

攀西钒钛磁铁矿尾矿中钪的提取工艺研究

黄雯孝, 卢可可

(广东省矿产应用研究所, 国土资源部放射性与稀有稀散矿产重点实验室,
广东 韶关 512026)

摘要: 通过研究分析攀西钒钛磁铁矿尾矿中钪在各矿物中的分布规律及赋存状态, 制定出“选矿预富集-碱性焙烧-酸浸-萃取与反萃取富集分离钪-制备氧化钪产品”的工艺路线。得出焙烧试验添加剂用量、焙烧温度、焙烧时间对钪的浸出率影响关系, 确定了萃取与反萃取、洗涤、净化除杂及草酸沉淀钪时的工艺条件, 最终得到99.22%的Sc₂O₃产品。本试验为实现攀西钒钛磁铁矿尾矿中钪的综合回收提供了技术依据。

关键词: 钒钛磁铁矿尾矿; 钪; 普通辉石; 焙烧; 萃取

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.02.024

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 02-0135-005

攀西地区是我国钒钛磁铁矿重要的成矿带, 是我国主要的铁矿石基地之一, 矿石储量占我国铁矿石总储量的百分之十五左右^[1]。攀西钒钛磁铁矿中具有回收利用可能的共、伴生组分有: V、Ti、Co、Ni、Cu、S、Sc、Ga等, 现主要共、伴生组分钒与钛已实现了深度开发, 硫化物中的Co、Ni、S已开始回收利用, 但钪、镓等的利用还处于试验研究阶段^[2]。

攀枝花钒钛磁铁矿在选矿过程中, 钪先是富集到选铁尾矿, 在随后的选钪过程中, 钪富集到钪精矿和选钪尾矿。选钪尾矿中的钪以Mg-Fe-Sc

类质同象的形式进入普通辉石、角闪石、钛铁矿中^[3-6]; 尽管尾矿含钪品位低, 且钪的赋存载体是一种性质极其稳定的造岩硅酸盐矿物结构, 与锆英石类同^[7], 但该尾矿的数量巨大, 针对其开展钪的提取工艺研究工作尤为重要。

1 试验原料及性质

1.1 矿石化学组成

试验原料为红格矿区预抛尾的粗粒尾矿及经球磨选钪后的细粒尾矿混合而成的综合样, 其多元元素分析结果见表1。

表1 试样化学多项分析/%
Table 1 Chemical multinomial analysis of samples

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | K ₂ O | Na ₂ O | S | P ₂ O ₅ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 29.58 | 6.02 | 29.32 | 9.65 | 9.49 | 11.75 | 0.19 | 0.37 | 0.85 | 0.35 | 1.17 |
| MnO | Cr ₂ O ₃ | ZnO | NiO | CoO | CuO | CdO | Zr(Hf)O ₂ | Loss | Sc ₂ O ₃ | |
| 0.28 | 0.13 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | < 0.01 | < 0.01 | 0.90 | 0.0037 | |

收稿日期: 2018-12-14

作者简介: 黄雯孝 (1967-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为矿产资源综合利用

采用 MLA 矿物自动定量检测系统测定综合样的矿物组成及含量，未发现钪的独立矿物。主要矿物组分分析结果见表 2。

表 2 主要矿物组分及其含量

Table 2 Major mineral components and their contents

| | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 矿物名称 | 普通辉石 | 钛磁铁矿 | 钛铁角闪石 | 斜长石 | 绿泥石 | 橄榄石 |
| 含量/% | 30.567 | 18.143 | 15.682 | 6.501 | 5.144 | 3.635 |
| 矿物名称 | 镁绿泥石 | 磷灰石 | 黑云母 | 阳起石 | 蛇纹石 | 黝帘石 |
| 含量/% | 2.279 | 2.053 | 1.976 | 1.627 | 1.318 | 1.297 |

