

碳酸稀土的沉淀与结晶过程^①

李永绣 黎 敏 何小彬 胡平贵 辜子英

(南昌大学稀土工程研究中心, 南昌 330047)

摘 要 连续测定了碳酸稀土的形成过程及其结晶过程中平衡溶液的 pH 值, 发现碳酸稀土的结晶过程与溶液 pH 的下降有对应关系, 其下降幅度和速度与结晶物料量和结晶速度相关, 表明可根据 pH 值变化来评价碳酸稀土的结晶化特征。提出了确定碳酸稀土结晶活性及结晶区域的实验方法, 根据它们的结晶活性可将碳酸稀土分为易结晶、可结晶和难结晶三大类; 结果表明铈和钇在常温下均为易结晶的, 只是铈的结晶活性区域在低摩尔比区域($[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{Ce}^{3+}] = 1.4 \sim 2.8$), 而钇在高摩尔比区域(4.5~6.0)。同时, 还对碳酸氢铵沉淀稀土的一般反应和结晶过程的反应机理进行了探讨, 提出了相应的反应方程式。

关键词 碳酸稀土 沉淀 结晶

中图法分类号 O614.33 TF111.34

工业上从稀土溶液中沉淀稀土主要采用草酸作沉淀剂^[1]。该方法的优点是沉淀的结晶性好, 易过滤洗涤, 与共存离子的分离选择性好; 不足之处是成本高, 对人体和环境有不良影响。用碳酸氢铵代替草酸作沉淀剂则可克服上述不足。但由于碳酸稀土溶解度小, 析出的沉淀常为无定型, 使固液分离困难, 且对杂质的分离选择性也差。因此, 必须寻求能促进碳酸稀土结晶的有效方法, 才能使碳酸氢铵沉淀稀土的应用得到更广泛的推广。本实验室经过长期的研究, 提出了一些有效的方法并应用到工业生产上^[2-4], 取得了显著的效益。

然而, 由于碳酸稀土的结晶受许多因素影响, 研究工作多数只停留在经验性的工艺研究方面, 早期的一些有关结晶碳酸稀土的研究报道^[5-7]也只重视对结晶产物的分析和表征, 而对其结晶过程的机理研究很少^[8]。我们的研究表明: 碳酸稀土的结晶过程与平衡溶液酸度变化间有对应关系。本文对此进行了系统的研究, 提出了根据 pH 值变化来研究碳酸稀土

沉淀与结晶过程的具体方法。

1 实验

1.1 试剂与仪器

稀土溶液由相应纯度的单一稀土氧化物经酸溶后配制, 或直接从稀土分离厂取样。碳酸氢铵为本实验室精制产品, 使用时配成溶液。

酸度测定采用上海雷磁公司 pH-3C 型酸度计。

1.2 实验方法

稀土浓度测定采用 EDTA 容量法滴定, 碳酸氢铵浓度用标准酸滴定, 产物中氯离子含量用 Fe^{3+} -硫氰酸汞间接比色法测定; C, H, N 含量用元素分析仪测定。沉淀反应是按实验要求设定的实验条件在搅拌下将碳酸氢铵溶液(或稀土料液)按一定速度加入到稀土料液(或碳酸氢铵溶液)中, 记录反应与陈化过程的 pH 值, 观察反应现象。沉淀和陈化均在常温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行。

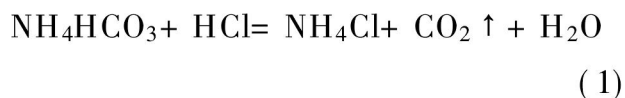
① 国家自然科学基金资助项目 59764001 和江西省自然科学基金委资助项目

收稿日期: 1997-12-31; 修回日期: 1998-05-04 李永绣, 男, 36岁, 教授, 硕士

2 结果与讨论

2.1 碳酸氢铵沉淀稀土时的 pH 值变化特征与沉淀反应

往稀土料液中加入碳酸氢铵, 当料液中含有游离酸时, 加入的碳酸氢铵主要用于中和游离酸, 因此溶液 pH 值随碳酸氢铵加入量的增多而上升, 并伴随有气泡产生, 主要反应为



游离酸中和完后, 加入的碳酸氢铵便与稀土反应形成无定形沉淀。

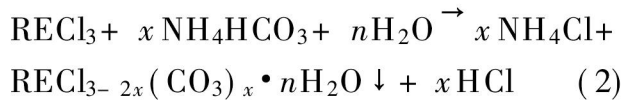
表 1 中列出了碳酸氢铵与铈料液反应形成沉淀时 pH 值随加料比和陈化时间的变化关系。实验采用分段加料方式, 即向 100 mL 铈料液中每隔 5 min 加 10 mL 碳酸氢铵溶液。表中以 pH_{00} 表示加料完后瞬间的 pH 值, 而 pH_{01} , pH_{02} , pH_{10} , pH_{20} , pH_{30} , pH_{40} , pH_{50} 分别为加料完后 10 s, 20 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min 时的 pH 值。并定义 $\Delta\text{pH}_1^n =$

$\text{pH}_{50}^{n-1} - \text{pH}_{00}^n$ 为第 n 加料段加料前后的 pH 变化值, $\Delta\text{pH}_2^n = \text{pH}_{n0}^m - \text{pH}_{00}^n$ (pH_{n0}^m 是沉淀后溶液的最大 pH 值), 在 NH_4HCO_3 与 Ce^{3+} 的摩尔比小于 1.40 以前, pH 值随时间的变化关系都是先急剧下降, 然后再慢慢回升的。这种变化关系可用池汝安^[9] 所给出的沉淀反应式: $2\text{RE}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- = \text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{H}^+$ 和 $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 来进行解释。进入沉淀的是 CO_3^{2-} 而不是 HCO_3^- , 因此沉淀每消耗一个 CO_3^{2-} 便放出一个 H^+ , 放出的 H^+ 又与 HCO_3^- 反应。对沉淀物中 RE^{3+} 与 CO_3^{2-} 的含量分析结果表明, 所得的无定型沉淀并不是正碳酸盐, CO_3^{2-} 与 RE^{3+} 的摩尔比小于 1.5, 一般在 1.25 左右。根据电中性原理, 沉淀中除 CO_3^{2-} 外还应有其它阴离子存在。而在 $\text{pH} = 4$ 的溶液中 OH^- 浓度很低, 进入沉淀的可能性小, 但 Cl^- 浓度大, 易和 CO_3^{2-} 一起进入沉淀。对产物中 Cl^- 含量的测定结果也证明沉淀中有相当多的 Cl^- , 尤其是刚沉淀下来的无定形沉淀和碳铵加量不足时所得的结晶中含 Cl^- 量更高。因此, 沉淀反应可用一通式表示:

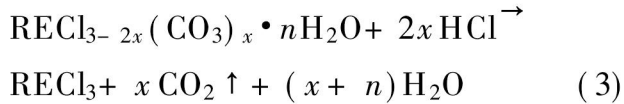
表 1 碳酸氢铵与铈料液反应过程的 pH 值变化

Table 1 Change of pH during reaction of NH_4HCO_3 and cerium feed solution

$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Ce}^{3+}]$	pH_{00}	pH_{01}	pH_{02}	pH_{10}	pH_{20}	pH_{30}	pH_{40}	pH_{50}	ΔpH_1	ΔpH_2	ΔpH_3
0.468	3.34	3.46	3.50	3.55	3.58	3.59	3.59	—	—	—	—
0.624	3.49	3.56	3.59	3.64	3.66	3.67	3.70	3.72	- 0.18	0.31	—
0.780	3.53	3.66	3.70	3.74	3.76	3.78	3.79	3.80	- 0.19	0.27	—
0.936	3.64	3.75	3.79	3.82	3.83	3.84	3.87	3.87	- 0.16	0.23	—
1.092	3.68	3.82	3.87	3.90	3.92	3.92	3.93	3.93	- 0.19	0.25	—
1.248	3.74	3.90	3.93	3.96	3.97	3.98	3.99	3.99	- 0.19	0.25	—
1.404	3.80	3.95	3.99	4.01	4.01	4.01	4.01	4.00	- 0.20	0.21	- 0.11
1.560	3.80	3.97	4.00	4.01	3.99	3.94	3.90	3.57	- 0.20	0.21	- 0.44
1.716	3.43	3.57	3.57	3.52	3.47	3.44	3.43	3.44	- 0.14	0.14	- 0.14
1.872	3.30	3.58	3.58	3.52	3.45	3.46	3.46	3.47	- 0.14	0.28	- 0.13
2.028	3.32	3.64	3.61	3.55	3.50	3.50	3.50	3.51	- 0.15	0.32	- 0.14
2.184	3.41	3.68	3.67	3.61	3.55	3.55	3.55	3.56	- 0.11	0.27	- 0.13
2.340	3.45	3.74	3.72	3.62	3.60	3.60	3.60	3.61	- 0.11	0.29	- 0.14
2.496	3.49	3.80	3.81	3.67	3.66	3.66	3.67	3.67	- 0.12	0.32	- 0.15
2.652	3.59	3.91	3.89	3.76	3.74	3.75	3.76	3.77	- 0.08	0.32	- 0.17
2.808	3.70	4.05	4.01	3.91	3.90	3.90	3.91	3.91	- 0.07	0.35	- 0.15
2.964		5.22	5.24	5.29	5.31	5.34	5.34	5.35	—	0.13	—
3.120		5.99	6.63	6.25	6.24	6.25	6.27	6.31			



由于沉淀反应速度快, 加入的碳铵大部分都能与稀土反应, 放出 HCl 使溶液 pH 值快速下降(数秒钟内下降到最低点), 随后再与溶液中的 HCO_3^- 按式(1)反应或与碳酸稀土反应而使 pH 值回升, 放出 CO_2 并产生气泡。



达反应平衡时一部分碳酸根进入沉淀, 一部分以 CO_2 形式放出, 少量仍留在溶液中, 使平衡溶液 pH 值随碳铵加入量的增大而逐渐升高, 总的沉淀反应式为

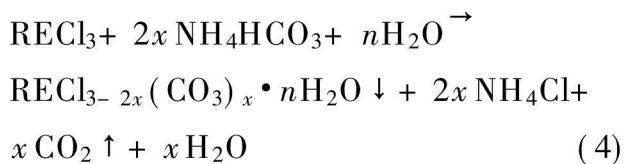


表 1 结果还表明: $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{RE}^{3+}] < 1.4$ 时 ΔpH_1 和 ΔpH_2 都有一个相对稳定的值, 前者为 0.18~0.19, 后者为 0.25~0.27, 说明每一加料段所对应的稀土反应物料量基本相当, 随着溶液中稀土浓度的逐渐降低, 与之平衡的 HCO_3^- 浓度会有一个提高, 使平衡 pH 值 (pH_{50}) 随加料量的增大而表现出缓慢的上升。李平^[10]等曾讨论过碳酸氢铵与稀土的沉淀反应, 认为当 $\text{pH} < 7$ 时, 主要放出 CO_2 而无碳酸稀土形成, 这与实际结果不符, 因此, 所给出的反应方程式也是不正确的, 在后来的一些文献中, 许多作者对沉淀反应未作具体研究也引用了这一错误结论来进行有关讨论。

2.2 碳酸稀土结晶过程的 pH 值变化特征

当 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{Ce}^{3+}]$ 摩尔比大于 1.4 时, 每次加料完后 pH 值从最低点上升到一个极大值后又出现明显的下降, 伴随着 pH 值的下降, 沉淀由无定型转变为结晶体, 这可从悬浮液的粘度、分散性和沉淀的沉降性能以及产物的 X 射线衍射图直接观察到。在其它稀土碳酸盐的结晶过程中也可以观察到类似的 pH 值下降特征。因此, 这一 pH 下降可以作为碳酸稀土结晶与否的标志。表 1 中 ΔpH_3 是结晶后

的最低 pH 值与结晶前的最高 pH 值之差, 负值表明 pH 值的下降。在沉淀反应完成之后的陈化过程中, 如果没有其它反应发生, 溶液中 pH 值的变化受碳酸氢根电离平衡所控制。根据碳酸体系的 Φ -pH 图, 在 pH 值小于 8 的溶液中, 主要以 HCO_3^- 和 H_2CO_3 形式存在, 而 H_2CO_3 的稳定性差, 在陈化过程中会由于 CO_2 的逸出而使 pH 缓慢上升。所以, 在陈化与结晶过程中 pH 值的下降, 必然伴随有其它反应发生, 而且所发生的反应需要消耗溶液中的 HCO_3^- , 或者在反应过程中放出 H^+ , 只有这样才能导致溶液 pH 值下降。由表 1 可见, 加料比为 1.56 时所对应的 ΔpH_3 较大, 这是由于前面反应形成的无定型沉淀都集中在这时产生结晶, 结晶的量越多, ΔpH_3 也就越大。在后面的几个加料段中 ΔpH_3 值相差不大, 因为加入的碳铵量是一样的, 新生成的无定型沉淀量也差不多, 所以 ΔpH_3 与加入的碳铵量或形成的无定型沉淀量或实现碳酸稀土的结晶量成正比关系, 证明溶液 pH 值的下降是直接由结晶引起的, 而且这一结晶过程不是简单的晶型转变, 而是一个有 HCO_3^- 参加的或是有 H^+ 放出的结晶化反应过程。在 ΔpH_3 基本相同的情况下, pH 值达最低点时所需的时间则与结晶速度相关。pH 值降至最低点时所需的时间越短, 结晶速度越快。 $\Delta\text{pH}_3/t$ (t 为 pH 达最低点所需的时间) 应该是结晶速度大小最直接的反映, 是选择最佳结晶条件的主要依据之一。从表 1 结果可以看出, 加料比为 1.716 时的结晶转化时间为 4 min, 而在 1.872~2.808 之间的结晶转化时间均为 2 min, 所以碳酸铈在加料比 1.4~2.8 之间可以结晶, 但最佳的结晶区域则为 1.872~2.808。另外, pH 值达最低点后的再次回升, 说明结晶已基本结束, 因此可认为是结晶是否完成的主要判据。

2.3 碳酸稀土的结晶活性及其分类

尽管稀土离子之间的化学性质十分相似, 但它们的碳酸盐在结晶性能上却表现出较大的差异, 有的可在短时间里结晶, 有的需要较长时间, 有的则难以结晶。我们把不同碳酸稀土

在一定条件下的结晶难易程度用结晶活性来表述,并根据其结晶活性的大小来对它们进行分类,这对于指导其工业应用具有重要意义。

根据 2.2 中的讨论,可以根据反应与结晶过程的 pH 值变化特征来确定碳酸稀土的结晶是活性的还是惰性的。这里所说的活性与惰性是一个相对的概念,它不仅与稀土元素种类有关,而且受实验条件的影响很大。根据我们对各种稀土碳酸盐的研究结果及工业化的应用要求,将碳酸稀土按它们的结晶活性大小分为:

(1) 易结晶类碳酸稀土

这类碳酸稀土在一般反应条件下,能在较短的时间内实现自发结晶。以满足工业生产上一个班工作时间的操作要求为依据,需要在 5 h 内完成全部结晶。所以,能在 5 h 内自发结晶的碳酸稀土属于此类。这里也包括一些能在很短的时间内实现结晶的快结晶类碳酸稀土。

(2) 可结晶类碳酸稀土

是指在一般反应条件下,经较长时间的陈化(如 5 d) 能实现自发结晶的碳酸稀土。这类碳酸稀土的生产需采取适当方法来加速结晶。

(3) 难结晶类碳酸稀土

这类碳酸稀土在一般反应条件下,经较长时间的陈化仍不能实现自发结晶。

2.4 碳酸稀土结晶活性及活性区域的确定

2.4.1 分段加料法

根据 2.1 中类似的方法,一些容易结晶的碳酸稀土可以直接从它们的 pH 值变化来判断。具体方法是:取一定量的稀土料液(如 50 mL 或 100 mL,浓度在 1 mol/L 左右),每隔 5 min 加入碳酸氢铵溶液(浓度 1.0~1.5 mol/L) 5 mL 或 10 mL,记录反应与陈化过程的 pH 值,求出 ΔpH_3 并按表 1 形式列表。若在 5 min 的陈化时间内 pH_{50} 值下降(即可以结晶),则表明该稀土碳酸盐是易结晶的,相应的加料比范围是该碳酸稀土的结晶活性区域。也可以 pH_{50} 对加料比作图,若 pH_{50} 与加料比关系曲线中出现下陷区,则为易结晶的,该下陷区域就是该碳酸稀土的结晶活性区域,如图 1。

图 1 表明铈和镧铈镨富集物的碳酸盐均是

易结晶的,它们之间的区别在于碳酸铈的结晶区域更宽,结晶 pH 值也更低,而镧铈镨碳酸盐的结晶区域较窄,所需的结晶 pH 值也较高。而从图 2 的结果来看碳酸镨的结晶要慢些,不能在 5 min 内结晶。如果延长加料后的陈化时间,碳酸镨也能在 5 h 内结晶。

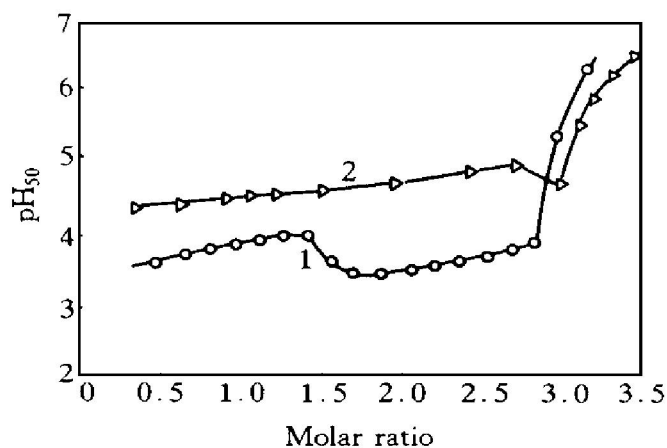


图 1 沉淀 pH_{50} 与加料比的关系曲线

Fig. 1 Relation of pH_{50} with feed ratio

1 —Ce; 2 —La~Pr mixture solution

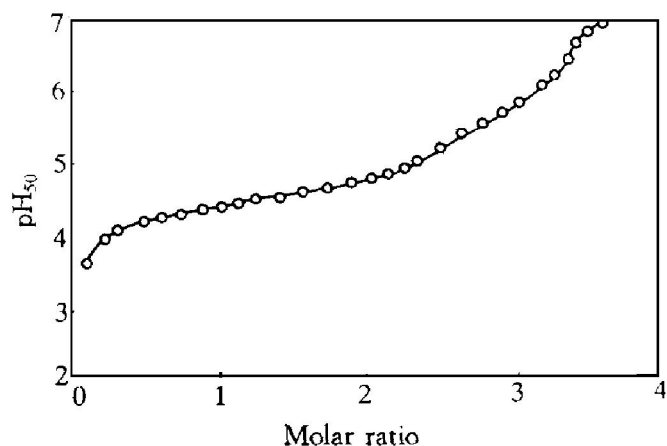


图 2 沉淀 pH_{50} 与加料比的关系曲线(Pr)

Fig. 2 Relation of pH_{50} with feed ratio(Pr)

2.4.2 一次加料法

分段加料法只适合于快结晶类碳酸稀土结晶活性区域的确定,适用面较小,对于多数碳酸稀土我们采用一次加料法。即按不同的加料比(如 1:1~6:1)将碳酸氢铵与稀土料液反应,分别进行陈化,测定陈化过程的 pH 值变化,确定 pH 值由逐渐升高转为下降所需的时间即可判定它是属于易结晶的,或是可结晶的,或是难结晶的。产生结晶的加料比范围就是该稀

土碳酸盐的结晶活性区域。

图3为碳酸钇在不同加料比下溶液 pH 值与陈化时间的关系,表明常温下碳酸钇易于在高加料比条件下结晶。而在低加料比时 pH 一直升高,未见到结晶,所以碳酸钇在常温下的结晶活性区位于高加料比区域, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{Y}^{3+}]$ 为 5~6 时能在较短的时间里完成结晶。图4为在钇料液中分段加入碳酸氢铵时 pH_{50} 与加料比的关系图。表明碳酸钇的结晶活性区域在 4.5~6 这一摩尔比范围。比较图3和图4,可以发现加料方式不同,结晶所需的时间也不同。所以在研究碳酸稀土的结晶特征时必须注意其加料方式的区别。利用上述方法我们还对十几种稀土料液进行了研究,具体研究结果我们将另文发表。值得指出的是,我们已找出了一些具体的方法使一些难结晶的碳酸稀土转化为易结晶的或快结晶的,并适合于工业化生产的要求^[2, 3]。

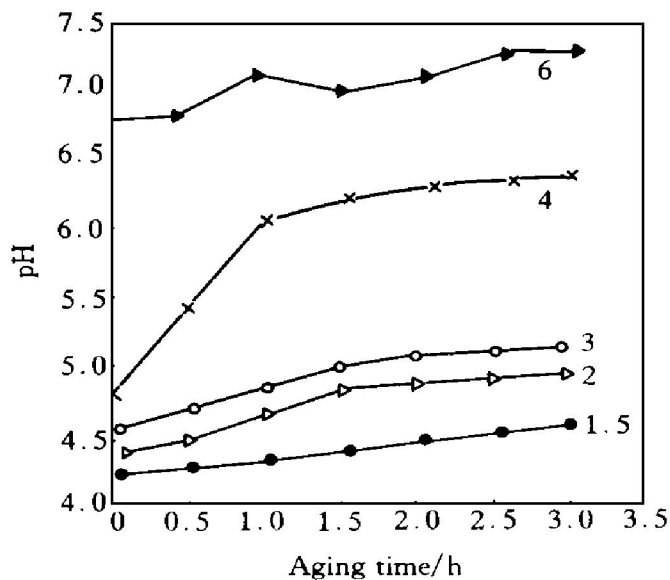


图3 不同加料比时陈化过程 pH—t 关系曲线

Fig. 3 Relation curves of pH—t during aging process for different feed ratio

2.5 碳酸稀土结晶化机理的探讨

关于碳酸稀土的结晶化机理,文献报道很少。对各种碳酸稀土结晶过程的研究发现,结晶过程必然伴随着溶液 pH 值的下降,证明存在着一个消耗 HCO_3^- 而放出 H^+ 的结晶化反应。同时还发现结晶后产物中 $[\text{CO}_3^{2-}]/$

$[\text{RE}^{3+}]$ 摩尔比增大, Cl^- 含量降低, X 射线衍射图上碳酸稀土的衍射峰增强,而且自发结晶的难易与加料比及稀土元素种类有密切关系。

在沉淀过程中,如果形成沉淀的正、负离子聚集成晶核,再进一步沉积成沉淀微粒的聚集速度大于构晶离子按一定顺序排列于晶格内的定向速度时,所得沉淀为非晶型的。由于碳

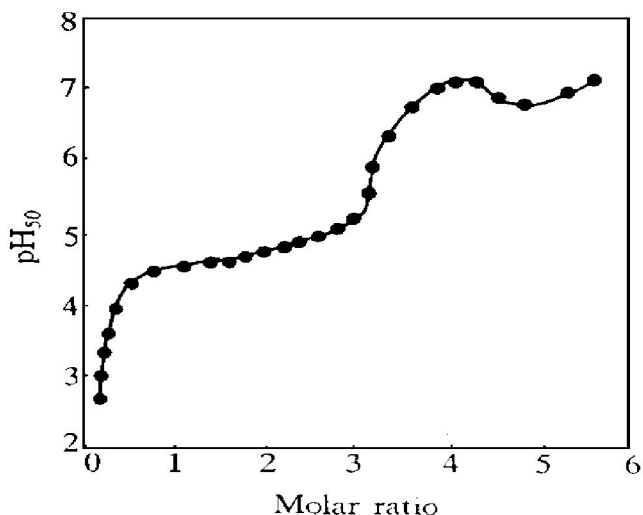
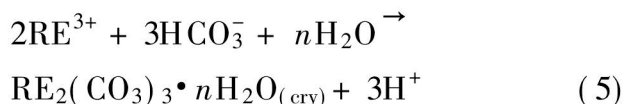


图4 沉淀 pH_{50} 与加料比的关系曲线(Y)

Fig. 4 Relation of pH_{50} with feed molar ratio of NH_4HCO_3 to yttrium

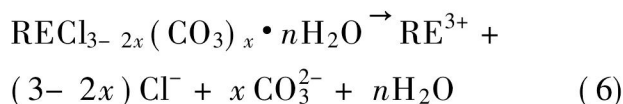
酸稀土的溶解度 S 很小,形成沉淀的聚集速度 $V = K(Q - S)/S$ 很大,所以首先析出的都是无定型碳酸稀土。结晶状碳酸稀土的自发形成多半是在稀土接近沉淀完全而又未沉淀完全的加料比条件下,经陈化过程而发生的,此时溶液存在着游离的稀土离子但浓度不高,碳酸根的量由碳酸稀土的沉淀平衡控制。由于 K_{sp} 的大小(或 S 值大小)与沉淀颗粒大小有关,对于颗粒细小的无定形沉淀对应于一个稍大的 K_{sp} 值,平衡时溶液中 RE^{3+} 与 CO_3^{2-} 的离子积稍大于结晶状碳酸稀土的 K_{sp} 值,此时具备有形成结晶碳酸稀土的热力学条件,其相对过饱和度 $(Q - S)/S$ 值小,聚集速度小,只要定向速度适当,加上一定的陈化时间便可形成晶型晶核。



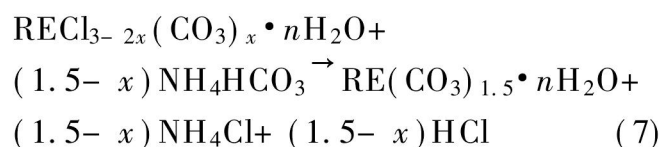
这是一个慢过程,与稀土碳酸盐的定向速

度相关,因而是碳酸稀土结晶的控制步骤。不同碳酸稀土的结晶活性有很大差别,关键就在于它们的晶核形成速度相差很大。对应于快结晶的碳酸稀土有较大的定向速度,晶型晶核形成的速度快。

在有晶型晶核存在时,由亚稳态的无定型沉淀向晶型沉淀的转变是一个较快的过程,先使无定型沉淀溶解:



游离出的 RE^{3+} 和 CO_3^{2-} 定向排列形成晶态碳酸稀土,由于 CO_3^{2-} 量不够,多余的 RE^{3+} 再按式(5)与 HCO_3^- 反应。因此,总的结晶反应为



从而使溶液 pH 值下降,产物中 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{RE}^{3+}]$ 摩尔比增大, Cl^- 含量减小。

REFERENCES

- 1 Xu Guangxian(徐光宪) *et al.* Rare Earth(稀土). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- 2 Li Yongxiu(李永绣), Hu Pinggui(胡平贵) *et al.* CN1141882A. 1995.
- 3 Gu Ziyang(辜子英), Li Yongxiu(李永绣) *et al.* Chinese Rare Earth(稀土), 1997, (2): 19-22.
- 4 He Lunyan(贺伦燕) *et al.* Rare Metal and Cemented Carbide(稀有金属与硬质合金), 1993, (4): 18.
- 5 Salutsky M L *et al.* J Amer Chem Soc, 1950, 72: 3306.
- 6 Sastry R L N *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1966, 28: 1165.
- 7 Nagashima K *et al.* Bull Chem Soc Jap, 1973, 46: 152.
- 8 Liu Song(柳松) *et al.* Rare Metal and Cemented Carbide(稀有金属与硬质合金), 1995, (1): 24.
- 9 Chi Ru'an(池汝安) and Wang Dianzhuo(王淀佐). Mine and Extraction Technology of Rare Earth(稀土选矿与提取技术). Beijing: Academic Press, 1996.
- 10 Li Ping(李平) *et al.* J of Chinese Rare Earths Society, 1987, (1): 21.

PRECIPITATION AND CRYSTALLIZATION PROCESS OF RARE EARTH CARBONATE

Li Yongxiu, Li Min, He Xiaobing, Hu Pinggui and Gu Ziyang

Rare Earth Technology Research Centre, Nanchang University, Nanchang 330047, P. R. China

ABSTRACT The pH values of equilibrium solution in which the rare earth carbonate is formed with ammonium bicarbonate as precipitant and aged were determined continuously. It was found that the crystallization process of rare earth carbonate is always related to a descent of solution pH value which is associated with the amount of rare earth carbonate crystallized, and the time needed for crystallization is the reflection of crystalline rate. These relations can be used for the crystallization process studying. Some experimental methods for characterizing crystalline activity and crystalline district of different rare earth carbonates were established. Based on their crystalline activity, rare earth carbonates may be divided into three categories: easy to crystallize, capable to crystallize and difficult to crystallize. Although cerium and yttrium carbonate are all easy to crystallize at room temperature, their crystalline districts are particularly different, which expressed with molar ratio of NH_4HCO_3 to rare earth ion are 1.4~2.8 for cerium and 4.5~6 for yttrium. At the same time, the general precipitation reaction of rare earth with ammonium bicarbonate and the crystallization mechanism of rare earth carbonate were discussed and the corresponding reaction equations were proposed.

Key words rare earth carbonate precipitation crystallization

(编辑 袁赛前)