



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02128074.6

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1180098C

[22] 申请日 2002.12.23 [21] 申请号 02128074.6

[71] 专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市一环路南一段 24 号

[72] 发明人 赵仕林 张新申 李佐才

审查员 王 琳

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公司

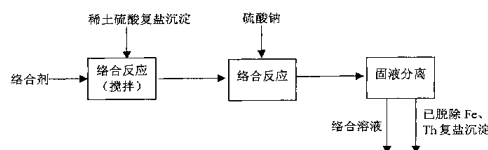
代理人 吕建平

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 脱除稀土硫酸复盐中铁、钍杂质的方法

[57] 摘要

本发明是一种脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法。其主要的工艺是，先将碱性多元羧络合剂加入到稀土硫酸复盐沉淀进行络合反应，在反应一段时间后加入硫酸盐继续反应，待稀土硫酸复盐沉淀所含的 Fe、Th 得到了充分络合反应后，进行固液分离，固相即为要制备的已脱除了 Fe、Th 杂质的稀土硫酸复盐沉淀，液相为络合溶液。本发明不但可以将稀土硫酸复盐沉淀中的 Fe、Th 同时脱除，而且在 Fe、Th 的脱除过程中，除使用络合剂不增加其它新的试剂，没有废气、废液、废物的产生，工艺流程短，生产成本低。



ISSN 1008-4274

1、一种脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法，其特征是在搅拌的条件下将氨羧络合剂加入到稀土硫酸复盐沉淀中进行络合反应，络合剂的加入量为复盐沉淀中铁(Fe)、钍(Th)摩尔数之和的1~3倍，并控制反应体系的 $\text{pH} < 3$ ，之后搅拌反应1.0~2.0小时，再加入复盐沉淀总量(重量)5~20%的硫酸盐继续反应，在Fe、Th得到充分络合反应后进行固液分离，固相为要制备的已脱除Fe、Th杂质的稀土硫酸复盐沉淀，液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 和 Ce^{4+} 的络合溶液。

2、根据权利要求1所述的脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法，其特征是在络合溶液中加入稀硫酸进行酸化解络反应，稀硫酸的加入量为能使络合溶液酸化至 $0.2\sim 0.5\text{mol}[\text{H}^+]/\text{L}$ ，充分酸化反应后进行固液分离，固相为氨羧络合剂，返回到络合反应工序循环使用，液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 和 Ce^{4+} 的硫酸溶液，并入湿法生产稀土硫酸复盐沉淀工艺中的硫酸铈溶液。

3、根据权利要求1或2所述的脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法，其特征是所说的氨羧络合剂为碱性多元氨羧络合剂。

4、根据权利要求3所述的脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法，其特征是所说的碱性多元氨羧络合剂选自于乙二胺四元酸、二乙基三胺五元酸和N-P羟基乙基乙二胺四元酸。

5、根据权利要求1或2所述的脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法，其特征是所说的硫酸盐为一价金属硫酸盐。

6、根据权利要求5所述的脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的方法，其特征是所说的一价金属硫酸盐选自于硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵。

脱除稀土硫酸复盐中铁、钍杂质的方法

一、技术领域

本发明涉及一种脱除稀土硫酸复盐沉淀中铁、钍杂质的脱除方法，更具体地说是涉及一种脱除稀土硫酸复盐沉淀中三价铁离子和四价钍离子的方法。

二、背景技术

铁(Fe)和钍(Th)在稀土产品中一般是以三价铁离子(Fe^{3+})和四价钍离子(Th^{4+})的形式存在。铁和钍在稀土产品中的含量是评价稀土产品质量的重要指标。一般的标准规定，在合格的稀土原料产品中，铁的含量(按 Fe_2O_3 计)要小于0.1%(重量百分比)；钍的放射性要小于70Bq/g。欧洲市场的标准，对Th的放射性要求更严，要求Th的放射性小于1Bq/g。因此，所有的稀土原料产品生产都要涉及Fe、Th的脱除。

现有技术生产稀土原料产品的稀土湿法冶金工艺，Th的脱除一般采用选择性沉淀法、离子色谱法、萃取法或分级沉淀分级结晶法等，这些方法的原理都是基于Th与稀土在特定条件下分配系数k的区别实施对Th的脱除。这些方法的不足之处是Th在脱除过程中多处分布，不便于集中处理，影响环境保护和稀土产品质量，并且这些方法都是只能脱除Th，而不能脱除Fe。

在“氧化焙烧-硫酸浸取-复盐沉淀”生产稀土原料产品的工艺中，采用“碱转-盐酸优溶法”脱除复盐沉淀中的Fe、Th。该方法是稀盐酸在 $\text{pH} \leq 3$ 的条件下溶解碱转后的沉淀中的三价稀土，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 以沉淀形式脱离稀土体系。该方法虽可彻底脱除Fe和Th，但也存在严重的不足；其一是大量使用了盐酸，增加了稀土产品的生产成本；其二是将稀土产品的有效组分 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 也随之除掉；其三是增加了固液转化次数，增大了废气废物排放和产品损失的机会。

三、发明内容

针对湿法生产稀土产品工艺脱除稀土中Fe、Th杂质的现有技术所存在的不足，本

发明的目的在于提供一种新的脱除稀土硫酸复盐沉淀中Fe、Th杂质的方法。本发明的脱除方法可同时有效地脱除稀土硫酸复盐沉淀中的 Fe^{3+} 、 Th^{4+} ，且在Fe、Th的脱除过程除了使用络合剂以外不增加其他试剂，没有废气、废物的产生，工艺流程短，生产成本低。

针对上述发明目的，本发明采取了以下技术方案：

在搅拌的条件下将氨羧络合剂加入到稀土硫酸复盐沉淀中进行络合反应，络合剂的加入量为复盐沉淀中铁（Fe）、钍（Th）摩尔数之和的1~3倍，并控制反应体系的 $\text{pH} < 3$ ，之后搅拌反应1.0~2.0小时，再加入复盐沉淀总量（重量）5~20%的硫酸盐继续反应。硫酸盐是以溶液的形式加入，溶液浓度的大小对络合反应没有明显的影响，一般为5%~40%。在Fe、Th得到充分络合反应后进行固液分离，固相为要制备的已脱除Fe、Th杂质的稀土硫酸复盐沉淀，液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 和 Ce^{4+} 的络合溶液。

为了回收络合剂和稀土产品的有效组分，本发明还对络合液进行了处理。具体处理方法是：在络合溶液中加入稀硫酸进行酸化解络反应，使络合剂结晶析出，稀硫酸的加入量为能使络合溶液酸化至 $0.2\sim 0.5\text{mol}[\text{H}^+]/\text{L}$ 。在充分酸化反应后进行固液分离，固相为氨羧络合剂，返回到络合反应工序循环使用，液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 和 Ce^{4+} 的硫酸溶液，并入湿法生产稀土硫酸复盐沉淀工艺中的硫酸铈（ Ce^{4+} ）溶液处理利用。

在上述方案中所说的氨羧络合剂可以采用碱性多元氨羧络合剂。碱性多元氨羧络合剂选自于乙二胺四元酸、二乙基三胺五元酸和N-羟乙基乙二胺四元酸等多元氨羧酸。

在上述方案中所说的硫酸盐可以采用一价金属硫酸盐。一价金属硫酸盐选自于硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵等。

本发明从绿色除Fe、Th方法出发，利用对 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 和 Ce^{4+} 具有选择络合特性的氨羧络合剂，从稀土硫酸复盐沉淀中同时脱除Fe和Th，稀土硫酸复盐沉淀中Fe和Th的脱除率分别可达到96.2%和97.4%以上。络合溶液经过硫酸酸化后，可方便回收其所含的络合剂，回收率高达97%以上。络合溶液经酸化结晶析出络合剂后的液相为硫酸溶液（含 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 和 Ce^{4+} ），可并入湿法生产稀土硫酸复盐产品工艺中的硫酸铈（ Ce^{4+} ）溶液，没有 Ce^{4+} 的损失；将本发明的络合脱除Fe、Th工艺与已有的湿法生产稀土硫酸

复盐沉淀的洗涤工艺合为一体，所生产出的硫酸复盐沉淀可达到原洗涤工艺的设计要求，勿需增加新的工艺步骤，所用的试剂可采用湿法工艺中的废酸、废碱。本发明与“碱转-盐酸优溶”法比较，节省了盐酸和碳铵的大量使用；缩减了“盐酸优溶”和“碳铵沉淀”两步工艺，工艺流程短，固液转化次数少，没有废气、废物产生， CeO_2 回收率可提高6%以上，生成成本低。因此，本发明脱除Fe、Th的方法是一种绿色方法。

四、附图说明

附图1是本发明的一种脱除稀土硫酸复盐中Fe、Th杂质的工艺流程。

附图2是本发明的另一种脱除稀土硫酸复盐沉淀中Fe、Th杂质的工艺流程。

五、具体实施方式

实施例1

工艺流程如附图所示1。称取100g稀土硫酸复盐沉淀(含 Fe_2O_3 0.26g，含 ThO_2 0.23g)，取以乙二胺四元酸为氨羧络合剂(1.12g)的碱性溶液50ml，在有搅拌的条件下逐渐加入到硫酸复盐沉淀中，物料配料完毕后，络合反应体系的溶液酸度控制为 $\text{pH}<3$ ，并继续搅拌反应1.5小时，然后再加入浓度为20%的 Na_2SO_4 溶液20ml，再继续反应0.5小时，待稀土硫酸复盐所含的 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 得到了充分络合反应之后，以过滤的方式进行固液分离，液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 杂质的络合溶液，固相为已脱除了Fe、Th杂质的稀土硫酸复盐沉淀。稀土硫酸复盐沉淀经碱转、灼烧后，按规定方法测定产品中的Fe、Th指标，Fe的含量为0.047% (Fe_2O_3 计)，Th的放射性为54Bq/g。

实施例2

工艺流程如附图2所示。称取100g稀土硫酸复盐沉淀(含 Fe_2O_3 0.26g，含 ThO_2 0.23g)，取以二乙基三胺五元酸为氨羧络合剂(2.24g)的碱性溶液100ml，在有搅拌的条件下逐渐加入到稀土硫酸复盐沉淀中，配料完毕后，络合反应体系的溶液酸度控制为 $\text{pH}<3$ 。并继续搅拌2小时，然后再加入浓度为25%的 Na_2SO_4 溶液30ml，再继续反应0.5小时，待稀土硫酸复盐所含的 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 得到了充分络合反应之后，以过滤的方式进行固液分离，液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 杂质的络合溶液，固相为已脱除了Fe、Th杂质的稀土硫酸复盐沉淀。稀土硫酸复盐沉淀经碱转、灼烧后，按规定方法测定产品中的Fe、Th指标，Fe的含量为0.033% (Fe_2O_3 计)，Th的放射性为42Bq/g。在络合溶液中加入稀硫酸进行酸化解

络反应。稀硫酸的加入量应使酸化反应体系的溶液酸度达到 $0.4\text{mol}[\text{H}^+]/\text{L}$ ，经充分酸化解络反应，络合剂结晶析出，以过滤的方式进行固液分离。固相为在络合反应中加入的络合剂，返回到络合反应工序循环使用。液相为含有 Fe^{3+} 、 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 的硫酸溶液，可并入到以湿法生产稀土硫酸复盐产品工艺中的硫酸铈（ Ce^{4+} ）溶液一并处理利用。将上述分离得到的络合剂，在 110°C 左右的条件下烘干后称重，得络合剂 2.16g ，络合剂回收率达97%以上。

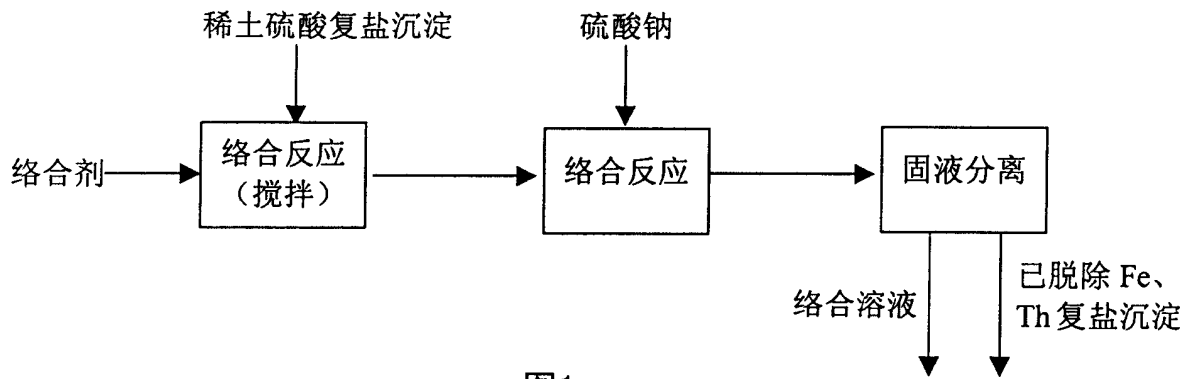


图1

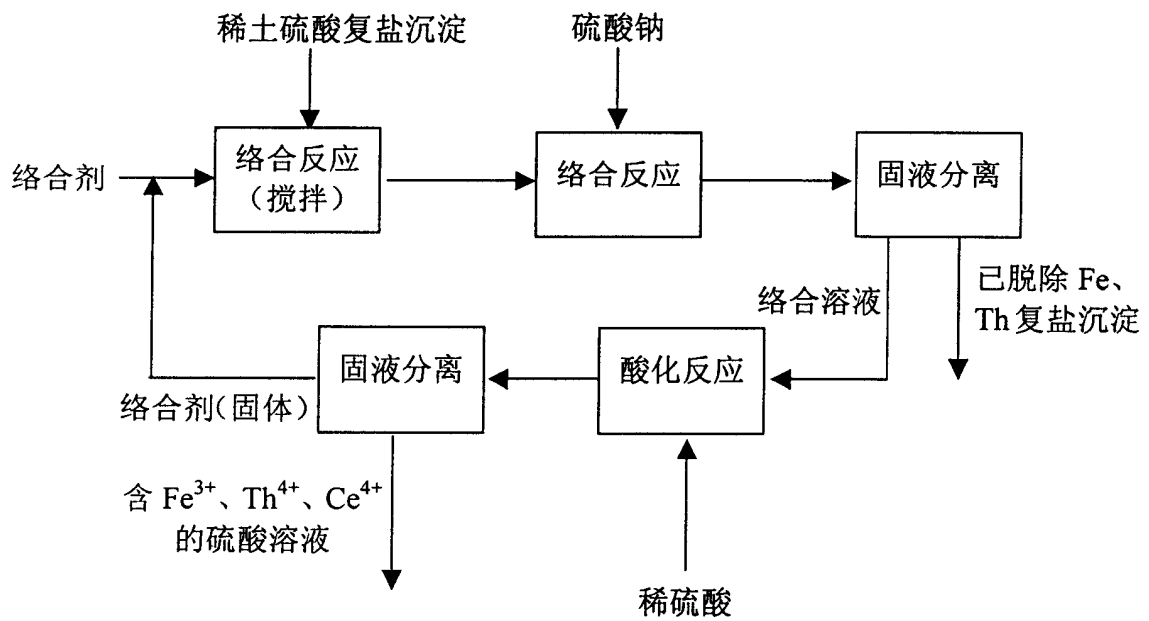


图2