



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115010165 A

(43) 申请公布日 2022.09.06

(21) 申请号 202210555601.3

C01F 17/218 (2020.01)

(22) 申请日 2022.05.20

C01F 17/10 (2020.01)

(71) 申请人 全南县新资源稀土有限责任公司

地址 341899 江西省赣州市全南县含江路  
106号

(72) 发明人 黄正荣 赵军峰 樊佐军 杨少华

董涛 邵宗翔 李燕富 张鷟

张崇明 雷兴国

(74) 专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理

有限公司 11385

专利代理师 吕永齐

(51) Int. Cl.

C01F 17/247 (2020.01)

C01F 17/241 (2020.01)

C01F 17/235 (2020.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种稀土碳酸盐的制备方法、一种稀土氧化物的制备方法

(57) 摘要

本发明属于稀土湿法冶金技术领域,具体涉及一种稀土碳酸盐的制备方法、一种稀土氧化物的制备方法。本发明提供一种稀土碳酸盐的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将可溶性稀土盐、碳酸氢铵和水混合,得到混合溶液;将所述混合溶液和有机高分子絮凝剂混合,得到稀土碳酸盐。本发明提供的制备方法在传统的碳酸氢铵碳沉的过程中,将碳酸氢铵与可溶性稀土盐溶液混合后,再在混合溶液中加入高分子絮凝剂,本发明通过添加高分子絮凝剂有效解决了传统碳酸氢铵沉淀法的沉淀慢,难于过滤的难题,且制备生成的稀土碳酸盐粒度大,晶型好。



1. 一种稀土碳酸盐的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将可溶性稀土盐、沉淀剂碳酸氢铵和水混合,得到混合溶液,所述沉淀剂包括碳酸氢铵、碱金属碳酸酸和碱金属碳酸氢盐中的任意一种;

将所述混合溶液和有机高分子絮凝剂混合发生沉淀反应,得到稀土碳酸盐。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机高分子絮凝剂包括聚氧化乙烯和/或聚丙烯酰胺。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述混合溶液与有机高分子絮凝剂混合前还包括:将所述混合溶液陈化。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述陈化的温度为 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ ,所述陈化的保温时间为 $20\sim 50\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述可溶性稀土盐和沉淀剂的质量比为 $(1\sim 3):(1\sim 2)$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述有机高分子絮凝剂占所述可溶性稀土盐的质量比为 $0.15\sim 0.95\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述沉淀反应的温度为 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ ;所述沉淀反应的保温时间为 $15\sim 30\text{min}$ ;所述沉淀反应在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速为 $250\sim 400\text{r/min}$ 。

8. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,所述陈化在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速为 $250\sim 400\text{r/min}$ 。

9. 一种稀土氧化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

按照权利要求1~8任一项所述制备方法制备得到稀土碳酸盐;

将所述稀土碳酸盐煅烧,得到所述稀土氧化物。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧的温度为 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ ,所述煅烧的保温时间为 $8\sim 24\text{h}$ 。

## 一种稀土碳酸盐的制备方法、一种稀土氧化物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于稀土湿法冶金技术领域,具体涉及一种稀土碳酸盐的制备方法、一种稀土氧化物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 作为稀土熔盐电解法制备稀土金属或者稀土合金的原料,稀土氧化物是市面稀土材料中常见的产品。

[0003] 目前,稀土氧化物的制备方法主要包括液相法,具体为沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法等,其中又以沉淀法最为广泛和实用。工业上以沉淀法制备稀土氧化物时,一般采用碳酸氢铵沉淀氯化稀土溶液,得到稀土碳酸盐沉淀后,经焙烧得到稀土氧化物。碳酸氢铵作为一种廉价的工业沉淀剂,能降低稀土氧化物生产成本,依次被广泛使用。

