



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114214515 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 22

(21) 申请号 202111544697.5

(22) 申请日 2021.12.16

(71) 申请人 四川省乐山锐丰冶金有限公司
地址 614800 四川省乐山市五通桥区竹根镇新华村

(72) 发明人 朱光荣 张荣 冯新瑞 许思玉

(74) 专利代理机构 成都智言知识产权代理有限公司 51282

代理人 李勇

(51) Int. Cl.

G22B 3/10 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 59/00 (2006.01)

G22B 3/38 (2006.01)

C01F 17/265 (2020.01)

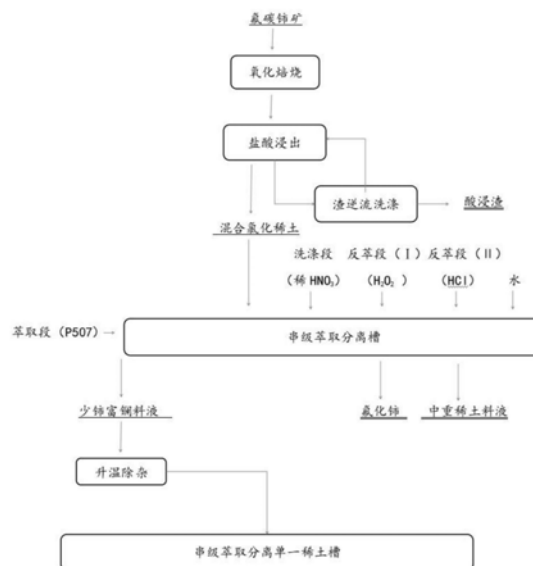
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法

(57) 摘要

本发明属于稀土冶炼技术领域,具体涉及一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法。本发明将经过氧化焙烧的氟碳铈矿,用盐酸进行湿法浸出,通过控制反应温度和反应剩余酸度使90%以上的四价铈及氟离子在料液中形成络合离子,然后将料液利用有机相P507-磺化煤油进行萃取分离得到氟化铈、少铈富镧氯化稀土和中重稀土料液,再将该少铈富镧稀土料液升温,加入氨水调整pH以除去非稀土杂质,然后加入絮凝剂澄清,将得到的清亮透明的料液送至下一工序供萃取分离得到单一稀土。本发明中充分利用氟资源生产高附加值产品,得到的固体氟化铈纯度高于99.95%,稀土收率为95.6%以上,明显优于由氯化铈加入HF转化为氟化铈工艺。



1. 一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:所述新方法包括以下步骤:

步骤1:氧化焙烧:将氟碳铈矿进行氧化焙烧,得到氧化矿,检测该氧化矿的氧化率和稀土品位;

步骤2:湿法浸出:向得到的氧化矿中加入适量的盐酸,通过控制反应温度和反应剩余酸度,使四价铈离子和氟离子在料液中形成络合离子;

步骤3:固液分离:向含有络合离子的料液中加入絮凝剂,絮凝澄清后进行固液分离,得到料渣和澄清透明的料液,料渣经水洗烘干后进行称重并测稀土品位,计算其稀土收率;

步骤4:萃取分离:将澄清透明的料液利用空白有机相进行萃取分离得到氟化铈、和中重稀土料液和铈组分为10-15%的少铈富镧稀土料液;

步骤5:纯度检验:将步骤4得到的氟化铈烘干进行称重和纯度检验。

2. 根据权利要求1所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:步骤1中进行氧化焙烧的温度为480-530℃,时间为1.5-2h。

3. 根据权利要求1所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:步骤2中湿法浸出的反应温度为20-35℃,时间为30-60min,反应剩余酸度为1.5-2.3mol/L。

4. 根据权利要求1所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:步骤4采用串级萃取分离槽进行萃取分离,所述串级萃取分离槽包括萃取段、洗涤段、反萃段(I)和反萃段(II),萃取分离包括以下步骤:

步骤4.1:在萃取段采用空白有机相将步骤3得到的澄清透明的料液进行萃取得到负载有机相和铈组分为10-15%的少铈富镧稀土料液;

步骤4.2:在洗涤段采用1.5-3.0mol/L的稀硝酸对步骤4.1得到的负载有机相进行洗涤;

步骤4.3:在反萃段(I)采用10-15%的双氧水对经过洗涤段的负载有机相进行反萃取,得到氟化铈和含有中重稀土离子的负载有机相;

