Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им.Г.В.Плеханова, т./XXУШ, 1978 г.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Г.В.ИЛЛЮВИЕВА, М.И.КОПЫЛЕНКО,
И.А.ГУЛЕВИТСКАЯ, Л.А.КОРЖЕНЕВСКИЙ

На окисленных висмутсодержащих продуктах одного из месторождений Советского Союза были проведены исследования с целью получения технологических данных, необходимых для промышленной оценки месторождения.

Характерной особенностью этих продуктов является тесная взаимосвязь висмутовых минералов с минералами железа, составляющими основную массу руды (75-80%), что значительно осложнило извлечение висмута (табл. I).

Таблица 1

Химический состав исходного сырья

Сырье	Bi	Fe	As	CaO	MgO	Al_2O_3	Pb	Au	Ag
	%							г/т	
Руда	0,28	49,8	1,41	1,86	1,60	1,75	0,43	1,9	29,2
Немагнитная фракция	0,37	35,8	2,20	2,68	1,40	2,81	0,58	2,6	44,0

Железо представлено в основном магнетитом и гидроокислами (гетитом, гидрогетитом), висмут - висмутином, бисмутитом, а также самородным висмутом. Особенностью висмутовой минерализации является незначительное развитие первичных минералов и очень малый размер их выделений.

Солянокислое выщелачивание. В результате исследования обогащения руды ЛГИ и институтом "Механобр" была предложена схема магнитной сепарации, позволившая выделить магнетитовый концентрат и немагнитную фракцию, лишь незначительно отличающуюся по содержанию висмута от исходной руды, поэтому целесообразность использования гидрометаллургического процесса рассматривалась применительно к руде и немагнитной фракции.

При изучении вещественного состава руды было установлено, что более 50% висмута связано с гидроокислами железа, причем большая часть его приходится на плотные разности, поэтому трудно было ожидать высоких показателей по гидрометаллургической схеме без значительных затрат соляной кислоты. Поскольку на кислоту падают основные затраты в схеме, при исследовании особое внимание было уделено вопросу снижения ее расхода.

При комнатной температуре и концентрации соляной кислоты 20 г/л (Т:Ж=1:5) в раствор переходит около 30% висмута. С повышением температуры до 60–90°С извлечение висмута в раствор возрастает до 50–64%, причем максимум достигается за 30 мин. Повышение температуры до 130°С (выщелачивание производилось в ампулах) не привело к резкому повышению извлечения висмута в раствор. Переход железа в раствор при указанной кислотности не зависит от температуры и составляет 2,5–8%. Изменение плотности пульпы при постоянном расходе кислоты и температуре 90°С (Т:Ж=2:10) не отразилось на извлечении висмута; однако предпочтительнее сохранять Ж:Т=5:1, так как при использовании более плотных пульп фильтрация заметно ухудшается.

Лимитирующим фактором является расход соляной кислоты. Как показали опыты, висмут почти полностью (95–96%) может быть переведен в раствор при разложении основной массы продукта и затратах кислоты на 1 т исходного сырья 3,5–3,65 т. Для выбора оптимального расхода кислоты ожидаемая условная прибыль от реализации висмута сравнивалась со стоимостью кислоты, расходуемой на 1 т руды, 20 руб. Сравнение показало (рис. 1), что приемлемый расход кислоты при выщелачивании висмута из 1 т руды 0,66 т, извлечение висмута при этом 63%.

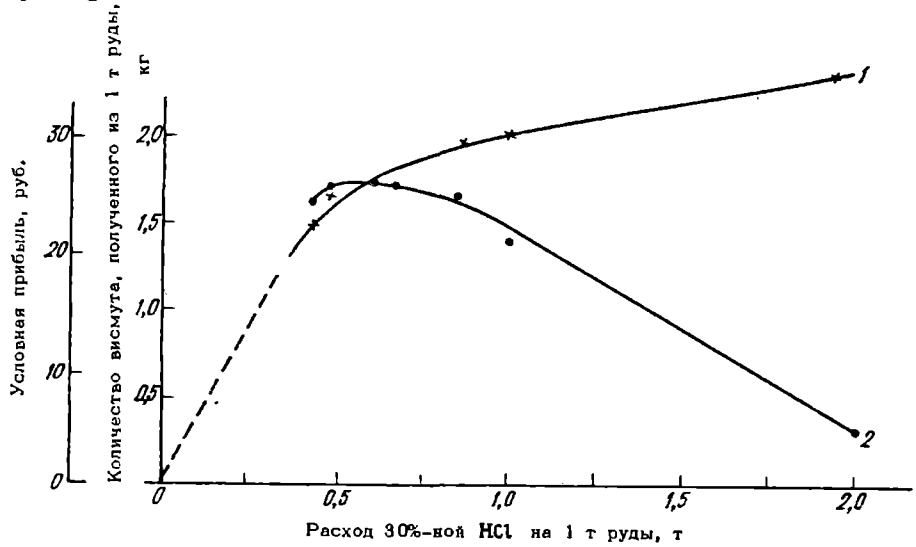


Рис. 1. Влияние расхода кислоты при выщелачивании руды на условную прибыль
1 – количество висмута; 2 – условная прибыль

Для более полного вскрытия висмута, связанного с железными минералами, испытаны сверхтонкое измельчение и предварительный обжиг исходного сырья. Измельчение продуктов до 2 мкм позволило повысить извлечение как из руды, так и из немагнитной фракции (в среднем на 7%).

