



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103540740 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201210241689. 8

杜长顺, 等. “包头稀土精矿处理现状及建

(22) 申请日 2012. 07. 12

议”. 《湿法冶金》. 2010, 第 29 卷 (第 1 期), 2–3.

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所

审查员 孙玉静

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1
号

(72) 发明人 赵君梅 刘会洲

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 王雪梅

(51) Int. Cl.

C22B 1/02(2006. 01)

C22B 3/04(2006. 01)

C22B 3/38(2006. 01)

C22B 59/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1439730 A, 2003. 09. 03, 说明书第 5 页实
施例 2.

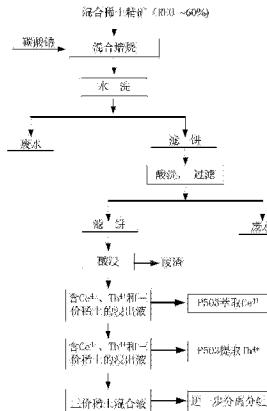
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种包头稀土精矿的清洁分离方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包头稀土精矿的清洁分离方法, 所述方法为: 将稀土精矿利用碳酸钠进行焙烧, 水洗和稀酸酸洗后, 采用硝酸酸浸, 得到含 Ce⁴⁺、Th⁴⁺和三价稀土元素的浸出液, 采用 P503 萃取剂分别萃取 Ce⁴⁺、Th⁴⁺后, 然后进行轻稀土的分离。本发明采用同一种萃取剂可以实现铈、钍与其它三价稀土的选择性分离, 对于工厂而言经济、设备压力小, 易于操作。三价稀土分离, 只存在镧, 镥, 钕的分离, 萃取技术成熟, 由于没有了相邻元素三价铈的干扰, 镧与镨、钕的分离系数大, 相应的萃取分离流程大大简化和缩短。



1. 一种包头稀土精矿的清洁分离方法,其特征在于,所述方法为:

- (1) 将稀土精矿添加碳酸钠进行焙烧后,进行水洗和酸洗;
- (2) 对所述焙烧产物采用硝酸酸浸,得到含 Ce⁴⁺、Th⁴⁺和三价稀土元素的浸出液;
- (3) 对上述浸出液采用 P503 萃取剂萃取 Ce⁴⁺之后,再进行 Th⁴⁺的萃取;
- (4) 进行轻稀土的分离;

其中,P503 萃取剂萃取 Ce⁴⁺的方法为:采用体积比 20 ~ 40% P503 的烷烃溶液为萃取剂,经过 5~8 级萃取,7~10 级洗涤,3 ~ 5 级逆流反萃,铈反萃液用氨水将 pH 调至 1 ~ 2,加入草酸使铈沉淀,沉淀经洗涤后,在 800 ~ 850℃ 焙烧 0.5~2 小时,得到 CeO₂产品;

P503 萃取剂萃取 Th⁴⁺的方法为:采用体积比 20 ~ 40% P503 的烷烃溶液为萃取剂,经过 2~4 级萃取,3~5 级洗涤,3 ~ 5 级逆流反萃,Th 反萃液用氨水将 pH 调至 1 ~ 2,加入草酸使 Th 沉淀,沉淀经洗涤后,在 800 ~ 850℃ 焙烧 0.5~2 小时,得到 ThO₂产品。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述酸洗采用稀酸进行清洗。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述酸洗采用稀盐酸、稀硫酸或稀硝酸中的一种或者至少两种的混合物进行酸洗。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述酸洗采用稀硝酸进行清洗。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述稀土精矿为混合型稀土精矿。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述混合型稀土精矿的 REO 为 50 ~ 60%。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述混合型稀土精矿的 REO 为 55 ~ 60%。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述混合型稀土精矿的 REO 为 60%。

一种包头稀土精矿的清洁分离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土精矿的清洁分离方法,具体地,本发明涉及一种包头稀土精矿的清洁分离方法。

