第 11 期 2002 年 11 月 Vol. 18, No. 11 Nov., 2002

₩ 研究简报

碳酸氢铵与氯化钇反应及结晶产物的组成和晶相类型

李永绣* 黎 敏 何小彬 辜子英 胡平贵 周雪珍 (南昌大学稀土工程研究中心,南昌 330047)

关键词:	碳酸钇	晶相类型	结晶	碳酸氢铵
分类号:	0611.65	0614. 32+2		

0 引 言

碳酸根具有多个配位氧原子,在与金属离子配 位时可以采取多种配位方式,形成多种组成和结构 类型的化合物。稀土离子具有较高的电荷和离子半 径,在化合物中可以有较高的配位数。因此,稀土可 以与碳酸根形成多种类型的碳酸盐,包括正盐、碱式 盐、酸式盐、复盐以及与其它稀土离子或过渡金属离 子形成固溶体,它们的性质可以有较大的差别。在 工业生产上究竟以何种形式结晶对于保证产品纯 度、结晶速度和分离效果,降低生产成本具有重要意 义。因此,需要对各种结晶类型的形成条件及其相 关性有更全面的了解。

分析有关碳酸钇的制备和性能的研究报道^[1-4] 可以发现,虽然多数类型的碳酸钇都已制备出来并 进行了性能表征,但它们与制备条件之间的相关性 并不清楚。K. Nagashima 和 H. Wakitaetc 在文献^[2] 中指出碳酸钇可在 20~30℃形成碳酸钇复盐,在 40~150℃之间则形成水菱钇型结晶,而在文献^[3]中 则认为,在 20~50℃碳酸钠溶液中,可形成碳酸钇 钠复盐,在 60℃以上则形成无定型沉淀。而我们的 研究结果表明其实际情况并非如此,温度只是影响 结晶类型以及结晶速度的因素之一,对结晶类型影 响较大的主要是加料比。这后一方面的影响是以前 文献中很少注意的,也是以往研究结果中存在诸多 矛盾的关键原因。本文用 pH 原位测定法研究了碳 酸钇的沉淀与结晶过程,用化学分析和 X- 射线衍射 分析确定了各种条件下用碳酸氢铵从氯化钇溶液中 沉淀的碳酸钇及结晶产物的晶相类型和化学组成, 并对两种典型晶相产物的外观形貌进行了扫描电镜 观察。

1 实验部分

氯化钇料液取自江西龙南稀土冶炼厂,浓度为 1.45mol・L⁻¹, Y₂O₃/RE₂O₃ > 99.99%。其它所用试 剂均为分析纯。

采用将碳酸氢铵分一步或多步加入到氯化钇溶 液中,或将氯化钇溶液分一步或多步加入到碳酸氢 铵溶液中,或以同步加料方式来沉淀钇。用 pH-3C 型精密计测定陈化过程中平衡溶液的 pH 值。其结 晶过程可由沉淀特性(下沉速度、晶粒大小)和 X-射 线衍射图的变化来观察;稀土含量测定用 EDTA 容 量滴定法;沉淀中 C、H、N 含量用 PE 2400 元素分析 仪测定;Cl 含量用硫氰酸汞 - 硝酸铁比色法测定;X-射线粉末衍射在 D/Max-3B 型衍射仪上进行。结晶 的外观形貌采用日立产 S-600 扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 加料比和陈化温度对碳酸钇结晶的影响

前文¹⁵⁻⁷¹我们提出了一种通过观察沉淀及陈化 过程中溶液 pH 值的变化来判断结晶是否进行和进 行程度的方法,并用于确定各稀土碳酸盐的结晶活 性区域。在用碳酸氢铵沉淀钇时,碳酸氢根中的碳酸 根与钇形成沉淀而放出氢离子,使溶液 pH 值有一

收稿日期:2002-05-04。收修改稿日期:2002-08-12。

国家自然科学基金资助项目(No. 59764001)和江西省自然科学基金资助项目(No. Q97001)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: ncu. 2000-lyx@ 263. net

第一作者:李永绣,男,40岁,教授,博导;研究方向:配位化学,稀土冶金与材料化学。

个下降过程。在陈化过程中,若无结晶化反应则由 于碳酸盐的水解会使溶液 pH 值升高。当陈化过程 中有结晶化反应发生时、则由于结晶化反应会放出 氢离子也会使溶液 pH 值下降。因此, 在加料反应时 溶液 pH 值下降与沉淀反应相对应, 而在陈化过程 中的溶液 pH 值下降则与结晶化过程相关。通过测 定反应和陈化过程中的 pH 值变化,可以判定陈化 过程中是否产生了结晶转化。对这一 pH 值变化的 表述可以用多种形式,如陈化过程 pH 值与时间的 关系图, 陈化一定时间后的 pH 值与加料比的关系 图等等。图 la 为 25℃下用碳酸氢铵分步沉淀钇时 以每次加料后陈化 5min 时的 pH 值 (表示为 pH50) 对加料比所作的关系图。在高配比区域(碳酸氢铵 与钇的加料摩尔比超过3)可观察到有明显的下陷 区,表明常温下碳酸钇易于在高配比区域结晶,而在 低配比区域则难以结晶。当在 50℃时进行同样的实 验,所得 pHso-加料比图 (见图 1b) 在低配比区域有