[0004] 但是采用碳酸氢铵沉淀氯化稀土时,易生成大体积的絮状沉淀,不仅增加过滤难度,更导致生成的稀土氧化物粒度小,极易团聚、流动性差,而且有可能夹杂料液造成产品质量不合格。因此在一定程度上限制了碳酸氢铵沉淀法在稀土氧化物生产上的应用。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种稀土碳酸盐的制备方法、一种稀土氧化物的制备方法。本发明提供的制备方能够制备得到粒度大,晶型好的稀土碳酸盐,进而制备得到大颗粒沙状、高溶解速度的稀土氧化物。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种稀土碳酸盐的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 将可溶性稀土盐、碳酸氢铵和水混合,得到混合溶液,所述沉淀剂包括碳酸氢铵、碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐中的任意一种;

[0008] 将所述混合溶液和有机高分子絮凝剂混合发生沉淀反应,得到稀土碳酸盐。

[0009] 优选的,所述有机高分子絮凝剂包括聚氧化乙烯和/或聚丙烯酰胺。

[0010] 优选的,所述混合溶液与有机高分子絮凝剂混合前还包括:将所述混合溶液陈化。

[0011] 优选的,所述陈化的温度为25~60℃,所述陈化的保温时间为20~50min。

[0012] 优选的,所述可溶性稀土盐和沉淀剂的质量比为(1~3):(1~2)。

[0013] 优选的,所述有机高分子絮凝剂占所述可溶性稀土盐的质量比为0.15~0.95%。

[0014] 优选的,所述沉淀反应的温度为25~60℃;所述沉淀反应的保温时间为15~30min;所述沉淀反应在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速为250~400r/min。

[0015] 优选的,所述陈化在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速为250~400r/min。

[0016] 本发明提供一种稀土氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0017] 按照上述技术方案所述制备方法制备得到稀土碳酸盐;

[0018] 将所述稀土碳酸盐煅烧,得到所述稀土氧化物。

[0019] 优选的,所述煅烧的温度为900~950℃,所述煅烧的保温时间为8~24h。

[0020] 本发明提供一种稀土碳酸盐的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将可溶性稀土盐、碳酸氢铵和水混合,得到混合溶液,所述沉淀剂包括碳酸氢铵、碱金属碳酸酸和碱金属碳酸氢盐中的任意一种;将所述混合溶液和有机高分子絮凝剂混合发生沉淀反应,得到稀土碳酸盐。本发明提供的制备方法在传统的碳沉的过程中,将沉淀剂与可溶性稀土盐溶液混合后,再在混合溶液中加入高分子絮凝剂,本发明通过添加高分子絮凝剂有效解决了传统碳沉淀法的沉淀慢,难于过滤的难题,且制备生成的稀土碳酸盐粒度大,晶型好。

[0021] 本发明提供一种稀土氧化物的制备方法,包括以下步骤:按照上述技术方案所述制备方法制备得到稀土碳酸盐;将所述稀土碳酸盐煅烧,得到所述稀土氧化物。本发明提供的制备方法采用上述方案制备得到粒度大,晶型好的稀土碳酸盐为煅烧原料,在煅烧过程中不仅将稀土碳酸盐烧结为稀土氧化物,同时高温去除稀土碳酸盐中夹带的有机高分子絮凝剂,制取的稀土氧化物为大颗粒沙状的粉末,不仅直收率高,且纯度高,有效提高稀土氧化物在稀土熔盐中的溶解速度。

### 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备的碳酸镨钆的实物图;

[0023] 图2为本发明实施例2制备的碳酸铈的实物图;

[0024] 图3为本发明实施例3制备的碳酸钷的实物图。

### 具体实施方式

[0025] 本发明提供一种稀土碳酸盐的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 将可溶性稀土盐、碳酸氢铵和水混合,得到混合溶液,所述沉淀剂包括碳酸氢铵、碱金属碳酸酸和碱金属碳酸氢盐中的任意一种;