背景技术

[0002] 包头白云鄂博矿主要由氟碳铈矿和独居石组成,其比例约为 6 :4,其中铈组元素约占矿物稀土元素总量的 98%。除稀土外,精矿中含有大量的非稀土杂质,如:铁、钙、氟、磷、硅及放射性元素钍(0.2%~0.3%),而钍又是一个很有用的再生核燃料,回收的意义重大。目前包头稀土矿主要采用浓硫酸强化高温焙烧技术,铁、磷、钍大部分被“烧死”在渣中,含钍放射性废渣及含氟、硫废气对环境污染严重,有价元素未得到综合利用,造成资源浪费。在其焙烧后的酸浸液中,铈占全稀土的 50% 左右。其它的轻稀土镧、镨和钕占到 50% 左右,特别是镧的含量将近 26%。镧,铈,镨和钕经过多级溶剂分馏萃取,可以分别实现镧,铈和镨钕的分离,最终得到镧和铈的单一产品,以及镨钕的混合产品(镨钕的分离系数很小,只有 1.4~1.8 左右)。

[0003] 浓硫酸高温焙烧已经应用在包头稀土冶炼中有近 30 年的历史,对包头矿资源尤其是生产适合国家需求的稀土产品起了重要作用。但在该工艺中,铁、磷、钍大部分被“烧死”在渣中,含钍放射性废渣及含氟、硫废气对环境污染严重,有价元素未得到综合利用,造成资源浪费。酸气腐蚀设备,环保困难,产生的“三废”污染问题随着稀土生产的加大,日益突出。近年来研制的各种冶炼方法,包括碱法、浓硫酸低温焙烧和氧化钙 - 氯化钠焙烧方法由于各种因素,大多处于实验室阶段,还没有得到工业应用。发展基于碱法的集成新焙烧技术,仍是解决包头矿焙烧污染的最有效方法之一。其中,碳酸钠焙烧法被认为是较为清洁的冶炼流程。由于其对精矿要求高,因此浸出液杂质含量少。碳酸钠焙烧法从经济利益角度考虑成本较低。

[0004] 早在 70 年代,长春应化所、包头稀土研究院、北京有色院等完成了用 Na_2CO_3 焙烧分解包头稀土精矿、稀硫酸浸出、P2O4—TBP 萃取分离铈(IV)、钍工艺流程的研究并进行了半工业试验(分离流程如图 1 所示)。但因当时尚无高品位稀土精矿(20~40% 的混合矿),焙烧设备落后,加之在焙烧过程中回转窑内结块以及对钍、硫、磷、氟等非稀土杂质走向了解不透彻,与后续分离工艺衔接存在一些问题等种种原因,未能在工业中得到应用。包头矿碱法焙烧冶炼过程,需要集中攻关解决动态碱法焙烧的设备、动态焙烧过程中的结块问题,以及后续的稀土、钍的提取分离流程等问题。

[0005] 包头稀土矿碳酸钠碱法的焙烧技术,由于其相对清洁性,一直以来受到人们的关注。因此,为了使这一焙烧技术实现产业化,除了需要解决焙烧过程中的一些技术问题外,后续的稀土分离方案也需要进一步的探索。

[0006] 本发明人在前期的研究工作中已经开发了一系列解决碳酸钠焙烧过程中结块问题的方法,例如:

[0007] 本发明人的在先申请 CN 102409164A 公开了一种混合稀土矿防结块焙烧方法,所

述方法是通过在焙烧系统中加入研磨体与物料一同焙烧，从而防止物料结块，把将要发生烧结成团的团块迅速打碎，在矿石颗粒表面进行介质更新。

[0008] 在先申请 CN 102494535A 公开了一种防结圈焙烧回转窑及焙烧方法，所述回转窑的内部放置有研磨体，并设置有螺旋式带形导轨；所述带形导轨内部中空，外沿与回转窑内壁紧密贴合。所述研磨体的作用是使回转窑内的矿粉分散而不至于结块。在焙烧过程中，物料与回转窑内部的研磨体一同焙烧，与此同时研磨体对物料进行研磨，随着回转窑的旋转，研磨体与物料沿带形导轨向出料端移动，最终出料。出料后物料与研磨体冷却后分离，分离出的研磨体可以返回回转窑中重复使用。

