

混合硫化矿三氯化铁二段浸出工艺机理^①

许德清

(赣州有色冶金研究所, 赣州 341000)

摘 要

用三氯化铁水冶处理某钨矿混合硫化矿时, 采用了低浓度浸出铋, 高浓度浸出银的二段浸出工艺。经工艺矿物学研究证明, 低浓度三氯化铁浸出液中的银、铜含量低, 是因为产生了次生硫化银和硫化铜沉淀, 而不是不同浓度的三氯化铁对硫化铋和硫化银的选择性浸取。

关键词: 三氯化铁 二段浸出工艺 次生沉淀

某钨矿的混合硫化矿, 成分复杂, 但有综合回收价值, 为达此目的, 试验研究成三氯化铁二段浸出工艺, 获得明显的技术经济效益, 本文仅着重介绍其浸出机理。

1 试料的基本性质

所用试料的物质组成较复杂, 化学成分为: 756 g/t Ag, 0.96 wt.-% Bi, 10.48 wt.-% Cu, 8.9 wt.-% Zn, 0.965 wt.-% Pb, 0.277 wt.-% Mo, 0.24 wt.-% WO_3 , 37.40 wt.-% S, 可综合回收。铜主要呈黄铜矿, 少量呈辉铜矿、斑铜矿和铜蓝产出; 锌呈闪锌矿; 钼呈辉钼矿; 硫呈黄铁矿为主; 钨呈黑钨矿和白钨矿; 铅和铋呈各种铅铋硫盐矿物和方铅矿、辉铋矿; 银的赋存状态比较复杂: 有块辉铋铅银矿、辉铋银铅矿、硫银铋矿、自然银等银矿物, 以及含银辉铋矿、含银铅辉铋矿、含银辉铅铋矿、含银斜方辉铅铋矿、含银硫铅铋矿等多种含银硫盐矿物。表1是银在各种载体矿物中的分布。其中各矿物的含银量数据由单矿物化学分析或探针统计分析得来, 例如方铅矿含银, 单矿物化学分析为 1.87 wt.-%, 探针统计分析为 1.84 wt.-%。这说明岩矿鉴定结果及分析数据是可靠的。

2 三氯化铁浸出实验

为了达到综合回收的目的, 采用了选冶联合工艺: 先浮钼, 浮钼尾矿水冶浸出铋和银, 浸渣再浮铜、锌等。

浸出试验先在较高浓度的三氯化铁酸化液中进行。结果铋浸出约 98%, 银浸出约 86%, 铜浸出约 20%, 锌浸出约 25%。对照银在各载体矿物中的分布(表1)可以看出, 铋和银的浸出比较理想。但是浸出液中铜含量高, 置换所得海绵铋质量差; 而且按冶炼厂规定, 进入海绵铋的铜金属只能以铜精矿折半计价, 使经济效益受到影响。因此, 考虑到三氯化铁对硫化铋矿物较易浸出, 而较难浸出黄铜矿, 于是进行降低三氯化铁浓度的试验, 结果在 $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O = 38.6 \text{ g/L}$, 且液: 固 = 4, $T = 60^\circ C$ 的条件下, 铋、银、铜、锌、铅的浸出率(%)为 95.02、17.51、6.24、11.42 和 70, 从而保证了海绵铋的质量, 减少了铜的经济损失。为了回收银, 浸铋渣又用较高浓度的三氯化铁溶液作第二次浸出, 形成了低浓度三氯化铁浸铋、高浓度三氯化铁浸银的二段浸出工艺。二段浸出的总浸取率, 与前述高浓度

^① 于 1993 年 3 月 8 日收到初稿

一段浸出的基本一致,即铋、银、铜、锌的总浸出率分别为 97.85、86.19、19.75、24.48。

表 1 银在各载体矿物中的分布

矿 物	矿物量 wt.-%	银含量 /g·t ⁻¹	银分布量 /g·t	银分布率 /%
含银硫酸盐矿物 银矿物及辉铋矿	1.46	35 276	515.0	68.10
方铅矿	0.64	18 700	119.7	15.83
自然铋	0.014	5 080	0.7	0.09
黄铜矿及 其他硫化铜	27.45	276	75.8	10.02
闪锌矿	15.20	148	22.5	2.98
黄铁矿	41.50	45	18.7	2.47
毒 砂	1.50	63	0.9	0.12
辉钼矿	0.46	500	2.3	0.30
脉 石	7.00	9	0.6	0.08
合计			756.2	100.00

