

## 碳热氯化法回收重选尾矿中的稀土

曾繁武<sup>1</sup>, 于秀兰<sup>1</sup>, 刘 嘉<sup>1</sup>, 张纪谦<sup>2</sup>, 张 鉴<sup>3</sup>, 王之昌<sup>1</sup>

(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004;

2. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110004;

3. 包头钢铁公司(集团) 选矿厂, 包头 014010)

**摘 要:** 采用摇床重选实验方法使尾矿中的稀土元素得到预富集, 获得稀土氧化物(REO)品位为 18.02%, 粒径小于 74  $\mu\text{m}$  稀土精矿和稀土氧化物品位为 9.19%, 粒径大于 74  $\mu\text{m}$  稀土精矿, 稀土总回收率为 37.26%。采用碳热氯化法分解, 粒径小于 74  $\mu\text{m}$  的稀土精矿, 得到氯化稀土。以  $\text{SiCl}_4$  为脱氟剂, C 为还原剂,  $\text{Cl}_2$  为氯化剂, 750  $^\circ\text{C}$  时氯化反应 2 h, 氯化率高达 91.0%。750  $^\circ\text{C}$  氯化产物的酸不溶物的 X 射线衍射结果表明酸不溶物的主要物相为  $\text{SiO}_2$  及少量没有完全反应的独居石。

**关键词:** 尾矿; 稀土; 重选; 碳热氯化; 脱氟剂

中图分类号: TF 845; TD 98

文献标识码: A

## Recovery of rare earth from gravity concentrated tailings by carbochlorination

ZENG Fan-wu<sup>1</sup>, YU Xiu-lan<sup>1</sup>, LIU Jia<sup>1</sup>, ZHANG Ji-qian<sup>2</sup>, ZHANG Jian<sup>3</sup>, WANG Zhi-chang<sup>1</sup>

(1. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

3. Ore-dressing Plant, Baotou Steel (Group) Corporation, Baotou 014010, China)

**Abstract:** Rare earths in tailings from concentrating mill can be concentrated by gravity concentration. The grades of REO of obtained rare earths concentrate are 18.02% ( $-74 \mu\text{m}$ ) and 9.19% ( $+74 \mu\text{m}$ ), respectively. The total recovery of rare earth is 37.26%. Then the rare earth was decomposed by carbochlorination process and the rare earth chloride can be obtained. The chlorinating rate of rare earth is 91.0% for the carbochlorination process at 750  $^\circ\text{C}$  for 2 h with carbon as reductant, chlorine gas as chlorination agent, and  $\text{SiCl}_4$  as de-fluorination agent. The XRD analysis result shows that the residues obtained at 750  $^\circ\text{C}$  are  $\text{SiO}_2$  and monazite.

**Key words:** tailings; rare earth; gravity-concentration; carbochlorination; de-fluorination agent

白云鄂博共生矿的稀土矿是目前世界上已发现的最大稀土矿, 是我国稀土工业的主要原料基地, 其稀土选矿研究及生产实践将直接影响我国稀土工业的发展。包钢选矿厂自投产以来, 主要回收该矿石中的铁矿物, 其次回收部分稀土矿物。目前选铁后的尾矿中稀土氧化物(REO)的平均品位在 7%左右, 与稀土原矿

品位相当, 如何进一步提高其稀土品位对于稀土资源的充分利用意义非常重大。近几年已有很多科研单位对包钢尾矿进行了稀土回收实验<sup>[1-6]</sup>。朱国才等<sup>[7-8]</sup>曾研究稀土精矿的氯化铵焙烧提取方法。这些工作为包钢尾矿中稀土的回收利用奠定了基础。

本文作者将摇床重选方法与碳热氯化方法结合,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574023); 辽宁省教育厅科学研究资助项目(20040294)

