



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105861828 B

(45)授权公告日 2018.03.16

(21)申请号 201510036591.2

C22B 59/00(2006.01)

(22)申请日 2015.01.23

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101798627 A, 2010.08.11, 说明书第0006-0014段.

申请公布号 CN 105861828 A

CN 102417352 A, 2012.04.18, 全文.

(43)申请公布日 2016.08.17

柴明霞等. “复合稀土氧化物的制备技术”.

(73)专利权人 有研稀土新材料股份有限公司
地址 100088 北京市西城区新街口外大街2号

《广东化工》. 2007, 第34卷(第2期), 正文第5-7和14页.

(72)发明人 黄小卫 肖燕飞 冯宗玉 陈迎迎
董金诗 黄莉 王良士

张爱敏等. “共沉淀法制备纳米稀土Al-Ce-La-O复合氧化物的特性”. 《材料科学与工程学报》. 2009, 第27卷(第1期), 正文第32-35页.

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

审查员 王梦頔

代理人 吴贵明 张永明

(51) Int. Cl.

C22B 3/44(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法。该稀土复合化合物含氢氧化稀土和稀土碳酸盐,且以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%,其余为稀土碳酸盐。通过向稀土盐溶液同时或先后分步加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂和包含铵、钠、钾中至少一种元素的碳酸盐和/或碳酸氢盐的第二沉淀剂,然后在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得稀土复合化合物。获得的稀土复合化合物中稀土含量高,过滤性能好,易被酸溶解,减少了溶解酸的用量。

1. 一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物,其特征在于,以稀土氧化物的摩尔量计,所述氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%,其余为稀土碳酸盐。

2. 根据权利要求1所述的稀土复合化合物,其特征在于,所述稀土复合化合物经过600~900℃焙烧后得到的稀土氧化物的比表面积为5~45m²/g,孔容量为0.02~0.2mL/g。

3. 根据权利要求1所述的稀土复合化合物,其特征在于,以稀土氧化物的摩尔量计,所述氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为50%~90%。

4. 一种权利要求1所述的含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

步骤S1、向稀土盐溶液中加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂与部分稀土离子发生沉淀反应生成稀土氢氧化物,以钙和/或镁的摩尔量计,所述第一沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的150%~165%,所述第一沉淀剂为固体或水浆;

步骤S2、向所述稀土盐溶液中加入包含铵、钠、钾中至少一种元素的碳酸盐和/或碳酸氢盐的第二沉淀剂,与剩余的稀土离子发生沉淀反应生成稀土碳酸盐,以阳离子的摩尔量计,所述第二沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%~360%,所述第二沉淀剂为固体或溶液;

步骤S3、在所述稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的所述稀土复合化合物及沉淀母液;其中,

S1和S2的沉淀反应过程可以同时或先后分步进行。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

向所述稀土盐溶液中加入所述第二沉淀剂,与部分稀土离子发生沉淀反应生成所述稀土碳酸盐,以阳离子的摩尔量计,所述第二沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐的摩尔量的300%~315%;

向所述稀土盐溶液中加入所述第一沉淀剂与剩余的稀土离子发生沉淀反应生成氢氧化稀土,以钙和/或镁的摩尔量计,所述第一沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的氢氧化稀土摩尔量的155%~165%;

在所述稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含所述稀土氢氧化物和所述稀土碳酸盐的所述稀土复合化合物及沉淀母液。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述第一沉淀剂为水浆,且以钙和/或镁氧化物重量计,所述第一沉淀剂的浓度为10~200g/L。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述第一沉淀剂的浓度为50~100g/L。

8. 根据权利要求4或5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述钙和/或镁碱性化合物为氧化钙、氧化镁、氢氧化钙、氢氧化镁、轻烧白云石、含钙和/或镁矿物的焙烧产物中的任一种或多种。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述含钙和/或镁矿物为碳酸钙、石灰石、大理石、方解石、白云石、蛇纹石、菱镁矿、水镁矿、碳酸镁和含钙镁工业废渣中的任一种或多种。

10. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述第一沉淀剂为水浆,且所述第一沉淀剂预先进行消化及精制处理。

11. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述沉淀反应温度为 $5^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述沉淀反应温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

13. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述稀土盐溶液为稀土氯化物溶液、稀土硝酸盐溶液、稀土硫酸盐溶液、稀土醋酸盐溶液和稀土柠檬酸盐溶液中的任一种或多种。

14. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,以稀土氧化物的重量计,所述稀土盐溶液中的稀土的离子浓度为 $0.3\sim 100\text{g/L}$ 。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于,以稀土氧化物的重量计,所述稀土盐溶液中的稀土的离子浓度为 $0.5\sim 70\text{g/L}$ 。

16. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述第二沉淀剂为铵的碳酸盐和/或碳酸氢盐。

17. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述第二沉淀剂为溶液,且以阳离子摩尔量计,所述第二沉淀剂的浓度为 $0.1\sim 10.0\text{mol/L}$ 。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其特征在于,所述第二沉淀剂的浓度为 $1.0\sim 5.0\text{mol/L}$ 。

19. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,以稀土氧化物的重量计,所述沉淀母液中的稀土的含量小于 0.1g/L 。

