

某钨矿伴生银和碲的 赋存状态及回收状况分析^①

许德清

(赣州有色冶金研究所, 赣州 341000)

摘 要 阐明了某钨矿伴生银、碲的赋存状态, 对其综合回收现状及原有铋冶炼工艺进行了分析。重点讨论了改善三氯化铁浸出工艺、提高碲回收率的途径。

关键词 银 碲 赋存状态 铋冶炼工艺 三氯化铁 浸出

某钨矿属黑钨矿-石英脉型矿床, 除主要产钨之外, 伴生铋和碲品位较高, 同时含有一定量的银。在重选毛钨精矿的综合样(简称综合毛砂)中, 铋、碲、银的品位分别为 2.03%、0.098%、103 g/t, 皆高于一般工业品位, 应考虑综合回收。但是过去仅对铋研究较多, 对银和碲的研究则比较少。由于目前国家强调增加黄金和白银的生产, 而且国际市场碲价上升到 60~70 美元/公斤, 加强对银和碲赋存状态及综合回收的研究具有重要意义。

1 银的赋存状态

根据主要载银矿物的含银分析和矿物量测定, 银在综合毛砂中的分布计算结果列于表 1。约 72% 的银分布于辉铋矿和铅铋硫盐矿物(简称硫化铋)中, 24.7% 分布于除黄铜矿、磁黄铁矿和黄铁矿以外的其它矿物中。这些“其它矿物”中的主要载银矿物是方铅矿, 其次是毒砂、辉钼矿、闪锌矿等。

硫化铋矿物中的银呈二种状态存在: 一是在电子探针下银显示均匀分布, 可能呈类质同象存在, 形成含银辉铋矿和各种含银硫盐矿物; 二是呈银矿物包裹体、连生体存在。我们

表 1 某钨矿选厂综合毛砂中银的分布

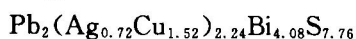
载体矿物	Ag 品位 /g · t ⁻¹	Ag 分布量 /g · t ⁻¹	Ag 分布率 (%)
“铋矿物” ¹⁾	2280	74.1	71.9
黄铜矿	172	1.1	1.1
黄铁矿	10.5	2.0	1.9
磁黄铁矿	21	0.4	0.4
“其它矿物” ²⁾		25.4	24.7
合计		103.0	100.0

注: 1) “铋矿物”主要是辉铋矿及铅铋硫盐、少量碲铋矿和自然铋、氧化铋;

2) “其它矿物”中的主要载银矿物是方铅矿, 其次是毒砂、辉钼矿、闪锌矿等。

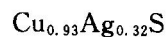
已测得的银矿物和含银矿物结果列于表 2。表中三种银矿物的计算化学式如下:

银硫铋铅铜矿



沃伦斯基矿 $\text{Ag}_{0.7}\text{Bi}_{1.6}(\text{Te}_{2.2}\text{S}_{0.3})_{2.5}$

硫铜银矿 $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.49}\text{S}$



根据综合毛砂筛析产品及铋精矿的 Bi、Ag 分析数据, 进行一元一次回归分析, 可得到回归方程 $\text{Ag} = 0.00476 \text{ Bi} + 0.0009$, $R = 0.98113$, $S = 0.0074$, $N = 9$ 。在显著水平 $\alpha = 0.001$ 时, 其相关系数 R 超过其临界值 $R_\alpha = 0.8982$, 可见 Ag 与 Bi 具显著的正相关性。这

① 收稿日期: 1993-10-18; 修回日期: 1993-12-25

表 2 某钨矿含银矿物、银矿物探针分析结果(%)

矿物名称	Bi	Pb	Ag	Fe	Cu	Te	S
含银辉铋矿	80.48	2.61	0.004				16.90
	76.42	3.74	0.030	0.32	0.56	0.212	18.34*
含银铅辉铋矿	70.62	8.06	0.028	0.76		0.316	18.03*
	69.17	9.25	0.013	0.88		0.190	18.05*
含银辉铅铋矿	48.52	33.56	2.28	0.68			14.97
含银斜方辉铅铋矿	42.46	41.73	0.77	0.43			14.62
	43.54	39.04	0.79	0.82	0.60		15.22
	39.35	42.70	0.55	0.78			16.63
	41.85	39.81	2.02				16.63
	42.99	40.44	2.43				14.14
	43.87	33.81	4.51	1.38		0.67	15.76
	44.38	36.26	3.69	0.56			15.12
	42.93	37.36	3.72	0.45		1.44	14.10
银碲铋铅铜矿	50.16	24.83	4.38		5.84		14.80
沃伦斯基矿	47.69		10.78			40.16	1.37
硫铜银矿			39.81		36.11		24.07
			27.41		47.21		25.38

* 化学分析结果还含有 Sb、Se 等。

与前面的鉴定结果相符，即银主要分布于硫化铋矿物中，形成含银辉铋矿、含银铅铋硫盐矿物、以及一些含铋的银矿物。表 3 是综合毛砂筛析产品的 Bi、Ag、Te 分析结果。

