

四川冕宁稀土矿氧化焙烧化学法提铈工艺 ——碳铵替代草酸生产高纯 CeO_2 产品

李瑶¹, 姚亚东¹, 李华民¹, 张知仪², 向小平²

(¹中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

(²四川农科院, 四川 成都)

摘要:本研究针对冕宁稀土矿特点,详细研究了氧化焙烧化学法提铈诸多工艺条件、工艺原理。并用碳铵替代草酸生产 99% 的高纯氧化铈产品。

关键词:冕宁稀土矿;氧化铈;碳铵;草酸

中图分类号:TD926.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2000)03-0015-05

四川冕宁稀土矿质优,储量大,已为世人瞩目。四川冕宁稀土矿的特点是成分单一,易于分解提取,因此用冕宁矿生产的稀土产品,有独特之处^[1]。

本研究采用氧化焙烧化学法提铈和生产富镧钕氯化稀土,并用碳铵(碳酸氢铵)替代草酸生产高纯 CeO_2 产品。

1 原料的矿物及化学成分

冕宁稀土矿是单一的氟碳铈矿(REFCO_3),主要脉石矿物为重晶石、硅酸盐、萤石等(见表1)。经过选别后,稀土精矿

的主要杂质为重晶石(表2)。针对冕宁稀土矿的特点,进行了如下的试验与研究,其中精矿焙烧试验、硫酸浸出试验以及机理探讨将另文讨论。

2 复盐沉淀分离试验

氟碳铈矿经氧化焙烧—硫酸浸取后,除渣,溶液中含有 Re^{3+} 、 CeF_2^{2+} 和 SO_4^{2-} 等,加 Na_2SO_4 后, Re^{3+} 形成难溶性的复盐析出, CeF_2^{2+} 因其稳定常数(4.7×10^{10})^[2]较大仍保留在溶液中,使铈与非铈稀土分离,这是氟碳铈矿氧化焙烧硫酸浸取化学法提铈的基础。

表1 冕宁稀土矿成分/%

氟碳铈矿	重晶石	钠铁闪石	石英	长石	萤石	霓辉石	方解石	赤褐铁矿	黑云母	磷灰石	方铅矿	其他矿物
4.57	33.44	10.32	20.52	10.00	10.01	7.57	4.39	3.45	3.07	1.15	0.62	0.89

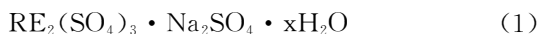
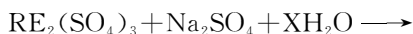
表2 冕宁稀土精矿主要化学成分/%

编号	REO	CeO_2	F	SiO_2	TFe	CaO	MgO	BaO
精1	59.01	27.73	7.51	3.91	2.10	1.07	0.10	11.39
精2	59.93	25.35		4.73	2.30	1.28	0.12	14.54
精3	58.23	27.68	7.45	3.01	2.10	1.08	0.08	12.14
精4	55.21	26.25	7.12	4.22	2.35	1.18	0.13	13.80

收稿日期:1999-07-09

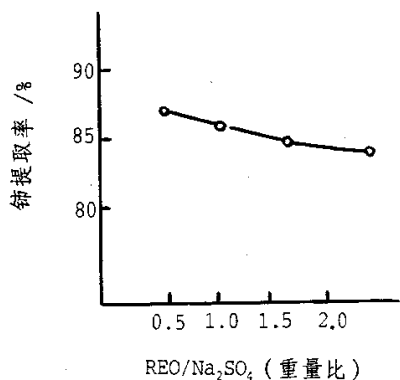
作者简介:李瑶(1963—),女,中国地质科学院成都矿产综合利用研究所工程师,学士,从事稀土矿开发应用工艺研究及元素分析测试工作

Na_2SO_4 与三价稀土的反应如下:



2.1 Na_2SO_4 用量试验

确定 $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (重量比) 与溶液中铈 (IV) 提取率及铈产品纯度关系的试验结果见图 1~2。



1 $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 对铈(IV)提取率的影响

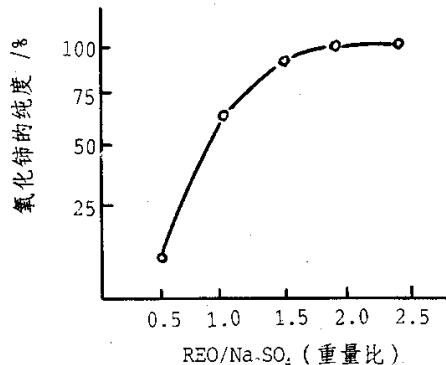


图 2 $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 对铈纯度的影响

结果表明,当 $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4=1:1.5$ (重量比) 时,铈的分离效果与铈的纯度比较理想。本文选用 $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4=1:1.5$ 。

2.2 复盐沉淀分离铈(IV)的其他条件试验

试验表明,复盐沉淀分离铈时,沉淀时的温度 $>80^\circ\text{C}$,反应时间 $>30\text{min}$,酸度 $[\text{H}^+] \geq 1.0\text{mol/L}$ 时,铈的提取率最大,产品纯度也高。

复盐沉淀分离铈(IV)的工艺条件:
 $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4 > 1.5$ (重量比),反应温度 $\geq$

85°C ,反应时间 $\geq 30\text{min}$,反应时溶液酸度 $[\text{H}^+] \geq 1.0\text{mol/L}$ H_2SO_4 。

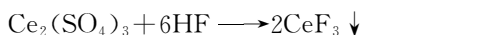
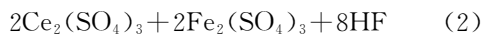
要确保分离后溶液中铈配分 $\geq 99\%$,关键是: $\text{REO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 必须 >1.5 ;沉淀温度 $>85^\circ\text{C}$;洗液必须是含有 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 的热溶液。

非铈稀土复盐、碱转、优溶浓缩结晶按常规法工艺制取富镧(钕)氯化稀土。

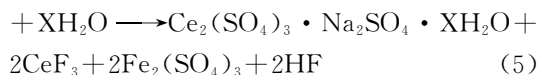
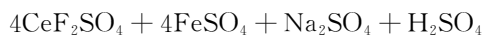
3 氯化铈(III)液的制备

3.1 铈(III)还原沉淀与非稀土杂质分离

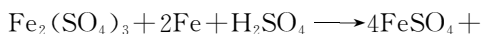
前工序复盐沉淀分离非铈稀土后,溶液中的四价铈用硫酸亚铁还原,铈以 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 和 CeF_3 形式沉淀析出而与其他非稀土杂质分离。其反应为:



(2)+(3)+(4)得:



还原剂还可用 Na_2SO_3 、 SO_2 、硫脲、 H_2O_2 等,取得的效果相同。但用 Na_2SO_3 和 SO_2 时,空气中会产生少量有毒的 SO_2 气体;用硫脲时后继工序固液分离有难度;用 H_2O_2 时成本较高;用硫酸亚铁比较经济。废液中黄色的硫酸铁浓度大,液色很黄,可用铁屑还原使其生成硫酸亚铁,还可消除废液中的硫酸。其反应为:



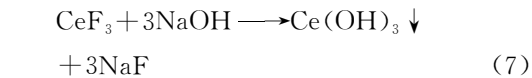
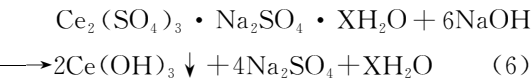
四价铈还原完全的标志,可用电极电位指示,也可用苯代邻氨基甲酸指示剂指示终点。

从反应(5)可以看出,在 CeF₂SO₄ 溶液中加入还原剂,得到的是硫酸铈复盐和氟化稀土两种沉淀。氟化稀土较难被碱转化,故我们曾在某厂生产时,在 CeF₂SO₄ 溶液中预先加入一定量的 Al₂(SO₄)₃·XH₂O,消除反应式(4)所产生的氟离子,使反应(4)不进行或少进行,得到的全部为易于碱转的硫酸铈复盐。铈回收效果好。

铈(IV)还原沉淀分离非稀土杂质的工艺条件:CeO₂/Na₂SO₄>2.8(重量比);还原温度 50~60℃,终了温度>70℃;还原酸度≥0.8mol/L H₂SO₄;用含 5%Na₂SO₄—2% H₂SO₄ 热液洗涤 3~4 次。

3.2 碱转和水洗

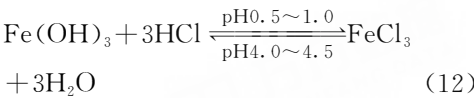
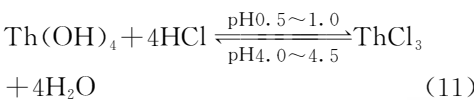
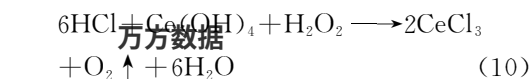
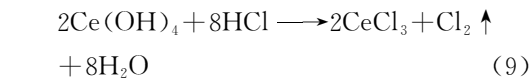
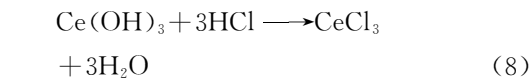
上述工序铈还原沉淀分离所得铈硫酸复盐和氟化铈沉淀,可用烧碱转化为溶度积更小的氢氧化铈。其反应为:



碱转及水洗工艺条件:CeO₂/NaOH=1:1,[NaOH]≥300g/L,碱转温度>95℃,碱转时间>3h,水洗温度>70℃,水洗终了 pH7~8。

3.3 盐酸优溶除杂制备氯化铈液

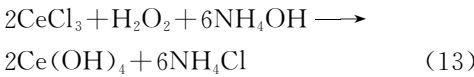
上述工艺碱转所得之氢氧化铈水洗后的浆液,加盐酸溶解至 pH0.5~1.0,加双氧水还原碱转时被空气氧化的高价氢氧化铈,加热赶尽 H₂O₂ 后,再用氨水回调至 pH4.0~4.5,陈化,固液分离除杂后,所得之溶液即为铈配分≥99%的氯化铈液。其反应为:



反应方程(8)~(10)为铈优溶反应,(11)~(12)先是硫酸反应,后为水解除杂反应。

盐酸优溶除杂工艺条件:CeO₂/HCl=1:1.25,酸溶温度 95℃,回调终了温度>90℃,回调终了 pH4.0~4.5。

盐酸优溶加 H₂O₂ 后,须赶尽 H₂O₂,否则氨水回调时将发生如下反应:



三价铈又将以 Ce(OH)₄ 沉淀消耗在除杂渣中降低铈收率。

4 碳酸铈的合成

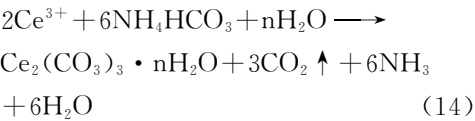
经过上述各工序后,制得的氯化铈料液 pH4.0~4.5。传统的氧化铈(99%)生产工艺,采用草酸沉淀铈、草酸铈灼烧得 99% CeO₂ 产品。本试验改用廉价的碳铵替代草酸,生产 99%的 CeO₂ 产品。过去用碳铵生产氧化铈,产品中钙、镁杂质高,纯度偏低。我们认为是合成碳酸铈反应温度偏高(80~90℃),反应酸度偏碱(pH≥7),氯化铈料液浓度大(约 120g/L),晶粒较细(吸附杂质)等,致使原、辅料中 Ca²⁺、Mg²⁺ 等杂质进入产品。因此,如果能在较低温度、酸度(pH=6.5)和大量铵盐存在的条件下合成碳酸铈,Ca²⁺、Mg²⁺ 等将形成可溶性配合物留在溶液中。稀土离子与碳酸根在水溶液中可以形成碳酸盐、碳酸复盐、离子配合物、碱式碳酸盐等。它们各自所带的结晶水也很复杂,用 n 表示带结晶水个数,n 约为 5~24,所以要合成晶型好、纯度高、易于生产操作的碳酸稀土正盐是一个难题。我们用冕宁稀土矿生产的碳酸稀土^[2],产品已打入国际市场。后来转移到铈(Ⅲ)液中制备碳酸铈和经灼烧后生产 CeO₂。

4.1 碳酸铈的合成工艺

取含 CeO_2 35~40 g/L 的 Ce^{3+} 料液 1 500mL,加热到 40℃,在搅拌的状态下慢慢地加入预先盛有 $5\text{gCe}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 60g 碳铵的 3 000mL 烧杯中至 pH6.3。再搅拌片刻,放置澄清,虹吸去上层清液,加热水重复 2~3 次。抽滤,热水洗涤,离心电干。

4.2 碳铵用量试验

铈(Ⅲ)与碳铵反应:



碳铵过量后生成复盐或离子配合物,因此控制碳铵的加入量,既控制了沉淀的组成也控制了收率。

试验表明,要保证铈的质量和收率,碳铵与 CeO_2 的比 1.5~1.6(重量比)为好,见图 3。

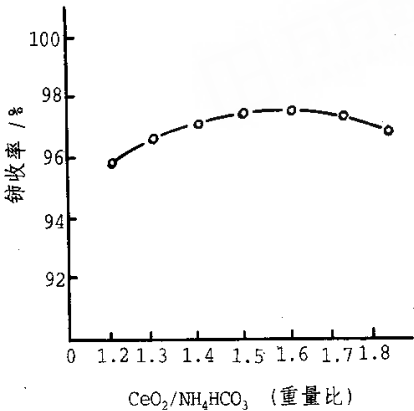


图 3 碳铵用量与铈收率的关系

4.3 碳酸铈沉淀的温度试验

表 3 沉淀碳酸铈的温度对 CeO_2 产品质量的影响

沉淀温度/℃	20	30	35	40	50	60	80
CeO_2 收率/%	98.51	98.35	98.52	98.83	98.71	98.41	98.65
CeO_2 百分含量/%	97.52	98.13	98.85	99.10	98.65	98.12	97.37
Cl^- /%	0.124	0.125	0.046	0.035	0.068	0.125	0.135
沉降后体积/mL	550	450	350	380	450	600	650
晶 型	细	细	粗	粗	细	细	细
沉降情况	难沉降	难沉降	易沉降	易沉降	较难沉	难沉降	难沉降

试验情况见表 3。

试验表明,碳酸铈沉淀温度在 35~45℃ 为好,在此温度下沉淀结晶粗,易于沉降易于过滤, CeO_2 纯度高。

4.4 加料方式试验

通常,把沉淀剂往溶液里加称为“正加”,反之,称为“反加”。

稀土离子与碳酸根作用,可形成碳酸稀土、碱式碳酸稀土、碳酸稀土复盐、各种离子配合物等。形成哪种化合物,带结晶水多少和晶形粗细等都因条件而异。为寻找得到晶形粗且纯净的碳酸铈,进行了“正加”和“反加”两种方式试验,试验结果见表 4。

试验结果表明,反加方式得到的碳酸铈颗粒粗,澄清后体积小易过滤,杂质少,纯度高。

表 4 加料方式试验结果/%

加料方式	碳酸铈	CeO_2 含量	Cl^- 含量	CeO_2 收率	灼烧 CeO_2 的纯度
正加	紧密	25~36	0.35~0.94	98.42	89~93
反加	疏松	44~47	0.13~0.16	98.31	98.1~98.6

4.5 加晶种试验

用碳铵沉淀法加晶种从风化淋积型稀土矿碳酸铵渗浸液中沉淀碳酸稀土已有报道^[3],我们用碳铵沉淀碳酸铈进行加晶种试验,结果见表 5。

表 5 加晶种试验结果/%

碳酸铈晶型 CeO_2 含量 Cl^- 含量 灼烧后 CeO_2				
未加晶种	细、紧密	38.54	0.34	95.55
加晶种	粗、疏松	43.85	10.18	98.42

试验结果表明,加晶种得到的碳酸铈颗

粒粗、杂质少、纯度高。

经过上述各工序后,将得到的碳酸铈灼烧成 CeO₂,纯度≥99%难度较大,我们把加碳酸铈晶种改为加草酸铈作晶种,得到的 CeO₂ 色泽好、纯度高,质量可达市场产品指标,见表 6。

表 6 氧化铈产品化学成分/%

项目	CeO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
本工艺产品	99.05	0.03	—	0.08
GB4155—84 CeO ₂ —4	99.00	0.05	0.10	0.15

5 结 语

本文对冕宁稀土矿氧化焙烧化学法提铈

进行了机理探讨,并详细研究了氧化焙烧化学法提铈工艺的诸多条件和用廉价的碳酸氢铵替代草酸生产 99%CeO₂ 产品,整个过程条件稳定,易于控制和掌握。对产品进行分析测试表明,产品质量稳定、可靠。

[参考文献]

1 姚亚东,等.一种高收率、低消耗生产混合氯化稀土的工艺—高温烧碱法[J].矿产综合利用,1999(1):7

2 乔军,等.溶液中 F⁻与 Ce⁴⁺络合行为的研究[J].稀土,1997(3):64~67

3 贺伦燕,等.提高南方矿稀土氧化物纯度的研究[C].中国稀土学会第三届学术年会论文集,1994

Oxidizing-Roasting-Chemical Method of Extracting Cerium from
Rare Earth Ore of Mianning, Sichuan

LI Yao, YAO Ya-dong, LI Hua-ming

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Based on the characteristics of Mianning rare earth ore, technological conditions and principles of extracting cerium from the ore using oxidizing-roasting-chemical method were studied. The results show that using ammonium bicarbonate instead of oxalic acid, high-purity cerium oxide product containing CeO₂ of 99% could be obtained.

Key words: Rare earth ore; Cerium oxide; Ammonium bicarbonate; Oxalic acid; Mianning, Sichuan