

四川某黏土矿中钪和钛的焙烧浸出试验研究

韩诗华, 杨晓军, 余新文, 陈福林, 何婷, 喻福涛, 刘志刚

(四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心(国土资源部成都矿产资源监督检测中心) 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要:以四川某地含钪、钛、稀土黏土矿为研究对象,进行钠盐焙烧-酸浸、直接酸浸、硫酸化焙烧-水浸、空白焙烧-酸浸探索试验。结果表明,直接酸浸、空白焙烧-酸浸对钪和钛的回收效果均不好。硫酸化焙烧-水浸对钛的回收效果很好,但钪的浸出率较低。钠盐焙烧-酸浸试验结果表明,适宜的焙烧条件为:碳酸钠用量80%,焙烧温度800℃,焙烧时间1h;适宜的浸出条件为10%硫酸,液固比20:1,浸出温度60℃,搅拌浸出时间2h;钪的浸出率为89.98%,钛的浸出率为80.55%。液固比对钪和钛的浸出率有显著影响,增大液固比可以暂时解决硅酸造成的过滤困难的问题。

关键词:黏土矿;钪;钛;焙烧浸出;硅酸;过滤

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.020

中图分类号:TD 952;TF803 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2020)06-0121-06

钪、钇和镧系元素称为稀土。稀土在地壳中的赋存状态可分为三种类型^[1-2]:①以独立矿物形式存在,如氟碳铈矿、独居石等;②以类质同象的形式存在于其他矿物中,如磷灰石等;③呈离子吸附态赋存于某些矿物中,这类矿物主要是黏土矿物,南岭地区的风化壳淋积型稀土矿即属于这种赋存状态。钪是典型的分散元素,在地壳中很少以独立矿物存在。

四川某地黏土矿中含钪、钛、稀土、铌钽等有价值元素,其钪含量达50~100 g/t, TiO₂含量更高者可达7%~8%,低者也有3%~5%,铌钽含量更高者可达150~300 g/t,极具综合回收价值。工艺矿物学研究表明,该黏土矿为沉积型,稀土以独立矿物形式存在,而不是以离子吸附态赋存于黏土矿物中,这与传统的风化壳淋积型稀土矿不同。

为回收该黏土矿中的钪、钛、稀土等有价值元素,进行了物理选矿和化学选矿试验。结果表明,物理选矿无法富集回收该黏土矿中的有价值元素,应采用化学选矿方法加以回收综合利用。

本文以四川某地含钪、钛、稀土黏土矿为研究对象,进行钠盐焙烧-酸浸、直接酸浸、硫酸化焙烧-水浸、空白焙烧-酸浸探索试验,研发出适宜该类型黏土矿中钪和钛的综合利用回收工艺,并探讨液固比、硅酸对钪、钛回收的影响。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验原料来自四川某大型黏土矿山,其化学多项分析结果见表1。

收稿日期:2020-06-04;改回日期:2020-07-01

基金项目:四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心科技计划项目(CCKJ-2019-06)

作者简介:韩诗华(1990-),男,助理工程师,硕士,主要从事湿法冶金工作。

表 1 原矿化学分析结果 / %
Table 1 Results of chemical analysis of the raw ore

Sc ₂ O ₃	TiO ₂	TREO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
0.00544	5.86	0.19	34.3	37.58	6.77	0.351	0.38	0.956	0.137	0.096	0.029

由表 1 可知, 原矿中含 Sc₂O₃ 54.4 g/t、TiO₂ 5.86%, 稀土 TREO 含量为 0.19%, 主要化学成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃, 含量分别为 34.3% 和 37.58%, 主要杂质组分 Fe₂O₃ 含量为 6.77%。此外, 该黏土矿中还含有 Nb₂O₅ 0.029%。稀土物相分析表明, 稀土以独立矿物的形式存在。