1.2 单矿物中钪的含量分析

根据攀西红格矿区钒钛磁铁矿中钪的赋存状态研究成果^[3-6]，通过对样品进行脱泥、磁选、人工重砂、浮选及反浮选、精选等作业，分离提取钛铁矿、钛磁铁矿、普通辉石+角闪石、长石、矿泥和其他（橄榄石等）等单矿物并进行钪的含量分析，其结果见表 3。

表 3 钪在各矿物中的含量及分布率

Table 3 The content and distribution rate of scandium in various minerals

| 矿物种类 | 矿物含量/% | Sc ₂ O ₃ 含量/% | 钪分布率/% |
|----------|--------|-------------------------------------|--------|
| 普通辉石+角闪石 | 37.27 | 0.0068 | 66.70 |
| 钛铁矿 | 16.99 | 0.0033 | 15.09 |
| 钛磁铁矿 | 18.41 | 0.0013 | 6.30 |
| 其它（橄榄石等） | 15.34 | 0.0015 | 6.02 |
| 矿泥（绿泥石等） | 5.91 | 0.0037 | 5.76 |
| 长石 | 6.08 | 0.00009 | 0.15 |

从表 3 可以看出，钪在各种类型的岩石中均有分布，主要分布在辉石和角闪石混合物中，分布率达到 66.70%，钛铁矿中的分布率为 15.09%。

2 试验方案

根据试样性质及工艺矿物学特征，制定“选

矿预富集-焙烧-浸出-萃取与反萃取富集分离钪-制备氧化钪产品”的工艺路线。

3 试验及结果分析

3.1 选矿预富集

根据试样工艺矿物学特征及提取的单矿物中钪的分布规律，经过一系列探索试验，确定选矿

试验流程见图 1，全流程试验选矿结果见表 4，所得钪精矿多项分析及主要矿物半定量分析组成分别见表 5、6。

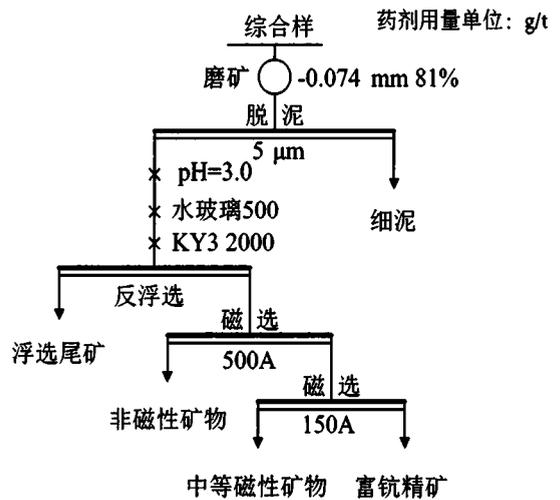


图 1 钪全流程试验选矿流程

Fig.1 Flow chart of scandium complete process test and beneficiation

表 4 全流程选矿试验结果

Table 4 Ore dressing test resultsof the whole process

| 产物名称 | 总产率/% | Sc ₂ O ₃ 含量/% | 钪回收率/% |
|--------|--------|-------------------------------------|--------|
| 细泥 | 5.91 | 0.0037 | 5.91 |
| 浮选尾矿 | 42.59 | 0.0021 | 24.09 |
| 非磁性矿物 | 8.46 | 0.0006 | 1.37 |
| 中等磁性矿物 | 5.22 | 0.0030 | 4.23 |
| 富钪精矿 | 37.82 | 0.0063 | 64.40 |
| Σ | 100.00 | 0.0037 | 100.00 |

表 5 钪精矿产品化学多项分析结果/%

Table 5 Results of chemical multinomial analysis of scandium concentrate products

| Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | Sc ₂ O ₃ | Loss |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|------|
| 4.35 | 46.25 | 10.53 | 17.63 | 12.48 | 0.34 | 0.98 | 5.68 | 0.0063 | 1.34 |

表 6 钪精矿产品主要矿物组成/%

Table 6 Scandium concentrate products mainly composed of minerals

| 物相名称 | 半定量 |
|------|--------|
| 普通辉石 | 56 ± 5 |
| 角闪石 | 32 ± 5 |
| 其他 | 12 ± 5 |