3 二段浸出的机理分析及讨论

岩矿鉴定资料表明,铋主要呈各种含银铅铋硫酸盐矿物、含铅铋的银矿物、以及辉铋矿产出;而 68% 的银又主要是以参予晶格的状态分布在这些矿物中。如果当铋浸出 95%,而银仅浸出 17%,而又不存在次生沉淀现象的话,那就意味着银并不参予前述矿物晶格结构,而是呈别的银矿物包体分布于前述铅铋矿物中。这就是说,岩矿鉴定中依据探针分析和粉晶分析给出的矿物定名是错误的。从而意味着将否定当前通用的矿物鉴定、定名方法。

为了查明真相,我们把第一段低浓度三氯化铁浸出渣做成砂光片,重新进行显微镜鉴定和探针分析。结果(见图 1)发现其中的银和铜主要呈絮状物质附着在残留方铅矿的表面,其成分主要为银和铜的硫化物。这些资料证明在第一段低浓度三氯化铁浸出过程中,确实发生了银、铜硫化物的次生沉淀,絮花状的形态特征,是次生沉淀的很好的、直观的证据。但是也还有人认为这是原生产物,理由是有资料

介绍在自然界中方铅矿周边可存在原生的反应边状的银矿物或含银结状物。但我们对此有不同看法,理由有以下三点:

第一、低浓度三氯化铁浸出的约 70% 的铅,主要是赋存于含银铅铋硫酸盐矿物及含铅铋的银矿物中的铅,方铅矿浸出很少。约 70% 的方铅矿仍保留在残渣中。根据电子探针的分析结果,残渣中的方铅矿 85% 以上存在富含铜和银的包裹层。对原矿而言,则应该有 60% 左右的方铅矿存在这种包裹层。然而在扫描电镜下对原矿的系统观测并未见到这种现象。

第二、如果残渣中方铅矿的富含铜、银的包裹层是原生矿物,那就说明表 1 所列的用传统方法所作的银在各载体矿物中的分布计算结果是错误的,然而如前所述,本文已指出了岩矿鉴定结果分析数据是可靠的。

第三、从理论上说,三氯化铁酸性溶液浸取硫化物的过程,是一个氧化还原过程。其反应可表示为 $\text{MeS} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$ 。要使反应完全, Fe^{3+} 浓度必须足够大。但上述低浓度浸出时的 Fe^{3+} 只 8 g/L,仅硫化铋基本浸出,而方铅矿只浸出约 30%,黄铜矿、闪锌矿等浸出更少。在浸出后期随着 Fe^{3+} 的消耗,部分 S^{2-} 不能氧化成 S^0 ,溶液中将存在 $\text{S}^{2-} - 2e \rightleftharpoons \text{S}^0$ 现象。浸出的 Ag^+ 可形成 AgCl ,它的溶度积很小,为 1.56×10^{-10} 。要不产生 AgCl 沉淀,就要有过量的 Cl^- ,以形成稳定的 $[\text{AgCl}_2]^-$ 络离子。有资料表明,要形成稳定的 $[\text{AgCl}_2]^-$, Cl^- 的浓度应达到 280 g/L 左右(即相当于 8 mol/L HCl 的 Cl^- 浓度)。但前述浸出试验的 Cl^- 浓度只约 50 g/L,难以形成稳定的 $[\text{AgCl}_2]^-$ 离子。事实上,浸出液趁热过滤后,残渣用 NH_4OH 洗涤时,证明已有少量 AgCl 沉淀。而当浸出液温度降到 10~25 °C 的室温时,就产生大量的 AgCl 和 PbCl_2 沉淀,这在本次试验的水冶产品中称为化学铅精矿,含 Ag 为 1.1 wt.-%~1.7 wt.-%,占该浸出阶段浸出银的 70%。所以进入产出海绵铋的置换工艺时,留在浸出液中的银已经不多。我们知道, Ag_2S 和 CuS 的溶度积比 AgCl 的溶度积小得

