



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115181854 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 18

(21) 申请号 202210842306.6

C01B 35/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.18

C01B 35/10 (2006.01)

G01D 5/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115181854 A

(43) 申请公布日 2022.10.14

(73) 专利权人 乐山盛和稀土有限公司

地址 614803 四川省乐山市五通桥区金粟镇

(72) 发明人 姚佳 王金镛 宋贵平

(74) 专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理事务所(普通合伙) 11560

专利代理师 陈安玥

(51) Int. Cl.

G22B 3/10 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 3/06 (2006.01)

G22B 59/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102534269 A, 2012.07.04

CN 103374652 A, 2013.10.30

CN 109112305 A, 2019.01.01

EP 3795704 A1, 2021.03.24

CN 1240759 A, 2000.01.12

JP 2017061710 A, 2017.03.30

CN 102899488 A, 2013.01.30

CN 112410588 A, 2021.02.26

KR 101422068 B1, 2014.07.23

王满合; 曾明; 王良士; 周继海; 崔大立; 王全根; 翁荣贵; 陈雪松. 氟碳铈矿氧化焙烧-盐酸催化浸出新工艺研究. 中国稀土学报. 2013, (第02期), 第148-154页.

审查员 余姣姣

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种含氟稀土矿双酸浸出方法

(57) 摘要

提供了一种含氟稀土矿双酸浸出方法, 包括: 对含氟稀土矿物进行氧化焙烧、还原浸取、固液分离, 得到第一渣料; 对第一渣料进行双酸浸出反应, 固液分离, 得到第二渣料和第二料液; 对第二渣料进行过滤洗涤、固液分离, 得到第三渣料和第三料液; 对第三渣料进行升温溶解、保温沉降, 得到上清液; 由上清液得到KBF₄产物; 对第二料液复盐沉淀、固液分离, 得到第四渣料和第四料液; 对第四渣料进行处理得到氯化稀土料液和沉淀剂硫酸钠; 对第四料液蒸发浓缩, 得到盐酸蒸汽和蒸发余液, 由蒸发余液回收硼酸、沉淀剂硫酸钠和氯化钠。该方法资源利用率高、环境友好、产率高。



CN 115181854 B

1. 一种含氟稀土矿双酸浸出方法,包括如下步骤:

(1) 对含氟稀土矿物进行氧化焙烧,得到第一物料;所述氧化焙烧温度为480-950℃,时间为1-6h;

(2) 对所述第一物料进行还原浸取,得到第二物料;具体为使用浓度为15-38wt%的盐酸进行还原浸取,所述盐酸中溶解有还原剂,所述还原剂包括硫脲或双氧水,所述还原浸取温度为80-95℃;

(3) 对所述第二物料进行第一固液分离,得到第一渣料和第一料液;

(4) 将所述第一渣料转入反应釜,向反应釜中加入盐酸、硼酸,升温反应,并在反应过程中加入氯化钾,以进行双酸浸出,同时将氟硼酸转化为氟硼酸钾;所述盐酸的浓度为28-36 wt%,所述盐酸的加入量为第一渣料体积的4-8倍,所述硼酸的加入量为使得第一渣料中的氟全部生成四氟硼酸所需的量且使得反应釜中的溶液中的硼酸浓度保持为30-60g/L的量;所述氯化钾的加入量为使反应釜中物料生成四氟硼酸钾所需量的1.1-1.2倍;所述升温反应的反应温度为80-110℃;反应时间为3-6小时;

(5) 对步骤(4)反应完成后的渣浆进行冷却,然后进行第二固液分离,得到第二渣料和第二料液;

(6) 对第二渣料进行过滤洗涤,得到第三物料;具体为使用盐酸作为洗涤液,其中盐酸的浓度为1-6N,洗涤终点为洗涤液中的稀土氧化物含量小于1g/L;

(7) 对第三物料进行第三固液分离,得到第三渣料和第三料液;

(8) 将第三渣料转入反应釜中,向反应釜中加入水,升温溶解,加入絮凝剂保温沉降至上清液澄清透明,得到上清液和底部物料;

(9) 将步骤(8)中得到的上清液转入冷却结晶器中,加入氟硼酸钾晶种,然后进行冷却、第四固液分离,得到氟硼酸钾产物和母液;

(10) 将步骤(5)得到的第二料液转入沉淀反应罐,加入沉淀剂硫酸钠,进行复盐沉淀,得到第四物料;所述沉淀剂硫酸钠的加入量为第二料液中稀土氧化物质量的2.5-2.8倍;

