

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610161270.6

[51] Int. Cl.

*C01G 25/02 (2006.01)*

*C01F 17/00 (2006.01)*

*C04B 35/48 (2006.01)*

*C04B 35/50 (2006.01)*

*C04B 35/626 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年2月25日

[11] 授权公告号 CN 100463862C

[22] 申请日 2006.12.19

[21] 申请号 200610161270.6

[73] 专利权人 王必庆

地址 224406 江苏省阜宁县永兴镇朦胧街  
91号

[72] 发明人 王必庆

[56] 参考文献

CN1868894A 2006.11.29

立方氧化锆废弃物综合利用工艺研究. 何  
航军. 稀有金属, 第27卷第1期. 2003

审查员 任乐

[74] 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

代理人 柏尚春

权利要求书2页 说明书13页

[54] 发明名称

从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法, 它包括以下步骤: 钇锆碱熔合烧结, 水洗转型除钠, 酸化浓缩锆结晶, 氧氯化锆重结晶净化, 高温煅烧得高纯宝石级氧化锆, 含钇母液浓缩结晶提钇, 高钇母液净化, 草酸沉淀钇, 煅烧得高纯宝石级氧化钇, 本发明以掺钇立方相氧化锆粉末为原料, 工艺过程容易控制, 设备投资少, 产品质量符合用户要求, 其氧化锆质量高; 生产过程单一稀土净化提纯容易, 避免使用大量的昂贵萃取剂, 原料中二氧化硅含量较少, 整个工艺基本实现无废渣排放。在同等条件下, 比任何一种单一生产高纯宝石级氧化锆或高纯宝石级氧化钇的方法成本低15-20%以上。

1、一种从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法,其特征是:它包括下列步骤:

1)将掺钇立方相氧化锆粉末与烧碱、硼砂按(9—10.5):(7—8.5):(0.8—1)的比例混匀在反应器中,先在350—400℃下预热熔合30—50分钟,再在800—900℃下煅烧反应1—1.5小时,得烧结料;

2)将烧结料粉碎后加水浸出,滤出物用盐酸浸泡30—40分钟,再用0.4—0.6mol/L的盐酸淋洗至 $\text{Na:Zr} \leq 1:80$ ;

3)以25—30%重量百分比的盐酸与淋洗后的滤出物反应,反应温度为95—105℃,酸度为2.5—3.0 mol/L,反应物浓缩至波美度 $B' = 32-34^\circ$ ,再加入浓盐酸控制酸度在5.5—6.0 mol/L,冷却结晶后用6—6.5 mol/L盐酸淋洗得氧氯化锆晶体和富钇母液;

4)用离子水热溶氧氯化锆晶体至波美度 $B' = 18-22^\circ$ ,用混合絮凝剂絮凝,静置10—14小时,过滤,用0.8—1.2 mol/L盐酸洗涤滤渣至 $\text{ZrO}_2 < 0.5\%$ ,滤液、淋洗液合并,以体积比为20%N235+20%仲辛醇+60%煤油,相比 $O/A=1:2$ 做为萃取液,两级萃取,萃余液浓缩至波美度 $B' = 38-42^\circ$ ,用盐酸调节酸度5.5—6.2 mol/L,冷却至室温,滤出得提纯母液,晶体则用6—6.5 mol/L盐酸洗涤至 $\text{Y:Zr} < 10\text{ppm}$ ,离心脱水得高纯氧氯化锆;将高纯氧氯化锆晶体在真空高温炉中以900—950℃温度煅烧1—1.5小时,并控制 $\text{Cl}^- < 50\text{ppm}$ ,得高纯宝石级氧化锆晶体;

5)将步骤3)所得富钇母液与步骤4)所得提纯母液合并,浓缩至波美度 $B' = 32-33^\circ$ ,再以盐酸调节酸度至5—5.5 mol/L,冷却结晶,以5.5—6.0 mol/L盐酸淋洗得二次氧氯化锆晶体和高钇母液,氧氯化锆晶体在上述真空高温炉中以800—850℃煅烧1—1.5小时,控制比表面在 $3-4\text{m}^2/\text{g}$ ,得电子级氧化锆;将高钇母液与淋洗液合并,蒸发浓缩至 $\text{Y}^{3+} = 1.8-2.0\text{mol/L}$ ,冷却至室温过滤,滤液用纯水释至 $\text{Y}^{3+} = 0.8-1.0\text{mol/L}$ ,用1:1氨水调节pH值至4.—4.5,加入硫化铵,其浓度控制在0.005g/L,得氢氧化物、硫化物混合溶胶,随即加入0.05%聚丙烯酰胺体积比50助凝聚沉,静置10—12小时,过滤,滤液用饱和的环烷酸钇萃取体系按相比 $O/A=2:1$ 五级萃取置换,得高纯氯化钇萃余液;

6) 高纯氯化钇萃余液调节酸度至 0.4-0.8 mol/L, 滤液用饱和草酸溶液沉淀钇, 搅拌控制温度为 75-85°C, 静置 1-1.5 小时, 过滤, 用 1%硝酸的 1%草酸混合液浸泡草酸钇, 其固液比 4-6, 离心脱水混合酸淋洗至  $Cl^-: Y^{3+} < 50ppm$ , 在 150-200°C 温度下烘干, 再在 800-850°C 温度下煅烧 1-2 小时, 得宝石级氧化钇晶体。

2、根据权利要求 1 所述的从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法, 其特征是: 步骤 2 中的烧结料粉碎至 150 目以下, 并以液固比 5 加水浸出。