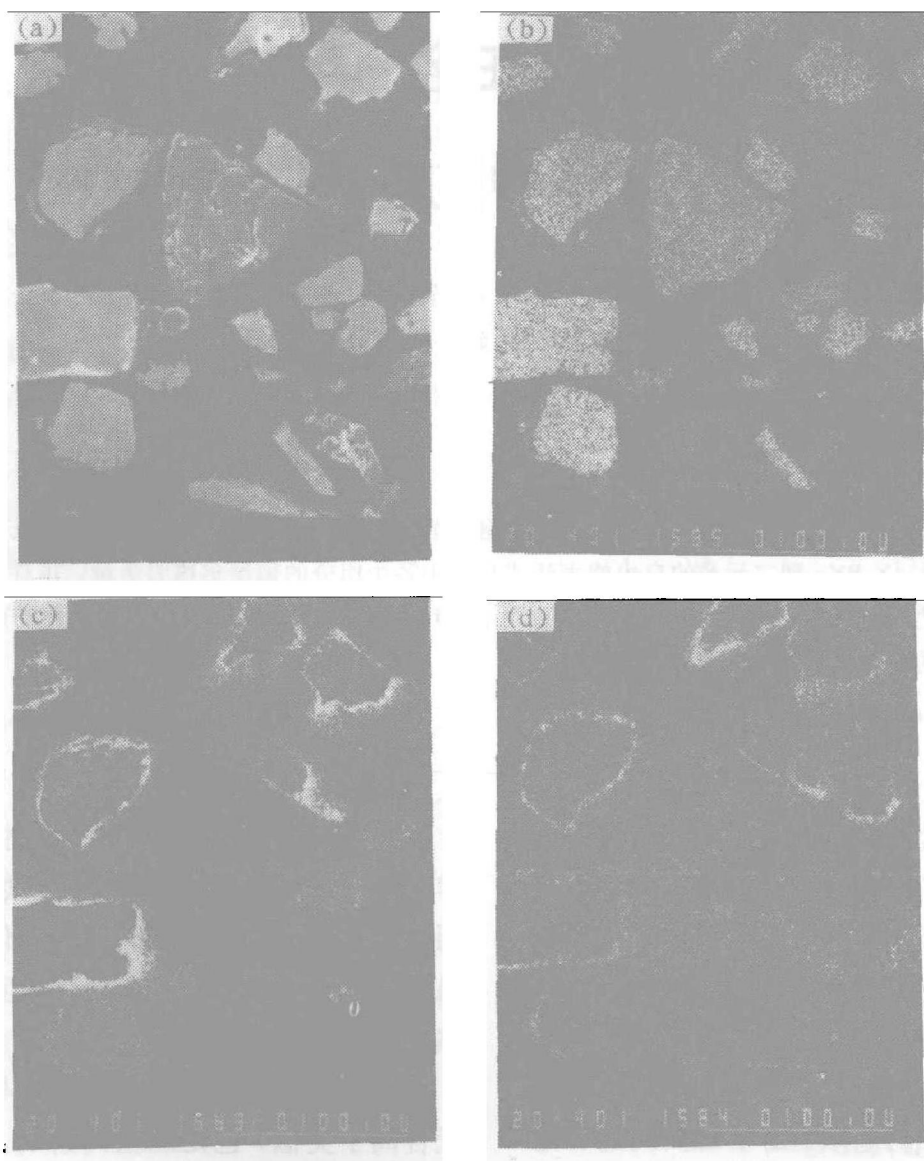


图1 第一阶段低浓度 FeCl_3 浸出渣电子探针分析($\times 400$)

(a)—二次电子像; (b)—Pb 面分布像; (c)—Ag 面分布像; (d)—Cu 面分布像

多, 分别为 1.6×10^{-10} 和 8.5×10^{-45} 。所以 Ag_2S 、 CuS 的沉淀必优先于 AgCl 沉淀的产生。因此, 从理论上也说明在前述低浓度 FeCl_3 浸出过程中, 会产生 Ag_2S 、 CuS 的次生沉淀。

