

从铝土矿、磷矿及钽铌矿中综合回收稀土的研究进展

匡敬忠, 肖坤明, 曾军龙

(江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 从国内外稀土矿资源状况及其赋存特点出发, 论述了国内外一些稀土的选矿方法, 重点综述了国内外从矿物中综合回收稀土的研究现状。从资源保护和优化利用角度出发, 展望了从铝土矿、磷矿及钽铌矿中综合回收稀土的发展前景及方向。

关键词: 稀土; 铝土矿; 磷矿; 钽铌矿; 选冶联合

中图分类号: TD955

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012) 01-0081-05

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在, 其赋存状态主要有三种^[1]: (1) 作为矿物的基本组成元素, 稀土以离子化合物形式赋存于矿物晶格中, 构成矿物的必不可少的成分。这类矿物通常称为稀土矿物, 如独居石、氟碳铈矿等。以白云鄂博矿超大型稀土矿为典型, 此类稀土品位比较高, 一般有 3% ~ 10%, 多是轻稀土。用重选、磁选、浮选等方法现在就能得到合格的稀土精矿。(2) 呈离子状态被吸附于某些矿物的表面或颗粒间。这类矿物主要是各种粘土矿物、云母类矿物。此类稀土品位比较低, 一般有 0.05% ~ 0.5%, 多是重稀土。用化学方法, 经淋洗、沉淀、灼烧等可得到混合稀土氧化物。这类状态的稀土元素很容易提取。(3) 作为矿物的杂质元素, 以类质同象置换的形式, 分散于造岩矿物和稀有金属矿物中, 这类矿物可称为含有稀土元素的矿物, 如磷灰石、铝土矿、钽铌矿等。此类稀土总量不少, 但是在矿物中很分散。所以很难单独回收, 综合利用则显得十分重要。

稀土在社会发展中及军事等方面具有重要的地位和作用。在未来, 稀土起的作用将越来越重要。现在工业用的稀土均为前两种的矿物形式存在的稀土。回收利用第三类稀土, 既实现了资源可持续发

展, 又为社会带来效益。更重要是有些稀土元素大部分是以第三类形态存在的(比如全球 75% ~ 80% 的钽伴生于铝土矿中), 但是单独开采又没有工业价值, 所以综合回收显得比较重要。本文综述了从铝土矿、磷矿和钽铌中综合回收稀土的研究, 同时展望了从这类矿物中回收稀土的发展前景。

1 从铝土矿中回收稀土

我国铝土矿中, 很多在成分分析中表明这些铝土矿含有多种稀土金属, 其中包括钽与镧系元素。杨军臣^[2]等在研究铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态以及走向查定, 得出稀土主要呈分散状态存在于三水硬铝石、高岭石等矿物中, 并不是以矿物形式存在, 也不是以离子状况吸附存在, 所以不能用简单的选矿方法进行富集, 也不能采用淋洗的方法处理。在氧化铝生产中, 稀土主要富集于赤泥中。赤泥中的稀土主要以类质同相形式分散于铝土矿及其副矿物如金红石、钛铁矿、锐钛石、锆英石、独居石等中^[3]。在我国, 对赤泥的综合利用已经进行了大量研究工作^[4, 5], 在水泥制造、建筑粘和剂方面实现了工业化生产, 也还有些提取铝和钠金属, 都取得了很好的经济效益。但是赤泥中稀土金属提取方面的研

收稿日期: 2010-12-29

作者简介: 匡敬忠(1971-), 男, 江西泰和人, 博士, 教授, 主要从事矿物加工与物质分离研究。

究进行的比较少。在国外,对赤泥中回收稀土的研究不少,特别是从赤泥中回收钕。希腊的 Orhsenk-tihn Petropulu M 等^[6]研究了用稀硝酸酸浸赤泥,采用离子交换法从浸出液中分离钕、镧系元素的方法。效果很好,而且进行溶剂萃取富集提纯钕及其它稀土的半工业化试验取得了成功。俄罗斯的 Smimov D I 等^[7]研究了树脂在赤泥矿浆中回收富集钕等的新工艺,可得到 98%~99% 的钕。

综上所述,从铝土矿中回收稀土,多是从赤泥中回收的。并且我国在这方面的研究还是很少。从国外研究来看,从铝土矿中回收稀土的研究很多,特别是从赤泥中回收钕。从研究结果来看,赤泥中回收稀土金属在技术上是可行的。但是最终还要从微量中萃取或离子交换的方法提取稀土,废水的处理很大,能耗高,没有经济效益。