3、根据权利要求 1 所述的从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法, 其特征是: 步骤 4) 中的絮凝剂是 0.05%聚丙烯酰胺和 0.1%十六烷基三甲基溴化铵并以体积比 1:1 组成, 絮凝温度为 50-60°C, 絮凝剂浓度控制 0.002-0.005g/L。

## 从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法

### 一、技术领域

本发明涉及一种锆和钇氧化物的制备方法，特别是一种从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法。

### 二、背景技术

氧化锆、氧化钇主要用于广义方面的功能陶瓷和结构陶瓷的制造。其共同领域涉及到军工、航天、原子能应用工业、电子元器件、特种宝石、玻璃、耐火材料、陶瓷发动机、固体燃料电池等。另外，氧化锆是制取海绵锆的原料，还可用于绝缘陶瓷（电瓷、石瓷）、釉料、颜料、抛光粉、汽车尾气净化器等方面的制造；氧化钇是制取金属钇的原料，还可用于荧光材料、超导材料等方面的制造。市场需求量每年按 10 % 的速度递增。

目前，现行工艺中一般都用锆英砂为原料生产各种锆系列化合物，包括高纯宝石级氧化锆。由于不同的生产工艺和制作方式，氧化锆可分为多种规格，它可以从精制氧氯化锆、硝酸氧锆、氢氧化锆、碳酸氧锆、有机锆等锆的各种中间体或锆英砂经高温直接灼烧分解脱硅而得，是上述系列化合物正常生产工序中不可逆转的深加工产品。宝石级氧化锆是其系列品种中化学指标最高的一种。用锆英砂为原料生产高纯宝石级二氧化锆的方法，主要有石灰法、烧碱法、碳化一氯化法、高温分解法，前苏联常用氟硅酸钾烧结法，澳大利亚常用碳酸钙置换烧结法。上述方法各有千秋，根据本地资源和能源很难判断哪种方法成本高、低。但高温分解法与碳酸钙置换烧结法生产出的氧化锆，其纯度是很难上台阶的，只能用于一般的陶瓷制品、颜料和釉料的生产。

而氧化钇的生产方法，一般是稀土经碱（或硫酸）热分解、水洗、盐酸酸化（氨化后盐酸酸化）、萃取、提纯、草酸沉降、高温灼烧等一系列工序得到高纯氧化钇。

与此同时，采用人工方法合成立方相氧化锆宝石过程中却存在大量加工后的废弃物—掺钇立方相氧化锆粉末（以下简称钇锆粉），其中广西省的梧州市是世界最大的立方氧化锆宝石生产、加工集散地，每年有三千多吨的锆宝石下角料需

处理，相当于原矿石千万吨以上。该废弃物与锆英砂、稀土矿相比理化组成截然不同，化学成份大概如下：氧化锆为 75%，氧化钇为 18.5%，锆钇为立方相固溶体，200 目粉体松装密度为 1.55g/cm<sup>3</sup>，振实密度为 2.1g/cm<sup>3</sup>，真比重为 5.98g/cm<sup>3</sup>，比表面积为 0.9m<sup>2</sup>/g，原始晶格间距较大，表面原子密集度低，后期制作烧结活性极差，限制了它的直接使用，通过化学解体后，让它转变成其它可利用的存在形式，才能体现它的使用价值。但是，由于该物料复合晶体生长环境好，理化性能十分稳定，氢氟酸、浓硫酸、王水、熔融的焦硫酸钾与烧碱对它的侵蚀都很小。这样，给生产工艺的选择和配套设备的设计带来极大的难度，况且，它与锆英砂、稀土矿相比除物理结构与化学组成方面的差异之外，工艺方面还得考虑锆与钇的分离及中控参数，它不象用锆英砂做原料那样生产，反应温度低，一次烧结就可以完成工序操作，整个工艺仅考虑单一的金属提纯与回收，过程检测相对容易，有经典文献资料可查询。用钇锆粉做原料生产锆钇系列化合物，它的工艺、设备、检测都没有成熟、成功的相关资料或先例报道。单论检测方面，除锆钇相互干扰外，锆中钇的测定同样让人大费周折。

### 三、发明内容

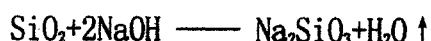
本发明的目的是克服现有技术的不足，提供一种从掺钇立方相氧化锆粉末中制备氧化锆及氧化钇的方法。

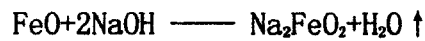
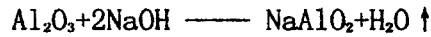
本发明的具体步骤如下：

#### 1) 钇锆粉碱熔合烧结：

将掺钇立方相氧化锆粉末与烧碱、硼砂按 (9-10.5) : (7-8.5) : (0.8-1) 的比例混匀在反应器中，先在 350-400℃ 下预热熔合 30-50 分钟，再在 800-900℃ 下煅烧反应 1-1.5 小时，得烧结料。钇锆粉经烧碱熔合，硼砂矿化高温烧结，将其中的氧化锆转变成锆酸钠，硅、铝、钛、铁以钠盐的形式与氧化钇一同存在于烧结料中。

涉及到的化学反应如下：

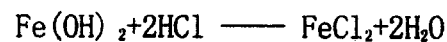
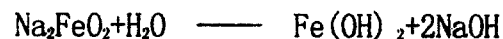
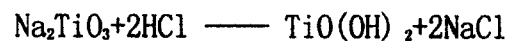
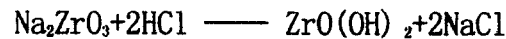