经岩矿鉴定、X 射线衍射分析、MLA 矿物自动分析, 原矿中矿物成分及含量见表 2。

表 2 原矿矿物成分及含量
Table 2 Mineral composition of the raw ore

矿物	高岭石	绿泥石	一水硬铝石	锐钛矿	氟碳铈矿	磷铝铈矿	独居石
含量 / %	78.393	14.466	3.266	2.432	0.018	0.013	0.002

由表 2 可知, 原矿中的黏土矿物主要为高岭石和绿泥石, 两者含量高达 92.859%。钛以锐钛矿的形式存在, 含量为 2.432%。稀土矿物含量较少, 主要为氟碳铈矿、磷铝铈矿, 极少量独居石, 未发现铈的独立矿物。原矿中还含有一水硬铝石 3.266%。

1.2 试验方法

将原矿破碎至 -2 mm, 采用棒磨磨细至 -0.074 mm 95%, 即为试验样品。焙烧试验流程: 将一定质量的试验样品与添加剂混合均匀, 置于陶瓷蒸发皿中, 放入到电炉中在一定温度下焙烧一段时间, 反应完成后取出冷却, 得到焙砂。浸出试验流程: 取一定质量的试验样品或者焙砂加入到圆底烧瓶中, 加入一定浓度和体积的浸出溶剂, 将圆底烧瓶在水浴锅中恒温加热搅拌反应一段时间, 反应完成后, 趁热过滤得到浸出液和浸出渣。使用 ICP-AES 分析浸出液和浸出渣中铈和钛的含量。铈和钛的浸出率 ω 的计算公式为:

$$\omega = \frac{Vc}{(Vc+m\theta)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, V- 浸出液的体积, c- 浸出液中铈 / 钛的质量体积浓度, m- 浸出渣的质量, θ - 浸出渣中铈 / 钛的含量。

2 结果与讨论

2.1 工艺流程探索试验

为回收该黏土矿中的铈和钛, 进行了钠盐焙烧 - 酸浸、直接酸浸、硫酸化焙烧 - 水浸、空白焙烧 - 酸浸探索试验, 试验结果见表 3。

表 3 各工艺流程探索试验结果
Table 3 Results of preliminary test of each technology

工艺流程	试验条件	铈浸出率 / %	钛浸出率 / %
钠盐焙烧 - 酸浸	碳酸钠添加量 50%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 2 h; 20 v.% 盐酸, 液固比 8:1, 浸出温度 60℃, 浸出时间 2 h	9.07	1.91
钠盐焙烧 - 酸浸	碳酸钠添加量 50%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 2 h; 5 v.% 硫酸, 液固比 20:1, 浸出温度 60℃, 浸出时间 2 h	55.22	28.15
直接酸浸	70 v.% 硫酸, 液固比 8:1, 浸出温度 90℃, 浸出时间 6 h	8.18	4.24
硫酸化焙烧 - 水浸	70 v.% 硫酸, 液固比 2:1, 焙烧温度 220℃, 焙烧时间 1.5 h; 水, 液固比 6:1, 浸出温度 90℃, 浸出时间 2 h	39.25	82.61
空白焙烧 - 酸浸	焙烧温度 700℃, 焙烧时间 2 h; 50 v.% 硫酸, 液固比 8:1, 浸出温度 90℃, 浸出时间 6 h	17.10	2.03

由表 3 可知, 直接酸浸、空白焙烧 - 酸浸对铈和钛的回收效果均不好。直接酸浸对铈的浸出率低, 说明铈不是以离子吸附态赋存在黏土矿物中^[3]。因此, 铈的赋存状态可能为类质同象。硫酸化焙烧 - 水浸对钛的回收效果很好, 但铈的浸出率较低。钠盐焙烧 - 酸浸对铈的回收较好, 对钛也有一定回收, 因此, 本研究后续针对钠盐焙烧 - 酸浸进行条件试验, 采用硫酸浸出。

