

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2023.02.015

硝酸浸出—沉淀法梯级提取磷精矿中的磷和稀土

赵荣艳¹ 李天恩¹ 李 麟²

(1. 西安天宙矿业科技集团有限公司, 西安 710199;

2. 陕西矿业开发工贸有限公司, 西安 710054)

摘 要: 采用硝酸浸出—沉淀法梯级提取磷精矿中的磷和稀土。采用硝酸溶液浸出磷精矿, 并重点研究硝酸浓度和浸出温度对磷和稀土浸出的影响。针对硝酸浸出液, 先后通过加入草酸和氯化钙沉淀剂分步梯级沉淀溶液中的稀土和磷, 并重点研究草酸用量对稀土沉淀以及氯化钙用量对沉磷的影响。结果表明: 在液固比 5、硝酸浓度 400 g/L、常温条件下浸出 2 h 得到硝酸浸出液, 硝酸浸出液分步沉淀提取草酸稀土和活性磷酸钙; 最终获得 P_2O_5 品位为 38.54% 的活性磷酸钙, P_2O_5 回收率为 99.04%, REO 品位为 1.673% 的草酸稀土, REO 回收率为 95.28%, 可实现磷和稀土的有效分离。

关键词: 磷精矿; 磷; 稀土; 硝酸; 浸出; 沉淀

中图分类号: TF11; TF845

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2023)02-0113-04

Step extraction of rare earth and phosphorus from phosphorus concentrate by nitric acid leaching—precipitation method

ZHAO Rong-yan¹ LI Tian-en¹ LI Lin²

(1. Xi'an Tianzhou Mining Technology Group Co. LTD., Xi'an 710199, China;

2. Shaanxi Mining Development Industry and Trade Co. LTD., Xi'an 710054, China)

Abstract: Phosphorus and rare earth in phosphorus concentrate were extracted by nitric acid leaching—precipitation step by step. Phosphorus concentrate was leached with nitric acid solution, and the effects of nitric acid concentration and leaching temperature on phosphorus and rare earth leaching were studied. For nitric acid leaching solution, the rare earth and phosphorus in the solution are precipitated step by step by adding oxalic acid and calcium chloride precipitator, and the effect of oxalic acid dosage on rare earth precipitation and calcium chloride dosage on phosphorus precipitation is emphasized. The results showed that the nitric acid leaching solution was obtained under the condition of liquid solid ratio of 5, nitric acid concentration of 400 g/L and room temperature decomposition for 2 hours. Rare earth oxalate and activated calcium phosphate was extracted by nitric acid leaching solution. Finally active calcium phosphate products with P_2O_5 grade of 38.54% and P_2O_5 recovery of 99.04%, and rare earth oxalate with REO grade of 1.673% and REO recovery of 95.28% were obtained. The separation of phosphorus and rare earth was realized at room temperature.

Key words: phosphorus concentrate; phosphorus; rare earth; nitric acid; leaching; precipitation

磷和稀土均是重要的战略资源, 随着磷矿和稀土矿的不断被开采, 可开发利用的高品位磷和稀土

资源越来越濒临枯竭, 含稀土磷灰石资源的开发利用日益受到重视^[1-2]。从稀土含量低的磷灰石资源中综合回收磷和稀土成为当今缓解稀土资源短缺的重要途径之一。某地含稀土磷矿是以胶磷矿、显微隐晶质磷灰石组成的堆积体磷块岩, 稀土元素呈类质同象赋存于胶磷矿、磷灰石中。硝酸可使碳氟磷

收稿日期: 2022-10-18

基金项目: 陕西省科技厅工业科技攻关项目(2016GY-159)

第一作者: 赵荣艳, 学士, 高级工程师, 主要从事金属矿选矿技术研究。E-mail: 61919629@qq.com

灰石和稀土转化为磷酸和稀土盐类进入浸出液,使磷、稀土与杂质分离。酸性条件下,草酸可以和溶液中的稀土发生反应,生成草酸盐沉淀,而氯化钙可以在弱碱性条件下与溶液中的磷发生反应,生成不溶的活性磷酸钙^[6-9]。基于此,本文结合该稀土磷矿的性质特点,以浮选后的含稀土磷精矿为研究对象,在常温条件下,采用硝酸浸出精矿中的磷和稀土,然后通过调节溶液 pH 值并分别用草酸和氯

化钙分步沉淀浸出液中的稀土和磷,重点研究浸出工艺参数和沉淀条件等对磷和稀土回收率的影响。

1 试验

1.1 原料与试剂

试验用磷精矿细度为 -0.074 mm 占95%,化学成分见表1。试验用试剂均为分析纯。

表1 磷精矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of the phosphorus concentrate