(11) 对所述第四物料进行第五固液分离,得到第四渣料和第四料液;

(12) 对所述第四渣料进行洗涤、碱转、过滤得到滤渣和滤液;对所述滤渣进行酸溶,加入氯化钡除硫酸根,得到氯化稀土料液;对所述滤液调节pH、蒸发浓缩,制得沉淀剂硫酸钠;所述洗涤为用浓盐酸洗涤;所述碱转中,余碱控制为3-8g/L,固液体积比控制为1:1.5-2.5;

(13) 对所述第四料液进行蒸发浓缩,得到蒸汽和蒸发余液,所述蒸汽为盐酸蒸汽,将所述蒸汽导入步骤(4)中的反应釜中作为热源;将所述蒸发余液分步冷却、分盐,以回收硼酸、沉淀剂硫酸钠和氯化钠。

2. 如权利要求1所述的含氟稀土矿双酸浸出方法,其中,所述步骤(8)中,所述升温的温度为90-110℃。

3. 如权利要求1所述的含氟稀土矿双酸浸出方法,其中,所述步骤(12)中,洗涤后的浓盐酸返回步骤(4)以供酸浸使用。

一种含氟稀土矿双酸浸出方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,具体涉及一种含氟稀土矿双酸浸出方法。

背景技术

[0002] 目前,氟碳铈矿或混合稀土精矿工业应用的主流分解工艺为盐酸法工艺和硫酸法工艺。

[0003] 盐酸法工艺分为两个主流派系:盐酸优溶工艺(一步法工艺和酸碱联合工艺)和盐酸全溶工艺(盐酸全溶-碱转脱氟-盐酸全溶)。

[0004] 盐酸法其他工艺:生矿碱解盐酸浸出工艺

[0005] 硫酸法工艺也分两个派系:氧化焙烧硫酸浸出工艺和硫酸焙烧工艺。

[0006] 工业化应用工艺碱转脱氟工艺,因氟化钠溶解度小、水洗脱氟需要大量水作为载体,同时碱转废水中含有硅和铝,所以碱法工艺回收氟靠蒸发回收氟化钠,蒸发量极大;因此碱法未见回收氟工艺应用。

[0007] 硫酸法主流工艺是硫酸焙烧法:氟主要以氟化氢形式溢出,同时尾气还伴有二氧化碳,二氧化硫等气体,以气态形式喷淋吸收,制备含氟产品如氟化铵。该工艺是目前唯一氟产品化工艺,但其废气处理设施极其庞大设备投资极高。

[0008] 钙化焙烧、铝盐络合浸取工艺等实验工艺只解决稀土浸出率问题,未提及氟产品化和添加辅料回收利用等后续研究。

[0009] 因此,亟需一种新的含氟稀土矿浸出方法来解决上述技术问题。

发明内容

[0010] 本发明提供了一种含氟稀土矿双酸浸出方法,包括如下步骤:

[0011] (1)对含氟稀土矿物进行氧化焙烧,得到第一物料;

[0012] (2)对所述第一物料进行还原浸取,得到第二物料;

[0013] (3)对所述第二物料进行第一固液分离,得到第一渣料和第一料液;

[0014] (4)将所述第一渣料转入反应釜,向反应釜中加入盐酸、硼酸,升温反应,并在反应过程中加入氯化钾,以进行双酸浸出,同时将氟硼酸转化为氟硼酸钾;

[0015] (5)对步骤(4)反应完成后的渣浆进行冷却,然后进行第二固液分离,得到第二渣料和第二料液;

[0016] (6)对第二渣料进行过滤洗涤,得到第三物料;

[0017] (7)对第三物料进行第三固液分离,得到第三渣料和第三料液;

[0018] (8)将第三渣料转入反应釜中,向反应釜中加入水,升温溶解,加入絮凝剂保温沉降至上清液澄清透明,得到上清液和底部物料;

[0019] (9)将步骤(8)中得到的上清液转入冷却结晶器中,加入氟硼酸钾晶种,然后进行冷却、第四固液分离,得到氟硼酸钾和母液;

[0020] (10)将步骤(5)得到的第二料液转入沉淀反应罐,加入沉淀剂硫酸钠,进行复盐沉

淀,得到第四物料;

[0021] (11)对所述第四物料进行第五固液分离,得到第四渣料和第四料液;

[0022] (12)对所述第四渣料进行洗涤、碱转、过滤得到滤渣和滤液;对所述滤渣进行酸溶,加入氯化钡除硫酸根,得到氯化稀土料液;对所述滤液调节pH、蒸发浓缩,制得沉淀剂硫酸钠;