20. 根据权利要求19所述的制备方法,其特征在于,所述沉淀母液中的稀土的含量小于 0.01g/L 。

一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土湿法冶金技术领域,具体而言,涉及一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 稀土(Rare Earth,简称RE)是化学元素周期表第三副族中原子序数从57至71的15个镧系元素,即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu),再加上与其电子结构和化学性质相近的钪(Sc)和钇(Y),共17种元素的总称。稀土元素因其独特的4f亚层电子结构、大的原子磁矩、强的自旋-轨道耦合、多变的配位数,使其形成的化合物具有十分丰富的磁、光、电、催化等功能性质,被誉为“现代工业的维生素”和“新材料宝库”。其中,稀土氧化物是稀土化合物中重要的一类,它也是制备其他稀土化合物的主要原料,被广泛应用于稀土磁性材料、发光材料、储氢材料、晶体材料、催化材料等高新材料领域的制备。

[0003] 由于沉淀法具有反应过程简单、成本低和易工业化生产等优点,所以工业上普遍采用沉淀法制备稀土氧化物,即在稀土溶液中加入沉淀剂,使稀土转化成沉淀,然后经分离、干燥或热分解制备获得稀土氧化物。稀土氧化物可采用草酸沉淀法、碳酸盐沉淀法、氢氧化物沉淀法生产。

[0004] (1)草酸沉淀法:采用草酸沉淀稀土溶液,可获得纯度较高的稀土氧化物,但是草酸价格贵,所需的成本高,而且母液中草酸残留对人体和环境都有不良影响。

[0005] (2)碳酸盐沉淀法:碳酸盐沉淀法常用的沉淀剂包括碳酸氢铵、碳酸氢钠、碳酸钠等。目前工业上常用的碳酸氢铵作为沉淀剂制备碳酸稀土,但是过程中产生大量氨氮废水,而且浓度稀,难以处理达标。因此,部分企业采用碳酸钠、碳酸氢钠等沉淀剂进行替代。目前专利200910077618.7“一种沉淀稀土的方法”公开了以钙或/和镁矿物为原料经过煅烧-消化-碳化制备的纯净的碳酸氢镁或/和碳酸氢钙水溶液作为沉淀剂沉淀稀土,获得碳酸稀土,降低了生产成本,但制备的纯净的碳酸氢镁或/和碳酸氢钙水溶液装备较复杂,投资较大。

[0006] (3)氢氧化物沉淀法:氢氧化物沉淀法常用的沉淀剂包括氨水、氢氧化钠等,但是氨水沉淀同样存在氨氮污染,氢氧化钠沉淀则提高了沉淀成本;为了降低沉淀成本,同时获得高稀土含量的氢氧化稀土,专利200710102777.9“氧化镁用于稀土溶液沉淀剂的生产工艺”中以氧化镁浆料作为沉淀剂沉淀稀土溶液中的稀土;专利200810175913.1“氧化钙用于稀土溶液沉淀剂的生产工艺”中以氧化钙或氧化钙与晶种组成的混合剂作为沉淀剂沉淀稀土溶液中的稀土;上述专利中所用的沉淀剂虽然能够降低成本、同时消除氨氮污染,但是由于氧化镁或氧化钙为微溶的物质,沉淀反应历时时间长,而且为保证溶液中稀土的沉淀率,沉淀剂应需要过量,此时过量的未反应完全的氧化镁或氧化钙沉淀剂将进入到稀土产品中,大大降低了稀土产品的纯度。为了解决稀土产品纯度问题,申请号为201310424572.8

的中国专利采用氢氧化镁/氢氧化钙和氢氧化钠两步沉淀的方法沉淀低浓度稀土浸出溶液。但是该工艺中第一步的氢氧化镁无法完全参与稀土沉淀反应,未反应的氢氧化镁残留于稀土产品中,氢氧化稀土的纯度难以提高;而且该工艺还使用了昂贵的氢氧化钠,大大增加了生产成本。申请号为201410338630.X的中国专利采用含镁沉淀剂沉淀低浓度稀土溶液,然后再往含镁稀土沉淀物中通入二氧化碳气体,通入二氧化碳的目的是加快反应的速度和除去沉淀产物中的镁,使沉淀物中的镁转变为易溶解的碳酸氢镁进入溶液,稀土转变为碳酸稀土沉淀物。但是Journal of rare earth中2013年34卷第一期中论文“Effect of impurity ions on the preparation of novel saponifier for rare earth extraction”已经证明,在稀土存在的情况下,大部分镁化合物无法碳化生成碳酸氢镁溶液,而是生成碳酸镁沉淀,因此无法实质提高稀土产品纯度。此外,以上两个专利针对的对象是离子型稀土矿的低浓度稀土浸出溶液,对于高浓度稀土溶液的适用性较差,而且仍然存在沉淀反应慢、工序繁琐,成本高等问题。

[0007] 碳酸盐沉淀法获得的碳酸稀土过滤性能良好,含水率低,缩短了生产周期,但是碳酸盐沉淀法获得的碳酸稀土中稀土含量不高,仅仅为45%左右。氢氧化物沉淀法获得的氢氧化稀土易成胶状,过滤性能差,但是氢氧化稀土中稀土含量高,达70%左右,可大大提高生产效率,而且氢氧化稀土焙烧获得稀土氧化物所需的温度低,耗能小。如果获得含碳酸稀土和氢氧化稀土的稀土复合化合物,不但可以提高沉淀物中稀土含量,又可以改善氢氧化稀土的过滤性能。