此外, 钠盐焙烧-酸浸探索试验过程中发现, 液固比对钪和钛的浸出率有显著影响, 而且浸出后存在过滤困难的问题。

有研究表明, 高硅锌矿浸出时, 同样存在过滤困难的问题^[4-8]。在浸出过程中, 大量硅溶出, 当 SiO_2 浓度大于 1 g/L , 在酸性条件下, 会形成硅酸溶胶或者凝胶^[9]。硅酸的形造成造成两方面的危害: 一是过滤非常困难, 二是硅酸的三维网络结构会造成金属离子的夹带损失, 同时阻碍浸出反应的进行^[10]。

在本试验中, 该黏土矿含有大量硅, 经钠盐焙烧-酸浸后, 大量硅溶出, 形成硅酸, 造成过滤非常困难, 长达三四个小时, 甚至八个小时。而且硅酸会阻碍钪和钛的浸出, 钪和钛的浸出率极低。探索试验表明, 增大浸出的液固比可以暂时解决硅酸的问题。因此, 后续钠盐焙烧-酸浸工艺的液固比控制为 $20:1$ 。

2.2 钠盐焙烧-酸浸试验

2.2.1 碳酸钠用量试验

碳酸钠用量试验的焙烧条件为: 碳酸钠用量 20% 、 50% 、 80% 、 100% , 焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 2 h 。浸出条件为: 5% 硫酸, 液固比 $20:1$, 浸出温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌浸出时间 2 h 。试验结果见图1。

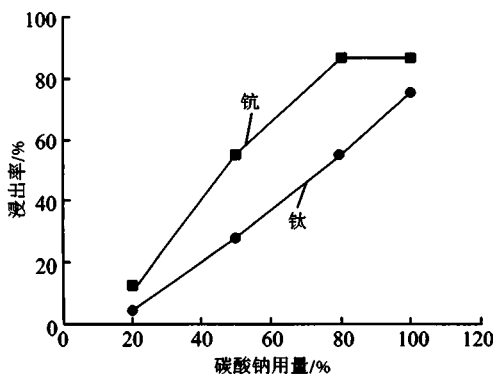


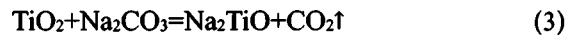
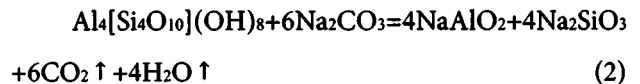
图1 碳酸钠用量试验结果

Fig. 1 Results of the dosage of Na_2CO_3 tests

由图1可知, 当碳酸钠用量为 80% 时, 钪的浸出率已达 86.45% , 继续增加碳酸钠用量, 对钪

的浸出率提高不大, 但对钛的浸出率有较大提高。为减少后续钪和钛的分离问题, 选择碳酸钠用量为 80% 。

钠盐焙烧的作用机理主要有两方面: 一方面是破坏黏土矿物的结构, 另一方面是将有价元素转为可溶性钠盐。焙烧过程的主要反应可以简单表示为^[11-14]:



2.2.2 焙烧温度试验

焙烧温度试验的焙烧条件为: 碳酸钠用量 80% , 焙烧温度 700 、 750 、 800 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 2 h 。浸出条件为: 5% 硫酸, 液固比 $20:1$, 浸出温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌浸出时间 2 h 。试验结果见图2。

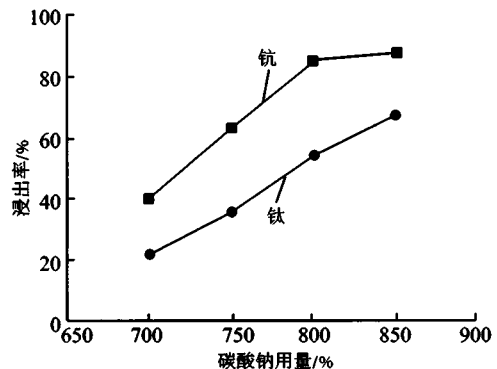


图2 焙烧温度试验结果

Fig. 2 Results of roasting temperature tests

由图2可知, 当焙烧温度低于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钪和钛的浸出率下降明显, 当焙烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钪和钛的浸出率最高, 但焙烧样出现烧结, 需要磨矿后再浸出。因此适宜的焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2.3 焙烧时间试验