[0023] (13)对所述第四料液进行蒸发浓缩,得到蒸汽和蒸发余液,所述蒸汽为盐酸蒸汽,导入步骤(4)中的反应釜中做为热源;将所述蒸发余液分步冷却、分盐,以回收硼酸、沉淀剂硫酸钠和氯化钠。

[0024] 其中,所述步骤(1)中,所述含氟稀土矿物包括氟碳铈矿和/或混合稀土精矿。

[0025] 其中,所述步骤(1)中,氧化焙烧温度为480-950℃,氧化焙烧时间为1-6小时,经过该低温氧化焙烧,将含氟稀土矿转化为氟化稀土和氟氧化稀土,以利于盐酸浸出。

[0026] 其中,所述步骤(2)中,所述还原浸取温度为80-95℃。

[0027] 其中,所述步骤(2)中,使用15-38wt% (优选28%)的盐酸进行还原浸取,所述盐酸中溶解有还原剂;所述还原剂包括硫脲或双氧水;包括所述还原剂的加入量为10-40kg/吨氧化物,此处吨氧化物是指含氟稀土矿物中以 RE_2O_3 计的重量。

[0028] 其中,所述步骤(2)中,还原剂加入避免氯离子被四价铈氧化成氯气。

[0029] 其中,所述步骤(2)中,所述还原浸取可溶出含氟稀土矿物中的非全氟化稀土,溶出率65-68wt%。

[0030] 其中,所述步骤(4)中,所述反应釜为冷凝回流反应釜。

[0031] 其中,所述步骤(4)中,所述盐酸的浓度为28-36wt%,所述盐酸的加入量为第一渣料体积的4-8倍。

[0032] 其中,所述步骤(4)中,所述硼酸的加入量为使得第一渣料中的氟全部生成四氟硼酸所需的量且使得反应釜中的溶液中的硼酸浓度保持为30-60g/L的量。所述步骤(4)中加入过量硼酸的目的是使反应釜中的溶液始终保持高浓度盐酸和30g/l以上硼酸的混合物状态,从而保持混酸脱氟能力。

[0033] 其中,所述步骤(4)中,在反应过程中匀速加入氯化钾,所述氯化钾的加入量为使反应釜中物料生成四氟硼酸钾所需量的1.1-1.2倍。在双酸浸出反应过程中加入氯化钾,可以将氟硼酸转化成氟硼酸钾,降低其对设备腐蚀性,同时产生的氟硼酸钾为晶型沉淀具有非常优秀的过滤性。

[0034] 其中,所述步骤(4)中,升温反应的反应温度为80-110℃,反应时间为3-6小时,所述升温反应的升温介质包括用水蒸气间接加热,和/或用盐酸蒸汽直接加热。

[0035] 其中,所述步骤(5)中,将步骤(4)反应完成后的渣浆冷却到20-25℃。

[0036] 其中,所述步骤(5)中得到的第二料液为高酸度高硼料液。

[0037] 其中,所述步骤(6)中,用带式过滤器进行过滤洗涤。

[0038] 其中,所述步骤(6)中,使用盐酸作为洗涤液,其中盐酸的浓度为1-6N,洗涤终点为洗涤液中的稀土氧化物含量小于1g/L。上述盐酸洗涤的目的有两个,一是溶解第二渣料中的固态硼酸,二是稀释第二渣料中所含高浓稀土料液,避免后续酸度降低产生氟化稀土,从而导致稀土损失和渣过滤性能降低。

[0039] 其中,所述步骤(8)中,加入的水量为第三渣料体积的8-16倍。

[0040] 其中,所述步骤(8)中,所述升温反应的反应温度为90-110℃,所述升温为使用蒸汽直接加热。

[0041] 其中,所述步骤(8)中,所述保温沉降时间为10-30min。

[0042] 其中,所述步骤(8)中得到的底部物料为浸余渣,其含有小于0.1wt%的F和小于2wt%的REO(REO是指稀土氧化物 RE_2O_3)。

[0043] 其中,所述步骤(9)中,所述冷却为冷却至20-25℃。

[0044] 其中,所述步骤(9)中,得到的氟硼酸钾纯度为98wt%-99.5wt%,该方法利用氟硼酸钾温差溶解度差异制备工业级氟硼酸钾;同时得到结晶母液,所述结晶母液升温溶解氟硼酸钾,冷却结晶析出氟硼酸钾后的溶液,所述母液可供返回步骤(8)循环使用。