[0008] 综上所述,如何提供一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,以获得过滤性能好、高稀土含量的稀土复合化合物,而且在沉淀稀土溶液的过程中,既能减小生产成本、降低氨氮污染,同时又保证产品中稀土的纯度,已经成为目前亟待解决的技术问题。

发明内容

[0009] 本发明的主要目的在于提供一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,以获得过滤性能好、高稀土含量的稀土复合化合物,且减小生产成本、降低氨氮污染,并保证产品中稀土的纯度。

[0010] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物,该稀土复合化合物含氢氧化稀土和稀土碳酸盐,以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%,其余为稀土碳酸盐。

[0011] 进一步地,稀土复合化合物经过600~900℃焙烧后得到的稀土氧化物的比表面积为5~45m²/g,孔容量为0.02~0.2mL/g。

[0012] 进一步地,以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为50%~90%,其余为稀土碳酸盐。

[0013] 根据本发明的另一方面,提供了一种上述稀土复合化合物的制备方法,该制备方法包括以下步骤:步骤S1、向稀土盐溶液中加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂与部分稀土离子发生沉淀反应生成稀土氢氧化物,以钙和/或镁的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的150%~165%,第一沉淀剂为固体或水浆;步

骤S2、向稀土盐溶液中加入包含铵、钠、钾中至少一种元素的碳酸盐和/或碳酸氢盐的第二沉淀剂,与剩余的稀土离子发生沉淀反应生成稀土碳酸盐,以阳离子的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%~360%,第二沉淀剂为固体或溶液;步骤S3、在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液;其中S1和S2的沉淀反应过程可以同时或先后分步进行。

[0014] 进一步地,该制备方法包括以下步骤:向稀土盐溶液中加入第二沉淀剂,与部分稀土离子发生沉淀反应生成稀土碳酸盐,以阳离子的摩尔量计,第一沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%~315%;向稀土盐溶液中加入第一沉淀剂与剩余的稀土离子发生沉淀反应生成氢氧化稀土,以钙和/或镁的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的氢氧化稀土摩尔量的155%~165%;在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液。

[0015] 进一步地,第一沉淀剂为水浆,以钙和/或镁氧化物重量计,第一沉淀剂浓度为10~200g/L,优选为50~100g/L。

[0016] 进一步地,钙和/或镁碱性化合物为氧化钙、氧化镁、氢氧化钙、氢氧化镁、轻烧白云石、含钙和/或镁矿物的焙烧产物中的任一种或多种。

[0017] 进一步地,含钙和/或镁矿物为碳酸钙、石灰石、大理石、方解石、白云石、蛇纹石、菱镁矿、水镁矿、碳酸镁和含钙镁工业废渣中的任一种或多种。

[0018] 进一步地,第一沉淀剂为水浆,且第一沉淀剂预先进行消化及精制处理。

[0019] 进一步地,的沉淀反应温度为5℃~90℃,优选为30℃~80℃。

[0020] 进一步地,稀土盐溶液为稀土氯化物溶液、稀土硝酸盐溶液、稀土硫酸盐溶液、稀土醋酸盐溶液和稀土柠檬酸盐溶液中的任一种或多种。

[0021] 进一步地,以稀土氧化物的重量计,稀土盐溶液中的稀土的离子浓度为0.3~100g/L,优选为0.5~70g/L。

[0022] 进一步地,第二沉淀剂为铵的碳酸盐和/或碳酸氢盐。

[0023] 进一步地,第二沉淀剂为溶液,且以阳离子的摩尔量计,第二沉淀剂的浓度为0.1~10.0mol/L,优选为1.0~5.0mol/L。

[0024] 进一步地,以稀土氧化物REO的重量计,沉淀母液中的稀土的含量小于0.1g/L,优选小于0.01g/L。

[0025] 应用本发明的技术方案,本发明通过提供一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物,且以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%,其余为稀土碳酸盐。通过向稀土盐溶液同时或先后分步加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂和包含铵、钠、钾中的至少一种元素的碳酸盐和/或碳酸氢盐的第二沉淀剂,然后在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物。获得的稀土复合化合物的稀土含量高,过滤性能好。更特别的是,含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物焙烧后获得的稀土氧化物具有多孔材料的性质,比表面大,可广泛应用于高性能冶金化工添加剂、催化剂和玻璃陶瓷等领域,特别适用于催化剂的制备,可提高催化剂的活性。另外,该化合物用于分离提纯原料时,易被酸溶解,酸耗量减少,而且采用的沉淀剂原料廉价易得,制备过程简单可控,大幅度减

少了铵类沉淀剂的用量,降低了氨氮污染;同时由于铵离子与钙/镁碱性化合物存在协同作用,从而促进了钙和/或镁碱性化合物的溶解,将把体系中未反应的固体钙/镁碱性化合物转化为可溶性的钙和/或镁离子,加快了反应速率,解决了因单独采用钙和/或镁沉淀得到的稀土产品纯度下降的问题。