2 从磷矿中回收稀土

自然界的稀土元素除了赋存在各种稀土矿中外,还有相当大的一部分与磷灰石和磷块岩共生。世界磷矿总储量约为 1000 亿吨^[8],其中稀土平均含量为 0.05%,按此估算,世界磷矿中伴生的稀土总量为 5000 万吨。在磷块岩中的稀土元素主要呈类质同象形式赋存于胶磷矿或微晶磷灰石中,稀土含量与主元素磷的含量有密切的相关关系,最高含量可达 0.3%,且钇族稀土往往有较高的比例。

表 1 世界主要含稀土磷矿

Table 1 The world's major phosphate rock containing rare earth

| 国家 | 地区 | 矿石 | 稀土储量/万吨 | 品位/% |
|-----|-------|-------|----------|----------|
| 俄罗斯 | 西宾 | 磷灰石 | 900~2000 | 0.5~5 |
| 俄罗斯 | 科拉半岛 | 磷灰石 | 1600 | 0.5~0.67 |
| 美国 | 田纳西州 | 兰色磷块岩 | / | 0.045 |
| 美国 | 佛罗里达州 | 褐色磷块岩 | / | 0.046 |
| 美国 | 爱达荷州 | 磷矿 | / | 0.056 |
| 越南 | 老街 | 磷矿 | / | 0.031 |
| 埃及 | 马哈米特 | 磷矿 | / | 0.028 |
| 中国 | 云南 | 磷块岩 | 40 | 0.022 |
| 中国 | 贵州 | 磷块岩 | 144.6 | 0.05~0.1 |

磷矿石中稀土元素赋存状态并不是以矿物形式存在,也不是以离子状况吸附存在^[9],所以也不能用简单的选矿方法进行富集或淋洗的方法处理。多数是在磷矿加工的时候综合回收。磷矿加工分为湿

法和火法。火法磷酸生产中,稀土主要进入硅酸盐熔渣中,再用大量的酸浸出,过滤除去硅,再采用 TBP 等萃取回收稀土,稀土回收率可达 60%^[10]。火法磷酸加工回收稀土中,能耗高,熔渣分解酸耗大,成本显得较高,且还有污染环境的粉尘和有毒气体产生,所以,现在磷酸加工中用火法越来越少了。湿法磷酸生产中根据分解酸可分为盐酸法、硝酸法和硫酸法。下面重点介绍采用这三种方法综合回收稀土的研究。

2.1 盐酸法

以色列矿业在 20 世纪 60 年代初,就实现了盐酸法生产磷酸工艺的工业化。该方法将盐酸与磷矿反应,生成磷酸及氯化钙,采用萃取法提取磷酸,则稀土元素大部分进入分解液。然后从分解液中提取稀土。

从分解液中提取稀土的方法主要分为两类^[11]:一是中和沉淀法富集稀土。其原理是利用稀土磷酸盐溶解度随酸度降低而减少这一性质,常用中和剂(如石灰、石灰石以及氨)中和酸分解液使稀土以稀土磷酸盐沉淀析出。但是由于存在共同沉淀问题,很多非稀土杂质也沉淀在稀土富集物中,使得其稀土含量只有 20%~30%,还需要进一步提纯,在经济上就变得非常困难。另外一种溶剂萃取法富集稀土。萃取富集稀土有着明显的优势,特别随着萃取分离技术的发展,萃取提取稀土具有处理能力大、对磷化工干扰小、回收稀土纯度高的特点,得到了比较广泛的应用,不过成本仍然比较高,特别是分解液稀土浓度不高的情况。

盐酸法由于工业复杂,副产品氯化钙难以回收利用等问题,未能得到广泛的使用。仅过十年,硝酸法就得到了较大的发展。

2.2 硝酸法

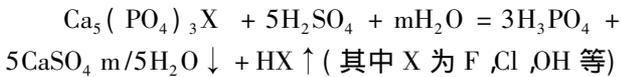
硝酸法加工磷矿,其优点是利用硝酸中氢根分解磷矿,而硝酸根可作为氮肥保留在产品中。实现了对硝酸的双重利用,表现出较好的经济技术优势。20 世纪 70 至 80 年代,硝酸法得到了较大的发展,特别是在前苏联。硝酸法生产稀土浸出率高达 95%,这就使得稀土的提取与硝酸磷肥的生成过程有机结合,保证了稀土较高的回收率^[12]。同时稀土元素都进入了硝酸分解液。可用盐酸分解液相似的方法提取稀土,得到差不多的效果。

