

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.023

含铍冶炼废渣回收铍生产氟化镁

曾志彦¹, 王磊^{2,3}, 孔令兵^{2,3}, 成泉辉¹, 郭培民^{2,3}

(1. 五矿铍业股份有限公司, 湖南 衡阳 421513;

2. 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081;

3. 钢研晟华科技股份有限公司, 北京 100081)

摘要:为了解决含铍冶炼废渣的堆放,回收其中的铍镁资源,采用酸浸—重选—煅烧工艺处理含铍废渣,重点对酸浸工序的关键工艺参数进行了详细研究。结果表明,采用氢氟酸浸出含铍冶炼废渣最优条件为:液固比 2.5 mL/g、酸浓度 18%、浸出温度 85℃、浸出时间 6 h,冶炼废渣中铍的浸出率可达到 89%,残渣中的铍含量为 0.05%。为进一步提高渣中铍的浸出率,采用二次逆流氢氟酸浸出,铍的综合回收率可以达到 97%以上,残渣中的铍含量可降至 0.012%。经过浮选、煅烧,可得到 MgF_2 含量大于 98%、Be 含量小于 0.01% 的优质产品。采用冶金—选矿—煅烧联合方法是可行的,一方面回收渣中的残留铍,另一方面又能生产出合格的氟化镁产品。

关键词:冶炼废渣;铍;氢氟酸;重选;石墨;氟化镁

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)07-0144-06

Recovery of Beryllium and Production of Magnesium Fluoride from Beryllium-containing Smelting Slag

ZENG Zhi-yan¹, WANG Lei^{2,3}, KONG Ling-bin^{2,3}, CHENG Quan-hui¹, GUO Pei-min^{2,3}

(1. China Minmetals Beryllium Co., Ltd., Hengyang 421513, Hunan, China;

2. State Key Laboratory of Advance Steel Process and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

3. CISRI Sunward Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: In order to solve the accumulation of beryllium-containing smelting slag and recover beryllium and magnesium resources, the beryllium-containing slag was treated by acid leaching, gravity separation, and calcination. The key parameters of acid leaching process were studied in detail. The results show that leaching rate of beryllium from beryllium containing smelting waste residue by hydrofluoric acid is 89% and beryllium content in residue is 0.05% under the optimum leaching conditions including L/S of 2.5 mL/g, acid concentration of 18%, leaching temperature of 85℃, and leaching time of 6 h. In order to improve leaching rate of beryllium in slag, secondary countercurrent hydrofluoric acid leaching was used. The results show that the comprehensive recovery of beryllium is 97% above and beryllium content in residue can be reduced to 0.012%. After gravity separation and calcination, high quality products with MgF_2 content of 98% above and beryllium content of 0.01% below can be obtained. It is feasible to adopt the combined method of smelting, separation and calcination, which can not only recover the residual beryllium in slag, but also produce qualified MgF_2 products.

Key words: smelting slag; beryllium; hydrofluoric acid; gravity separation; graphite; magnesium fluoride

收稿日期:2022-04-26

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2902301,2021YFC2902305,2018YFC1900601)

作者简介:曾志彦(1979-),男,工程师;通信作者:郭培民(1975-),男,教授级高级工程师

铍是密度最小的碱土金属元素。铍金属刚度大、热容量高,且具有优异的加工性能,广泛用于原子能、宇航和航空、冶金等领域^[1-3]。目前主流的金属铍冶炼工艺都是镁热还原法^[4]。该工艺以氟化铍为原料,以金属镁为还原剂,在 900~1 000 ℃ 的高温下进行还原反应。反应结束后将炉温提高到 1 300 ℃,将熔融物倒出冷却,破碎、煮渣、球磨、筛分,即得金属铍珠^[5]。余渣即为冶炼渣,其主要成分为氟化镁,但其中包含金属铍珠细粒和铍化合物及碳(石墨)、铁、硅等杂质,含铍 6%~8%^[6]。本研究团队曾就冶炼废渣中所含铍的回收和综合利用生产金属铍做过试验,并已用于生产中,但是产出的浸出渣含 Be 仍在 0.3% 左右,且氟化镁主要成分不达标,碳、铁、铝、硅等杂质超标^[7]。冶炼废渣外观灰暗,明显看到石墨等颗粒混入其中,不能作为一种化