通过全流程试验，获得了总产率为 37.82%、Sc₂O₃ 含量为 0.0063%、总回收率为 64.40% 的富钪精矿，钪的富集比为 1.70；由钪精矿的主要矿物组成成分可知，钪精矿主要由普通辉石和角闪石组

成，二者合计占85%以上；另从钪精矿的化学多项分析结果数据表明，矿物中Fe、Ca、Si、Mg、Al、Ti元素的含量较高。

3.2 焙烧与浸出试验

如何经济有效地将钪从结构稳定的载体矿物中解离出来并进入浸出液中，是实现回收钪的关键一步。为了确定钪的最有效浸出条件，以富钪精矿为原料，进行系列探索试验，常温常压下以浓硫酸、浓盐酸、硫酸+盐酸、硫酸+氢氟酸等作浸出剂，进行了包括不同酸用量、温度、时间及矿物粒度等多种条件下的强化浸出试验，钪的浸出率均很低，不及35%；在200~230℃条件下硫酸化焙烧后再用浓盐酸或氢氟酸浸出，钪的浸出率也只有56%~70%；采用添加氢氧化钠或碳酸钠高温预处理后再盐酸浸出，钪的浸出率可高于90%。但添加氢氧化钠进行高温预处理时，存在其产物为熔融体且粘牢坩埚等问题；因此，本工艺研究选择以无水碳酸钠为高温处理时的添加剂。

高温处理时碳酸钠用量、焙烧温度、焙烧时间对钪的浸出率影响见图2~4。

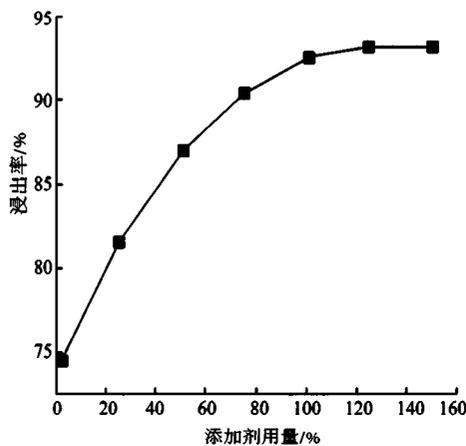


图2 添加剂不同用量钪的浸出结果

Fig. 2 Leaching results of scandium with different amount of additive

实验室扩大试验时，为了提高浸出液中钪离子的含量，采用二次循环浸出方式，即第一次浸出时

表8 浸出液成分的多项分析结果/(mg·L⁻¹)

Table 8 Results of multiple analysis of the composition of leachate

| 总 Fe | Sc | Mn | Ca | Al | Ti | Si | Zr | [Cl] [*] | [H ⁺] [*] |
|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------------------|--------------------------------|
| 10260 | 27.29 | 131.3 | 11900 | 4813 | 2022 | 78.7 | 17.6 | 173451 | 3.22 |