/%

成分	P_2O_5	REO	F	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
质量分数	25.48	0.187	0.92	16.78	33.64	1.29	3.83	2.06

1.2 试验方法

1.2.1 磷精矿硝酸浸出试验

称取一定质量的磷精矿置于烧杯,缓慢加入一定浓度的硝酸溶液,混合调浆后将烧杯放入预热的水浴锅中,开动搅拌并反应至设定时间,结束后过滤并洗涤,滤渣烘干称重,取样分析 REO 和 P_2O_5 的含量,计算稀土和磷的浸出率(渣计)。

1.2.2 硝酸浸出液沉淀试验

常温($20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$)条件下,首先向硝酸浸出液中缓慢加入氢氧化钠调溶液 pH 值至 $1.8\sim 2.0$,然后加入草酸缓慢搅拌,反应完全后过滤得到草酸稀土。取一定体积的分离稀土后的滤液,向其中缓慢加入氢氧化钠调溶液 pH 值至 $8.0\sim 9.0$,之后加入氯化钙缓慢搅拌,反应完全后过滤得到活性磷酸钙。对草酸稀土和活性磷酸钙取样分析 REO 和 P_2O_5 的含量,计算稀土和磷的回收率。

2 试验结果与分析

2.1 磷精矿硝酸浸出

磷精矿硝酸浸出的液固比(质量体积比, g/mL ,下同)一般为 $3\sim 10$,浸出时间为 $0.5\sim 3\text{ h}$ ^[3-5]。试验过程中发现浸出液固比选择为5、浸出时间为2 h时,浸出可顺利进行,且浸出效果较好,为此本文重点研究浸出剂硝酸浓度以及浸出温度对磷精矿浸出的影响。

2.1.1 硝酸浓度对浸出的影响

常温($20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$)条件下,固定磷精矿 100 g 、液固比5、搅拌转速 900 r/min 、浸出时间2 h,研究硝酸浓度分别为 250 、 300 、 350 、 400 、 450 g/L 时,浸出剂硝酸浓度对浸出的影响结果如图1所示。

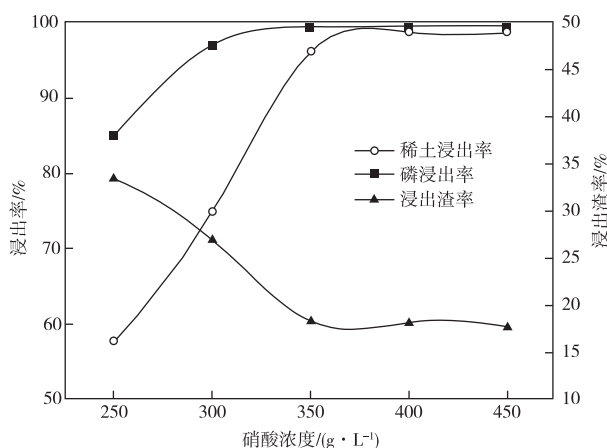


图1 硝酸浓度对磷精矿浸出的影响

Fig. 1 Effects of nitric acid concentration on phosphorus concentrate decomposition

由图1可知,随着硝酸浓度的升高,稀土与磷的浸出率均先升高后趋于平稳, P_2O_5 浸出率在硝酸浓度为 350 g/L 时趋于平衡,REO浸出率在硝酸浓度为 400 g/L 时趋于平衡,当硝酸浓度大于 400 g/L 时, P_2O_5 和REO的浸出率均超过98%。由于硝酸浓度过高,会导致硝酸过量,杂质不断溶解,影响后续磷和稀土的分离,药剂成本也相应增加,综合考虑,选择适宜的硝酸浓度为 400 g/L 。

2.1.2 浸出温度对浸出的影响

固定磷精矿 100 g 、硝酸浓度 400 g/L 、液固比5、搅拌转速 900 r/min 、浸出时间2 h,研究浸出温度分别为 20 、 40 、 60 、 80 、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,浸出温度对磷精矿浸出的影响,结果如图2所示。

由图2可知,常温时稀土和磷的浸出率均较高,当浸出温度从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $100\text{ }^\circ\text{C}$,REO浸出率保持在 $95\%\sim 96\%$, P_2O_5 浸出率保持在 $98.0\%\sim 99.7\%$, P_2O_5 和REO的浸出率均变化不