[0027] 将所述混合溶液和有机高分子絮凝剂混合发生沉淀反应,得到稀土碳酸盐。

[0028] 在本发明中,如无特说明,所用原料均为本领域技术人员熟知的市售产品。

[0029] 本发明将可溶性稀土盐、沉淀剂和水混合(以下称为第一混合),得到混合溶液,所述沉淀剂包括碳酸氢铵、碱金属碳酸酸和碱金属碳酸氢盐中的任意一种。

[0030] 在本发明中,所述可溶性稀土盐具体优选为氯化稀土。

[0031] 在本发明中,所述可溶性稀土盐具体优选为氯化镨钆、氯化铈或氯化钷。

[0032] 在本发明中,所述沉淀剂包括碳酸氢铵、碱金属碳酸酸和碱金属碳酸氢盐中的任意一种,更优选为碳酸氢铵。

[0033] 在本发明中,所述可溶性稀土盐和沉淀剂的质量比为优选(1~3):(1~2),更优选为(3~7):(3~5),进一步优选为(15~35):(15~22)。

[0034] 在本发明的具体实施例中,所述可溶性稀土盐和沉淀剂的质量比具体优选为2:1、3.18:1、3.33:1。

[0035] 在本发明中,所述第一混合的优选具体优选为可溶性稀土盐溶液和沉淀剂溶液。

[0036] 在本发明中,所述可溶性稀土盐溶液具体优选为氯化稀土溶液。

[0037] 在本发明中,所述可溶性稀土盐溶液的质量浓度优选为40~80g/L。

[0038] 在本发明的具体实施例中,所述可溶性稀土盐溶液的质量浓度具体优选为50g/L或70g/L。

- [0039] 在本发明中的具体实施例中,所述可溶性稀土盐溶液的体积具体优选为300mL或500mL。
- [0040] 在本发明中,所述沉淀剂溶液的质量浓度优选为70~120g/L。
- [0041] 在本发明的具体实施例中,所述沉淀剂溶液的质量浓度具体优选为75g/L或110g/L。
- [0042] 在本发明中的具体实施例中,所述沉淀剂溶液的体积具体优选为300mL或500mL。
- [0043] 在本发明中,所述第一混合的顺序优选为:
- [0044] 将所述可溶性稀土盐溶解于部分水中,形成可溶性稀土盐溶液;
- [0045] 将所述沉淀剂溶解于剩余水中,得到沉淀剂溶液;
- [0046] 将所述可溶性稀土盐溶液和所述沉淀剂溶液混合。
- [0047] 在本发明中,所述可溶性稀土盐溶液和所述沉淀剂溶液混合的温度优选为20~60℃,更优选为25~60℃。
- [0048] 在本发明的具体实施例中,所述可溶性稀土盐溶液和所述沉淀剂溶液混合的温度具体优选为25℃、40℃或60℃。
- [0049] 在本发明中,所述可溶性稀土盐溶液和所述沉淀剂溶液混合优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选250~400r/min,更优选为300r/min。
- [0050] 在本发明中,得到所述混合溶液后,本发明优选还包括将所述混合溶液陈化,得到陈化溶液,将所述陈化溶液和所述有机高分子絮凝剂混合。
- [0051] 在本发明中,所述陈化的温度优选为20~60℃,更优选为25~60℃。
- [0052] 在本发明的具体实施例中,所述陈化的温度具体优选为25℃、40℃或60℃。
- [0053] 在本发明中,所述陈化的保温时间优选为20~50min,更优选为30min。
- [0054] 在本发明中,所述陈化优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选为250~400r/min,更优选为300r/min。
- [0055] 得到混合溶液或陈化溶液后,本发明将所述混合溶液或陈化溶液和有机高分子絮凝剂混合(以下称为第二混合)发生沉淀反应,得到稀土碳酸盐。
- [0056] 在本发明中,所述有机高分子絮凝剂优选包括聚氧化乙烯和/或聚丙烯酰胺,更优选为聚氧化乙烯或聚丙烯酰胺。
- [0057] 在本发明中,所述第二混合时,所述有机高分子絮凝剂优选以有机高分子絮凝剂水溶液的形式进行所述第二混合。
- [0058] 在本发明中,所述有机高分子絮凝剂水溶液的质量浓度优选为2g/L。
- [0059] 在本发明中,所述有机高分子絮凝剂水溶液的体积优选为3~7mL。
- [0060] 在本发明的具体实施例中,所述有机高分子絮凝剂水溶液的体积具体优选为3mL、5mL或7mL。
- [0061] 在本发明中,所述有机高分子絮凝剂占所述可溶性稀土盐的质量比优选为0.15~0.95‰。更优选为0.17~0.93‰。
- [0062] 在本发明的具体实施例中,所述有机高分子絮凝剂占所述可溶性稀土盐的质量比具体优选为0.4‰、0.93‰、0.17‰。
- [0063] 在本发明中,所述第二混合的温度优选为20~60℃,更优选为25~60℃。
- [0064] 在本发明的具体实施例中,所述第二混合的温度具体优选为25℃、40℃或60℃。

