

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.005

金属铍生产过程还原渣回收净化工艺研究

王松林

(五矿铍业股份有限公司,长沙 410100)

摘要:金属铍生产过程中氟化铍还原工序直收率低,40%~45%的铍进入还原烟尘及还原渣中,造成铍生产过程的回收率低。研究了从金属铍生产过程中产出还原渣及还原烟尘中回收铍及净化除杂的新工艺,使回收净化后的铍达到生产核高纯级铍的要求,直接用于生产金属铍,为提高铍的品级率及回收率提供技术支撑。

关键词:还原渣;烟尘;铍;综合回收;净化

中图分类号:TF824

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)01-0025-04

Recovery and Purification of Reduced Slag during Beryllium Production

WANG Song-lin

(China Minmetals Beryllium Co., Ltd., Changsha 410100, China)

Abstract: Recovery of beryllium fluoride reduction is low during production of metal beryllium due to 40%—45% beryllium content coming into reduction slag and dust. A new process to recover beryllium from reduction slag and dust and a more reasonable and effective purification method during beryllium metal production was proposed. The results show that beryllium metal produced by new technology can meet the requirement of nuclear high purity of beryllium metal products. The study provides technical support for improving grade rate and recovery of beryllium.

Key words: reduction slag; dust; beryllium; comprehensive recovery; purify

铍是一种性能较为特殊的材料,特别是核性能和物理性能是其它任何金属材料所不能替代的^[1]。铍生产工艺目前通用的是镁热还原法,即用金属镁还原氟化铍得到金属铍。该工艺生产铍的直收率只有40%~45%,直收率低的主要工序是氟化铍还原,只有55%~60%,而40%~45%的金属量分布在还原产出的渣和还原烟尘中,因此,需对还原渣和还原烟尘中的铍进行回收。通过多年的试验研究和生产实践,我们就如何回收渣料中的铍、净化除去回收铍中的杂质研究出一套行之有效的办法,使回收净化后的铍能直接返回金属铍生产工序,并达到核

高纯级金属铍生产的要求。为提高铍的品级率及回收率提供技术支撑。

1 试验原料及试剂

试验原料主要为氟化铍还原工序产出的还原渣、还原烟尘及煮渣水。还原渣主要成分是氟化镁,含铍1%~2%,有时更高,含铍量占投入量的6.6%~10%左右;还原烟尘主要成分是氟化镁,含铍8%~10%,含铍量占投入量的8%~13%左右;煮渣水主要成分是氟化铍和氟化铵,含铍15~25 g/L,含铍量占投入量的15%~20%左右。

收稿日期:2020-09-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1907703)

作者简介:王松林(1977-),男,湖南常宁人,工程师

试验所需分析纯试剂主要为过氧化铅、双氧水、氨水、硫化铵、EDTA 等。

2 试验结果与分析

2.1 从原料渣中回收铍

将还原渣和还原烟尘分别用氢氟酸或氟氢化铵溶液浸出得到含铍的浸出液,煮渣水中的铍以氟化铍形式存在。将还原渣和还原烟尘得到的浸出液和煮渣水按比例配成氟铍化铵溶液。氟铍化铵溶液经蒸发浓缩结晶后得到中间产品 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (回收工艺流程见图 1)。但回收得到的氟铍化铵溶液中含有一定量的杂质,需净化除杂后用于生产中。回收的氟铍化铵溶液中的杂质成分为($\mu\text{g/L}$):Fe 5 070、Cr 1 544、Mn 735、Al 3 149、Si 863。

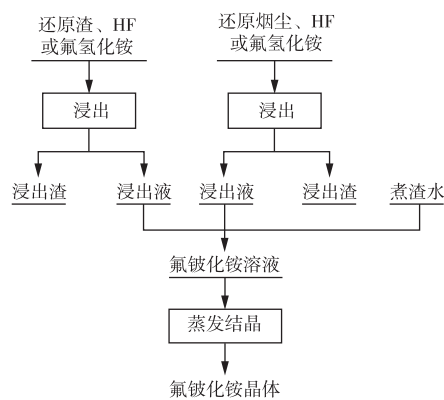


图 1 铍回收工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart to recover beryllium

2.2 氟铍化铵溶液除杂

2.2.1 EDTA 对除杂的影响

由于氢氧化铍是用 EDTA 络合沉淀生产的,原料氢氧化铍中不可避免会吸附少量 EDTA 或 EDTA 与杂质金属离子的络合物,长期生产后,EDTA 就会在煮渣水和浸出液中不断累积。当 EDTA 累积到一定量以后,与 EDTA 络合的杂质金属就难以被净化除去。