[0009] 在先申请 CN 102424912A 公开了一种矿粉包埋熔剂制备球团的方法，所述方法包括：首先制备得到熔剂球团；然后进行第二次造球，使矿粉包埋熔剂球团；再进行干燥、焙烧，得到球团。所述方法将熔剂制备得到球团，在反应过程中，此球团内部熔剂过量，而且在球团外部不会形成包围层，大大提高了反应速度，缩短了焙烧时间，减少了能耗，并且解决了球团在焙烧过程中容易粘结的问题。

[0010] 在解决碳酸钠焙烧过程中结块问题的基础上，针对焙烧产物的硝酸浸出，采用同一种萃取剂 P503 从硝酸浸出液中选择性地先提取铈然后再提取钍，与其它三价稀土分离。因此，碳酸钠焙烧稀土精矿 - 硝酸浸出液的萃取分离流程有望用于工业化生产。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种包头稀土精矿的清洁分离方法，所述方法可以实现简单、高效地将 Ce⁴⁺ 与 Th⁴⁺ 与轻稀土分离的目的。

[0012] 为了达到上述目的，本发明采用了如下技术方案：

[0013] 所述包头稀土精矿的清洁分离方法的具体步骤如下：

[0014] (1) 将稀土精矿添加碳酸钠进行焙烧；

[0015] (2) 对所述焙烧产物采用硝酸酸浸，得到含 Ce⁴⁺、Th⁴⁺ 和三价稀土元素的浸出液；

[0016] (3) 对上述浸出液采用 P503 萃取剂分别萃取 Ce⁴⁺、Th⁴⁺；

[0017] (4) 对上述浸出液分离 Ce⁴⁺ 和 Th⁴⁺ 后再进行轻稀土的分离。

[0018] 混合型稀土矿物与纯碱在 600℃ ~ 700℃ 下发生反应，分解为稀土氧化物。其它焙烧方法得到的酸浸液中铈以三价铈的形式存在，纯碱焙烧方法的酸浸液中铈以四价铈的形式存在，便于后续分离。在先申请 CN102494535A 公开了一种防结圈焙烧回转窑及焙烧方法，本领域技术人员可以参考在先申请专利进行混合稀土精矿的焙烧。

[0019] 优选地，步骤(1)对混合型稀土精矿进行焙烧后，进行水洗和酸洗。

[0020] 通过水洗和稀酸洗可以在一定程度上除去焙烧产物中的 Na₃PO₄, BaCO₃, Na₂SO₄, CaCO₃, NaF 等非稀土杂质以及部分铁、硅等杂质。酸浸时，稀土进入酸浸液，而主要杂质钙、硅留在渣相中与稀土元素分离，减轻了浸出液净化工序的负担。

[0021] 部分硫、磷、氟在酸浸前用水洗的方法除去，而不是以废气的形式排放到环境中，同时也降低了酸浸液中非稀土杂质的含量，便于稀土的后续萃取分离，钍不再进入废渣而是进入酸浸液，继而进入萃取分离流程并得以回收。因此该焙烧方法产生的废气和浸出废渣以及废水对环境污染小，且极大地简化了后续稀土的萃取分离流程，是一个相对清洁的稀土提取流程。

[0022] 优选地，所述酸洗采用稀酸进行洗涤。本发明典型但非限制性的稀酸指物质的量的浓度小于0.5mol/L的盐酸、硫酸或硝酸。

[0023] 作为优选技术方案，所述酸洗采用稀盐酸、稀硫酸或稀硝酸中的一种或者至少两种的混合物进行清洗。所述混合物例如稀硫酸和稀盐酸的混合物，稀硝酸和稀硫酸的混合物，稀盐酸和硝酸的混合物，稀盐酸、稀硝酸和稀硫酸的混合物，所述工业盐酸、硫酸和硝酸在百度百科中均有明确说明。将工业盐酸、硫酸和硝酸用水稀释后分别制得稀盐酸，稀硫酸以及稀硝酸，所述稀盐酸、稀硫酸和稀硝酸的物质的量的浓度小于0.5mol/L。

[0024] 作为优选技术方案，所述酸洗采用稀硝酸进行清洗。

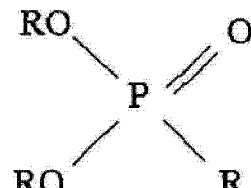
[0025] 本发明采用硝酸浸出，硝酸浸出与硫酸浸出相比有其自身的优点，浸出液中除稀土外的杂质含量低，对溶剂萃取干扰少，而且可以得到便于进一步处理的硝酸铈产品及后续的单一稀土分离工艺。