本工段采用低温预热熔合——高温烧结两次加热的方法，有效地防止烧碱在高温下熔化溢出，成功地完成了工序任务，为水洗转型岗位提供了合格的中间品，与现行一次低温烧结工艺不同，整个过程是在同一烧结炉内进行的。同得率的氧化锆辅料烧碱消耗减少一半，在烧结过程中，原料与熔剂反应的完全程度对温度、保温时间地依赖呈正比梯度上升，没有不良的副反应，这在以锆英砂为原料碱熔烧结过程中所没有的；在能源消耗方面，本工段反应温度偏高与传统工艺大量的硅钠反应消耗的能量相近，单一金属锆的回收率比后者高出 20%。

### 2) 烧结料水洗调酸锆转型除钠:

将烧结料粉碎至 150 目以下，并以液固比 5 加水浸出，滤出物用 1mol/L 盐酸浸泡 30-60 分钟，再用 0.4-0.8mol/L 盐酸淋洗至 Na: Zr ≤ 1: 80；烧结料中过量的 NaOH 和微量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、NaAlO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 等一同溶于水中与锆钇分离，用冷稀酸调 PH 值使锆、钛、铁的存在形式发生转型，然后将固液混合物进行压滤、洗涤得转型料——低钠锆钇中间体。涉及到的化学反应如下:



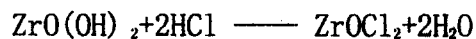
本工段与现行工艺相比，其烧结料中锆硅酸钠成份极少，除硅、钠容易。杂质硅、钠的含量分别比传统工艺降低了 8 倍和 4 倍。

### 3) 转型料酸化浓缩锆结晶:

以 25-30%重量百分比的盐酸与淋洗后的滤出物反应，温度为 95-105℃，酸度为 2.5-3.0mol/L，反应物浓缩至波美度 B<sup>˘</sup> = 32-34°，再加入浓盐酸控制酸度在 5.5-6.0 mol/L，冷却结晶后用 6-6.5 mol/L 的盐酸淋洗得氧氯化锆晶体和富钇母液。转型料与盐酸热反应，使锆、钇以 ZrOCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub> 的形式存在溶液中，蒸

发浓缩后调节酸度，锆以  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  的形式结晶，钇和少量的杂质钠、铁、钛、硅留在母液中与之分离。

涉及到的化学反应如下：



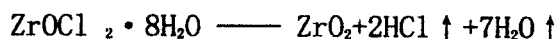
本工段与现行工艺相比，不论是在母液中还是在氧氯化锆晶体里，钠、钛、硅的含量是传统工艺的 1/4，由于氯化钇的盐效应，氧氯化锆的结晶率同比上浮 2—3%。

4) 氧氯化锆重结晶净化，煅烧得高纯宝石级氧化锆。

用离子水热溶氧氯化锆晶体至波美度  $B' = 18-22^\circ$ ，用 0.05%聚丙烯酰胺和 0.1%十六烷基三甲基溴化铵并以体积比 1:1 组成高效混合絮凝剂，絮凝温度为 50—60℃，絮凝剂浓度控制 0.002—0.005g/L，絮凝后静置 10—14 小时，过滤，用浓度为 1—1.5mol/L 的盐酸洗涤滤渣至  $ZrO_2 < 0.5\%$ ，滤液、淋洗液合并用体积比为 20%N235+20%第二辛醇+60%煤油，相比 O/A=1:2，两级萃取，萃余液浓缩至  $B' = 38-42^\circ$ ，用盐酸调节酸度至 5.5—6.2mol/L，冷却至室温，滤出得提纯母液，晶体则用 6—6.5mol/L 盐酸洗涤至  $Y:Zr < 50ppm$ ，离心脱水得高纯氧氯化锆；氧氯化锆净化的目的是为制取宝石级氧化锆提供优质的中间体，分离的主要对象是钇与微量的钠、铁、硅、钛。去离子水溶解后的氧氯化锆溶液，用高效有机絮凝剂把硅溶胶等悬浮物聚沉、过滤，将滤液用 N235 体系萃取，然后将萃余液蒸发浓缩调节酸度冷却结晶，离心脱水得高纯精制氧氯化锆，将高纯氧氯化锆晶体在真空高温炉中以 900—950℃温度煅烧 1—1.5 小时，并控制  $Cl^- < 50ppm$ ，得高纯宝石级氧化锆成品。

现行工艺中氧氯化锆的净化是单纯依靠它在盐酸中的溶解度与温度、盐酸浓度的关系来进行结晶提纯。在操作过程中，由于搅拌快速冷却结晶，单位时间内过饱和浓度梯度较大，晶体成核速度较快，晶格定向排列秩序被打乱，晶体多数为半自形和它形，内外都有杂质吸着；硅溶胶及其它悬浮物的沉降是用动物胶作

反电荷絮凝剂，但该聚沉物粘度大，吸附力强，不易洗涤。本工段由于硅溶胶总量少，用上述方法沉降，架桥作用不明显，只能形成局部微小的轻质絮团，不易聚沉。大量实验结果表明，采用混合絮凝剂可以把硅的存在形式沉降到传统工艺的5倍以下，且沉降速度快，易过滤。工艺中锆的提纯采取二次结晶、一次萃取，氧氯化锆中钇、钠、铁、硅、钛分离效果佳，均达PPM级，为制取高纯宝石级氧化锆提供了合格的中间品。涉及到的化学反应如下：



