



六水氯化镁焙烧分解独居石的反应机理

马升峰, 郭文亮, 孟志军, 夏郁美, 许延辉, 黄继民, 王 荣, 郑淇元

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 包头 014030)

摘 要: 采用六水氯化镁焙烧分解独居石, 并对其反应机理进行研究, 主要考察焙烧温度、焙烧时间、矿盐比对独居石焙烧分解的影响。结果表明: 根据 TGA-TG、XRD、SEM、EDS 和热力学分析, 六水氯化镁首先在 310 °C 分解, 其分解产物碱式氯化镁和氯化氢在 350 °C 与独居石反应生成 REOCl; 碱式氯化镁分解产物氧化镁和氯化氢在 500 °C 与独居石反应生成 REOCl, 其在 550 °C 又继续分解生成稀土复合氧化物。焙烧温度、焙烧时间和矿盐比对独居石的分解率没有明显影响。氯化氢和水在独居石的分解过程中具有催化分解作用, 利用此催化作用可通过分阶段控制焙烧温度来提高独居石的分解率。

关键词: 稀土; 独居石; 六水氯化镁; 氯化焙烧; 催化冶金

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1413-09

中图分类号: TF803

文献标志码: A

引文格式: 马升峰, 郭文亮, 孟志军, 等. 六水氯化镁焙烧分解独居石的反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1413–1421. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37810

MA Sheng-feng, GUO Wen-liang, MENG Zhi-jun, et al. Decomposition mechanism of monazite roasted with magnesium chloride hexahydrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1413–1421. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37810

随着稀土应用领域的逐步增大, 稀土作为战略资源, 已受到国内外科研领域的关注和重视, 稀土资源的开发和冶炼也成为有色金属领域的研究焦点^[1-4]。独居石是重要的稀土矿物资源, 是最早工业利用的稀土矿物, 主要的冶炼工艺是浓硫酸焙烧法和氢氧化钠溶液分解法^[5]。浓硫酸焙烧法是在高温下采用浓硫酸焙烧独居石^[6], 氢氧化钠溶液分解法是采用强碱液分解独居石。这两种冶炼工艺的工艺条件苛刻, 产生废气、废水, 并且渣量大^[7]。随着人们环保意识的不断增强, 环保法律不断完善, 对稀土的冶炼提出了更高的环保要求^[8]。ZHANG 等^[9]1994 年首次在 Ar 气氛下, 利用 CaO-CaCl₂ 机械球磨分解独居石, 独居石被分解为氯化稀土。HARTLEY 等^[10]采用高温氯化法分解独居石, 当温度达到 700 °C 时, 稀土的氯化率可达到 90% 以上,

但随着氯化温度的升高, 放射性元素钍大量挥发, 对反应容器的苛刻要求, 限制了高温氯化法的工业化应用。KIM 等^[11]将独居石与固体氢氧化钠进行机械球磨分解独居石, 实验结果表明, 当球磨时间达到 120 min 后, 混合物形成氢氧化稀土和磷酸钠, 独居石全部分解。吴文远等^[12]采用氧化钙焙烧分解独居石, 但稀土矿物的分解率较低。

本项目组研究发现, 氯化钙作为活化剂在高温下可分解稀土矿物^[13], 矿物中的铈、钷、稀土、稀土的提取率均有大幅度提高; 六水氯化镁对白云鄂博氟碳铈矿有很高的分解率^[14], 氟碳铈矿中的稀土提取率超过了 98%。本项目组进一步研究发现, 六水氯化镁在中低温度下可焙烧分解磷酸铈^[15], 并可有效抑制铈的氧化; 在六水氯化镁分解磷酸铈的研究中^[16], 揭示了在不同温度下六水氯化镁的不同

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51634005); 内蒙古自然科学基金重大项目(2016ZD03)

收稿日期: 2020-07-16; **修订日期:** 2020-12-04

通信作者: 许延辉, 教授级工程师; 电话: 0472-5179377; E-mail: btxyh@163.com

分解产物对磷酸镧的催化作用, 推导了其在不同阶段的反应方程式, 发现温度超过 600 °C 时, 六水氯化镁对磷酸镧无分解作用。本文将更系统地研究六水氯化镁对独居石的分解机理, 以人工合成的独居石为研究对象, 分析六水氯化镁对独居石分解过程, 推导反应方程式, 结合本项目组前期工作, 为白云鄂博混合矿的清洁冶炼提供指导意见。

1 实验

1.1 原料

实验用独居石为人工合成矿物。合成方法: 混合碳酸稀土固体用水调浆, 加热, 温度升至 80 °C 时滴加磷酸溶液, 搅拌, 溶液 pH=1, 保温陈化 30 min, 过滤, 洗涤, 干燥后在 1100 °C 下焙烧 120 min, 得到绿色粉体, 研细备用。

对合成的磷酸稀土进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示, 衍射峰位置与标准图谱(Monazite-(Ce) synPDF: 83-0650)对比完全一致, 无杂质峰, 说明合成的粉体为独居石晶体。对合成独居石进行稀土元素分析, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 这是典型的混合型轻稀土矿物的元素配分。

