

文章编号:1674-2869(2011)03-0009-03

# 含稀土磷精矿湿法制磷酸过程稀土的浸出规律

梅 吟<sup>1</sup>,张泽强<sup>1</sup>,张文胜<sup>2</sup>,吴启海<sup>2</sup>,吴 健<sup>2</sup>,池汝安<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074;  
2. 贵州锦麟化工有限责任公司,贵州 贵阳 550005)

**摘 要:**为查明二水法制磷酸过程稀土的走向规律,以贵州织金含稀土磷精矿为研究对象,在实验室模拟二水物湿法磷酸生产过程,研究了不同工艺条件下稀土的浸出规律. 研究表明,在温度 75 ℃,酸过量系数 1.25,液固比 4:1,反应时间 4 h 的条件下,稀土的浸出率最高为 53.45%. 当浸出率综合考虑磷和稀土的浸出率时,最佳的工艺条件为:温度 75 ℃,酸过量系数 1.25,液固比 3:1,反应时间 4 h 的条件下,含稀土磷精矿中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的浸出率为 96.85%,稀土的浸出率为 52.26%.

**关键词:**含稀土磷精矿;稀土的浸出规律;浸出率

**中图分类号:**TD983;TD954      **文献标识码:**A      **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.003

## 0 引 言

自然界中部分磷矿床,尤其是氟磷灰石矿床伴生大量稀土<sup>[1-2]</sup>. 由于稀土离子与钙离子性质很相近,稀土主要以类质同象方式赋存于磷酸盐矿物中,因此分选富集磷矿时,稀土也富集到磷精矿中,具有很大的回收价值<sup>[3-4]</sup>.

磷矿主要用于制磷酸,从中提取伴生稀土,也在制酸过程中进行. 其工艺方法可分为热法和湿法两类. 因为热法存在成本高和能耗大等问题,有实用意义的还是在湿法磷酸生产过程中提取稀土<sup>[5]</sup>. 其中用硫酸分解磷矿的二水法工艺由于技术成熟、工艺简单、操作稳定,在湿法磷酸工艺中居主导地位,因此研究二水法制磷酸过程稀土的走向规律,对从中有效回收稀土具有一定的指导意义.

## 1 试验磷精矿物质组成

本实验研究对象为贵州织金含稀土磷精矿,表 1 为该磷精矿多元素化学分析结果,其中稀土钇、铈、镧和镨在稀土总量中的含量较高,分别占稀土总量的 29.25%、23.77%、16.17%、12.19%;其次是钕、钐、铕和铈,含量分别占稀土总量的 8.58%、2.36%、2.11%和 1.32%;其它稀土元素的含量相对较低,分配率在 1% 以下.

## 2 实验部分

### 2.1 试验方法

取磷精矿试验样品 30 g,在不同条件下用硫酸分解磷精矿浸出磷和稀土,然后过滤固液分离,分析得到的浸出液及浸出渣中稀土及磷的走向,考查不同分解条件对磷精矿中磷和稀土浸出率的影响.

表 1 磷精矿多元素化学分析结果  
Table 1 Multielement chemical analysis of phosphate concentrates

成分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	REO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
w/%	33.56	0.16	51.16	4.70	0.82
成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	酸不溶物	烧失
w/%	0.88	1.14	4.06	5.75	4.82

### 2.2 分析方法

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的分析方法:磷钼酸铵容量法.

方法原理:在硝酸溶液中,磷酸根与钼酸铵和柠檬酸反应生成磷钼酸铵黄色沉淀,过滤后,将沉淀溶解于碱标准溶液中,然后用盐酸标准溶液返滴过量的碱,即可求出 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量.

操作方法:称取 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1 g,加 80 mL 沉淀剂加热搅拌至沸腾,然后冷却,将沉淀剂转移到漏斗中,用硝酸钾和蒸馏水轮流洗剂数次使滤液呈中性为止;将沉淀和脱脂棉移入原烧杯中,从滴定管中加入 NaOH 的浓度为 0.25 mol/dm<sup>3</sup> 的标准溶液,边加边

搅拌,使沉淀完全溶解变成原来白色为止,然后加入酚酞呈紫色,再用浓度为 0.1 mol/dm<sup>3</sup> 盐酸标准溶液滴至沉淀从紫色变为白色为终点。

稀土的分析方法:稀土矿石化学分析方法。

操作方法:称 0.20 g 左右样品于刚玉坩埚中,加入一定量的 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,搅匀,再覆盖一层,置于已升温的高温炉中,熔融片刻,取下稍冷,置于加有 100 mL 水的烧杯中,在电炉上加热至微沸取下,用稀盐酸洗出坩埚,加水稀至 200 mL,搅匀,澄清后过滤,用 1% NaOH 洗烧杯和沉淀 7~8 次,水洗 1~2 次,滤液弃去,用盐酸分次溶解沉淀于容量瓶中,定容到刻度。上机测量。

