

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102560158 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201210002362. 5

(22) 申请日 2012. 01. 05

(71) 申请人 中冶东方工程技术有限公司
地址 014010 内蒙古自治区包头市昆区钢铁大街 45 号

(72) 发明人 赵铭 胡政波 庞宏 刘新业

(74) 专利代理机构 北京市浩天知识产权代理事务
所 11276

代理人 雒纯丹 刘惊芳

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006. 01)

C22B 60/04 (2006. 01)

C22B 3/14 (2006. 01)

C22B 1/06 (2006. 01)

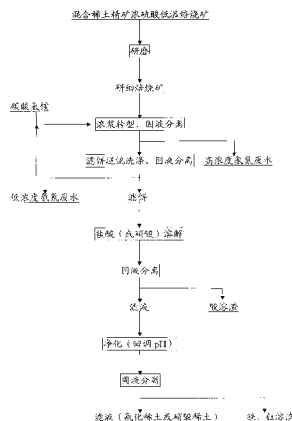
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法

(57) 摘要

本发明涉及混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法, 其特征在于, 包括以下几个步骤: (1) 研磨和浓浆转型反应: 在焙烧矿中加入碳酸氢铵和水形成混合物, 在浓浆状态下进行混合物研磨, 在研磨的同时将混合物转变为浓浆, 固液分离; (2) 酸溶: 将浓浆转型步骤所得的固体用酸溶解, 过滤; (3) 净化: 将酸溶步骤所得的滤液调 pH 沉淀铁、钍离子后, 沉淀硫酸根, 固液分离。该方法使得碳酸氢铵与焙烧矿充分接触反应, 避免了水浸出后调节 pH 值需要加入碱性物质, 容易生成稀土磷酸盐沉淀的问题, 同时避免了水浸出后只能通过复盐沉淀碱转换再酸溶的繁杂转型方式, 并可回收磷、钍资源。



1. 混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法,其特征在于,包括以下几个步骤:
 - (1) 研磨和浓浆转型反应:在焙烧矿中加入碳酸氢铵和水形成混合物,在浓浆状态下进行混合物研磨,在研磨的同时将混合物转变为浓浆,固液分离;
 - (2) 酸溶:将浓浆转型步骤所得的固体用酸溶解,过滤;
 - (3) 净化:将酸溶步骤所得的滤液调 pH 沉淀铁、钍离子后,沉淀硫酸根,固液分离。
2. 如权利要求 1 所述的转型方法,其特征在于,所述研磨和浓浆转型步骤之前,将焙烧矿先进行初级研磨,将焙烧矿研磨至 1mm 以下。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的转型方法,其特征在于,所述研磨操作同时,进行抽风除尘操作。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的转型方法,其特征在于,所述研磨操作,保持在 100℃ 以下进行。
5. 如权利要求 1-4 任一项所述的转型方法,其特征在于,所述采用初级研磨所述研磨操作持续时间为 60 至 90 分钟,不采用初级研磨则研磨操作持续时间为 90 至 120 分钟。
6. 如权利要求 1-5 任一项所述的转型方法,其特征在于,所述碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的混合步骤,以 REO 含量为 51% 的混合稀土精矿为基准,碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的重量比为 1 : 2.2 ~ 2.4 : 8.7 ~ 9.1,优选 1 : 2.3 : 8.9。
7. 如权利要求 1、2、5 或 6 所述的转型方法,其特征在于,所述酸溶步骤的酸溶反应的终点 pH 值为 1.5 ~ 3。
8. 如权利要求 1、2、5 或 6 所述的转型方法,其特征在于,所述净化步骤的调节 pH 值的操作是:用碳酸氢铵调节 pH 值约 4.5 ~ 5。
9. 实施如权利要求 1 至 8 任一项所述的混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法的设备,包括以下装置:(1) 研磨和浓浆转型反应装置;(2) 酸溶装置;(3) 净化装置。
10. 如权利要求 9 所述的设备,其特征在于,该设备还包括初级研磨设备。
11. 如权利要求 9 或 10 所述的设备,其特征在于,所述研磨和浓浆转型反应装置和初级研磨装置为球磨机。
12. 如权利要求 9 ~ 11 所述的设备,其特征在于,所述研磨装置均设置抽风除尘装置,优选布袋除尘器。
13. 如权利要求 9 ~ 12 所述的设备,其特征在于,所述研磨机的外部设置喷水冷却装置。
14. 如权利要求 9 ~ 13 所述的设备,其特征在于,所述各装置均包含固液分离装置。