[0065] 在本发明中,所述第二混合优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选为250~400r/min,更优选为300r/min。

[0066] 在本发明中,所述沉淀反应的温度优选为20~60℃,更优选为25~60℃。

[0067] 在本发明的具体实施例中,所述沉淀反应的温度具体优选为25℃、40℃或60℃。

[0068] 在本发明中,所述沉淀反应的保温时间优选为15~30min。

[0069] 在本发明的具体实施例中,所述沉淀反应的保温时间具体优选为15min、20min或25min。

[0070] 在本发明中,所述沉淀反应优选在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速优选为250~400r/min,更优选为300r/min。

[0071] 在本发明中,所述沉淀反应后固液分离得到沉淀反应的固相产物,本发明优选对所述固相产物进行后处理,得到所述稀土碳酸盐。在本发明中,所述固液分离优选为过滤,本发明对所述过滤的具体实施方式没有特殊要求。在本发明中,所述后处理优选包括:依次进行水洗和干燥。本发明对所述水洗的具体实施过程没有特殊要求。本发明优选对所述水洗的固相产物真空抽干,得到所述稀土碳酸盐。

[0072] 本发明通过添加高分子絮凝剂有效解决了传统碳酸氢铵沉淀法的沉淀慢,难于过滤的难题,且制备生成的稀土碳酸盐粒度大,晶型好。

[0073] 本发明提供了一种稀土氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0074] 按照上述技术方案所述制备方法制备得到稀土碳酸盐;

[0075] 将所述稀土碳酸盐煅烧,得到所述稀土氧化物。

[0076] 在本发明中,煅烧的温度优选为900~950℃。

[0077] 在本发明中,所述煅烧的保温时间优选为8~24h。

[0078] 本发明提供的制备方法采用上述方案制备得到粒度大,晶型好的稀土碳酸盐为煅烧原料,在煅烧过程中不仅将稀土碳酸盐烧结为稀土氧化物,同时高温去除稀土碳酸盐中夹带的有机高分子絮凝剂,制取的稀土氧化物为大颗粒沙状的粉末,不仅直收率高,且纯度高,有效提高稀土氧化物在稀土熔盐中的溶解速度。

[0079] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0080] 实施例1

[0081] 取50g/L氯化镨钕溶液500mL于2L烧杯中,开启搅拌调整转速300r/min,保持氯化稀土溶液温度25℃,往烧杯分加入500mL,75g/L碳酸氢铵溶液,保持温度25℃,搅拌速度不变,陈化30min后加入5mL,2g/L聚氧化乙烯水溶液,保持搅拌速度不变进行沉淀反应15min,将得到的沉淀反应液过滤、水洗、干燥,得到碳酸镨钕;

[0082] 将碳酸镨钕在950℃条件下煅烧10h,得到氧化镨钕。

[0083] 测量本实施例制备的氧化镨钕的性能,本实施例制备的氧化镨钕粒度分布均匀且中心粒径为70μm,SEM图显示为沙状,在稀土熔盐中的溶解速度快。

[0084] 实施例2

[0085] 取50g/L氯化铈溶液300mL于2L烧杯中,开启搅拌调整转速300r/min,保持氯化稀土溶液温度40℃,往烧杯分加入300mL,75g/L碳酸氢铵溶液,保持温度40℃,搅拌速度不变,陈化30min后加入7mL,2g/L聚丙烯酰胺水溶液,保持搅拌速度不变进行沉淀反应20min,将

得到的沉淀反应液过滤、水洗、干燥,得到碳酸铈;