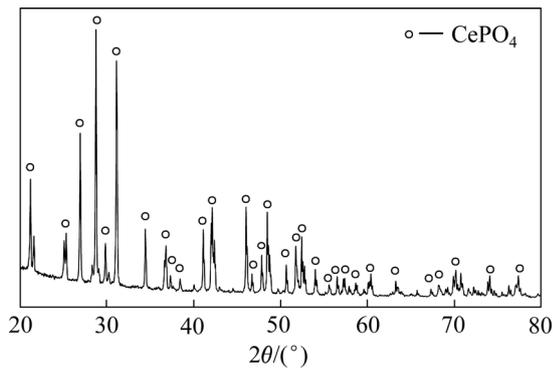


图 1 合成独居石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of synthetic monazite

表 1 合成独居石的稀土元素分析

Table 1 Rare earth contents of synthetic monazite (mass fraction, %)

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃
26.74	50.03	5.10	16.37
Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1.21	0.11	0.25	0.20

1.2 实验方法及分析方法

焙烧分解实验在 DN3-100 型的箱式电阻炉中进行, 采用德国耐驰公司 STA-449C 型热分析仪对合成独居石进行热重分析, 采用荷兰菲利浦公司的 PW-1700 型 X 射线衍射仪进行矿物结构的测定分析, 采用德国蔡司公司的 Sigma-500 型扫描电子显微镜进行形貌分析, 采用同步热分析仪进行 TG 和 DSC 分析, 采用德国 BRUKER 公司的 XFlash6160 型 X 射线能谱仪进行 EDS 分析。将合成独居石和分析纯六水氯化镁按一定质量比研磨、混匀后置于刚玉坩埚中, 在箱式电阻炉中进行焙烧分解; 升温速率设置为 10 °C/min, 空气气氛, 保温一定时间, 得到焙烧矿, 焙烧矿进一步进行检测分析。

2 结果与讨论

2.1 混合矿的热重分析

在 20~1000 °C, 在惰性气体氩气的保护下, 热重分析仪以 10 °C/min 的升温速率测定 MgCl₂·6H₂O 分解过程, 其结果见图 2。将合成独居石和 MgCl₂·6H₂O 按质量比 1:1.5 称量混合, 研细混匀成混合矿, 然后对混合矿进行热重分析, 结果见图 3。

从图 2 中的 DSC 曲线看出, 六水氯化镁 (MgCl₂·6H₂O) 的分解过程分为四个阶段^[17]: 第一阶段, 生成二水氯化镁 (MgCl₂·2H₂O), 在 240 °C 前失去 4 分子结晶水; 第二阶段, 生成碱式氯化镁 (Mg(OH)Cl) 和氯化镁 (MgCl₂), 温度在 240~310 °C 之间, 同时存在两种反应, 一种反应是 MgCl₂·2H₂O 脱水生成 MgCl₂, 另一种反应是 MgCl₂·2H₂O 脱除

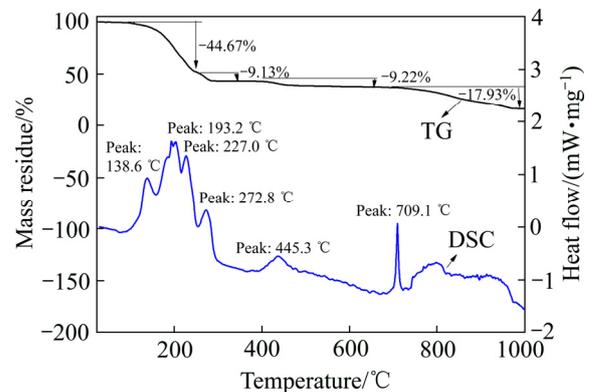


图 2 MgCl₂·6H₂O 的 DSC-TG 曲线

Fig. 2 DSC-TG curves of MgCl₂·6H₂O

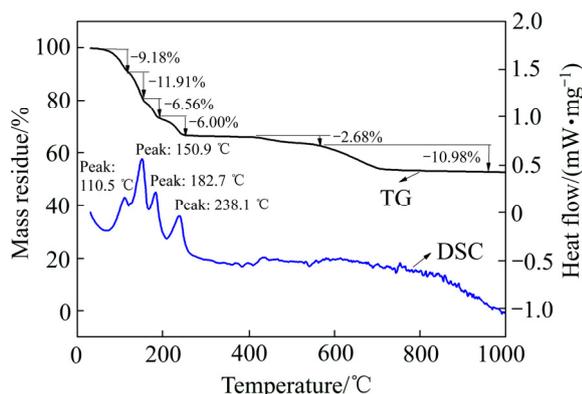


图3 混合矿的DSC-TG曲线

Fig. 3 DSC-TG curves of mixture mineral

1 分子 HCl 生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$; 第三阶段, 继续生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, 温度在 $310\sim 554\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 三个阶段的产物 MgCl_2 与脱除的水反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 和氯化氢; 第四阶段生成最终产物 MgO 。

