



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106755995 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611111972.3

(22)申请日 2016.12.06

(71)申请人 贵州大学

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区贵州大学

(72)发明人 金会心 吴复忠 赵平 李水娥
王眉龙 杨松 郑晓倩

(74)专利代理机构 北京联创佳为专利事务所
(普通合伙) 11362

代理人 张梅

(51)Int.Cl.

C22B 3/06(2006.01)

C22B 3/26(2006.01)

C22B 59/00(2006.01)

C01B 25/222(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺

(57)摘要

本发明公开了一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,是先在稀土磷矿中加入磷酸形成矿浆;然后在矿浆中分次加入有机膦萃取剂萃取稀土离子;再将含有稀土离子的有机相与矿浆分离,得含稀土离子的有机相和含磷矿浆,将有机相进行稀土解析即得含稀土溶液,同时在分离出来的含磷矿浆中加入硫酸生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸;最后将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液。本发明具有稀土浸出率高的特点,浸出率达到50%以上。

1. 一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 在含稀土磷矿中加入磷酸进行分解反应,得矿浆;

(2) 在矿浆中分次加入有机膦萃取剂,得稀土富集矿浆;

(3) 将稀土富集矿浆分离,得含稀土有机相和含磷矿浆;

(4) 将步骤(3)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析,得有机相和含稀土离子溶液;

(5) 在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸,生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸,将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液。

2. 根据权利要求1所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述步骤(1)中,磷酸的浓度为10-50%。

3. 根据权利要求2所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述磷酸的浓度为25-35%。

4. 根据权利要求1所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述步骤(2)中,有机膦萃取剂分2次加入,首次加入的量为总量的35-45%,剩余的有机膦萃取剂在首次加入后10-20分钟后加入。

5. 根据权利要求4所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述有机膦萃取剂首次加入的量为总量的40%,剩余的有机膦萃取剂在首次加入后10分钟后加入。

6. 根据权利要求1所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述有机膦萃取剂为酸性膦类萃取剂。

7. 根据权利要求6所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述酸性膦类萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯和2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯中的一种或两种。

8. 根据权利要求1所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述步骤(3)中,分离得到的含稀土有机相循环用于步骤(2)中的萃取。

9. 根据权利要求1所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述步骤(4)中,解析得到的有机相循环用于步骤(2)中的萃取;所述步骤(5)中的磷酸溶液循环用于步骤(1)中的磷酸分解反应。

10. 根据权利要求1所述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,其特征在于:所述步骤(5)中,加入的硫酸为工业硫酸,浓度93-98%,硫酸加入的过量系数为0.8-1.2。

一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷矿中离子的分离回收工艺,特别是一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺。

背景技术

[0002] 磷矿中稀土元素主要以类质同象形式赋存于含磷矿物中,湿法磷酸生产过程中,要保证磷矿与酸充分反应,才能使稀土元素从磷灰石晶格中释放出来,现有工业上生产湿法磷酸的工艺是磷矿经稀磷酸(磷酸浓度在10%左右)预处理后加入硫酸浸出矿石,充分反应结束后将固体产物磷石膏与液体产物磷酸分离,在这个过程中,磷矿中稀土元素又随磷石膏在结晶的过程中进入磷石膏晶格或被磷石膏包裹,从而降低了稀土的浸出率,只有30%以下。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于,提供一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺。本发明具有稀土浸出率高的特点,浸出率达到50%以上。

[0004] 本发明的技术方案:一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,包括如下步骤:

[0005] (1)在含稀土磷矿中加入磷酸进行分解反应,得矿浆;

[0006] (2)在矿浆中分次加入有机膦萃取剂,得稀土富集矿浆;

[0007] (3)将稀土富集矿浆分离,得含稀土有机相和含磷矿浆;

[0008] (4)将步骤(3)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析,得有机相和含稀土离子溶液;

[0009] (5)在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸,生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸,将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液。

[0010] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述步骤(1)中,磷酸的浓度为10-50%。

[0011] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述磷酸的浓度为25-35%。

[0012] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述步骤(2)中,有机膦萃取剂分2次加入,首次加入的量为总量的35-45%,剩余的有机膦萃取剂在首次加入后10-20分钟后加入。

[0013] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述有机膦萃取剂首次加入的量为总量的40%,剩余的有机膦萃取剂在首次加入后10分钟后加入。

[0014] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述有机膦萃取剂为酸性膦类萃取剂。

[0015] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述酸性膦类萃取剂为二(2-乙基己基)磷酸酯和2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯中的一种或两种。

[0016] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述步骤(3)中,分离得到的含稀土

有机相循环用于步骤(2)中的萃取。

[0017] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述步骤(4)中,解析得到的有机相循环用于步骤(2)中的萃取;所述步骤(5)中的磷酸溶液循环用于步骤(1)中的磷酸分解反应。

