

用氢氟酸从白云鄂博矿中浸出铈及动力学研究

孙盘石^{1,3,4}, 赵增武², 贾艳^{1,3,4}, 贺宇龙^{1,3,4}, 崔久龙^{1,3,4}, 张文迪^{1,3,4}, 汪文清^{1,3,4}

(1. 内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头 014000;

2. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051;

3. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区碳中和协同创新中心, 内蒙古 包头 014000;

4. 内蒙古科技大学 白云鄂博共生矿废弃物资源综合利用国家地方联合工程研究中心,
内蒙古 包头 014000)

摘要:针对白云鄂博尾矿中含铈矿物综合回收利用中存在的问题,研究了用氢氟酸浸出含铈矿物中的铈,确定了最佳工艺条件,并探讨了浸出动力学。结果表明:在反应温度 90 °C、液固体积质量比 7/1、氢氟酸浓度 20 mol/L、反应时间 2 h、搅拌速率 300 r/min 条件下,铈浸出率达 90.91%;铈的浸出过程符合核收缩模型,浸出过程由化学反应和扩散混合控制,表观活化能为 35.459 kJ/mol。该法能有效提取尾矿中的铈,有利于后续分离提纯。

关键词:白云鄂博尾矿;含铈矿物;铈;氢氟酸;浸出;动力学

中图分类号:TF841.6;TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)03-0236-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.004

金属铈呈钢灰色,具有熔点高、抗腐蚀性强、导热率高、吸气性好、热中子俘获截面小、铈氧化膜的整流和介电性能好等优良特性,可广泛应用于冶金、航空航天、电子、光学、原子能及超导材料等高新技术领域^[1]。全球铈资源的分布高度集中,主要分布于巴西及加拿大,少量分布在澳大利亚、中国、埃塞俄比亚、尼日利亚、俄罗斯、美国、刚果(金)、肯尼亚等国家^[2]。我国铈资源不足,市场供不应求,因此长期依赖进口。相对而言,包头白云鄂博矿床的铈资源储量较大、分布较广,但具有含铈品位低、嵌布粒度细、分散程度较高、铈矿物的种类多等特点^[3-4],采用磁选法、浮选法、磁-重-浮联合法等传统选矿技术均无法解决白云鄂博铈资源品位低、回收率低等选矿技术难题。为了提高铈回收率,一些研究人员以氢氟酸(HF)为浸出剂对铈矿物进行浸出研究,取得了较为满意的浸出效果。如采用草酸-HF 浸出铈矿物时,在 HF 占比为 9%、草酸占比 15% 条件下,铈浸

出率可提升至 90%^[5];采用 H₂SO₄-HF 混合浸出铈矿物时,在 HF 占比为 74% 的条件下,铈浸出率可提升至 98%^[6];在 HF 浸出体系下,加入氟化铵作为辅助试剂,铈浸出率可提升至 96%^[7]。

为进一步研究有机酸 HF 对铈矿物的浸出行为,采用 HF 对于白云鄂博尾矿进行浸出条件试验和浸出动力学探究,以期实现对铈矿物浸出试验参数的精准调控,为该物料的浸出生产工艺提供动力学模型作为理论依据,从而为白云鄂博尾矿的高效综合回收提出一种新思路。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为白云鄂博主东矿经选铁和稀土后所得尾矿,其主要化学成分及矿物组成见表 1、2。由表 1 可知,尾矿中主要成分为 SiO₂ 和 CaF₂, Nb₂O₅ 品位为 0.32%。由表 2 可知,尾矿中主要

收稿日期:2024-03-18

基金项目:国家重点专项项目(0901052102);内蒙古自治区直属高校基本科研业务费项目(2023RCTD002)。

第一作者简介:孙盘石(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为矿物加工。

通信作者简介:赵增武(1972—),男,博士,教授,主要研究方向为矿物加工。E-mail:18443101948@163.com。

矿物为硅酸盐类矿物和萤石矿,铌矿物占比为 0.49%,与主要化学成分一致。

表 1 尾矿主要化学成分

								%
总 Fe	CaO	MgO	SiO ₂	S	ThO ₂	CaF ₂	K ₂ O	Na ₂ O
14.00	18.22	2.21	29.08	2.694	0.017	29.76	0.47	2.67
REO	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃ *	MnO ₂	BaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	磁性 Fe
5.86	0.32	330.96	0.25	4.82	1.012	0.77	0.59	0.15