图 1 碳酸氢铵分步沉淀钇时 pH₅₀ 与加料比 (HCO₅⁻/Y³⁺)间的关系曲线(a)25℃,(b) 50℃

Fig. 1 Relation curves of pH₃₀ and feed molar ratio (HCO₃⁻/Y³⁺) when yttrium ion was precipitated step-wise by ammonium bicarbonate under 25℃ (a) or 50℃ (b) 下陷区,而且是两个下陷区,表明在较高温度下,碳 酸钇易于在低配比区域结晶。至于为什么在图上出 现两个下限区,目前还未找到合理的解释。该曲线在 高配比区域未见下陷区,因为在此之前碳酸钇已在 低配比区域完全结晶,在进入高配比区域后没有新 形成的沉淀,没有结晶化反应,所以就不会有 pH 下 陷区。要证明加热条件下高配比区域是否是结晶活 性的,需采用反加料沉淀法或一次性多比例分别加 料反应法。

图 2 为不同加料比条件下一次性加料后分别在 25℃和 50℃下陈化时 pH 值随时间的变化。对比图 1(b)和图 2(b),可以看出在加热条件下碳酸钇有两 个结晶活性区域,在高配比区仍然是结晶活性的。与 图 1(a)相似,图 2(a)的结果也表明,常温下碳酸钇 只在高配比区域表现为结晶活性,而在低配比区域 是结晶惰性的。

从图 2a 和图 2b 可以看出,提高陈化温度会促进碳酸氢铵的水解,进而使体系的 pH 值升高。碳酸



图 2 不同加料比下碳酸氢铵沉淀钇后溶液 pH 与陈化 时间的关系曲线

<sup>Fig. 2 Relation curves of solution pH and aging time when precipitated with different feed molar ratios (The numbers beside the curves are the feed molar ratio of HCO₃⁻/Y³⁺, and the aging temperature:
(a) 25°C; (b) 50°C)</sup>

氢铵用量越多,反应达到平衡后的 pH 值也越高。这 一作用与结晶化反应使体系 pH 值降低的作用刚好 相反,所以会出现 pH 值并不下降的结晶化过程。

2.2 不同条件下沉淀和结晶产物的组成分析

对不同条件下所得到的代表性样品的元素分析 及组成关联结果列于表 1、表 2 和表 3 中。由表 1 和 表 2 中的结果可见,低配比及等配比区域反应所生 成的无定型沉淀中的 Y₂O₃ 与 CO₃²⁻的摩尔比均在 1:2.5 左右,为非化学计量组成的沉淀,而且沉淀中 杂质 Cl⁻离子的含量较高,含水量也比较高。随着陈 化过程中无定型沉淀向晶型沉淀转变,产物中 CO₃²⁻与 Y₂O₃ 摩尔比增大,水和 Cl⁻离子的含量减 小,稀土总量增大。在多数情况下所得产物的组成 接近水菱钇型碳酸钇,但由于反应过程中碳酸根含 量小,有一定量的氯离子进入沉淀而使碳酸根与钇 离子的摩尔比不足 1.5。提高料液初始温度能使碳 酸钇结晶程度更趋完全,Y₂O₃ 与 CO₃²⁻的摩尔比更 趋近于 1:3 的水菱钇型正碳酸盐组成。

高配比区域反应产物的组成分析见表 3。与无 定型沉淀相比,晶型沉淀的组成中 NH₄⁺与 CO₃²⁻ 的含量增大,水份含量减小。其组成可用(NH₄)_{*}Y (CO₃)_b(OH)_c·nH₂O 表示,其中 a < 1, 1 < b < 2, c = 3 + a - 2b。说明该区域反应产物的组成在形式 上接近复盐的组成,但与理论上复盐的组成(NH₄)Y (CO₃)₂ · nH₂O 还是有一些不同。根据文献^[5]及表 3 中数据可见,碳酸氢铵加入量的增多和结晶温度的 提高都有利于增加结晶产物中 NH₄ · 和 CO₃²⁻的含 量,并使结晶速度加快,结晶程度更高,其组成形式 更接近于复盐。当碳酸氢铵用量足够大,陈化时间足 够长时,可以得到组成为(NH₄)Y(CO₃)₂ · H₂O 的碳 酸钇铵复盐结晶。