具体实施方式

[0026] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本申请。

[0027] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0028] 由背景技术可知,稀土溶液一般采用沉淀法进行沉淀,焙烧制备稀土氧化物。若单独草酸沉淀法沉淀,所需的成本高,而且母液中草酸残留对人体和环境都有不良影响。而采用碳酸盐沉淀法沉淀,获得的碳酸稀土过滤性能良好,但是其稀土含量低,仅仅为45%左右,且碳酸氢铵沉淀存在氨氮污染。而氢氧化物沉淀法可以获得高稀土含量的氢氧化稀土,可达70%,且焙烧所需的温度低。但是氢氧化稀土易呈胶状,过滤性能差。另外,氢氧化钠沉淀成本高,而钙镁碱性化合物会造成产品纯度降低。为了获得一种过滤性能好、高稀土含量的稀土沉淀物,且减小沉淀过程中的氨氮污染问题、降低成本、提高产品纯度,本发明人提供了一种稀土复合化合物。该稀土复合化合物含氢氧化稀土、稀土碳酸盐,且以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占混合稀土化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%,其余为稀土碳酸盐。该稀土复合化合物经过600~900℃焙烧后,得到稀土氧化物比表面积为5~45m²/g,孔容量为0.02~0.2mL/g。更优选的,混合稀土化合物含氢氧化稀土和稀土碳酸盐,以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占混合稀土化合物的摩尔比例为50%~90%,其余为稀土碳酸盐。由于体系中会同时存在氢氧根和碳酸根,所以也将产生碱式碳酸稀土,而上述稀土碳酸盐包括碳酸稀土和碱式碳酸稀土。

[0029] 上述稀土复合化合物是通过向稀土盐溶液同时或先后分步加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂和包含铵、钠、钾中的至少一种元素的碳酸盐和/或碳酸氢盐的第二沉淀剂,然后在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离获得的。该稀土复合化合物含氢氧化稀土和稀土碳酸盐,且以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%。获得的稀土复合化合物具有稀土含量高、过滤性能好、溶解时可降低酸用量等优点。而且氢氧化稀土的比例越高,复合化合物中的稀土含量越大。而且在氢氧化稀土在上述摩尔比例下,由于氢氧化稀土和稀土碳酸盐相互诱导结晶的作用,导致形成的稀土复合化合物疏松多孔,稀土复合化合物经焙烧后获得的稀土氧化物具有多孔材料的性质,比表面大,可广泛应用于高性能冶金化工添加剂、催化剂和玻璃陶瓷等领域,特别适用于催化剂的制备,可提高催化剂的活性。优选的,以稀土氧化物的摩尔量计,该稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为50%~90%,此比例下复合化合物的稀土含量和过滤性能得到更好的效果,且物性更佳。

[0030] 同时,根据本发明的另一方面,还提供了一种上述含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的

稀土复合化合物的制备方法。

[0031] 本发明所提供的上述稀土复合化合物的制备方法,包括以下步骤:步骤S1、向稀土盐溶液中加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂与部分稀土离子发生沉淀反应生成稀土氢氧化物,以钙和/或镁的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的150%~165%,第一沉淀剂为固体或水浆;步骤S2、向稀土盐溶液中加入包含铵、钠、钾中的至少一种元素的碳酸盐或碳酸氢盐的第二沉淀剂,与剩余的稀土离子发生沉淀反应生成稀土碳酸盐,以阳离子的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%~360%,第二沉淀剂为固体或溶液;步骤S3、在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,其中S1和S2的沉淀反应过程可以同时或先后分步进行。

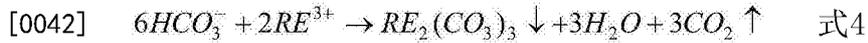
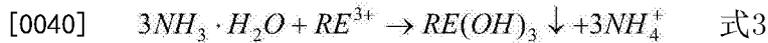
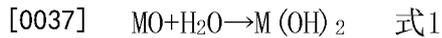
[0032] 上述制备方法采用包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂沉淀稀土盐溶液中的部分稀土,采用包含铵、钠、钾中的至少一种元素的碳酸盐和/或碳酸氢盐的第二沉淀剂沉淀稀土盐溶液中的另外部分的稀土,制备获得稀土含量高,过滤性能好的稀土复合化合物。且稀土复合化合物经焙烧后获得的稀土氧化物具有多孔材料的性质,比表面大,可广泛应用于高性能冶金化工添加剂、催化剂和玻璃陶瓷等领域,特别适用于催化剂的制备,可提高催化剂的活性。同时采用的沉淀剂原料廉价易得,过程简单可控,大幅度减少了铵类沉淀剂的用量,降低了氨氮污染;

[0033] 更优选的,上述稀土复合化合物的制备方法包括以下步骤:步骤S1、向稀土盐溶液中加入第二沉淀剂,与部分稀土离子发生沉淀反应生成稀土碳酸盐,以阳离子的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%~315%;步骤S2、向稀土盐溶液中加入第一沉淀剂与剩余的稀土离子发生沉淀反应生成氢氧化稀土,以钙和/或镁的摩尔量计,沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的氢氧化稀土摩尔量的155%~165%;以及步骤S3、在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液。可防止溶液中钙镁等离子与碳酸离子形成沉淀,影响稀土复合化合物的纯度。

[0034] 下面将更详细地描述根据本发明提供的混合稀土化合物的制备方法的示例性实施方式。然而,这些示例性实施方式可以由多种不同的形式来实施,并且不应当被解释为只限于这里所阐述的实施方式。应当理解的是,提供这些实施方式是为了使得本申请的公开彻底且完整,并且将这些示例性实施方式的构思充分传达给本领域普通技术人员。