[0026] 针对包头稀土精矿浸出液中各稀土组成，铈含量远远高于其它稀土含量的特点，首先将大量的铈分离出来，然后再分离钍，这无论从分离工藝本身考虑还是对提高设备利用率都是非常合理的。

[0027] 优选地，步骤(3)采用同一种萃取剂P503从硝酸浸出液中选择性地先提取铈然后再提取钍，与其它三价稀土分离，即采用P503萃取剂对浸出液进行萃取 Ce^{4+} 后，再进行 Th^{4+} 的萃取。

[0028] 萃取剂P503，中文名称：2-乙基己基膦酸-二(2-乙基己基酯)，英文名称：dis(2ethylhexyl)2ethylhexyl phosphate，英文缩写：DEH/EHP，是一种中性有机膦氧化物，结构式为：

[0029]



[0030] 式中，所述R为：

[0031]



[0032] 该萃取剂易合成，成本低，可与常见的碳氢类稀释剂完全混溶；纯度>95%，良好的水解稳定性，物理现象好，高选择性，易反萃，可以多次循环使用。P503从硝酸介质中单级萃取铈(IV)时，铈的萃取率在80%以上，而钍的萃取率在15%以下，对三价稀土元素基本不萃，铈和钍的分离系数可达20~50，由此可见通过分馏萃取，可以达到铈与其他稀土和钍的分离。研究发现，P503萃取剂与其它的中性有机磷萃取剂相比，特别是对于硝酸体系中的 $\text{Ce}(\text{IV})$ 和 $\text{Th}(\text{IV})$ 有适中的萃取能力和较高的选择性。此外，铈和钍存在竞争性萃取行为，在没有铈的硝酸介质中，P503就会选择性地萃取Th。铈和钍的萃取反应机理均属于配位络合反应。

[0033] 利用P503从硝酸稀土溶液中提取 Ce^{4+} 的工艺条件是已知的，本领域技术人员可以

根据物料条件、技术要求等条件,选择具体的工艺条件。本发明典型但非限制性的实例,如长春应化所的发明专利 CN1212411C 所示:所述方法主要是采用体积比 20~40%P503 的烷烃溶液为萃取剂,经过 5~8 级萃取,7~10 级洗涤,3~5 级逆流反萃,铈反萃液用氨水将 pH 调至 1~2,加入草酸使铈沉淀,沉淀经洗涤后,在 800~850℃焙烧 0.5~2 小时,得到 CeO₂产品,纯度高达 99.9% 以上, ThO₂/CeO₂<10⁻⁴。分离四价铈之后的硝酸浸出液,仍然含有钍以及大量的轻稀土镧、镨和钕。其中的钍含量较低,只有 0.3~0.5g/L,其它稀土含量约为 70~120g/L, HNO₃ 含量为 2~4 摩尔 / 升。

[0034] P503 从 2~4 摩尔 / 升的硝酸介质中单级萃取铈(IV)时,铈和钍存在竞争性萃取,铈的萃取率在 80% 以上,而钍的萃取率在 15% 以下,对三价稀土元素基本不萃。正是基于这一实验结果,P503 得以用于从硝酸介质中提取高纯度的铈。然而在没有铈的硝酸介质中,P503 就会选择性地萃取 Th。因此在用 P503 选择性地分离四价铈的基础上,然后再用 P503 选择性地分离钍,就可以将放射性钍得以回收,消除了放射性钍对后续流程的污染。

[0035] 利用 P503 从硝酸稀土溶液中提取 Th⁴⁺的方法,所述提取的具体方法,本领域技术人员可根据其掌握的专业知识和现有萃取方法以及萃取剂特征,确定具体萃取条件。本发明典型但非限制性的利用 P503 萃取剂从硝酸稀土溶液中提取 Th⁴⁺的方法如下所示:采用体积比 20~40%P503 的烷烃溶液为萃取剂,经过 2~4 级萃取,3~5 级洗涤,3~5 级逆流反萃,Th 反萃液用氨水将 pH 调至 1~2,加入草酸使 Th 沉淀,沉淀经洗涤后,在 800~850℃焙烧 0.5~2 小时,得到 ThO₂产品。