从图3的DSC曲线上看出, 分别在 $110.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150.9\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $182.7\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $238.1\text{ }^\circ\text{C}$ 处有吸热峰存在, 并分别在TG曲线上对应有质量损失, 这是 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分解过程。当温度升至 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, TG曲线有两次质量损失, 但DSC曲线无明显的吸放热峰。合成独居石在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧而成, 因此在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下不分解。在本研究制备的混合矿中, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 占混合矿总质量的60%。先假设 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 不与独居石发生化学反应, 那混合矿的质量损失应与 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的理论质量损失相同, 但热重分析与 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 理论质量损失不一致。从图3可看出, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损失率为27.65%, 比失去4分子结晶水略多, 说明此时生成了 $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量损失略多于4分子结晶水, 可能是制备样品过程中有少量潮解水存在的缘故。在 $240\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损失率为6.00%, 比失去1分子结晶水的理论值高, 比失去1分子HCl的理论值要低, 说明此温度下 $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, 由此可推断出, 分解产物HCl与独居石发生了化学反应。

从图3可以看出, 在温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 有2.68%的质量损失。这比 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 分解失去1分子HCl生成 MgO 时的理论值小很多, 推断 $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解产物HCl与独居石发生了化学反

应。生成的HCl并未完全排出反应体系外, 但相应的DSC曲线上没有明显的吸放热峰。在 $550\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, TG曲线上有10.78%的质量损失, 这与失去1分子HCl的理论量10.76%基本一致。因此, 可推断在 $550\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内发生了释放HCl气体的反应。

2.2 焙烧矿的XRD分析

2.2.1 不同焙烧温度下焙烧矿的XRD分析

从混合矿体系的热重分析可知, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 之前主要是 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水生成 $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程; 在 $450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 之间以及在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, TG曲线有质量损失但DSC曲线无明显的吸放热峰, 推测有 $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解产物与独居石发生了化学反应。因此, 选择在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行了焙烧分解, 焙烧时间为90 min, 矿盐质量比为1:1.5。对焙烧产物进行了XRD分析。其结果分别如图4和5所示。

在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的焙烧产物的XRD谱中, 除了主相是独居石外, 只有 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的特征衍射峰存在, 说明有生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的反应(1)存在。



在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧矿的XRD谱中看出, 主相为独居石, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的特征衍射峰消失, 出现了

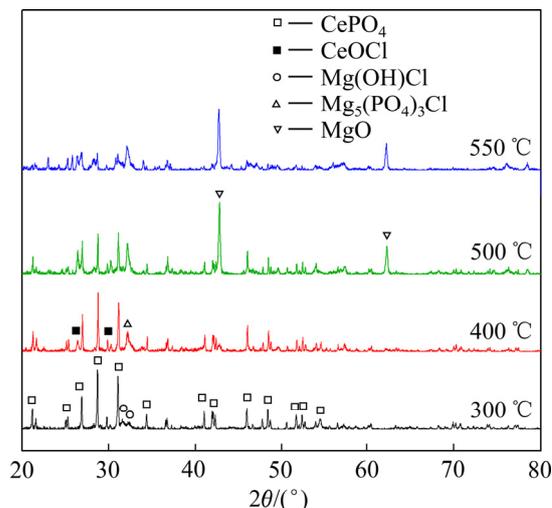


图4 在300、400、500和550 °C焙烧的矿石XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of ore roasted at 300, 400, 500 and 550 °C

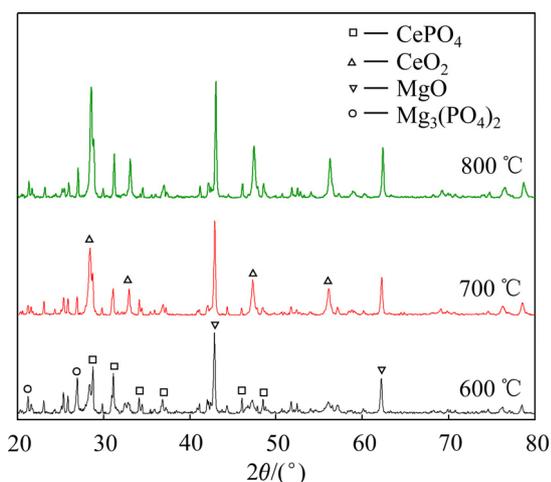
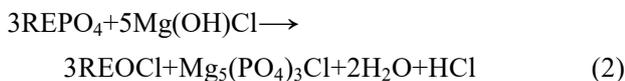
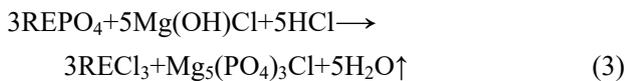


图5 在600、700和800 °C焙烧的矿石XRD谱
Fig. 5 XRD patterns of ore roasted by 600, 700 and 800 °C

($\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.19}\text{Pr}_{0.06}$) OCl (图3中用 CeOCl 表示)、 $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 的衍射峰,说明 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分解产物 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 在400 °C下与独居石发生了反应。发生的反应为:

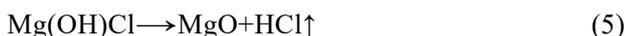


在热重分析中可知,400 °C时没有质量损失发生,因此,反应中生成的 HCl 和 H_2O 没有溢出体系外,而是继续参与反应,生成产物留在体系中,可能的反应过程为:

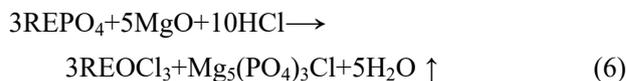


反应(4)放出的 HCl 继续参与分解独居石的反应(3),反应(4)的存在促进了反应(3)的进行,反应(3)和反应(4)相互促进, HCl 和水在反应过程中起到了催化独居石分解的作用。最终的反应可以表示为反应(2),最终结果表现为没有质量损失。

