

白云鄂博稀土矿绿色浸出工艺研究^①

马升峰^{1,2}, 徐惠², 许延辉¹, 刘铃声¹, 关卫华¹, 王荣¹

(1.包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030; 2.兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 针对目前白云鄂博稀土矿处理工艺中放射性钍进入废渣难以存放、Ce(IV)难以浸出等问题, 采用碱分解-硫酸浸出-水浸出处理白云鄂博稀土矿, 考察了初始酸度、酸矿比、浸出温度和浸出时间等浸出条件对稀土、钍和 Ce(IV) 浸出的影响。结果表明: 在初始硫酸浓度 6 mol/L、酸矿质量比 1.1:1、反应温度 90 °C、反应时间 120 min 条件下, 稀土平均总浸出率为 95.5%, Ce(IV) 和钍平均总浸出率均大于 98%。Ce(IV) 和钍进入酸浸液中, 三价稀土进入水浸液中, 实现了 Ce(IV) 与三价稀土元素的粗分离, 解决了放射渣的问题。

关键词: 稀土矿; 碱分解; 浸出; 四价铈(Ce(IV)); 钍

中图分类号: TF806

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.03.022

文章编号: 0253-6099(2020)03-0083-04

Green Leaching Technology for Bayan Obo Rare Earth Ore

MA Sheng-feng^{1,2}, XU Hui², XU Yan-hui¹, LIU Ling-sheng¹, GUAN Wei-hua¹, WANG Rong¹

(1.State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, Inner Mongolia, China; 2.College of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: In view of the existing problems in the processing technique for the Bayan Obo rare earth ore, such as difficulty in the storage of waste containing radioactive thorium and difficulty in leaching of Ce(IV), a process consisting of alkaline decomposition, sulfuric acid leaching and water leaching was adopted in the experiment, and effects of initial acid concentration, acid to mineral ratio, leaching temperature and leaching time on the leaching of rare earth, Ce(IV) and ThO₂ were explored. It is found that leaching at a temperature of 90 °C for 120 min with an initial sulfuric acid concentration of 6 mol/L and acid to mineral ratio of 1.1:1 resulted in an average leaching rate of rare earth reaching 95.5%, the total leaching rate of Ce(IV) and ThO₂ more than 98%. This process can realize the crude separation of Ce(IV) and trivalent rare earth, with Ce(IV) and ThO₂ pulled into acid leaching solution while rare earth trivalate into water leaching solution, thus solving the problem of radioactive waste.

Key words: rare earth ore; alkali decomposition; leaching; Ce(IV); thorium

被誉为“工业维生素”的稀土在发光、磁性等领域广泛应用^[1-4]。我国 80% 储量的稀土分布在白云鄂博稀土矿中; 该矿床中钍含量居世界第二, 仅次于巴西^[5]。白云鄂博稀土矿的工业生产方法主要有酸法和碱法^[6-7]。酸法工艺产生大量含氟、硫的尾气, 每吨稀土矿可产生 0.6~0.7 t 含放射性钍的废渣, 还会产生含硫酸根的废水^[8-12]; 碱法工艺将钍沉淀到铁钍渣中, 操作环境差, 酸雾大^[13-14]。2 种工艺放射性物质都进入渣中, 且被氧化的四价铈(Ce(IV))难以浸出, 因此

废渣的存放、钍的回收利用难以解决。本文采用液碱分解白云鄂博稀土矿, 采用硫酸、水浸两步提取工艺, 充分利用铈的高氧化率, 使 Ce(IV) 与三价稀土分离, 钍与废渣分离, 合理地利用白云鄂博稀土矿资源。

1 试验

1.1 试验原料与仪器

试验所用氢氧化钠、硫酸为分析纯。

稀土精矿取自北方稀土(集团)高科技股份有限

① 收稿日期: 2020-01-10

基金项目: 内蒙古自然科学基金重大项目(2016ZD03); 国家自然科学基金重点项目(51634005); 内蒙古自然科学基金(2017MS0210)

(C)1 作者简介: 马升峰(1985-), 女, 内蒙古呼和浩特人, 高级工程师, 硕士, 主要从事稀土湿法冶金及材料研究工作, <http://www.cnki.net>

