



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101258.3

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C22B 3/08

[43] 公开日 1992年9月2日

[22] 申请日 91.2.14

[71] 申请人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 卡利·弗朗西斯

莫托·耶瓦司

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 黄革生

C22B 3/46 C01F 17/00

// C22B59:00

说明书页数: 10 附图页数:

## [54] 发明名称 含稀土矿石的处理方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种处理含稀土矿石的方法, 该方法包括: 将矿石置于第一反应器中用硫酸煮解, 然后将煮解后的混合物转移入第二反应器的硝酸钙水溶液中。在分离器中除去不溶的组分, 然后在第三反应器中沉淀和在过滤器中过滤, 借此将有价值的稀土回收。然后将已除去稀土的水溶液再返回到反应器中以用于溶解煮解后的混合物。

< 24 >

## 权 利 要 求 书

---

1. 处理含稀土化合物矿石的方法，其特征在于该方法包括：

( i ) 用硫酸煮解所述矿石，

( i i ) 在有水存在下，向煮解后的物料加入一种化合物，它含有一种能形成不溶性硫酸盐的阳离子和一种能与稀土形成可溶性盐的阴离子，

( i i i ) 过滤分离，在除去不溶性组分后回收稀土。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于稀土的回收是通过加入一种能与稀土形成不溶性化合物的化合物以使稀土沉淀来进行。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在步骤 ( i i i ) 中，稀土的沉淀操作是通过将溶液的 pH 值提高到 6 以上，较佳地是提高到 8 和 10 之间来进行的。

4. 权利要求 1 或 2 或 3 的方法，其特征在于在步骤 ( i i ) 加入的化合物是一种硝酸盐或氯化物。

5. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤 ( i i ) 中加入的化合物是一种碱土金属的硝酸盐或氯化物，如硝酸钙或氯化钙。

6. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于所述的 pH 值是通过加入氢氧化物或碳酸盐提高的。

7. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤 ( i i i ) 之前，先将来自步骤 ( i i ) 的溶液的 pH 值提高到 5.5 以下，较佳的是提高到 4.5 以下。

8. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤 ( i i ) 之后将不溶性组分除去。

9. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于其中所述的矿石是这样一种矿石，其中载带稀土的化合物是磷酸盐、氟碳酸盐、碳酸盐或硅酸盐，或者是任何一种以盐或金属形式含有稀土的废料。

10. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于所用的矿石是一种含磷灰石的矿石或一种含氟碳铈镧矿的矿石。

11. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于其中所用的矿石是一种在制造  $\text{Sm} / \text{Co}$  型或  $\text{Nd} / \text{Fe} / \text{B}$  型磁铁时所产生的废料。

12. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于其中所用的矿石是一种在溶解由硫酸煮解磷酸矿所得的石膏时产生的残渣，或者是在粗磷酸的浓缩步骤中产生的浆液。

13. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于其中所述矿石的煮解是借助于硫酸使所述矿石转变为膏状。

14. 权利要求 1 至 12 中任一项的方法，其特征在于所述矿石的煮解是借助于硫酸使所述矿石转变为浆液。

15. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤 (iii) 中和 / 或在步骤 (iii) 之前，为了提高 pH 值而加入的氢氧化物或碳酸盐含有一种与步骤 (ii) 中加入的盐所具有的同一种类型的阳离子。

16. 权利要求 15 的方法，其特征在于在步骤 (iv) 以后所得的液相被返回步骤 (ii) 中。

17. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤 (ii) 中加入的化合物的数量足以使该化合物的阳离子对存在于被浸出物料中的硫酸根离子的比例至少等于化学计算量，较佳是比化学计算量超出 10%。

18. 权利要求17的方法，其特征在于所述化合物的阳离子对硫酸根离子的比例比化学计算量超出50%。

19. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于所述的煮解步骤(i)是在100℃与400℃之间温度下进行的。

20. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤(i)中所用的硫酸是一种浓度在45%至100%之间，较佳地在75%至95%之间的硫酸溶液。

21. 权利要求1至19中任一项的方法，其特征在于在煮解步骤(i)中所用的硫酸是发烟硫酸。

22. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于在步骤(i)中硫酸的用量至少等于为了煮解在矿石中可煮解元素所必须的理论计算量。