*.单位为 10⁻⁶。

表 2 尾矿矿物组成

物相	占比/%
磁铁矿	27.64
赤铁矿	
黄铁矿	
磁黄铁矿	
铌矿物	0.49
稀土矿物	4.81
萤石	30.07
白云石	—
霓辉石	23.91
钠闪石	
云母	
磷灰石	8.55
重晶石	
长石石英	4.52
其他	0.01

1.2 试剂与仪器

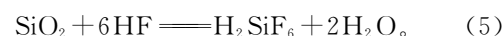
试验用试剂与仪器见表 3。

表 3 试验用试剂与仪器

试剂与仪器	厂家名称
去离子水	实验室自制
HF	西陇科学股份有限公司
H ₂ SO ₄	成都市科隆化学品有限公司
UPR-11-10T 型优普系列超纯水机	四川优普超纯科技有限公司
DZKW-D-2 型电热恒温水浴锅	北京市永光明医疗仪器有限责任公司
B90-S 型电动搅拌器	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵	巩义市予华仪器有限责任公司
ML-3-4 型可调式电热板	北京市永光明医疗仪器有限责任公司

1.3 试验原理

试验原料中除含铌矿物外还含有硅酸盐矿物、长石、石英等,都会与氢氟酸发生反应。氢氟酸分解含铌矿物时,铌在氢氟酸溶液中通常会形成氟氧铌酸或氟铌酸而留在浸出液中,实现铌的浸出。发生的反应如下:



1.4 试验方法

首先,将一定量尾矿置于聚四氟乙烯烧杯中,加入氢氟酸,再将烧杯放在电热恒温水浴锅中,升温至设定温度后开启搅拌,浸出反应一定时间。反应结束后将浸出渣过滤、烘干并称重,测定浸出渣中 Nb₂O₅ 含量,计算铌浸出率。计算公式如式 (1)^[8] 所示:

$$x = \left(1 - \frac{m_2 w_2}{m_1 w_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: x —铌浸出率,%; m_1 —尾矿质量,g; m_2 —浸出渣质量,g; w_1 —尾矿中铌品位,%; w_2 —浸出渣中铌质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 浸出剂的选择

反应温度 90 °C,搅拌速率 300 r/min,反应时间 2 h,液固体积质量比 7/1,选择 H₂SO₄ 和 HF 两种酸作为浸出剂,考察不同酸混合比例对铌浸出率的影响,试验结果如图 1 所示。可以看出:以纯 H₂SO₄ 为浸出剂时,铌浸出率为 48.67%;以混酸为浸出剂时,铌浸出率在 V(H₂SO₄)/V(HF=3/1)时最大,为 88.96%;以纯 HF 为浸出剂时,铌浸出率为 90.91%。纯 H₂SO₄ 的铌浸出率最低是由于浓 H₂SO₄ 密度和黏度较高,不利于固液传质,

在一定程度上抑制了反应动力学;混酸浸出率虽较高,但仍均低于纯 HF。综合考虑,选用纯 HF 进行后续浸出试验。

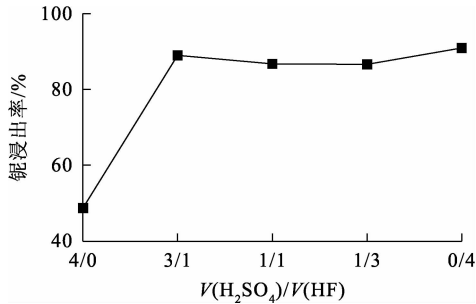


图1 混酸比例对铌浸出率的影响

2.2 氢氟酸浸出铌

2.2.1 氢氟酸浓度对铌浸出率的影响

反应温度 90 °C, 搅拌速率 300 r/min, 反应时间 2 h, 液固体积质量比 7/1, HF 浓度对铌浸出率的影响试验结果如图 2 所示。可以看出: HF 浓度从 12 mol/L 升至 20 mol/L, 铌浸出率不断升高, 最大为 90.91%。这是因为相同浸出条件下, 20 mol/L 的 HF 含有更多的活性氢离子与氟离子, 能更有效破坏矿物的晶体结构, 促进有价元素浸出。因此, 确定 HF 最佳浓度为 20 mol/L。