[0045] 其中,所述步骤(10)中,所述沉淀剂包括硫酸钠;所述沉淀剂的加入量为第二料液中以稀土氧化物计重量的2.5-2.8倍,以将第二料液中的稀土元素全部转化为稀土硫酸复盐。

[0046] 其中,所述步骤(11)中,所述第四渣料为稀土硫酸复盐,所述第四料液为高酸度复盐上清液。

[0047] 其中,所述步骤(12)中,所述洗涤为用浓盐酸洗涤1-3次;该浓盐酸可溶解渣料中过量未反应的硼酸;所述浓盐酸的用量为与第四渣料等体积;洗涤后的浓盐酸返回步骤(4)以供酸浸使用。

[0048] 其中,所述步骤(12)中,所述碱转中,余碱控制为3-8g/L,固液体积比控制为1:1.5-2.5。

[0049] 其中,所述步骤(12)中,所述过滤包括压滤,所述压滤优选为板框压滤;所述滤渣优选为滤饼形式。

[0050] 其中,所述步骤(12)中,所述氯化物包括氯化钡。

[0051] 其中,所述步骤(12)中,将所述滤液的pH值调节为6-7(优选为6.5)。

[0052] 其中,所述步骤(12)中,在盐酸体系、高酸度(3-6N氢离子)条件下进行复盐沉淀,在复盐碱转过程中控制固液比的目的是控制碱转产出沉淀剂硫酸钠以使其全部以溶于水,硫酸钠浓度280-320g/L,从而减少洗水、减少蒸发量。

[0053] 本发明还提供了一种优选的含氟稀土矿脱氟浸出方法,包括如下步骤:

[0054] (1)将含氟稀土矿物在480℃温度条件下氧化焙烧6小时;

[0055] (2)使用28%盐酸95℃条件下还原浸取,所述还原剂包括硫脲,硫脲溶解于浓盐酸中,还原剂的加入量为20kg/吨氧化物;

[0056] (3)固液分离后将第一渣料转入冷凝回流反应釜,加入为第一渣料体积5倍的28%浓度的浓盐酸,投入硼酸,所述硼酸的投入量为使渣中氟全部生成四氟硼酸所需的量且使得反应釜中的溶液中的硼酸浓度保持为60g/L的量;

[0057] (4)控制反应温度为95℃,升温为通过水蒸气间接加热以及盐酸蒸汽直接加热,反应4小时,反应过程中匀速加入生成四氟硼酸钾所需1.1倍的氯化钾;

[0058] (5)反应完成后将渣浆冷却到20℃,进行第二固液分离,得到第二渣料和第二料液,带式过滤器过滤洗涤第二渣料,洗涤液为6N盐酸,洗涤终点为洗涤液中REO小于1g/L,得到第三物料;

[0059] (6)对第三物料进行固液分离,得到第三渣料和第三料液,将第三渣料转入反应釜

中,加入固体8倍体积水,使用蒸汽直接加热,升温至90℃,加入絮凝剂,保温澄清30分钟,上清液转入冷却结晶器中,加入氟硼酸钾晶种,冷却至20℃,固液分离得到纯度98%以上氟硼酸钾,母液循环使用;

[0060] (7)将第二料液转入沉淀反应罐,加入REO质量2.8倍的硫酸钠。将稀土全部转化为硫酸复盐,固液分离后,复盐使用等体积浓盐酸洗涤2次,浓盐酸返回酸浸工序使用,复盐碱转,余碱控制5g/L,固液比控制1:1.5,碱转完成后板框压滤,滤饼直接酸溶,稀土料液加入氯化钡除硫酸根,滤液调值pH=6.5,蒸发浓缩制备硫酸钠。

[0061] (8)复盐上清液进行蒸发浓缩,蒸汽为盐酸蒸汽,导入回流反应釜中做热源,蒸发余液冷却分盐回收硼酸、硫酸钠和氯化钠。

[0062] 本发明还提供了一种优选的含氟稀土矿脱氟浸出方法,包括如下步骤:

[0063] (1)将含氟稀土矿物在650℃温度条件下氧化焙烧2小时;

[0064] (2)使用28%盐酸90℃条件下还原浸取,还原剂为硫脲,硫脲溶解于浓盐酸中,还原剂的加入量为25kg/吨氧化物;

[0065] (3)固液分离后将第一渣料转入冷凝回流反应釜,加入为第一渣料体积7倍的30%浓度的浓盐酸,投入硼酸,所述硼酸的投入量为使渣中氟全部生成四氟硼酸所需的量且使得反应釜中的溶液中的硼酸浓度保持为55g/L的量;