混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法

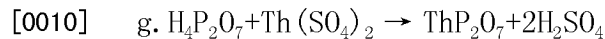
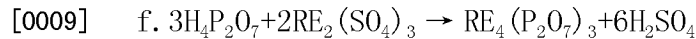
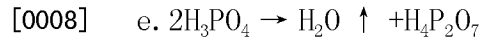
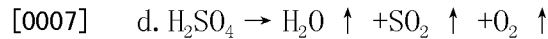
技术领域

[0001] 本发明是将以稀土氟碳酸盐、稀土磷酸盐、萤石为主的混合稀土精矿与浓硫酸混合均匀后进行低温焙烧,焙烧所得焙烧矿通过与碳酸氢铵研磨进行加水浓浆转型的工艺方法,属于稀土湿法生产工艺技术领域。

背景技术

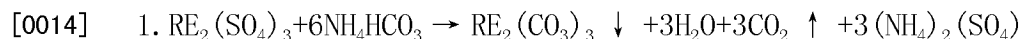
[0002] 本技术涉及稀土精矿成分主要以稀土氟碳酸盐、稀土磷酸盐、萤石为主的混合稀土精矿。我国稀土精矿资源丰富,占世界储藏量近 50%。

[0003] 该类混合稀土精矿的矿物分解方法主要是浓硫酸焙烧方法,在该方法中,主要发生的反应为下述式 a ~ i :

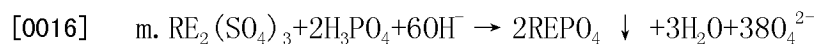


[0012] 现有的大多数混合稀土精矿浓硫酸焙烧方法,是在单级回转焙烧窑中进行焙烧,窑头通过燃煤、燃烧重油、燃烧煤气等方法使窑头温度达到 800℃ 以上,由于窑头温度达到 800℃ 以上使物料通过了一个高温区,由此该方法被称为“混合稀土精矿浓硫酸高温焙烧工艺”或“混合稀土精矿浓硫酸强化焙烧工艺”。浓硫酸高温焙烧由于窑头温度高达 800℃ 以上,因此在窑头高温区域反应 e 大量发生,使磷的主要存在方式以焦磷酸为主,由于焦磷酸的生成就极易生成焦磷酸钍、焦磷酸稀土和其它焦磷酸盐。

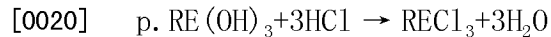
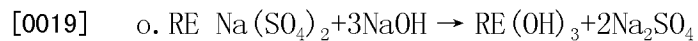
[0013] 稀土精矿浓硫酸高温焙烧所得焙烧矿以 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ThP_2O_7 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaSO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 等为主。该焙烧矿首先进行水浸出,为避免焦磷酸稀土的生成导致稀土收得率降低,现有的混合稀土精矿浓硫酸焙烧方法通过焙烧时加入铁精矿或在焙烧矿浸出时补加三价铁盐,使焦磷酸优先生成焦磷酸铁,减少焦磷酸稀土的生成。浸出液用氧化镁调 pH 为 5 后板框压滤得硫酸稀土溶液,水浸渣含有大量 CaSO_4 、 ThP_2O_7 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等物质为放射性废渣。将硫酸稀土溶液加入 NH_4HCO_3 进行所谓碳酸盐转型,生成稀土碳酸盐和硫酸铵溶液(反应 1),过滤分离,得稀土碳酸盐和硫酸铵浓度 30 ~ 50 克 / 升的硫酸铵废水。



[0015] 在 1960 年代曾在工业生产中应用过混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧方法,浓硫酸低温焙烧生成的焙烧矿以 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_3PO_4 等为主。该焙烧矿首先进行水浸出,由于浸出液含有 H_3PO_4 如果采用调 pH 除杂,则会生成稀土磷酸盐沉淀(反应 m)。



[0017] 因此,浓硫酸低温焙烧生成的焙烧矿水浸液是通过复盐沉淀的方式在酸性条件下将稀土分离提纯出来(反应 n),稀土复盐沉淀再通过碱转换生成稀土氢氧化物(反应 o),稀土氢氧化物酸溶得稀土氯化物的生产方式(反应 p)。