试验条件:添加双氧水调节浸出液中 EDTA 的浓度分别为 0.3、0.5、1.5、2.5、3 g/L,调节 pH=8 后添加硫化铵除杂、过滤,滤液再进行蒸发浓缩结晶,产出氟铍化铵中间产品。氟铍化铵中间产品中杂质元素含量与 EDTA 浓度的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出,浸出液中 EDTA 浓度对中间产品氟铍化铵的质量影响较大,随着浸出液中 EDTA 浓度从 3 g/L 降到 0.3 g/L,杂质元素如铁、铬、锰、铝含量也随着降低。其中 EDTA 浓度从 3 g/L 降到

0.5 g/L 时,氟铍化铵中杂质含量下降速度较快;EDTA 浓度从 0.5 g/L 降到 0.3 g/L 时,杂质含量下降速度趋于平缓,因此 EDTA 浓度控制在 0.5 g/L。

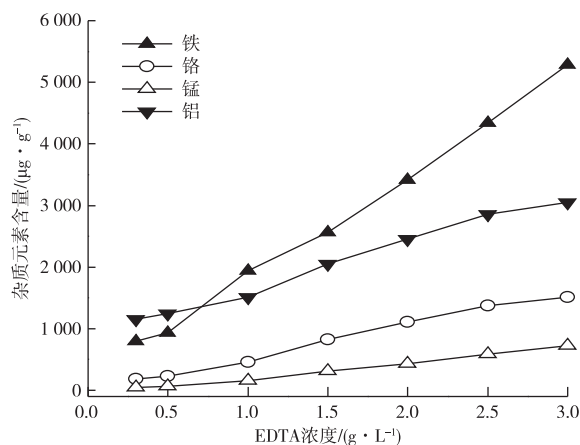


图 2 EDTA 浓度对氟铍化铵中杂质的影响
Fig. 2 Effects of EDTA concentration on impurities in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

2.2.2 除 Cr、Mn

由于 Cr^{2+} 沉淀完全的 pH 为 8.4^[2], Cr^{3+} 沉淀完全的 pH 为 5.6^[2]。因此,确定如下试验条件:控制浸出液中 EDTA 浓度为 0.5 g/L,对比氧化剂双氧水和过氧化铅的添加,通过调节 pH 分别在 5.6 和 8.4 后过滤,滤液进行蒸发、浓缩结晶,产出氟铍化铵。对滤渣及氟铍化铵进行分析检测,结果如表 1 所示。从表 1 结果来看,浸出液中添加氧化剂氧化后,铬和锰更容易在 pH 较低时生成沉淀除去,同时,还避免氟铍化铵中的铍因 pH 较高而水解进入滤渣中,造成渣含铍过高、导致回收率的下降。此外,用双氧水代替过氧化铅作为氧化剂,不带入新的杂质,还避免了铅的污染。

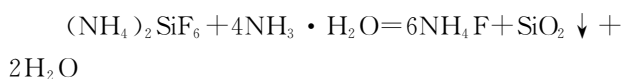
表 1 氧化剂对除 Cr、Mn 的影响
Table 1 Effects of oxidant on purification of Cr and Mn

氧化剂	沉淀 pH	滤渣/% BeO	氟铍化铵/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
			Cr	Mn	Pb
无	5.6	0.13	517	107	21
	8.4	3.56	243	46	23
双氧水	5.6	0.094	251	53	19
	8.4	2.94	236	39	24
过氧化铅	5.6	0.17	239	51	75
	8.4	3.31	246	42	77

2.2.3 除 Al、Si

由于铝和硅在碱性条件下就能从氟铍化铵溶液

中水解沉淀除去^[3]。



试验条件:氟铍化铵溶液氧化后,添加氨水调节溶液 pH 分别为 7.0、7.5、8.0、8.5、9.0,待铝和硅水解充分后过滤,滤液蒸发、浓缩结晶后产出氟铍化铵,结果如表 2 所示。从表 2 可见,随着浸出液 pH 的增大,溶液中的铝和硅也逐渐水解形成沉淀除去,由于铝水解沉淀完全的 pH 是 8.3,硅也是 pH 越高水解越完全,在溶液 pH 调到 8.5 左右,铝和硅基本沉淀完全。

表 2 pH 对铝、硅沉淀的影响

Table 2 Effects of pH value on Al and Si precipitation

pH	氟铍化铵/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	Al	Si
7.0	2 453	663
7.5	1 362	313
8.0	649	167
8.5	168	74
9.0	130	35

2.2.4 除 Fe 及其他重金属

为了确保除杂的质量,待溶液除铝、硅后,直接加适量硫化铵溶液,使其他重金属和铁生成硫化物沉淀除去^[3]。过滤后滤液进行蒸发、浓缩结晶,产出氟铍化铵,取样分析,结果见表 3。