* 单位为: g/t。

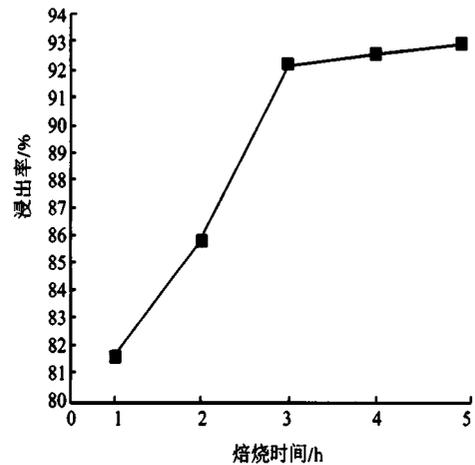


图3 不同焙烧时间钪的浸出结果

Fig. 3 Results of scandium leaching at different roasting time

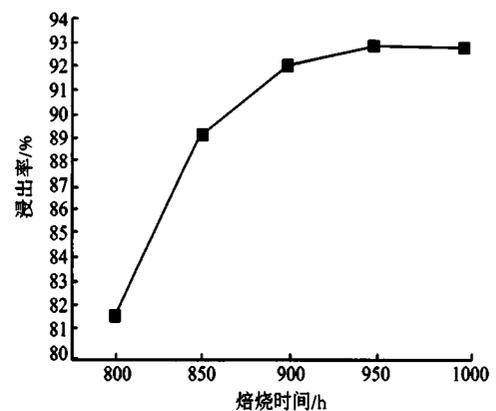


图4 不同焙烧温度钪的浸出结果

Fig. 4 Results of scandium leaching at different roasting temperatures

选择高温焙烧处理时温度为900~950℃，焙烧时间3h，无水碳酸钠用量为原矿的50%，高温焙烧完成后先用适量水搅拌洗涤焙砂二次除去残余的碱；30%盐酸浸出时，液固比4:1，温度80℃，浸出时间2h，综合条件下的验证试验结果见表7。

表7 综合条件验证试验结果/%

Table 7 The test results were verified by comprehensive conditions

| 序号 | Sc 浸出率 | 渣中残余钪品位 | 渣率 |
|----|--------|---------|-------|
| 1 | 92.58 | 0.0006 | 81.0 |
| 2 | 92.31 | 0.0009 | 77.8 |
| 3 | 92.83 | 0.0008 | 78.6 |
| 平均 | 92.57 | 0.00077 | 79.13 |

用上一批次的浸出液，第二次浸出时采用30%盐酸；经过二次浸出后获得的浸出液多项分析见表8。

3.3 萃取与反萃取富集、分离试验

(1) 依据浸出液的性质特征，以 35% P204+15% 仲辛醇 + 煤油的有机相为萃取剂，萃取相比 (O/A) = 1:15，四级逆流连续萃取后，萃余液中 Sc^{3+} 浓度可降至 0.012 mg/L， Sc^{3+} 萃取率达到 99.95%，接近被完全萃取。

(2) 利用钛离子在硫酸 + 双氧水共同存在条件下易转换生成为硫酸氧钛^[8-9]的性质；反萃取前，采用 30% 双氧水: 98% 浓硫酸: 水 = 1:0.8:11 (体积比) 的洗涤液对有机相进行二级逆流洗涤，洗涤相比 (O/A) = 3:4。铁、钛的洗涤脱除率分别为 85.53%、73.89%，钪的损失率为 0.73%。

(3) 采用 4 mol/l 的氢氧化钠溶液为反萃取剂，反萃取相比 (O/A) = 2:1；反萃取得到的沉淀物用 6N 盐酸在加热条件下返溶；酸溶解液化学分析结果: Sc: 1456 mg/L Fe: 63 mg/L Ti: 501 mg/L。

3.4 制备氧化钪产品

反萃取沉淀物用盐酸溶解后获得的溶液中 Sc/Fe=23.11，Sc/Ti=2.91；搅拌条件下，初期采用固体氢氧化钠，后期用 10% 的碳酸钠溶液微调节，pH 值从 0.5 至 3，加热至沸腾约 10 min，使 $Ti(OH)_4$ 水解为 TiO_2 ^[10-11]，考察各金属离子的水解率与 pH 值的关系，见图 5。

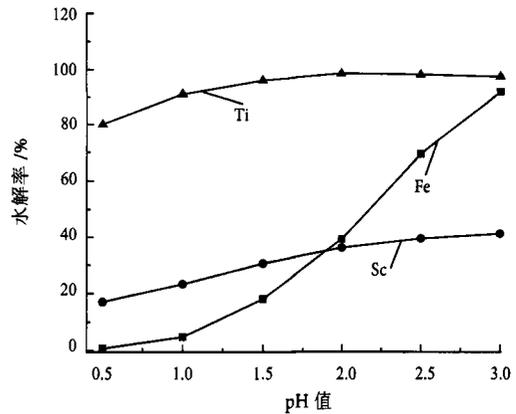


图 5 加热条件下钪、铁、钛离子在不同 pH 值的水解率

Fig. 5 Hydrolysis rates of Scandium, Iron and Titanium ions at different pH values under heating conditions