4 结 论

采用三氯化铁水冶工艺, 综合回收某钨矿混合硫化矿中的银和铋, 在较高浓度酸性三氯化铁溶液中一次浸出, 即可获得较理想的浸出指标。但这时铜也被浸出了 20% 左右, 大量进入海绵铋中, 从而影响海绵铋的质量和降低铜

的经济价值。通过试验, 保持 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$, 液: 固 = 4, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 当三氯化铁浓度降低到 38.6 g/L 时, 铋仍能基本上完全浸出, 而进入浸出滤液中的铜和银却大大降低。这可保证海绵铋的质量和降低铜的经济损失。制取海绵铋后的溶液再生, 并补充三氯化铁至较高浓度返回使用, 把银浸出。从而取得了较好的技术经济指标。

这种二段浸出机理, 不能简单地说是三氯化铁的选择性浸出。其实, 当含银铅铋硫盐矿物、含铅铋银矿物以及辉铋矿等被浸出时,

(下转第 33 页)

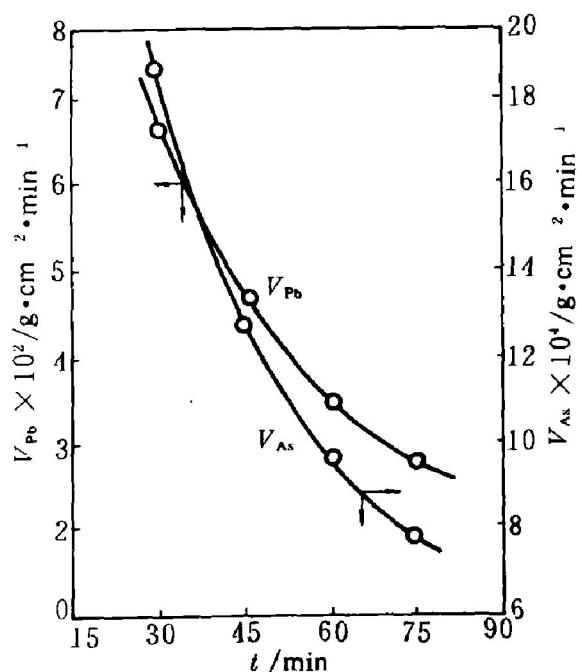


图 10 砷、铅挥发速率与蒸馏时间(t)的关系

而接近不挥发。图 2、5、9 中锡的变化规律实际上并不是自身挥发引起的，而是由其他两个

组元变化所造成的。

3 结 论

(1) 实验表明，温度、真空度和蒸馏时间对高砷焊锡脱铅砷明显有影响，并且温度影响最显著。当温度一定时，选择尽可能高的真空度和较长的蒸馏时间对高砷焊锡处理有利。

(2) 当温度为 $1151\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，真空度为 $13.33\sim 26.66\text{ Pa}$ ，蒸馏时间为 60 min 时，脱铅率达 99.96% ，脱砷率达 94.09% ，铅、砷的挥发速率分别为 $3.48\times 10^{-2}\text{ g/cm}^2\cdot\text{min}$ ，所产出的粗锡含 Sn 达 98% 以上。

(3) 用真空蒸馏方法处理高砷焊锡是可行的。根据本研所得到的规律，对原有工业炉型适当改造，并制定新的生产控制条件，真空分离焊锡技术仍有很好的工业应用前景。

(上接第 25 页)

铅、铋、银同时进入浸出液中；虽然在低浓度三氯化铁条件下，对黄铜矿等硫化物的总浸出率可能低一些，但具有晶体结构的矿物的溶解过程一般是按先顶、次棱、后面的顺序进行，所以早期浸出的铜仍然较多。之所以没有大量

铜和银进入过滤出来的浸出液中，是因为在浸出后期，由于 Fe^{3+} 和 Cl^{-} 浓度太低，产生了 Ag_2S 、 CuS 次生沉淀，并附着在残留方铅矿表面，从而在过滤时保留在残渣之中。