

四川黏土型稀土矿钪浸出工艺研究

朱勋梅, 彭杨, 尹国梁, 戴羽佳, 周堃*

成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川, 成都 610059

中图分类号: TD925+.6; TF111.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0145-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.018

摘要 针对四川黏土型稀土矿中稀土元素、钪含量低, 铝和钙含量高, 钪元素难以浸出等问题, 提出采用碱分解—盐酸浸出工艺来处理该黏土型稀土矿, 考察了初始酸度、矿浆液固比、浸出温度和浸出时间等浸出条件对钪浸出的影响。结果表明: 在初始盐酸浓度 9 mol/L、矿浆液固质量比 2:1、反应温度 90 °C、反应时间 60 min 的条件下, Sc 的浸出率为 94% 左右, Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 等元素浸出率分别为 45%、98%、68%、91% 和 71% 左右, 实现了四川黏土型稀土矿中 Sc 元素的浸出和提取利用。

关键词 稀土矿; 碱分解; 浸出; 钪

引言

钪(Sc), 由于其优异的物理化学性能, 已成为极为重要的战略材料之一^[1]。钪及其化合物被广泛应用于化工、冶金和航空航天等各个领域^[2-3]。自然界中未发现钪的独立矿物, 钪元素主要赋存在高岭石和绢云母等黏土矿物中, 其次赋存在褐铁矿和锐钛矿中, 钪以微细粒包裹体或类质同象的形式存在, 所以钪的回收和提纯工艺复杂困难^[4-5]。

四川铁、钛和钪共伴生黏土矿资源储量巨大, 截至2021年该类型矿石资源仍处于待开发状态, 另外还有大量的硫铁矿及有色金属矿, 作为尾矿堆存排放于自然界中, 其主要矿物也为黏土矿物, 其中富含的稀土、钪、铈和钽等资源由于缺乏技术支撑尚处于无法利用状态。据检测分析, 四川黏土型稀土矿中含有价元素 Sc_2O_3 约 20~100 g/t, 具有一定的开采利用价值。

四川氟碳铈矿是我国第二大稀土资源, 稀土以氟碳酸盐的形态存在, 目前四川氟碳铈矿的冶炼, 主要有氧化焙烧—盐酸浸出、氧化焙烧—盐酸浸出—碱分解—盐酸优溶和氧化焙烧—硫酸浸出—两步复盐沉淀等方法^[6-7]。由于本试验原矿中铝、钙和硅含量高, 采用硫酸浸出时硫酸钙包裹情况严重, 钪浸出率只有 60% 左右, 浸出率低; 原矿有大量的硅, 硅酸盐矿物不溶于酸, 钪以类质同象的形态存在于矿物中, 直接盐酸浸出, 钪浸出率不高, 因此本试验选用碱分解—盐酸浸

出工艺处理四川黏土型稀土矿, 碱分解破坏硅酸盐矿物后再进行酸浸出。原矿经碱分解、水洗和盐酸浸出等工序最终可得到钪的富集液。其中盐酸浸出环节是确保稀土生产的重要环节。本文研究了盐酸浸出的盐酸浓度、浸出时间、浸出温度和矿浆液固比等影响因素对钪浸出的影响, 确定了最佳的浸出条件。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

本试验所用四川某地区黏土型稀土矿由稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室提供, 其 XRF 分析测定结果见表 1, ICP-AES 分析测定结果见表 2。

表 1 四川黏土型稀土矿化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of Sichuan claytype rare earth ore

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TFe ₂ O ₃	CaO	TREO
含量	40.93	13.94	4.31	14.03	15.69	0.047

表 2 各阶段矿化学成分含量 /%

Table 2 Mineral chemical composition content of each stage

原矿	Sc*	Al	Ca	Fe	Mg	Ti
含量	18.55	7.07	9.79	8.02	0.65	2.27
碱解矿	Sc*	Al	Ca	Fe	Mg	Ti
含量	17.14	6.16	8.89	7.17	0.61	2.08

*: Sc 化学成分含量单位为 g/t。

收稿日期: 2021-10-14

作者简介: 朱勋梅(1995-), 女, 四川会理人, 硕士研究生, 主要从事矿产综合利用研究, E-mail: 1946126629@qq.com。

通信作者: 周堃(1981-), 男, 天津人, 博士, 教授, 主要从事矿产资源开发与利用、分离与纯化技术, E-mail: kunzhou925@163.com。

原矿 XRD 分析结果如图 1 所示。由此可知,该黏土型稀土矿主要矿物组成为高岭石 $\{Al_4 [Si_4O_{10}](OH)_8\}$ 和锐钛矿(白钛石 TiO_2),少量绿泥石 $\{(Fe, Mg, Al)_5Al [(Al, Si)_4O_{10}](OH)_8\}$,未发现钪的独立矿物。