通讯作者: 许延辉(1963-), 男, 内蒙古通辽人, 正高级工程师, 硕士, 主要从事白云鄂博资源综合利用研究工作。

公司,其化学成分见表1,矿物组成分析结果见表2,SEM分析见图1。

表1 白云鄂博稀土矿化学成分(质量分数)/%

REO	CaO	Fe ₂ O ₃	F	P ₂ O ₅	SiO ₂
52.28	12.11	5.22	8.52	10.03	1.89

表2 白云鄂博稀土矿物组成(质量分数)/%

氟碳铈矿	独居石	磁铁矿	萤石	磷灰石	重晶石	白云石	其他
57.89	20.72	3.41	6.54	5.44	0.99	0.81	4.2

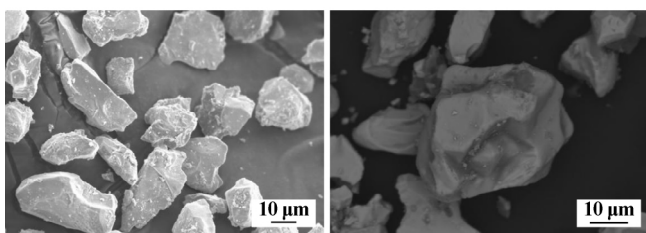


图1 白云鄂博稀土矿 SEM图

白云鄂博稀土矿主要是由氟碳铈矿和独居石组成,磁铁矿、萤石和磷灰石等杂质矿物占21.39%,稀土矿的品位为52.28%,主要杂质为钙、铁、氟和磷。

1.2 试验方法

本试验具体工艺流程如图2所示。

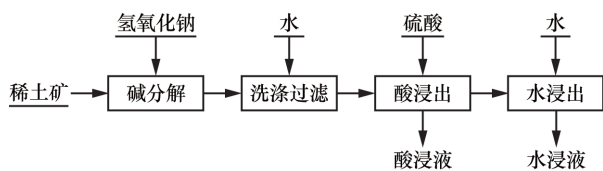


图2 白云鄂博稀土矿提取稀土工艺流程

试验所用焙烧设备为旋转倾斜式管式炉,由山东华威炉业有限公司生产。

稀土矿与液碱混合后在旋转倾斜式管式炉中焙烧,焙烧温度为400℃,焙烧90min,反应后的矿物水洗至中性,将矿物中的可溶性杂质和多余的碱洗掉,最后得碱解矿。对碱解矿进行SEM分析、XRD分析、化学成分检测,检测结果分别见图3~4和表3。

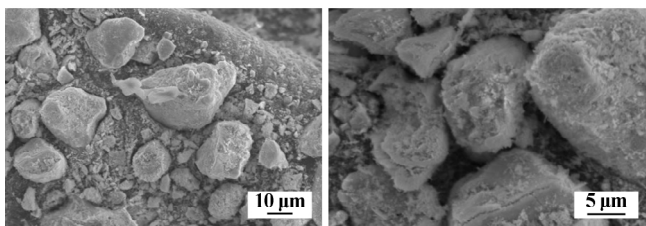


图3 碱解矿 SEM图

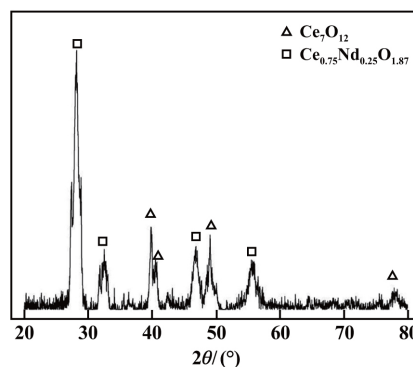


图4 碱解矿 XRD 图谱

表3 碱解矿化学成分(质量分数)/%

REO	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	F	ThO ₂
54.90	12.60	7.54	5.28	1.27	0.22