2.3 结晶产物的 XRD 分析与晶相类型

分别对低配比、等配比和高配比条件下所得的 结晶碳酸钇样品进行 X-射线衍射分析,结果表明, 在低配比和等配比反应区域,所得晶型沉淀(其中图 3a-1 对应于表 2 中的 5 号样,图 3a-2 对应于表 1 中 的 2 号样)的图谱(图 3a)与标准图谱(JCPS 25-1010)相同,均为水菱钇型(Tengerite)正碳酸盐。 图 3b 为高配比区域结晶样品(对应于表 3 中的 7 号 样)的 XRD 图谱,结晶产物的衍射峰强度高,且相对 强度差别很大。在现有的 XRD 标准卡中未见有碳酸 钇铵复盐的衍射图,在文献中也未见到关于这一类 型碳酸稀土的 XRD 图谱的讨论。可认为是一新型碳 酸钇铵结晶相。

表 1 低配比(HCO3⁻/Y³⁺=1.5)结晶区沉淀和结晶产物的组成分析结果

 Table 1
 Composition Analyses of Products Precipitated or Crystallized from Lower Feed Molar

Ratio (HCO_{3⁻}/Y³⁺ = 1.5) Zone (Values in Parentheses are Calculated from the Composition)

aging temperature and crystal type	C%	H%	C1%	Y%	composition	
25°C, amorphous	4. 23(4. 19)	5.626(5.64)	2.88(2.97)	25.00(24.87)	$Y_2(CO_3)_2 \ {}_{5}Cl_0 \ {}_{6}(OH)_0 \ {}_{4} \cdot 20H_2O$	(1)
40°C, crystal	8.52(8.93)	1.250(1.24)	0.15(-)	44.59(44.16)	$Y_2(CO_3)_{3\ 0} \cdot 2.5H_2O$	(2)

表 2	等配比(HCO3)	·/Y ³⁺	=3.0)结晶区沉淀和结晶	产物的组成分析结果
-----	-----------	-------------------	---------------	-----------

Table 2 Composition Analyses of Products Precipitated or Crystallized from Equal Feed Molar

Ratio (HCO_{3⁻}/Y³⁺ = 3.0) Zone (Values in Parentheses are Calculated from the Composition)

aging temperature and crystal type	C%	Н%	Cl%	Y%	composition	
40°C, amorphous	6.81(6.86)	2.37(2.33)	0.61(0.67)	41.61(42.02)	$Y_2(CO_3)_2 \ {}_{42}Cl_0 \ {}_{08}(OH)_1 \ {}_{08} \cdot 4.4H_2O$	(3)
60°C, crystal	8.84(8.81)	1.15(1.14)	0.035()	45.46(45.15)	$Y_2(CO_3)_2 _{88}(OH)_0 _{24} \cdot 2. 1 H_2O$	(4)
50°C (hot feed), crystal	8.99(8.96)	1.22(1.11)	0.021()	45.06(44.85)	$Y_2(CO_3)_{2.96}(OH)_{0.08} \cdot 2.2H_2O$	(5)

表 3 高配比(HCO3⁻/Y³⁺=6.5或15)结晶区沉淀和结晶产物的组成分析结果

Table 3 Composition Analyses of Products Precipitated or Crystallized from Higher Feed Molar

Ratio(HCO ₃ -/Y ²	³⁺ = 6. 5 or 15) Zone	(Values in Parentheses are	Calculated from the	Composition)
---	----------------------------------	----------------------------	---------------------	--------------

feed molar ratio, crystal type,	6.00	110	Nor	Ver	····	
aging time and temperature	C%	H%	N%	¥ %	composition	
6.5, amorphous, 5min, 25°C	7.02(7.05)	2.99(2.91)	2.76(2.78)	39. 17(39. 29)	(NH ₄) _{0 45} Y(CO ₃) _{1 33} (OH) _{0 80} · 2H ₂ O	(6)
6.5, crystal, 12h, 25°C	7.37(7.58)	3.22(3.48)	3.60(3.75)	33.34(34.00)	$(NH_4)_{0.70}Y(CO_3)_{1.65}(OH)_{0.40} \cdot 3H_2O$	(7)
6.5, crystal, 12h, 60°C	8.65(8.61)	3.03(2.98)	3.86(3.91)	36. 11(35. 47)	(NH ₄) _{0 70} Y(CO ₃) _{1 80} (OH) _{0 10} • 2. 2H ₂ O	(8)
15, crystal, 6h, 25°C,	9.76(9.80)	2.51(2.45)	5.68(5.72)	36.6(36.3)	$(NH_4)Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$	(9)