目前，国内宝石级氧化锆、氧化钇标准尚无资料报道，本发明氧化锆产品与英国和日本同类产品质量对比结果列于表1：

表1

成份 产地	Zr(Hf)O <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
本发明	99.95	0.0015	0.0002	0.0005	0.0005
英国	99.90	0.0120	0.0013	0.0079	0.0020
日本(试剂 标准)	99.83	0.0030	0.0050	0.0034	0.0015

从表1看出，本发明所得产品质量高于英国和日本同类产品。

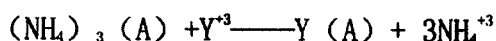
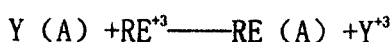
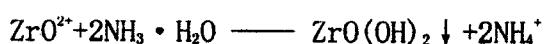
#### 5) 含钇母液浓缩结晶提锆，高钇母液净化：

将步骤3)所得富钇母液与步骤4)所得提纯母液合并，浓缩至波美度  $B^{\circ} = 32-34^{\circ}$ ，再以盐酸调节酸度至  $5-5.5\text{mol/L}$ ，冷却结晶，以  $5.5-6.0\text{mol/L}$  盐酸淋洗得二次氧氯化锆晶体和高钇母液，氧氯化锆晶体在上述高温炉中以  $800-850^{\circ}\text{C}$  煅烧  $1-1.5$  小时，控制比表面在  $3-4\text{m}^2/\text{g}$ ，得电子级氧化锆。通过一次母液蒸发浓缩调酸冷却，得二次氧氯化锆晶体，晶体经表面处理后可作为电子级氧化锆中间体。高钇母液、淋洗液合并，蒸发浓缩至  $\text{Y}^{3+} = 1.8-2.0\text{mol/L}$ ，冷却至室温过滤，滤液用纯水释至  $\text{Y}^{3+} = 0.8-1.0\text{mol/L}$ ，用  $1:1$  氨水调节PH值至  $4.-4.5$ ，加入



硫化铵浓度控制在 0.005g/L, 得氢氧化物, 硫化物混合溶胶, 随即加入 0.05% 聚丙烯酰胺体积比 50 助凝聚沉, 静置 10-12 小时, 过滤, 滤液用饱和的环烷酸钇萃取体系按相比 O/A=2:1 五级萃取置换, 萃余液就是高纯的氯化钇溶液。体系中  $Y^{3+}/RE^{3+}$  质量份数 < 30% 时用 4mol 盐酸相比 O/A=2:3 四级反萃, 水相蒸发溜去 HCl 至波美度  $B^{\circ} = 32-34^{\circ}$ , 1:1 氨水调 PH3, 碳酸铵 (理论值过量 15%) 沉降得混合稀土碳酸盐, 有机相 (有机相组成体积比: 20% 环烷酸+20% 混合醇+60% 磺化煤油, 同上) 95% 氯化, 纯  $YCl_3$  溶液萃取再生。

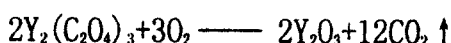
涉及到的化学反应如下:



现行工艺中, 重稀土的提纯净化不以稀有元素为主要分离对象, 侧重于稀土元素之间的分离, 其工艺多数选用专属萃取剂来完成对单一或相邻稀土的提纯富集, 根据不同的酸度进行反萃, 从而达到生产高纯稀土质量的要求。在提纯分离过程中, 一般都经过萃取、反萃、净化、草酸沉降, 控制沉降条件与灼烧温度, 便得到恒定粒径的高纯稀土氧化物粉体。

6) 草酸沉降得草酸钇, 高温煅烧得高纯氧化钇晶体:

高纯的氯化钇萃余液调节酸度至 0.4-0.8 mol/L, 用饱和草酸溶液沉淀钇时, 防止碱土金属共沉淀。搅拌控制温度 75-85°C, 静置 1-1.5 小时, 通过控制反应温度、过饱和度和陈化时间, 来调节草酸钇晶体的生长速度。过滤后用 1% 硝酸的 1% 草酸混合液浸泡草酸钇, 固液比 4-6, 离心脱水混合酸淋洗至  $Cl^-:Y^{3+} < 50ppm$ , 在 150-200°C 温度下烘干, 再在 800-850°C 温度下煅烧 1-2 小时, 得宝石级氧化钇晶体。涉及到的化学反应如下:



本发明氧化钇产品质量与国家一级标准和现有宝石用户使用指标对比结果列于表 2:

表 2

成份类别	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr	REO	灼减 (1000℃/h)
本发明	99.999	0.0002	0.0002	0.0002	0.0020	0.0005	0.0005	0.5
国标一级	99.999	0.0005	0.0002	0.0002	0.0025	0.0010	0.0010	0.5
宝石用指标	99.999	0.0005	0.0002	0.0002	0.0080	0.0010	0.0010	0.5

本发明与现有工艺相比, 具有如下优点:

- 1、原料中金属含量高, 价格低, 原辅材料消耗少, 成本低, 金属回收率高, 原料的组成表明, 它的金属总量价值与锆英砂价格相比折算氧化锆的含量为 120%, 是锆英砂的 1.82 倍, 价格却是锆英砂的 2/3, 杂质二氧化硅含量在 3% 以下, 是锆英砂的 1/10
- 2、工艺过程容易控制, 设备投资少, 产品质量符合用户要求, 其氧化锆质量高于日本和英国同类产品。
- 3、生产过程单一稀土净化提纯容易, 避免使用大量的昂贵萃取剂, 原料中二氧化硅含量较少, 整个工艺基本实现无废渣排放。
- 4、用掺钇立方相氧化锆为原料生产高纯宝石级氧化锆、氧化钇比传统工艺用锆英砂为原料生产单一氧化锆纯利润高出 1—1.5 倍, 经济效益显著。