[0021] 可见,浓硫酸低温焙烧生产的所谓低温焙烧矿转型步骤多,化工试剂消耗高,在一定程度上制约了浓硫酸低温焙烧工艺的推广。

[0022] 本申请人在申请号为 201110006631.0 的专利申请,设计了一种混合稀土精矿浓硫酸焙烧工艺,通过多级串联回转焙烧方法进行焙烧,能够处理含 $\text{REO} \geq 50\%$ 的混合稀土精矿。虽然在焙烧过程也发生上述式 a ~ i 的反应,但本发明对各反应发生的区段与程度进行了控制,因此有效地抑制生成焦磷酸的反应,通过对反应的控制提高了稀土和钽的回收率。同时分段的多级串联回转焙烧方法使分段分别进行的反应产生的不同成分尾气可以分段分别单独回收,易于回收处理。然而,在该专利申请中,回收金属也采用的是水浸取法。

发明内容

[0023] 目前还没有一种硫酸稀土焙烧矿在分离稀土等资源时,不经水浸出直接实现转型的高效工业方法。

[0024] 本发明的目的在于提供一种能使硫酸稀土焙烧矿不经水浸出直接实现转型,分离稀土元素的高效工业方法。

[0025] 本发明的思路是:通过对混合稀土低温焙烧精矿进行研磨,以使焙烧矿颗粒变小增大反应面积,提高反应速度,研细的焙烧矿再与水与碳酸氢铵混合,由于焙烧矿含有 H_3PO_4 相当于反应控制在 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ 的缓冲溶液内,系统保持弱酸性, H_3PO_4 只能离解为 H_2PO_4^- 与 HPO_4^{2-} 而无法产生 PO_4^{3-} ,从而控制 REPO_4 的生成;随反应 1 的进行,生成的 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ 会覆盖焙烧矿阻止反应继续进行,通过不断的研磨则去除焙烧矿表面的覆盖层,使反应持续进行,从而实现浓浆直接转型。该方法使得碳酸氢铵与焙烧矿细料充分接触反应,避免了水浸出后调节 pH 值需要加入碱性物质,容易生成稀土磷酸盐沉淀的问题,同时避免了水浸出后只能通过复盐沉淀碱转换再酸溶的繁杂转型方式,并可回收磷资源。

[0026] 本发明提供混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法,其特征在于,包括以下几个步骤:

[0027] (1) 研磨和浓浆转型反应:在焙烧矿中加入碳酸氢铵和水形成混合物,在浓浆状态下进行混合物研磨,在研磨的同时将混合物转变为浓浆,固液分离;

[0028] (2) 酸溶:将浓浆转型步骤所得的固体用酸溶解,过滤;

[0029] (3) 净化:将酸溶步骤所得的滤液调 pH 沉淀铁、钽离子后,沉淀硫酸根,固液分离。

[0030] 优选的,所述研磨和浓浆转型步骤之前,将焙烧矿先进行初级研磨,将焙烧矿研磨至 1mm 以下。

[0031] 优选地,所述研磨操作同时,进行抽风除尘操作。

[0032] 优选地,所述研磨操作,保持在 100°C 以下进行。

[0033] 优选地,所述采用初级研磨所述研磨操作持续时间为 60 至 90 分钟,不采用初级研

磨则研磨操作持续时间为 90 至 120 分钟。

[0034] 优选地,所述碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的混合步骤,以 REO 含量为 51% 的混合稀土精矿为基准,碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的重量比为 1 : 2.2 ~ 2.4 : 8.7 ~ 9.1,优选 1 : 2.3 : 8.9。

[0035] 优选地,所述酸溶步骤的酸溶反应的终点 pH 值为 1.5 ~ 3。

[0036] 优选地,所述净化步骤的调节 pH 值的操作是:用碳酸氢铵调节 pH 值约 4.5 ~ 5。

[0037] 本发明还提供实施所述的混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的转型方法的设备,包括以下装置:(1) 研磨和浓浆转型反应装置;(2) 酸溶装置;(3) 净化装置。

[0038] 优选地,该设备还包括初级研磨设备。

[0039] 优选地,所述研磨和浓浆转型反应装置和初级研磨装置为球磨机。

[0040] 优选地,所述研磨装置均设置抽风除尘装置,优选布袋除尘器。

[0041] 优选地,所述研磨机的外部设置喷水冷却装置。

[0042] 优选地,所述 (1) (2) (3) 各装置均包含固液分离装置。

附图说明

[0043] 图 1 为本发明的浓浆转型方法的装置连接图。

[0044] 其中,具体符号说明:

[0045] 1——储料仓

[0046] 2——给料装置

[0047] 3——一级研磨机

[0048] 4——中转装置

[0049] 5——布袋除尘器

[0050] 6——二级研磨机

[0051] 7——浓浆槽

[0052] 8——泥浆板框压滤机

[0053] 9——水洗槽

[0054] 10——逆流洗涤板框压滤机

[0055] 11——酸溶槽

[0056] 12——酸溶板框压滤机

[0057] 13——净化槽

[0058] 14——净化板框压滤机

[0059] 图 2 为本发明的流程框图。

[0060] 下面结合附图通过具体的实施方式来阐述本发明的方法的实施和设备的使用,本领域技术人员应当理解的是,这不应被理解为对本发明权利要求范围的限制。

具体实施方式

[0061] 以下实施例所用碳酸氢铵是农业级的试剂,盐酸的质量百分浓度为 30%,硝酸的质量百分浓度为 65%,均为市售可得的常规原料,构成转型设备的各装置均为本领域常规设备。

[0062] 该混合稀土精矿浓硫酸焙烧矿的浓浆转型方法基本包括研磨和浓浆转型装置,研磨转型产物处理步骤。优选的,可在转型装置之前增加初级研磨步骤,即该方法包括焙烧矿初级研磨、二次研磨加水浓浆转型、研磨转型产物水洗、酸溶、过滤、净化等,结合图 1 和图 2,具体包括以下工序:

[0063] A 焙烧矿初级研磨:浓硫酸焙烧生成的焙烧矿冷却至 100℃ 以下后入储料仓 1,储料仓存储的焙烧矿通过计量给料装置 2(如振动给料机)向一级研磨机 3(如球磨机)供料,一级研磨机将焙烧矿研磨至 1mm 以下,一级研磨机设抽风除尘系统,抽风除尘系统保持一级研磨机在加料口至出料口维持顺向气流,并将研磨产生的粉尘收入布袋除尘器 5,收回粉尘与研磨所得细料合并,一级研磨机研磨所得细料通过物料中转装置 4(如皮带输送机)连续送入二级研磨机 6。

[0064] B 二次研磨加水浓浆转型:二级研磨机 6 连续接收一级研磨机 3 通过计量给料研磨所得的焙烧矿细料,同时加入根据一级研磨机 3 计量给料量及焙烧矿成分而确定的碳酸氢铵计量给料量,焙烧矿细料与碳酸氢铵按特定比例一同在二级研磨机共同研磨,并加入后续工艺的洗涤水,其中碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的重量比,为 1 : 2.2 ~ 2.4 : 8.7 ~ 9.1,优选 1 : 2.3 : 8.9,完成加水浓浆转型过程。具体的,为了保证稀土的收得率,又要节省碳酸氢铵的使用量,可以根据稀土含量调整碳酸氢铵的量上下浮动,通常而言,稀土精矿的 REO 含量会变化,我们选取 REO51% 的含量为基准,当大于该含量时则增加碳酸氢铵含量,反之则相反。

[0065] 二级研磨机 6 内物料总的停留时间可根据加水浓浆转型效果、通过调整焙烧矿给料装置向一级研磨机 3 的供料量、通过计量相应调整二级研磨机 6 碳酸氢铵计量给料量而实现,二级研磨物料总的停留时间可保持在 60 分钟至 90 分钟。具体的,由于球磨机是采取溢流出料,其加料多少决定了物料的停留时间,而浓浆转型效果依靠稀土元素的收得率去衡量,最终稀土收得率需要达到 96% 以上,如果达不到这个值,则需要稍微增加碳酸氢铵的量,如果多于该值,可以适当减少碳酸氢铵的量。

[0066] 研磨本身会产生大量热,因此为了防止碳酸氢铵的大量分解,需要冷却措施控制研磨装置的温度。二级研磨机 6 的外部可设置喷水冷却装置,能够根据研磨物料的温度调整机外喷水冷却量,二级研磨物料温度应保持在 100℃ 以下。