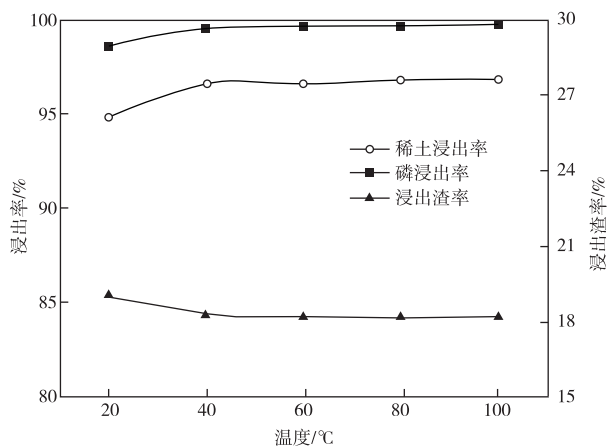


图 2 温度对磷精矿浸出的影响

Fig. 2 Effects of temperature on phosphorus concentrate decomposition

大，说明加温对磷精矿中磷和稀土浸出的影响不大，常温条件下即可实现。

2.2 磷和稀土沉淀分离

按每 100 g 磷精矿加入硝酸浓度为 400 g/L 硝酸溶液 500 mL 的比例，在常温下搅拌浸出 2 h，取浸出液用于磷和稀土的沉淀分离。

2.2.1 草酸用量对稀土沉淀的影响

常温(20~30 ℃)条件下，用氢氧化钠将硝酸浸出液 pH 值调至 1.8~2.0，缓慢的向溶液中分别加入草酸 7、8、9、10、11 g，调搅拌转速为 300 r/min，沉淀时间为 1 h 时，草酸用量对稀土沉淀的影响结果见表 2。

表 2 草酸用量对稀土沉淀的影响

Table 2 Effects of oxalic acid dosage on rare earth precipitation

草酸 用量/g	品位/%		沉淀率/%	
	P ₂ O ₅	REO	P ₂ O ₅	REO
7	0.53	2.072	0.18	94.74
8	0.53	1.712	0.24	96.13
9	0.80	1.589	0.35	96.19
10	0.86	1.478	0.40	96.25
11	0.87	1.304	0.47	96.58

由表 2 可知，随着草酸用量从 7 g 增加到 11 g，草酸稀土盐沉淀中的 REO 品位从 2.072% 降低至 1.304%，稀土沉淀率从 94.74% 提高至 96.58%，而沉淀物中磷的沉淀率不高，在沉淀物中的占比也不大，说明采用草酸沉淀硝酸浸出液中的稀土可以有效分离硝酸浸出液中的磷和稀土。由于草酸过量时易生成草酸稀土络合离子，增加非稀土草酸盐的电解质浓度，杂质质量增大，而且过量的草酸会增加稀土回收成本，且废液中残留的草酸对环境有一定

的污染，综合考虑稀土品位和稀土回收率，确定草酸用量为 8 g，该条件下对应的稀土沉淀物 REO 品位为 1.712%，稀土沉淀率为 96.13%。

2.2.2 氯化钙用量对沉磷的影响

在常温、搅拌转速 300 r/min 条件下，分别向分离稀土后的浸出液中加入 24、26、28、30 g 氯化钙并沉淀 1 h，研究氯化钙用量对沉磷的影响，试验结果见表 3。

表 3 氯化钙沉磷试验结果

Table 3 Results of calcium chloride phosphorus precipitation test

氯化钙 用量/g	品位/%		沉淀率/%	
	P ₂ O ₅	REO	P ₂ O ₅	REO
24	38.55	0.009 9	97.99	88.51
26	38.42	0.011 0	99.42	99.44
28	37.57	0.010 7	99.77	99.54
30	36.57	0.010 4	99.96	99.59

由表 3 可知，随着氯化钙用量的增加，沉淀物中的 P₂O₅ 品位逐渐降低，但磷的沉淀率逐渐升高，氯化钙用量从 24 g 增加到 30 g，沉淀物中的 P₂O₅ 品位从 38.55% 降低至 36.57%，沉淀率从 97.99% 升高至 99.42%。分析氯化钙用量增加，沉磷固体 P₂O₅ 品位降低的原因，我们认为，原因主要有两点：一是氯化钙用量大，杂质溶解度降低，不断析出进入沉磷固体；二是溶液中的杂质离子与氯化钙反应生成沉淀进入沉磷固体，导致沉淀物质量增加，P₂O₅ 品位降低。此外，从表 3 数据还可知，沉磷过程中，溶液中的残留稀土进一步发生了沉淀，且随着氯化钙用量的增加，稀土沉淀率先增加并在氯化钙用量为 26 g 后趋于稳定，在沉淀物中的品位不高，且比较稳定。综合考虑，确定沉磷氯化钙用量为 26 g，此时沉磷固体中的 P₂O₅ 品位为 38.42%，沉磷率为 99.42%。