本发明同样适用于钇、锆为主体的自然矿藏的开发与生产, 如我国广东的竭钇矿, 日本的山口石、苗木石、大山石, 美国的曲晶石, 挪威的水锆石等。

#### 四、具体实施方式:

##### 实施例 1:

1Kg 钇锆粉与 0.8Kg 烧碱、0.1Kg 硼砂混匀在铁质坩埚内 350℃熔合 30 分钟, 取出熔体冷却至 150℃下, 盛放到镁质耐火匣钵中于高温炉内 800℃反应 1 小时, 得烧结料 1.8Kg, 烧结料粉碎至 150 目以下, 液固比 5 加水浸出 25 分钟, 软水液固比 3 洗涤两次, 滤出用 2 升浓度为 1mol/L 的盐酸浸泡沉淀物 30 分钟, 用

0.4mol/L 盐酸淋洗至  $\text{Na}:\text{Zr}\leq 1:80$ , 25%重量百分比的盐酸与之反应, 反应温度为  $95^{\circ}\text{C}$ , 酸度 2.5mol/L, 浓缩至波美度  $B^{\circ}=32^{\circ}$ , 加浓盐酸控制酸度在 5.5mol/L, 冷却结晶, 6mol/L 盐酸液固比 10 淋洗得氧氯化锆晶体和高钇母液, 用离子水热溶锆晶体至  $B^{\circ}=18^{\circ}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  用 0.05%聚丙烯酰胺和 0.1%十六烷基三甲基溴化铵体积比 1:1 絮凝, 絮凝剂浓度控制在 0.002g/L, 静置 10 小时, 过滤, 用 1mol/L 盐酸洗涤滤渣至  $\text{ZrO}_2<0.5\%$ , 滤液、淋洗液合并用体积比 20%N235+20%第二辛醇+60%煤油相比  $O/A=1:2$  两级萃取, 萃余液浓缩至  $B^{\circ}=38^{\circ}$ , 用盐酸调节酸度 5.5N, 冷却至室温, 滤出得提纯母液, 晶体用 6 mol/L 盐酸洗涤至  $\text{Y}:\text{Zr}<50\text{ppm}$ , 离心脱水得高纯氧氯化锆 1.5Kg, 化学成份如下:  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2>36.0\%$ 、 $\text{SiO}_2<0.0005\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3<0.0001\%$ 、 $\text{TiO}_2<0.0001\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}<0.0001\%$ , 将高纯氧氯化锆晶体于真空马弗炉中  $900^{\circ}\text{C}$  煅烧 1 小时并控制  $\text{Cl}^-<50\text{ppm}$ , 得白炽晶亮的高纯宝石级氧化锆晶体 0.54Kg, 至此, 锆的回收率为 72%。

高钇母液, 提纯母液合并, 浓缩  $B^{\circ}=32^{\circ}$ , 盐酸调节酸度至 5mol/L, 冷却结晶, 5.5mol/L 盐酸液固比 10 淋洗得二次氧氯化锆晶体和高钇母液, 氧氯化锆在上述马弗炉中  $750^{\circ}\text{C}$  煅烧 1.5 小时, 控制比表面在  $3-4\text{m}^2/\text{g}$ , 得电子级氧化锆 0.132Kg, 化学成份如下:  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2>99.5\%$ 、 $\text{SiO}_2<0.003\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3<0.002\%$ 、 $\text{TiO}_2<0.0005\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}<0.001\%$ 。至此, 锆的回收率为 89.6%。

高钇母液、淋洗液合并, 蒸发浓缩至  $\text{Y}^{3+}=1.8\text{mol/L}$ , 冷却至室温过滤, 滤液纯水释至  $\text{Y}^{3+}=0.8\text{mol/L}$ , 用 1:1 氨水调节 PH 值至 4, 加入硫化铵浓度控制在 0.005g/L, 得氢氧化物、硫化物混合溶胶, 随即加入 0.05%聚丙烯酰胺体积比 50 助凝聚沉, 静置 10 小时, 过滤, 滤液用饱和的环烷酸钇萃取体系按相比  $O/A=2:1$  五级萃取置换, 萃余液调节酸度至 0.4mol/L, 滤液用饱和草酸(理论值过量 25%)溶液沉淀钇, 搅拌控制温度为  $75^{\circ}\text{C}$ , 静置 1 小时, 过滤, 用 1%硝酸的 1%草酸混合液固液比 4 浸泡草酸钇, 离心脱水混合酸淋洗至  $\text{Cl}^-:\text{Y}^{3+}<50\text{ppm}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$  烘干,  $850^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 小时, 得 0.167Kg 宝石级氧化钇, 化学成份如下:  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{RE}_2\text{O}_3:99.999\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3<0.0002\%$ 、 $\text{SiO}_2<0.002\%$ 、 $\text{TiO}_2<0.0005\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}<0.0005\%$ 。至此, 钇的回收率为 90%, 过量的草酸溶液浓缩结晶, 重结晶净化作再生沉淀剂用。