从图3看出,矿物粒度变小,粒度在10~20 μm,矿物表面凹凸不平,且多孔疏松,这种形貌利于碱解矿的酸浸和水浸过程。

从图4看出,碱解矿中的稀土主要以Ce₇O₁₂和Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}复合氧化物的形态存在^[15],对碱解矿做分解率、铈氧化率测试,矿物分解率为97.3%,铈氧化率为91.8%,进一步计算碱解矿中Ce(IV)含量为25.2%。Ce(IV)不溶于盐酸中,而在硫酸体系中以硫酸高铈形态稳定存在,且溶解度很大,而三价稀土硫酸盐溶解度较小且随温度升高而降低,因此,先用硫酸浸出Ce(IV),再用水浸出其他三价稀土,利用溶解度的差异将Ce(IV)和三价稀土粗分离。

定量的碱解矿与硫酸在一定温度下搅拌浸出,趁热过滤,得酸浸液和碱饼,碱饼用水搅拌浸出、过滤并淋洗,得水浸液和浸出渣。水浸实验条件固定为:液固比8:1,常温浸出120min。酸浸液和水浸液中稀土浓度采用重量法测定,浸出渣中钍含量采用电感耦合等离子体质谱法测定。

$$\omega_{酸浸} = \frac{m_{酸浸}}{m_{总浸}} \times 100\% = \frac{m_{酸浸}}{m_{酸浸} + m_{水浸}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\omega_{总浸} = \frac{m_{总浸}}{m_{碱解矿}} \times 100\% = \frac{m_{酸浸} + m_{水浸}}{m_{碱解矿}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $\omega_{酸浸}$ 为硫酸浸出过程中稀土的酸浸出率,%; $\omega_{总浸}$ 为水浸出后稀土的总浸出率,%; $m_{酸浸}$ 为硫酸浸出过程中稀土的浸出量,g; $m_{水浸}$ 为水浸过程中稀土的浸出量,g; $m_{碱解矿}$ 为焙烧后所得碱解矿的质量,g; $m_{总浸}$ 为稀土总浸出量。

2 结果及讨论

2.1 硫酸初始浓度对稀土浸出率的影响

不同初始浓度的硫酸与碱解矿按照酸矿比 1.1 : 1 在 90 °C 下进行酸浸, 酸浸 120 min 后热过滤, 滤饼与水按照液固比为 8 : 1 常温下水浸 120 min, 过滤并洗涤水浸渣。对酸浸液和水浸液作 REO、ThO₂、Ce(IV) 浓度检测, REO、ThO₂、Ce(IV) 浸出率随硫酸初始浓度的变化情况见图 5。

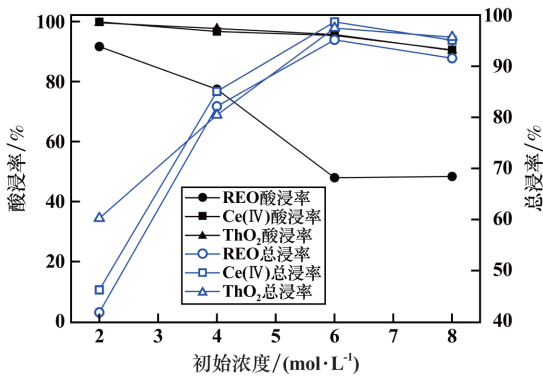


图 5 硫酸初始酸度对稀土浸出率的影响

从图 5 看出, 硫酸初始酸度对各元素的浸出率均有较大影响, 而且对于各元素在水浸液和酸浸液中的分配有较大影响。当硫酸初始浓度为 2 mol/L 时, REO 总浸出率为 41.9%, ThO₂ 浸出率为 60.3%, Ce(IV) 浸出率为 46.3%; 3 种元素的酸浸率均大于 90%, 亦即它们在水浸过程中浸出率不足 10%。随着硫酸初始酸度增加, 各元素总浸出率呈先升高后降低的趋势, 当硫酸浓度为 6 mol/L 时, 各元素总浸出率达到最高值; 随着硫酸初始浓度增加, 各元素酸浸率呈下降趋势, 当硫酸初始浓度为 6 mol/L 时, 各元素酸浸率分别为 48.5%、95.6% 和 95.35%, 进一步说明碱解矿中 90% 以上的 ThO₂ 和 Ce(IV) 富集在酸浸液中, 很好地将 Ce(IV) 与三价稀土离子分离。综合考虑, 选择硫酸初始浓度为 6 mol/L。