[0066] (4)控制反应温度为105℃,升温为通过水蒸气间接加热以及盐酸蒸汽直接加热,反应3小时,反应过程中匀速加入生成四氟硼酸钾所需1.2倍的氯化钾;

[0067] (5)反应完成后将渣浆冷却到20℃,进行第二固液分离,得到第二渣料和第二料液,带式过滤器过滤洗涤第二渣料,洗涤液为5.5N盐酸,洗涤终点为洗涤液中REO小于0.5g/L,得到第三物料;

[0068] (6)对第三物料进行固液分离,得到第三渣料和第三料液,将第三渣料转入反应釜中,加入固体10倍体积水,使用蒸汽直接加热,升温至95℃,加入絮凝剂,保温澄清20分钟,上清液转入冷却结晶器中,加入氟硼酸钾晶种,冷却至20℃,固液分离得到纯度98%以上氟硼酸钾,母液循环使用;

[0069] (7)将第二料液转入沉淀反应罐,加入REO质量2.8倍的硫酸钠。将稀土全部转化为硫酸复盐,固液分离后,复盐使用等体积浓盐酸洗涤1-3次,浓盐酸返回酸浸工序使用,复盐碱转,余碱控制6g/L,固液比控制1:2,碱转完成后板框压滤,滤饼直接酸溶,稀土料液加入氯化钡除硫酸根,滤液调值pH=6.5,蒸发浓缩制备硫酸钠。

[0070] (8)复盐上清液进行蒸发浓缩,蒸汽为盐酸蒸汽,导入回流反应釜中做热源,蒸发余液冷却分盐回收硼酸、硫酸钠和氯化钠。

[0071] 本发明还提供了一种优选的含氟稀土矿脱氟浸出方法,包括如下步骤:

[0072] (1)将含氟稀土矿物在850℃温度条件下氧化焙烧1小时;

[0073] (2)使用28%盐酸85℃条件下还原浸取,还原剂为硫脲,硫脲溶解于浓盐酸中,还原剂的加入量为40kg/吨氧化物;

[0074] (3)固液分离后将第一渣料转入冷凝回流反应釜,加入为第一渣料体积8倍的28-36%浓度的浓盐酸,投入硼酸,所述硼酸的投入量为使渣中氟全部生成四氟硼酸所需的量且使得反应釜中的溶液中的硼酸浓度保持为30g/L的量;

[0075] (4)控制反应温度为85℃,升温为通过水蒸气间接加热以及盐酸蒸汽直接加热,反

应6小时,反应过程中匀速加入生成四氟硼酸钾所需1.2倍的氯化钾;

[0076] (5) 反应完成后将渣浆冷却到22℃,进行第二固液分离,得到第二渣料和第二料液,带式过滤机过滤洗涤第二渣料,洗涤液为4.5N盐酸,洗涤终点为洗涤液中REO小于1g/L,得到第三物料;

[0077] (6) 对第三物料进行固液分离,得到第三渣料和第三料液,将第三渣料转入反应釜中,加入固体12倍体积水,使用蒸汽直接加热,升温至102℃,加入絮凝剂,保温澄清25分钟,上清液转入冷却结晶器中,加入氟硼酸钾晶种,冷却至25℃,固液分离得到纯度98%以上氟硼酸钾,母液循环使用;

[0078] (7) 将第二料液转入沉淀反应罐,加入REO质量2.7倍的硫酸钠。将稀土全部转化为硫酸复盐,固液分离后,复盐使用等体积浓盐酸洗涤3次,浓盐酸返回酸浸工序使用,复盐碱转,余碱控制8g/L,固液比控制1:2.2,碱转完成后板框压滤,滤饼直接酸溶,稀土料液加入氯化钡除硫酸根,滤液调值pH=6.5,蒸发浓缩制备硫酸钠。

[0079] (8) 复盐上清液进行蒸发浓缩,蒸汽为盐酸蒸汽,导入回流反应釜中做热源,蒸发余液冷却分盐回收硼酸、硫酸钠和氯化钠。

[0080] 本发明的有益效果为:

[0081] (1) 本发明提供了一种含氟稀土矿双酸浸出方法,氟以工业优等品氟硼酸钾形成产出,稀土浸出率极高。

[0082] (2) 本发明所述方法中:

[0083] 首先,通过氧化焙烧和还原浸出,在分离稀土矿物中63-68%的稀土同时富集浓缩氟,使固体中的氟从5-8%富集到15%以上;