[0035] 首先,执行步骤S1和S2,即向稀土盐溶液中同时或先后分步加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂和包含铵、钠、钾中至少一种元素的碳酸盐或碳酸氢盐第二的沉淀剂。以阳离子的摩尔量计,铵、钠、钾的碳酸盐或碳酸氢盐中至少一种的固体或溶液的沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%~360%;以钙和/或镁的摩尔量计,钙和/或镁碱性化合物的固体或水浆的沉淀剂的用量为稀土复合化合物中的氢氧化稀土摩尔量的150%~165%;由于在铵离子存在的条件下,由于铵离子与钙/镁碱性化合物存在协同作用,从而促进了钙和/或镁碱性化合物的溶解,将把体系中未反应的固体钙/镁碱性化合物转化为可溶性的钙和/或镁离子,加快了反应速率,解决了因单独采用钙和/或镁沉淀得到的稀土产品纯度下降的问题。

[0036] 其中,上述沉淀方法所涉及的具体的化学反应如式1至4:



[0043] 更优选的,第二沉淀剂为铵的碳酸盐和/或碳酸氢盐。

[0044] 本发明钙和/或镁碱性化合物,包括氧化钙、氧化镁、氢氧化钙、氢氧化镁、轻烧白云石、含钙和/或镁矿物的焙烧产物等。其中,含钙和/或镁矿物可以为碳酸钙、石灰石、大理石、方解石、白云石、菱镁矿、水镁矿、碳酸镁和含钙镁工业废渣中的任一种或多种。在一种优选的实施方式中,上述钙和/或镁碱性化合物为氧化钙、氧化镁、氢氧化钙、氢氧化镁、轻烧白云石、含钙和/或镁矿物的焙烧产物中的任一种或多种。上述优选的钙/镁碱性化合物来源广,且成本低。

[0045] 本发明的钙和/或镁碱性化合物的水浆沉淀剂中,本领域技术人员可以选择具体的沉淀剂的浓度。在一种优选的实施方式中,以钙和/或镁的氧化物重量计,钙和/或镁碱性化合物的水浆沉淀剂浓度为10~200g/L,优选为50~100g/L。如果水浆沉淀剂的浓度过低,会使沉淀体系溶液体积过大,从而会部分降低处理能力。如果水浆沉淀剂的浓度过高,会导致反应局部碱度过高,从而造成沉淀物结晶性能发生部分下降。优选地,在加入钙和/或镁碱性化合物的水浆沉淀剂的步骤之前,还可以对水浆沉淀剂进行消化及精制处理。其中,消化和精制处理能够消除浆料中的大颗粒,防止其在沉淀过程中引入到产品中,降低产品纯度。

[0046] 本发明的铵、钠、钾的碳酸盐或碳酸氢盐中至少一种的溶液的沉淀剂中,本领域技术人员可以选择具体的沉淀剂的浓度。在一种优选的实施方式中,以阳离子浓度计,铵、钠、钾的碳酸盐或碳酸氢盐中至少一种的溶液的浓度为0.1~10.0mol/L,优选为1.0~5.0mol/L。阳离子浓度过低会造成反应体积过大,使处理量降低。

[0047] 该步骤中,优选地,沉淀反应的反应温度为5℃~90℃,更优选为30℃~80℃。如果反应温度过低,钙/镁碱性化合物水解的趋势较弱,反应速率慢,造成产品纯度低,而且温度对稀土复合化合物最终的形貌也有很大的影响。如果反应温度过高,会使得能耗有所增加,并使成本有所增加。

[0048] 优选地,上述稀土盐溶液中稀土离子为镧、铈、镨、钕、钐、铈、钆、铽、镱、铟、铪、铌、钽、铌、钨、铀中的至少一种。优选地,上述稀土盐溶液为稀土氯化物溶液、稀土硝酸盐溶液、硫酸盐溶液、稀土醋酸盐溶液和稀土柠檬酸盐溶液中的任一种或多种。其中,优选地,以稀土氧化物的重量计,稀土盐溶液中的稀土的离子浓度为0.3~100g/L,优选为0.5~70g/L,选择此浓度进行沉淀可与现有技术相衔接。

[0049] 然后执行步骤S3,即在在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得稀土沉淀物和沉淀母液。为了保证较高的稀土收率,优选地,以稀土氧化物的重量计,沉淀母液中的稀土的含量小于0.1g/L,优选小于0.01g/L。

[0050] 下面将结合实施例进一步说明本发明提供的含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法。

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为50%,该其制备过程如下:

[0053] 首先,向10L浓度为2g/L(REO计)稀土硫酸盐溶液(硫酸铵浸取离子型稀土矿的浸出液经过除杂后获得)中加入2.2L的0.1mol/L(以铵离子计)碳酸氢铵进行沉淀反应,反应温度为5℃,反应2小时沉淀部分稀土后再加入481.8mL 10g/L(以MgO计)的氧化镁水浆沉淀剂,继续反应2小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸氢铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%;以镁的摩尔量计,氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的165%;

[0054] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为18min,沉淀母液中稀土浓度为0.01g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为49.89%。将稀土复合化合物在850℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为91.50%,比表面积为16m²/g,孔容为0.035mL/g。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为50%,该其制备过程如下:

[0057] 首先,向10L浓度为2g/L(REO计)稀土硫酸盐溶液(硫酸铵浸取离子型稀土矿的浸出液经过除杂后获得)中加入2.2L的0.1mol/L(以铵离子计)碳酸氢铵进行沉淀反应,反应温度为30℃,反应2小时沉淀部分稀土后再加入481.8mL浓度为10g/L(MgO计)的氧化镁水浆沉淀剂,继续反应2小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸氢铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的300%;以镁的摩尔量计,氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的165%;