2.2 酸矿比对浸出率的影响

硫酸初始浓度 6 mol/L, 其他条件不变, REO、ThO₂、Ce(IV) 浸出率随酸矿比变化见图 6。从图 6 看出, 在实验范围内, REO、ThO₂、Ce(IV) 总浸率很高, 均在 95% 以上, 此试验条件满足碱解矿中稀土和钍的浸出要求。REO、ThO₂、Ce(IV) 酸浸率随着酸矿比增加而增加, 当酸矿比增加至 1.1 : 1 时, 95% 以上的 ThO₂、Ce(IV) 进入酸浸液中, 水浸液中占比较少; 此时 48% 的 REO 进入酸浸液中。酸矿比进一步增大到 1.5 : 1 时, Ce(IV) 酸浸率为 99.5%, REO 浸出总量也进一步

增大, REO 酸浸率达到了 52.2%, 但这不利于 Ce(IV) 与三价稀土的分离。酸矿比增大给体系提供了更多的 H⁺, 加强固液间的传质, 促进反应正向进行, 同时增大碱解矿与硫酸的接触面积, 增大扩散速率, 进一步促进反应正向进行, 因此三价稀土元素更多地溶于酸浸液中^[16]。但酸矿比小的体系因较黏稠而不利于操作, 综合考虑, 最佳酸矿比为 1.1 : 1。

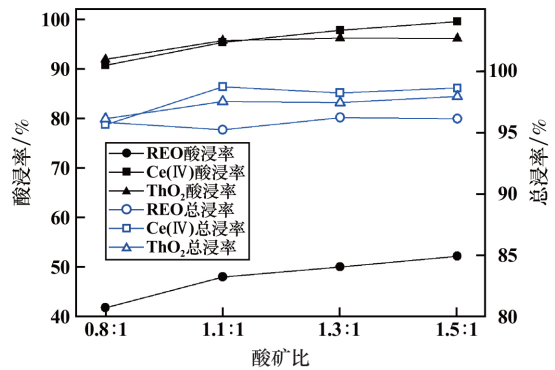


图 6 酸矿比对稀土浸出率的影响

2.3 反应温度对浸出率的影响

酸矿比 1.1 : 1, 其他条件不变, REO、ThO₂、Ce(IV) 浸出率随反应温度的变化见图 7。

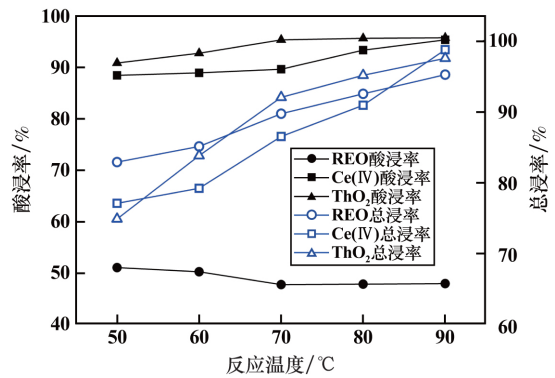


图 7 反应温度对稀土浸出率的影响

从图 7 看出, 温度对 REO、ThO₂、Ce(IV) 的浸出有很大影响。随着反应温度升高, REO、ThO₂、Ce(IV) 总浸率逐渐升高。因为 REO、ThO₂、Ce(IV) 的浸出过程是吸热过程, 体系温度升高使碱解矿与酸的碰撞几率加大, 同时体系能量增高, 增多了有效活化分子, 促进反应正向进行, 因此温度的升高利于各元素的浸出。随着反应温度升高, ThO₂、Ce(IV) 酸浸率也升高, 而 REO 酸浸率下降, 这是因为 RE₂(SO₄)₃ 的溶解度随温度升高而降低, 温度升高使更多的三价稀土元素富集于水浸液中。高温不仅可以提高各元素浸出率, 还有利于 Ce(IV) 与三价稀土的分离, 选择反应温度为 90 °C。

