

含稀土磷矿中稀土和磷的综合回收^{*}

刘珍珍^{1,2,3}, 刘勇^{1,2,3*}, 何晓娟^{1,2,3}, 刘牡丹^{1,2,3}, 罗传胜^{1,2,3}

(1. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510651; 2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510651; 3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510651)

摘 要: 针对某 REO 含量 2.48%、 P_2O_5 含量 19.73% 的含稀土磷矿, 开发了选冶联合新工艺流程处理并分别回收其中的稀土和磷, 采用“浮选—磁选”流程得到稀土磷混合精矿, “化学选矿—酸化—水浸—除杂—沉淀—煅烧”和“冷冻硝酸钙—氨中和制磷肥—洗水制石膏”两条技术路线分别对稀土和磷进行综合回收利用。结果显示: 氧化稀土产品中 REO 含量 98.31%, 选矿流程稀土回收率为 62.66% (未计铈铁矿), 冶金流程稀土回收率 86.70%; 磷肥中 P_2O_5 含量 14.8%, 总氮含量 15.3%, 选矿流程磷回收率为 83.09%, 冶金流程磷回收率 85.24%。新工艺技术指标优良, 资源综合利用率, 处理含稀土磷灰石精矿合理有效, 具有广阔的工业应用前景。

关键词: 磷灰石; 稀土; 磷; 综合利用; 选冶联合

中图分类号: TD955, TD971⁺.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2017)06-0041-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.008

Recovery of Rare Earth and Phosphorus from a Rare Earth-bearing Apatite

LIU Zhenzhen^{1,2,3}, LIU Yong^{1,2,3*}, HE Xiaojuan^{1,2,3}, LIU Mudan^{1,2,3}, LUO Chuansheng^{1,2,3}

(1. Guangdong Institute of Resource Comprehensive utilization, Guangzhou 510650, China; 2. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China; 3. The Key Laboratory for Mineral Resources R&D and Comprehensive Utilization of Guangdong, Guangzhou 510650, China)

Abstract: A rare earth-bearing apatite assaying 2.48% REO and 19.73% P_2O_5 is studied in this paper. A combined beneficiation-metallurgy process is developed to recover rare earth and phosphorus from the apatite. Firstly, the process of flotation-magnetic separation is conducted to obtain a mixed rare earth-phosphorus concentrate. Then two technical routes of chemical beneficiation-acidification-water leaching-precipitating rare earth and decalcification-ammonia neutralization-evaporation and granulation are adopted to recover rare earth and phosphorus with the gypsum as the by-products. The results show that the rare earth oxide products contain 98.31% REO, and the REO recoveries of beneficiation and metallurgy process are 62.66% (without Nb-Fe concentrate) and 86.70%, respectively. The phosphate fertilizer contains 14.8% P_2O_5 and 15.3% total nitrogen. The phosphorus recoveries of beneficiation and metallurgy process are 83.09% and 85.24%, respectively. The rare earth-bearing apatite concentrate can be effectively

* 收稿日期: 2017-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51304055); 广东省科学院创新平台能力拓展专项(2016GDASPT-0104); 广东省科学院创新平台能力拓展专项(2017GDASCX-0109)

作者简介: 刘珍珍(1983-), 女, 山东莱州人, 硕士, 高级工程师, 主要从事稀贵金属的提取回收及二次资源综合利用。

通讯作者: 刘勇, E-mail: gzly11@163.com。

treated by the new process with excellent technical parameters and high comprehensive utilization. Hence, the new process has a wide prospect in the industrial applications.

Key words: apatite; rare earth; phosphorus; comprehensive utilization; combined beneficiation – metallurgy

国外俄罗斯、波兰、美国、南非、朝鲜以及我国滇、黔、川、湘等地均蕴藏着丰富的磷灰石伴生稀土矿物^[1-5]。由于矿物赋存状态复杂、稀土含量不高等原因,投入工业生产综合回收磷和稀土的很少^[6-7]。随着磷矿和稀土矿的不断开采,可开发利用的高品位磷和稀土资源越来越濒临枯竭。含稀土磷资源作为一种高值复合资源,其中磷和稀土综合回收的重要性和紧迫性近年来越来越凸显^[8],如何有效综合回收其中的磷和稀土资源,成为目前科研工作者的紧迫任务。

某含稀土磷灰石矿矿物种类复杂,磷灰石与稀土矿物相互交生,难以通过物理选矿获得满足商业要求的稀土精矿和单独的磷精矿。针对上述情况,本文开发了选冶联合处理新工艺分别对稀土和磷进行综合回收利用,并联产副产品硝酸钙和石膏,实现了资源的综合利用。