[0084] 其次,利用盐酸和硼酸双酸浸出,浸出过程中始终保持溶剂中含硼酸30g/L以上,保证其强大的脱氟能力,浸出结果为氟形成氟硼酸钾,以固态形式存于渣料中;使用盐酸洗涤渣料去除可溶性硅酸盐,以降低氟硼酸钾中硅含量,同时保证含稀土料液时处于酸度4N以上,防止氟硼酸钾和氯化稀土在低酸度条件下形成氟化稀土;使用清水作为溶剂温差结晶干燥获得98%以上含量氟硼酸钾;

[0085] 再次,对高酸度、高硼溶液采用硫酸钠复盐沉淀,复盐浓酸洗涤后碱转、盐酸溶解后获得REO 250g/L以上低杂质无硼稀土料液。复盐上清液含盐酸6-10N,过量硼酸和硫酸钠也在其中,通过蒸发回收盐酸,盐酸蒸汽直接通入浸出反应系统作为反应原料酸源和热源;余液分段冷却回收硼酸氯化钾、硫酸钠。辅料利用率高,热量利用率高。

[0086] (3) 本发明所述方法中,通过对各工艺的优化及参数优化,使得各工艺之间协同作用,使得:氧化焙烧还原浸出63%-68%稀土,氟富集于浸余渣中,浸余渣双酸浸出,复盐转化。因此只有总量32%-37%的稀土溶于高酸含硼溶液,将复盐转化量和复盐上清液处理量都压缩到最低。工艺整体以28wt%以上盐酸作为载体:副产品纯化,辅料回收,热量传递。

[0087] (4) 本发明方法,氟化稀土浸出率>99%,并且无含氟废水产生,氟全部资源化利用(氟浸出率大于99%),工艺过程主要传质载体为浓盐酸,废水产出量极少,复盐工艺的引入和高酸度复盐上清液蒸发回用解决了辅料盐酸、氯化钾、硼酸的利用率问题,使得硼酸和氯化钾95%以上用于制备产出氟硼酸钾,同时反应体系加入水极少,复盐上清液产出盐酸蒸汽直接作为反应阶段热源和辅料,能源利用率高,避免产品被硼污染的问题;现有技术中,稀土料液中含硼酸,会导致镧和镧铈产品全线含硼酸0.01-0.5wt%;而采用本工艺方案处

理后产出产品硼酸含量0.0001wt%以下,同时还解决了高酸度复盐上清液的处理问题。

[0088] 附图简要说明

[0089] 图1为本发明的含氟稀土矿双酸浸出方法工艺流程图。

具体实施方式

[0090] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细的描述。但应理解这些实施例仅用于说明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请权利要求书所限定的范围。

[0091] 实施例1

[0092] 冕宁氟碳铈矿:REO 70wt%F 8wt%

[0093] 称取650克置于焙烧盘中铺垫均匀,置于马弗炉中设置480℃焙烧6小时,称取400克焙烧熟矿置于2L烧杯中加入400ml水,称取硫脲10克、溶解于450ml 28%盐酸中,将盐酸缓慢加入矿浆中,使用电炉保持其温度80-95℃,反应一小时,固液分离,将还原浸余渣置于1L三口烧瓶中,加入500ml浓盐酸,加入65克硼酸,氯化钾35克。三口烧瓶加装直型冷凝管,开启冷凝水,使用电炉升温至85℃恒温反应5小时,反应完成后,将料浆冷却至常温,固液分离,余渣加入100ml浓盐酸常温洗涤2-3次,固液分离后加入600ml水,升温至95℃,保温沉降10分钟,分离上清液,上清液搅拌冷却结晶,固液分离获得纯净氟硼酸钾。高酸度含硼料液中加入280g元明粉,搅拌反应1.5小时后固液分离,渣中加入200ml水,加入150ml 50% NaOH,升温至90℃搅拌反应40分钟,固液分离后加入盐酸溶解至pH=1,获得高浓度无硼稀土料液。高酸度含硼复盐上清液,置于选转蒸发器中,浓缩体积至25%,冷凝液为盐酸,冷却至60℃固液分离获得硼酸,冷却至常温结晶析出硫酸钠。