测试仪器:全谱直读等离子体发射光谱仪,型号:Optima 4300DV;美国 PerKinElmer 公司;主要技术指标:波长范围:165~782 nm;分辨率:<0.006 nm;重复性:优于 1%;工作气体:冷却气(15 L/min)、雾化气(0.8 L/min)。

美国 PerkinElmer 公司的 Optima 4300DV 全谱直读型 ICP-AES(双向观察)。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 硫酸用量对磷和稀土浸出率的影响

硫酸分解磷精矿实际上是沉淀磷精矿中所有钙的反应过程。硫酸的理论用量可以根据磷精矿中的 CaO 的含量计算。计算出每 1 kg 磷精矿所需硫酸的理论用量  $Q_s$  为:

$$Q_s = \frac{1 \times w(\text{CaO})\% \times 98}{56} = 0.89 \text{ kg}$$

以此理论硫酸用量做为参考,进行不同用量硫酸分解磷精矿的试验,得到浸出磷及浸出稀土总量的试验结果列于图 1。试验过程固定条件为:液固比 3:1,浸出温度 75 ℃,浸出时间 4 h,洗涤水用量 180 mL。

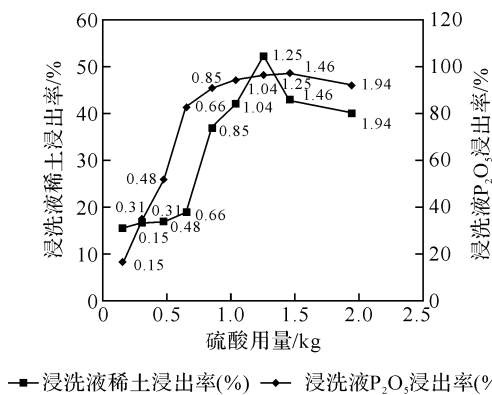


图 1 硫酸用量对稀土及磷浸出率影响试验结果

Fig. 1 The test results of dosage of sulfuric acid impact on sulphuric acid leaching rates of  $\text{Re}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$

从图 1 可以看出,硫酸用量在 1.25 kg/kg 矿时,稀土的浸出率是最好的,浸出率为 52.26%,而同时硫酸用量在 1.46 kg/kg 矿时,磷的浸出率最好为 97.53%。由于硫酸用量在 1.25 kg/kg 矿时,磷的浸出率仍有 96.85%。硫酸用量过小,磷和稀土的浸出率都较低;硫酸用量过大,矿浆粘度增大,对磷和稀土的浸出也不利,而且会造成硫酸的浪费。因此,浸出率综合考虑磷和稀土的浸出率,每 1 kg 磷精矿所需硫酸用量以 1.25 kg 为佳。

#### 3.2 液固比对磷和稀土浸出率的影响

在确定硫酸用量的基础上,考查了液固比对磷和稀土浸出率的影响,得到浸出磷及稀土的试验结果列于图 2。试验过程固定条件为:硫酸用量 1.25 kg,浸出温度 75 ℃,浸出时间 4 h,洗涤水用量 180 mL。

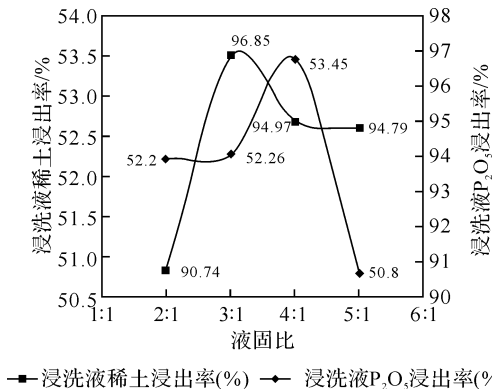


图 2 液固比对稀土及磷浸出率影响试验结果

Fig. 2 The test results of liquid-to-solid ratio impact on sulphuric acid leaching rates of  $\text{Re}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$

从图 2 可以看出,当液固比为 4:1 时,稀土的浸出率最好,可达到 53.45%,而磷的浸出率只有 94.79%。而当液固比为 3:1 时,稀土的浸出率为 52.26%,相比 53.45%下降不明显,而磷的浸出率可达到 96.85%。当液固比过大或过小时,磷的浸出率都比 3:1 效果要差,而稀土的浸出率相当,因此该试验应选用液固比 3:1 的反应条件。

#### 3.3 浸出温度对磷和稀土浸出率的影响

在确定硫酸用量的基础上,考查了浸出温度对磷和稀土浸出率的影响,所得试验结果见图 3,试验过程固定条件为:硫酸用量 1.25 kg,液固比 3:1,浸出时间 4 h,洗涤水用量 180 mL。