23. 权利要求22的方法，其特征在于上述硫酸的用量比理论计算量多20%，较佳的是所述的过剩量为理论计算量的5%至10%之间。

# 说 明 书

## 含稀土矿石的处理方法

本发明涉及一种含稀土矿石的处理方法。

目前，可供开采的稀土矿石主要有独居石、氟碳铈镧矿、磷酸钇矿等含稀土矿物的矿石。此外还有很多其他种类的矿石，但它们的开采和处理通常是无利可图的。

当矿石中的稀土元素含量很低或中等时，必须以一种物理方法将其处理以使稀土富集，这些方法包括：重选、浮选或磁选。除了用于回收稀土元素所必须的化学处理之外还加上这样的方法，那将是费钱的从而会使方法变得不经济。

本发明的一个目的是为了提供一种从含稀土的矿石中回收稀土的经济方法，特别是通过该方法可以避免或减少所述矿石的预富集步骤。

本发明的另一个目的是为了提供一种适于处理任何类型的含稀土矿石或废料的方法，该方法可以不受稀土含量的影响。

本发明还有一个目的是为了提供一种特别适合于处理含稀土氟化物的矿石，例如含稀土的氟碳酸化合物的矿石，如含稀土氟碳酸盐的氟碳铈镧矿，这样不需高温热处理就可以除去氟。

为此，本发明提供了一种适合于处理含稀土化合物矿石的方法，该方法包括如下步骤：

( i ) 用硫酸煮解矿石；

( i i ) 在有水存在下，向煮解后的混合物加入一种化合物，它

含有一种能与硫酸根生成不溶性化合物的阳离子以及一种能与稀土生成可溶性化合物的阴离子；

( i i i ) 在除去所述不溶性组分后回收稀土。

按照本发明的一个技术特征，分离和回收稀土是通过加入一种能与稀土形成不溶性化合物的化合物实现的。

这样，通过将硫酸根阴离子改变成其他阴离子，例如硝酸根、卤根、乙酸根或高氯酸根阴离子等将稀土变成可溶性，可以防止稀土形成一种难溶的硫酸复盐从而使稀土的回收达到几乎完全的程度。

按照本发明的另一技术特征，在步骤 ( i i ) 中加入的化合物最好是一种硝酸盐或氯化物，如碱土金属的硝酸盐或氯化物等。

特别从经济观点上看，用于本发明的较佳化合物是硝酸钙或氯化钙。

所述的化合物的用量应足以使稀土完全溶解，或者，更简单地说，应足以使所存在的硫酸根几乎完全沉淀。这样，所述化合物的阳离子对硫酸根离子的比例至少应等于化学计算量，较好地是大于 1 0 %，更好的是该盐的过量阳离子相当于 5 0 % 的化学计算量。

用任何常规的固 / 液分离方法将稀土溶液和不溶组分分离，例如倾析法、过滤法、离心法等。

然后以一种不溶化合物的形式，通常是以氢氧化物或碳酸盐的形式使稀土沉淀并借此将其回收。这一沉淀是通过加入一种碱性化合物，如可溶性碳酸盐或氢氧化物，以提高溶液的 pH 值而实现的。

按照本发明的一个较佳实施方案，这一沉淀是通过加入一种至少含有在步骤 ( i i ) 中所加化合物的阳离子的碳酸盐或氢氧化物而实现的，以便使该溶液再生并将其返回到步骤 ( i i ) 中。这样，如果

所加的化合物为硝酸钙，则最好用石灰作为碱性化合物以提高溶液的pH值。

从经济观点和从废物的排放来看，上述的特征有很大的优点。实际上，将在步骤(i i)中的稀土沉淀后所得的溶液返回，可以减少或甚至消除液体废物，特别是硝酸盐化合物的排放。因此，在使用石灰和硝酸钙的情况下，所排放物基本上由硫酸钙组成，而所消耗的反应试剂基本上只有石灰和硫酸。