[0094] 残渣:F 0.02wt%REO 1.3wt%质量为26克

[0095] 氟硼酸钾纯度:98.6wt%

[0096] REO浸出率:99.57%

[0097] 产出稀土料液浓度大于250g/L,料液中硼含量小于0.001g/L

[0098] 实施例2

[0099] 德昌氟碳铈矿:REO 66wt%F 10.5wt%

[0100] 称取650克置于焙烧盘中铺垫均匀,置于马弗炉中设置550℃焙烧6小时,称取400克焙烧熟矿置于2L烧杯中加入400ml水,称取硫脲10克、溶解于450ml 28%盐酸中,将盐酸缓慢加入矿浆中,使用电炉保持其温度80-95℃,反应一小时,固液分离,将还原浸余渣置于1L三口烧瓶中,加入500ml浓盐酸,加入85克硼酸,氯化钾43克。三口烧瓶加装直型冷凝管,开启冷凝水,使用电炉升温至85℃恒温反应4小时,反应完成后,将料浆冷却至常温,固液分离,余渣加入100ml浓盐酸常温洗涤2-3次,固液分离后加入600ml水,升温至95℃,保温沉降10分钟,分离上清液,上清液搅拌冷却结晶,固液分离获得纯净氟硼酸钾。高酸度含硼料液中加入260g元明粉,搅拌反应1.5小时后固液分离,渣中加入200ml水,加入150ml 50% NaOH,升温至90℃搅拌反应40分钟,固液分离后加入盐酸溶解至pH=1,获得高浓度无硼稀土料液。高酸度含硼复盐上清液,置于选转蒸发器中,浓缩体积至25%,冷凝液为盐酸,冷却至60℃固液分离获得硼酸,冷却至常温结晶析出硫酸钠。

- [0101] 残渣:F 0.08wt%REO 1.25wt%质量为18克
- [0102] 氟硼酸钾纯度:98.45wt%
- [0103] REO浸出率:99.87%
- [0104] 产出稀土料液浓度大于250g/L,料液中硼含量小于0.001g/L
- [0105] 实施例3
- [0106] 美国芒廷帕斯矿焙烧矿:REO 68wt%F 5.5wt%其中磷酸稀土含量4.8wt%
- [0107] 称取4000克焙烧熟矿置于20L玻璃反应釜中,加入4000ml水,称取硫脲100克、溶解于4000ml 28%盐酸中,将盐酸缓慢加入矿浆中,开启加热管保持其温度85℃,反应一小时,固液分离,将还原浸余渣返回20L反应釜中,加入5000ml浓盐酸,加入650克硼酸,氯化钾350克。反应釜加装蛇形冷凝管,开启冷凝水,使用升温至85℃恒温反应6小时,反应完成后,将水浴热水放出,换冷水水浴待料浆冷却至常温,固液分离,余渣加入1000ml浓盐酸常温洗涤2-3次,固液分离后加入6000ml水,升温至95℃,保温沉降10分钟,分离上清液,上清液搅拌冷却结晶,固液分离获得纯净氟硼酸钾。高酸度含硼料液中加入2600g元明粉,搅拌反应1.5小时后固液分离,渣中加入2000ml水,加入1500ml 50%NaOH,升温至90℃搅拌反应40分钟,固液分离后加入盐酸溶解至pH=1,获得高浓度无硼稀土料液。高酸度含硼复盐上清液,置于选转蒸发器中,浓缩体积至25%,冷凝液为盐酸,冷却至60℃固液分离获得硼酸,冷却至常温结晶析出硫酸钠。
- [0108] 残渣:F 0.01wt%REO 35.00wt%质量为388克
- [0109] 氟硼酸钾纯度:98.65wt%
- [0110] REO浸出率:95.00%
- [0111] 产出稀土料液浓度大于280g/L,料液中硼含量小于0.001g/L
- [0112] 实施例4
- [0113] 德昌氟碳铈矿熟矿:REO 78wt%F 12.4wt%
- [0114] 称取4000克焙烧熟矿置于20L玻璃反应釜中,加入4000ml水,称取硫脲100克、溶解于4500ml 28%盐酸中,将盐酸缓慢加入矿浆中,开启加热管保持其温度85℃,反应一小时,固液分离,将还原浸余渣返回20L反应釜中,加入5000ml浓盐酸,加入850克硼酸,氯化钾480克。反应釜加装蛇形冷凝管,开启冷凝水,使用升温至95℃恒温反应4小时,反应完成后,将水浴热水放出,换冷水水浴待料浆冷却至常温,固液分离,余渣加入1000ml浓盐酸常温洗涤2-3次,固液分离后加入6000ml水,升温至95℃,保温沉降10分钟,分离上清液,上清液搅拌冷却结晶,固液分离获得纯净氟硼酸钾。高酸度含硼料液中加入2800g元明粉,搅拌反应1.5小时后固液分离,渣中加入2000ml水,加入1500ml 50%NaOH,升温至90℃搅拌反应40分钟,固液分离后加入盐酸溶解至pH=1,获得高浓度无硼稀土料液。高酸度含硼复盐上清液,置于选转蒸发器中,浓缩体积至25%,冷凝液为盐酸,冷却至60℃固液分离获得硼酸,冷却至常温结晶析出硫酸钠。
- [0115] 残渣:F 0.04wt%REO 1.15wt%质量为434.08克
- [0116] 氟硼酸钾纯度:98.65wt%
- [0117] REO浸出率:99.84%
- [0118] 产出稀土料液浓度大于300g/L,料液中硼含量小于0.001g/L
- [0119] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对