收稿日期: 2006-10-24; 修订日期: 2007-04-18

通讯作者: 曾繁武, 博士研究生; 电话: 024-23526605; E-mail: zengfanwu@gmail.com

分两步分离回收包钢选矿厂尾矿中的稀土。首先通过摇床重选除去尾矿中萤石、钠闪石等大量脉石矿物,提高尾矿中稀土含量,使尾矿中的稀土得到一定富集。为了进一步提取尾矿中的稀土,张丽清等<sup>[9-14]</sup>采用碳热氯化法对重选后的稀土矿物进行稀土回收实验,探索该重选后的稀土矿在活性脱氟剂  $\text{SiCl}_4$ <sup>[15-16]</sup>作用下低温氯化反应的可行性,旨在为包钢选矿厂尾矿中稀土资源获得充分利用提供科学依据。

## 1 实验

实验所用的原料为内蒙古包钢选矿厂尾矿。该尾矿中稀土矿物主要以氟碳铈矿为主,其次为独居石;铁矿物以赤铁矿、假相赤铁矿为主;含钙的矿物以萤石为主;脉石矿物主要为钠辉石、钠闪石、石英等。尾矿的化学成分如表1所示。由表1可以看出,该尾矿中稀土含量为7.43%(以稀土氧化物计),其它非稀土元素为Mn、Ba、Ca、Al、Fe、Mg、K、Na、Th、Ti、Nb和 $\text{SiO}_2$ 等,该矿的主要特点是稀土元素含量较低,非稀土元素Mn、Ba、Ca、Al和Fe等含量较高。

表1 尾矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of tailings (mass fraction, %)

TFe	FeO	Sfe	REO	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	MnO
13.46	3.79	10.51	7.43	0.151	3.13
BaO	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
2.33	20.98	5.1	0.89	0.98	0.96
$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ThO}_2$	F	S	P
13.79	0.53	0.071	9.98	1.96	1.56

### 1.1 摇床重选实验

白云鄂博矿区目前利用较好的元素是铁和稀土。白云鄂博矿区矿石性质复杂,而尾矿库是选铁和部分选稀土后的尾矿。尾矿中主要有用矿物为氟碳铈矿和独居石,主要脉石矿物为钠辉石、钠闪石、萤石、白云石和重晶石等。尾矿中有用的矿物比重一般在5.0以上,而大多数脉石矿物在3.5以下,有用矿物与脉石矿物在密度上存在很大差异,所以可以采用重选的方法富集有用矿物。

本文中采用摇床重选使稀土得到一定富集。首先用孔径为74  $\mu\text{m}$ 的湿式震动筛将尾矿筛分为粒径>74  $\mu\text{m}$ 和<74  $\mu\text{m}$  2部分(分别表示为+74  $\mu\text{m}$ 和

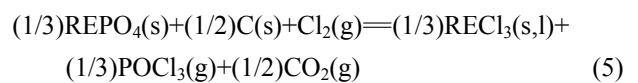
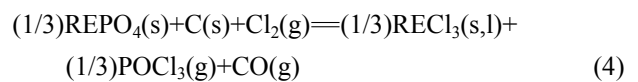
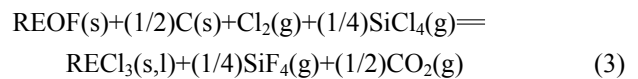
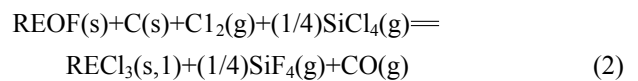
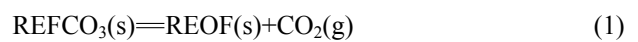
-74  $\mu\text{m}$ )。然后应用泥浆摇床分别对+74  $\mu\text{m}$ 和-74  $\mu\text{m}$ 的尾矿做重选实验,分别得到+74  $\mu\text{m}$ 稀土精矿和-74  $\mu\text{m}$ 稀土精矿。

### 1.2 重选精矿的碳热氯化实验

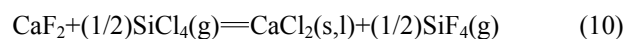
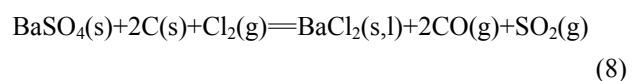
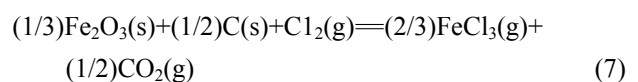
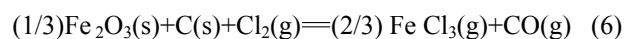
由于+74  $\mu\text{m}$ 稀土精矿中稀土含量相对较低,所以把-74  $\mu\text{m}$ 稀土精矿作为碳热氯化研究主要对象。以下实验数据均是以-74  $\mu\text{m}$ 稀土精矿为原料所得。