2.3 磷精矿硝酸浸出一沉淀法梯级提取磷和稀土综合试验

在原料磷精矿用量 200 g、浸出液固比 5、硝酸浓度 400 g/L、搅拌转速 900 r/min、浸出时间 2 h 的条件下进行常温浸出，得到硝酸浸出液(P₂O₅ 含量为 16.96 g/L、REO 含量为 123.12 mg/L)。沉淀试验也是常温条件，其中稀土沉淀试验中的草酸用量为 16 g，沉磷时的氯化钙用量为 52 g，沉淀搅拌转速均为 300 r/min，沉淀时间 1 h。最终获得草酸稀土沉淀物中 REO 品位为 1.673%，REO 回收率为 95.28%，沉磷固体 P₂O₅ 品位为 38.54%，P₂O₅ 回收率为 99.04%，符合化工行业活性磷酸

钙产品(HG/T 3583—2009)质量标准要求,实现了磷和稀土的梯级分离。

3 结论

1)采用硝酸浸出法浸出稀土磷精矿,针对硝酸浸出液,采用先加草酸后加氯化钙的分步沉淀法可以有效分离浸出液中的稀土和磷,获得草酸稀土和活性磷酸钙,且稀土和磷的回收率高,可实现稀土和磷的梯级分离。

2)硝酸浸出过程中,增加硝酸浓度可以提高磷和稀土浸出率,浸出温度对磷和稀土浸出率影响不大,硝酸浸出液在 pH 值 1.8~2.0 条件下加入草酸,通过沉淀可获得 REO 品位为 1.673%,REO 回收率为 95.28%的草酸稀土;沉稀土后的含磷溶液在 pH 值 8.0~9.0 条件下加入氯化钙后获得的沉磷物 P_2O_5 品位为 38.54%, P_2O_5 回收率为 99.04%。

3)获得沉磷固体符合化工行业活性磷酸钙产品质量标准(HG/T 3583—2009)要求,可作为产品出售,获得的草酸稀土 REO 品位仅 1.673%,后期可以考虑进一步灼烧获取高质量的稀土氧化物产品。

参考文献

- [1] 孙传尧. 选矿工程师手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.
SUN C Y. Handbook for mineral processing engineers [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [2] 曹亮, 李来平, 王国栋. 湖北某稀土矿选冶试验[J]. 现代矿业, 2012(9): 85-86.
CAO L, LI L P, WANG G D. Beneficiation and smelting test of rare-earth mine in Hubei province[J]. Modern Mining, 2012(9): 85-86.
- [3] 黄龙海, 聂华平, 谢芳浩, 等. 磷精矿中微量稀土回收的试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2010(6): 34-38.
HUANG L H, NIE H P, XIE F H, et al. Experimental study of trace rare-earth recycling out of phosphorite[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2010(6): 34-38.
- [4] 刘珍珍, 刘勇, 刘牡丹. 含稀土磷灰石精矿酸浸试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(5): 37-39.
LIU Z Z, LIU Y, LIU M D. Study on acid leaching of rare earth-containing apatite concentrates [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(5): 37-39.
- [5] 肖飞燕, 王国生, 孟庆波, 等. 采用化学选矿提高难选稀土矿精矿品位的研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(2): 109-111, 117.
XIAO F Y, WANG G S, MENG Q B, et al. Research on improving grade of the rare earth concentrates by chemical beneficiation [J]. Materials Research and Application, 2017, 11(2): 109-111, 117.
- [6] 张钦, 虞江, 顾春光. 贵州织金伴生稀土磷矿综合利用技术的研究[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(3): 15-17.
ZHANG Q, YU J, GU C G. Study on comprehensive utilization technology of Zhijin phosphate rock associated with rare earth elements in Guizhou province [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012, 27(3): 15-17.
- [7] 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.
LONG Z Q, WANG L S, HUANG X W, et al. Progress in extraction technique for trace rare earths form phosphorite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(3): 434-441.
- [8] 韩旗英, 周勇, 张魁芳, 等. 沉淀母液和洗液回用的草酸沉淀稀土方法[J]. 稀土, 2020(1): 85-91.
HANG Q Y, ZHOU Y, ZHANG K F, et al. Recovery of rare earth from mother liquor and washing liquor by oxalic acid precipitation [J]. Chinese Rare Earths, 2020(1): 85-91.
- [9] 方中心, 何玲, 孙福海. 稀土回收的草酸沉淀工艺及其动力学特性[J]. 兰州理工大学学报, 2019(1): 28-33.
FANG Z X, HE L, SUN F H. Oxalic precipitation process for rare earth recovery and its kinetic characteristics[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2019(1): 28-33.

(编辑: 王爱平)