· 1141 ·



图 3 等配比(a-1)、低配比(a-2)和高配比(b)加料区结晶 产物的 XRD 衍射图

Fig. 3 XRD patterns of products crystallized from equal (a-1), lower(a-2) and higher (b) feed molar ratio zone

文献^[4]中曾指出碳酸钇在低温(如小于10℃)下易 形成复盐,而在较高温度下易形成水菱钇型正碳酸 盐。我们的结果表明,当碳酸氢铵用量大时,无论采 用正序还是反序加料,在常温和加热条件下均可得 到类复盐结晶产物,而并非是水菱钇型结晶。尽管 由于加料比的不同,结晶产物的组成有所差异,但其 XRD 衍射形式是相同的。

2.4 主要结晶产物的外观形貌分析

对两个结晶活性区域得到的两种组成和晶相类 型不同的钇碳酸盐进行扫描电镜观察,其外观形貌 的电镜照片如图 4 所示。可见这两个反应区域的结 晶产物的颗粒外形是不同的。图 4a 为表 2 中样品 5 的电镜照片,是水菱钇型碳酸钇,其外形近似于球 形,它是由一点向周围一维放射状生长而形成的。



图 4 等配比反应区制备的结晶碳酸钇(a)和高配比反应区 制备的准碳酸钇铵复盐结晶(b)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of yttrium carbonate prepared at equal feed molar ratio (a) and quasi-double ammonium yttrium carbonate obtained in higher feed molar ratio zone (b)

而高配比区域结晶产物(表3中样品7)的外形为规则菱形片状(图4b),而且,从其晶体外形看来,是属于螺旋层错生长机理生长的结晶产物。



- [1] Sastky R. L. N., Yoganarasimhan S. R. et al J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, (28), 1165.
- [2] Wakita H., Nagashima K. Bull. of the Chem. Soc. of Jpn., 1972, 45, 2476.
- [3] Mochizuki A., Nagashima K., Wakita H. Bull. of the Chem. Soc. Jpn., 1974, 47(3), 755.
- [4] Nagashima K., Wakita H. Bull. of the Chem. Soc. of Jpn., 1973, 46, 152.
- [5] LI Yong-Xiu(李永绣), LI Min(黎 敏), HE Xiao-Bin(何 小彬) et al Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 1998, (1), 165.
- [6] LI Yong-Xiu(李永绣), HE Xiao-Bin(何小彬), HU Ping-Gui(胡平贵) et al Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society), 2000, 1, 79.
- [7] Li Yongxiu, Li Min, Hu Pinggui et al Proceedings of International Symposium on Industrial Crystallization, Tianjin, Beijing: Chemical Industry Press, 1998, p49 ~ 52, 85 ~ 88.

The Composition and Crystalline Phase Type of Products Obtained by Precipitating Yttrium Ion with Ammonium Bicarbonate

LI Yong-Xiu^{*} LI Min HE Xiao-Bin GU Zi-Ying HU Ping-Gui ZHOU Xue-Zhen (Rare Earth Engineering Technology Research Center, Nanchang University, Nanchang 330047)

The relationships of crystal type, crystallization speed, purity, grain size and shape of rare earth carbonate with precipitation and crystallization conditions are very important for the production of rare earth carbonate with high efficiency, high quality and low cost. It is necessary for us for further understand the crystallization process mechanism and the factors effect on the crystallization. In the present paper, the crystallization characteristic. composition and crystal phase type of yttrium carbonates or ammonium yttrium carbonates precipitated from yttrium chloride solution using ammonium bicarbonate as precipitant were determined by chemical analysis, X-ray powder diffraction and the pH situ-determination. It was found that the crystal phase type was dominated by the feed molar ratio of ammonium bicarbonate to yttrium chloride, and the crystallization speed and the crystal composition were also influenced by temperature, feed manner and aging period etc. When precipitating and aging under lower temperature, crystallization is easy to take place in the high feed molar ratio zone, and when increasing temperature, crystallization will take place both in lower and higher feed molar ratio zones. The results show that spherical yttrium carbonate with tengerite type crystal phase can be formed within the temperature 30 ~ 70°C when feed molar ratio of ammonium bicarbonate to yttrium chloride is less than 4, and that a rhombus flake crystal, which possesses the composition of ammonium yttrium quasi-double carbonate and a new XRD pattern, is formed when the feed molar ratio is over 4. Their compositions can be represented as $(NH_4)_*Y(CO_3)_b(OH)_c \cdot nH_2O$, a < 1, 1 < b < 12, c = 3 + a - 2b. A fine crystal of ammonium yttrium double carbonate with the formula of $(NH_4)Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ can also be obtained as using an enough amount of ammonium bicarbonate and aging enough time.

Keywords:	vttrium carbonate	crystal phase type	crystallization	ammonium bicarbonate
itey wor do.	Juitani caroonate	crystan phase type	CI J DIMINIZATION	within older ounder