



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03121396.0

[43] 公开日 2003 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 1439730A

[22] 申请日 2003.3.28 [21] 申请号 03121396.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 李德谦 赵君梅 左 勇 王忠怀

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 从硝酸稀土溶液中提取铈的方法

[57] 摘要

一种从硝酸稀土溶液中提取铈的方法，以体积比 20 ~ 40% P5O3 的烷烃溶液为萃取剂，萃取段级数 5 ~ 8，洗涤段级数 7 ~ 10；洗酸为 0.3 ~ 0.5 摩尔/升硝酸，0.5 ~ 1 克/升硼酸或硼砂；有机相、料液、洗酸流比为 8 ~ 10 : 10 : 1.5 ~ 2；反萃取液中含还原剂为 0.5 ~ 5% 的双氧水，1 ~ 5 克/升硼酸或硼砂中的一种，0.2 ~ 1 摩尔/升硫酸或硝酸；经 3 ~ 5 级逆流反萃，所用的流比为含铈有机相：反萃液 = 1 : 0.2 ~ 2，混合时间为 2 ~ 5 分钟，澄清时间为 1 ~ 5 分钟；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<sub>2</sub>。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种从硝酸稀土溶液中提取铈的方法，以体积比 20~40% P503 的烷烃溶液为萃取剂，萃取段级数 5~8，洗涤段级数 7~10；

洗酸为 0.3~0.5 摩尔/升硝酸，0.5~1 克/升硼酸或硼砂；

有机相、料液、洗酸流比为 8~10:10:1.5~2，得到含铈的有机相和含三价稀土元素及钍的萃余液；

含铈有机相的反萃取液中含还原剂为 0.5~5% 的双氧水，1~5 克/升硼酸或硼砂中的一种，0.2~1 摩尔/升硫酸或硝酸；

经 3~5 级逆流反萃，所用的流比为含铈有机相:反萃液=1:0.2~2，混合时间为 2~5 分钟，澄清时间为 1~5 分钟；

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  $CeO_2$ 。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述烷烃为磺化煤油或正庚烷。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述萃取剂用 1 摩尔/升的  $HNO_3$  平衡 5-30 分钟后使用。

## 从硝酸稀土溶液中提取铈的方法

### 技术领域

本发明属于液-液萃取分离铈的方法，具体地说涉及一种从硝酸稀土溶液中提取铈的方法。

### 背景技术

氟碳铈矿或氟碳铈矿与独居石的混合矿是铈的主要来源，随着铈及其化合物在高技术领域以及日常生活中的日益广泛应用，如：抛光粉、荧光粉、催化剂、着色剂等领域，因此从矿物的提取液中直接制备铈产品，具有极其重要的现实意义。在稀土矿物中，铈含量往往要比其他稀土元素高得多。因此，在处理这些矿物并进行单一稀土分离时，一般都要将大量的铈首先分离出来。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。因此，铈的提取分离引起人们足够重视。

从氟碳铈矿制备铈化合物的方法主要有溶剂萃取法、复盐沉淀法。复盐沉淀法是将氟碳铈矿氧化焙烧，稀硫酸浸出，通过二次复盐沉淀，二次碱转化，优溶除杂，可得到氯化稀土或碳酸稀土及纯度为95~99%的 $CeO_2$ 产品。该工艺流程长，稀土收率不高，约为65~75%。(徐光宪 稀土 北京：冶金工业出版社，1995，382，401~405)。

中国专利 95103694.7 公开了一种从含氟硫酸稀土溶液中萃取分离铈的工艺，该工艺以萃取剂 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(简称

P507)-烷烃或二甲苯组成有机相，对含氟的硫酸稀土浸取液进行萃取，在浸出液和反萃液中添加硼酸或硼砂作为氟的络合剂，负载铈的有机相经还原反萃铈后，仍含有铁和钍等金属离子，再经硫酸或草酸反萃铁和钍，最后用低浓度的硫酸或硝酸对萃取剂进行洗涤，这样有机相才可以循环使用。该工艺针对氟碳铈矿硫酸浸出液采用溶剂萃取法进行铈和其他元素的分离，且添加氟络合剂抑制氟的干扰，但是使用的酸度高，经分离铈后，料液中的钍具有多流向分散性，加大了钍的放射性污染，不利于后续钍的回收；而且萃取剂循环利用的流程长，流失严重。

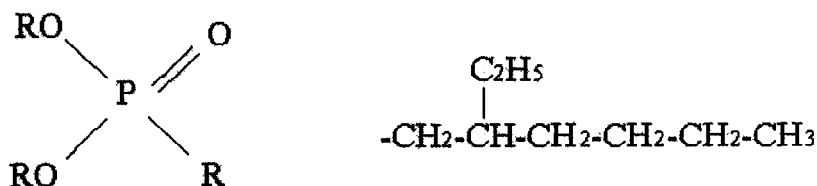
中国专利 98122348.6 公开了一种从氟碳铈矿的硫酸浸出液中萃取分离铈、钍的工艺。该专利以萃取剂 TRPO-烷烃组成的有机相进行分馏萃取铈(IV)，得到含铈的有机相和含稀土、钍的萃余液。有机相中铈的纯度为 99%~99.99%， $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 10^{-4}$ ，该工艺的另一部分为除钍工艺。但是，由于稀土矿焙烧产物硝酸浸出与硫酸浸出相比有其自身的优点，如硝酸浸出率高，浸出液中除稀土外的杂质含量低，对溶剂萃取干扰少。而且可以得到便于进一步处理的硝酸铈产品及后续的单—稀土分离工艺。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种从硝酸稀土溶液中提取铈的方法，本发明工艺从料液中直接萃取分离铈，工艺流程简单，化工原料消耗少，物理现象良好，产品纯度高，收率高，而且有利于萃余液的后续分离程序，是一种具有高效、简便、并且适合于从各种品位的硝酸稀土溶

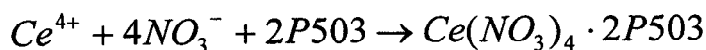
液中分离铈(IV)。

本发明的技术方案为：以 P503 为萃取剂，液-液萃取分离铈。针对稀土精矿碳酸钠焙烧或氧化焙烧产物的硝酸提取液，体系中铈以四价为主。采用的萃取剂为 P503，是一种中性有机磷氧化物，结构式为：

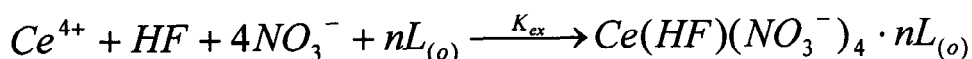


该萃取剂易合成，成本低，可与常见的碳氢类稀释剂完全混溶；纯度 >95%，良好的水解稳定性，物理现象好，高选择性，易反萃，可以多次循环使用。P503 从硝酸介质中单级萃取铈(IV)时，铈的萃取率在 80%以上，而钍的萃取率在 15%以下，对三价稀土元素基本不萃。在一定条件下，铈和钍的分离系数可达 20~50，由此可见通过分馏萃取，达到铈与其他稀土和钍的分离。其萃取反应机理属于配位络合反应。为了消除硝酸对铈萃取的影响，萃取剂用 1 摩尔/升硝酸平衡 10 分钟后使用。

硝酸体系中，P503 萃取铈(IV)的反应机理如下：



在溶液中有氟(I)存在时，P503 萃取硝酸铈(IV)的反应机理如下：



式中，n=1~2

基于上述原理提出了 P503 从含氟硝酸稀土溶液中提取铈的工艺。本工艺采用分馏萃取，逆流反萃取方式在分液漏斗或小型箱式混

合澄清器中进行，所得产品用等离子体原子发射光谱法分析鉴定。

硝酸稀土料液中含有 2~4 摩尔/升硝酸，35~50 克/升的  $\text{CeO}_2$ ， $\text{CeO}_2/\text{REO}$ (REO 为稀土氧化物总含量)，wt% 为 30~60%，铈氧化率在 85%~95% 之间，钍含量 0.3~0.5 克/升，氟含量 0.05~20 克/升，2~5 克/升的硼酸或硼砂；采用的萃取剂为体积百分比浓度 20~40% P503 的烷烃溶液，萃取剂用 1 摩尔/升的  $\text{HNO}_3$  平衡 5-30 分钟后使用。洗酸为 0.3~0.5 摩尔/升硝酸，0.5~1 克/升硼酸或硼砂，含铈有机相的反萃取液中含还原剂为 0.5~5% 的双氧水，1~5 克/升硼酸或硼砂，0.2~1 摩尔/升硫酸或硝酸；萃取段级数为 5~8 级，洗涤段级数为 7~10 级，有机相、料液、洗酸流比为 8~10:10:1.5~2；分馏萃取混合时间为 2~5 分钟，澄清时间为 1~5 分钟；逆流反萃取为 3~5 级，负载有机相、反萃液流比 1:0.2~2；温度为 10~35℃，得到的负载铈的有机相中，铈的纯度 99.9~99.99%， $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 10^{-4}$ ，铈(IV)萃取回收率在 95% 以上。有机相经水洗后循环使用。

本发明首次将 P503 用于从硝酸稀土溶液中萃取铈(IV)，而且使用的硝酸体系有其自身的特点。

为了更清楚地说明本发明，列举以下实施例，但其对发明的范围无任何限制。

## 具体实施方式

### 实施例 1

氟碳铈矿的氧化焙烧产物，硝酸浸出液为原料，料液组成为：硝酸浓度 3.97 摩尔/升，REO 总量 90 克/升， $\text{CeO}_2$  含量 40 克/升， $\text{ThO}_2$  含量

299.3 毫克/升，氟含量 20 克/升，4 克/升硼酸；萃取剂 P503，30%的正庚烷溶液，萃取剂用 1 摩尔/升的  $\text{HNO}_3$  平衡 10 分钟后使用；洗酸 0.37 摩尔/升硝酸，反酸 5%硫酸、1%双氧水、1.2 克/升硼酸，流比料液:有机相:洗酸:反酸=10:9.3:1.7:5。经 15 级分馏萃取，其中 7 级萃取，8 级洗涤，3 级逆流反萃。分馏萃取的混合时间 5 分钟，澄清时间 1 分钟；逆流反萃混合时间 2 分钟，澄清时间 1 分钟；经反萃铈后的有机相用水洗涤后循环使用。反萃液经等离子体原子发射光谱法分析鉴定，结果如下：铈(IV)含量为 42.9g/L;稀土杂质含量分析如下：

元素含量(mg/L)

Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy~Lu	Th
4.0	14.7	4.5	5.5	0.6	0.04	1.5	2.2	0.02	3.15

计算结果表明：铈(IV)的回收率为 99.7%，而总铈的回收率为 88.7%，有机相中铈的纯度为 99.92%， $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 7.34 \times 10^{-5}$ 。

## 实施例 2

氟碳铈矿与独居石的混合精矿的碳酸钠焙烧产物，硝酸浸出液为原料，料液组成为：硝酸浓度 3.7 摩尔/升，REO 总量 88 克/升， $\text{CeO}_2$  含量 39.1 克/升， $\text{ThO}_2$  含量 312 毫克/升，氟含量 11 克/升，2.8 克/升硼酸；萃取剂 P503，30%的磺化煤油溶液；洗酸 0.31 摩尔/升硝酸，反酸 5%硫酸、1%双氧水、1.5 克/升硼酸，流比料液：有机相：洗酸：反酸 = 10：8.8：1.5：4。经 14 级分馏萃取、3 级逆流反萃，其中 6 级萃取，8 级洗涤。反萃液经等离子体原子发射光谱法分析鉴定，结果如下：铈(IV)含量为 41.9g/L;稀土杂质含量分析如下：

元素含量(mg/L)

Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy~Lu	Th
3.6	21.37	4.9	4.6	0.42	0.035	1.6	2.3	0.02	3.1

计算结果表明：铈(IV)的回收率为 94.3%，而总铈的回收率为 83.8%，有机相中铈的纯度为 99.90%， $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 7.39 \times 10^{-5}$ 。

### 实施例 3

料液组成同实施例 2，3 克/升硼酸，萃取剂 P503，25%的正庚烷溶液；洗酸 0.37 摩尔/升硝酸，反酸 5%硫酸、1%双氧水、1.5 克/升硼酸，流比料液：有机相：洗酸：反酸 = 10：9.3：1.6：2。经 17 级分馏萃取、3 级逆流反萃，其中 8 级萃取，9 级洗涤。反萃液经等离子体原子发射光谱法分析鉴定，结果如下：铈(IV)含量为 40.2g/L；稀土杂质含量分析如下：

元素含量(mg/L)

Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy~Lu	Th
1.5	10.9	3.75	2.2	0.5	0.03	0.7	2.25	0.03	2.9

计算结果表明：铈(IV)的回收率为 95.6%，而总铈的回收率为 84.9%，有机相中铈的纯度为 99.95%， $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 7.21 \times 10^{-5}$ 。

### 实施例 4

料液组成同实施例 1，萃取剂 P503，40%的正庚烷溶液；洗酸 0.37 摩尔/升硝酸，反酸 5%硫酸、1%双氧水、1.5 克/升硼酸，流比料液：有机相：洗酸：反酸 = 10：8：1.6：2。经 17 级分馏萃取、3 级逆流反萃，其中 7 级萃取，10 级洗涤。反萃液经等离子体原子发射光谱法分析鉴定，结果如下：铈(IV)含量为 47.5g/L；稀土杂质含量分析如下：



元素含量(mg/L)

Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy~Lu	Th
1.1	3.25	1.12	0.96	0.48	0.039	0.87	0.91	0.02	1.8

计算结果表明:铈(IV)的回收率为95%,而总铈的回收率为84.4%,有机相中铈的纯度为99.98%,  $\text{ThO}_2/\text{CeO}_2 < 3.79 \times 10^{-5}$ 。

### 实施例 5

含铈的氧化稀土混合物,硝酸将其溶解,料液组成为:硝酸浓度3.65 摩尔/升,REO 总量 86 克/升, $\text{CeO}_2$  含量 34.4 克/升,萃取剂 P503,25%的正庚烷溶液,萃取剂用 1 摩尔/升的  $\text{HNO}_3$  平衡 10 分钟后使用;洗酸 0.35 摩尔/升硝酸,反酸 5%硫酸、1%双氧水,流比料液:有机相:洗酸:反酸=10:8.5:2:6。经 18 级分馏萃取,其中 8 级萃取,10 级洗涤,3 级逆流反萃。分馏萃取的混合时间 5 分钟,澄清时间 1 分钟;逆流反萃混合时间 2 分钟,澄清时间 1 分钟;经反萃铈后的有机相用水洗涤后循环使用。反萃液经等离子体原子发射光谱法分析鉴定,结果如下:铈(IV)含量为 40.1g/L;稀土杂质含量分析如下:

元素含量(mg/L)

Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy~Lu	Th
0.98	2.12	0.99	0.61	0.1	0.02	0.62	0.34	0.02	~

计算结果表明:铈(IV)的回收率为 99.1%,而总铈的回收率为 85.2%,有机相中铈的纯度为 99.99%。

### 实施例 6

从独居石矿中获得的稀土氧化物,硝酸将其溶解,料液组成为:硝酸浓度 3.82 摩尔/升,REO 总量 92 克/升, $\text{CeO}_2$  含量 41.8 克/升,

萃取剂 P503，35%的磺化煤油溶液，萃取剂用 1 摩尔/升的  $\text{HNO}_3$  平衡 10 分钟后使用；洗酸 0.38 摩尔/升硝酸，反酸 5%硫酸、1%双氧水，流比料液:有机相:洗酸:反酸=10:9.5:2:6。经 16 级分馏萃取，其中 7 级萃取，9 级洗涤，3 级逆流反萃。分馏萃取的混合时间 5 分钟，澄清时间 1 分钟；逆流反萃混合时间 2 分钟，澄清时间 1 分钟；经反萃铈后的有机相用水洗涤后循环使用。反萃液经等离子体原子发射光谱法分析鉴定，结果如下：铈(IV)含量为 43.4g/L;稀土杂质含量分析如下：

元素含量(mg/L)

Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy~Lu	Th
2.15	4.11	1.56	0.91	0.34	0.03	0.82	0.74	0.02	~

计算结果表明：铈(IV)的回收率为 98.7%，而总铈的回收率为 84.9%，有机相中铈的纯度为 99.98%。