[0036] 分离铈和钍之后的料液中的轻稀土,可以衔接已有的轻稀土分离流程。轻稀土的分离为一项非常成熟的技术,为现有技术。例如 CN85102210B 公开了一种氨化 P507 溶剂萃取分离混合稀土工艺。本领域技术人员可以根据自己掌握的知识自行选择轻稀土的分离方法,本发明典型但非限制性的轻稀土分离方法为:采用萃取剂 P204 或 P507 全捞转型,再采用氨化 P507 在盐酸体系中,选择性地分离单一稀土或分组。

[0037] 优选地,本发明所述稀土精矿为混合型稀土精矿。所述混合型稀土精矿主要由氟碳铈矿和独居石两种矿物构成,其比例约为 6:4,其中铈组元素约占矿物稀土元素总量的 98%。除稀土外,精矿中含有大量的非稀土杂质,如:铁、钙、氟、磷、硅及放射性元素钍(0.2%~0.3%)。所述混合型稀土精矿的 REO 为 50~60%,例如 51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%,优选 55~60%,进一步优选 60%。所述包头稀土精矿的清洁分离方法包括如下步骤:

[0038] (1) 将稀土精矿利用碳酸钠焙烧后,水洗和酸洗;

[0039] (2) 对所述酸洗产物采用硝酸酸浸,得到含 Ce⁴⁺、Th⁴⁺ 和三价稀土元素的浸出液;

[0040] (3) 对上述浸出液采用 P503 萃取剂萃取 Ce⁴⁺后进行 Th⁴⁺ 的萃取;

[0041] (4) 对上述浸出液分离 Ce⁴⁺ 和 Th⁴⁺ 后进行轻稀土的分离。

[0042] 本领域技术人员可以参考在先申请专利 CN102494535A 公开的一种防结圈焙烧回转窑及焙烧方法进行混合稀土精矿的焙烧。

[0043] P503 萃取剂萃取 Ce⁴⁺的方法为:采用体积比 20~40%P503 的烷烃溶液为萃取剂,经过 5~8 级萃取,7~10 级洗涤,3~5 级逆流反萃,铈反萃液用氨水将 pH 调至 1~2,加入草酸使铈沉淀,沉淀经洗涤后,在 800~850℃焙烧 0.5~2 小时,得到 CeO₂产品,纯度高达 99.9% 以上, ThO₂/CeO₂<10⁻⁴。

[0044] P503 萃取剂萃取 Th⁴⁺的方法为:采用体积比 20~40%P503 的烷烃溶液为萃取剂,经

过 2~4 级萃取, 3~5 级洗涤, 3~5 级逆流反萃, Th 反萃液用氨水将 pH 调至 1~2, 加入草酸使 Th 沉淀, 沉淀经洗涤后, 在 800~850℃ 焙烧 0.5~2 小时, 得到 ThO_2 产品。

[0045] 轻稀土分离 : 采用萃取剂 P204 或 P507 全捞转型, 再采用氨化 P507 在盐酸体系中, 选择性地分离单一稀土或分组。

[0046] 与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果 :

[0047] (1) 包头稀土精矿具有极丰富的铈资源, 铈与总稀土的比值接近一半左右, 用简单、易行、经济的方法首先将氧化铈提取出来, 可简化其它稀土与钍的分离。铈与其它稀土元素的分离通常利用其易被氧化为四价, 而铈(IV) 比稀土(III) 更易萃取的特点, 这无论从分离工艺本身考虑还是对提高设备利用率都是合理的。稀土精矿的碳酸钠焙烧产物, 硝酸浸出与硫酸浸出相比有其自身的优点, 浸出液中除稀土外的杂质含量低, 对溶剂萃取干扰少, 而且可以得到便于进一步处理的硝酸铈产品及后续的单一稀土分离工艺;

[0048] (2) 与现有的浓硫酸高温焙烧流程相比, 采用碳酸钠焙烧清洁, 产生的废气和浸出废渣以及废水对环境污染小, 且极大地简化了后续稀土的萃取分离流程, 且彻底解决了钍被“烧死”渣中不能回收的关键问题;