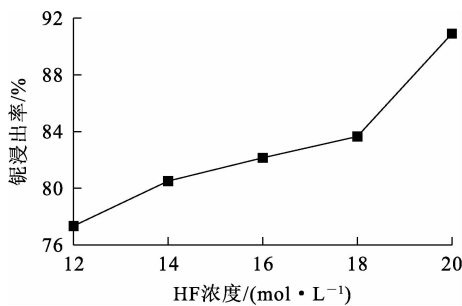


图2 HF 浓度对铌浸出率的影响

2.2.2 液固体积质量比对铌浸出率的影响

反应温度 90 °C, 搅拌速率 300 r/min, 反应时间 2 h, HF 浓度 20 mol/L, 液固体积质量比对铌浸出率的影响试验结果如图 3 所示。可以看出, 铌浸出率随液固体积质量比增大而升高: 液固体积质量比增至 7/1 时, 铌浸出率为 90.91%; 之后继续增大液固体积质量比, 铌浸出率逐渐趋于稳

定。在液固体积质量比较小时, 浸出剂用量相对较少, 固体颗粒之间的空隙较少, 溶液对固体的包裹和渗透能力较差, 使浸出反应速度变慢, 降低浸出率。因此, 确定最佳液固体积质量比为 7/1。

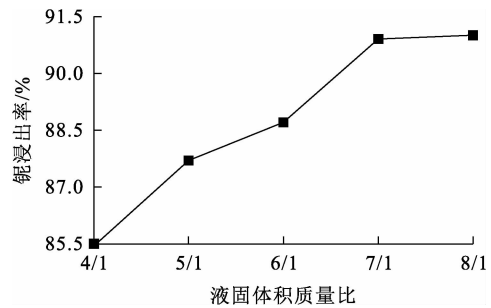


图3 液固体积质量比对铌浸出率的影响

2.2.3 反应时间对铌浸出率的影响

反应温度 90 °C, 搅拌速率 300 r/min, 液固体积质量比 7/1, HF 浓度 20 mol/L, 反应时间对铌浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

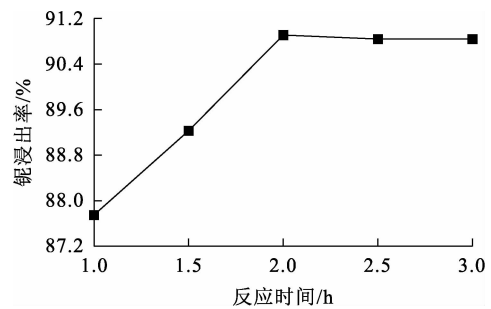


图4 反应时间对铌浸出率的影响

由图 4 看出, 铌浸出率随反应时间延长先升高后趋于稳定: 反应时间从 1 h 延长至 2 h 时, 铌浸出率由 87.75% 升至 90.91%; 继续延长反应时间, 铌浸出率基本保持不变, 说明反应 2 h 时铌基本浸出完全。综合考虑, 确定最佳反应时间为 2 h。

2.2.4 反应温度对铌浸出率的影响

反应时间 2 h, 搅拌速率 300 r/min, 液固体积质量比 7/1, HF 浓度 20 mol/L, 反应温度对铌浸出率的影响试验结果如图 5 所示。可以看出: 随温度升高, 铌浸出率先升高后降低; 温度升至 90 °C 时, 铌浸出率达最大, 为 90.91%; 继续升温至 100 °C, 此时因水浴沸腾, 使得物料受热不均