[0058] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为15min,沉淀母液中稀土浓度为0.008g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为50.07%。将稀土复合化合物在850℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为92.53%,比表面积为17m²/g,孔容为0.04mL/g。

[0059] 实施例3

[0060] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为60%,该其制备过程如下:

[0061] 首先,向10L浓度为1g/L(REO计)稀土硫酸盐溶液(硫酸镁浸取离子型稀土矿的浸出液经过除杂后获得)中加入83.7mL 30g/L(MgO计)的菱镁矿焙烧产物水浆进行沉淀反应,反应温度为25℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入161.0mL 0.5mol/L(以铵离子计)的碳

酸铵溶液,继续反应2小时沉淀剩下的稀土,其中,以镁的摩尔量计,氢氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的160%;以铵的摩尔量计,碳酸铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的308%。

[0062] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为16min,沉淀母液中稀土浓度为0.007g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为59.87%。将稀土复合化合物在900℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为91.37%,比表面积为14m²/g,孔容为0.028mL/g。

[0063] 实施例4

[0064] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为60%,该其制备过程如下:

[0065] 首先,向10L浓度为1g/L(REO计)稀土硫酸盐溶液(硫酸镁浸取离子型稀土矿的浸出液经过除杂后获得)中加入83.7mL 30g/L(以MgO计)的菱镁矿焙烧产物精制水浆(经过80度消化,过筛精制获得)进行沉淀反应,反应温度为25℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入161.0mL浓度为0.5mol/L(以铵离子计)的碳酸铵溶液,继续反应2小时沉淀剩下的稀土,其中,以镁的摩尔量计,氢氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的160%;以铵的摩尔量计,碳酸铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的308%。

[0066] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为15min,沉淀母液中稀土浓度为0.006g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为60.05%。将稀土复合化合物在900℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为92.47%,比表面积为15m²/g,孔容为0.03mL/g。

[0067] 实施例5

[0068] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%,该其制备过程如下:

[0069] 首先,向10m³浓度为0.3g/L(REO计)氯化稀土溶液(氯化钙浸取离子型稀土矿的浸出液经过除杂后获得)中加入2.08kg碳酸铵固体进行沉淀反应,反应温度为60℃,反应2小时沉淀部分稀土后再加入1.70kg氧化钙固体沉淀剂,继续反应4小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的315%;以钙的摩尔量计,氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的155%;

[0070] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为15min,沉淀母液中稀土浓度为0.005g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为29.95%。将稀土复合化合物在800℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为93.10%,比表面积为20m²/g,孔容为0.07mL/g。

[0071] 实施例6

[0072] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%,该其制备过程如下:

[0073] 首先,向10m³0.3g/L(REO计)氯化稀土溶液(氯化钙浸取离子型稀土矿的浸出液经过除杂后获得)中加入2.29kg碳酸钠固体进行沉淀反应,反应温度为60℃,反应2小时沉淀部分稀土后再加入1.70kg氧化钙固体进行沉淀反应,继续反应4小时沉淀剩下的稀土,其中,以钠的摩尔量计,碳酸钠沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的315%;以钙的摩尔量计,氧化钙固体沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的155%;

[0074] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为17min,沉淀母液中稀土浓度为0.006g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30.11%。将稀土复合化合物在800℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为91.25%,比表面积为18m²/g,孔容为0.06mL/g。

[0075] 实施例7

[0076] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为70%,该其制备过程如下:

[0077] 首先,向1L浓度为50g/L(REO计)硝酸富钇溶液中加入520.4mL 50g/L(以CaO计)的氢氧化钙水浆沉淀剂进行沉淀反应,反应温度为20℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入438.1mL的1mol/L(以钾离子计)碳酸钾进行沉淀反应,继续反应2小时沉淀剩下的稀土,其中,以钙的摩尔量计,氢氧化钙水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的150%;以钾的摩尔量计,碳酸钾沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的330%。

[0078] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为16min,沉淀母液中稀土浓度为0.07g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为70.22%。将稀土复合化合物在850℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为98.01%,比表面积为7m²/g,孔容为0.025mL/g。

[0079] 实施例8

[0080] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为70%,该其制备过程如下:

[0081] 首先,向1L浓度为50g/L(REO计)硝酸富钇溶液中加入173.5mL 150g/L(以CaO计)的氢氧化钙水浆沉淀剂进行沉淀反应,反应温度为20℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入438.1mL 1mol/L(以钾离子计)的碳酸钾溶液,继续反应2小时沉淀剩下的稀土,其中,以钙的摩尔量计,氢氧化钙水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的150%;以钾的摩尔量计,碳酸钾溶液沉淀剂用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐

摩尔量的330%。

[0082] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为17min,沉淀母液中稀土浓度为0.06g/L (REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为70.13%。将稀土复合化合物在850℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为97.50%,比表面积为5m²/g,孔容为0.02mL/g。

[0083] 实施例9

[0084] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为90%,该其制备过程如下:

[0085] 首先,向1L浓度为70g/L (REO计)醋酸镧钕溶液中加入47.5mL的3mol/L (以铵离子计)碳酸氢铵和碳酸铵(摩尔比为1:1)进行沉淀反应,反应温度为80℃,反应1小时沉淀部分稀土后再加入301.8mL 80g/L (MgO计)的高纯氧化镁沉淀剂,继续反应4小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸氢铵和碳酸铵复合溶液沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的340%;以镁的摩尔量计,高纯氧化镁沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的160%;