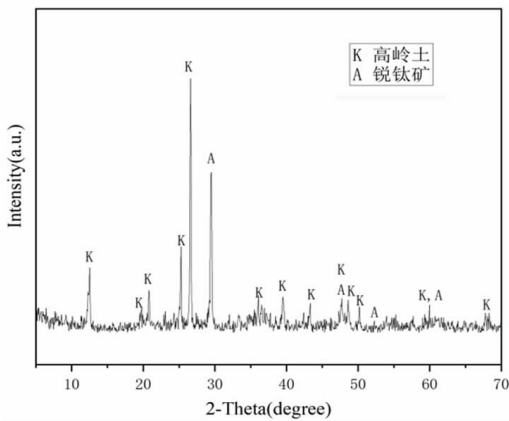


图 1 原矿 XRD 图谱分析
Fig. 1 XRD pattern of raw ore

1.2 试验方法

本试验的具体工艺流程如图 2 所示。

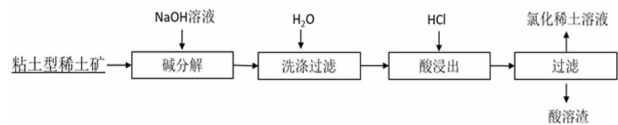


图 2 碱分解—盐酸浸出法提取稀土工艺流程
Fig. 2 Process flow chart of rare earth extraction by caustic soda decomposition - hydrochloric acid leaching

黏土型稀土矿与碱液混合后在 400 °C 下在马弗炉中碱分解 2 h,反应后的产物用去离子水洗至中性,干燥后得到碱解矿,过筛孔为 74 μm 标准筛,得到 - 74 μm 的细粉。碱解矿的 SEM 图像如图 8 所示,碱解矿化学成分分析结果见表 2。

按照条件试验方案考察了矿浆液固比、液固比、浸出温度和浸出时间等浸出条件对碱解矿中钪和各元素浸出率的影响。将 5 g 烘干的碱解矿与配制好的盐酸溶液在聚四氟乙烯反应釜内胆中混合搅拌均匀后,再将反应釜放入烘箱中加热,反应一段时间过滤,用定量去离子水清洗滤渣后,得到氯化稀土溶液和酸溶渣。采用 ICP - AES 测定浸出液中的钪和各元素含量。浸出率 μ 的计算公式如下:

$$\mu = \frac{c * v}{w * m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: μ 为各元素浸出率(%); c 为浸液各元素浓度(mg/L); v 为浸液体积(L); w 为碱解矿中各元素含

量(mg/g); m 为碱解矿质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 矿浆液固比对钪和各元素浸出率的影响

矿浆液固比是湿法冶金中一个非常重要的影响因素,按照矿浆液固比为 1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1 和 5 : 1 的条件,分别将 5 g 碱饼常温下加入到 10 mol/L 盐酸中,搅拌均匀后,将反应釜放入烘箱中 150 °C 加热 2 h,反应过后过滤。各元素浸出率随液固比变化情况如图 3 所示。

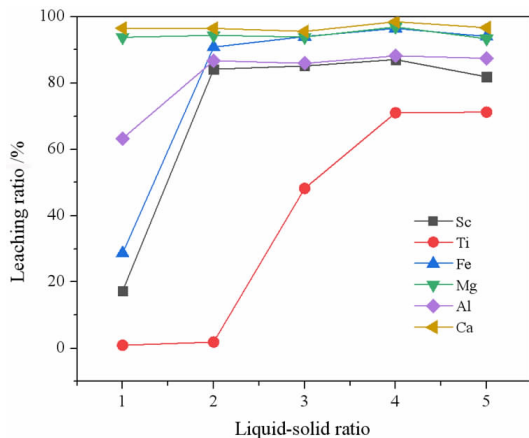


图 3 矿浆液固比对钪和各元素浸出率的影响
Fig. 3 Effect of liquid to solid ratio of pulp on leaching ratio of scandium and elements

由图 3 可以看出,钪的浸出率随着矿浆液固比的增大而增加,当液固比增大到 2 : 1 时,钪的浸出率达到 85.84%,铁和铝在液固比增大到 2 : 1 时,浸出率增加的幅度很大。在液固反应体系中,HCl 体积的增大使得碱解矿与酸的接触概率增加,扩散阻力减小,促使化学反应的正向进行,当反应平衡后,矿浆液固比对钪浸出率的影响很小。当液固比增大到 4 : 1 时,Ti 浸出率达到 77.67%,Sc 浸出率达到 88.78%,大量盐酸将锐钛矿中钛和钪浸出。综合考虑处理量和成本选择最佳的液固比为 2 : 1。当液固比为 2 : 1 时浸出液含 Sc 的酸浸浸出率为 5.91 mg/L 左右,Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 等元素浸出率分别为 12.58、30.67、24.97、2.04、7.2 mg/L。