2.4 反应时间对浸出率的影响

反应温度 90 °C 其他条件不变 ,REO、ThO₂、Ce(IV)

浸出率随反应时间的变化见图 8。

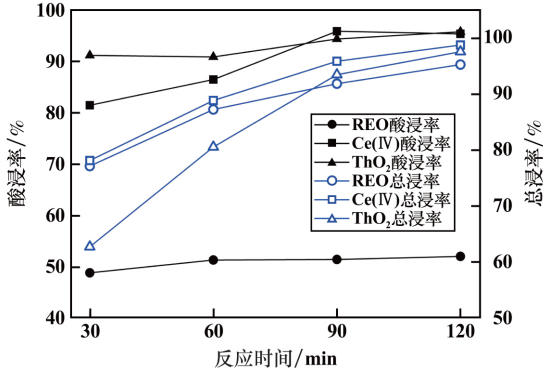


图 8 反应时间对稀土浸出率的影响

从图 8 可看出 随着反应时间增加 ,各元素总浸出率逐渐升高。反应初始阶段由扩散速率控制 ,随着扩散速度提高到一定程度时 ,体系反应由传质和反应控制。体系中的稀土矿含有大量钙杂质 ,硫酸与其反应生成硫酸钙沉积在矿物颗粒表面 ,阻碍了反应进一步进行 ,因此反应时间延长有助于硫酸与矿物颗粒表面的接触反应进而提高浸出率。随着反应时间增加 ,ThO₂、Ce(IV) 酸浸率也逐渐增加 ,REO 酸浸率维持在 50%左右 ,这是因为 RE₂(SO₄)₃ 在此条件下不易溶出。综合经济成本考虑 ,选定浸出时间为 120 min。

2.5 优化条件试验

通过上述条件试验 得出最佳酸浸试验条件为: 碱解矿在硫酸初始酸度 6 mol/L、酸矿比 1.1 :1、反应温度 90 °C、反应时间 120 min。酸浸结束后热过滤 ,得酸浸液和滤饼 ,滤饼在液固比 8 :1时常温下水浸 ,过滤得水浸液和浸渣 ,检测浸液和浸渣 ,并按照此条件做平行试验 ,试验结果见表 4。从表 4 看出 ,REO 平均总浸出率为 95.5% ,ThO₂ 与 Ce(IV) 平均总浸出率大于 98%。Ce(IV) 、ThO₂ 在硫酸浸出过程中基本浸出 ,三价稀土基本在水浸过程中浸出 ,实现了三价稀土与四价铈的分离。且平行试验结果稳定。

表 4 优化条件下各元素浸出率

试验序号	酸浸率/%			总浸率/%		
	REO	ThO ₂	Ce(IV)	REO	ThO ₂	Ce(IV)
1	52.0	95.7	95.3	95.2	97.5	98.7
2	50.1	97.2	98.3	95.0	97.6	99.7
3	51.4	97.3	98.8	95.2	98.4	98.8
4	51.8	98.1	98.4	96.1	98.7	99.1
5	52.1	98.8	97.4	96.2	99.2	97.7
平均	51.5	97.4	97.6	95.5	98.3	98.8

XRD 检测 结果分别见表 5 和图 9。

表 5 水浸渣钍含量及总比活度分析结果

ThO ₂ 含量/%	$\alpha/(Bq \cdot kg^{-1})$	$\beta/(Bq \cdot kg^{-1})$	$\alpha+\beta/(Bq \cdot kg^{-1})$
0.008 5	3 322	1 716	5 038