[0067] 二级研磨机 6 设抽风除尘系统 5,抽风除尘系统保持二级研磨机在加料口至出料口维持顺向气流。设置抽风除尘系统的原因在于:由于碳酸氢铵分解会产生大量氨气,而其与焙烧矿反应会生成大量的二氧化碳,保持一级和二级研磨机的顺向气流,是为了保证该两部分气体可以集中收集,由于二氧化碳过量,被收集的氨气和二氧化碳与水蒸汽反应得到碳酸氢铵小晶粒,因此需要将该部分碳酸氢铵进行收集,返回反应系统,同时由于最初加入的焙烧矿是干的,在研磨过程中难免会有少量焙烧矿粉尘飞出研磨体系,这些浪费的焙烧矿如果能够收集也可以提高反应产率。因此,选择布袋除尘器正好能同时满足上述几个需求,为一级研磨和二级研磨系统提供顺向气流,以及统一回收氨气和二氧化碳,收集了其产生的碳酸氢铵,最终过量的二氧化碳气体会随布袋除尘器有组织高空排放。

[0068] 进行了初级研磨的研磨和浓浆转型步骤持续 60 ~ 90 分钟,如果不包括初级研磨,则需要加长研磨和浓浆转型步骤至 90 ~ 120 分钟,以加强研磨效果,从而保证反应产率。

[0069] 优选地,本发明的技术对研磨转型产物进行处理:研磨所得浓浆转型物料从二级

研磨机 6 溢出后, 汇入浓浆槽 7 再用泥浆泵送至泥浆板框压滤机 8 进行压滤, 滤液为高浓度氨氮废水, 用于回收 $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 以及过剩的 NH_4HCO_3 。滤饼进水洗槽 9 加水逆流洗涤, 用逆流洗涤板框压滤机 10 压滤三次以上, 洗涤液 (低浓度氨氮废水, 主要成分为含低浓度硫酸铵的废水) 作为浓浆转型加入水返回二级研磨机 6。逆流洗涤过程中的前两次洗涤用过的水可重复使用, 最后一次的洗涤用水为低浓度氨氮废水, 可送回至浓浆转型混合步骤。而转型生成的 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ 、以及不参与转型又不溶于水的 CaSO_4 、 ThP_2O_7 、 $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 FePO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等保留在水洗渣内, 水洗渣卸入酸溶槽 11, 转入酸溶工序。

[0070] C 酸溶: 水洗渣 (滤饼) 在酸溶槽 11 内用盐酸 (或硝酸) 溶解, 至 pH 约等于 1.5 ~ 3, 经酸溶板框压滤机 12 过滤得酸溶渣, 该酸溶渣主要成分为 CaSO_4 、 ThP_2O_7 、 $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 FePO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等, 酸溶液排入净化槽 13 中, 进入下步净化程序。

[0071] D 净化: 上述酸溶液 (滤液) 在净化槽 13 中用碳酸氢铵回调 pH 为 4.5 ~ 5, 使钪变为氢氧化钪沉淀, 铁变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 得到的溶液测算溶液中的硫酸根的值, 按照摩尔数过量 5% 左右的量加入的氯化钡的, 除去硫酸根, 此处陈化后效果更好, 通过净化板框压滤机 14 压滤所得稀土盐酸 (或硝酸) 溶液, 可用于稀土萃取分离, 滤饼可以回收钪、铁资源及硫酸钡。

[0072] 实施例: 混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿的加水浓浆转型

[0073] 1. 稀土精矿浓硫酸低温焙烧工艺:

[0074] 常温下混合均匀的混合稀土精矿 (组成如下表 1 所示) 与浓硫酸 (92%) 形成的膏状物料, 使用如本申请人申请号为 201110006631.0 的实施例中的稀土精矿多级焙烧方法, 其包括两级回转焙烧窑, 混合稀土精矿原料在第一级完成反应 a 和 b, 第一级的窑头温度控制在 400 ~ 480°C, 第一级得到的焙烧产物密闭转移至第二级。第二级主要完成反应 c, 控制第二级窑头温度为 300 ~ 350°C, 该级得到的焙烧产物则为低温焙烧产物, 即本发明的原料。

[0075] 表 1: 混合稀土精矿原料组成: (表中数值的单位均为重量百分比)

[0076]

组分	REO	CaO	Fe	ThO ₂	BaO	F	P ₂ O ₅
含量	51.2	9.16	6.55	0.17	3.82	7.43	9.27

[0077] 混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧工艺条件:

[0078] 矿酸比 (干矿: 纯硫酸): 1 : 1.3

[0079] 尾气排放量 (混合稀土精矿水份含量: 11%, 硫酸浓度: 92%) (以处理 1000g 干矿计): 464g。

[0080] 产出低温焙烧矿: 2073g (以处理 1000g 干矿计)。

[0081] 2. 混合稀土精矿的浓浆转型处理

[0082] (1) 浓浆转型实施例 1

[0083] 采用浓浆转型方法与现行传统的水浸出再复盐沉淀碱转换酸溶方式, 分别处理低温焙烧产出的焙烧矿物。

[0084] A 焙烧矿初级研磨: 将低温焙烧矿物冷却至 98°C 后, 入储料仓 1, 通过振动给料

机 2 向如球磨机 3 供料,球磨机 3 将焙烧矿研磨至 1mm 以下,球磨机 3 设抽风除尘系统,抽风除尘系统保持一级研磨机在加料口至出料口维持顺向气流,并将研磨产生的粉尘收入布袋除尘器 5,收回粉尘与研磨所得细料合并,球磨机 3 研磨所得细料通过物料皮带输送机 4 连续送入二级研磨机 6。

[0085] B 二次研磨加水浓浆转型:二级研磨机 6 连续接收球磨机 3 通过计量给料研磨所得的焙烧矿细料,同时加入根据一级研磨机 3 计量给料量及焙烧矿成分而确定的碳酸氢铵计量给料量,将焙烧矿细料与碳酸氢铵按比例一同在二级研磨机共同研磨,并加入后续工艺的洗涤水(起初加入普通工业用水),其中碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的重量比为 1 : 2.3 : 8.9,完成加水浓浆转型过程。根据加水浓浆转型效果,选择二级研磨机 6 内物料总的停留时间,具体通过调整焙烧矿给料装置向一级研磨机 3 的供料量、通过计量相应调整二级研磨机 6 碳酸氢铵计量给料量而实现,二级研磨物料总的停留时间保持在 90 分钟左右。二级研磨机 6 设计外喷水冷却系统,根据研磨物料的温度调整机外喷水冷却量,以将二级研磨物料温度保持在 100℃ 以下。二级研磨机 6 设抽风除尘系统 5,抽风除尘系统保持二级研磨机在加料口至出料口维持顺向气流。

[0086] 研磨转型产物的处理:研磨所得浓浆转型物料从二级研磨机 6 溢出后,汇入浓浆槽 7 再用泥浆泵送至泥浆板框压滤机 8 进行压滤,得到滤液和滤饼。滤饼进水洗槽 9 加水逆流洗涤,逆流洗涤板框压滤机 10 压滤三次,得到洗涤液和水洗渣,洗涤液加入上步二级研磨步骤,水洗渣卸入酸溶槽 11,转入酸溶工序。

[0087] C 酸溶:水洗渣在酸溶槽 11 内用 1000g 盐酸溶解(以处理 1000g 干矿计),至 pH 约等于 2,经酸溶板框压滤机 12 过滤得酸溶渣 600g,该酸溶渣主要成分为 CaSO_4 、 ThP_2O_7 、 $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 FePO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等,酸溶液排入净化槽 13 中,进入下步净化程序。

[0088] D 净化:上述酸溶液在净化槽 13 中用碳酸氢铵回调 pH 为 4.5,沉淀铁和钍,并加入氯化钡 20g(以处理 1000g 干矿计)除去硫酸根,陈化后通过净化板框压滤机 14 压滤所得稀土盐酸溶液 1.5 升,可用于稀土萃取分离,滤饼可以回收钍资源及硫酸钡。其中所有步骤共用洗涤水 8kg(以处理 1000g 干矿计),还得到含硫酸铵 128 克/升(以处理 1000g 干矿计)、磷酸氢铵和磷酸二氢铵(以磷酸铵计)12 克/升的废水 8 升(以处理 1000g 干矿计)。

[0089] (2) 浓浆转型实施例 2

[0090] 除以下步骤外,该实施例的步骤与浓浆转型实施例 1 相同:

[0091] 二级研磨的停留时间为 60 分钟,所使用的碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的重量比为 1 : 2.2 : 9.1,即以处理 1000g 干矿计,加入碳酸氢铵量为 942g,加洗涤用水 8.2kg;酸溶步骤使用硝酸 820g,其中调节 pH 至 3;净化步骤调节 pH 值至 5,加入氯化钡 20g。经过以上步骤得到 1.5 升稀土硝酸溶液,得到酸溶渣 600g,含硫酸铵 120g/升,磷酸氢铵和磷酸二氢铵(以磷酸铵计)10 克/升的废水 9 升。