由图 5 可知，当溶液 pH 值上升至 1 时，水解除钛率可达 90.71%，除铁率 33.3%，而钪的损失率为 4.83%。当 pH 值继续升高时，钛、铁的去除率均增大，但钪的损失率增大的趋势更大。因此加热水解除杂的较佳 pH 值为 1。

经加热水解除杂后得到的滤液，在 80℃ 水浴中，搅拌条件下按化学计量缓慢加入 10% 草酸液沉淀钪，同时，要间断滴加 10% 氢氧化钠液，维持整个沉淀过程的 pH 值为 3.5 ~ 4.0；最后加热至沸腾并陈化 10 min，钪沉淀率为 92.75%。烘干后，盛入刚玉坩埚并置于预设温度为 850℃ 的马弗炉中煅烧 2.5 h；产物用 3 mol/L 的盐酸液在加热条件下溶解过滤后，按前述方法用草酸液再重复提纯一次，煅烧得到的氧化钪产品检测分析结果见表 9。

表 9 氧化钪产品检测分析结果 / %
Table 9 Results of Scandium oxide product detection and analysis

| Sc ₂ O ₃ | Zn | Fe | Bi | MgO | Cd | SiO ₂ | Mn | CaO | Zr |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|------------------|---------|--------|--------------------------------|
| 99.22 | 0.00566 | 0.01023 | 0.00088 | 0.0050 | 0.1055 | 0.01553 | 0.00123 | 0.3794 | 0.01023 |
| Cr | Ti | Pb | Sn | W | Cu | Al | V | Ni | RE ₂ O ₃ |
| 0.00121 | 0.00148 | 0.00746 | 0.01323 | 0.00011 | 0.0201 | 0.08266 | 0.00088 | 0.0123 | 0.1274 |

4 结 论

(1) 根据矿石工艺矿物学特征和矿石性质，确定了攀西钒钛磁铁矿尾矿中钪的提取工艺路线；常温常压下，酸浸工艺，钪浸出率很低；采用无水碳酸钠高温预处理再盐酸浸出，钪的浸出率可达到 92% 以上，浸出渣中 Sc₂O₃ 的残余品位能够降

至 6 ~ 9 g/t。

(2) 采用“选矿预富集 - 添加无水碳酸钠高温焙烧预处理 → 盐酸浸出 → P204 萃取 → 洗涤 → 反萃取 → 净化除杂 → 草酸沉淀 → 煅烧”工艺流程，钪总回收率为 50.5%。