工产品外售,而且是一种有毒有害固体废弃物,随便弃放也存在环保问题。为此,本文对冶炼废渣进行深入研究,以期产出合格的氟化镁产品,解决环保难题。

1 试验用原材料准备

试验用原料为铍珠冶炼后酸浸渣,其主要成分为氟化镁,含有一些微细的铍颗粒或铍化合物,在工艺过程中还会带来铁、铝、硅、石墨颗粒等杂质。冶炼废渣含水量 10%~20%。由于取样偏差的原因,每批冶炼废渣的杂质含量也有较大的差异,冶炼废渣主要成分见表 1。冶炼废渣主物相是 MgF₂,为四方晶系细晶粒。酸浸前可用 26~30 目的标准筛筛分,分离出一些大颗粒的石墨、炉渣等杂物,为后面试验准备原料。主要辅助材料为氢氟酸,其中 HF 含量 30%。

表 1 冶炼废渣主要成分
Table 1 Chemical compositions of smelting slag /%

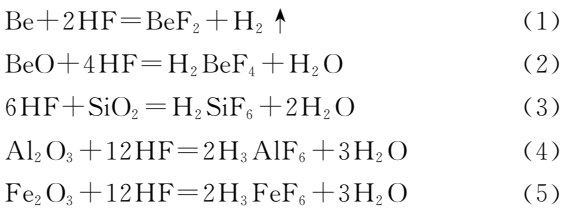
序号	Be	Fe	Al	Si	硝酸不溶物(C)	水分
1	0.50	0.041	0.015 0	0.008 6	>10	18
2	0.31	0.037	0.006 1	0.009 3	>10	16
3	0.28	0.033	0.009 3	0.007 4	>10	15
4	0.74	0.031	0.011 0	0.011 0	>10	20
5	0.097	0.027	0.006 9	0.006 9	>10	10

2 试验流程

采用粒度为-0.84+0.15 mm 的冶炼废渣为原料,将冶炼废渣粉末按照一定的液固比与氢氟酸溶液混合,在一定温度下浸出,浸出液回收铍,渣经过重选分离石墨,得到更加纯净的 MgF₂,再经过煅烧、筛分,进一步提高 MgF₂品质,得到符合要求的产品。

3 试验结果与分析

酸浸过程在聚丙烯塑料桶中进行,采用电热器将料浆加热至目标温度,电动搅拌并控制一定速度。主要反应式如下:



3.1 酸浸试验

针对酸浸过程中的关键工艺参数,采用单因素试验方法,分别对浸出温度、浸出时间、液固比进行了详细研究,重点关注工艺参数对铍浸出率的影响,以及浸出渣中铍的含量。

每次试验加入的冶炼废渣量为 100 g,液固比 2.5(体积质量比,mL/g,下同),反应时间为 6 小时,分别研究不同浸出温度下的浸出效果,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着浸出温度的不断升高,铍的浸出率不断增大,残渣中的铍含量不断降低。当温度为 85 ℃ 时,浸出率为 86.18%,继续升高浸出温度至 95 ℃,铍的浸出率微幅升高到 88.05%。但继续升高温度,会消耗大量的热量,造成 HF 逸出量增大,加重对环境、设备的影响。因此在确定浸出

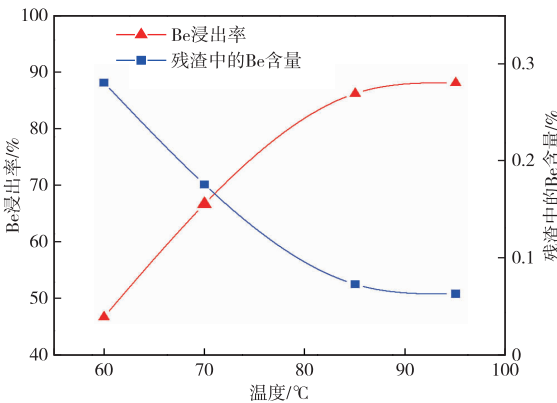


图 1 酸浸温度对含铍冶炼废渣浸出的影响
Fig. 1 Effects of acid leaching temperature on leaching rate of beryllium from smelting slag