2.3 硫酸法

硫酸法在磷酸生产中占有较大的比例。通常说

的“湿法磷酸”主要就是指硫酸法生产得到的磷酸。硫酸法的特点是生成的副产品硫酸钙是沉淀,所以与磷酸液相可以很简单的分离。此工艺流程短,具有很大的优越性,因此受到了较大的关注,包括俄罗斯在内的磷矿资源大国也对硫酸湿法处理磷矿工艺进行了调整,因此硫酸法回收稀土的工作逐渐引起各方关注。

磷矿与硫酸发生的主要反应化学式如下:



俄罗斯、波兰^[13,14]等国先后对硫酸湿法处理磷矿过程中稀土的回收开展了研究,国内贵州大学、四川大学和北京有色金属研究总院^[17-19]等对硫酸法中稀土的走向以及回收也进行了研究。目前,从磷酸中回收稀土工艺主要可以分为两种:即从磷石膏提取稀土和从磷酸中提取稀土。

2.3.1 从磷石膏中提取稀土

各国早期研究主要是从磷石膏中提取稀土。俄罗斯的 Lokshin^[13]采用硫酸浸出磷石膏中的稀土,再采用加热浓缩硫酸浸出液和添加晶种方式,促使结晶析出稀土富集物,再用硝酸钙或氯化钙处理转化为硝酸或氯化稀土。过滤后的滤液返回浸出磷石膏。Preston J S 等对从南非磷灰石生产工业磷酸副产品磷石膏(稀土品位 2%~8%)中回收稀土进行了详细的报道。用硝酸浸出磷石膏,再萃取富集,然后草酸沉淀以及煅烧,能获得纯度 98% 的稀土氧化物。波兰^[14]也报道了采用硫酸浸出磷石膏中的稀土,浸出液蒸发浓缩得到 10%~18% 的稀土富集物,再采用氢氟酸沉淀或者萃取法制备大于 40% 的稀土富集物。据报道,该工艺在 2000 年已经完成了中试。从磷石膏中提取稀土的方法,通过研究证明工艺在技术上是可行的,并且在波兰中试已经成功。但是该工艺流程复杂,所消耗的酸碱等药剂很多,所以该法的经济性较差,并没有成功推广。

2.3.2 从磷酸液中提取稀土

从磷酸液中直接回收稀土,由于用硫酸分解磷矿,稀土会进入磷石膏中,所以反应中控制稀土进入溶液是关键,并在回收稀土过程要降低对磷回收的干扰。法国的 Pessac^[15]提出在硫酸分解时,通过将铝离子、铁离子、硅离子或者其混合离子引入矿浆,可使磷矿中 56% 的稀土进入磷酸溶液中。但是加入的离子影响湿法磷酸的后续生产,该方法还没有产业化的报道。国内李军旗等^[16,17]考虑了二水物

法过程对稀土走向的影响,得到了稀土在磷酸液中的浸出率为 54.5%。北京有色金属研究总院^[18,19]在二水物法过程中,添加表面活性剂,改进磷石膏的结晶形态,降低对稀土的共吸附作用,可使稀土在磷酸液中的浸出率达 75%。这些工作为从磷酸中直接回收稀土提供了有力的保障。

现在从磷酸溶液中提取稀土方法主要有结晶法、沉淀法、离子交换萃取以及溶剂萃取法。结晶法^[20]的原理是稀土磷酸盐在磷酸中的可溶性随酸的浓度下降和温度升高而降低。在压力容器内 200℃ 温度下,可将稀土磷酸盐同工业磷酸分离,得到的稀土磷酸盐晶体用硝酸浸取出来,然后再用草酸沉淀净化,获得较好的稀土氧化物。该法存在能耗高,稀土回收率低及成本高等问题。中和沉淀法和盐酸液沉淀差不多,都存在很多缺点,经济效益差。荷兰代夫特大学的 Koopman C^[21]采用强酸性阳离子交换树脂 DOWEX C-500 用来提取稀土,稀土提取率最高达到 53%。负载稀土的交换树脂可以采用筛分、洗涤水合物的方法回收,树脂中的稀土采用盐酸淋洗的方式回收,其工业化前景现在尚难预测。20 世纪 50 年代,国际上就从硫酸湿法磷酸中采用萃取法回收或去除杂质,其主要是对提取铀的研究。20 世纪 80 年代开始,溶剂萃取分离技术广泛应用到高纯稀土分离领域,萃取流程不断成熟。溶剂萃取工艺联系化程度高、稀土回收率高。国外研究^[22]表明,溶剂萃取在磷矿中提取稀土的效果不错,是今后磷矿中提取稀土的发展方向。