#### 1.2.1 碳热氯化实验原理

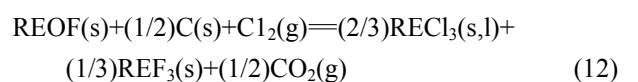
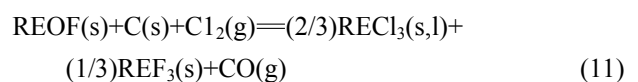
重选精矿在脱氟剂  $\text{SiCl}_4$ 存在下的碳热氯化反应是多相复杂反应,主要包括精矿中稀土矿物的分解以及脱氟、氯化等反应:



诸多非稀土矿物的氯化反应,如:



在没有脱氟剂存在的条件下,反应(2)和(3)被下式代替:



其中 RE 表示稀土元素。

由以上方程式可知,在高温和有碳存在条件下,用氯气分解尾矿时,稀土及其它有价元素同时转变成氯化物。根据氯化物沸点之间的差异同时得到3种产物:1)低沸点的氯化产物( $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NbCl}_5$ 和 $\text{POCl}_3$

等)以气体状态逸出炉外, 经综合回收及净化后排空; 2) 沸点较高的氯化产物(氯化稀土、碱土金属及碱金属氯化物等)留在反应瓷舟中, 用水浸取反应瓷舟中的产物时, 溶于水的氯化产物(氯化稀土、碱土金属及碱金属氯化物等)被浸出; 3) 反应结束后, 用水浸取反应瓷舟中的产物时, 未分解的矿渣与碳渣等高熔点、难溶于水的成分作为滤渣被滤出。

图 1 所示为尾矿氯化反应  $\Delta G_m^\ominus$  与温度的关系。图中曲线 1~7 分别表示反应(10)、(11)、(12)、(2)、(3)、(9)和(8)的  $\Delta G_m^\ominus$  随温度的变化值。其它反应方程式中部分热力学数据不完整, 因此无法计算其  $\Delta G_m^\ominus$  随温度的变化值。从图 1 可以看出, 脱氟剂的加入使得反应(4)和(5)的标准摩尔 Gibbs 自由能远小于无脱氟剂时反应(2)和(3)的摩尔 Gibbs 自由能, 即反应(4)和(5)在热力学上比反应(2)和(3)更有利。稀土氟化物不溶于水或

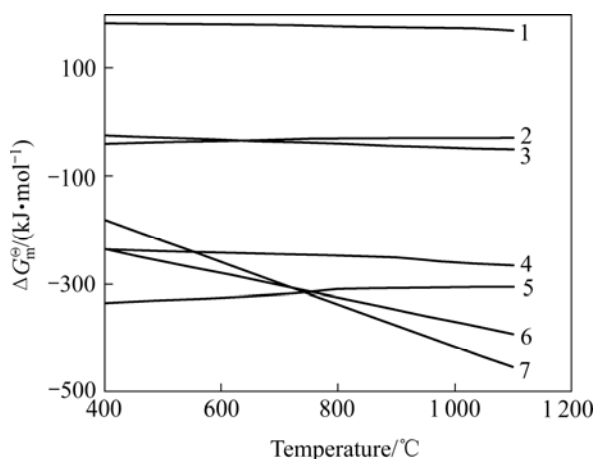


图 1 尾矿氯化反应  $\Delta G_m^\ominus$  与温度的关系

Fig.1 Evolution of standard free energy changes as function of temperature for chlorination and metathesis of some compounds of tailings, taking lanthanum as example of rare earth elements

表 2 细筛分级—摇床重选实验结果

Table 2 Results of grading by fine sieve-tabling gravity separation

Mineral classification	<i>m</i> /g	REO/%	Size yield/%	Size recovery (REO)/%	Total recovery (REO)/%	<i>w</i> (Fe)/%
Tailings	599	4.68				10.70
+74 μm			32.72	64.20		11.83
Gravity concentrate	196	9.19			37.26	
Tailings	1 380	10.02				18.20
-74 μm			17.68	31.80		29.93
Gravity concentrate	244	18.02				