[0018] 前述的含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺,所述步骤(5)中,加入的硫酸为工业硫酸,浓度93-98%,硫酸加入的过量系数为0.8-1.2。

[0019] 本发明的有益效果:

[0020] 1、本发明通过在磷酸浸出矿石过程中加入有机萃取剂,使矿石中的稀土元素与磷酸反应生成稀土离子进入溶液的同时,被有机溶剂先萃取到有机相中,然后将富集稀土的有机相与矿浆分离,此时再向矿浆中加入硫酸产生磷酸,这样减少了磷石膏生成过程对稀土的包裹或结晶作用,从而可使稀土的浸出率从30%以下提高到50%以上。

[0021] 2、现有技术中,有机膦萃取剂是加入到分离磷石膏后的含稀土磷酸溶液中进行稀土萃取的,而本发明是将有机膦萃取剂直接加入到含稀土磷矿与磷酸反应形成的矿浆中,可将稀土萃取到有机相的同时,降低浆体中稀土的饱和度,从而促使矿石中的稀土继续反应并被不断萃取到有机相中,进而使稀土的浸出率得以提高。

[0022] 3、含稀土磷矿和磷酸的分解反应中加入有机膦萃取剂,由于有机膦萃取剂有一定的粘性,一次性加入会降低浸矿反应的进行,从而降低土的浸出率。经发明人研究发现,如将有机膦萃取剂分次加入,可降低萃取剂的粘性对分解反应的影响,因此,本发明通过进行分次加入,提高了稀土的浸出率。

[0023] 4、发明人研究发现,有机膦萃取剂分次加入的时间和比例也很重要,如有机膦萃取剂分次加入的时间和比例控制不好,还会影响分解反应的正常进行,因此,发明人经大量的研究发现,采用本发明的“有机膦萃取剂分2次加入,首次加入的量为总量的35-45%,剩余的有机膦萃取剂在首次加入后10-20分钟后加入”的技术,既能降低萃取剂的粘性对分解反应的影响,同时又不影响分解反应的顺利进行。

[0024] 5、本发明的萃取剂中含有羟基,羟基上的H⁺容易被RE⁺所取代,而且其中的P=O又容易与RE⁺配位,因此,本发明的萃取剂不论在高酸度还是低酸度的条件下都能与稀土形成稳定的络合物,从而具有高萃取能力。

[0025] 6、本发明通过将含稀土的有机相返回至萃取步骤中进行重复萃取,进一步提高了稀土的浸出率。

[0026] 7、本发明通过将解析出来的有机相循环用于萃取,减少了材料的投入,节约了成本。

[0027] 8、本发明通过将本系统制备得到的磷酸用于磷矿分解反应,减少了外购的投入,进一步节约了成本。

[0028] 现有湿法磷酸浸出条件下稀土浸出率:

[0029] 含稀土磷矿加入浓度为10%的磷酸制成液固比3:1的矿浆,然后加入浓度为98%的硫酸进行浸出反应,硫酸用量为理论用量,浸出温度75-80℃,反应3h后固液分离。P₂O₅的浸出率90.17%,稀土的浸出率10.51%。

[0030] 含稀土磷矿加入浓度为25%的磷酸制成液固比3:1的矿浆,然后加入浓度为98%的硫酸进行浸出反应,硫酸用量为理论用量,浸出温度75-80℃,反应3h后固液分离。P₂O₅的

浸出率91.90%，稀土的浸出率23.68%。

[0031] 含稀土磷矿加入浓度为50%的磷酸制成液固比3:1的矿浆，然后加入浓度为98%的硫酸进行浸出反应，硫酸用量为理论用量，浸出温度75-80℃，反应3h后固液分离。 P_2O_5 的浸出率92.48%，稀土的浸出率29.05%。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明，但并不作为对本发明限制的依据。

[0033] 实施例1：一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺，包括如下步骤：

[0034] (1) 在含稀土磷矿中加入浓度为30-34%的磷酸进行分解反应，得矿浆；

[0035] (2) 在矿浆中分2次加入二(2-乙基己基)磷酸酯，首次加入的量为总量的40%，剩余的有机膦萃取剂在首次加入后10分钟后加入，得稀土富集矿浆；

[0036] (3) 将稀土富集矿浆分离，得含稀土有机相和含磷矿浆；

[0037] (4) 将分离得到的含稀土有机相返回至步骤(2)中重复浸出，然后再进行步骤(3)的矿浆分离，得含稀土有机相和含磷矿浆；

[0038] (5) 将步骤(4)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析，得有机相和含稀土离子溶液；

[0039] (6) 在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸，硫酸的浓度95%，硫酸加入的过量系数为1，生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸，将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液；