将氨、硫化铵聚沉物和高钇母液蒸发浓缩冷却过滤所得产物，经氨水处理脱水烘干，750℃煅烧两小时得高活性无机颜料锆铁红用氧化锆 0.019Kg，至此，锆的总得率为 92.2%

#### 实施例 2:

将 45Kg 钇锆粉与 35Kg 烧碱、5Kg 硼砂混匀在铁质坩埚内 400℃熔合 50 分钟，取出熔体冷却至 150℃下，投放到筒式反射炉内于 900℃反应 1.5 小时，得烧结料 84.5Kg，粉碎 150 目以下，液固比 5 加水浸出 1 小时，软水液固比 4 洗涤两次，滤出用 1mol/L 的盐酸液固比 3:2 浸泡沉淀物 50 分钟，用 0.6mol/L 盐酸淋洗至 Na:Zr≤1:80，30%重量百分比的盐酸与之反应，反应温度 105℃，酸度 3.0mol/L，浓缩至波美度  $B^{\circ}=34^{\circ}$ ，加浓盐酸控制酸度在 6.0mol/L，冷却结晶，6.5mol/L 盐酸液固比 10 淋洗得氧氯化锆晶体和富钇母液，用离子水热溶锆晶体至  $B^{\circ}=22^{\circ}$ ，60℃用 0.05%聚丙烯酰胺和 0.1%十六烷基三甲基溴化铵体积比 1:1 絮凝，絮凝剂浓度控制 0.005g/L，静置 14 小时，过滤，用 1.2mol/L 盐酸洗涤滤渣至  $ZrO_2<0.5\%$ ，滤液、洗涤液合并用体积比 20%N235+20%第二辛醇+60%煤油 O/A=1:2 两级萃取，萃余液浓缩至  $B^{\circ}=42^{\circ}$ ，用盐酸调节酸度至 6.2mol/L，冷却至室温，滤出得提纯母液，晶体用 6.5mol/L 盐酸洗涤至 Y:Zr<50ppm，离心脱水得高纯氧氯化锆 70.0Kg，化学成份如下：Zr(Hf)O<sub>2</sub>>36.50%、SiO<sub>2</sub><0.0005%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0.0001%、TiO<sub>2</sub><0.0001%、Na<sub>2</sub>O<0.0001%于真空推板窑中 950℃煅烧 1.5 小时，控制 Cl<sup>-</sup><50ppm，得白炽晶亮的高纯宝石级氧化锆晶体 24.97Kg，至此，锆的回收率为 74%。

富钇母液，提纯母液合并，浓缩至  $B^{\circ}=33^{\circ}$ ，盐酸调节酸度至 5.5mol/L，冷却至室温结晶，以 6.0mol/L 盐酸固液比 10:1 淋洗得二次氧氯化锆晶体和高钇母液，氧氯化锆在真空马弗炉中 850℃煅烧 1 小时，控制比表面在 3-4m<sup>2</sup>/g，得电子级氧化锆 5.15Kg，化学成份如下：Zr(Hf)O<sub>2</sub>>99.5%、SiO<sub>2</sub><0.004%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0.003%、TiO<sub>2</sub><0.0005%、Na<sub>2</sub>O<0.002%。至此，锆的回收率为 89.3%。

高钇母液、淋洗液合并，蒸发浓缩至  $Y^{3+}=2.0\text{mol/L}$ ，冷却至室温过滤，滤液纯水释至  $Y^{3+}=0.9\text{mol/L}$ ，用 1:1 氨水调节 PH 值至 4.5，加入硫化铵浓度控制在

0.005g/L, 得氢氧化物、硫化物混合溶胶, 随即加入 0.05%聚丙烯酰胺体积比 50 助凝聚沉, 静置 12 小时, 过滤, 滤液用饱和的环烷酸钇萃取体系按 O/A=2:1 五级萃取置换, 体系中  $Y^{3+}/RE^{3+}$  质量份数 <30% 时用 4mol 盐酸相比 O/A=2:3 四级反萃, 反萃液蒸发  $B' = 34^\circ$ , 1:1 氨水调 PH4 碳酸铵沉降得混合稀土碳酸盐, 有机相 (有机相组成体积比: 20%环烷酸+20%混合醇+60%磺化煤油, 同上) 95%氨化, 0.8mol/L  $YCl_3$  溶液萃取至饱和再生, 萃余液调节酸度至 0.8mol/L, 滤液用饱和草酸 (理论值过量 30%) 溶液沉淀钇, 搅拌控制温度为 85°C, 静置 1.5 小时, 过滤, 用 1%硝酸的 1%草酸混合液浸泡草酸钇液固比 2, 离心脱水混合酸淋洗至  $Cl^-$ :  $Y^{3+} < 50ppm$ , 200°C 烘干, 900°C 煅烧 1 小时, 得 7.42Kg 宝石级氧化钇, 化学成份如下:  $Y_2O_3/RE_2O_3$ : 99.999%、 $Fe_2O_3 < 0.0002\%$ 、 $SiO_2 < 0.002\%$ 、 $TiO_2 < 0.0005\%$ 、 $Na_2O < 0.0005\%$ 。至此, 钇的回收率为 89.2%, 过量的草酸溶液浓缩结晶, 重结晶净化作再生沉淀剂用。

将氨、硫化铵聚沉物和高钇母液蒸发浓缩冷却过滤所得产物, 经氨水处理脱水烘干, 750°C 煅烧两小时得高活性无机颜料赭铁红用氧化锆 1.04Kg, 至此, 锆的总得率为 92.4%