[0086] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为17min,沉淀母液中稀土浓度为0.06g/L (REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为90.05%。将稀土复合化合物在650℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为99.10%,比表面积为23m²/g,孔容为0.12mL/g。

[0087] 实施例10

[0088] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为90%,该其制备过程如下:

[0089] 首先,向1L浓度为70g/L (REO计)醋酸镧钕溶液中加入50.3mL的3mol/L (以铵离子计)碳酸氢铵和碳酸铵(摩尔比为1:1)进行沉淀反应,反应温度为80℃,反应1小时沉淀部分稀土后再加入301.8mL 80g/L (MgO计)的高纯氧化镁沉淀剂,继续反应4小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸氢铵和碳酸铵复合溶液沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的360%;以镁的摩尔量计,高纯氧化镁沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的160%;

[0090] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为14min,沉淀母液中稀土浓度为0.05g/L (REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为80.87%。将稀土复合化合物在650℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为99.30%,比表面积为27m²/g,孔容为0.14mL/g。

[0091] 实施例11

[0092] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为95%,该其制备过程

如下:

[0093] 首先,向1L浓度为100g/L(REO计)富铈溶液和(溶液中氯离子和柠檬酸根离子摩尔比为1:1)中同时加入11.5mL 8mol/L(以铵离子计)碳酸氢铵溶液和428.9mL 100g/L(MgO和CaO计)的氧化镁-氧化钙(摩尔比为1:1)水浆沉淀剂进行沉淀反应,反应温度为90℃,反应6小时,其中,以铵的摩尔量计,碳酸氢铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的310%;以镁和钙的摩尔量计,氧化镁-氧化钙水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的158%。

[0094] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为15min,沉淀母液中稀土浓度为0.10g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为94.94%。将稀土复合化合物在600℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为98.30%,比表面积为45m²/g,孔容为0.20mL/g。

[0095] 实施例12

[0096] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为45%,该其制备过程如下:

[0097] 首先,向10L浓度为30g/L(REO计)醋酸钪钕钷溶液中加入333.7mL的10mol/L(以钠离子计)碳酸氢钠进行沉淀反应,反应温度为85℃,反应1小时沉淀部分稀土后再加入291.2mL 200g/L(MgO和CaO计)的轻烧白云石水浆沉淀剂,继续反应3小时沉淀剩下的稀土,其中,以钠的摩尔量计,碳酸氢钠沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的360%;以镁和钙的摩尔量计,轻烧白云石水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的160%;

[0098] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为16min,沉淀母液中稀土浓度为0.03g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为45.19%。将稀土复合化合物在700℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为97.14%,比表面积为15m²/g,孔容为0.09mL/g。

[0099] 实施例13

[0100] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为80%,该其制备过程如下:

[0101] 首先,向10L浓度为10g/L(REO计)氯化富铈溶液中加入79.5mL的5mol/L(以铵离子计)碳酸氢铵进行沉淀反应,反应温度为50℃,反应2小时沉淀部分稀土后,再加入357.3mL 120g/L(以CaO计)的氢氧化钙水浆沉淀剂进行沉淀反应,继续反应5小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸氢铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的324%;以钙的摩尔量计,氢氧化钙水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的156%;

[0102] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为14min,沉淀母液中稀土浓度为0.06g/L

(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为79.86%。将稀土复合化合物在750℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为98.53%,比表面积为40m²/g,孔容为0.18mL/g。

[0103] 实施例14

[0104] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为80%,该其制备过程如下:

[0105] 首先,向10L浓度为10g/L(REO计)氯化镧溶液中加入357.3mL 120g/L(以CaO计)的氢氧化钙水浆沉淀剂进行沉淀反应,反应温度为50℃,反应5小时沉淀部分稀土后,再加入79.5mL的5mol/L(以铵离子计)碳酸氢铵进行沉淀反应,继续反应1小时沉淀剩下的稀土,其中,以钙的摩尔量计,氢氧化钙水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的156%;以铵的摩尔量计,碳酸氢铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的324%;

[0106] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为14min,沉淀母液中稀土浓度为0.07g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为80.16%。将稀土复合化合物在750℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为98.13%,比表面积为36m²/g,孔容为0.16mL/g。

[0107] 实施例15

[0108] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为80%,该其制备过程如下:

[0109] 首先,向10L浓度为80g/L(REO计)氯化镧溶液中加入600.7mL的5mol/L(以铵离子计)碳酸铵进行沉淀反应,反应温度为70℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入2.5L 100g/L(MgO计)的高纯氢氧化镁水浆沉淀剂,继续反应3小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的306%;以镁的摩尔量计,氢氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的162%;

[0110] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为16min,沉淀母液中稀土浓度为0.10g/L(REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为80.26%。将稀土复合化合物在800℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为99.29%,比表面积为18m²/g,孔容为0.11mL/g。

[0111] 实施例16

[0112] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为40%,该其制备过程如下:

[0113] 首先,向10L浓度为80g/L(REO计)氯化镧溶液中加入1.8L的5mol/L(以铵离子计)碳酸铵进行沉淀反应,反应温度为70℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入1.3L浓度为