温度时,应兼顾浸出速度和能耗,在本研究中,选取温度为 85 ℃。

保持浸出温度 85 ℃,浸出时间为 6 小时,研究不同浸出液固比下的浸出效果,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着液固比的不断升高,铍的浸出率不断增大,残渣中的铍含量不断降低。当液固比为 2.5 时,浸出率为 86.88%,继续升高液固比至 3.0,此时浸出率微幅升高到 87.53%。当氢氟酸的浓度不变时,增大液固比会增加酸的消耗,也会增加水的消耗,造成生产成本升高。因此在选定液固比时,在保证酸量充足的情况下,尽量选择较小的液固比,在本研究中,选取液固比为 2.5。

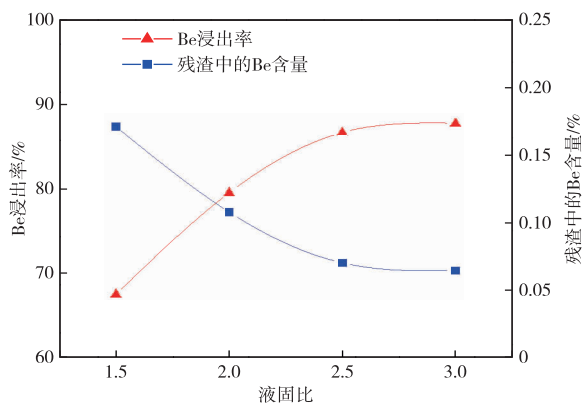


图 2 液固比对含铍冶炼废渣浸出的影响

Fig. 2 Effects of L/S on leaching rate of beryllium from smelting slag

保持浸出温度 85 ℃,液固比为 2.5,不同浸出时间下的浸出效果如图 3 所示。可以看出,随着浸出时间的不断延长,铍的浸出率不断增大,残渣中的铍含量不断降低。当浸出时间为 6 h 时,浸出率为 87.24%,继续延长浸出时间至 7 h,此时浸出率微幅

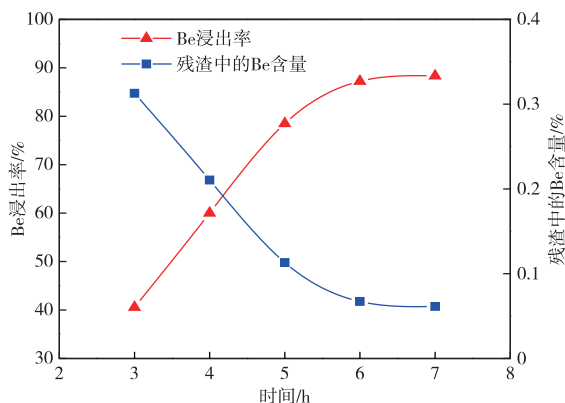


图 3 浸出时间对含铍冶炼废渣浸出的影响

Fig. 3 Effects of leaching time on leaching rate of beryllium from smelting slag

升高到 88.35%。当氢氟酸的用量不变时,延长浸出时间会提高铍的浸出率,但同时降低生产效率,造成生产成本升高。因此在选定液固比时,在保证酸量充足的情况下,选取浸出时间为 6 h。

保持浸出温度 85 ℃,浸出时间为 6 小时,保持氢氟酸足量,分别对不同氢氟酸浓度的浸出效果进行研究,结果见图 4。由图 4 可以看出,在研究的浓度范围内,随着氢氟酸浓度的不断升高,铍的浸出率不断增大,残渣中的铍含量不断降低。当氢氟酸浓度为 12% 时,铍的浸出率为 83.6%,继续升高氢氟酸浓度至 18%,此时浸出率升高到 88.9%。当氢氟酸浓度为 20% 时,浸出率为 90.7%。高浓度的氢氟酸的挥发更多,对设备的要求更高,也会增加酸耗,造成生产成本升高。因此,在保证浸出率的情况下,尽量选择较小的酸浓度。在本研究中,选取浓度为 15%~18%。