匀,导致浸出率明显降低。综合考虑,确定最佳反应温度为 90 ℃。

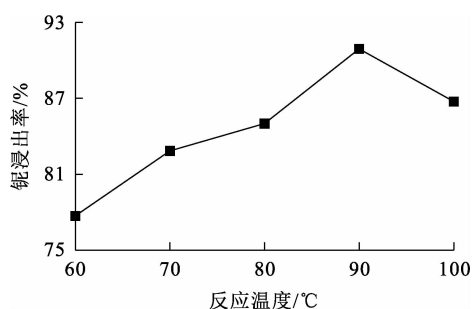


图 5 反应温度对铌浸出率的影响

2.2.5 搅拌速率对铌浸出率的影响

反应温度 90 ℃,反应时间 2 h,液固体积质量比 7/1, HF 浓度 20 mol/L,搅拌速率对铌浸出率的影响试验结果如图 6 所示。

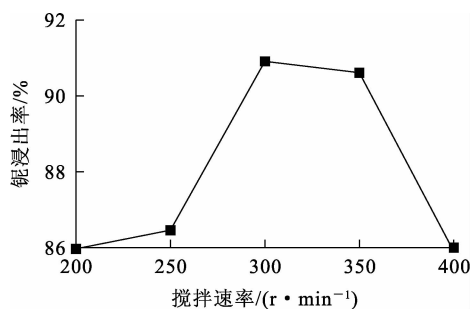


图 6 搅拌速率对铌浸出率的影响

由图 6 看出,随搅拌速率的增加,铌浸出率先升高后降低趋势:搅拌速度增至 300 r/min 时,铌浸出率达最大,为 90.91%;继续增大搅拌速度,铌浸出率变化较小;搅拌速率大于 350 r/min

后,由于搅拌过快,烧杯内物质离心速度过大,使矿浆分散到壁面附近,导致矿物表面无法与液体完全接触,从而降低反应效率,导致铌浸出率快速下降。综合考虑,确定最佳搅拌速率为 300 r/min。

2.3 浸出渣分析

对原料和浸出渣进行 XRD 表征及多元素分析,结果如图 7~8、表 4 所示。由图 7 看出:原料的主要物相为 CaF₂ 和 SiO₂,还含有少量 Nb₂O₅。酸浸后矿渣中铌的特征峰基本消失(见图 8),说明物料中铌浸出地较彻底,达到了预期效果。该结果与表 4 中酸浸渣的多元素分析结果一致。

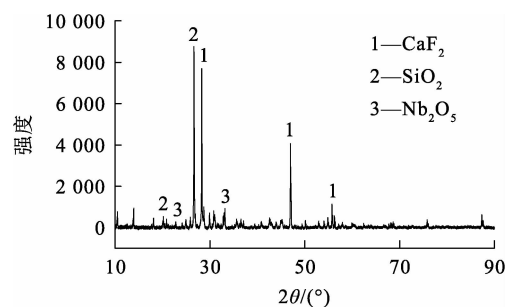


图 7 原料的 XRD 分析结果

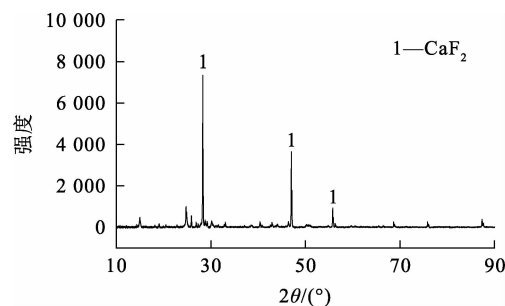


图 8 浸出渣的 XRD 分析结果

表 4 浸出渣主要化学成分

								%
总 Fe	CaO	MgO	SiO ₂	S	ThO ₂	F	K ₂ O	Na ₂ O
5.82	24.85	3.60	1.27	3.85	0.032	37.53	0.053	2.59
REO	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃ *	MnO ₂	BaO	P	Al ₂ O ₃	TiO ₂	磁性 Fe
9.98	0.049	275.64	0.080	6.10	0.30	1.57	0.087	<0.10

*. 单位为 10⁻⁶。

2.4 氢氟酸浸出铌的动力学分析

浸出反应过程是液-固两相反应,其宏观反应分为 3 个阶段:首先,液相主体中的 F⁻ 和 H⁺ 通

过液膜层向固体表面扩散;其次,F⁻ 和 H⁺ 与固体进行化学反应;最后,固体反应区域表层生成产物,并扩散到液相主体。传统的动力学模型主要

包括化学反应控制、内扩散控制、化学反应和扩散混合控制模型,方程式如下:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_1 t; \quad (6)$$