酸, 若按反应(2)和(3)进行, 势必会有稀土氟化物生成, 最终导致酸不溶物量增大和稀土氯化率降低。

### 1.2.2 碳热氯化实验

反应物由精矿和活性炭按照质量比  $m(\text{精矿}):m(\text{碳})=5:1$  混合均匀后置于反应瓷舟中。C 和  $\text{Cl}_2$  分别作还原剂和氯化剂,  $\text{SiCl}_4$  作脱氟剂。实验装置如图 2 所示, 氯化反应实验在管式炉中进行。辅助炉用于产生脱氟剂  $\text{SiCl}_4$  气体, 反应管为内径 25 mm、长 1 000 mm 的高铝管, 反应物被置于炉中最高温区。反应物首先在氩气保护下升温到指定温度, 氯化反应 2 h, 最后在氩气气氛下降温至室温, 取出瓷舟, 用去离子水溶解氯化产物, 用 EDTA 络合滴定法分析稀土离子总量, 计算稀土元素氯化率。用 1.0 mol/L 盐酸溶液溶解水不溶物, 所得的酸不溶物脱碳后进行物相分析。

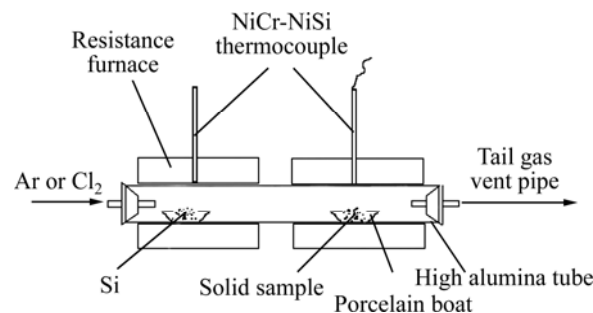


图 2 氯化反应装置图

Fig. 2 Apparatus used for chlorination

## 2 结果与讨论

### 2.1 重选实验

重选实验结果如表 2 所示; 原矿的 X 射线衍射谱如图 3(a)所示; 重选后 -74 μm 及 +74 μm 矿物的 X 射线衍射谱如图 3(b)和 3(c)所示。