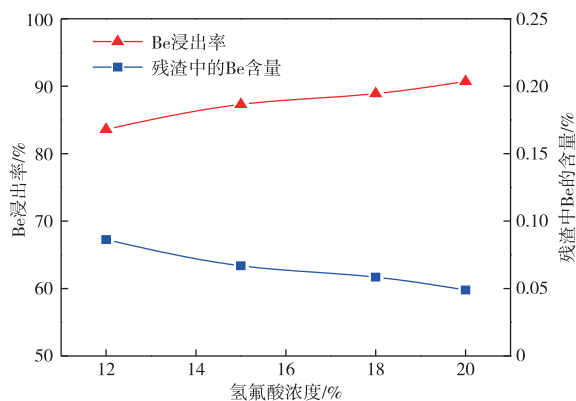


图 4 氢氟酸浓度对含铍冶炼废渣浸出的影响

Fig. 4 Effects of hydrofluoric acid concentration on leaching rate of beryllium from smelting slag

综合上述的研究可知,在选取的最佳条件下,铍的浸出率在 90% 左右,残渣中的铍含量约为 0.05%,铍的浸出率有待进一步提高,而由试验结果可以看出,最终的浸出速度已降至很低,适当提高酸浓度,有利于提高最终浸出率。因此,在进行工业试验时,对浸出过程进行了重新设计。

3.2 工业试验工艺流程设计

在工业试验中,设计酸浸为两次逆流浸出(图 2),其中第二次为高酸浸出。冶炼废渣经过磨细得到 $-0.84+0.15$ mm 的粉末,按照酸浓度 18%、浸出温度 85 ℃,将冶炼废渣粉末按照液固比 2.5 与二浸液混合,在一定温度下浸出,得到一次浸出液回收铍,渣再与一定浓度 18% 的氢氟酸混合进行二次浸出,得到的二次浸出液返回作为一次浸出的原液。

其中一次浸出时间为 2 h,二次浸出时间为 4 h。完成二次浸出的渣经过重选分离石墨,得到更加纯净的 MgF_2 ,再经过煅烧、筛分,进一步提高 MgF_2 品质,得到符合要求的产品。

3.3 二次逆流浸出结果

一次酸浸浸出液成分见表 2。由表 2 可以看出,酸浸液中的 Be 含量可以达到 2~3.12 g/L。两次浸出渣成分见表 3,两次酸浸出铍的综合回收率可以达到 97%以上。

3.4 重选分离石墨

经过酸浸洗涤后的废渣(MgF_2),铍含量降到 0.012%,达到产品质量要求,但是明显可以看到里面混有石墨,影响氟化镁的主要成分和外观。由于氟化镁密度为 3.15 g/cm³,石墨为 2.23 g/cm³,二氧化硅为 2.2~2.66 g/cm³,采用重选应该可以分离。由于在酸浸之前通过球磨控制废渣的粒度,酸浸后废渣的粒度分布范围较窄,只需要简单的重选即可达到较好的效果。实验室采用自制摇床进行重选试验,采用“小冲程、高冲次”,给矿浓度 18%~20%,人工分离重复 2~3 次,即可分离基本完全。重选后氟化镁渣的主要成分见表 4。

