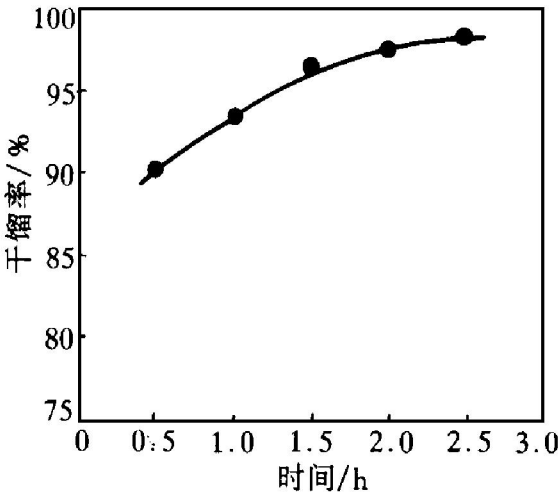


图 3 时间对氯化铋干馏率的影响
(480 ℃; 74.659 kPa)

表 4 干馏物的化学成分

成分	BiCl ₃	Mo	WO ₃	Pb	Cu	Zn
含量/%	99.28	0.057	0.092	0.0051	0.0024	0.014
成分	Sb	As	F ⁻	Fe	BeO	
含量/%	0.017	0.0005	痕量	0.0013	痕量	

表 5 铋、铍、氟的物料平衡表

元素	加 入	产 出							
	铋精矿 + 返回液/ g	浸出弃渣		BiCl ₃ 干馏物		分馏液		干馏渣	
		/ g	/ %	/ g	/ %	/ g	/ %	/ g	/ %
Bi	225. 69	2. 288	1. 01	212. 23	94. 04	6. 70	2. 97	4. 60	2. 04
BeO	0. 017 74	0. 014 12	79. 62	痕量				0. 003 6	20. 38
F ⁻	11. 314	4. 675	41. 32	0. 000 27		0. 023	0. 20	6. 614	58. 46

若将分馏液和干馏渣中的铋进一步回收，将使铋的回收率更高。铍是一种剧毒的元素，在氯化浸出过程中是分散的，其中 79. 62% 进入浸出渣中，20. 38 % 进入浸出液，在浸出液预处理过程中又 100% 保留于溶液中，而在干馏过程中则基本上以氟化铍的形态富集在干馏渣中。经估算，渣中铍含量达 0. 044%。氟的行为也一样，浸出过程中有 41. 32% 进入浸出渣中，干馏过程中也基本富集在干馏渣中，分馏液中 0. 2% 的氟可能是形成了氟化氢所致。总之，该工艺将铍、氟富集在浸出渣和干馏渣中，使其污染减小到最低限度。

3 结论

(1) 采用循环浸出和低酸度高金属浓度体系，不仅可以提高浸出率和浸出液浓度，而且

可以大大降低酸耗，扩大后续过程的设备生产能力。

(2) 在浸出过程中采用 MC 添加剂，可抑制黄铁矿和磁黄铁矿的氧化，使 96% 以上的硫富集于浸出渣中。

(3) 在适宜的条件下，氯化铋的干馏率达 98%，其纯度达 99% 以上，可有效地将氯化铋从复杂体系中提纯、分离。

(4) 采用闭路循环系统，可以将铍和氟富集在浸出渣和干馏渣中，使污染减小到最低限度。

参考文献

1 唐明成. 硕士论文. 长沙: 中南工业大学, 1992: 79.
2 唐谟堂. 博士论文. 长沙: 中南工业大学, 1986: 45.
3 Tang Motang *et al.* J Cent South Inst Min Metall, 1992, 23 (4) : 405.
4 唐谟堂. 中南矿冶学院学报, 1993, 25(1) : 45.

NEW METALLURGICAL TECHNOLOGY FOR
TREATING SHIZHUYUAN BISMUTH CONCENTRATE
CONTAINING BERYLLIUM AND FLUORINE

Zheng Guoqu, Tang Motang, Zhao Tiancong

Department of Nonferrous Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The extraction of bismuth from Shizhuyuan bismuth concentrate containing beryllium and fluorine through chlorination- dry distillation process was studied in detail. Experimental results showed that 99. 22% of Bi was leached in dilute HCl solution with high metal ion concentration by the method of circulatory leaching, and bismuth ion concentration reached about 300 g/L in the leach solution. The dry distillation ratio of BiCl₃ was up to 98% under the optimum dry distillation conditions. The beryllium and fluorine were concentrated in the leached residue and the dry distillation residue, so the pollution of beryllium and fluorine can be fundamentally eliminated through this technology.

Key words bismuth concentrate beryllium fluorine chlorination- dry distillation process bismuth trichloride
(编辑 李 军)