[0040] (7) 步骤(4)中，解析得到的有机相循环用于步骤(2)中的萃取。

[0041] 本实施例的稀土浸出率为70%左右， P_2O_5 的浸出率95.18%左右，均高于现有技术中稀土和 P_2O_5 的浸出率。

[0042] 实施例2：一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺，包括如下步骤：

[0043] (1) 在含稀土磷矿中加入浓度为10-30%的磷酸进行分解反应，得矿浆；

[0044] (2) 在矿浆中分2次加入2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯，首次加入的量为总量的35%，剩余的有机膦萃取剂在首次加入后8分钟后加入，得稀土富集矿浆；

[0045] (3) 将稀土富集矿浆分离，得含稀土有机相和含磷矿浆；

[0046] (4) 将步骤(3)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析，得有机相和含稀土离子溶液；

[0047] (5) 在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸，硫酸的浓度93%，硫酸加入的过量系数为0.8，生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸，将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液；

[0048] (6) 步骤(5)中的磷酸溶液循环用于步骤(1)中的磷酸分解反应。

[0049] 本实施例的稀土浸出率为56%左右， P_2O_5 的浸出率92.32%左右，均高于现有技术中稀土和 P_2O_5 的浸出率，但低于实施例1的浸出率。

[0050] 实施例3：一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺，包括如下步骤：

[0051] (1) 在含稀土磷矿中加入浓度为35-50%的磷酸进行分解反应，得矿浆；

[0052] (2) 在矿浆中分2次加入二(2-乙基己基)磷酸酯和2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯各50%，首次加入的量为总量的45%，剩余的有机膦萃取剂在首次加入后15分钟后加入，

得稀土富集矿浆；

[0053] (3) 将稀土富集矿浆分离，得含稀土有机相和含磷矿浆；

[0054] (4) 将步骤(3)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析，得有机相和含稀土离子溶液；

[0055] (5) 在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸，硫酸的浓度98%，硫酸加入的过量系数为1.2，生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸，将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液；

[0056] (6) 步骤(4)中，解析得到的有机相循环用于步骤(2)中的萃取；

[0057] (7) 步骤(5)中的磷酸溶液循环用于步骤(1)中的磷酸分解反应。

[0058] 本实施例的稀土浸出率为62%左右， P_2O_5 的浸出率93.11%左右，均高于现有技术中稀土和 P_2O_5 的浸出率，但低于实施例1的浸出率，高于实施例2的浸出率。

[0059] 实施例4：一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺，包括如下步骤：

[0060] (1) 在含稀土磷矿中加入浓度为35-50%的磷酸进行分解反应，得矿浆；

[0061] (2) 在矿浆中分3次加入二(2-乙基己基)磷酸酯，首次加入的量为总量的30%，第二次加入的量为总量的40%，第三次加入的量为总量的30%，每次加入的时间间隔为12分钟，得稀土富集矿浆；

[0062] (3) 将稀土富集矿浆分离，得含稀土有机相和含磷矿浆；

[0063] (4) 将步骤(3)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析，得有机相和含稀土离子溶液；

[0064] (5) 在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸，硫酸的浓度94%，硫酸加入的过量系数为0.9，生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸，将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液；

[0065] (6) 步骤(4)中，解析得到的有机相循环用于步骤(2)中的萃取；

[0066] (7) 步骤(5)中的磷酸溶液循环用于步骤(1)中的磷酸分解反应。

[0067] 本实施例的稀土浸出率为68%左右， P_2O_5 的浸出率94.47%左右，均高于现有技术中稀土和 P_2O_5 的浸出率，但低于实施例1的浸出率，高于实施例2和实施例3的浸出率。

[0068] 实施例5：一种含稀土磷矿稀土与磷的分离回收工艺，包括如下步骤：

[0069] (1) 在含稀土磷矿中加入浓度为35-50%的磷酸进行分解反应，得矿浆；

[0070] (2) 在矿浆中分5次加入二(2-乙基己基)磷酸酯，每次加入的量为总量的20%，每次加入的时间间隔为8分钟后，得稀土富集矿浆；

[0071] (3) 将稀土富集矿浆分离，得含稀土有机相和含磷矿浆；

[0072] (4) 将步骤(3)中分离得到的含稀土有机相进行稀土解析，得有机相和含稀土离子溶液；

[0073] (5) 在步骤(3)中分离得到的含磷矿浆中加入硫酸，硫酸的浓度97%，硫酸加入的过量系数为1.1，生成固体产物磷石膏和液体产物磷酸，将磷石膏和磷酸进行固液分离即得磷酸溶液；

[0074] (6) 步骤(4)中，解析得到的有机相循环用于步骤(2)中的萃取；

[0075] (7) 步骤(5)中的磷酸溶液循环用于步骤(1)中的磷酸分解反应。

[0076] 本实施例的稀土浸出率为66%左右， P_2O_5 的浸出率93.86%左右，均高于现有技术

中稀土和P₂O₅的浸出率,但低于实施例1和实施例4的浸出率,高于实施例2和实施例3的浸出率。