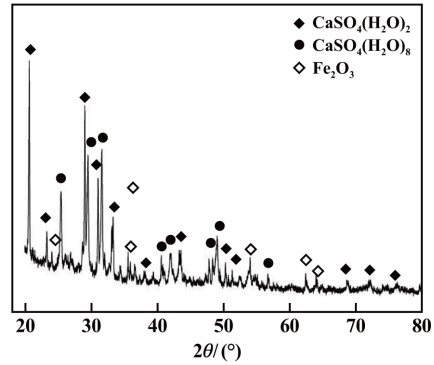


图 9 水浸渣的 XRD 图谱

从表 5 和图 9 得知 ,水浸渣中 ThO₂ 含量只有 0.008 5% 稀土矿中的钍绝大部分进入酸浸液中。固体废物比活度在 (2~7) × 10⁴ Bq/kg 时 ,属于放射性废渣^[17] ,本试验渣的放射性活度仅有 5 038 Bq/kg ,远小于 2 × 10⁴ Bq/kg ,因此本试验水浸渣不属于放射性废渣。且水浸渣主要是水合硫酸钙和赤铁矿 ,其中硫酸钙占 60%以上 ,可进一步综合回收利用。

3 结 论

1) 白云鄂博稀土矿液碱分解后 ,经过硫酸浸、水浸两步浸出工艺处理 ,Ce(IV) 和 ThO₂ 基本进入酸浸液中 ,三价稀土元素进入水浸液中 ,实现了 Ce(IV) 与三价稀土元素的粗分离。

2) 碱解矿硫酸浸出工艺的最佳试验条件为: 硫酸初始浓度 6 mol/L、酸矿质量比 1.1 :1、浸出温度 90 °C、浸出时间 120 min ,在此条件下稀土平均总浸出率为 95.5%。

3) 水浸渣主要由硫酸钙和赤铁矿组成 ,放射活度低 ,可进一步综合利用 ,有效解决了放射渣问题。

参考文献:

[1] Mengcheng Tang , Changchun Zhou , Jinhe Pan , et al. Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion-Acid leaching[J]. Minerals Engineering , 2019 , 136: 36-42.
 [2] 田 欢 魏 昊 赖 莉 等. 碱渣预处理回收废稀土荧光粉工艺研究[J]. 矿冶工程 , 2018 , 38(3) : 96-104.
 [3] Baldi L , Peri M , Vandone D. Clean energy industries and rare earth materials: economic and financial issues[J]. Energy Policy , 2014 , 66

所示。

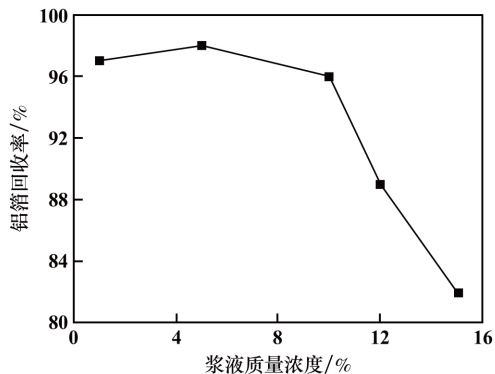


图9 浆液质量浓度对铝箔回收率的影响

由图9看出,在浆液质量浓度为1%~10%时,铝箔回收率都在96%以上,随着浓度进一步增大,铝箔回收率开始急剧下降。综合考虑,浆液质量浓度控制在10%以内为宜。

2.3 最优条件试验

在单因素试验基础上,确定了酸浸-浮选法分离铝箔和正极物料最优处理条件为:硫酸浓度1.5 mol/L、液固比20:1、温度65℃、搅拌速度300 r/min;起泡剂用量2.4 mg/g、浆液pH值6.0、浆液质量浓度5.0%、浮选转速1200 r/min。在最优条件下,铝箔溶损率为1.9%,铝箔回收率高达98%,回收的铝箔纯度达到99%以上。

2.4 酸浸-浮选物料的处理

采用酸浸-浮选法处理废旧锂电池正极片,分别得到铝箔和正极物料,铝箔纯度达到99%以上,可以直接外售。正极物料再经高酸浸出、除杂、萃取等工序,得到硫酸镍钴锰,然后用来合成正极材料前驱体。

3 结 论

1) 首次提出用酸浸-浮选法来分离废旧锂电池中铝箔和正极物料,确定了最优酸浸条件为:硫酸浓度1.5 mol/L、液固比20:1、温度65℃、搅拌速度300 r/min;最优浮选条件为:起泡剂用量2.4 mg/g、浆液pH值6.0、浆液质量浓度5.0%、浮选转速1200 r/min。在最优条件下,铝箔溶损率为1.9%,铝箔回收率高达98%,回收的铝箔纯度达到99%以上。