[0092] (3) 浓浆转型实施例 3

[0093] 除以下步骤外,该实施例的步骤与浓浆转型实施例 1 相同:

[0094] 直接进行研磨并浓浆转型操作,研磨及浓浆转型步骤持续 120 分钟,所使用的碳酸氢铵、焙烧矿细料和水的重量比为 1 : 2.2 : 9.1,即以处理 1000g 干矿计,加入碳酸氢铵量为 942g,加洗涤用水 8.5kg;酸溶步骤使用硝酸 820g,其中调节 pH 至 1.5;净化步骤调节 pH 值至 5,加入氯化钡 20g。经过以上步骤得到 1.3 升稀土硝酸溶液,得到酸溶渣 620g,含

硫酸铵 126g/升,磷酸氢铵和磷酸二氢铵(以磷酸铵计)11克/升的废水 8.5 升。

[0095] 3. 现行液相转型方法:

[0096] 先将浓硫酸低温焙烧矿用水浸出,浸出固液(质量)比,即精矿/浸出所用水=1:17(浸出用水 17kg),得到浸出渣 600g,以及水浸液,再在水浸液中加入硫酸钠 600g,得到稀土复盐沉淀,发生反应 n,再加入 400g 氢氧化钠将复盐沉淀转化生成稀土氢氧化物,发生反应 o,然后加入 1000g 工业盐酸酸溶,得到氯化稀土溶液 1.5 升,发生反应 p。并且在反应过程中得到碱性废水 8 升,含磷酸 6 克/升的酸性废水 15 升。

[0097] 4. 与现有技术的生产效果比较

[0098] 其生产效果比较如下(以处理 1000g 干矿计):

[0099] 现行液相转型方法:

[0100] 加浸出用水:15kg,加复盐沉淀用硫酸钠 600g,加氢氧化钠:400g,加洗涤用水:8kg,加工业盐酸:1000g;

[0101] 产出:浸出渣 600g,含磷酸 6 克/升的酸性废水 15 升,含硫酸钠 125 克/升的碱性废水 8 升,氯化稀土溶液 1.5 升。

[0102] 本发明的浓浆转型方法 1:

[0103] 二级研磨加碳酸氢铵:900g,加洗涤用水 8kg,酸溶加工业盐酸:1000g,调 pH 约等于 2;调 pH 为 4.5,加氯化钡 20g。

[0104] 产出:酸溶渣 600g,含硫酸铵 128 克/升、磷酸氢铵和磷酸二氢铵(以磷酸铵计)12 克/升的废水 8 升,氯化稀土溶液 1.5 升。

[0105] 用重量法(GB/T 18114.1-2010 中规定)测定总稀土元素(包括 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Td, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 等元素)的回收率,得到其回收率为 97%。

[0106] 本发明的浓浆转型方法 2:

[0107] 二级研磨加碳酸氢铵:900g,加洗涤用水 8kg,酸溶加工业硝酸:820g,调 pH 约等于 3;调 pH 为 5,加氯化钡 20g。

[0108] 产出:酸溶渣 600g,含硫酸铵 120 克/升、磷酸氢铵和磷酸二氢铵(以磷酸铵计)10 克/升的废水 9 升,氯化稀土溶液 1.5 升。

[0109] 用重量法测定总稀土元素的回收率,得到其回收率为 96%。

[0110] 本发明的浓浆转型方法 3:

[0111] 研磨加碳酸氢铵:942g,加洗涤用水 8.5kg,酸溶加工业硝酸:820g,调 pH 约等于 1.5;调 pH 为 5,加氯化钡 20g。

[0112] 产出:酸溶渣 620g,含硫酸铵 126 克/升、磷酸氢铵和磷酸二氢铵(以磷酸铵计)11 克/升的废水 8.5 升,氯化稀土溶液 1.5 升。

[0113] 用重量法测定总稀土元素的回收率,得到其回收率为 96%。

[0114] 由上述实验结果看出,浓浆转型回收处理方法耗费的材料少,步骤简单,能够有效地回收含硫酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵等有价元素的溶液,而产生的废水少。