1 原料和方法

1.1 试验原料

试验原料来自于某伴生多种有价金属的复杂稀有金属矿。工艺矿物学分析结果显示,原矿矿物组成复杂,稀土矿物种类繁多,嵌布粒度微细,与磷灰石和褐铁矿连生紧密,难以通过传统选矿方法获得 REO 品位超过 30% 的稀土精矿。原矿矿物种类约 44 种,主要矿物组成和含量如表 1 所示。

表 1 原矿矿物组成 Table 1 Mineral compositions of raw ore		
矿物类型	矿物种类	含量/%
稀土矿物	独居石,直氟碳钙铈矿,氟碳铈矿,胶态稀土	2.41
铈矿物	易解石,铈铁矿,烧绿石,铈铁金红石	4.57
磷矿物	磷灰石	48.25
其他金属氧化矿物	赤铁矿,褐铁矿,磁铁矿,硬锰矿	25.74
脉石矿物	绿泥石、石英、云母、白云石、方解石、长石	17.16

由表 1 可知,矿石中的稀土矿物主要是独居石、

直氟碳钙铈矿和少量氟碳铈矿,此外还有部分胶态稀土;铈矿物主要是易解石和铈铁矿,还有少量烧绿石,铈铁金红石;含磷矿物主要为磷灰石,其次为独居石;其他金属氧化矿物有大量的赤铁矿和土状褐铁矿,少量磁铁矿、硬锰矿等;脉石矿物主要是绿泥石、石英、云母、白云石、方解石、长石等。矿石具有深度氧化特征,并且具有一定的泥化现象。

原矿主要化学成分分析如表 2 所示,可以看出稀土、磷和铈均达到工业品位要求,主要杂质元素为硅、钙、铁。可以看出原矿中有价元素多,有巨大的综合回收价值。

表 2 原矿主要化学成分分析结果 /% Table 2 Main chemical components of raw ore						
组成	REO	Fe	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	TiO ₂
含量	2.48	17.61	19.73	27.05	8.86	1.51
组成	Al ₂ O ₃	F	MgO	Sc	Nb ₂ O ₅	
含量	2.10	1.77	1.31	0.01	0.75	

1.2 试验方法

试验流程包括物理选矿、化学选矿、制备氧化稀土和制备硝酸钙、磷肥、石膏四个主要环节,通过物理选矿对稀土和磷进行预富集,化学选矿对稀土和磷、钙进行有效分离,分别得到稀土粗精矿和富钙粗磷酸溶液;稀土粗精矿经过酸化—水浸—除杂—沉淀—煅烧后得到氧化稀土;富钙粗磷酸溶液经过冷冻结晶得到副产品硝酸钙,洗水生产副产品石膏。按照图 1 所示的工艺流程即可得到氧化稀土、磷肥、硝酸钙和石膏。

2 结果和讨论

2.1 物理选矿预富集

本稀土矿中稀土矿物主要为独居石和氟碳铈矿,含稀土矿物有磷灰石。氟碳铈矿与含稀土磷灰石矿物无论是物理性质还是化学性质均相近,可浮性差异不大,用常规的选矿药剂及浮选难以分离,因此选矿通过浮选—磁选工艺选别稀土—磷混合精矿和铈铁粗精矿两个产品。具体结果如表 3 所示。

表3 原矿物物理选矿分选结果
Table 3 Physical separation results of raw ore

产品名称	产率/%	品位/%				回收率/%			
		REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe
稀土磷混合精矿	57.84	2.79	31.64	0.28	4.29	65.07	92.76	21.59	14.09
铌铁粗精矿	27.38	2.16	4.08	1.57	39.8	23.85	5.66	57.32	61.88
尾矿	14.78	1.86	2.11	1.07	28.63	11.09	1.58	21.09	24.03
合计	100	2.48	19.73	0.75	17.61	100.00	100.00	100.00	100.00

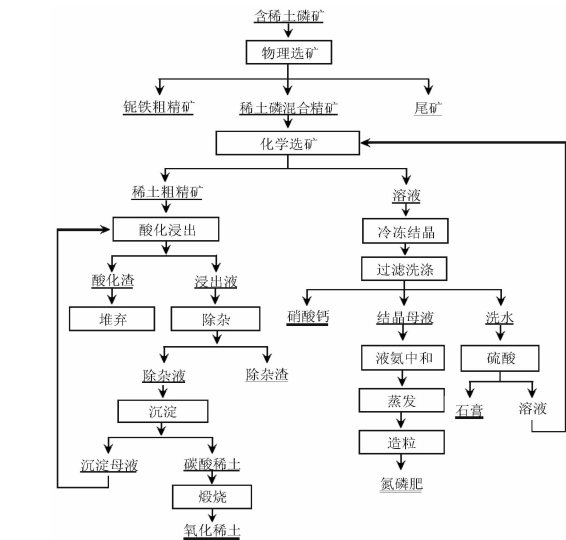


图1 含稀土磷灰石处理工艺流程

Fig.1 Process flowsheet of rare earth – bearing apatite

所得稀土－磷混合精矿的多元素化学分析见表4。

表4 稀土磷混合精矿主要元素分析结果
Tab.4 Analysis results of main elements in RE－P bulk concentrate

