

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C01F 17/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01131688.8

[43]公开日 2002年6月19日

[11]公开号 CN 1354136A

[22]申请日 2001.12.29 [21]申请号 01131688.8

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 吴耀明 杨登五 唐定骧 申家成

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 无水氯化富钇混合稀土的制备方法

[57]摘要

本发明属于无水氯化稀土的制备方法。该方法在开口反应器中,用过量氯化铵氯化富钇混合稀土氧化物或氧化钇,施加400℃~520℃高温和搅拌,得到水不溶物小于1%的氯化产物,解决富钇混合稀土氧化物或氧化钇在氯化铵干法氯化时水不溶物含量高的难题,该法可操作性强,工艺和设备简单,批量生产的产品稳定,易于工业规模产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种无水氯化富钇混合稀土的制备方法，其特征在于采用原料为 99.5%富钇混合稀土氧化物其相对组成为：Y56.22、La2.15、Ce 0.52、 Pr 1.20、Nd4.16、Sm3.59、Eu<0.5、Gd6.03、Tb1.74、Dy9.68、Ho2.53、Er 5.21、Tm1.05、Yb 4.23、Lu 1.04 或 99%氧化钇和 99.8%氯化铵以摩尔比 1: 10~18，将原料投入开口圆柱形容器中，外加热至 400℃~520℃，搅拌速率 1~5 转 / 分，得到的氯化富钇混合稀土水不溶物 0~1%。

# 说 明 书

---

## 无水氯化富钇混合稀土的制备方法

技术领域：本发明属于无水氯化富钇混合稀土的制备方法。

背景技术：无水氯化稀土是熔盐电解制取金属或合金及制取稀土金属有机化合物的基本原料；过去四十年中，普遍使用的用氯化铵干法氯化法和用盐酸溶解形成水合氯化物后再脱水的湿法氯化，工艺已经相当成熟，这两种主要方法在各国稀土专业书籍中均有公开，氯化轻稀土，水不溶物可以容易控制在3~5%之内，但是，用于富钇混合稀土这样的钇组重稀土氯化，水不溶物很难控制在要求之内，特别是使用比湿法氯化工艺简单氯化铵干法氯化，水不溶物常超过15%，这是由于富钇混合稀土中，钇组重稀土成分占83%以上，轻稀土比例很小，钇的特性和镧系收缩的影响，富钇混合稀土比轻稀土更难氯化；中国专利87100845公开的题为“无水氯化稀土的制备及其电解”，该方法采用高温熔盐脱水，主要针对轻稀土进行制备，在电解过程中利用阳极产生的氯气直接氯化。

发明内容：本发明目的是提供一种无水氯化富钇混合稀土的制备方法，该方法是在开口氯化反应器中，用氯化铵干法氯化稀土氧化物，过量氯化铵升华和分解产物作为保护性气体，制取水不溶物小于1%无水氯化富钇混合稀土或无水氯化钇以及氯化铵混合物，该混合物可直接用于电解或在另一密闭容器中加热分解掉氯化铵后再应用。

本发明用氯化铵干法氯化反应过程如下：

主反应为： $Ym_2O_3 + 6NH_4Cl = 2 YmCl_3 + 3H_2O + 6NH_3 + (\text{热})$

副反应为： $YmCl_3 + H_2O = YmOCl + 2HCl$

$YmCl_3 + 1/2O_2 = YmOCl + Cl_2$

$NH_4Cl(\text{固}) = NH_4Cl(\text{气})$

$NH_4Cl = NH_3 + HCl$

对于富钇混合稀土（Ym），钇的特性和非钇重稀土受镧系收缩的影响，生成的氯化物能力增强，采用氯化轻稀土密闭容器和加热方式，相同料层厚度下，生成热不易散发，有利于生成氯化物负反应发生，而氯化物是成品中水不溶物最主要成分，所以，与轻稀土同样条件下，富钇混合稀土水不溶物常超过 15%，当采用 400℃ 以上的氯化温度，氯化铵升华和分解非常强烈，后两个负反应带走水汽，也带走主反应的生成热，同时在开口氯化器上方形成保护性气氛，隔绝空气中氧气，避免第二个副反应发生，再附加搅拌，极大限度降低反应料层厚度，使生成氯化物的副反应得以控制。

本发明的制备步骤如下：将 99.5% 富钇混合稀土氧化物，相对组成为 Y56.22、La2.15、Ce 0.52、Pr 1.20、Nd4.16、Sm3.59、Eu<0.5、Gd6.03、Tb1.74、Dy9.68、Ho2.53、Er 5.21、Tm1.05、Yb 4.23、Lu 1.04 或 99% 氧化钇和 99.8% 氯化铵以摩尔比 1：10~18，混合并充分研磨，投入开口圆柱形容器中，外加热至 400℃~520℃，搅拌速率 1~5 转/分，氯化中，随时用取样勺取少许物料样品投入装有蒸馏水试管中，当观察物料溶于水澄清透明时，终止氯化、出料、真空缩封包

装。用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物具体含量为 0~1%，物料或直接电解使用或真空分解掉氯化铵备用。

该方法与通常氯化铵干法氯化法相比，水不溶物少，产品稳定，可操作性强，设备简单，成本低。

具体实施方式如下：

实施例 1：

将 99.5%富钇混合稀土氧化物和 99.8%氯化铵以 1 : 18 摩尔混合并充分研磨，取其 3 公斤加入 35 立升圆柱型开口氯化反应器中，其中富钇混合稀土相对组成如表 1：

表 1：富钇混合稀土氧化物相对组成 (wt%)

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
56.22	2.15	0.52	1.20	4.16	3.59	<0.5	6.03	1.74	9.68	2.53	5.21	1.05	4.23	1.04

外加热 520℃，搅拌速率 5 转 / 分，氯化中，当物料体积膨胀到原始体积 3 倍时，随时用取样勺取少许物料样品投入装有蒸馏水试管中，当观察物料溶于水澄清透明时，说明物料水不溶物达到 1%以下，终止氯化、出料、真空缩封包装，用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物含量为 99%。

实施例 2：

其余同实施例 1，富钇混合稀土氧化物和氯化铵以 1 : 10 摩尔，加热 400℃，搅拌速率 1 转 / 分，将氯化好无水氯化稀土和氯化铵混合物放入密闭容器并抽真空，在 370℃分解到氯化铵，用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物含量为 99.5%。

实施例 3：

其余同实施例 1，富钇混合稀土氧化物和氯化铵以 1 : 15 摩尔，加热 460℃，搅拌速率 3 转 / 分，用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物含量为 100%。

实施例 4:

其余同实施例 1，将 99%氧化钇和 99.8%氯化铵以 1 : 16 摩尔混合并研磨至出氨味，取其 1 公斤，加热 430℃，搅拌速率 2 转 / 分，用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物含量为 99.4%。

实施例 5:

其余同实施例 4，氧化钇和氯化铵以 1 : 12 摩尔混合，加热 420℃，搅拌速率 4 转 / 分，用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物含量为 99.7%。

实施例 6:

其余同实施例 4，氧化钇和氯化铵以 1 : 18 摩尔混合，加热 520℃，搅拌速率 5 转 / 分，用布氏漏斗过滤称重法分析水不溶物含量为 100%。