在500 °C和550 °C焙烧产物的XRD谱中,除了主相独居石和 $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 的衍射峰外,还出现强的 MgO 衍射峰,说明有生成 MgO 的反应发生,符合 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的分解机理^[10]:



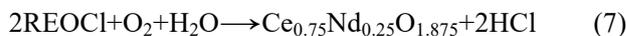
根据热重分析结果,在450 °C附近有明显的质量损失发生,质量损失率为2.67%,比失去1分子 HCl 要低很多。因此,在该温度下除了有反应(3)、(4)、(5)存在外,分解产物 MgO 和 HCl 也会与独居石反应:



按上述反应(6)计算, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 分解放出的 HCl 若完全进行独居石的氯化反应,同时失去水分子,理论质量损失率为2.70%,与热重分析的质量损失相符。

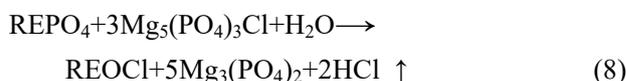
在图谱中有强的 MgO 衍射峰说明有大量 MgO 存在,由反应(5)可知分解生成等摩尔的 MgO 和 HCl ,而反应(6)消耗的 HCl 量是 MgO 量的2倍,因此,有过量的 MgO 存在。

同时焙烧产物的XRD谱中开始出现铈钕复合氧化物相 $\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ [图中以 CeO_2 表示],这是生成的氯化物随着温度升高又继续被氧化生成铈钕复合氧化物并放出 HCl :



在550 °C的焙烧产物的XRD谱中,独居石相、氯化物相和铈钕复合氧化物相衍射峰强度相当,与400 °C相比, MgO 相和复合氧化铈钕相($\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$)的衍射峰明显增强,氯化物相衍射峰也有所增强。在500 °C和550 °C温度区间, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 分解为 MgO 的反应(5)、 MgO 分解独居石的反应(6)及氯化物氧化为铈钕复合氧化物的反应(7)等几个反应并存。

在600 °C、700 °C和800 °C焙烧产物的XRD谱中,主相均为 MgO 、铈钕复合氧化物和独居石,随着焙烧温度升高,铈钕复合氧化物相的衍射峰增强而独居石和氯化物相衍射峰降低。在焙烧温度600 °C的图谱中 $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 相衍射峰大幅降低而有 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 相衍射峰出现,说明 $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 继续与独居石反应生成了氯化物相和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$:



此时 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已经完全分解生成了 MgO ,

因此, 600 °C 时 MgO 和 HCl 分解独居石生成氯氧化稀土的反应(6)、氯氧化稀土继续氧化为铈钕复合氧化物的反应(7)和 $Mg_5(PO_4)_3Cl$ 分解独居石的反应(8)共存。反应(7)的存在促进了反应(6)的进行, 同时反应放出的 HCl 又重新参与了反应(6), 因此 HCl 在分解过程中具有催化分解独居石的作用。700 °C 以后, 只有氯氧化稀土分解生成铈钕复合氧化物的反应存在。有少量独居石相存在, 说明独居石在此条件下未能完全分解。

2.2.2 不同焙烧时间下焙烧矿 XRD 分析

独居石与 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 按照 1:1.5 的矿盐比在 600 °C 下焙烧, 分别焙烧 60 min、120 min 和 180 min, 焙烧产物的 XRD 谱如图 6 所示。从图 6 可见, 三种焙烧矿的主成分都是独居石、MgO、氯氧化稀土和铈钕复合氧化物相($Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}$), 三个图谱的衍射峰强度接近, 说明焙烧时间 60 min 时就已经完成了反应, 达到了平衡状态, 在该焙烧温度下增加焙烧时间对分解反应几乎没有影响, 延长焙烧时间对分解反应的进行无促进作用。在焙烧温度 500 °C 下, 不同焙烧时间的 XRD 分析得出完全一样的结论。

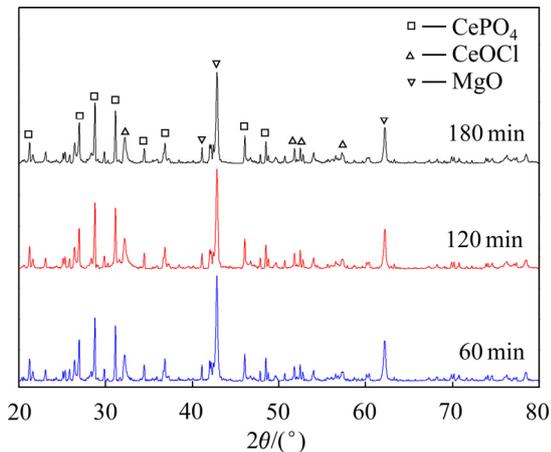


图 6 在 600 °C 焙烧不同时间的矿石 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of ore roasted at 600 °C for different time

2.2.3 不同矿盐比下焙烧矿 XRD 分析

独居石与 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 按照不同的矿盐比在 600 °C 下焙烧 90 min, 焙烧产物的 XRD 谱见图 7。从图 7 中可以看到, 在不同矿盐比时, 焙烧产物的主相都是铈钕复合氧化物和 MgO, 同时存在有产物氯氧化稀土相、磷酸镁相和未反应的独居石相, 两