[0115] 对混合稀土精矿浓硫酸低温焙烧矿而言:由于磷的存在方式以磷酸为主,磷酸通过固相转型生成磷酸氢铵、磷酸二氢铵,因此磷资源得以回收,低温焙烧矿浓浆转型方法不仅绕开了为回避浸出液回调 pH 时磷酸又与稀土生成稀土磷酸盐沉淀而不得已采用复盐沉淀碱转换酸溶的繁杂生产方式,而且使低温焙烧磷的存在方式以磷酸为主的优点得到体

现,不仅使硫酸铵回收得以实现,价值更高的磷酸氢铵、磷酸二氢铵也得到回收。

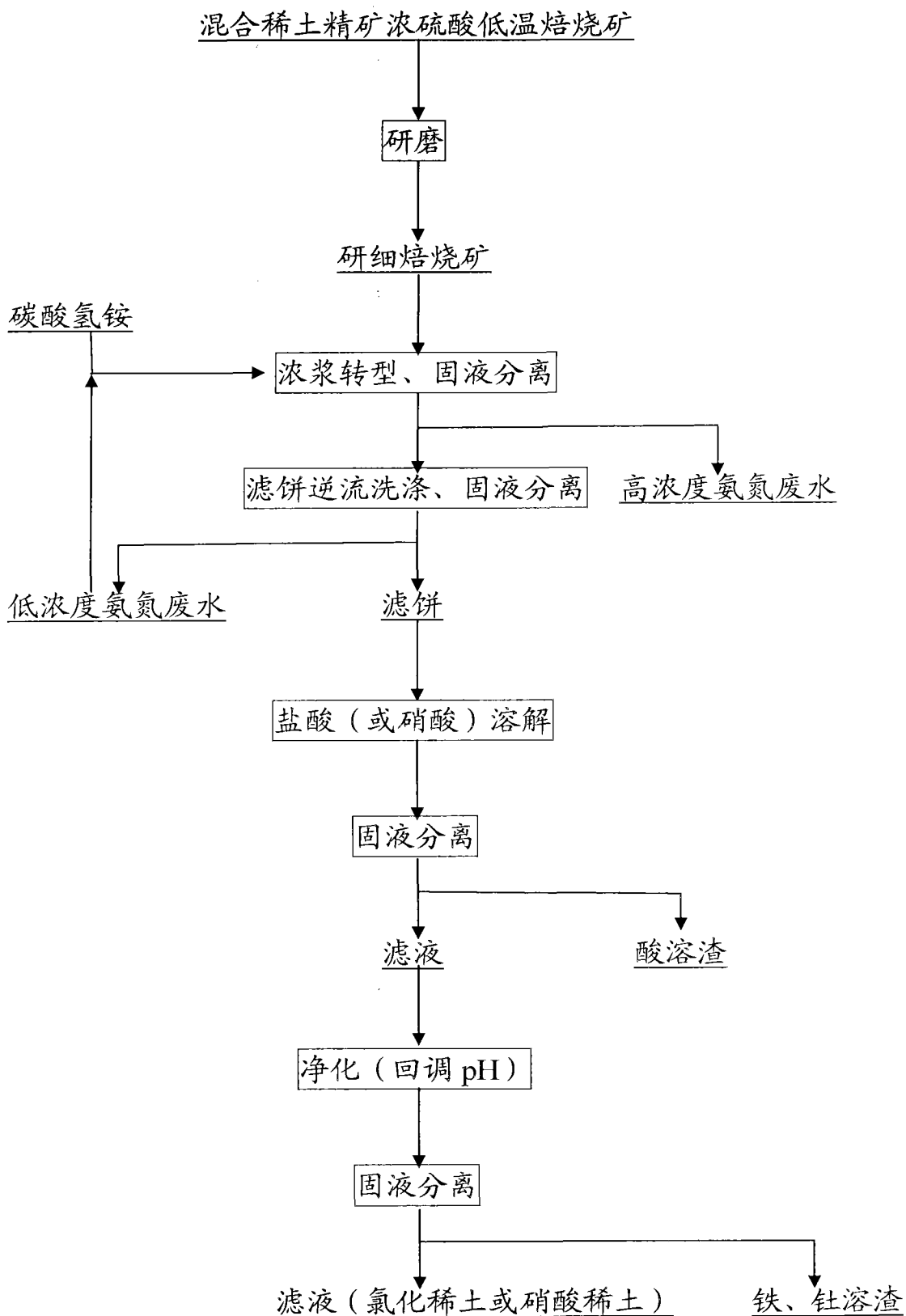


图 2