焙烧时间试验的焙烧条件为: 碳酸钠用量 80% , 焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 $(0.5、1、2、4)\text{ h}$ 。浸出条件为: 5% 硫酸, 液固比 $20:1$, 浸出温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌浸出时间 2 h 。试验结果见图3。

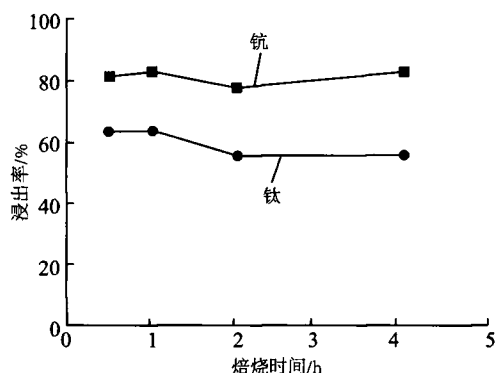


图 3 焙烧时间试验结果

Fig. 3 Results of roasting time tests

由图 3 可知, 当焙烧时间为 1 h 时, 焙烧反应已经完全, 再增加焙烧时间, 钽和钛的浸出率不再增加, 因此, 焙烧时间选择为 1 h。

由上述试验可知, 对于该黏土矿, 适宜的焙烧条件为: 碳酸钠添加量 80%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 1 h。后续进行浸出条件试验时采取该焙烧制度。

2.2.4 硫酸浓度试验

硫酸浓度试验的焙烧条件为: 碳酸钠用量 80%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 1 h。浸出条件为: 3%、5%、7%、10% (V/V) 硫酸, 液固比 20:1, 浸出温度 60℃, 搅拌浸出时间 2 h。试验结果见图 4。

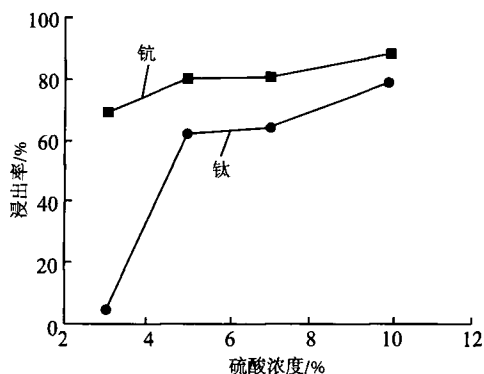


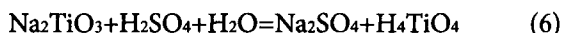
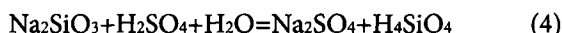
图 4 硫酸浓度试验结果

Fig. 4 Results of the concentration of H₂SO₄ tests

由图 4 可知, 增大硫酸浓度, 钽和钛的浸出率都提高, 尤其是钛的浸出率, 从 4.53% 提高到 80.55%。当采用 3% 硫酸浸出时, 浸出的终点 pH 值为 4, 而 Sc(OH)₃ 的沉淀 pH 值为 4.9 ~ 5.45^[15],

TiO(OH)₂ 的沉淀 pH 值为 0 ~ 2, 说明酸用量不够。由于目前只考虑钽和钛的浸出率, 而对钽和钛的分离暂时不进行研究, 因此选择硫酸浓度为 10%。

浸出过程中发生的反应主要有:



2.2.5 液固比试验

液固比试验的焙烧条件为: 碳酸钠用量 80%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 1 h。浸出条件为: 10% 硫酸, 液固比 5:1、10:1、15:1、20:1, 浸出温

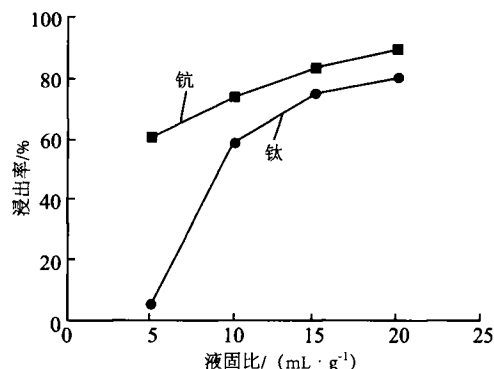
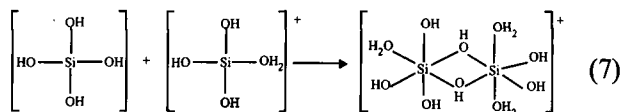