于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

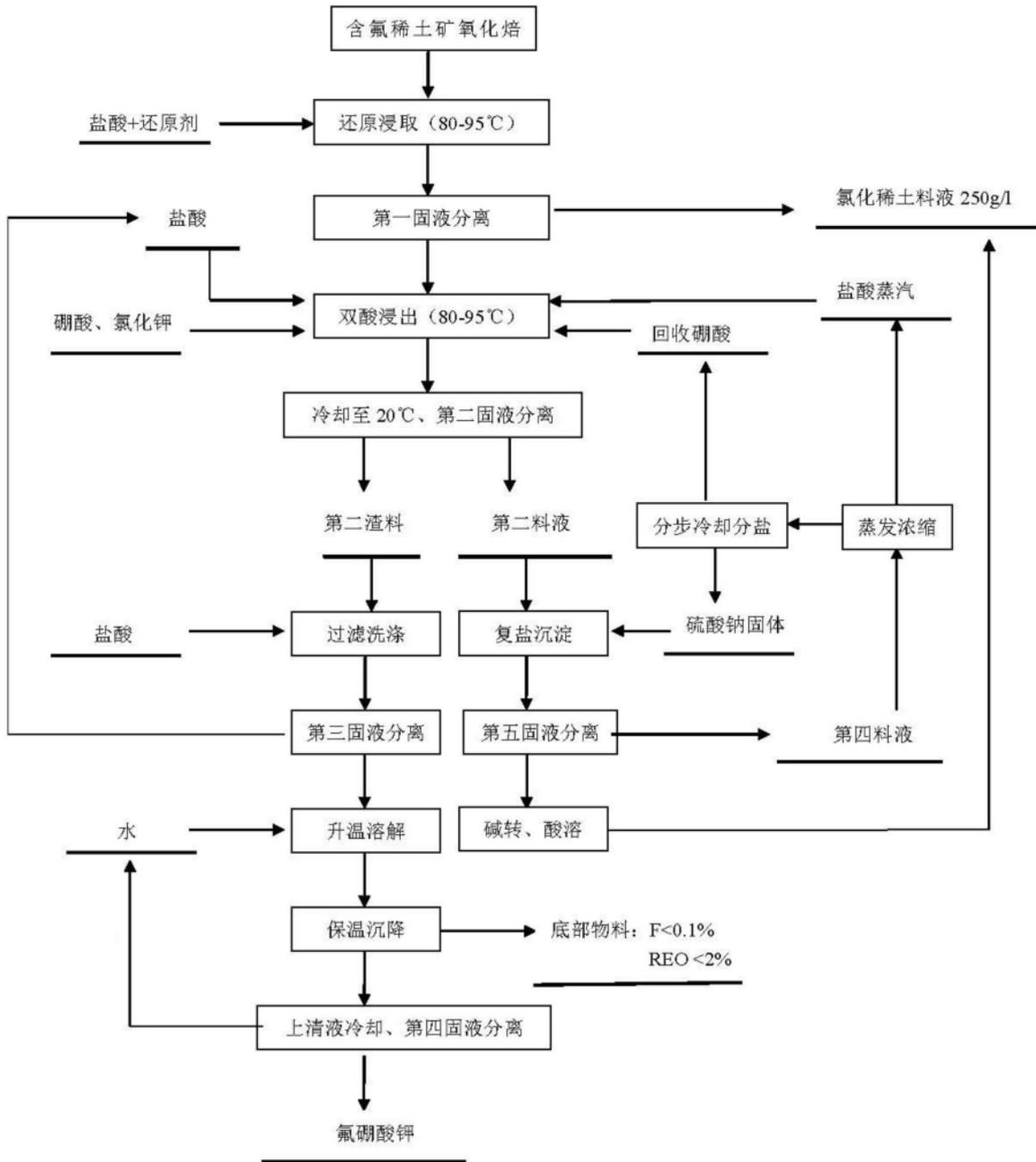


图1