过程的淋洗液、蒸发回收的盐酸及蒸汽冷凝液, 作为溶剂、洗涤剂、反萃液或兑加高浓盐酸去酸反应, 与未提及回收的各道中间体进入下道流水线循环生产。

### 实施例 3:

1. 05Kg 钇锆粉与 0.7Kg 烧碱、0.08Kg 硼砂混匀在铁质坩埚内 400°C 熔合 45 分钟, 取出熔体冷却至 150°C 下, 盛放到镁质耐火匣钵中于高温炉内 850°C 反应 1.2 小时, 得烧结料 1.7Kg, 粉碎 150 目以下, 液固比 5 加水浸出 30 分钟, 软水液固比 4 洗涤两次, 滤出用 2 升浓度为 1mol/L 的盐酸浸泡沉淀物 40 分钟, 用 0.7mol/L 盐酸淋洗至  $Na: Zr \leq 1: 80$ , 28%重量百分比的盐酸与之反应, 反应温度 100°C, 酸度 2.7mol/L, 浓缩至波美度  $B' = 33^\circ$ , 加浓盐酸控制酸度在 5.8mol/L, 冷却至室温结晶, 6.2mol/L 盐酸液固比 10 淋洗得氧氯化锆晶体和富钇母液, 用离子水热溶锆晶体至  $B' = 20^\circ$ , 58°C 下用 0.05%聚丙烯酰胺和 0.1%十六烷基三甲

基溴化铵体积比 1:1 絮凝, 絮凝剂浓度控制 0.003g/L, 静置 11 小时, 过滤, 用 1mol/L 盐酸洗涤滤渣至  $ZrO_2 < 0.5\%$ , 滤液、淋洗液合并用体积比 20%N235+20%第二辛醇+60%煤油相比  $O/A=1:2$  两级萃取, 萃余液浓缩至波美度  $B^\circ = 39^\circ$ , 用盐酸调节酸度 5.8 mol/L, 冷却至室温, 滤出得提纯母液, 晶体用 6.2 mol/L 盐酸洗涤至  $Y:Zr < 50\text{ppm}$ , 离心脱水得高纯氧氯化锆 1.57Kg, 化学成份如下:  $Zr(Hf)O_2 > 36.0\%$ 、 $SiO_2 < 0.0005\%$ 、 $Fe_2O_3 < 0.0001\%$ 、 $TiO_2 < 0.0001\%$ 、 $Na_2O < 0.0001\%$ 于真空马弗炉中  $920^\circ\text{C}$  煅烧 1.2 小时控制  $Cl^- < 50\text{ppm}$ , 得白炽晶亮的高纯宝石级氧化锆晶体 0.567Kg, 至此, 锆的回收率为 72%。

富钇母液, 提纯母液合并, 浓缩  $B^\circ = 33^\circ$ , 盐酸调节酸度至 5.2mol/L 冷却结晶, 5.7mol/L 盐酸液固比 10 淋洗得二次氧氯化锆晶体和高钇母液, 氧氯化锆在上述马弗炉中在  $800^\circ\text{C}$  下煅烧 1.25 小时, 控制比表面在  $3-4\text{m}^2/\text{g}$ , 得电子级氧化锆 0.138Kg, 化学成份如下:  $Zr(Hf)O_2 > 99.5\%$ 、 $SiO_2 < 0.003\%$ 、 $Fe_2O_3 < 0.002\%$ 、 $TiO_2 < 0.0005\%$ 、 $Na_2O < 0.001\%$ 。至此, 锆的回收率为 89.6%。

高钇母液、淋洗液合并, 蒸发浓缩至  $Y^{3+} = 1.9\text{mol/L}$ , 冷却至室温过滤, 滤液纯水释至  $Y^{3+} = 0.9\text{mol/L}$ , 用 1:1 氨水调节 PH 值至 4.3, 加入硫化铵浓度控制在 0.005g/L, 得氢氧化物、硫化物混合溶胶, 随即加入 0.05%聚丙烯酰胺体积比 50 助凝聚沉, 静置 11 小时, 过滤, 滤液用饱和的环烷酸钇萃取体系按相比  $O/A=2:1$  五级萃取置换, 萃余液调节酸度至 0.6mol/L, 滤液用饱和草酸(理论值过量 28%)溶液沉淀钇, 控制温度为  $85^\circ\text{C}$ , 静置 1.2 小时, 过滤, 用 1%硝酸的 1%草酸混合液液固比 2 浸泡草酸钇, 离心脱水混合酸淋洗至  $Cl^-: Y^{3+} < 50\text{ppm}$ ,  $150^\circ\text{C}$  烘干,  $850^\circ\text{C}$  煅烧 1.5 小时, 得 0.175Kg 宝石级氧化钇, 化学成份如下:  $Y_2O_3/RE_2O_3: 99.999\%$ 、 $Fe_2O_3 < 0.0002\%$ 、 $SiO_2 < 0.002\%$ 、 $TiO_2 < 0.0005\%$ 、 $Na_2O < 0.0005\%$ 。至此, 钇的回收率为 90%, 过量的草酸溶液浓缩结晶, 重结晶净化作再生沉淀剂用。

将氨、硫化铵聚沉物和高钇母液蒸发浓缩冷却过滤所得产物, 经氨水处理脱水烘干,  $750^\circ\text{C}$  煅烧两小时得高活性无机颜料锆铁红用氧化锆 0.02Kg, 至此, 锆的总得率为 92.2%