步骤4.4:在反萃段(II)采用6.0-8.0mol/L的盐酸对反萃段(I)得到的含有中重稀土离子的负载有机相进行反萃取,得到中重稀土料液和空白有机相。

5. 根据权利要求4所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:将步骤4.1中得到的将10-15%的少铈富镧稀土料液升温到85-90℃,并调整10-15%的少铈富镧稀土料液的pH为4.5-5.0,然后加入絮凝剂,得到单一稀土产品的萃取分离原料。

6. 根据权利要求4所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:所述萃取段级数为3-5级,洗涤段级数为5-6级,反萃段(I)级数为6-8级,反萃段(II)级数为8-10级。

7. 根据权利要求1所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:步骤4萃取分离过程中控制流比为: $V_{\text{料液}}:V_{\text{空白有机相}}:V_{\text{1.5-3.0mol/L的稀硝酸}}:V_{\text{10-15\%的双氧水}}:V_{\text{6.0-8.0mol/L的盐酸}} = (1-1.2):(4.1-4.92):(0.55-0.66):(1.0-1.2):(0.3-0.36)$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:步骤4萃取分离过程中的温度为25-30℃。

9. 根据权利要求1所述的一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,其特征在于:

于:步骤4中空白有机相为P507-磺化煤油。

一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法

技术领域

[0001] 本发明属于稀土冶炼技术领域,具体涉及一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法。

背景技术

[0002] 四川氟碳铈矿中含有7—8%的氟元素,按照现行工艺将氟碳铈矿首先进行氧化焙烧再利用盐酸(氢氧化钠)混合法进行湿法浸出,生产所得稀土料液进一步采用有机相P507-磺化煤油-HCL-RECL3体系生产出单一稀土,其中90%左右的氟被转化到废碱水中,废碱水中的氟通常向该含氟废水中加入钙盐生产氟化钙的产品加以回收,也有采用通过浓缩方法生产氟化钠产品,此两种方法虽然不同程度的回收了部分氟资源,但工艺流程较长,且得到的含氟产品价值偏低。另外还有方法是利用硫酸溶解氟碳铈矿氧化焙烧完成的氧化矿,再将该溶出的硫酸稀土料液通过有机P507萃取分离得到氟化铈产品及铈组分为10-15%的少铈富镧硫酸稀土的溶液,该工艺在硫酸体系完成生产氟化铈产品,同时也生产出少铈富镧硫酸稀土的溶液,为了满足后续的生产需求须将少铈富镧硫酸稀土转型成为氯化稀土,此方法的缺点是得到的少铈富镧硫酸稀土溶液浓度低,硫酸酸度高,后续转型工序复杂。

发明内容

[0003] 针对现有技术中对氟碳铈矿中的氟回收利用过程中得到的少铈富镧硫酸稀土溶液浓度低、得到的含氟产品价值偏低和后续转型工序复杂的问题,本发明提供了一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,本发明采用的技术方案如下:

[0004] 一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,所述新方法包括以下步骤:

[0005] 步骤1:氧化焙烧:将氟碳铈矿进行氧化焙烧,得到氧化矿,检测该氧化矿的氧化率和稀土品位;

[0006] 步骤2:湿法浸出:向得到的氧化矿中加入适量的盐酸,通过控制反应温度和反应剩余酸度,使四价铈离子和氟离子在料液中形成络合离子;

[0007] 步骤3:固液分离:向含有络合离子的料液中加入絮凝剂,絮凝澄清后进行固液分离,得到料渣和澄清透明的料液,料渣经水洗烘干后进行称重并测稀土品位,计算其稀土收率;

[0008] 步骤4:萃取分离:将澄清透明的料液利用空白有机相进行萃取分离得到氟化铈、和中重稀土料液和铈组分为10-15%的少铈富镧稀土料液;

[0009] 步骤5:纯度检验:将步骤4得到的氟化铈烘干进行称重和纯度检验采用该技术方案后,将经过氧化焙烧的氟碳铈矿,用盐酸进行湿法浸出,通过控制反应温度和反应剩余酸度使得90%以上的四价铈及氟离子在料液中形成络合离子,然后将该料液利用空白有机相进行萃取分离得到氟化铈、少铈富镧稀土料液及中重稀土料液。