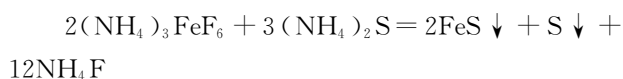
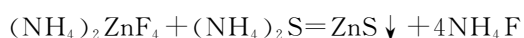
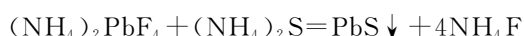
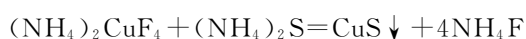


表 3 硫化铵的添加对氟铍化铵的影响

Table 3 Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ addition on $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

添加物	Cu	Pb	Zn	Ni	Fe
不加硫化铵	75	26	103	38	1 142
加硫化铵	32	11	53	17	624

上述各个操作能够除去绝大部分的杂质。硫化铵的添加,一是为了检验之前操作的除杂效果,另外

也是为了进一步除杂,降低杂质的含量,确保产品氟铍化铵的质量。从表 3 可以看出,硫化铵的添加,对铜、铅、锌、镍、铁等重金属离子有进一步的沉降作用,进一步提升产品质量。

2.3 除杂后的氟铍化铵溶液蒸发结晶生产合格的氟铍化铵产品

在生产实践中,净化过程严格操作,从浸出的氟铍化铵溶液到氟铍化铵中间产品,几种主要杂质除杂前后含量对比如下:Fe 从 6 000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 左右降到 500~1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$,Cr 从 900~1 500 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降到 70~130 $\mu\text{g}/\text{g}$,Mn 从 500~700 $\mu\text{g}/\text{g}$ 左右降到 10~30 $\mu\text{g}/\text{g}$,且其他杂质都能达到核纯或高纯要求。铍回收率提高了 10 个百分点,金属铍的品质也得到提高,绝大部分达到了核纯级别。

3 讨论

3.1 净化过程控制

净化过程最重要的两点,一是终点 pH。如果终点 pH 达不到,杂质水解沉淀就不完全。如 Al、Si、Cr 等。因为硫化亚铁在弱酸性条件下就可以溶解,在 pH7.5 左右时除铁很难达到高纯的要求。二是氟铍化铵溶液的氟铍比。氟铍比不够,加氨调 pH 时就会生成氢氧化铍沉淀,致使净化渣量多、过滤困难、铍的直收率降低,而且对还原还有间接的影响;氟铍比过高,净化液蒸发结晶产生的氟铍化铵含铍量低,导致分解时大量的氟化铍随氟化铵一起逸出,使分解工序铍的直收率降低。

3.2 硫酸根的处理

由于氢氧化铍是从硫酸体系中沉淀出来的,沉淀时,不可避免地有少量碱式硫酸铍生成,而且还会吸附一定量的硫酸根。氢氧化铍含硫酸根通常为 2%~3%,有时更高,很难做到 <2%,加上工业氢氟酸和无水氢氟酸中带入的硫酸根,系统中的硫酸根会不断增加。除分解和还原工序有部分硫酸根变成二氧化硫逸出外,没有其它开路。硫酸根的累积会使氟铍化铵结晶中含有部分硫酸铍,还原时氧化铍和硫酸铍中的铍不会被还原,导致还原直收率下降。所以严格控制进入系统的硫酸根量和不定期将煮渣水中硫酸根开路是必要的。

3.3 含铍渣的处理

净化渣通常含铍 1.2%~2.5%,影响 5% 左右的铍回收率,如果溶液中氟铍比偏低,不仅净化渣量增大,而且铍含量也会升高,可能导致铍回收率下降 15~18 个百分点,所以必须降低其中的铍。净化渣

中的铍主要是氢氧化铍和吸附的氟铍化铵溶液。虽然理论上氨水不会把溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 形式的铍沉淀出来,但实际操作中不可避免地有少量氢氧化铍沉淀出来。因为铍在溶液中与氟铵的组成形式是复杂的。如何将净化过程中沉降到净化渣中的铍提取出来仍需要继续开展研究,从而才能进一步提高铍回收率。

4 结论

经过多年的试验研究和生产实践,从金属铍生产过程产生的渣料中回收铍的工艺不仅提高了铍的回收率,同时回收后的铍用于生产能达到核高纯产品的要求,提高了铍产品的品级率。为提高金属铍冶炼的经济效益,充分利用有限的铍资源提供了一条有效的途径。

参考文献

- [1] 吴源道. 铍—性质、生产和应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1986.
WU Y D. Beryllium: Properties, Production and Application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986.
- [2] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海:上海科学技术出版社,1994.
CHEN S C. Important Inorganic Chemical Reactions[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1994.
- [3] 北京师范大学化学系无机化学教研室. 简明化学手册[M]. 北京:北京出版社,1980.
Department of Chemistry, Beijing Normal University. Brief Handbook of Chemistry [M]. Beijing: Beijing Press, 1980.