表 3 某钨矿选厂综合毛砂筛析铋、银、碲分析结果

粒级 /目	产率 (%)	Bi		Ag		Te	
		品位 (%)	占有率 (%)	品位 /g·t ⁻¹	占有率 (%)	品位 (%)	占有率 (%)
+12	16.08	0.99	7.83	55	8.55	0.0552	9.04
+25	10.69	2.02	10.64	93	9.61	0.142	15.43
+52	10.64	2.025	10.59	108.5	11.16	0.133	14.42
+100	14.48	2.11	10.07	109	15.26	0.118	17.36
+150	6.16	2.36	7.14	130	7.74	0.117	7.31
+200	6.18	2.70	8.23	142	8.48	0.136	8.53
+400	12.40	3.65	22.32	177.5	21.28	0.124	15.63
-400	23.37	1.58	18.18	79.3	17.92	0.0516	12.28
合计	100.00	2.03	100.00	103.44	100.00	0.0985	100.00

铋矿的化学成分平均含 74.05%Bi、17.765%Te、6.865%S、约 1%Pb 和少量 Ag 等。它颜色铅灰，呈粒状，可解理成薄片，粗粒者粒径可达 5mm。此外，还有少量辉碲铋矿等其他碲铋矿，其粒度一般为几十微米。我们所测定的辉碲铋矿的成分为：51.58%Bi、10.70%Pb、0.69%Fe、32.89%Te 及 4.14%S，其计算的化学式是 (Bi_{1.91}Fe_{0.09}Pb_{0.4})_{2.4}Te₂S，可能是一种富铅的变种。

表 4 某钨矿选厂综合毛砂中碲的分布(%)

载体矿物	Te 品位	Te 分布量	Te 分布率
辉铋矿及铅铋硫盐	0.462	0.01243	12.72
黄铜矿	0.00365	0.00002	0.02
黄铁矿	0.0021	0.00040	0.41
磁黄铁矿	0.0141	0.00027	0.28
碲铋矿	18.0	0.08460	86.57
合计		0.09772	100.00

2 碲的赋存状态

表 4 所示为综合毛砂中碲的分布计算结果。86.57%的 Te 呈各种碲铋矿产出，而且主要是硫碲铋矿。根据前人及我们的测定，硫碲

3 回收现状

矿山生产中缺少银和碲的系统分析数据，不能直接说明它们在选矿产物中的分布。但如前所述，银和碲皆与铋有密切关系，所以把铋

在选矿产物中的分布列于表 5。

可见,要提高铋和银、碲的回收率,首先应设法降低它们在细泥尾矿和精选硫化尾矿中的损失。

表 5 某铋矿选厂选矿产物中铋的分布(%)

产物名称	Bi 品位	占原矿 Bi 金属量
细泥尾矿	0.126	23.00
精选硫化尾矿	0.6~0.1	4.90
重选尾矿	0.0149	12.75
手选废石	0.005	5.30
铋精矿	20~22	46.00
铋精矿中和和其它损失	~	8.05
原矿	0.047	100.00

针对上述情况,该矿于 1988 年经试验研究、引进技术,对细泥尾矿采用浮选富集、三氯化铁浸出、铁粉置换、海绵铋火法精炼工艺,使全厂铋的回收率提高了 9%。但是根据 1989 年的测定,该工艺在实践中仍然存在不少问题,Bi、Ag、Te 的直收率都较低,其中全过程 Bi 直收率 51.23%,进入精炼渣中的 Ag 约 70%,回收在水煮渣中的 Te 仅 6.5%。它们的主要损失情况列于表 6。

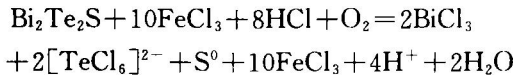
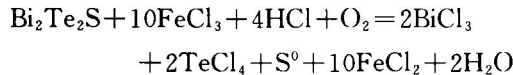
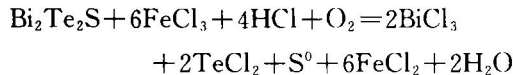
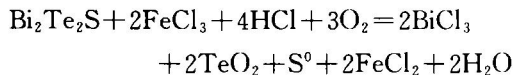
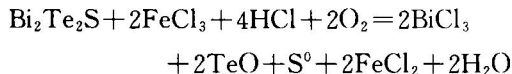
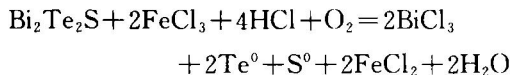
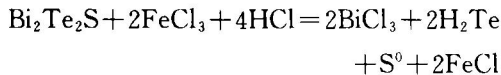
表 6 铋冶炼流程中的主要金属损失(%)

损失项目	Bi	Ag	Te
浸出渣	3.77	5.13	21.98
废酸液	3.04	5.54	23.20
废碱液	14.38	11.45	46.50

4 讨论

(1) 废酸液中损失 23.2%Te,说明 Te 的置换率较低;废碱液中损失 46.50%Te,是因为 Te 溶于碱的缘故。可以考虑将二部分废液合并、中和,进一步回收其中的 Te 等。