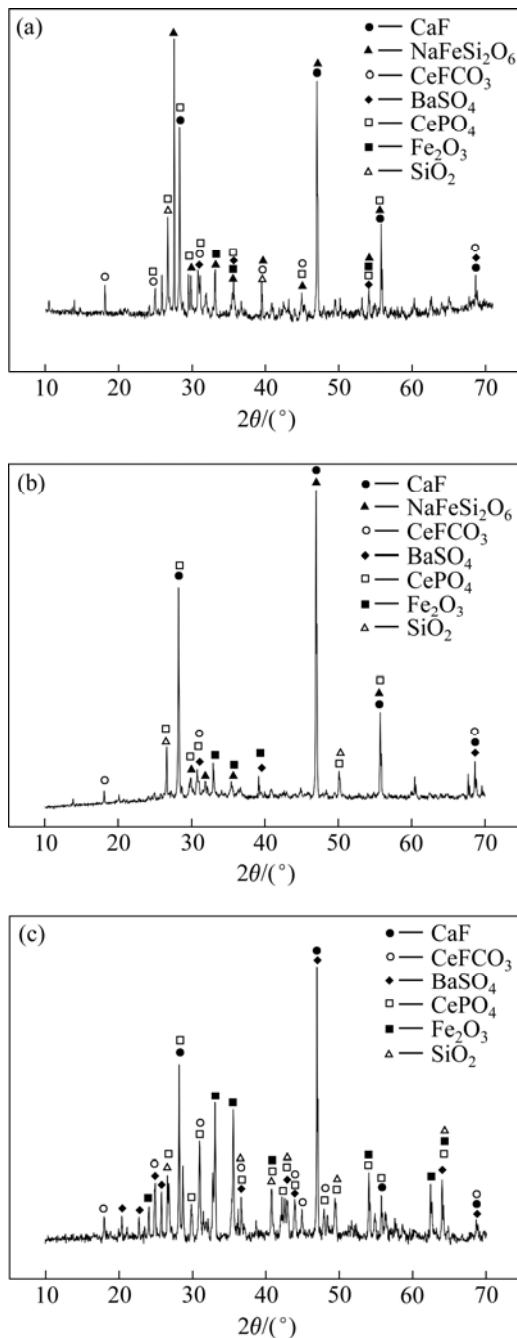


图3 矿物的X射线衍射谱

**Fig. 3** X-ray diffraction patterns of minerals: (a) Concentrator tailings; (b) Gravity concentrated tailings (+74  $\mu\text{m}$ ); (c) Gravity concentrated tailings (-74  $\mu\text{m}$ )

由表2可知:采用重选法可使尾矿中的稀土、铁等密度大的有价元素得到一定的预富集。细筛分级—摇床重选可获得稀土(REO)品位为18.02%的-74  $\mu\text{m}$ 的稀土精矿和稀土(REO)品位为9.19%的+74  $\mu\text{m}$ 稀土次精矿,稀土总回收率为37.26%。

由图3(a)可知,原尾矿粉末主要物相为萤石,其次为 $\text{SiO}_2$ 和赤铁矿;稀土矿物以氟碳铈矿为主,其次为独居石;另外还含有少量的钠闪石等脉石矿物。由

图3(b)可知,尾矿经过重选后所得的-74  $\mu\text{m}$ 精矿中霓石等密度轻的矿物衍射峰已消失。由图3(c)可知,尾矿经过重选后所得的+74  $\mu\text{m}$ 精矿中钠闪石和霓石等密度轻的矿物衍射峰已消失。

## 2.2 碳热氯化实验

### 2.2.1 反应时间对稀土氯化率的影响

固定氯化反应温度为750  $^{\circ}\text{C}$ ,改变反应时间,尾矿氯化结果如表3所示。

表3 750  $^{\circ}\text{C}$ 时反应时间对稀土氯化率的影响

**Table 3** Effect of reaction time on  $\text{RECl}_3$  yield at 750  $^{\circ}\text{C}$

Time/h	Chlorinating rate/%
0.5	37.0
1.0	68.5
1.5	84.5
2.0	91.0
2.5	89.2
3.0	88.1

由表3可知:氯化时间为2 h时,稀土氯化率最大。继续增加反应时间时稀土氯化率降低,这可能是因为产物中有些物质随时间延长而挥发。

### 2.2.2 反应温度对稀土氯化率的影响

尾矿在不同温度下分别氯化2 h,氯化率如表4所示。由表4可知:当温度小于750  $^{\circ}\text{C}$ 时,稀土氯化率随温度的升高而升高;750  $^{\circ}\text{C}$ 时氯化率最高,可达到91.0%以上;当温度高于750  $^{\circ}\text{C}$ 时,稀土氯化率随温度升高而降低,这可能是由于稀土氯化物在高温下呈液态,可在固体反应物和氯气之间形成一层液体层,阻碍气体反应物的扩散,使氯化率降低。

表4 反应2 h时反应温度对稀土氯化率的影响

**Table 4** Effect of reaction temperature on  $\text{RECl}_3$  yield for 2 h

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Chlorinating rate/%
450	20.7
500	42.5
550	64.8
600	76.7
650	83.7
700	88.6
750	91.0
800	90.2
850	88.1
900	72.6

### 2.2.3 重选精矿(-74 μm)在 750 °C 氯化 2 h 产物酸不溶物物相分析

图 4(a)所示为重选精矿(-74 μm)的 X 射线衍射谱, 图 4(b)为重选精矿(-74 μm)在 750 °C 碳热氯化反应 2 h 酸不溶物的 X 射线衍射谱。由图 4(b)可知, 残留物主要物相为 SiO<sub>2</sub> 和微量的 CePO<sub>4</sub>。对照两图可知, -74 μm 稀土精矿在 750 °C 氯化 2 h 后大部分矿物经过碳热氯化实验均生成可溶的氯化物。