Термический анализ исходных продуктов показал, что в интервале 130–380°С наблюдается потеря в весе за счет удаления кристаллизационной воды. В процессе дегидратации гидроокисей они могут перейти в аморфное состояние [1,2] . При этом поверхность их разрыхляется, образуются точечно-мелкие зерна и канавки, что ведет к резкому увеличению удельной поверхности. Оптимальная температура 380°С соответствует полной дегидрата-

ции гидроокислов. Удельная поверхность при этой температуре достигает максимальной величины: для руды и немагнитной фракции соответственно 46,I и 6I,5 м/г. По данным рентгенометрического анализа, начиная со I80°С гетит постепенно исчезает, при 380°С он отсутствует совсем, при этом появляется гематит. С увеличением температуры (выше 400°С) идет процесс раскристаллизации гематита с укрупнением кристаллов, что приводит, в свою очередь, к уменьшению удельной поверхности и сокращению количества свободного висмута.

Таким образом, вскрытие связанного висмута находится в прямой зависимости от величины удельной поверхности, что указывает на сорбционную связь висмута с гидроокислами железа. При оптимальной температуре прокалки (380°С) количество связанного висмута в руде сократилось с 54,6 до 27%, в немагнитной фракции – с 5. до 27%. Извлечение висмута из огарка руды и немагнитной фракции достигло соответственно 73 и 79%. При этом расход кислоты на I т руды и немагнитной фракции снизился соответственно с 0,66 до 0,59 и с I до 0,87 т.

Сопоставляя эти способы вскрытия висмута, предпочтение следует отдать прокалке, так как она позволяет получить более высокие технологические параметры как по извлечению висмута, так и по расходу кислоты. Полученная после обжига пульпа фильтруется значительно легче. Кроме того, операция предварительной прокалки гораздо дешевле и аппаратурно проще, чем операция сверхтонкого измельчения.

Экстракционная переработка. Растворы, получающиеся при солянокислом выщелачивании, наряду с висмутом, содержат свинец, мышьяк, железо, медь, кобальт. Выделение висмута из таких растворов обычно применяемыми методами осаждения или цементации не обеспечивает достаточной селективности и полноты извлечения металла [4,5]. Для достижения этой цели перспективно применять экстракционные методы. До последнего времени экстракционное выделение висмута широко применялось лишь в аналитической практике [8,9].

Несомненный интерес представляют экстрагенты основного характера. При этом висмут экстрагируется в виде комплексного аниона, что позволяет извлекать его из солянокислых растворов. Широкое применение для экстракции висмута могут найти соли четвертичных аммониевых оснований. Так, в работе [6] показана возможность экстракции висмута хлоридом триалкилметиламмония из нитратных сред при использовании в качестве разбавителя о-ксилола или октилового спирта. Установлена применимость нитратов четвертичных аммониевых оснований для экстракции некоторых трехвалентных металлов [3]

В качестве исходного продукта использовался выпускаемый промышленностью экстрагент – хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ), который подвергался шестикратной обработке азотной кислотой (I.I) с последующей промывкой водой для удаления избытка кислоты. Для понижения вязкости органической фазы экстрагент применялся в виде раствора в толуоле или ксилоле, которые, по данным исследований ЛПИ, в промышленных условиях с успехом могут быть заменены более дешевым продуктом – заксилольной фракцией пере-

гонки нефти. Опыты экстракции осуществлялись в делительных воронках при механическом перемешивании фаз и температуре 20–25°С. Содержание висмута в обеих фазах определялось трилонометрическим методом с применением в качестве индикатора ксиленолового оранжевого.

