



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105154689 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510486866. 2

(22) 申请日 2015. 08. 11

(71) 申请人 贵州大学

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区贵州大学
北校区科学技术处

(72) 发明人 张杰 吴林 张松

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 刘楠 李余江

(51) Int. Cl.

G22B 59/00(2006. 01)

G22B 3/08(2006. 01)

G22B 3/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种磷矿中稀土分离富集的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种磷矿中稀土分离富集的方法,包括将磷矿与硫酸混合进行反应,并在反应过程中添加表面活性剂,反应结束后,过滤得到稀土浸出液和磷石膏;进一步采用有机酸对磷石膏进行浸出,反应结束后,过滤得到稀土浸出液和浸出渣。稀土得到分离富集后,从粗磷酸和磷石膏浸出液中回收稀土,可结合萃取法、沉淀法、结晶法、离子交换法中的一种或多种方法。本发明实现了磷酸中稀土富集的同时回收了部分磷石膏中损失的稀土,且该方法具有成本低、适应性强、工艺简单、操作方便,可与湿法磷酸生产相结合等优点。

1. 一种磷矿中稀土分离富集的方法,其特征在于它包括如下步骤:

步骤(1):将磷矿与硫酸混合进行反应,并在反应过程中添加表面活性剂;

步骤(2):反应结束后,过滤得到粗磷酸和磷石膏;

步骤(3):进一步采用有机酸对磷石膏进行浸出;

步骤(4):反应结束后,过滤得到浸出液和浸出渣。

2. 根据权利要求1所述的磷矿中稀土分离富集的方法,其特征在于:步骤(1)所述磷矿为中低品位原生含稀土硅质磷块岩,硫酸为稀硫酸,硫酸浓度为15%~35%,所述硫酸与磷矿的质量液固比为2:1~6:1,反应温度为65℃~85℃,反应时间为0.5h~3h。

3. 根据权利要求1所述的磷矿中稀土分离富集的方法,其特征在于:所述表面活性剂为乙二醇聚氧乙烯醚。

4. 根据权利要求1所述的磷矿中稀土分离富集的方法,其特征在于:所述表面活性剂添加量的质量百分比为磷矿质量的0.1%~2%。

5. 根据权利要求1所述的磷矿中稀土分离富集的方法,其特征在于:步骤(3)所述有机酸包括酒石酸、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或二种以上的组合。

6. 根据权利要求5所述的磷矿中稀土分离富集的方法,其特征在于:有机酸浓度为5%~15%,有机酸浸出反应液固比为2:1~5:1,反应温度为25℃~65℃,反应时间为0.5h~2h。

一种磷矿中稀土分离富集的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磷矿综合利用的方法,具体涉及一种磷矿中稀土分离富集的方法。

背景技术

[0002] 稀土除了以独立矿物形式存在外,还以离子吸附和类质同象的形式存在于其他金属、非金属矿中,其中,磷矿是最主要的共生稀土矿,稀土主要以类质同象形式赋存于胶磷矿中。由于磷矿中的稀土储量虽大,但分散且品位较低,单独回收无经济优势,常与湿法磷酸生产结合以综合回收稀土。随着稀土资源的不断开发,独立稀土矿数量逐渐减少,磷矿中共生稀土的回收具有潜在的经济价值和重要的研究意义。

[0003] 硫酸法是湿法磷酸生产的主流方法,应用最普遍。在硫酸分解磷矿过程中,稀土元素主要以溶度积较小的磷酸盐形式存在,易因共晶和吸附作用进入磷石膏,造成稀土主要富集于磷石膏中。然而如果直接从磷石膏中回收稀土,成本高,经济性差。为降低成本,现有技术普遍通过控制工艺条件,添加晶种及表面活性剂等手段来控制 and 改善硫酸钙结晶,使稀土能更多地进入磷酸溶液中,提高稀土在磷酸中的富集,后续则从磷酸溶液中回收稀土。

[0004] 近年来,大量的研究只是致力于优化磷矿酸解过程以提高稀土在磷酸中的富集,虽然磷酸中的稀土得到一定的富集,但还是有不少稀土损失于磷石膏中,未同时考虑对这部分稀土进行回收,造成稀土资源的浪费。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种磷矿中稀土分离富集的方法,在优化湿法分解磷矿过程的工艺条件,提高磷酸中稀土富集的基础上,进一步回收磷石膏中损失的稀土,以克服现有技术的不足。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案包括以下步骤:

- (1) 将磷矿与硫酸混合进行反应,并在反应过程中添加表面活性剂;
- (2) 反应结束后,过滤得到粗磷酸和磷石膏;
- (3) 进一步采用有机酸对磷石膏进行浸出;
- (4) 反应结束后,过滤得到浸出液和浸出渣。