尽管从磷矿中提取稀土的研究工作已有 70 年,提出了很多技术上可行的方法,并且有些国家还进行了不少的中试甚至是工业性试验,但只是在硝酸湿法处理高品质磷矿过程中回收稀土实现了规模生产^[11]。目前,磷矿中提取稀土还仅在研究阶段,但为我们提供了很多基础。首先从磷矿中提取稀土是可行的;其次是从磷矿中提取稀土,用硫酸法比较合适;最后,磷矿中实现稀土提取的关键是要提高稀土在磷酸溶液中的含量,不管用何种方法从磷酸溶液中提取稀土,稀土的含量都是十分重要。

3 从稀有金属冶炼中回收稀土

稀土和稀有金属共生关系紧密,特别是在钽铌矿中。与稀有金属共生通常很难通过常规的选矿方法回收稀土。但是可以跟着稀有金属一起富集,然后在稀有金属冶炼中回收稀土。比如在钽铌冶炼

中就能够很好的回收稀土资源。其基本流程如图 1^[23]。

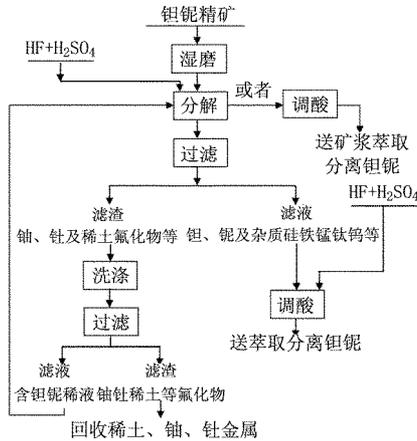


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of recovery of RE

浸渣中的稀土含量较高,用酸把稀土浸出,然后再回收稀土。稀土在主金属冶炼过程的副产物中提取,也是综合回收稀土金属的一个很好途径。

4 结语

稀土被人们誉为新世纪高科技及功能材料的宝库,它是发展高新技术的战略性元素。我国的稀土矿床类型多,储量大,分布广,其中内蒙古白云鄂博稀土共生矿床,是世界上已探明储量最大的稀土矿床;江西离子吸附型稀土矿床,是我国特有的一种稀土矿床。尽管我国稀土资源丰富。但按照目前的开采速度,包头稀土矿的开采年限大约是 20 a~30 a,四川、江西的稀土矿大概开采 5 a~10 a。所以矿物中的微量稀土作为潜在的资源,对其综合回收利用有着重要的意义。特别是磷矿中含有价值较高的钇、铈等重稀土,是继离子型稀土矿后的重稀土的后备资源。

根据稀土在矿物中的赋存状态,不能简单的用选矿方法分离出稀土,只能采用选冶联合的方式回收。尽管现在除钕外,目前还不具备从铝土矿、磷矿和钽铌矿中回收稀土的工业价值。但从国内外现在的研究表明,综合回收利用该类稀土,应先根据稀土的走向,在富集物中用冶炼的方法进行回收。也可以先用选矿的方法,把稀土富集在主金属中,然后再用冶炼的方法回收。此类稀土在矿物中的含量都较低,直接浸出的话,稀土在磷酸溶液中的含量极少,不管用哪种方法从磷酸溶液中提取稀土,都将花

费较大的成本。所以,如何提高稀土在磷酸溶液中的含量,将是综合回收稀土的重要方向。

参考文献:

- [1] 黄礼煌. 稀土的提取技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社 2006. 55.
- [2] 杨军臣, 王风玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定 [J]. 矿冶, 2004, 13(2): 89-92.
- [3] 杨世杰. 平果铝厂赤泥的物相分析 [J]. 中南工业大学学报, 1996, 27(5): 569-572.
- [4] 王鸿振. 赤泥中回收稀土金属的综述 [J]. 稀有金属快报, 2005, 14(10): 5-8.
- [5] 刘予高, 杨昌适, 程宗浩, 等. 拜耳法赤泥的处理和利用 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 40-44.
- [6] Orhsenkthn Petropoulou M, Lyberopulu Th, Parissakis G. Selective Separation and Determination of Scandium from Yttrium and Lanthanides in Red Mud by a Combined Ion Exchange/solvent Extraction Method [J]. Analytica Chimica Acta, 1995, 315(1-2): 231-237.
- [7] Smirnov D I, Molchanova T V. The Investigation of Sulfuric Acid Sorption Recovery of Scandium and Uranium from the Red Mud of Alumina Production [J]. Hydrometallurgy, 1997, 45(3): 249-259.
- [8] 刘颐华. 我国与世界磷矿资源及开发利用现状 [J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(5): 1-5.
- [9] 宋万灏, 王桂芳, 宋学金. 磷矿石中稀土元素赋存状态的研究 [J]. 地质实验室, 1997, 13(2): 123-125.
- [10] 王华, 洪业汤, 朱咏焯, 等. 易丽黄磷生产中的稀土元素分布 [J]. 稀土, 2002, 23(4): 8-11.
- [11] 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(2): 434-441.
- [12] Slack A V. Phosphoric Acid [M]. New York: M Dekker, 1968. 1132.
- [13] Lokshin EH P, Vershkova JU A, Kalinaikov V T. Method of recovering rare-earth minerals from phosphogypsum [P]. 俄罗斯专利: RU2225892, 2004.
- [14] Jarosiski A, Kowalczyk j, Mazanek Uz. Development of the polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths [J]. J Alloys Comp, 1993, 200(1-2): 147-150.
- [15] Pessac Jean Fava, Puisenx Andre Lambert. La Rochelle. JeanPaul Tognet, Essentially complete recovery of uranium, yttrium, thorium and rare earth values from phosphate rock during wet-process production of phosphoric acid therefrom [P]. 俄罗斯专利: US4636369, 1987.
- [16] Li Junqi, Jin Huixin, Wang Hua. Rare earth elements in Zhijin phosphorite and distribution in two-stage flotation process [A]. The Fifth International Conference on Rare

- Earth Development and Application [C]. Baotou, Chins: August, 2007. 88-92.
- [17] 路坊海. 织金含稀土磷矿石浮选及浸出工艺的研究 [D]: [硕士学位论文]. 云南: 贵州大学有色冶金系, 2006.
- [18] 龙志奇, 黄小卫, 王良士, 等. 一种从磷矿中富集回收稀土的方法 [P]. 中国专利: 200710178377. 6. 2007 - 11-29.
- [19] 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 (03): 307-310.
- [20] Fathi Habashi, 严小敏. 从磷酸盐岩中回收镧系元素 [J]. 稀土, 1986, 7(1) 72-76.
- [21] Koopman C, Witkamp G J. Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain a purified gypsum and a valuable lanthanide by-product [J]. Hydrometallurgy, 2000, 58: 51-60.
- [22] Mohamed Krea, Hussein Khalaf. Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture [J]. Hydrometallurgy, 2000, 58: 215-219.
- [23] 李洪桂. 稀有金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 185.

Progress in Research on Rare Earth Recovery from Bauxite, Phosphorite and Nb-Ta Minerals

KUANG Jing-zhong, XIAO Kun-ming, ZENG Jun-long

(School of Resources and Environment Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: This paper gives a review on recent progresses in comprehensive recovery of rare earth elements which are found in bauxites, phosphate rocks and tantalum niobium ores as isomorphism.

Key words: rare earth; bauxite; phosphate; Nb-Ta mineral; flotation-extraction

北京大学严纯华教授当选 2011 年中国科学院院士

中国科学院 2011 年 12 月 9 日下午在北京公布了该院 2011 年院士增选结果, 共新增选 51 名院士。北京大学严纯华教授为新当选的中科院院士之一。

严纯华教授一直是中国稀土界的科技领军人物, 973 计划首席科学家和长江学者特聘教授, 多年来在稀土分离、稀土功能材料应用等方面进行了系统而深入的创新性研究, 为我国稀土提取和分离技术居世界领先水平做出了巨大的贡献。

此次院士的评选, 是从 314 名有效候选人中, 经材料公示、通信评审、会议评审暨选举和后续的审查确认、审议批准等环节, 最终产生 51 名新院士, 新当选院士平均年龄 52.6 岁。经过此次增选, 中科院现有院士总人数为 727 名。

同时, 经院士推荐、通信预选和全体院士无记名投票选举等环节, 中科院 2011 年新增选产生 9 名外籍院士, 分别来自美国、日本、法国、以色列、英国等 5 个国家, 其中诺贝尔奖获得者 3 名, 至此中科院现有外籍院士总人数为 64 名。

[中国稀土网站]