Из растворов, не содержащих примесей других металлов, висмут экстрагируется полностью за одну ступень. Наличие в технологических растворах значительно превосходящих количеств железа осложняет экстракцию висмута, поэтому в качестве показателей процесса, наряду с извлечением и коэффициентом распределения висмута, использовался коэффициент разделения висмута и железа $\beta_{Bi/Fe}$

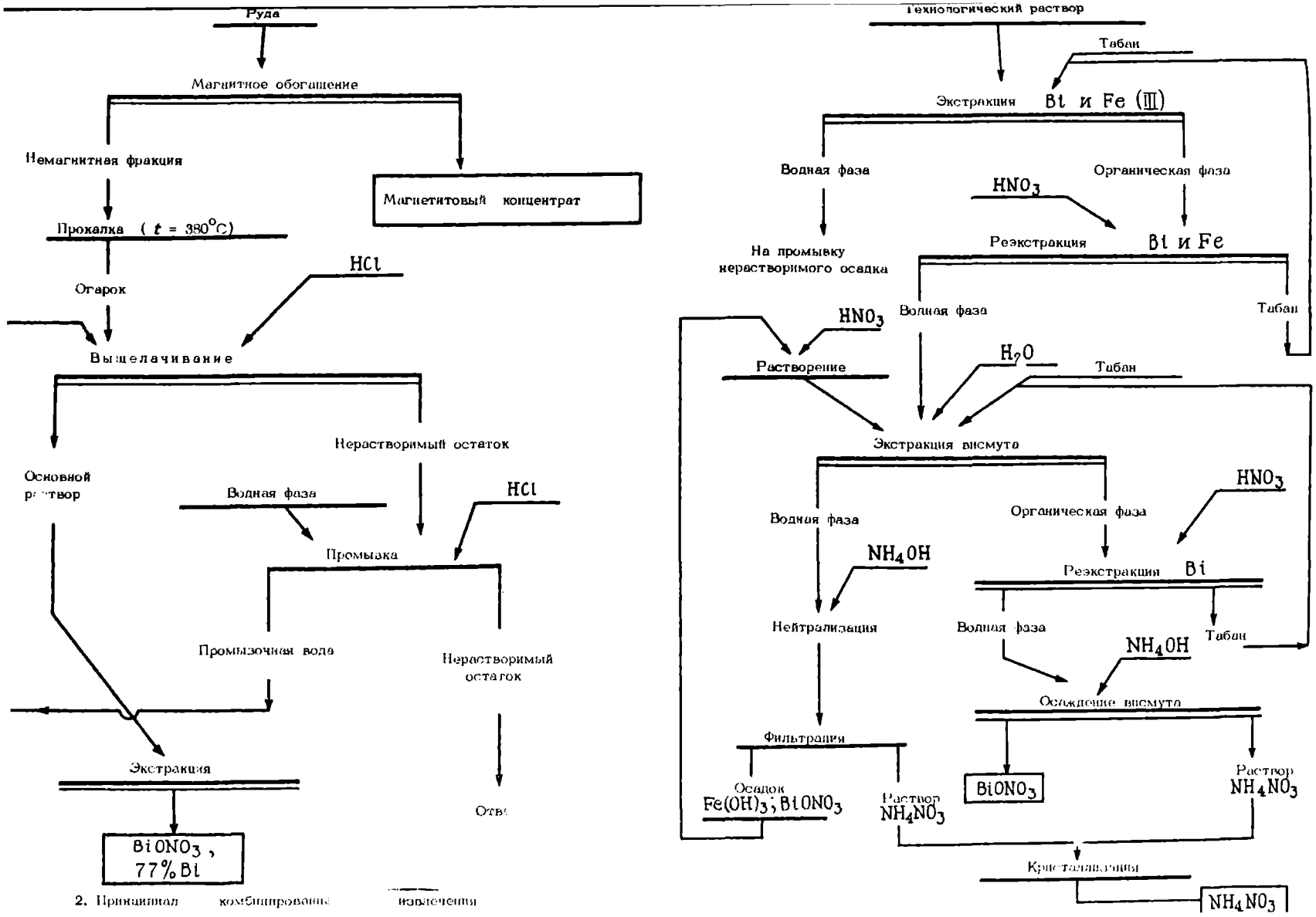
В качестве реэкстрагентов использованы хлорид аммония, карбонат натрия и азотная кислота. Во всех случаях достигнута практически полная реэкстракция висмута, но применение первых двух реагентов сопряжено с образованием твердых фаз, что осложняет технологический процесс.

Азотная кислота при концентрации 380 г/л позволяет за три ступени полностью перевести висмут в водную фазу, одновременно повысив его концентрацию в два раза. Снижение концентрации азотной кислоты затрудняет процесс реэкстракции. Так, при концентрации ее 190 г/л за три ступени извлекается всего 24% висмута.