[0049] (3) 就后续的稀土提取分离流程而言, 本发明采用同一种萃取剂可以实现铈、钍与其它三价稀土的选择性分离, 对于工厂而言经济, 设备压力小, 易于操作。三价稀土分离, 只存在镧、镨、钕的分离, 萃取技术成熟, 由于没有了相邻元素三价铈的干扰, 镧与镨、钕的分离系数大, 相应的萃取分离流程大大简化和缩短。

附图说明

[0050] 图 1 : 早期包头稀土精矿的分离方法流程图;

[0051] 图 2 : 本发明所述的包头稀土精矿的分离方法流程图。

具体实施方式

[0052] 为更好地说明本发明, 便于理解本发明的技术方案, 本发明的典型但非限制性的实施例如下:

[0053] 实施例 1

[0054] 将混合稀土精矿(REO 为 50%)利用碳酸钠进行焙烧, 进行水洗和 0.5 摩尔 / 升稀盐酸酸洗后, 采用 5 摩尔 / 升硝酸酸浸, 得到含 Ce^{4+} 、 Th^{4+} 和三价稀土元素的浸出液, 采用 P503 萃取剂萃取 Ce^{4+} 后再进行 Th^{4+} 的萃取, 然后进行轻稀土的分离。

[0055] P503 萃取剂萃取 Ce^{4+} 的方法为: 采用体积比 20~40%P503 的烷烃溶液为萃取剂, 经过 5~8 级萃取, 7~10 级洗涤, 3~5 级逆流反萃, 铈反萃液用氨水将 pH 调至 1~2, 加入草酸使铈沉淀, 沉淀经洗涤后, 在 800~850℃ 焙烧 0.5~2 小时, 得到 CeO_2 产品, 纯度高达 99.9% 以上, $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 10^{-4}$ 。

[0056] P503 萃取剂萃取 Th^{4+} 的方法为: 采用体积比 20~40%P503 的烷烃溶液为萃取剂, 逆流反萃, Th 反萃液用氨水将 pH 调至 1~2, 加入草酸使 Th 沉淀, 沉淀经洗涤后, 在 800~850℃ 焙烧 0.5~2 小时, 得到 ThO_2 产品。

[0057] 轻稀土分离 : 采用萃取剂 P204 或 P507 全捞转型, 再采用氨化 P507 在盐酸体系中, 选择性地分离单一稀土或分组。

[0058] 实施例 2

[0059] 实施例 2 中混合稀土精矿 REO 为 60%, 采用 0.5 摩尔 / 升稀硝酸进行酸洗, 其余则与实施例 1 相同。

[0060] 实施例 3

[0061] 实施例 3 中混合稀土精矿 REO 为 55%, 采用 0.5 摩尔 / 升稀硫酸和稀盐酸的混酸进行酸洗, 其余则与实施例 1 相同。

[0062] 应该注意到并理解, 在不脱离后附的权利要求所要求的本发明的精神和范围的情况下, 能够对上述详细描述的本发明做出各种修改和改进。因此, 要求保护的技术方案的范围不受所给出的任何特定示范教导的限制。

[0063] 申请人声明, 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法, 但本发明并不局限于上述详细方法, 即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