[0086] 将碳酸铈在900℃条件下煅烧14h,得到氧化铈。

[0087] 测量本实施例制备的氧化铈的性能,本实施例制备的氧化铈粒度分布均匀且中心粒径为50 $\mu\text{m}$ ,SEM图显示为沙状,在稀土熔盐中的溶解速度快。

[0088] 实施例3

[0089] 取70g/L氯化钇溶液500mL于2L烧杯中,开启搅拌调整转速300r/min,保持氯化稀土溶液温度60℃,往烧杯分加入500mL,110g/L碳酸氢铵溶液,保持温度40℃,搅拌速度不变,陈化30min后加入3mL,2g/L聚氧化乙烯水溶液,保持搅拌速度不变进行沉淀反应25min,将得到的沉淀反应液过滤、水洗、干燥,得到碳酸钇;

[0090] 将稀土碳酸盐在930℃条件下煅烧12h,得到氧化钇。

[0091] 测量本实施例制备的氧化钇的性能,本实施例制备的氧化钇粒度分布均匀且中心粒径为60 $\mu\text{m}$ ,SEM图显示为沙状,在稀土熔盐中的溶解速度快。

[0092] 对比例1

[0093] 取50g/L氯化镨钕溶液500mL于2L烧杯中,开启搅拌调整转速300r/min,保持氯化稀土溶液温度25℃,往烧杯分加入500mL,75g/L碳酸氢铵溶液,保持温度25℃,搅拌速度不变,进行沉淀反应90min,将得到的沉淀反应液过滤、水洗、干燥,得到碳酸镨钕;

[0094] 将碳酸镨钕在950℃条件下煅烧10h,得到氧化镨钕。

[0095] 测量本对比例制备的氧化镨钕的性能,本对比例制备的氧化镨钕粒度分布不均匀,易团聚,在稀土熔盐中的溶解速度比实施例1~3制备的稀土氧化物产品慢。

[0096] 对比例2

[0097] 取50g/L氯化镨钕溶液500mL于2L烧杯中,开启搅拌调整转速300r/min,保持氯化稀土溶液温度25℃,往烧杯分加入500mL,75g/L碳酸氢铵溶液后,立即加入5mL和2g/L聚氧化乙烯水溶液,保持温度25℃,搅拌速度不变,进行沉淀反应90min,将得到的沉淀反应液过滤、水洗、干燥,得到碳酸镨钕;

[0098] 将稀碳酸镨钕在950℃条件下煅烧10h,得到氧化镨钕。

[0099] 测量本对比例制备的氧化镨钕的性能,本对比例制备的氧化镨钕粒度分布不均匀,易团聚,在稀土熔盐中的溶解速度比实施例1~3制备的稀土氧化物产品慢。本对比例中由于絮凝剂的絮凝能力减小,沉淀速度变慢,和对比例1中不加入絮凝剂沉降的时间完全一样,需要较长时间才能沉淀完全。

[0100] 对比例3

[0101] 取70g/L氯化镨钕溶液500mL于2L烧杯中,开启搅拌调整转速300r/min,保持氯化稀土溶液温度60℃,往烧杯分加入500mL,110g/L碳酸氢铵溶液,保持温度40℃,搅拌速度不变,陈化30min后加入3mL,1g/L聚氧化乙烯水溶液,保持搅拌速度不变进行沉淀反应60min,将得到的沉淀反应液过滤、水洗、干燥,得到碳酸镨钕;

[0102] 将碳酸镨钕在930℃条件下煅烧14h,得到氧化镨钕。

[0103] 测量本对比例制备的氧化镨钕的性能,本对比例制备的氧化镨钕粒度分布不均匀,易团聚,在稀土熔盐中的溶解速度比实施例1~3制备的稀土氧化物产品慢。本对比例中絮凝剂加入量不足,絮凝能力有限,沉淀速度慢,虽然相比于对比例1和对比例2所需要的沉降时间有所减少,但仍需要很长时间才能沉淀完全。

[0104] 尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述,但它仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部实施例,人们还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例,这些实施例都属于本发明保护范围。





图1



图2



图3