[0010] 作为优选,步骤1中进行氧化焙烧的温度为480-530℃,时间为1.5-2h。

[0011] 采用该技术方案后,使氟碳铈矿充分氧化,得到氧化矿。

[0012] 作为优选,步骤2中湿法浸出的反应温度为20-35℃,时间为30-60min,反应剩余酸度为1.5-2.3mo l/L。

[0013] 采用该技术方案后,控制反应温度和反应剩余酸度使90%以上的四价铈及氟离子在料液中形成络合离子。

[0014] 作为优选,步骤4采用串级萃取分离槽进行萃取分离,所述串级萃取分离槽包括萃取段、洗涤段、反萃段(I)和反萃段(II),萃取分离包括以下步骤:

[0015] 步骤4.1:在萃取段采用空白有机相将步骤3得到的澄清透明的料液进行萃取分离得到负载有机相和铈组分为10-15%的少铈富镧稀土料液;

[0016] 步骤4.2:在洗涤段采用1.5-3.0mo l/L的稀硝酸对步骤4.1得到的负载有机相进行洗涤;

[0017] 步骤4.3:在反萃段(I)采用10-15%的双氧水对经过洗涤段的负载有机相进行反萃,得到氟化铈料液和含有中重稀土离子的负载有机相;

[0018] 步骤4.4:在反萃段(II)采用6.0-8.0mo l/L的盐酸对经过反萃段(I)的含有中重稀土离子的负载有机相进行反萃,得到中重稀土料液和空白有机相。

[0019] 采用该技术方案后,稀硝酸洗涤是保证四价铈不被还原,在萃取的过程中四价铈留在有机相中;采用双氧水的目的是有机相中的四价铈与双氧水发生氧化还原反应,故而达到轻易反萃的作用,负载有机相中的四价铈离子被第一反萃剂还原为三价铈离子,三价铈离子与氟离子结合,浓盐酸将负载有机相中的中重稀土离子反萃到水相中。利用空白有机相对步骤3得到的澄清透明的料液萃取分离得到氟化铈、少铈富镧氯化稀土和中重稀土料液。

[0020] 作为优选,将步骤4.1中得到的将10-15%的少铈富镧稀土料液升温到85-90℃,并调整10-15%的少铈富镧稀土料液的pH为4.5-5.0,然后加入絮凝剂,得到单一稀土产品的萃取分离原料。

[0021] 采用该技术方案后,对10-15%的少铈富镧稀土料液升温并调节pH后加入絮凝剂除杂之后得到一稀土产品的萃取分离原料。

[0022] 作为优选,步骤4中萃取段级数:3-5级,洗涤段级数:5-6级,反萃段1级数:6-8级,反萃段2级数:8-10级。

[0023] 采用该技术方案后,料液中的四价铈与氟的络合离子和中重稀土离子进入到了有机相中,再利用洗涤及两次反萃从而达到了把铈从料液中与其他稀土元素分离的目的。

[0024] 作为优选,步骤4中控制流比为:步骤4萃取分离过程中控制流比为: $V_{\text{料液}}:V_{\text{空白有机相}}:V_{1.5-3.0\text{mol/L的稀硝酸}}:V_{10-15\%\text{的双氧水}}:V_{6.0-8.0\text{mol/L的盐酸}} = (1-1.2):(4.1-4.92):(0.55-0.66):(1.0-1.2):(0.3-0.36)$ 。

[0025] 采用该技术方案后,在萃取过程中四价铈与氟的络合离子萃取到有机相中,从而实现了回收料液中氟元素的目的。

[0026] 作为优选,步骤4萃取分离过程中的温度为25-30℃。

[0027] 采用该技术方案后,温度过低不利于萃取分离过程的分相、温度过高四价铈会与氯离子发生氧化还原反应,从而达不到萃取分离的目的。

[0028] 作为优选,步骤4中空白有机相为P507-磺化煤油体系空白有机相。

[0029] 采用该技术方案后,P507为常用的萃取剂,便于降低生产成本从而更具有广泛应用性。

[0030] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0031] 1.具有在盐酸体系萃取分离得到氟化铈的优点,萃取有机无需皂化,萃余液无需转型等优点。

[0032] 2.充分利用氟资源生产高附加值产品,与常规由氯化铈加入HF转化为氟化铈工艺或由氯化铈转型碳酸铈再加HF转化为氟化铈工艺相比具有明显优点。

[0033] 3.得到的氟化铈纯度高于99.95%,稀土收率为95.6%以上。

附图说明

[0034] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0035] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本申请实施例中附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本申请实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。因此,以下对在附图中提供的本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围,而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0036] 在本申请实施例的描述中,需要说明的是,术语“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,或者是该发明产品使用时惯常摆放的方位或位置关系,仅是为了便于描述本申请和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本申请的限制。此外,术语“第一”、“第二”、“第三”等仅用于区分描述,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0037] 实施例1