2) 此工艺方法具有流程短、成本低、铝箔回收率高等优点,且回收的铝箔纯度高,具有很大的工业应用前景。

参考文献:

- [1] 邹超,潘丽君,刘维桥,等.湿法回收锂离子电池三元正极材料的进展[J].电池,2018,48(2):130-134.
- [2] 卢毅屏,夏自发,冯其明,等.废锂离子电池中集流体与活性物质的分离[J].中国有色金属学报,2007,17(6):997-1001.
- [3] 李强,陈若葵,唐红辉,等.淬火法分离正极粉末和铝集流体的研究[J].矿冶工程,2019,39(1):133-136.
- [4] 朱显峰,赵瑞瑞,常毅,等.废旧锂离子电池三元正极材料酸浸研究[J].电池,2017,47(2):105-108.
- [5] 陆修远,张贵清,曹佐英,等.采用硫酸-还原剂浸出工艺从废旧锂离子电池中回收LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂[J].稀有金属与硬质合金,2017,45(6):14-23.
- [6] 邓立佳,代淑娟,宿少玲,等.某低品位微细粒金矿石浮选实验研究[J].矿冶工程,2017,37(1):31-33.
- [7] 王彩虹,杨云虎,采用浮选工艺降低某石煤钒矿中碳含量的试验研究[J].矿冶工程,2018,38(1):64-66.

引用本文:欧阳石保,李强,陈若葵,等.酸浸-浮选法分离废旧锂电池正极片中铝箔和正极物料的研究[J].矿冶工程,2020,40(3):87-90.

(上接第86页)

- [4] 陈志国,周娴,舒军,等.稀土在铝合金中微合金化研究进展[J].矿冶工程,2010,30(2):102-106.
- [5] 张铁柱,王建英,李保卫.白云鄂博稀土、铈、钐在矿石中分布规律及伴生关系[J].稀土,2015,36(5):87-91.
- [6] 高媛,李婷婷,刘瑞金,等.固固转化法高效制备氯化稀土的工艺研究[J].矿冶工程,2016,36(4):94-96.
- [7] 李良才.稀土提取与分离[M].内蒙古:内蒙古科学技术出版社,2011.
- [8] 马升峰,许延辉,王荣,等.白云鄂博稀土矿的超声波强化浸出工艺研究[J].中国稀土学报,2019,37(1):49-56.
- [9] 吴志颖,吴文远,孙树臣,等.抑制混合型稀土精矿焙烧过程中氟逸出的研究[J].稀有金属,2010,34(2):276-280.
- [10] 许延辉,刘海娇,崔建国,等.包头混合稀土矿清洁冶炼资源综合利用技术研究[J].中国稀土学报,2012,30(5):632-635.
- [11] Huang Yukun, Zhang Ting'an, Dou Zhihe, et al. Study on leaching rare earths from bastnaesite treated by calcification transition[J].

Journal of Rare Earths, 2014, 32(11):1043-1047.

- [12] Jianfei Li, Mei Li, Dongliang Zhang, et al. Clean production technology of selective decomposition of Bayan Obo rare earth concentrate by NaOH[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236:1-16.
- [13] 徐光宪.稀土[M].北京:冶金工业出版社,1995.
- [14] 崔建国,贾涛,侯睿恩,等.稀土高温酸法工艺放射性废渣资源性研究[J].稀土,2017,38(2):134-139.
- [15] Zhang Qiang, Wu Wenyuan, Bian Xue. Investigations on mineralogical characteristics of rare earth minerals in Bayan Obo tailings during the roasting process[J]. Journal of rare earths, 2017, 35(3):300-308.
- [16] 宁凌峰,何德文,陈伟,等.赤泥中硫酸选择性浸出铁、钪及动力学研究[J].矿冶工程,2019,39(3):81-88.
- [17] GB 26451-2011 稀土工业污染物排放标准[S].

引用本文:马升峰,徐惠,许延辉,等.白云鄂博稀土矿绿色浸出工艺研究[J].矿冶工程,2020,40(3):83-86.