元素	REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	Ca	Sc	U	Th
含量/%	2.79	31.64	0.28	4.29	31.65	0.005	118.7	1212.3

注:U、Th 单位为 Bq/kg。

由表3 和表4 可知,稀土－磷混合精矿产率57.92%,含 REO 2.79%,P₂O₅ 31.64%,铌含量较低,回收价值不大。杂质主要是钙和铁,可以通过化学选矿和冶金处理分别回收其中的稀土和磷。铌铁粗精矿可通过还原熔炼—磁选—酸化分别回收其中的稀土和铌。

2.2 化学选矿富集

化学选矿的主要目的是分离并富集磷和稀土,首先采用硝酸处理含稀土磷精矿,使精矿中的磷和部分稀土都溶解至溶液中,再添加碳酸铵分离富集使稀土以稀土粗精矿的形式富集。试验条件:25 ℃,反应时间 90 min,液固比为 1.5 : 1,硝酸用量 1.2 mL/g 矿。通过化学选矿分别获得稀土粗精矿

和磷溶液。对得到的稀土粗精矿和溶液中的主要成分进行化学分析,结果见表5。

表5 稀土粗精矿和溶液的化学分析结果
Table 5 Chemical analysis of rare earth concentrate and solution

成分	REO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	F
溶液/(g · L ⁻¹)	0.28	93.62	11.28	130.5	5.65	4.63
稀土粗精矿/%	13.82	16.98	4.52	15.87	21.91	5.06

从表5 结果可知,通过化学选矿,超过 96% 的稀土富集于稀土粗精矿中,超过 85% 的磷和钙溶解于溶液中,可以看出,稀土和磷分别富集于稀土粗精矿和溶液中,完成了稀土和磷、钙的分离。

2.3 酸化—水浸—除杂—沉淀—煅烧

化学选矿可以实现稀土和磷、钙的分离,酸化—水浸—除杂—沉淀—煅烧则可实现稀土粗精矿中稀土的提取。化学选矿后,绝大部分稀土进入稀土粗精矿,稀土 REO 品位 13.82%,采用硫酸酸化分解稀土粗精矿,并通过浸出使稀土进入溶液。稀土粗精矿酸化水浸试验条件:酸矿比 1.2 : 1,酸化温度 150 ℃,酸化时间 3 h,浸出液固比 3 : 1,浸出时间 3 h,浸出温度常温。除杂、沉淀和煅烧的条件均为工业化应用试验条件,除杂条件:中和 pH = 3.5,中和反应 2 h,温度 80 ℃;沉淀条件:终点 pH = 6.5,常温沉淀 1 h;煅烧条件:850 ℃煅烧 2 h。固液分离后,浸出液通过中和沉淀除杂,除掉铁、磷、硅和部分钙杂质,液固分离后溶液加小苏打直接沉淀得到碳酸稀土,经煅烧可得氧化稀土产品。酸化残渣、除杂渣、氧化稀土产品和沉淀母液的化学成分分析结果见表6。

表6 酸化残渣、除杂渣、氧化稀土和沉淀母液的化学分析结果
Table 6 Chemical analysis of acidified residue, impurity removing residue, rare earth oxide and mother liquid

成分	REO	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	F	S
酸化残渣/%	2.18	19.38	5.86	20.58	7.29	/	18.74
除杂渣/%	0.65	7.89	0.061	0.001	40.58	/	/
氧化稀土/%	98.31	<0.01	0.08	0.23	0.016	0.09	/
沉淀母液/(g · L ⁻¹)	0.005	<0.005	0.01	0.012	0.021	<0.005	/

由表 6 可见,通过酸化—水浸—除杂—沉淀—煅烧的工艺流程,稀土粗精矿中的稀土以氧化稀土产品的形式得到了有效回收。浸出残渣中以元素钙、硫、硅和磷为主;除杂渣中主要是铁和磷;氧化稀土中的主要杂质为钙、硅和铁,可以用于萃取流程继续分离各稀土元素;沉淀母液中各杂质含量都不高,可以用于稀土的循环浸出。

根据残渣和氧化稀土产品稀土含量计算稀土浸出率和回收率分别为 88.83% 和 86.70%,实现了稀土粗精矿中稀土的浸出和回收。不计铈铁矿,选矿部分稀土回收率为 62.66%,冶金流程稀土回收率为 86.70%。