[0007] 步骤(1)的磷矿为中低品位原生含稀土硅质磷块岩,硫酸为稀硫酸,硫酸浓度为15%~35%,所述硫酸与磷矿的液固比(质量比)为2:1~6:1,反应温度为65℃~85℃,反应时间为0.5 h~3 h。

[0008] 所述表面活性剂为乙二醇聚氧乙烯醚。

[0009] 所述表面活性剂添加量的质量百分比为磷矿质量的0.1%~2%。

[0010] 步骤(3)所述有机酸包括酒石酸、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或二种以上的组合。有机酸浓度为5%~15%,有机酸与磷石膏的液固比(质量比)为2:1~5:1,反应温度为25℃~65℃,反应时间为0.5 h~2 h。

[0011] 步骤(2)得到的粗磷酸和步骤(4)得到的磷石膏浸出液均可结合萃取法、沉淀法、

结晶法、离子交换法中的一种或多种方法回收其中的稀土。

[0012] 本发明先采用一定浓度的硫酸作为浸出剂,对原生含稀土磷矿进行搅拌浸出。通过控制浸出工艺条件及添加表面活性剂,促进磷酸稀土的溶解,减少稀土以沉淀物的形式进入磷石膏,同时也有利于硫酸钙结晶,减少对稀土的共晶和吸附作用,使稀土更多地进入磷酸溶液,从而实现稀土的分离富集。

[0013] 本发明进一步采用有机酸作为浸出剂,对磷石膏进行搅拌浸出。由于部分稀土因吸附作用而进入磷石膏,稀土吸附于磷石膏表面,加入有机浸出剂,有机浸出剂与稀土发生竞争吸附,削弱磷石膏表面对稀土的束缚,导致稀土吸附位点能量降低,解吸被吸附的稀土而被吸附,而使一些吸附较弱的稀土进入溶液,从而实现磷石膏中稀土的分离富集,回收了部分磷石膏中损失的稀土。

[0014] 本发明所采用的表面活性剂及有机酸,无毒或低毒,价廉易得。本发明适用于含稀土的磷矿,在中低品位含稀土硅质磷块岩上更具优势。本发明实现了磷酸中稀土富集的同时回收了部分磷石膏中损失的稀土,且该方法具有成本低、适应性强、工艺简单、操作方便,可与湿法磷酸生产相结合等优点。

[0015]

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0017] 实施例 1:

称取 50 g 中低品位含稀土硅质磷矿岩,REO 品位为 0.14%,将其与 200 ml 浓度为 25% 的稀硫酸按硫酸与磷矿的液固比 4:1 混合进行反应,在 75℃ 下搅拌浸出 1 h,并在反应过程中添加质量百分比为 0.4% 的乙二醇聚氧乙烯醚,反应结束后,过滤得到粗磷酸和磷石膏,稀土浸出率为 40.77%。将磷石膏洗涤、干燥后,按有机酸与磷石膏的液固比 4:1 与浓度为 5% 的柠檬酸混合进行浸出,在 35℃ 下搅拌浸出 0.75 h,过滤得到浸出液和浸出渣,稀土浸出率为 13.85%,最终,合计稀土总浸出率为 54.62%。

[0018] 实施例 2

称取 50 g 中低品位含稀土硅质磷矿岩,REO 品位为 0.14%,将其与 200 ml 浓度为 25% 的稀硫酸按硫酸与磷矿的液固比 4:1 混合进行反应,在 75℃ 下搅拌浸出 1 h,并在反应过程中添加质量百分比为 0.6% 的乙二醇聚氧乙烯醚,反应结束后,过滤得到粗磷酸和磷石膏,稀土浸出率为 45.30%。将磷石膏洗涤、干燥后,按有机酸与磷石膏的液固比 4:1 与浓度为 9% 的乙酸混合进行浸出,在 50℃ 下搅拌浸出 0.75 h,过滤得到浸出液和浸出渣,稀土浸出率为 19.04%,最终,合计稀土总浸出率为 64.34%。

[0019] 实施例 3

称取 50 g 中低品位含稀土硅质磷矿岩,REO 品位为 0.14%,将其与 200 ml 浓度为 25% 的稀硫酸按硫酸与磷矿的液固比 4:1 混合进行反应,在 75℃ 下搅拌浸出 1 h,并在反应过程中添加质量百分比为 0.5% 的乙二醇聚氧乙烯醚,反应结束后,过滤得到粗磷酸和磷石膏,稀土浸出率为 45.11%。将磷石膏洗涤、干燥后,按有机酸与磷石膏的液固比 4:1 与浓度为 9% 的乙酸混合进行浸出,在 45℃ 下搅拌浸出 1.5 h,过滤得到浸出液和浸出渣,稀土浸出率为 20.78%,最终,稀土总浸出率为 65.98%。

[0020] 当然,以上只是本发明的具体应用范例,本发明还有其他的实施方式,凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明所要求的保护范围之内。