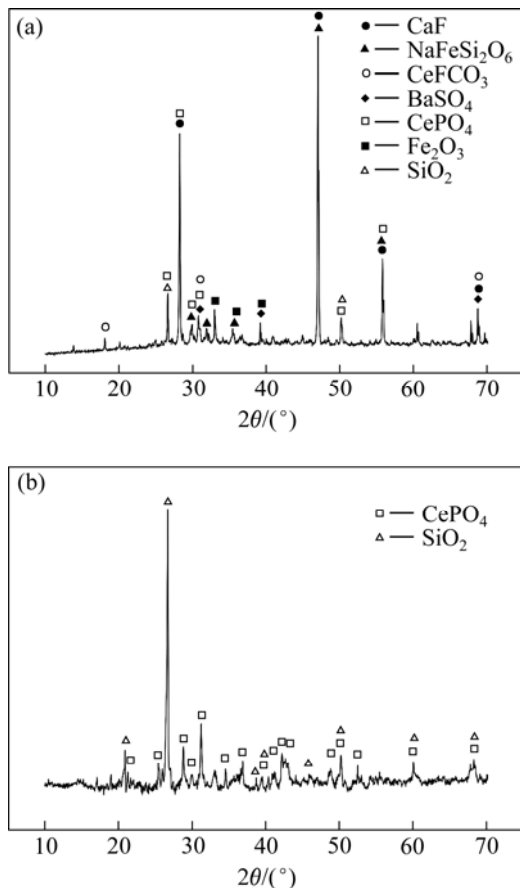


图 4 重选精矿的 X 射线衍射谱

**Fig.4** X-ray diffraction patterns of gravity concentration: (a) Gravity concentrated tailings (-74 μm); (b) Residues obtained at 750 °C for 2 h (-74 μm)

## 3 结论

1) 采用摇床重选, 使尾矿中的稀土得到预富集, 获得稀土品位为 18.02% 的 -74 μm 的稀土精矿和稀土品位为 9.19% 的 +74 μm 稀土次精矿, 稀土总回收率为 37.26%。

2) 以 SiCl<sub>4</sub> 为脱氟剂, 采用碳热氯化法分解重选后的 -74 μm 稀土精矿, 制得氯化稀土。750 °C 时氯化

反应 2 h, 氯化率高达 91.0%。

## REFERENCES

- [1] 方 军, 赵德贵. 包钢选矿厂磁铁尾矿选稀土的探讨[J]. 金属矿山, 2003(3): 47-49.  
FANG Jun, ZHAO De-gui. Separation of rare-earth from tailings of magnetite separation in Bao Steel's Concentrator[J]. Metal Mine, 2003, 3: 47-49.
- [2] 张文华, 郑 煜, 秦永启. 包钢选矿厂尾矿的稀土选矿[J]. 湿冶金, 2002, 21(3): 36-38.  
ZHANG Wen-hua, ZHENG Yu, QIN Yong-qi. Concentrating of rare earths in tails from concentrating mill of Baotou Iron and Steel Co[J]. Hydrometallurgy of China, 2002, 21(3): 36-38.
- [3] 曾永杰, 孙 平, 赵德贵. 从白云鄂博磁铁矿石中回收稀土的实践探讨[J]. 包钢科技, 2005, 31(4): 25-27.  
ZENG Yong-jie, SUN Ping, ZHAO De-gui. Experimental study on recycling of the rare earth from the Baiyunebo Magnetite[J]. Science & Technology of Baotou Steel (Group) Corporation, 2005, 31(4): 25-27.
- [4] 田俊德, 刘 跃. 从包钢选矿厂选铁尾矿中回收稀土研究概况与生产实践[J]. 稀土, 1999, 20(5): 54-58.  
TIAN Jun-de, LIU Yue. Study and practice on rare earth mineral retrieving from tailings from iron ore dressing in Baotou Iron and Steel Company[J]. Chinese Rare Earths, 1999, 20(5): 54-58.
- [5] 余永富. 我国稀土矿选矿技术及其发展[J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30(6): 537-542.  
YU Yong-fu. Dressing technology of REO ore and its development in China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2001, 30(6): 537-542.
- [6] 李英霞. 从包钢强磁尾矿中回收稀土和铈的研究[J]. 广东有色金属学报, 1999, 9(2): 101-105.  
LI Ying-xia. Study on recovering rare earth minerals and niobium mineral from strongly magnetic tailings in Baotou Mineral Processing Plant[J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals, 1999, 9(2): 101-105.
- [7] 朱国才, 田 君, 池汝安, 徐盛明. 氟碳铈矿提取稀土的绿色化学进展[J]. 化学通报, 2000, 63(12): 6-11.  
ZHU Guo-cai, TIAN Jun, CHI Ru-an, XU Sheng-ming. A progress of green chemistry on the decomposition and extraction of rare earth from bastnaesite[J]. Chemistry, 2000, 63(12): 6-11.
- [8] 时文中, 王竞研, 朱国才. 固氟氯化铵焙烧法从包头稀土矿中回收稀土的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1254-1258.  
SHI Wen-zhong, WANG Jing-yan, ZHU Guo-cai. Kinetics of chlorinating rare earth of Baotou mixed concentrate after fixed fluorine treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1254-1258.
- [9] WANG Zhi-chang, SUN Yan-hui. A stepwise selective chlorination-chemical vapor transport reaction for rare earth