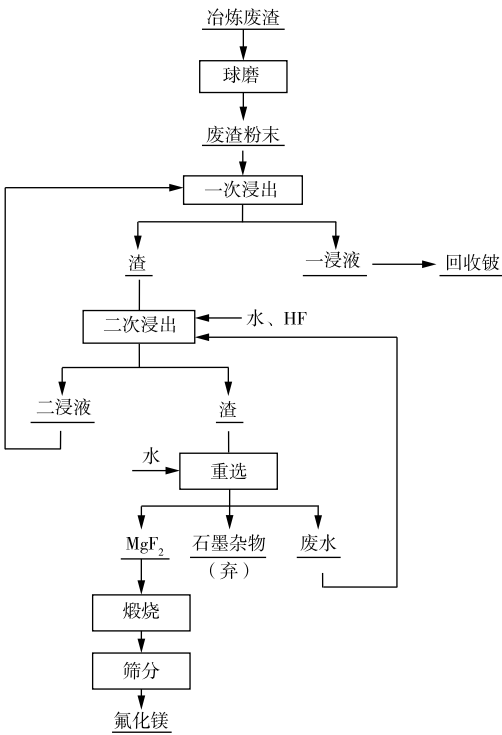


图 5 冶炼废渣的处理工艺流程图

Fig. 5 Process flow chart of beryllium-containing smelting slag

表 2 冶炼废渣一次酸浸液主要成分

Table 2 Chemical compositions of acid leaching solution of beryllium-containing smelting slag						
批号	一浸液/(g·L ⁻¹)					Be 浸出率/%
	Be	Fe	Al	Si	F	
1	2.31	0.76	0.041	2.13	48.84	98.4
2	2.01	0.96	0.033	3.25	56.16	98.5
3	2.35	0.26	0.012	2.16	112.13	97.2
4	2.7	0.46	0.023	2.21	67.14	98.2
5	2.32	0.52	0.027	1.32	65.16	97.0
6	2.15	0.44	0.021	1.95	64.23	97.4
7	1.95	0.25	0.025	1.65	70.01	97.5
8	2.36	0.32	0.32	2.12	71.25	98.0
9	3.12	0.52	0.52	2.05	70.12	98.1
10	3.06	0.39	0.39	1.95	65.31	98.4

表 3 二次浸出渣主要成分

Table 3 Chemical compositions of secondary leaching slag						/%
批号	MgF ₂	Be	Fe	Al	Si	C
1	86	0.012 0	0.031	0.021	0.30	13
2	89	0.011 8	0.026	0.024	0.20	10
3	83	0.012 6	0.024	0.031	0.16	16
4	85.5	0.012 6	0.025	0.032	0.24	14
5	87.5	0.014 4	0.026	0.025	0.22	12
6	89	0.012 0	0.078	0.026	0.18	10
7	88	0.012 0	0.033	0.018	0.2	11
8	84	0.009 7	0.032	0.017	0.21	15
9	87	0.011 0	0.020	0.020	0.25	12
10	86	0.012 0	0.022	0.023	0.28	13

表 4 重选后氟化镁渣的主要成分

Table 4 Chemical compositions of magnesium fluoride slag after gravity separation						/%
批次	MgF ₂	Be	Fe	Si	C	
1	96.387	0.013	0.020	0.037	3.205	
2	96.590	0.013	0.023	0.006	3.126	
3	96.357	0.015	0.022	0.051	3.378	
4	96.404	0.014	0.019	0.051	3.247	
5	96.498	0.016	0.024	0.061	3.187	
6	96.533	0.013	0.025	0.052	3.145	
7	96.520	0.013	0.021	0.074	3.192	
8	96.321	0.011	0.020	0.045	3.371	
9	96.430	0.012	0.019	0.051	3.236	
10	96.373	0.013	0.021	0.037	3.250	

3.5 煅烧生产氟化镁

根据有关资料,常规合成法产出的 MgF₂ 应在 400 ℃ 下干燥,以去除水分和易挥发杂质。考虑到产出的氟化镁可能吸附微量的氟化铍和细微炭粒(BeF₂ 升华温度 800 ℃),试验设定在 800 ℃ 煅烧 1 小时,煅烧后 MgF₂ 成分见表 5。表 5 中 Be、Fe

为非考核指标,Be 经 800 ℃ 煅烧后少于 0.01%,产品 MgF₂ 不应含水分。整个工艺流程中未有 Na、Ca 进入,故均应合格。主成分 MgF₂ 以减量法保守计算。煅烧后 MgF₂ 产品洁白晶莹,外观经比较好于铝生产企业同类产品,是一种合格的化工产品。