2.4 冷冻硝酸钙—氨中和制磷肥—洗水制石膏

化学选矿得到的溶液含有大量的钙、磷酸根,首先采用冷冻结晶脱除硝酸钙,然后氨中和制取磷肥,利用洗水制取副产品石膏。试验条件:冷冻温度 -10℃,冷冻时间 12 h,氨中和 pH=6.5。硝酸钙、磷肥和副产品石膏的主要化学成分见表 7,磷肥产品标准分析见表 8。

表 7 硝酸钙、磷肥和石膏产品化学分析结果 /%

Table 7 Chemical analysis of calcium nitrate, phosphate and gypsum

成分	Ca	Mg	Fe	P ₂ O ₅	Al
磷肥	8.59	0.25	0.04	14.81	0.035
硝酸钙	15.12	--	0.007	1.66	0.017
石膏	25.36	0.012	0.006	1.03	0.03
成分	F	Sc	Nb ₂ O ₅	REO	
磷肥	0.6	<0.002	0.012	0.02	
硝酸钙	--	<0.002	<0.007	0.01	
石膏	0.1	<0.002	<0.007	0.01	

表 8 磷肥标准分析结果 /%

Table 8 Standard analysis results of phosphate fertilizer

总氮(N)	有效磷(P ₂ O ₅)	水溶磷占有有效磷比例	水分
15.3	14.8	98.79	2.36

从表 7 可以看出,硝酸钙和石膏中稀土和磷等杂质含量低,钙含量高;磷肥中氮和磷含量高,杂质含量低;从表 8 的结果可知,磷肥中总养分(N+P₂O₅)含量 30.1%,水溶磷占有有效磷百分率为 98.79%,水分含量为 2.36%,满足 GB 15063—

2009^[9] 中浓度复混肥料(复合肥料)的标准要求。计算可得,选矿流程磷回收率为 83.09%,冶金部分磷肥产品磷回收率为 85.24%。

3 结论

(1)某含稀土磷灰石矿矿物组成复杂,稀土矿物种类繁多,嵌布粒度微细,与磷灰石和褐铁矿连生紧密,难以通过传统选矿方法获得 REO 品位超过 30% 的稀土精矿和不含稀土的磷灰石精矿。

(2)通过工艺矿物学对原矿的深入分析发现,优化的物理选矿产品为稀土—磷混合精矿和铈铁粗精矿。通过“浮选—磁选”流程得到稀土磷混合精矿和铈铁粗精矿,再采用“化学选矿—酸化—水浸—除杂—沉淀—煅烧”和“冷冻硝酸钙—氨中和制磷肥—洗水制石膏”两条技术路线分别对稀土和磷进行综合回收利用。

(3)采用选冶联合工艺处理含稀土磷灰石矿,选矿流程稀土回收率为 62.66%(未计铈铁矿),冶金流程稀土回收率 86.70%;选矿流程磷回收率为 83.09%,冶金流程磷回收率 85.24%。

参考文献:

[1] 汪胜东,蒋开喜,蒋训雄,等. 硝酸法生产磷酸过程中稀土的浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2011(8):25-27.

[2] 张杰,陈飞,张覃,等. 贵州织金含稀土中低品位磷块岩工艺矿物学特征[J]. 稀土,2010,31(2):71-74.

[3] 宋传玉,林学丰. 俄罗斯稀土工业的发展现状[J]. 稀有金属快报,2001(12):1-5.

[4] 王明沁. 波兰从磷灰石中提取稀土[J]. 稀土信息,1994(Z1):20.

[5] 张红英,罗传胜,陈志强,等. 某磷灰石稀土矿选矿试验研究[J]. 稀土,2013,34(5):58-62.

[6] 王良士,龙志奇,黄小卫,等. 湿法磷酸生产过程中控制稀土走向的研究[J]. 中国稀土学报,2008,26(3):307-312.

[7] 金会心,李军旗,吴复忠. 含稀土磷矿酸解动力学及稀土浸出机理[J]. 北京科技大学学报,2011,33(9):1071-1077.

[8] 龙志奇,王良士,黄小卫,等. 磷矿中微量稀土提取技术研究进展[J]. 稀有金属,2009,33(3):434-441.

[9] 章明洪,王连军,刘刚,等. 复混肥料(复合肥料):GB15063—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

引用格式:刘珍珍,刘勇,何晓娟,等. 含稀土磷矿中稀土和磷的综合回收[J]. 矿产保护与利用,2017(6):41-44.

LIU Zhenzhen, LIU Yong, HE Xiaojuan, et al. Recovery of rare earth and phosphorus from a rare earth-bearing apatite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6):41-44.