- separation[J]. Chinese Chemical Letters, 1997, 26(11): 1113-1114.
- [10] WANG Zhi-chang, SUN Yan-hui, GUO Lei. A comparative study for stepwise chlorination-chemical vapor transport characteristics of pure rare earth oxides from  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  to  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  mediated by the vapor complexes  $\text{LnAl}_n\text{Cl}_{3n+3}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 28(1): 109-113.
- [11] 张丽清, 王 军, 范世华, 雷鹏翔, 王之昌. 氟碳铈矿精矿的分步氯化-化学气相传输反应[J]. 中国稀土学报, 2001, 19: 217-220.
- ZHANG Li-qing, WANG Jun, FAN Shi-hua, LEI Peng-xiang, WANG Zhi-chang. Stepwise chlorination-chemical vapor transport reactions for bastnaesite concentrate[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19: 217-220.
- [12] 张丽清, 王之昌, 尤 健, 迟明玉, 杨冬梅, 雷鹏翔. 氟碳铈矿-独居石混合精矿碳热氯化反应[J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 193-196.
- ZHANG Li-qing, WANG Zhi-chang, YOU Jian, CHI Ming-yu, YANG Dong-mei, LEI Peng-xiang. Study on characteristics of carbochlorination of mixed bastnaesite-monzite concentrate[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20: 193-196.
- [13] WANG Zhi-chang, ZHANG Li-qing, LEI Peng-xiang, CHI Ming-yu. Rare earth extraction and separation from mixed bastnaesite-monzite concentrate by stepwise carbochlorination chemical vapor transport[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33: 661-668.
- [14] ZHANG Li-qing, WANG Zhi-chang, TONG Shu-xun, LEI Peng-xiang, ZOU Wei. Rare earth extraction from bastnaesite concentrate by stepwise carbochlorination- chemical vapor transport-oxidation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35: 217-221.
- [15] 张丽清, 雷鹏翔, 尤 健, 杨冬梅, 迟明玉, 王之昌. 氟碳铈矿精矿在  $\text{SiCl}_4$  存在时的碳热氯化过程[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 502-505.
- ZHANG Li-qing, LEI Peng-xiang, YOU Jian, YANG Dong-mei, CHI Ming-yu, WANG Zhi-chang. Carbochlorination process for bastnaesite concentrate in presence of  $\text{SiCl}_4$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 502-505.
- [16] 张丽清, 王之昌, 雷鹏翔, 迟明玉, 杨冬梅. 氟碳铈矿-独居石混合精矿分离提取稀土元素[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3): 285-288.
- ZHANG Li-qing, WANG Zhi-chang, LEI Peng-xiang, CHI Ming-yu, YANG Dong-mei. Rare earth extraction and separation from bastnaesite-monzite mixed concentrate by chemical vapor transport[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(3): 285-288.

(编辑 李向群)