在使稀土以氢氧化物的形式沉淀时，应将溶液的pH值提高到6以上，最好是使pH值在8与10之间。

根据本发明的另一个技术特征，为提高溶液的pH值，最好分两步进行，第一步先将pH值提高到5.5以下，最好是在4.5以下，以便将稀土以外的元素，例如铁、铝等沉淀。

将溶液的pH值提高到5.5以下的这一步骤可以在除去不溶性组分的步骤之前或之后进行。在后一方案中，在稀土的沉淀步骤之前必须进行将不溶化合物分离的附加步骤。

此外，如果不进行沉淀杂质这一步骤，那末只能将最后浓缩物转变成浆液时把杂质除去。这种十分费钱的步骤将使该工艺流程大大降低其经济效益。

另外，可以通过选择在步骤(i i)中所加入的盐的阴离子作为伴随稀土元素的主要杂质的一个函数来适应本发明的方法。

这样，如果在矿物中不含锰或锰的含量非常少，那末在步骤(ii)中最好是用氯化物，例如氯化钙。事实上，氯化钙是比较经济而且对环境的危害较小。

在除去不溶物质以后，再将溶液的pH值提高到6以上，以将稀土

元素沉淀。

然后再用本领域普通技术人员所熟知的技术将所得的稀土沉淀处理以使稀土相互分离或分离多种稀土的混合物。

这样，在步骤（i v）之后所得的稀土沉淀是一种用于稀土分离工艺的原料，所述的工艺是已知的和目前正在使用的。

举例来说，可以用一种酸，如盐酸或硝酸，将沉淀溶解以获得一种例如稀土盐类的浓溶液。然后可以借助常规的液/液萃取法来将稀土分离。

本发明的另一个优点是该方法可以处理任何类型含稀土的矿石或废料。

本发明的方法可适用于任何类型的稀土矿石，特别是适用于稀土品位低的矿石。

很清楚，假如用所述方法来处理精矿，这也不超出本发明的范围，因为这些精矿的制备方法都是众所周知的，例如通过借助物理技术、研磨和浮选来富集，通过在摇床上重选，和/或通过磁选和/或任何其他物理或化学技术富集。

同样，也可以使用一种已经过加热预处理的矿石。

对于低品位的稀土矿来说，最好是使用一种含有在硫酸中部分地不溶解的脉石的矿石，所述的矿石可提到的是石英、硅酸盐、磁铁矿、锐钛矿、金红石、钛铁矿、石榴石和锆石等。

适用于实施本发明的矿石的实例是这样一些矿石，其中载带稀土的组分是磷酸盐、氟磷酸盐、碳酸盐或硅酸盐。

例如，下面列出了所说的一些矿石，它们的平均稀土含量（重量）以稀土氧化物的含量来表示，这些矿石是：

- 磷酸盐型矿，例如磷灰石，其中的稀土夹杂在磷酸钙的晶格中，  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ，(10%)；磷铈钇矿  $\text{REPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (60%)；独居石  $\text{REPO}_4$  (65%)。磷酸钙铈矿  $\text{REPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (50%)；纤磷钙铝石类，例如磷铝铈矿  $\text{REAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  (30%)；
- 氟碳酸盐型矿，例如氟碳铈镧矿  $\text{RECO}_3\text{F}$  (75%)；菱铈钙矿  $\text{RECa}(\text{CO}_3)_2\text{F}$  (52%)；
- 碳酸盐型矿，特别是镧石  $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (55%)；
- 硅酸盐型矿，特别是褐帘石  
 $(\text{RECa})_2(\text{FeAlMg})_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$  (25%)  
 铈磷灰石  $\text{RE}_3\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$  (60%)；  
 异性石  $(\text{Na}_2\text{Ca})_5(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ 。

本发明的方法完全适合于处理氟碳酸盐型矿。

实际上，硫酸煮解矿石的结果，矿石中的氟释放出来，尤其是以氢氟酸的形式释放出来。

同样，本发明的方法可用来处理任何类型的废料，不管它们是固体还是液体形式。

因此，有可能利用下列形式的含稀土的废料，包括：盐类形式的废料（磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐）或通常在生产磁铁时产生的废料（粉末、切屑、碎片、棒、粉尘等等），如  $\text{RE}/\text{CO}$  型磁铁，其中的稀土基本上是钕，或者  $\text{RE}/\text{Fe}/\text{B}$  型磁铁，其中所含的稀土基本上是钕，并且所含各元素的原子百分比通常如下：稀土 8—30%；