[0038] 一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,所述新方法包括以下步骤:

[0039] 步骤1:氧化焙烧:称取1000g氟碳铈矿生矿在500℃的条件下进行氧化焙烧1.5h,检测该氧化矿的氧化率为92.5%,稀土品位为80.5%;

[0040] 步骤2:湿法浸出:(1)分别用1000ml的量筒量取700ml30%的盐酸和300ml的白水,混合后加入到2000ml的烧杯中,用天平称取400g焙烧完成的氧化矿备用;

[0041] (2)将上述称取的400g氧化矿物缓慢加入到装有上述盐酸的2000ml烧杯中进行搅拌反应,控制反应的温度为28℃,反应时间为45min。反应完成后检测剩余酸度为1.8mol/L;

[0042] 步骤3:固液分离:待上述反应完成后向体系中加入0.15%聚丙烯酰胺絮凝澄清进行固液分离,渣经水洗后再180℃的条件下烘干后得78g、测稀土品位为18.69%,稀土收率为95.3%;

[0043] 步骤4:萃取分离:萃取分离过程中控制流比为 $V_{\text{料液}}:V_{\text{有机相}}:V_{\text{稀硝酸}}$ 1.5-3.0mol/L的稀硝酸:

$V_{10-15\% \text{的双氧水}}:V_{6.0-8.0\text{mol/L的盐酸}}=1:4.1:0.55:1.0:0.3$,控制温度在 30°C ;萃取分离采用串级萃取分离槽进行萃取分离,所述串级萃取分离槽包括萃取段、洗涤段、反萃段(I)和反萃段(II),包括以下步骤:

[0044] 步骤4.1:萃取:萃取段级数为3级,将步骤3得到的清亮透明的料液在串级萃取槽的第三级加入,在第一级加入空白有机相(P507磺化煤油),空白有机相向后流动得到负载有机相,在第一级得到12%的少铈富镧稀土料液;

[0045] 步骤4.2:洗涤段级数为4级,采用 2.0mol/L 的稀硝酸对步骤4.1得到的负载有机相进行洗涤;

[0046] 步骤4.3:反萃段(I)级数为3级,采用12%双氧水对经过洗涤段后的负载有机相进行反萃取,双氧水与四价铈发生氧化还原反应得到氟化铈;

[0047] 步骤4.4:反萃段(II)级数为2级,采用 7.0mol/L 的盐酸对经过反萃段(I)后的负载有机相进行反萃取,得到中重稀土料液和空白有机相。

[0048] 步骤5:将步骤4.1得到的铈组分为12%的少铈富镧稀土料液升温至 85°C ,向铈组分为12%的少铈富镧稀土料液中缓慢加入20%的浓氨水调整pH为5.0,以除去该料液中的非稀土杂质 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,待反应完成后加入0.15%絮凝剂聚丙烯酰胺澄清得到单一稀土产品的萃取分离原料;

[0049] 步骤6:纯度检验:将得到的固体氟化铈烘干进行称重和纯度检验,重量为144.8g,纯度为99.99%。

[0050] 实施例2

[0051] 一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,所述新方法包括以下步骤:

[0052] 步骤1:氧化焙烧:称取1000g氟碳铈矿生矿在 530°C 的条件下进行氧化焙烧1.8h,检测该氧化矿的氧化率为88.9%,稀土品位为78.6%;

[0053] 步骤2:湿法浸出:(1)分别用1000ml的量筒量取680ml30%的盐酸和300ml的白水,混合后加入到2000ml的烧杯中,用天平称取400g焙烧完成的氧化矿备用;

[0054] (2)将上述称取的400g氧化矿物缓慢加入到装有上述盐酸的2000ml烧杯中进行搅拌反应,控制反应的温度为 26°C ,反应时间为30min。反应完成后检测剩余酸度为 2.0mol/L ;

[0055] 步骤3:固液分离:待上述反应完成后向体系中加入0.15%聚丙烯酰胺絮凝澄清进行固液分离,渣经水洗后再 180°C 的条件下烘干后得84g、测稀土品位为13.43%,稀土收率为96.2%;