图 5 液固比试验结果

Fig. 5 Results of the ratio of liquid to solid tests

度 60℃, 搅拌浸出时间 2 h。试验结果见图 5。

由图 5 可知, 当液固比为 5:1 时, 浸出的终点 pH 值为 1, 钽的浸出率偏低, 钛几乎没有被浸出, 而且浸出液粘稠, 过滤非常困难。这是由于硅酸聚合形成了溶胶或凝胶, 反应见式 (7)。



式 (7) 中的二聚体可以进一步与 H₄SiO₄ 作用形成三聚体、多聚体, 一直聚合下去, 最终形成凝胶^[16]。提高液固比后, 硅酸的浓度降低, 降低了聚合反应的反应商, 减少了硅酸凝胶的形成, 过滤较快, 而且钽和钛的浸出率得到大幅提升。因此选择液固比为 20:1。

由条件试验可知, 钠盐焙烧 - 酸浸工艺适宜的焙烧条件为: 碳酸钠用量 80%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 1 h; 适宜的浸出条件为: 10% 硫酸, 液固比 20:1, 浸出温度 60℃, 搅拌浸出时间 2 h。铈的浸出率为 89.98%, 钪的浸出率为 80.55%。

3 结 论

(1) 四川某含铈、钪、稀土黏土矿中, 稀土以独立矿物形式存在, 与传统的风化壳淋积型稀土矿不同。直接酸浸、空白焙烧 - 酸浸对铈和钪的回收效果均不好。硫酸化焙烧 - 水浸对钪的回收效果很好, 但铈的浸出率较低。

(2) 该黏土矿含有大量硅, 经钠盐焙烧 - 酸浸后, 大量硅溶出, 形成硅酸溶胶或凝胶, 造成过滤非常困难, 而且硅酸会阻碍铈和钪的浸出。增大浸出的液固比可以暂时解决硅酸造成的过滤困难的问题。

(3) 针对该黏土矿, 钠盐焙烧 - 酸浸工艺适宜的焙烧条件为: 碳酸钠用量 80%, 焙烧温度 800℃, 焙烧时间 1 h; 适宜的浸出条件为: 10% 硫酸, 液固比 20:1, 浸出温度 60℃, 搅拌浸出时间 2 h; 铈的浸出率为 89.98%, 钪的浸出率为 80.55%。

参考文献:

- [1] 李梅, 柳召刚, 张晓伟, 等. 稀土现代冶金 [M]. 北京: 科学出版社, 2016. 11.
- [2] 张博, 宁阳坤, 曹飞, 等. 世界稀土资源现状 [J]. 矿产综合利用, 2018(4): 7-12.
- [3] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 115-120.
- [4] 徐红胜. 高硅锌矿高温酸转化沉渣基础理论及工艺研究

[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.

Xu H S. Research on the basic theory and technology of high-temperature acid conversion to precipitate Si for high-silicon zinc ores[D]. Kuming: Kuming University of Science and Technology, 2014.

[5] 杨海龙. 高硅锌矿水热酸转化及硅聚合沉淀行为研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.

Yang H L. Research on hydrothermal acid conversion of high-silicon zinc ore and polymerization precipitation behavior of silica[D]. Kuming: Kuming University of Science and Technology, 2016.

[6] 贺山明. 高硅氧化铅锌矿加压酸浸工艺及理论研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.

He S M. Experimental and theorical research on pressure leaching of high-silicon zinc oxide ores[D]. Kuming: Kuming University of Science and Technology, 2012.

[7] 陈永海, 覃文庆, 黄红军. 高硅氧化锌矿酸浸脱硅过程研究进展 [J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 14-16, 49.