(3) 本工艺流程实验室扩大试验制取的产品，

Sc₂O₃ 的品位为 99.22%。

参考文献：

- [1] 王龚. 攀西地区钒钛磁铁矿中稀有分散元素富集规律 [D]. 成都: 成都理工大学, 2017. 1-82.
- Wang G. Enrichment of Rare Dispersed Elements in Vanadium Titanium Magnetite in Panxi Region [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017:1-82.
- [2] 刘亚川, 丁其光. 中国西部重要共伴生矿产综合利用 [M]. 北京, 冶金工业出版社 2008. 79-102.
- Liu Y C, Ding Q G et al. Comprehensive Utilization of Important Associated Mineral Resources in Western China [M]. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2008. 79-102.
- [3] 朱秀松, 肖骅昭. 关于攀枝花、太和、红格钒钛磁铁矿中钪的赋存状态和选冶过程中的走向研究 [J]. 化工冶金, 1981(2): 93-103.
- Zhu X S, Xiao H Z. Study on the Occurrence of Scandium in Panzhihua, Taihe and Hongge Vanadium-titanium Magnetite and the Trend of its Preparation [J]. Chemical Metallurgy, 1981 (2) : 93-103.
- [4] 吕宪俊, 程希翱, 周国华. 攀枝花铁矿石中钪的赋存状态研究 [J]. 矿冶工程, 1992, 12 (4) : 35-39.
- Lv X J, Cheng X A, Zhou G H. Occurrence of Scandium in Panzhihua Iron Ore [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1992,12 (4) : 35-39.
- [5] 于仲权, 黄鑫泉. 攀枝花钒钛铁矿现有选冶流程中钪的走向及富集部位的考查 [J]. 化工冶金, 1981(2): 88-91.
- Yu Zhongquan, Huang Xinquan. Investigation on the Trend and Enrichment of Scandium in the Existing Smelting Process of Vanadium Ilmenite in Panzhihua [J]. Chemical Metallurgy, 1981 (2) : 88-91.
- [6] 黄霞光, 罗国清, 李亚平. 攀西钒钛磁铁矿中钪的赋存状态研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2016(6): 80-84.
- Huang Xiaguang, Luo Guoqing, Li Yaping. Study on the Occurrence State of Scandium in Panxi Vanadium Titanium Magnetite [J], Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2016 (6): 80-84.
- [7] 伊腾尚, 仙场谦次. 日本矿业会志, 1975 (5):347(27).
- Itenshang, A S, et al. Japan Mining Association, 1975 (5): 347 (27).
- [8] 冯彦琳, 王靖芳, 王海林. 用萃取法从硫酸法钛白废液中提取钪 [J]. 稀土, 1997(2):46-47.
- Feng Y L, Wang J F, Wang H L. Extraction of Scandium from Waste Liquor of Titanium Dioxide by Sulphuric Acid Method [J], rare earth, 1997 (2) : 46-47.
- [9] 谈志治. 从钛白水解母液中回收氧化钪中试报告 [J]. 广州化工, 1987(1): 45-48.
- Tan Z Z, A Pilot Study on Recovery of Scandium Oxide from the Raw Liquor of Titanium Dioxide Hydrolyzation [J], Guangzhou Chemical Industry, 1987 (1) : 45-48.
- [10] 郝琳, 吉维群, 陈新贵, 等. 钛白粉生产中操作条件对水解过程的影响 [J]. 无机盐工业, 2006,38(3):25- 29.
- Hao L, Ji W Q, Chen X G, et al. Effect of Operating Conditions on Hydrolysis Process in Titanium Dioxide Production [J]. Inorganic Salt Industry, 2006,38 (3) : 25-29.
- [11] 李海, 童张法, 陈志传, 等. 钛白废酸中钪的提取工艺改进 [J]. 无机盐工业, 2006,38(9):51- 53.
- Li H, Tong Z F, Chen Z C, et al. Improvement of Extraction Technology of Scandium from Titanium White Waste Acid [J]. Inorganic Salt Industry, 2006,38 (9) : 51-53.

Study on Scandium Extraction Technology for Panxi Vanadium Titanium Magnetite Tailings

Huang Wenxiao, Lu Keke

(Guangdong Institute of Mineral Applications, Key Laboratory of Radioactive and Rare Scattered Mineral Resources of Ministry of Land and Resources, Guangdong, Shaoguan, China)

Abstract: By studying and analyzing the distribution law and occurrence state of scandium in various minerals in panxi vanadium titanium magnetite tailings, the technological route of "preconcentration of ore dressing-alkaline roasting-acid leaching-extraction and reverse extraction-concentration and separation of scandium-preparation of scandium oxide products" was worked out. The relationship between the amount of additives, roasting temperature and roasting time on scandium leaching rate was obtained. The technological conditions of extraction and reverse extraction, washing, purifying and removing impurity and scandium oxalate precipitation were determined. Finally, 99.22% of Sc₂O₃ products were obtained. This test provides a technical basis for the comprehensive recovery of scandium from panxi vanadium titanium magnetite tailings.

Keywords: Vanadium Titanium Magnetite Tailings ; Scandium ; Pyroxene ; Roasting ; Extraction