表 5 氟化镁产品主要成分

Table 5 Chemical compositions of final product of magnesium fluoride							/%
批次	MgF ₂	Na	Ca	Be	Fe	SiO ₂	
1	≥98	0.1	0.1	0.009 7	0.021	0.038	
2	≥98	0.1	0.1	0.008 6	0.024	0.0062	
3	≥98	0.1	0.1	0.004 3	0.023	0.053	
4	≥98	0.1	0.1	0.010 0	0.020	0.053	
5	≥98	0.1	0.1	0.007 2	0.025	0.063	
6	≥98	0.1	0.1	0.014 0	0.026	0.054	
7	≥98	0.1	0.1	0.007 2	0.022	0.076	
8	≥98	0.1	0.1	0.009 0	0.021	0.047	
9	≥98	0.1	0.1	0.008 6	0.020	0.053	
10	≥98	0.1	0.1	0.005 6	0.022	0.038	

4 结论

1)采用氢氟酸浸出处理含铍冶炼废渣,最优浸出条件为:液固比 2.5 mL/g、酸浓度 18%、浸出温度 85 ℃、酸浓度 18%、浸出时间 6 h,冶炼废渣中铍的浸出率可达到 89%,残渣中铍的含量为 0.05%。

2)采用二次逆流氢氟酸浸出的工业试验结果表明,铍的综合回收率可以达到 97%以上,残渣中铍的含量可降至 0.012%。经过浮选、煅烧,可得到 MgF₂ 含量大于 98%、Be 含量小于 0.01%的优质产品。

3)采用氢氟酸浸出处理含铍废渣,工艺流程简短易行,残渣中的铍含量低于 0.012%,符合环保处

理要求。整个工艺流程不产出有毒、有害废渣和废水,具有明显的环保和社会效益。

参考文献

- [1] 中国有色金属工业协会专家委员会. 中国铍业[M]. 北京:冶金工业出版社, 2015.
The Expert Committee of China Nonferrous Metals Industry Association. China beryllium industry[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press, 2015.
- [2] 全俊,李诚星. 我国铍冶金工艺发展概况[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(3):48-49,59.
QUAN J, LI C X. Review of development of Chinese beryllium metallurgy[J]. Rare metals and Cemented Carbides, 2002,30(3):48-49,59.
- [3] 王晨雪. 浅述铍冶炼技术[J]. 新疆有色金属, 2017,

- 40(5):72-73.
- WANG C X. Brief introduction on beryllium smelting technology[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2017, 40(5):72-73.
- [4] 雷湘. 从高氟硫酸铍溶液中萃取铍工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10):30-32.
- LEI X. Study on extraction of beryllium from beryllium sulfate solution with high fluorine content [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10): 30-32.
- [5] 刘兴. 浅谈金属铍工业化生产路线[J]. 新疆有色金属, 2019, 42(4):82-83.
- LIU X. Brief introduction on industrial production route of beryllium[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2019, 42(4):82-83.
- [6] 李振军. 金属铍冶炼进展[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(6):18-23.
- LI Z J. Progress in metallic beryllium smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006, 35(6):18-23.
- [7] 王松林. 金属铍生产过程还原渣回收净化工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(1):25-28.
- WANG S L. Recovery and purification of reduced slag during beryllium production[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(1):25-28.

(上接第 137 页)

- GAO Y F, YANG E J, HE J. Wind-breaking and sand-fixing experimental research based on microbial induced carbonate precipitation [J]. Henan Science, 2019, 37(1):150-156.
- [22] DONG K W, XIE F, WANG W, et al. The detoxification and utilization of cyanide tailings: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 302:126946. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.126946.
- [23] 李拓. 关于固体废物管理中的认识误区研究[J]. 价值工程, 2020, 39(17):3-4.
- LI T. Research on misunderstandings in solid waste management[J]. Value Engineering, 2020, 39(17):3-4.
- [24] ROUFF A A, ELZINGA E J, REEDER R J, et al. X-ray absorption spectroscopic evidence for the formation of Pb(II) inner-sphere adsorption complexes and precipitates at the calcite-water interface [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(6): 1700-1707.
- [25] 许燕波, 钱春香, 陆兆文. 微生物矿化修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7):2763-2768.
- XU Y B, QIAN C X, LU Z W. Remediation of heavy metal contaminated soils by bacteria biomineralization[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(7):2763-2768.