**实施例 4:**

将 50Kg 钇锆粉与 40Kg 烧碱、4Kg 硼砂混匀在铁质坩埚内在 350℃熔合 40 分钟，取出熔体冷却至 150℃下，投放到筒式反射炉内于 800℃下反应 1.5 小时，得烧结料 88.5Kg，粉碎 150 目以下，液固比 5 加水浸出 1 小时，软水液固比 3 洗涤两次，滤出用 1mol/L 的盐酸液固比 3: 2 浸泡沉淀物 40 分钟，用 0.5mol/L 盐酸淋洗至  $\text{Na: Zr} \leq 1: 80$ ，25%重量百分比浓度的盐酸与之反应，反应温度 100℃，酸度 2.8mol/L，浓缩至波美度  $B' = 32^\circ$ ，加浓盐酸控制酸度在 5.7mol/L，冷却结晶，6mol/L 盐酸固液比 10 淋洗得氧氯化锆晶体和富钇母液，用离子水热溶锆晶体至  $B' = 19^\circ$ ，在 55℃条件下用 0.05%聚丙烯酰胺和 0.1%十六烷基三甲基溴化铵体积比 1:1 絮凝，絮凝剂浓度控 0.004g/L，静置 12 小时，过滤，用 1mol/L 盐酸洗涤滤渣至  $\text{ZrO}_2 < 0.5\%$ ，滤液、淋洗液合并用体积比 20%N235+20%第二辛醇+60%煤油 O/A=1:2 两级萃取，萃余液浓缩至  $B' = 38^\circ$ ，用盐酸调节酸度至 5.5mol/L，冷却至室温，滤出得提纯母液，晶体用 6mol/L 盐酸洗涤至  $\text{Y: Zr} < 50\text{ppm}$ ，离心脱水得高纯氧氯化锆 77.3Kg，化学成份如下： $\text{Zr (Hf) O}_2 > 36.50\%$ 、 $\text{SiO}_2 < 0.0005\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.0001\%$ 、 $\text{TiO}_2 < 0.0001\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} < 0.0001\%$ 于真空推板窑中在 950℃温度下煅烧 1.5 小时并控制  $\text{Cl}^- < 50\text{ppm}$ ，得白炽晶亮的高纯宝石级氧化锆晶体 27.74Kg，至此，锆的回收率为 74%。

富钇母液，提纯母液合并，浓缩  $B' = 33^\circ$ ，盐酸调节酸度至 5.5mol/L，冷却至室温结晶，5.5mol/L 盐酸固液比 10 淋洗得二次氧氯化锆晶体和高钇母液，氧氯化锆在真空马弗炉中以 850℃下煅烧 1.2 小时，控制比表面在  $3\text{--}4\text{m}^2/\text{g}$ ，得电子级氧化锆 5.71Kg，化学成份如下： $\text{Zr(Hf)O}_2 > 99.5\%$ 、 $\text{SiO}_2 < 0.004\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.003\%$ 、 $\text{TiO}_2 < 0.0005\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} < 0.002\%$ 。至此，锆的回收率为 89.2%。

高钇母液、淋洗液合并，蒸发浓缩至  $\text{Y}^{3+} = 1.9\text{mol/L}$ ，冷却至室温过滤，滤液纯水释至  $\text{Y}^{3+} = 1\text{mol/L}$ ，用 1:1 氨水调节 PH 值至 4，加入硫化铵浓度控制在 0.005g/L，得氢氧化物、硫化物混合溶胶，随即加入 0.05%聚丙烯酰胺体积比 50 助凝聚沉，静置 10 小时，过滤，滤液用饱和的环烷酸钇萃取体系按 O/A=2:1 五级萃取置换，体系中  $\text{Y}^{3+}/\text{RE}^{3+}$  质量份数  $< 30\%$  时用 4mol 盐酸相比 O/A=2:3 四级反萃，反萃液蒸发至  $B' = 34^\circ$ ，1: 1 氨水调 PH4 碳酸铵（理论值过量 15%）沉降得混合

稀土碳酸盐，有机相（有机相组成体积比：20%环烷酸+20%混合醇+60%磺化煤油，同上）95%氨化，0.8mol/L  $YCl_3$  溶液萃取至饱和再生。萃余液调节酸度至0.6mol/L，滤液用饱和草酸（理论值过量28%）溶液沉淀钇，控制温度在80℃，静置1小时，过滤，用1%硝酸的1%草酸混合液浸泡草酸钇液固比2，离心脱水混合酸淋洗至  $Cl^-: Y^{3+} < 50ppm$ ，190℃烘干，880℃煅烧1.5小时，得8.2Kg 宝石级氧化钇，化学成份如下： $Y_2O_3/RE_2O_3: 99.999\%$ 、 $Fe_2O_3 < 0.0002\%$ 、 $SiO_2 < 0.002\%$ 、 $TiO_2 < 0.0005\%$ 、 $Na_2O < 0.0005\%$ 。至此，钇的回收率为88.6%，过量的草酸溶液浓缩结晶，重结晶净化作再生沉淀剂用。

将氨、硫化铵聚沉物和高钇母液蒸发浓缩冷却过滤所得产物，经氨水处理脱水烘干，750℃煅烧两小时得高活性无机颜料赭铁红用氧化锆1.18Kg，至此，锆的总得率为92.4%

过程的淋洗液、蒸发回收的盐酸及蒸汽冷凝液，作为溶剂、洗涤剂、反萃液或兑加高浓盐酸去酸反应，与未提及回收的各道中间体进入下道流水线循环生产。