[0056] 步骤4:萃取分离:萃取分离过程中控制流比为 $V_{\text{料液}}:V_{\text{有机相}}:V_{1.5-3.0\text{mol/L的稀硝酸}}:V_{10-15\% \text{的双氧水}}:V_{6.0-8.0\text{mol/L的盐酸}}=1:4.1:0.55:1.0:0.3$,控制温度在 28°C ;萃萃取分离采用串级萃取分离槽进行萃取分离,所述串级萃取分离槽包括萃取段、洗涤段、反萃段(I)和反萃段(II),包括以下步骤:

[0057] 步骤4.1:萃取:萃取段级数为3级,将步骤3得到的清亮透明的料液在串级萃取槽的第三级加入,在第一级加入空白有机相(P507磺化煤油),空白有机相向后流动得到负载有机相,在第一级得到15%的少铈富镧稀土料液;

[0058] 步骤4.2:洗涤段级数为4级,用 1.5mol/L 的稀硝酸对步骤4.1得到的负载有机相进行洗涤;

[0059] 步骤4.3:反萃段(I)级数为3级,采用10%双氧水对经过洗涤段后的负载有机相进行反萃取,双氧水与四价铈发生氧化还原反应得到三价铈离子,三价铈离子与氟离子形成氟化铈,并得到含有中重稀土离子的负载有机相;

[0060] 步骤4.4:反萃段(II)级数为2级,采用6.0mo l/L的盐酸对经过反萃段(I)的含有中重稀土离子的负载有机相进行反萃取,得到中重稀土料液和空白有机相。

[0061] 步骤5:将步骤4.1得到铈组分为12%的少铈富镧稀土料液升温至83℃,向铈组分为12%的少铈富镧稀土料液缓慢加入20%的浓氨水调整pH为5.0,以除去该料液中的非稀土杂质 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,待反应完成后加入0.15%絮凝剂聚丙烯酰胺澄清得到单一稀土产品的萃取分离原料;

[0062] 步骤6:纯度检验:将得到的固体氟化铈烘干进行称重和纯度检验,重量为144.8g,纯度为99.99%。

[0063] 实施例3

[0064] 一种通过低温浸出氟碳铈矿生产氟化铈的新方法,所述新方法包括以下步骤:

[0065] 步骤1:氧化焙烧:称取1000g氟碳铈矿生矿在530℃的条件下进行氧化焙烧2h,检测该氧化矿的氧化率为90.3%,稀土品位为74.8%;

[0066] 步骤2:湿法浸出:(1)分别用1000ml的量筒量取630ml30%的盐酸和300ml的白水,混合后加入到2000ml的烧杯中,用天平称取400g焙烧完成的氧化矿备用;

[0067] (2)将上述称取的400g氧化矿物缓慢加入到装有上述盐酸的2000ml烧杯中进行搅拌反应,控制反应的温度为25℃,反应时间为60min,反应完成后检测剩余酸度为1.65mo l/L;

[0068] 步骤3:固液分离:待上述反应完成后向体系中加入0.15%聚丙烯酰胺絮凝澄清进行固液分离,料渣经水洗后再180℃的条件下烘干后得94g、测稀土品位为14.0%,稀土收率为95.6%;

[0069] 步骤4:萃取分离:萃取分离过程中控制流比为 $V_{\text{料液}}:V_{\text{空白有机相}}:V_{1.5-3.0\text{mol/L的稀硝酸}}:V_{10-15\%的双氧水}:V_{6.0-8.0\text{mol/L的盐酸}}=1:4.1:0.55:1.0:0.3$,控制温度在30℃;萃取分离采用串级萃取分离槽进行萃取分离,所述串级萃取分离槽包括萃取段、洗涤段、反萃段(I)和反萃段(II),包括以下步骤:

[0070] 步骤4.1:萃取段级数为3级,将步骤3得到的清亮透明的料液在串级萃取槽的第三级加入,在第一级加入空白有机相(P507磺化煤油),空白有机相向后流动得到负载有机相,在第一级得到10%的少铈富镧稀土料液;

[0071] 步骤4.2:洗涤段级数为4级,用3mo l/L的稀硝酸对负载有机相进行洗涤;

[0072] 步骤4.3:反萃段(I)级数为3级,采用15%双氧水对经过洗涤段后的负载有机相进行反萃取,双氧水与四价铈发生氧化还原反应得到三价铈离子,三价铈离子与氟离子形成氟化铈,并得到含有中重稀土离子的负载有机相;