2.2 盐酸浓度对浸出率的影响

在矿浆液固比为 4 : 1,HCl 浓度分别为 5、6、7、8、9、10 和 11 mol/L 的条件下,将 5 g 碱饼常温下加入到 HCl 中,搅拌均匀后,将反应釜放入烘箱中 150 °C 加热 2 h,反应过后过滤。钪与各元素浸出率随盐酸浓度变化情况如图 4 所示。

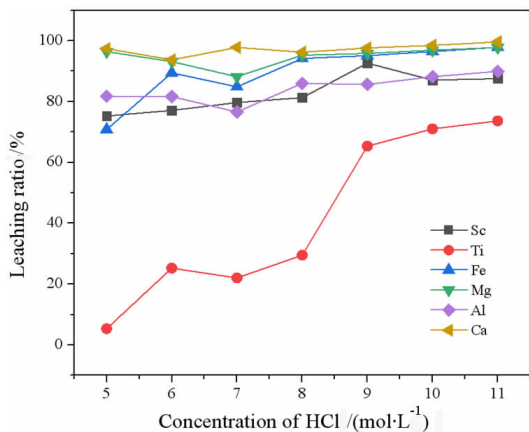


图4 HCl浓度对钪与各元素浸出率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of HCl on leaching ratio of scandium and elements

由图4看出,当HCl浓度为5 mol/L时,钪的浸出率可以达到76.74%,当HCl浓度为9 mol/L时,钪的浸出率达到94.44%,再进一步增大酸浓度,钪的浸出率却有大幅度下降。Al、Ca、Fe和Mg的浸出率受HCl浓度影响不大,Ti与Sc浸出率都是HCl浓度为9 mol/L时浸出率较高,浸出率可以达到71.46%,Ti浸出率受HCl浓度影响大,钛和钪的浸出率随HCl浓度升高有类似的趋势,试验结果遵循了先前报道,钪溶解90%时有70%的钛溶解表明,由于钪和钛具有相似的离子半径,钪类质同象的形式取代钛离子赋存在锐钛矿中^[8-10]。本试验9 mol/L的HCl浓度可作为最佳初始浓度。

2.3 浸出温度对浸出率的影响

在矿浆液固比为4:1、HCl浓度为10 mol/L时,浸出温度分别按照50、70、90、110、130和150℃的条件下,将5g碱饼常温下加入到HCl中,搅拌均匀后,将反应釜放入烘箱中150℃加热2h,反应过后过滤。钪与各元素浸出率随浸出温度变化情况如图5所示。

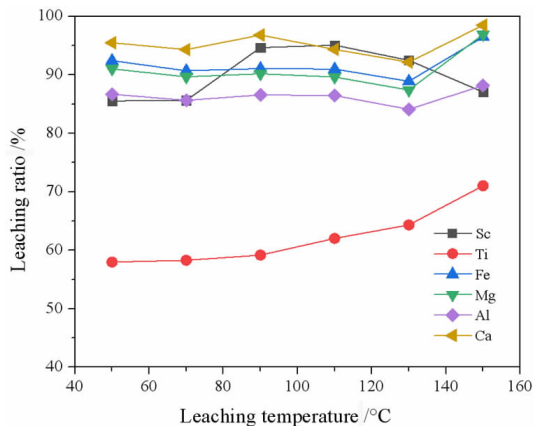


图5 浸出温度对钪与各元素浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching ratio of scandium and elements

由图5可知,钪的浸出率随着浸出温度的升高而增大,当浸出温度升高到90℃时,Sc的浸出率达到96.52%,再进一步升高温度,Sc的浸出率有大幅度下降。浸出温度对Al、Ca、Fe和Mg浸出率影响不大,Ti的浸出率随着浸出温度的升高而增大,90℃时达到64.71%,150℃时达到77.67%,Ti浸出率受温度影响大。考虑到实际操作成本,90℃可作为最佳浸出温度。

2.4 浸出时间对浸出率的影响

在矿浆液固比为4:1、HCl浓度为10 mol/L、浸出温度150℃时,将5g碱饼常温下加入到HCl中,搅拌均匀后,将反应釜放入烘箱中150℃分别加热20、40、60、80、100、120min,反应过后过滤。钪与各元素浸出率随浸出温度变化情况如图6所示。