硼 2 - 8 %，其余是铁。

该方法适用于处理那些由溶解石膏得到的残渣，特别是由硫酸煮解磷酸盐矿产生的石膏，以及适用于处理那些在粗磷酸的浓缩或稀释步骤中产生的浆液。

本发明的方法同样可用于处理在铁矿开采中那些仍然含有铁氧化物和磷灰石的废矿石。在以类似的方式进行本发明的方法之前，最好用磁选法除去其中的磁铁矿，这种磁选技术在现有技术领域中是众所周知的。

上面所列的一些矿石和废料决不是一种对范围的限定。在本发明下面的叙述中，“矿石”一词应理解为不仅指矿石，同时还指那些含有稀土的废料。

根据本发明的方法，在步骤 ( i ) 中进行用硫酸煮解矿石，例如将矿石转变成膏状或浆液状。

在进行酸煮解之前，最好是先将矿石粉碎和 / 或研磨，以使载带稀土的矿物组分释放出来。颗粒的粒度取决于所用的筛目，它可从几微米 ( 通常为 4 至 5  $\mu\text{m}$  ) 至 2 mm 之间变化。但是，如果希望达到非常迅速的煮解，最好是使用那些粒径在 1 mm 以下的颗粒。

粉碎和研磨的操作可借助常规的方法来进行，例如，可用颚式破碎机和 / 或一种开式或闭式球磨机或棒磨机，或一种分级系统。

除了载带稀土的矿物以外，某些矿物杂质同样也被硫酸煮解。但是，这些杂质可在工艺过程中或后续的步骤中除去。

矿石的煮解用硫酸进行。煮解所用硫酸的浓度并不严格。这样，可以将发烟硫酸作为硫酸溶液来使用。在后一种情况下，所用硫酸溶液的浓度较好是在 45 % 至 100 % ( 重量 ) 之间，最好是在 75 %

至 95% 之间。

所用硫酸的量是可被硫酸煮解物料量（包括稀土元素）的一个函数。硫酸的用量最好等于为煮解那些可煮解元素所需的化学计算量。

较好的情况是硫酸的量可以大于所需的化学计算量，酸的过剩量较佳是为约 20%，最有利是在 5% 至 10% 之间。

为了提高煮解的产率和特别是改善煮解的动力学，较好的是在温度高于 100℃ 进行煮解，以除去所存在的水分并借此使平衡移动。可在 100℃ 至约 400℃ 之间的温度下进行

从以下所给的实施例，通过参照代表本发明较佳实施方案的方框图所给出的本发明较佳实施方案的指示和详细说明，将使本发明的其他优点、细节和目的变得愈来愈清楚。

在一个较佳实施方案中，本发明的方法包括在 2 处加入硫酸溶液使反应器 1 中的稀土矿转变成一种含硫酸的膏状物。

经过与硫酸反应和煮解后，向反应器 3 中加入一种盐溶液，所说的盐溶液含有可以形成不溶性硫酸盐的阳离子以及可以与稀土形成可溶性盐的阴离子，例如硝酸钙溶液。这种盐溶液在 4 处加入。

这样，稀土元素就在反应器 3 中被溶解出来，将这样得到的反应混合物转移入反应器 5 中。然后在 6 处加入石灰，以将介质的 pH 值提高到 5.5 以下，例如等于 3。

这样，象铁和铝等杂质通常就以氢氧化物的形式沉淀下来，这些杂质是向反应器 3 中加入硝酸钙溶液时进入溶液中的。

然后在 7 处将反应介质过滤并从 8 处除去不溶的组分，这些不溶的组分主要由不被硫酸煮解的物料和在反应器 5 中沉淀的杂质所组成。

然后在 9 处将所得的液相加入一个新的反应器 10 中。在 11 处

加入石灰，使反应器 10 中液相的 pH 值提高到 6 以上，例如 8.5，以这一方式使稀土元素以氢氧化物的形式沉淀。

同样，也可用碳酸钙来提高 pH 值，在此情况下，稀土随后以碳酸盐的形式沉淀。

稀土沉淀在 12 处被分离并在 13 处被回收。然后，主要含硝酸钙的液相在 4 处返回反应器 3。

应该指出，硝酸钙在其中返回的回路可以包含一个排放口 4a 和一个用于加入新鲜溶液的入口 4b，以便于调节和控制溶液中硝酸钙的含量和溶液的流量。

硝酸钙溶液的再循环回路 4 对本发明的方法来说并不是绝对必要的。事实上，可以很容易想到，加入到反应器 3 中的溶液可以是一种盐的新鲜溶液，而在 12 处分离出的液相可以作为废液排放掉。特别是当从 4 处加入反应器 3 的化合物所含的阳离子不同于在反应器 5 和 10 中用于提高 pH 值的化合物所含的阳离子时，采用上述的方案。