[0073] 步骤4.4:反萃段(II)级数为2级,采用8.0mo l/L的盐酸对经过反萃段(I)后得到含有中重稀土离子的负载有机相进行反萃取,得到中重稀土料液和空白有机相。

[0074] 步骤5:将步骤4.1得到的铈组分为10%的少铈富镧稀土料液升温至80℃,然后向10%的少铈富镧稀土料液缓慢加入20%的浓氨水调整pH为5.0,以除去该料液中的非稀土杂质 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,待反应完成后加入0.15%絮凝剂聚丙烯酰胺澄清得到单一稀土产品的萃

取分离原料。

[0075] 步骤6:纯度检验:将得到的氟化铈烘干进行称重和纯度检验,重量为142.62g,纯度为99.98%。

[0076] 经过上述实施例表明,反萃段(I)中利用10-15%双氧水反萃得到氟化铈,烘干后检测纯度高于99.95%,在反萃段(II)中利用6.0-8.0mo 1/L的盐酸得到中重稀土料液,此过程中稀土收率为95.6%以上。

[0077] 以上所述实施例仅表达了本申请的具体实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本申请保护范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请技术方案构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。

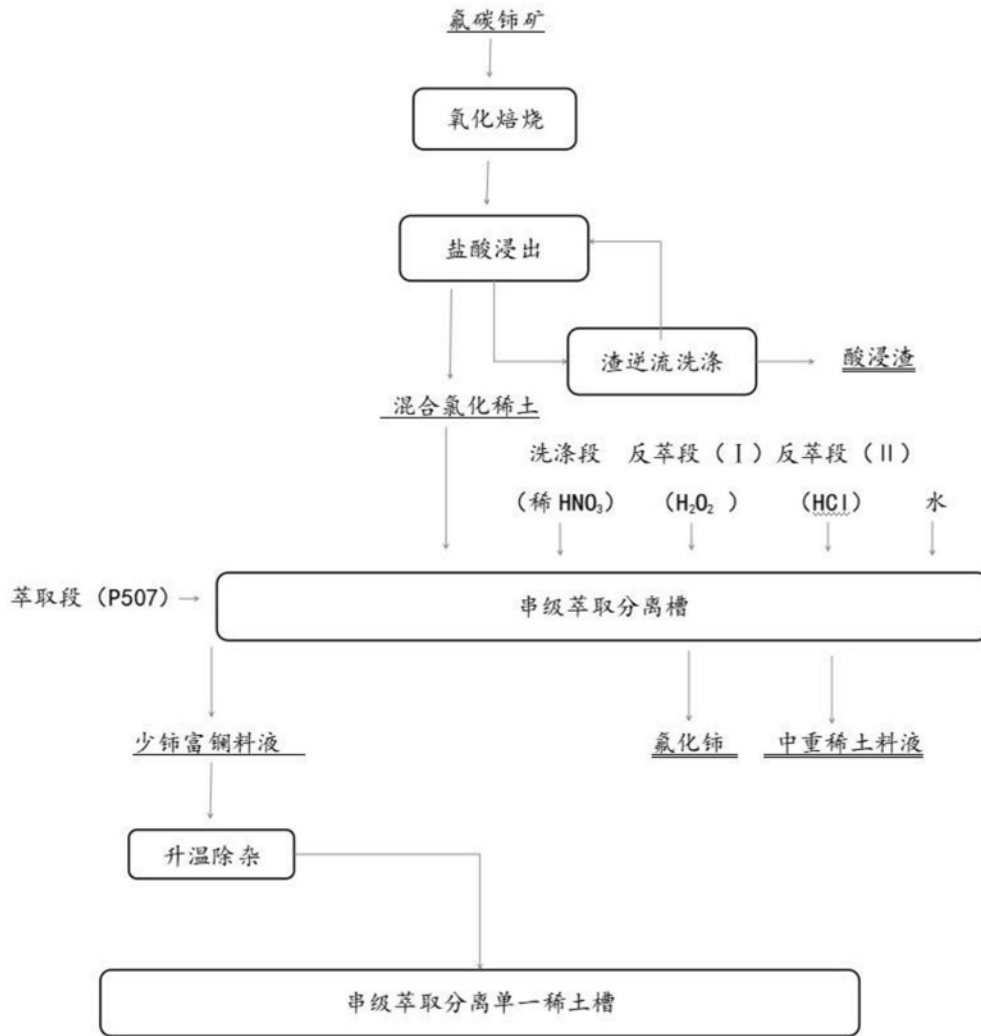


图1