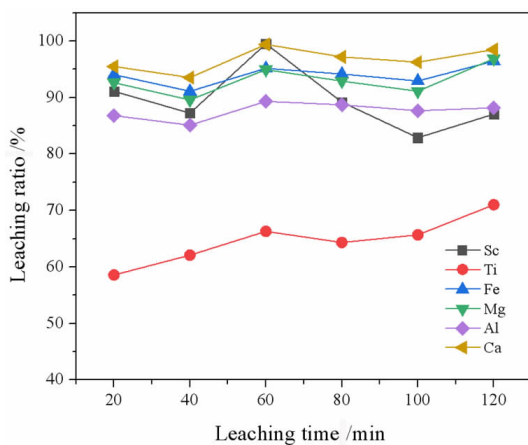


图6 浸出时间对钪与各元素的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on leaching ratio of scandium and elements

从图6可看出,随着浸出时间的延长,Sc的浸出率先逐渐升高后又逐步下降,浸出时间延长到60min时,Sc的浸出率达到100%,再进一步延长时间,Sc的浸出率开始下降,浸出时间增大到100min时,Sc的浸出率为84.52%。浸出过程中大量的Al和Fe元素浸出,产生胶体物质,由于反应在聚四氟乙烯反应釜内胆中进行,反应物不能得到充分搅拌,胶体物质随着反应时间延长,在内胆中沉淀,从而进一步阻碍Sc的浸出。浸出时间对Al、Ca、Fe和Mg等元素浸出率影响不大,Ti的浸出率随着浸出时间的延长而增大。考虑到实际操作成本与Sc的浸出率,因此最佳的浸出时间定为60min。

2.5 酸浸渣分析

原矿、碱解矿和酸浸渣的SEM分析结果分别如图7、图8和图9所示。从图可以看出,原矿呈层状结构,颗粒大小不一,粒度在0.5~5μm之间,放大到200nm时更加明显看出层状结构。碱解矿颗粒粒度在

0.1 ~ 2 μm 之间,放大到 200 nm 时看出层状结构被破坏,变成不规则颗粒。酸浸渣中大颗粒物消失,放大到 200 nm 时看出酸浸渣变成较规则的小颗粒结构。碱烧改变了原矿的层状结构,更加有利酸浸过程对矿物中的金属浸出。酸浸渣通过四氟化硅直接挥发重量法进行硅测定,酸浸渣含硅 84.58%。

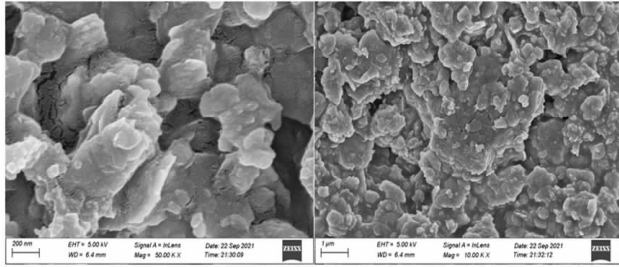


图7 原矿 SEM 图

Fig. 7 SEM images of raw ore

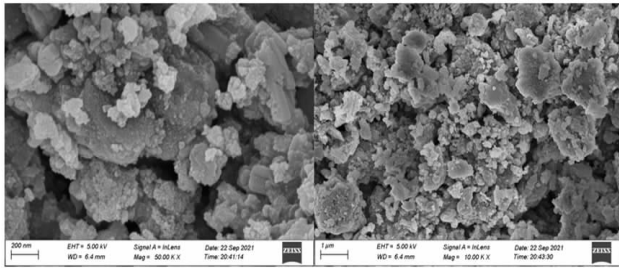


图8 碱解矿 SEM 图

Fig. 8 SEM images of washed ore

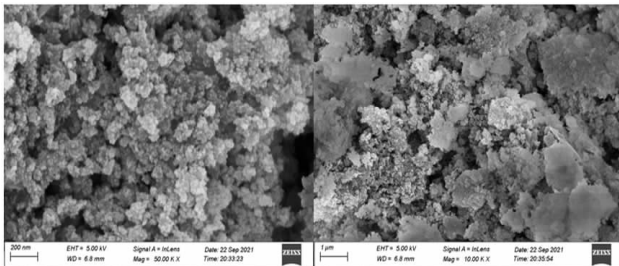


图9 酸浸渣 SEM 图

Fig. 9 SEM images of acid leaching residue

3 结论

(1) 矿浆起始液固比 2 : 1, HCl 浓度 9 mol/L, 浸出温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 浸出时间 60 min。在此条件下 Sc 浸出率为 94% 左右, Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 的浸出率分别为 45%、98%、68%、91% 和 71% 左右。后续可用萃取法