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t; \quad (7)$$

$$\frac{1}{3} \ln(1 - x) + (1 - x)^{\frac{1}{3}} - 1 = k_3 t。 \quad (8)$$

式中: x —铌浸出率,%; k_1 、 k_2 、 k_3 —化学反应控制、内扩散控制、化学反应和扩散混合控制模型表观速率常数, min^{-1} ; t —反应时间, min 。

在上述条件试验确定的最优工艺条件(液固体积质量比 7/1, HF 浓度 20 mol/L, 搅拌速率 300 r/min)下考察不同温度下, 铌浸出率随反应时间的变化情况, 结果如图 9 所示。

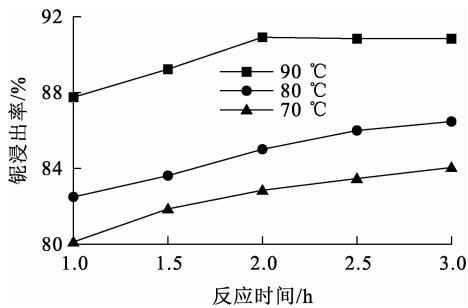


图 9 不同温度下铌浸出率随反应时间的变化曲线

2.4.1 铌浸出动力学拟合

根据前述浸出模型, 结合图 9 所示铌浸出率, 采用式(6)~(8)对试验数据进行拟合, 得拟合相关系数(R^2), 结果见表 5。不同温度下, $[\ln(1 - x)]/3 + (1 - x)^{-1/3} - 1$ 与 t 之间的关系曲线如图 10 所示。

表 5 不同温度下 3 种动力学模型的拟合相关系数

温度/°C	式(6)	式(7)	式(8)
70	0.950 1	0.953 0	0.964 7
80	0.979 2	0.979 3	0.985 3
90	0.774 3	0.777 2	0.777 6

由表 5、图 10 看出, 温度为 70、80 °C 时, 化学反应和扩散混合控制模型的拟合相关系数较高, 可以初步判断反应受化学反应和扩散混合控制; 结合条件试验结果, 在温度 90 °C、浸出超过 2 h 时, 铌浸出基本完成, 因此温度为 90 °C 时的拟合曲线的 R^2 与 70、80 °C 相比

较小。

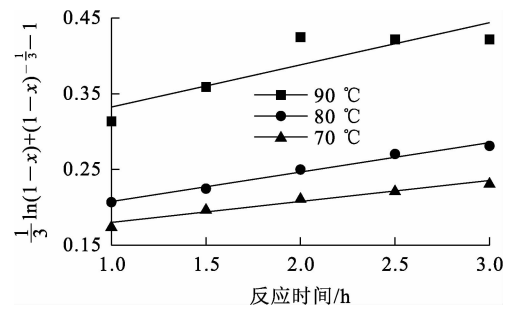


图 10 不同温度下, $[\ln(1 - x)]/3 + (1 - x)^{-1/3} - 1$ 与 t 之间的关系曲线

2.4.2 表观活化能的计算

阿伦尼乌斯公式可用于描述表观速率常数 k 与温度 T 之间的关系, 从而计算反应的表观活化能。阿伦尼乌斯公式如下:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}。 \quad (9)$$

式中: k —速率常数, min^{-1} ; A —指前因子, min^{-1} ; E_a —反应活化能, kJ/mol ; R —理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T —热力学温度, K 。

两边同时取自然对数, 得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系式(10), 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 如图 11 所示, 所得直线的斜率为 $-E_a$ 。

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + A。 \quad (10)$$

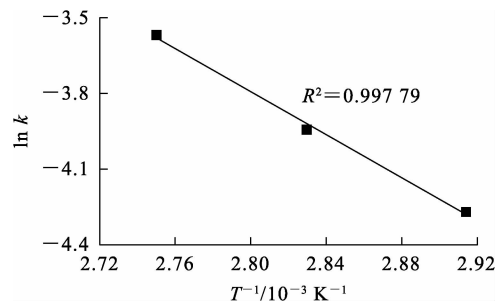


图 11 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性关系

根据图 11 中的斜率和截距计算出表观活化能为 35.459 kJ/mol , 处于 $12 \sim 42 \text{ kJ/mol}$ 的范围内, 符合化学反应和扩散混合控制的特征, 进一步说明 HF 浸出铌的反应主要受化学反应和扩散混合控制。