从图 3 可以看出,在反应温度为 75 ℃时,稀土的浸出率最好,可达 52.26%,磷的浸出率也可达 96.85%,而在反应温度为 90 ℃时磷的浸出率为 97.58%,稍稍高于 96.85%,但相差不明显,而稀土的浸出率仅 45.51%。因此,在反应温度为 75 ℃时,磷和稀土的浸出率相对来说是最高的,固反应温度应选择在 75 ℃。

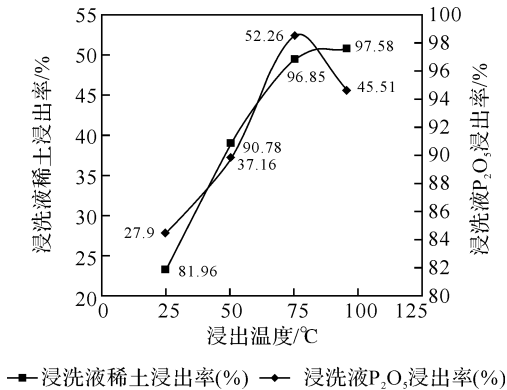


图 3 浸出温度对稀土及磷浸出率影响试验结果

Fig. 3 The test results of leaching temperature impact on sulphuric acid leaching rates of  $\text{Re}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$

3.4 浸出时间对磷和稀土浸出率的影响

控制硫酸用量 1.25 kg,液固比 3:1,浸出温度 75 °C,洗涤水用量 180 mL,考查了浸出时间对磷和稀土浸出率的影响,试验结果见图 4.

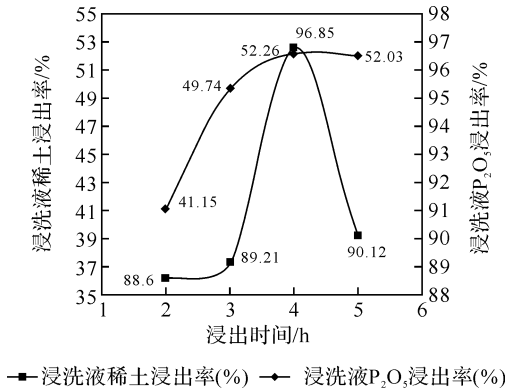


图 4 浸出时间对稀土及磷浸出率影响试验结果

Fig. 4 The test results of leaching time impact on sulphuric acid leaching rates of  $\text{Re}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$

由图 4 可以看出,当浸出时间为 4 h 时,磷和稀土的浸出率相对来说是最高的,分别为 96.85% 和 52.26%,因此选择浸出反应时间应为 4 h.

综上所述,在二水物法萃取磷酸的最优浸出工艺条件即温度 75 °C,酸过量系数 1.25,液固比 4:1,反应时间 4 h 的条件下,稀土的浸出率最好,但最优浸出率仅为 53.45%,这说明大部分稀土元素损失在石膏中,对于该难题还需进一步研究.

4 结 语

a. 采用贵州织金含稀土的磷精矿,在实验室研究了硫酸用量、液固比和浸出温度等不同工艺条件下稀土的浸出规律,由不同工艺条件下稀土浸出进入磷酸溶液和留磷石膏的规律可知:在温度 75 °C,酸过量系数 1.25,液固比 4:1,反应时间 4 h 的条件下,稀土的浸出率最好,可达到 53.45%.

b. 当浸出率综合考虑磷和稀土的浸出率时,最佳的工艺条件为:温度 75 °C,酸过量系数 1.25,液固比 3:1,反应时间 4 h 的条件下,含稀土磷精矿中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的浸出率为 96.85%,稀土的浸出率为 52.26%. 即可看出稀土的浸出规律与磷的浸出规律基本一致.

参考文献:

[1] Jorjani E, Bagherieh A H, Mesroghli Sh, et al. Prediction of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium leaching recovery from apatite concentrate using artificial neural networks[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(4): 367 - 374.

[2] Preston J S, Cole P M, Craig W M, et al. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1 Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction [J]. Hydrometallurgy, 1996, 41: 1 - 19.

[3] Awadallah R M, Soltan M E, El Taher, et al. Concentration of lanthanide and actinides present in Sibaiya phosphate ores[J]. Modelling, Measurement & Control, C: Energetics, Chemistry & Chemical Engineering, Earth, Resources, Environment, Biomedical Problems, 2002, 63(1): 1 - 20.

[4] 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 贵州织金磷矿岩稀土元素地球化学特征研究[J]. 矿物岩石, 2004, 24(4): 71 - 75.

[5] 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.

(下转第 15 页)