100g/L (MgO计)的高纯氢氧化镁水浆沉淀剂,继续反应3小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的306%;以镁的摩尔量计,氢氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的162%;

[0114] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为17min,沉淀母液中稀土浓度为0.09g/L (REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为40.30%。将稀土复合化合物在800℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为99.36%,比表面积为15m²/g,孔容为0.07mL/g。

[0115] 对比例1

[0116] 本实施例提供了一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及其制备方法,其中氢氧化稀土占所述稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为20%,该其制备过程如下:

[0117] 首先,向10L浓度为80g/L (REO计)氯化镧溶液中加入2.4L的5mol/L (以铵离子计)碳酸铵进行沉淀反应,反应温度为70℃,反应3小时沉淀部分稀土后再加入636.1mL 100g/L (MgO计)的高纯氢氧化镁水浆沉淀剂,继续反应3小时沉淀剩下的稀土,其中,以铵的摩尔量计,碳酸铵沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土碳酸盐摩尔量的306%;以镁的摩尔量计,氢氧化镁水浆沉淀剂的用量为所述稀土复合化合物中的稀土氢氧化物摩尔量的162%;

[0118] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得含稀土氢氧化物和稀土碳酸盐的稀土复合化合物及沉淀母液,抽滤共耗时为35min,沉淀母液中稀土浓度为0.10g/L (REO计),获得的稀土复合化合物中氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为20.11%。将稀土复合化合物在800℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为99.39%,比表面积为12m²/g,孔容为0.06mL/g。

[0119] 对比例2

[0120] 本实施例提供了一种氢氧化稀土及其制备方法,该其制备过程如下:

[0121] 首先,向10L浓度为80g/L (REO计)氯化镧溶液中加入3.1L 5mol/L (氢氧根的摩尔量计)的氢氧化钠沉淀剂,反应温度为70℃,反应6小时,其中以钠的摩尔量计,氢氧化钠沉淀剂的用量为沉淀稀土理论用量的105%;

[0122] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得氢氧化稀土及沉淀母液,抽滤共耗时为360min,沉淀母液中稀土浓度为0.08g/L (REO计)。将氢氧化稀土在800℃下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为98.65%,比表面积为4.5m²/g,孔容为0.015mL/g。

[0123] 对比例3

[0124] 本实施例提供了一种氢氧化稀土及其制备方法,该其制备过程如下:

[0125] 首先,向10L浓度为80g/L (REO计)氯化镧溶液中加入3.1L 100g/L (MgO计)的高纯氢氧化镁水浆沉淀剂,反应温度为70℃,反应6小时,其中以镁的摩尔量计,氢氧化镁水浆沉淀剂的用量为沉淀稀土理论用量的105%;

[0126] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得氢氧化稀土及沉淀母液,抽滤共耗时为300min,沉淀母液中稀土浓度为0.1g/L (REO计)。将氢氧化稀土在800℃下焙

烧,得到的稀土氧化物纯度为95.60%,比表面积为 $6\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.02\text{mL}/\text{g}$ 。

[0127] 对比例4

[0128] 本实施例提供了一种稀土碳酸盐及其制备方法,该其制备过程如下:

[0129] 首先,向10L浓度为 $80\text{g}/\text{L}$ (REO计)氯化镧溶液中加入 3.1L $5\text{mol}/\text{L}$ (铵离子计)的碳酸铵沉淀剂,反应温度为 70°C ,反应6小时,其中以铵的摩尔量计,碳酸铵水浆沉淀剂的用量为沉淀稀土理论用量的105%;

[0130] 沉淀反应完成后对上述反应溶液进行抽滤,分离以获得稀土碳酸盐及沉淀母液,抽滤共耗时为20min,沉淀母液中稀土浓度为 $0.08\text{g}/\text{L}$ (REO计)。将稀土碳酸盐在 800°C 下焙烧,得到的稀土氧化物纯度为99.17%,比表面积为 $9\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.04\text{mL}/\text{g}$ 。

[0131] 从以上实施例可以看出,本发明上述的实例实现了如下技术效果:本发明通过提供一种含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物,且以稀土氧化物的摩尔量计,氢氧化稀土占稀土复合化合物中稀土总量的摩尔比例为30%~95%,其余为稀土碳酸盐。通过向稀土盐溶液同时或先后分步加入包含钙和/或镁碱性化合物的第一沉淀剂和包含铵、钠、钾中的至少一种元素的碳酸盐或碳酸氢盐的第二沉淀剂,然后在稀土盐溶液中的稀土沉淀后进行固液分离,以获得含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物。获得的稀土复合化合物的稀土含量高,过滤性能好。更特别的是,含氢氧化稀土和稀土碳酸盐的稀土复合化合物焙烧后获得的稀土氧化物具有多孔材料的性质,密度低,比表面大,可广泛应用于高性能荧光粉、冶金添加剂、催化剂和玻璃陶瓷等领域,取得了预料不到的效果。而且采用的沉淀剂原料廉价易得,制备过程简单可控,大幅度减少了铵类沉淀剂的用量,降低了氨氮污染;同时由于铵离子与钙/镁碱性化合物存在协同作用,从而促进了钙和/或镁碱性化合物的溶解,将把体系中未反应的固体钙/镁碱性化合物转化为可溶性的钙和/或镁离子,加快了反应速率,解决了因单独采用钙和/或镁沉淀稀土盐溶液过程中存在的产物纯度下降的问题。

[0132] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。