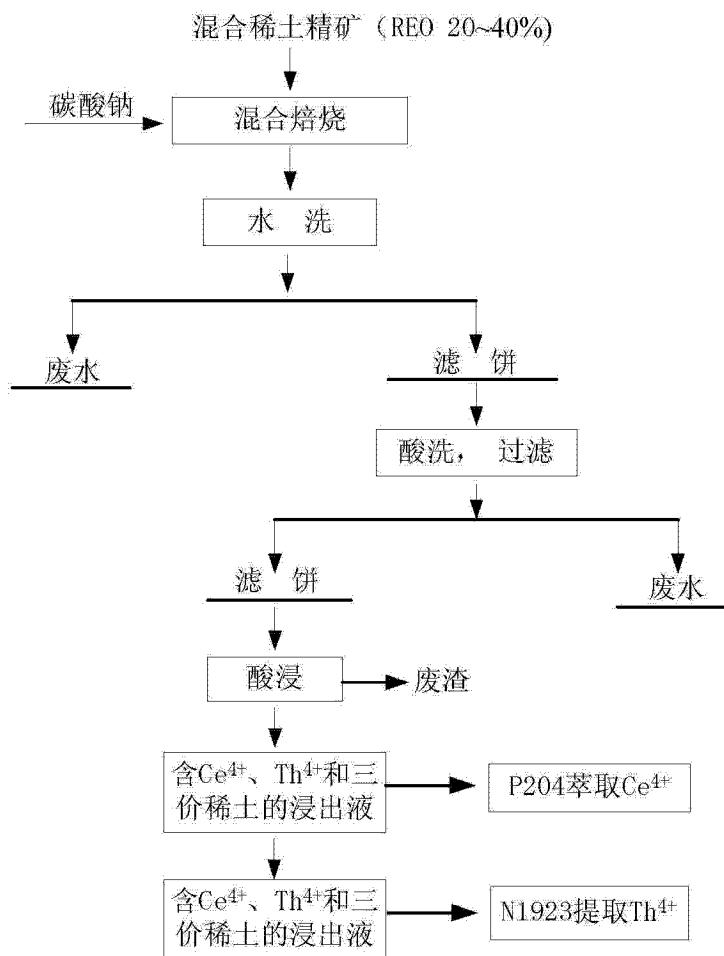


图 1

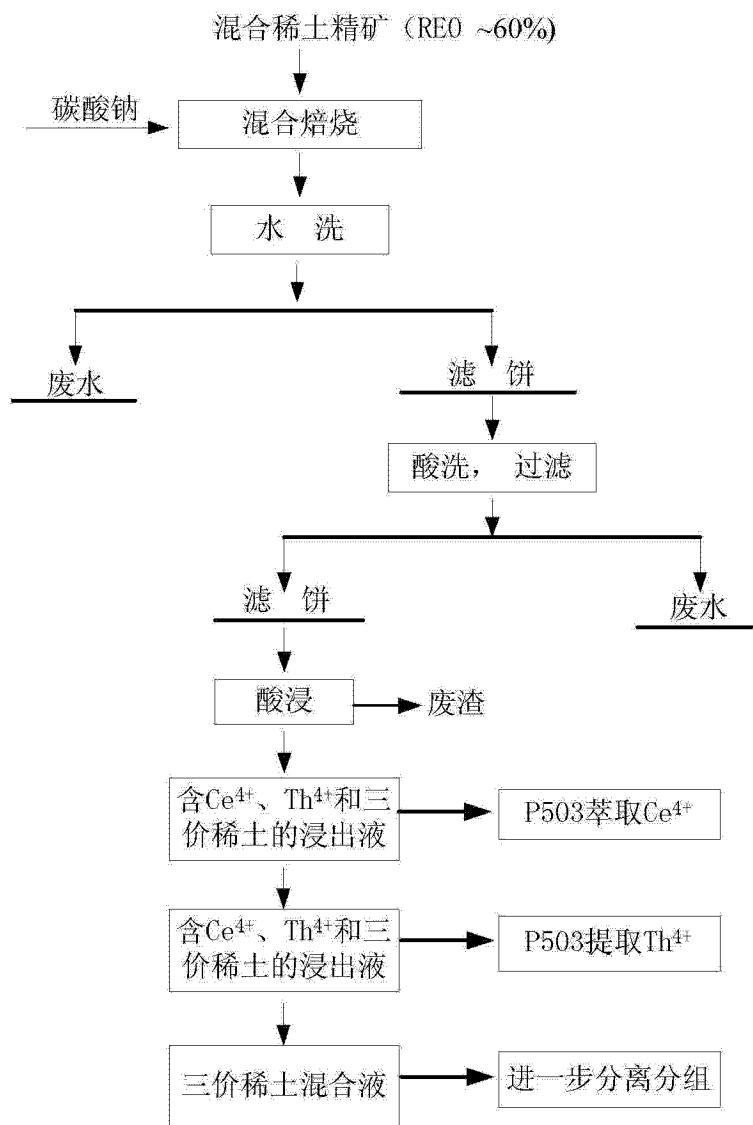


图 2