个产物的图谱衍射峰位置基本一致, 说明焙烧产物是同种物质组成。在矿盐比由 1:1.5 增加到 1:2.6 时, 焙烧产物 MgO 的衍射峰明显增高, 其余焙烧产物的衍射峰强度基本没有变化, 说明在该焙烧温度下, 增加矿盐比不能提高独居石的分解率, 增加的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 分解生成了 MgO。当焙烧温度升高至 700 °C, 相同条件焙烧混合矿, 得出一致结论。因此, 在焙烧温度 600~700 °C 范围内, 增加矿盐比不能提高独居石的分解率。

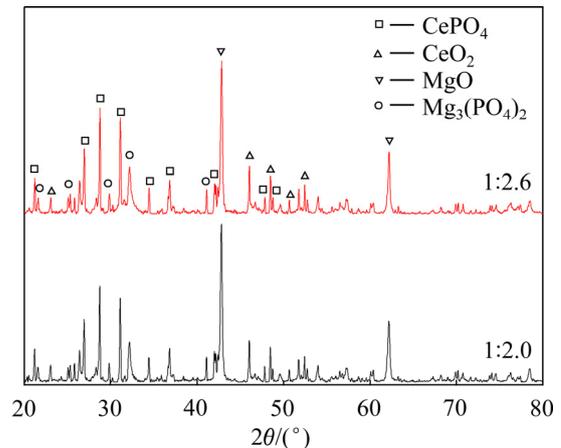


图 7 在 600 °C 焙烧的矿石 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of ore roasted at 600 °C

2.3 热力学分析

由于六水氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)在 310 °C 时分解生成 $Mg(OH)Cl$ 和 HCl, 当温度大于 445 °C 时完全分解生成 MgO 和 HCl^[11], 而独居石矿物中稀土元素主要是镧、铈和钕, 因此, 对 $Mg(OH)Cl$ 、MgO 和 HCl 与磷酸稀土(镧、铈和钕)的反应根据标准吉布斯自由能公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 计算, 表 2 列出反应物和生成物在 298.15 K 下的标准吉布斯自由能, 采用 HSC chemical 6.0 软件进行热力学计算, 结果见图 8(a)和(b)。

从结果可以看出, 当温度低于 400 °C 时, $Mg(OH)Cl$ 与 $LaPO_4/NdPO_4$ 反应生成 $LaCl_3/NdCl_3$ 和 $LaOCl/NdOCl$ 的吉布斯自由能变(ΔG)基本相同, 因此, 生成 $LaCl_3/NdCl_3$ 和 $LaOCl/NdOCl$ 的反应都可能存在。而温度超过 400 °C 后, 生成 $LaCl_3/NdCl_3$ 的吉布斯自由能变(ΔG)比生成 $LaOCl/NdOCl$ 的吉布斯自由能变(ΔG)大, 因此, 温度升高, 更有利于生成 $LaOCl/NdOCl$ 。这与 400 °C 时 XRD 谱分析的

表 2 298.15 K 下反应物和生成物的标准生成吉布斯自由能

Table 2 Standard formation Gibbs free energy of reactants and products at 298.15 K

Compound	$\Delta G_f^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_f^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_f^\ominus /$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	Compound	$\Delta G_f^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_f^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_f^\ominus /$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
CePO ₄	-1811.50	-1931.78	119.97	LaCl ₃	-995.39	-1071.10	137.57
Mg(OH)Cl	-731.54	-799.60	083.70	NdPO ₄	-1849.55	-1967.90	125.53
HCl(g)	68.703	-92.31	186.90	NdCl ₃	-965.68	-1040.90	153.43
CeCl ₃	-983.473	-1059.70	150.96	LaOCl	-962.70	-1018.80	82.84
Mg ₃ (PO ₄) ₂	-3538.14	-3780.00	189.20	NdOCl	-943.14	-999.98	94.56
CeCl ₃	-983.47	-1059.70	150.96	CeO ₂	-1026.34	-1090.40	62.30
LaPO ₄	-1850.32	-1969.60	108.24	MgO	-569.352	-601.60	26.95

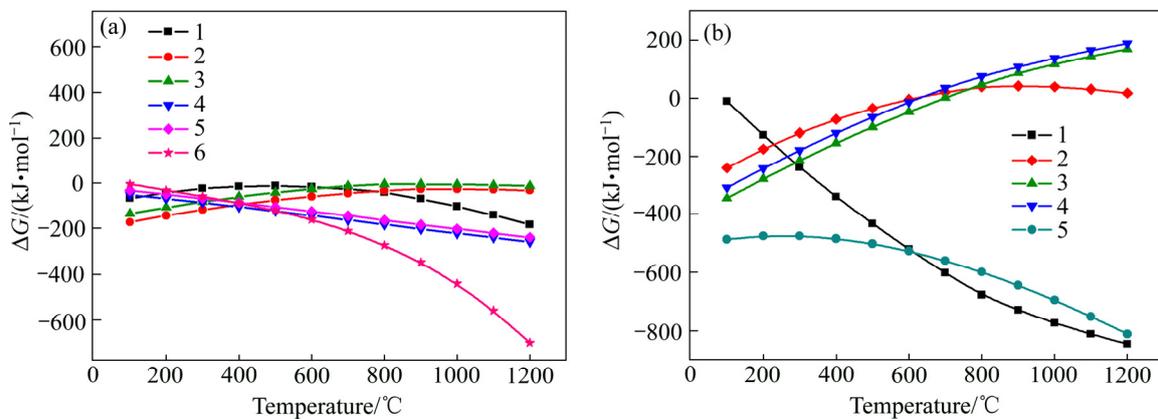


图 8 热力学分析图

Fig. 8 Thermodynamic analysis: (a) 1 — $2\text{CePO}_4 + 3\text{Mg(OH)Cl} + 3\text{HCl(g)} = 2\text{CeCl}_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; 2 — $2\text{LaPO}_4 + 3\text{Mg(OH)Cl} + 3\text{HCl(g)} = 2\text{LaCl}_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; 3 — $2\text{NdPO}_4 + 3\text{Mg(OH)Cl} + 3\text{HCl(g)} = 2\text{NdCl}_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; 4 — $2\text{LaPO}_4 + 3\text{Mg(OH)Cl} = 2\text{LaOCl} + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl(g)}$; 5 — $2\text{NdPO}_4 + 3\text{Mg(OH)Cl} = 2\text{NdOCl} + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl(g)}$; 6 — $4\text{CeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CeO}_2 + 12\text{HCl(g)}$; (b) 1 — $4\text{CeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CeO}_2 + 12\text{HCl(g)}$; 2 — $2\text{CePO}_4 + 3\text{MgO} + 6\text{HCl(g)} = 2\text{CeCl}_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; 3 — $2\text{LaPO}_4 + 3\text{MgO} + 6\text{HCl(g)} = 2\text{LaCl}_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; 4 — $2\text{NdPO}_4 + 3\text{MgO} + 6\text{HCl(g)} = 2\text{NdCl}_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; 5 — $4\text{CePO}_4 + 6\text{MgO} + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CeO}_2 + 2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

结果一致, 在 XRD 谱中有氯化稀土衍射峰而没有氯化稀土的衍射峰存在。

当温度超过 450 °C 后, Mg(OH)Cl 分解生成 MgO, 在低于 600 °C 时, 热力学上 MgO 和 HCl 与磷酸稀土能反应生成氯化稀土, 但 CePO₄ 与 MgO 生成 CeO₂ 的反应热力学上更容易进行, 同时, 由于 CeCl₃ 非常容易被氧化成 CeO₂, 即使有 CeCl₃ 生成, 生成的 CeCl₃ 也快速被氧化为 CeO₂, 因此不会有生成 CeCl₃ 的反应存在。而 CeO₂ 易于与其他金属元素形成固溶体, 镧、钕元素易于进入 CeO₂ 的晶格生成铈钕(镧)复合氧化物相(Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}), 因此, 生成的 LaCl₃/NdCl₃ 被分解生成铈钕(镧)复合氧

化物(Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875})。

2.4 焙烧矿的 SEM 及 EDS 分析

独居石与 MgCl₂·6H₂O 按照 1:1.5 的矿盐比在 600 °C 下焙烧 90 min, 焙烧产物为土黄色的蓬松粉体, 对其进行 SEM-EDS 分析, 其结果见图 9 和 10。

从图 9 可以看到, 600 °C 下焙烧矿粉体有两种团聚体, 其中以稀土、磷、氧元素为主的团聚体表面疏松, 中心较为致密, 在电镜下颜色更亮, 说明稀土含量更高。根据图 7 中可知, 焙烧矿粉体中还有部分独居石未分解; 而以镁、氧元素为主的团聚体较为疏松, 反应产物 MgO。结合 EDS 分析, 以

稀土、磷、氧元素为主的团聚体主要是独居石分解产物稀土氧化物、MgO、Mg₃(PO₄)₂ 以及未分解的

独居石混合物, 以镁、氧元素为主的团聚体是 MgCl₂·6H₂O 的分解产物 MgO。

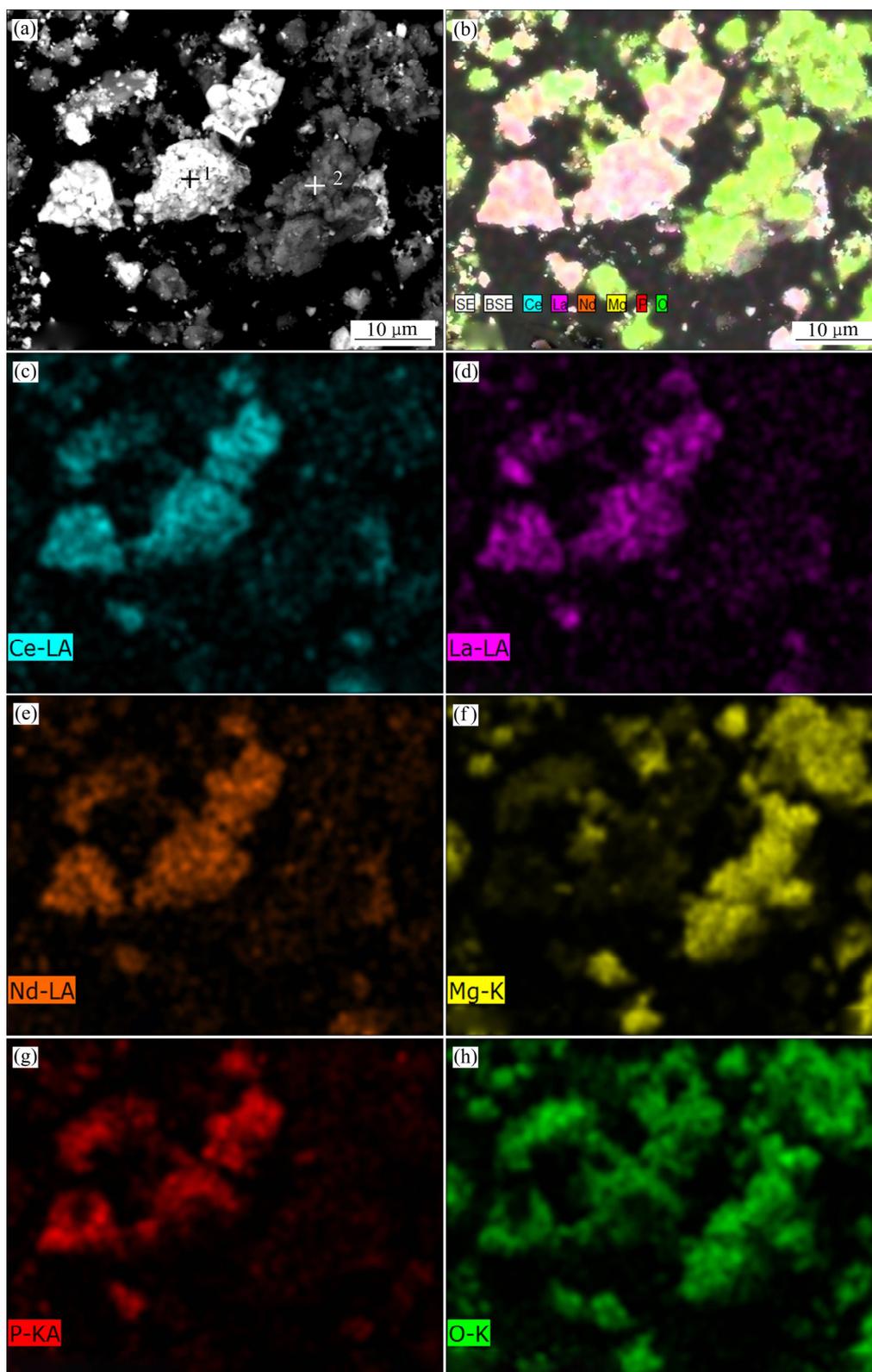


图 9 焙烧矿的 SEM-ESD 像

Fig. 9 SEM-ESD images of ore roasted at 600 °C for 90 min: (a) SEM image; (b) ESD image; (c) Ce; (d) La; (e) Nd; (f) Mg; (g) P; (h) O

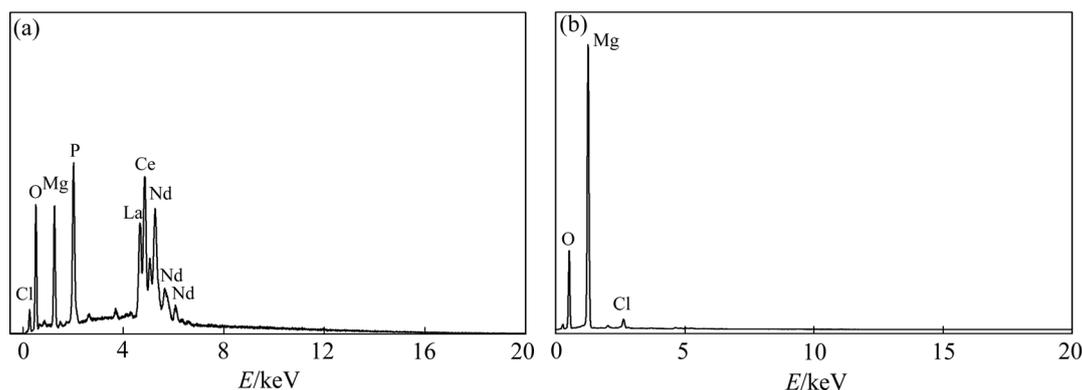


图 10 焙烧矿的 EDS 谱

Fig. 10 EDS patterns of roasted ore in Fig. 9(a): (a) Spectrum of point 1; (b) Spectrum of point 2