3 结论

以氢氟酸为浸出剂浸出白云鄂博主东矿经选铁和稀土后尾矿中的铌是可行的。在氢氟酸浓度 20 mol/L、反应时间 2 h、反应温度 90 °C、液固体积质量比 7/1、搅拌速率 300 r/min 最优试验条件下,铌浸出率可达 90.91%。HF 对铌的浸出过程由化学反应和扩散混合控制,反应表观活化能为 35.459 kJ/mol。该方法可有效提取尾矿中的铌,能为白云鄂博尾矿中铌的综合回收利用提供一条新的途径。

参考文献:

- [1] 田野,文俊.我国铌矿资源特征、勘查开发现状及展望[J].四川地质学报,2022,42(增刊2):18-22.
- [2] 李建康,李鹏,王登红,等.中国铌钽矿成矿规律[J].科学通报,2019,64(15):1545-1566.
- [3] 王维维,杨占峰,候少春,等.白云鄂博铌资源特征及开发利用新进展[J].矿产保护与利用,2020,40(5):49-53.
- [4] 李淑文.钽铌资源与生产现状[J].中国有色冶金,2008,37(1):38-41.
- [5] RODRIGUEZ M, RIVAROLA J, RUIZ M D C. The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite[J]. Hydrometallurgy, 2004, 74(1/2):39-46.
- [6] 梁耕宇,苏学斌,刘会武,等.铌钽精矿氢氟酸-硫酸混酸浸出过程及其动力学[J/OL].过程工程学报,1-10[2024-04-02].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20231123.1408.002.html>.
- [7] YANG X, HUANG W, FANG Q, et al. Pressure leaching of manganotantalite by sulfuric acid using ammonium fluoride as an assistant reagent [J]. Hydrometallurgy, 2018, 175:348-353.
- [8] 黄礼煌.化学选矿[M].北京:冶金工业出版社,2012.
- [9] WANG H D, ZHOU A A, GUO H, et al. Kinetics of leaching lithium from lepidolite using mixture of hydrofluoric and sulfuric acid[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(1):27-36.
- [10] HUANG Y, DOU Z, ZHANG T A, et al. Leaching kinetics of rare earth elements and fluoride from mixed rare earth concentrate after roasting with calcium hydroxide and sodium hydroxide [J]. Hydrometallurgy, 2017, 173:15-21.
- [11] 贺凌云,丁希楼,向媛媛,等.用硫酸从电炉粉尘中浸出锌、铁试验研究[J].湿法冶金,2022,41(6):502-508.

Leaching Niobium from Bayan Obo Ore with Hydrofluoric Acid and Its Kinetics

SUN Panshi^{1,3,4}, ZHAO Zengwu², JIA Yan^{1,3,4}, HE Yulong^{1,3,4}, CUI Jiulong^{1,3,4},
ZHANG Wendi^{1,3,4}, WANG Wenqing^{1,3,4}

(1. School of Mining and Coal College, Inner Mongolia University of Science & Technology, BaoTou 014000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

3. Inner Mongolia Autonomous Region Carbon Neutrality Collaborative Innovation Center, Inner Mongolia University of Science & Technology, BaoTou 014000, China;

4. National and Local Joint Engineering Research Center of Integrated Exploitation of Bayan Obo Associated Mineral Waste Resources, Inner Mongolia University of Science & Technology, BaoTou 014000, China)

Abstract: Aiming at the comprehensive utilization of niobium minerals in Bayan Obo tailings, the optimum parameters of niobium leaching process were determined by using HF as leaching agent, and the leaching kinetics was studied. The results show that the leaching rate of niobium-containing minerals can reach 90.91% under the conditions of reaction temperature of 90 °C, liquid volume to solid mass ratio of 7/1, HF concentration of 20 mol/L, reaction time of 2 h and stirring rate of 300 r/min. The leaching process of niobium is consistent with the nuclear shrinkage model, and the leaching process is controlled by chemical reaction and diffusion mixture, and the apparent activation energy of the leaching reaction is 35.459 kJ/mol. This method can effectively extract niobium from tailings and is beneficial to subsequent separation and purification.

Key words: Bayan Obo tailings; niobium minerals; niobium; hydrofluoric acid; leaching; kinetics