将浸液中的钪与其他杂质元素分离, 钪萃取进入有机相, 反萃得到富钪溶液。

(2) 高盐酸浓度和长时间的浸出可以最大限度地溶解金属。钛和钪的浸出率随 HCl 浓度升高有类似的趋势, 试验结果符合先前报道, 钪溶解 90% 时有 70% 的钛溶解表明, 由于钪和钛具有相近的离子半径, 钪类质同象的形式取代钛离子赋存在锐钛矿中。Sc 的浸出率先逐渐升高后又逐步下降, 浸出过程中大量的 Al 和 Fe 元素浸出, 产生胶体物质, 胶体物质随着反应时间延长, 在内胆中沉淀进一步阻碍 Sc 的浸出。

(3) SEM 和 XRD 分析结果表明, 原矿呈层状结构, 颗粒大小不一, 其粒度在 0.5 ~ 5 μm 之间, 原矿主要由高岭石、锐钛矿和绿泥石组成。碱焙烧分解矿后, 其粒度在 0.1 ~ 2 μm 之间, 变成不规则颗粒状。盐酸浸出渣中大颗粒物消失, 变成较规则的小颗粒结构。碱分解破坏了原矿的层状结构, 更加有利酸浸过程将矿物中的金属浸出来。酸浸渣含硅 84.58%。

参考文献:

- [1] WANG W, PRANOLO Y, CHENG CY. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1/2): 100 - 108.
- [2] KERKOVEMA, WOODT D, SANDERS PG, et al. The diffusion coefficient of scandium in dilute aluminum - scandium alloys [J]. Metall. Mater. Trans. 2014, A45(9): 3800 - 3805.
- [3] YIN Y, XIONG MW, YANG NT. Investigation on thermal, electrical, and electrochemical properties of scandium - doped $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})(1-x)\text{Sc}_x\text{O}_3 - \delta$ as cathode for IT - SOFC [J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2011, 36(6): 3989 - 3996.
- [4] 吕俊俊, 程希翔. 攀枝花铁钪矿石中钪的赋存状态研究 [C] // 第五届全国工艺矿物学学术会议论文集, 1993, 113 - 118.
- [5] 尹志民. 钪和含钪合金 [M]. 长沙, 中南大学出版社, 2007.
- [6] 张国成, 黄小卫. 氟碳铈矿冶炼工艺述评 [J]. 稀有金属, 1997, 21(3): 193 - 199.
- [7] 黄小卫, 李红卫, 薛向欣, 等. 我国稀土湿法冶金发展状况及研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 131 - 133.
- [8] SHREY AGRAWAL, NIKHIL DHAWAN. Microwave acid baking of red mud for extraction of titanium and scandium values [J]. Hydrometallurgy, 2021, 204: 105704.
- [9] BONOMI C, ALEXANDRI A, VIND J, et al. Scandium and titanium recovery from bauxite residue by direct leaching with a Brønsted acidic ionic liquid [J]. Metals, 2018, 8(10): 834.
- [10] VIND J, MALFLIET A, BONOMI C, et al. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue [J]. Miner. Eng, 2018, 123: 5 - 48.

Scandium Leaching Technology from Sichuan Clay Type Rare Earth Ore

ZHU Xunmei, PENG Yang, YIN Guoliang, DAI Yujia, ZHOU Kun*

College of Materials and Chemistry& Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: In view of the existing problems for the Sichuan clay rare earth ore, such as low content of rare earth elements, high content of Al and Ca and difficult in leaching of Sc, a process consisting of alkaline decomposition – hydrochloric acid leaching was adopted in the experiment. The effect of initial acid concentration, liquid to solid ratio, leaching temperature and leaching time on the leaching of Sc was explored. The results show that leaching at a temperature of 90 °C for 60 min with an initial hydrochloric acid concentration of 9 mol/L and liquid to solid ratio of 2 : 1 resulted in an average leaching rate of Sc reaching 94% , the total leaching rate of Al, Ca, Fe, Mg and Ti were 45% , 98% , 68% and 71% respectively. This process can realize the leaching, extraction and utilization of Sichuan clay type rare earth ore.

Key words: rare earth ore; alkali decomposition; leaching; scandium

引用格式:朱勋梅,彭杨,尹国梁,戴羽佳,周堃. 四川黏土型稀土矿钪浸出工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(6):145-149.

ZHU Xunmei, PENG Yang, YIN Guoliang, DAI Yujia, ZHOU Kun. Scandium leaching technology from Sichuan clay type rare earth ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 145-149.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn