

混合稀土碳酸盐晶型沉淀的制备^①

柳松

(华南理工大学应用化学系, 广州 510641)

马荣骏

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘要 以碳酸氢铵为沉淀剂制备了三种混合稀土碳酸盐晶型沉淀。研究了搅拌、 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比、温度、稀土配分、稀土离子浓度和晶种对沉淀过程的影响, 发现前四种因素影响程度较大。对于轻稀土型, 形成晶型碳酸盐的最佳工艺条件为温度 $10\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比 $3.3\sim 4.0$, 搅拌 $0.25\sim 4.0\text{ h}$; 对于中钇富铈型, 温度 $20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比 $3.4\sim 3.6$, 搅拌 $1.0\sim 3.0\text{ h}$; 对于重稀土型, 温度 $10\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比 $3.4\sim 3.8$, 搅拌 $0.5\sim 3.0\text{ h}$ 。轻稀土型和中钇富铈型的晶体结构与镧石型稀土碳酸盐相近, 重稀土型则与水菱钇石型稀土碳酸盐相似。

关键词 混合稀土碳酸盐 晶型沉淀 晶体结构

中图法分类号 O611.4

我国蕴藏着丰富的低品位稀土矿, 由于其具有较高的经济价值而受到国家的重视。通常用硫酸铵或氯化铵浸提矿石, 其浸出液用草酸来回收稀土。由于草酸昂贵且有毒, 因此用碳酸氢铵作沉淀剂来回收稀土是一个很受重视的方法^[1]。但是由于常规方法所生成的碳酸稀土是无定形沉淀, 体积庞大、很难过滤、纯度不高, 在工业上难以推广应用, 因此研究出稳定地生成碳酸稀土晶型沉淀的方法是碳酸氢铵沉淀新工艺成败的关键。本文针对这个问题, 对稀土碳酸盐晶型沉淀的生成条件作一些探索。

1 试验部分

1.1 原料

采用轻稀土型、中钇富铈型和重稀土型3种低品位稀土矿。为方便起见, 分别用符号A, B, C表示。3种低品位稀土矿的稀土配分列于表1。稀土浸出液为3种低品位稀土矿的氯化铵渗浸液。在搅拌条件下, 往浸出液中缓慢加入氨水和碳酸氢铵。当溶液pH值达到4.6~4.8时, 除杂完成, 金属杂质总浓度小于

1 mg/L 。A, B, C矿浸出液稀土浓度分别为4.3, 1.8, 1.6g/L。

表1 低品位稀土矿稀土配分

Table 1 Distributions of rare elements of low grade ores (%)

Species	Light rare earth (La~Nd)	Heavy rare earth (Eu~Lu)
A	74.5	25.5
B	52	48
C	8.1	91.9

1.2 实验过程

在不断搅拌的条件下, 往稀土浸出液中加入适量的碳酸氢铵, 继续搅拌一段时间, 静置沉淀, 过滤并用蒸馏水反复洗涤, 在硅胶干燥器中干燥, 然后对沉淀进行分析。

1.3 分析测试

稀土溶液中稀土含量用EDTA络合滴定法测定, 稀土碳酸盐中稀土元素含量用草酸盐重量法分析, CO_2 用燃烧吸收法测定, 结晶水用灼烧法测定。测试仪器为日本理学RAX-10(d/max-A)型自动X射线衍射仪, JSM-35C扫描电子显微镜。

① 收稿日期: 1997-06-31; 修回日期: 1997-08-02 柳松, 男, 30岁, 讲师, 博士

2 结果与讨论

2.1 晶型碳酸稀土的形成

往稀土浸出液中加入碳酸氢铵后,一般会形成体积庞大的絮状沉淀,絮状沉淀经过放置后逐渐结晶,沉淀体积逐渐减小,颗粒逐渐增大,这个过程可称为晶态化过程。无定形沉淀完全结晶成为晶体所需要的时间,我们称之为晶态化时间。

难溶物质在水溶液的沉淀过程涉及成核、晶体生长、聚沉和陈化等过程,沉淀物的性质由这些过程所决定^[2,3]。稀土碳酸盐的晶态化过程实际上是一个陈化过程,而陈化行为主要是 Ostwald 熟化和亚稳相的转化。稀土碳酸盐能否由无定形态经过陈化作用而变为晶体与实验的条件密切相关。下面探讨搅拌条件、 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ (摩尔比)、温度、稀土配分、稀土离子浓度、晶种对沉淀过程的影响。

2.1.1 搅拌条件的影响

实验考察了搅拌时间为 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 和 480 min 时的稀土碳酸盐的沉淀过程。搅拌时间若小于 10 min 仅形成无定形沉淀,搅拌时间只有大于 10 min 才能形成晶型沉淀;随着搅拌时间的增加,晶态化时间减短,但不很明显,尤其在超过 4h 后基本无影响,因此搅拌时间不宜超过 4h。另外发现搅拌速度对沉淀过程基本无影响。

2.1.2 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比的影响

实验考察了 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比分别为 2.5, 3.0, 3.2, 3.3, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0, 5.0 和 6.0 时的稀土碳酸盐沉淀过程。在以上实验中,均能形成晶型沉淀。其值在 3.3~4.0 内,稀土沉淀率大于 99% 且晶态化时间短。

2.1.3 温度的影响

实验考察了温度为 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 和 90 °C 时的稀土碳酸盐沉淀过程。在以上实验中,均能形成晶型沉淀。若温度低于 10 °C,晶态化时间大大延长。随着温度的增加,晶态化时间减短,但不很明显,尤其

在超过 80 °C 后基本无影响。因此温度不宜超过 80 °C。

2.1.4 稀土配分的影响

三种不同组成的稀土浸出液,形成晶型沉淀的难易程度不同。其中轻稀土型最易,重稀土型次之,中钷富铈型最难。例如,在 25 °C, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}] = 3.4:1$, 搅拌 1 h 的条件下,三种稀土碳酸盐的晶态化时间分别为 12, 22 和 46 h。

2.1.5 晶种和稀土离子浓度的影响

形成稀土碳酸盐晶型沉淀,无需加入晶种,即使加入晶种,对实验结果也影响不大。另外稀土的浓度对沉淀过程基本无影响。

根据以上实验结果,得到了形成晶型碳酸稀土的最佳工艺条件(见表 2)。

表 2 形成晶型碳酸稀土的最佳工艺条件

Table 2 Optimal process conditions for the preparation of rare earth carbonates crystal

Conditions	A	B	C
Temperature / °C	10~ 80	20~ 60	10~ 70
$[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$	3.3~ 4.0	3.4~ 3.6	3.4~ 3.8
Stirring time/h	0.25~ 4	1~ 3	0.5~ 3

2.2 稀土碳酸盐的组成

稀土碳酸盐的组成列于表 3。由表 3 可以看出,我们所制备的稀土碳酸盐为正碳酸盐。稀土碳酸盐经 900 °C 灼烧 2h,稀土氧化物含量大于 98%,完全达到了商品要求。另外稀土碳酸盐易溶于酸,可以不经灼烧而直接酸溶,然后萃取分离。

2.3 稀土碳酸盐的结构与形貌

图 1 为稀土碳酸盐的 X 射线衍射图。轻稀

表 3 稀土碳酸盐的组成

Table 3 Composition of mixed rare earth carbonates

Species	REO: CO ₂ : H ₂ O(mole ratio)
A	1.00: 2.94: 6.65
B	1.00: 2.92: 5.42
C	1.00: 2.91: 3.23

土型和中钇富铈型碳酸盐晶体结构相似, 它们与镧石型稀土碳酸盐晶体结构相近^[4,5], 但轻稀土型的衍射峰更多且强度更大, 说明其晶粒较大。重稀土型晶体结构与水菱钇石型稀土碳酸盐结构相类似^[5,6]。

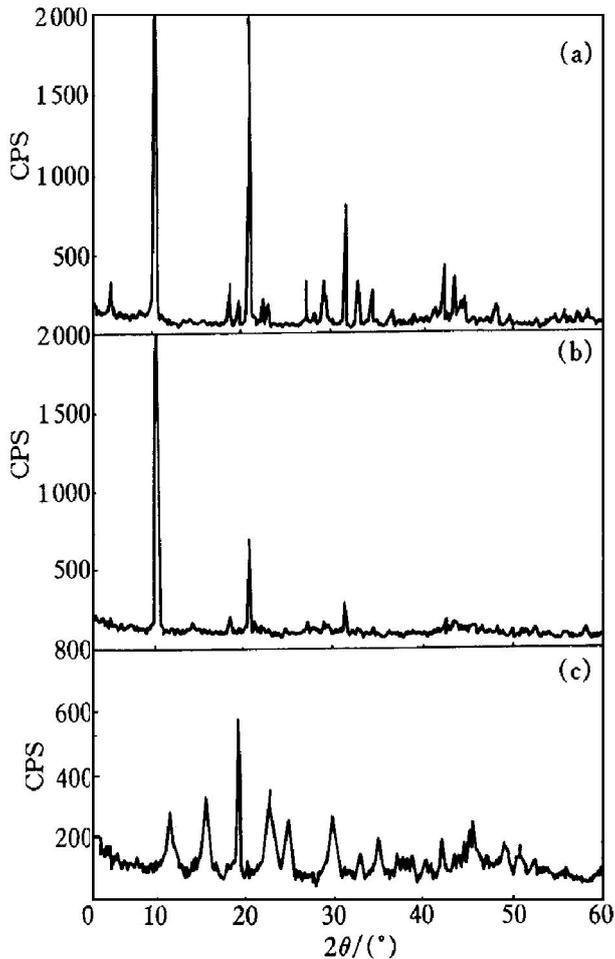


图1 混合稀土碳酸盐的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of mixed rare earth carbonates

- (a) —Light rare earth type;
 (b) —Medium-yttrium and rich-europium type;
 (c) —Heavy rare earth type

图2为稀土碳酸盐的扫描电镜照片。轻稀土型碳酸盐为片状晶体, 有不少晶体叠加在一起; 中钇富铈型也为片状晶体, 但晶体表面粘附着许多小颗粒; 重稀土型是由许多微晶聚集而成的球状晶体。

由此可知, 稀土碳酸盐的晶体结构和形貌与稀土配分有关。

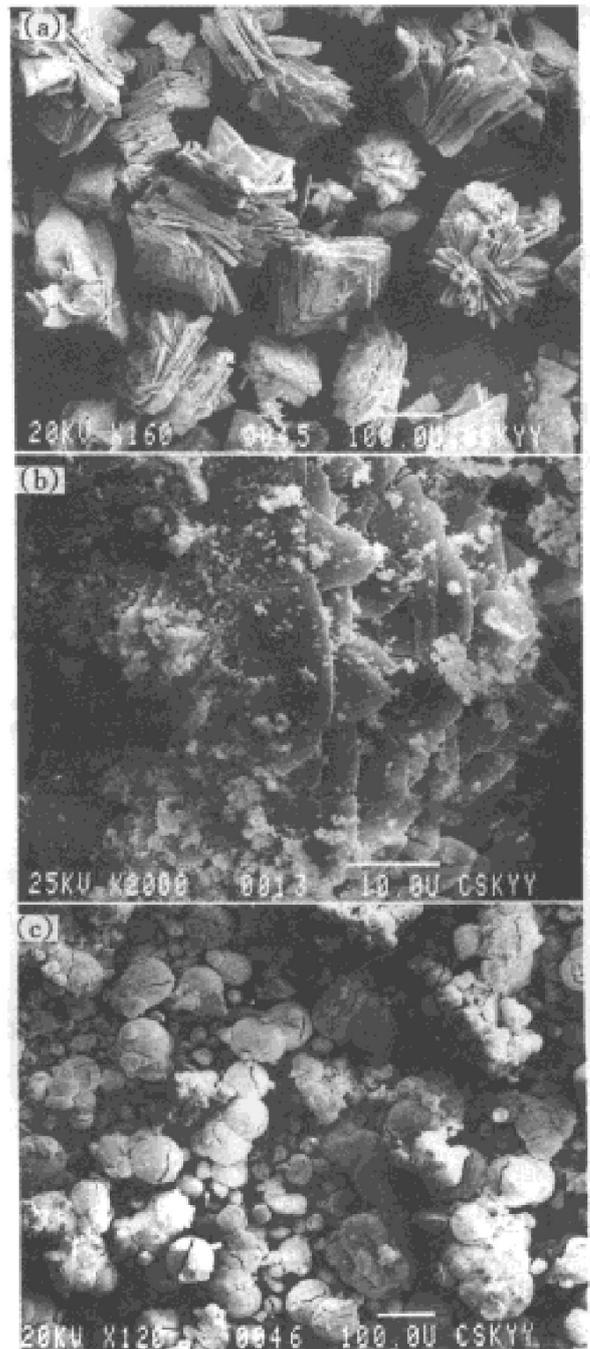


图2 混合稀土碳酸盐的电镜照片

Fig. 2 Micrograph of mixed rare earth carbonates

- (a) —Light rare earth type;
 (b) —Medium-yttrium and rich-europium type;
 (c) —Heavy rare earth type

3 结论

- (1) 以碳酸氢铵为沉淀剂, 成功地制备了混合稀土碳酸盐晶型沉淀。
- (2) 温度、搅拌、 $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 比

和稀土配分对沉淀过程影响较大。

(3) 通过实验得出了三种不同稀土配分的稀土浸出液形成晶型碳酸稀土的最佳工艺条件。

(4) 混合稀土碳酸盐的晶体结构和形貌与稀土配分密切相关。

REFERENCES

- 1 He Lunyan(贺伦燕), Feng Tianze(冯天泽). CN86100671A, 1987.
- 2 Furedi Milhofer H. Pure & Applied Chemistry, 1981, 53 : 2041.
- 3 Liu Song(柳松) and Ma Rongjun(马荣骏). Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 1996, 2: 50.
- 4 Liu Song and Ma Rongjun. In: He Jicheng ed. Proceedings of the International Symposium on Metallurgy and Materials of Non-ferrous Metals and Alloys, Shenyang: Northeastern University, 1996: 322.
- 5 Wakita H B. Chem Soc Jap, 1978, 51 : 2879.
- 6 Liu Song and Ma Rongjun. Indian J Chem 1996. 35A: 992.

PREPARATION OF CRYSTALLINE PRECIPITATION OF MIXED RARE EARTH CARBONATES

Liu Song

Department of Applied Chemistry,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China

Ma Rongjun

Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, P. R. China

ABSTRACT The crystalline precipitation of three kinds of mixed rare earth carbonates were prepared by using ammonium bicarbonate as precipitant. The influence of various parameters, such as stirring, temperature, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ ratio, the distributions of rare earth elements, rare earth ion concentration and seeds were studied systematically. The first four parameters have great effects on the precipitation process. The optimal process conditions for the preparation of crystalline precipitation of rare earth carbonates have been proposed: for light rare earth type, temperature 10~ 80 °C, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 3.4~ 3.6, stirring time 1~ 3 h; for heavy rare earth type, temperature 10~ 70 °C, $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[\text{REO}]$ 3.4~ 3.8, stirring time 0.5~ 3 h. The crystal structures of light rare earth type and medium-yttrium and rich-europium type rare earth carbonates are similar to that of lanthanite, the crystal structure of heavy rare earth type is similar to that of tenerite.

Key words mixed rare earth carbonates crystalline precipitation crystal structure

(编辑 吴家泉)