Chen Y H, Qin W Q, Huang H J. Development of silica-removal study on leaching high-grade silico zinc oxide ore with sulfuric acid[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 14-16+49.

[8] 丁文涛. 高硅锌焙砂湿法浸出试验 [J]. 矿产综合利用, 2019(5): 48-51.

Ding W T. Experiment of hydrometallurgical leaching of high silicon zinc calcine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 48-51.

[9] Terry B S. The acid decomposition of silicate minerals part II. Hydrometallurgical applications[J]. Hydrometallurgy, 1983, 10(2): 151-171.

[10] Terry B S. The acid decomposition of silicate minerals part I. Reactivities and modes of dissolution of silicates[J]. Hydrometallurgy, 1983, 10(2): 135-150.

[11] 赵经贵, 刘景茂, 张新, 等. 石英、三氧化二铝、高岭土与纯碱在高温下的反应机理 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 1995(3): 87-91.

Zhao J G, Liu J M, Zhang X, et al. Mechanism of high temperature reaction of quartz, alumina, kaolin and sodium carbonate[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 1995(3): 87-91.

[12] 赵经贵, 霍丽华, 张斌, 等. 高岭土碱焙烧熟料活性组份及所合成的 4A 沸石结构与形态 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 1999(1): 90-93.

Zhao J G, Huo L H, Zhang B, et al. Active ingredients of kaolin

alkali roasting clinkers, structure & morphology of the 4A molecular sieves synthesized[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 1999(1):90-93.

[13] 曾小义, 梅其政, 孙正圆. 废 SCR 催化剂碳酸钠焙烧浸出回收二氧化钛 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2019(12): 23-28.

Zeng X Y, Mei Q Z, Sun Z Y. High efficient recycling of TiO_2 from waste SCR catalyst by Na_2CO_3 roasting and water leaching[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2019(12): 23-28.

[14] Lahiri A, Jha A. Kinetics and reaction mechanism of soda ash roasting of ilmenite ore for the extraction of titanium

dioxide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science, 2007, 38(6): 939-948.

[15] 黄礼煌. 稀土提取技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

Huang L H. Technology of extracting rare earths[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.

[16] 戴安邦. 硅酸聚合作用的一个理论 [J]. 南京大学学报: 自然科学版, 1963(3): 1-8.

Dai A B. A theory of polymerization of silicic acid[J]. Journal of Nanjing University: Natural Science, 1963(3): 1-8.

Experimental Study on Roast-leaching of Scandium and Titanium from a Clay Mine in Sichuan

Han Shihua, Yang Xiaojun, Yu Xinwen, Chen Fulin, He Ting, Yu Futao, Liu Zhigang

(Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Rare Earth Resource Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu Analytical & Testing Center (Chengdu Mineral Resources Supervision and Testing Center, Ministry of Land and Resources), Sichuan Bureau of Geology & Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: For the scandium, titanium and rare earths-bearing clay ore from Sichuan, preliminary experiments of sodium salt roasting-acid leaching, direct leaching, sulfatizing roasting-water leaching, and blank roasting-acid leaching were conducted. Results showed that the recovery of scandium and titanium by direct leaching and blank roasting-acid leaching was unsatisfactory. The recovery of titanium by sulfatizing roasting-water leaching was high, but the recovery of scandium was relatively low. Experiment results of sodium salt roasting-acid leaching showed that under roasting conditions of Na_2CO_3 dosage 80%, roasting temperature 800°C , roasting time 1h, and under leaching conditions of sulfuric acid concentration 10%, liquid to solid ratio 20:1, leaching temperature 60°C , agitation leaching time 2 h, the leaching rates of scandium and titanium were 89.98% and 80.55%, respectively. Liquid to solid ratio has a significant effect on the leaching rates of scandium and titanium, and increasing liquid to solid ratio can temporarily solve the poor filterability problem caused by silicic acid.

Keywords: Clay ore; Scandium; Titanium; roasting-leaching; Silicic acid; Filterability

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告