(2) 浸出渣中损失 21.98%Te,说明 Te 的浸出率较低。这可能是因为硫碲铋矿、辉碲铋矿皆为层状基型结构,与辉钼矿有相似之处,所以较难浸出。此外,从下面三氯化铁对辉碲铋矿浸出时可能发生的反应中可以看出,在某些条件下也可能产生碲的次生沉淀物。



在上述反应产物中, H_2Te_2 是不稳定的化合物。在搅拌浸出过程中事实上有空气中的氧参加反应,因此 H_2Te 必将氧化成 TeO 。 TeO 也不稳定,要进一步氧化成 TeO_2 。而 TeO 和 TeO_2 溶于 HCl ,所以当 Cl^- 浓度足够时,将形成 TeCl_2 或 TeCl_4 ; Cl^- 过量则形成 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 。但如果 HCl 和 FeCl_3 浓度低, Cl^- 不足,则可能有一些 TeO_2 沉淀于浸出渣中。 Te^0 在常温时不与空气和氧作用,且不溶于非氧化剂酸,所以如果 Fe^{3+} 不足,例如在浸出的后期, Fe^{3+} 被大量消耗后, Te^0 有可能与 S^0 一同存在而沉淀于浸出渣中。

(3) 从上述反应方程中还可以看出,要使 Bi、Ag、Te 浸出完全,关键是在浸出温度和酸度等条件一定时,三氯化铁的浓度要足够大。

某矿原有铋冶炼工艺的浸出条件是:原矿粒度 80—200 目, HCl 酸化的三氯化铁浸取液 $[\text{Fe}^{3+}] = 60 \sim 80 \text{ g/L}$, 温度 $= 100^\circ\text{C}$, 搅拌转速 $= 209 \text{ r/min}$, 浸出时间 $= 4 \text{ h}$ 。结果 Bi、Ag、Te 的浸出率分别为 96.23、94.87、78.02%。显然,在 100°C 的高温下浸出,当酸度一定时,要降低浸出渣中的金属损失,还需要适当提高三氯化铁浓度,使 Te 全部浸出呈 TeCl_2 或 TeCl_4 或 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 存在,这样才有利于在后续

(下转 78 页)

体积稳定性很好、可达到优等品标准。郑州机械研究所将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于制造汽车轮匝、摩托车轮匝以及高压电器,效果良好^[2]。

3.2 用作中间合金

河南洛阳工学院将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于配制 ZL108 合金,经过金相组织、机械性能、铸造性能检测,认为用 Al-Si-Ti 合金配制的 ZL108 合金性能明显优于普通 ZL108 合金,可以满足当前新型柴油机铝活塞的性能要求。郑州机械研究所将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于配制高阻尼铝合金以及高强度锌基合金,效果良好^[2]。

4 结论

(1) 采用硅钛氧化铝在铝电解槽中直接制取 Al-Si-Ti 合金在技术上是可行的,其工艺与

生产工业纯铝的铝电解工艺基本相同。合金中的 Si、Ti 含量不宜过高,否则槽况不易控制和掌握。

(2) 采用电解法直接制取 Al-Si-Ti 合金其生产成本明显低于工业纯铝的生产成本,也明显低于用对掺法生产的铝合金的生产成本,经济效益显著。

(3) 试验的成功为充分利用我国丰富的高硅低铁性质的低品位铝土矿提供了广阔前景,其社会效益是巨大的。

(4) Al-Si-Ti 合金不论是用于直接制作工业品,还是用作中间合金,其应用效果良好,应用前景乐观。

参考文献

- 1 杨冠群等,见:第五届全国铝电解学术会议论文集,1992.
- 2 杨冠群等,铝镁通讯,1993,(1): 32-38.

(上接 74 页)

工艺中使 Te 被置换或被还原沉淀出来。

(4) 某矿综合毛砂含 Bi 2.03%,从表 4 可以推算出约 83% 的 Bi 呈辉铋矿及铅铋硫酸盐矿物产出;而 86.57% 的 Te 则呈碲铋矿、辉碲铋矿产出。前者容易被三氯化铁浸出。据赣州冶研所对含 Bi 1~2%、Ag 766~1 100 g/t、Cu 10~11%、Zn 9~11%、Mo 0.3~0.5% 的某混合硫化矿、细泥硫化矿的试验表明:在 $[\text{Fe}^{3+}] = 8 \text{ g/L}$, $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol HCl}$,液:固 = 4:1, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,浸取 2.5 h, Bi、Ag、Cu、Zn 的浸出率分别为 90~96、17~22、

6~14 及 13%; Mo 基本不被浸出。因此,可以考虑采用低浓度三氯化铁液浸 Bi、高浓度三氯化铁液浸 Te 的二段浸出工艺。Ag 虽然约 72% 赋存于辉铋矿及铅铋硫酸盐中,但是据赣州所上述试验表明,它在低浓度三氯化铁浸出条件下,将产生次生 Ag_2S 沉淀,以致可能主要进入第二段高浓度三氯化铁浸出液中。

二段浸出有可能既保证铋的回收率和海绵铋的质量,又可能保证碲和银的回收率。第二段浸出液的 $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 浓度大,回收 Te 和 Ag 后可再生返回使用,降低三氯化铁消耗。