但是，上面详细解释的方案是较佳的，因为液相的返回可以减少废液的排放量。

同样可以很容易明白，在 12 处收集到的液相可以全部地或部分地再循环。

另外，根据伴随稀土的杂质的类型，在反应器 5 处进行提高 pH 值的步骤可以省去，在此情况下稀土就直接在 10 处沉淀而不需要预先除去杂质。

下面所给出的本发明的实施例是为了解释本发明，但不能作为对本发明的限定。所给的百分比皆按重量计，另有说明者除外。

#### 实施例 1

100 g 平均粒度在 100  $\mu\text{m}$  以下的矿石，其中的稀土含量（以氧化物  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计）为 28%，另外还含有氟、磷和大量其他元素，用 120 g 92% 的浓硫酸在 300  $^\circ\text{C}$  下煮解 2 小时。

将所得混合物破碎成小块，然后用 21100 g/l 的硝酸钙溶液浸出。

浸出在环境温度下（约 20  $^\circ\text{C}$ ）进行 1 小时。

然后将所得浆状液的混合物用含 200 g/l  $\text{CaO}$  的石灰乳处理，以得到一种 pH 等于 3 的混合物。

然后将反应混合物过滤并用水洗涤。

所得的溶液含 13.1 g/l 稀土（以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计）。

将此溶液加热至 80  $^\circ\text{C}$ ，再向其中加入含 200 g/l  $\text{CaO}$  的石灰乳直至 pH 升到 8.5 为止。稀土以氢氧化物的形式沉淀并被过滤回收，用水洗涤并在 120  $^\circ\text{C}$  下干燥。

该方法可以回收到 33.2 g 具有下列组成的稀土沉淀：

稀土（以 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 计）	:	82.1%
钙（以 $\text{CaO}$ 计）	:	0.8%
加热至 900 $^\circ\text{C}$ 时失重	:	13.1%
其他	:	4.0%

## 实施例 2

重复实施例 1，不同的只是用 90 g/l 氯化钙溶液来浸出煮解后的物料。

在此条件下，该方法可回收到 33.5 g 沉淀，其组成如下：

稀土（以 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 计）	:	81.2%
钙（以 $\text{CaO}$ 计）	:	1.0%

加热至 9 0 0 °C 时失重	:	1 4 . 0 %
其他	:	3 . 8 %

### 实施例 3

取 1 0 0 g 平均粒度小于或等于 1 0 0  $\mu\text{m}$  的矿石，其中的稀土含量（以氧化物计）为 3 2 . 8 %，另外还含有氟和大量其他元素，用 1 0 0 g 浓度为 6 2 % 的硫酸在 2 0 0 °C 下煮解 2 小时。

将煮解后的物料破碎成小块，然后用 1 1 2 0 0 g / l 硝酸钙溶液在环境温度下浸出 1 小时。

将所得浆液用 2 0 0 g / l 石灰乳处理，以将 pH 值提高到等于 3 . 5 。

过滤后获得 溶液含稀土（以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计）3 0 g / l 。

加入 2 0 0 g / l 的石灰乳，在此期间使 pH 值升至 8 . 5，将稀土沉淀。

在过滤、洗涤和干燥之后，所得的稀土沉淀具有如下组成：

稀土（ $\text{RE}_2\text{O}_3$ 计）	:	7 3 . 8 %
钙（ $\text{CaO}$ ）	:	0 . 9 %
加热至 9 0 0 °C 时失重	:	1 6 . 4 %
其他	:	8 . 9 %

然后可将所得的稀土沉淀用酸，例如硝酸溶解，以将它用作稀土分离工艺，例如液 / 液萃取工艺的原料。