При экстракции некоторых трехвалентных металлов нитратами четвертичных аммониевых оснований в органической фазе образуются комплексы, состоящие из экстрагируемого иона металла и нескольких молекул экстрагента [3]. Для выбора оптимального количества экстрагента был использован раствор, содержащий 0,8 г/л Bi , 15 г/л Fe (III) и 10 г/л HCl Органическая фаза представляла собой 0,3 н раствор ТАБАНа в толуоле. Соотношение объемов фаз $V_в$ $V_{орг}$ = 5:1. Как показали опыты, полное извлечение висмута достигается при шестикратном превышении экстрагента. Извлечение железа при этом невелико (около 13%). Кроме того, избыток ТАБАНа предотвращает расслаивание органической фазы, наблюдающееся при меньшем количестве экстрагента. Избыток ТАБАНа (6:1) сохранялся в последующих опытах.

Было исследовано также влияние соляной кислоты на показатели экстракции из хлоридных и нитратных растворов. Концентрация висмута и железа в исходных растворах поддерживалась постоянной и составляла в хлоридном растворе соответственно 1 и 10 г/л; в нитратном 0,5 и 5,0 г/л. Количество экстрагента было постоянным и оптимальным. Введение соляной кислоты в хлоридный раствор подавляет экстракцию висмута и одновременно, как и можно было ожидать, увеличивает экстракцию железа, что резко снижает коэффициент разделения (табл. 2). Однако уменьшение концентрации соляной кислоты ниже 5–6 г/л приводит к гидролизу и выпадению осадка основных хлоридов висмута. С этой точки зрения оптимальным является содержание соляной кислоты около 10 г/л.

Введение соляной кислоты в нитратные растворы в количестве, необходимом на образование хлорвисмутовых комплексных анионов $[BiCl_4]^-$, увеличивает извлечение висмута. Однако при избытке соляной кислоты сверх расчетного извлечение висмута остается практически постоянным. Следует отметить, что из нитратных растворов железо совершенно не экстрагируется, что может



2. Принципиал комбинирова извлечения

Таблица 2

Влияние соляной кислоты на экстракцию висмута из хлоридных растворов

Концентрация HCl, г/л	Извлечение из водной фазы, %		$\beta_{Bi/Fe}$
	Bi	Fe	
4,5	72	0,90	260
7,5	65	2,70	58
15,0	48	4,80	29
25,0	10	6,35	27

быть использовано для отделения висмута от железа. В растворах, полученных после реэкстракции висмута из органических фаз азотной кислотой, содержится необходимое количество ионов хлора. Поэтому из этих растворов после разбавления водой (до концентрации азотной кислоты 30–40 г/л) избирательно за две–три ступени экстрагируется висмут.

Присутствие в солянокислых растворах, наряду с висмутом, значительных количеств трехвалентного железа потребовало установления влияния его концентрации на извлечение висмута. Поскольку прочность анионных хлорокомплексов висмута значительно выше, чем железа, из растворов, содержащих оба металла, висмут экстрагируется в большей степени. Однако повышение концентрации железа в водной фазе подавляет экстракцию висмута. Это объясняется, вероятно, влиянием иона хлора, вводимого с железом. Увеличение количества экстрагента вдвое практически не изменяет результатов: при содержании железа выше 30 г/л извлечение висмута падает, а при концентрации 60 г/л – висмут не экстрагируется. Это позволяет установить максимальное число оборотов водной фазы при выщелачивании висмута из огарков. Отношение концентраций железа и висмута в растворе не должно превышать 15–20. При дальнейшем возрастании концентрации железа для его выделения необходимо нейтрализовать рафинат известью.

При исследовании экстракционного поведения свинца и мышьяка было установлено, что из растворов, содержащих висмут, эти металлы практически не экстрагируются.

Проведенные исследования позволили предложить технологическую схему гидрометаллургической переработки висмутсодержащих продуктов (рис. 2,3). Основным продуктом переработки является соль, близкая по составу к $BiONO_3$ и удовлетворяющая требованиям ГОСТа по содержанию примесей, побочным – нитрат аммония. Предлагаемая технология защищена авторским свидетельством [7].

Литература

1. Берг Л.Г. Введение в терминологию. М., Академиздат, 1961.
2. Гопиенко Г.Н., Заварицкая Т.А., Аракелян О.И. – Цветные металлы, 1972, №3, с. 29–36.
3. Ван Уен. – В кн.: Химия экстракции. М., Атомиздат, 1971, с. 284–285.
4. Гулевитская И.А. – Цветная металлургия. Бюлл. ЦНИИЦМ, 1967, №17, с. 43–45.
5. Гулевитская И.А., Эпштейн Л.А. – Цветные металлы, 1971, №1, с. 61–65.
6. Дирсен И. – В кн.: Химия экстракции. М., Атомиздат, 1971, с. 262–266.
7. Илюшаева Г.В., Гулевитская И.А., Корженевский Л.А. и др. А.с. №440340 (СССР).
8. Левин И.С. – ЖАХ, 1958, №21, с. 62–69.
9. Пилипенко А.Г., Улько А.В. – ЖАХ, 1955, №10, с.298–302.