3 结论

1) 六水氯化镁对独居石有很好的分解作用,其分解产物碱式氯化镁、氧化镁和氯化氢与独居石反应生成氯氧化稀土,然后进一步分解生成复合稀土氧化物。

2) 六水氯化镁焙烧分解独居石的适宜温度在 400~600 °C 之间,提高焙烧温度、延长焙烧时间和增加盐矿比均不能明显提高独居石的分解率。

3) 氯化氢和水在独居石分解过程中起催化分解的作用,利用此催化作用可通过分阶段控制焙烧温度来提高独居石的分解率。

REFERENCES

- [1] FOX R V, AASY W E, BAEK D L, et al. Extraction behavior of selected rare earth metals from acidic chloride media using tetrabutyl diglycolamide[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2017, 35(7): 496–506.
- [2] 张晓伟, 李梅, 胡家利, 等. 稀土矿络合浸出废液合成的冰晶石脱硅[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(11): 2349–2355
ZHANG Xiao-wei, LI Mei, HU Jia-li, et al. Desilication for cryolite synthesized by rare earth ore complexing leaching waste liquid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(11): 2349–2355
- [3] SOLTANI F, ABDOLLAHY M, JAVAD KOLEINI S M, et al. Selection of an appropriate leaching method for light REEs from Esfordi flotation concentrate based on mineral characterization[J]. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2017, 117(5): 443–450.
- [4] ARUNA B, AKSHAY V R, MUTTA G R, et al. Mixed rare earth oxides derived from monazite sand as an inexpensive precursor material for room temperature magnetic refrigeration[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 94: 537–543.
- [5] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 364–399.
XU Guang-xian. Rare earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 364–399.
- [6] 李良才. 稀土提取与分离[M]. 内蒙古: 内蒙古科学技术出版社, 2011.
LI Liang-cai. Earths extraction and separation[M]. Inner Mongolia: Inner Mongolia Science and Technology Press, 2011.
- [7] PRADIP, FUERSTENAU D W. The role of organic and inorganic reagents in the flotation separation of the rare earth ores[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1991, 32(1/2): 1–22.
- [8] 张晓伟, 李梅, 柳召刚, 等. 包头稀土精矿的配合浸出及动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(8): 2137–2144.
ZHANG Xiao-wei, LI Mei, LIU Zhao-gang, et al. Complex leaching and kinetics of Baotou mixed rare earth concentrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(8): 2137–2144.
- [9] ZHANG Jin-ping, LINCOLN F J. The decomposition of monazite by mechchemical milling with calcium oxide and calcium chloride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 205: 69–75.
- [10] FOX R V, AASY W E, BAEK D L, et al. Extraction behavior of selected rare earth metals from acidic chloride media using tetrabutyl diglycolamide[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2017, 35(7): 496–506.
- [11] KIM W, BAE I, CHAE S. Mechanochemical decomposition of monazite to assist extraction of rare earth elements[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1/2): 610–614.
- [12] 吴文远, 孙树臣, 涂赣峰, 等. 氧化钙分解人造独居石的

- 反应机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2002, 23(12): 1158-1161.
- WU Wen-yuan, SUN Shu-cheng, TU Gan-feng, et al. Reaction mechanism of synthetic monazite decomposed by CaO[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2002, 23(12): 1158-1161.
- [13] 张德文, 赵文怡, 许延辉, 等. 活化焙烧硫酸分解提取富铈渣中铈、钛、钽和稀土[J]. 稀土, 2013, 34(6): 56-60.
- ZHANG De-wen, ZHAO Wen-yi, XU Yan-hui, et al. Extracting Ni, Ti, Sc and RE from niobium-enriched slag by CaCl₂ roasting and H₂SO₄ decomposition method[J]. Chinese Rare Earths, 2013, 34(6): 56-60.
- [14] 许延辉, 马升峰, 郭文亮, 等. 氯化镁焙烧分解白云鄂博氟碳铈矿的研究[J]. 中国稀土学会杂志, 2019, 37(5): 574-582.
- XU Yan-hui, MA Sheng-feng, GUO Wen-liang, et al. Bayan Obo bastnaesite roasting decomposition with MgCl₂[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(5): 574-582.
- [15] 许延辉, 马升峰, 郭文亮, 等. 氯化镁焙烧分解磷酸铈的反应机理研究[J]. 稀土, 2019, 40(5): 32-40.
- XU Yan-hui, MA Sheng-feng, GUO Wen-liang, et al. The reaction mechanism of cerous phosphate roasting decomposition with magnesium chloride[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(5): 32-40.
- [16] 许延辉, 马升峰, 郭文亮, 等. 氯化镁焙烧分解磷酸镧的反应机理研究[J]. 稀有金属, 2019, 40(5). DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201905005
- XU Yan-hui, MA Sheng-feng, GUO Wen-liang, et al. Decomposition mechanism of lanthanum phosphate roasted with magnesium chloride[J]. 2019, 40(5). DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201905005
- [17] 周云波. 对氯化镁(MgCl₂·6H₂O)热分解机理的探讨[J]. 文山师专学报, 1999, 1(1): 43-46.
- ZHOU Yun-bo. Discussion on the thermal decomposition mechanism of MgCl₂·6H₂O[J]. Journal of Wenshan Normal College, 1999, 1(1): 43-46.

Decomposition mechanism of monazite roasted with magnesium chloride hexahydrate

MA Sheng-feng, GUO Wen-liang, MENG Zhi-jun, XIA Yu-mei, XU Yan-hui,
HUANG Ji-min, WANG Rong, ZHENG Qi-yuan

(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,
Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, China)

Abstract: The clean roasting technology and reaction mechanism for monazite with MgCl₂·6H₂O were investigated. The effects of roasting temperature, roasting time and salt mineral ratio on monazite extraction ration were researched by means of thermal differential scanning calorimetry, gravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results of the experiments are as follows: MgCl₂·6H₂O is decomposed to Mg(OH)Cl and HCl at 310 °C, which react with monazite to form REOCl at 500 °C, then REOCl is decomposed into REO. The decomposition rate of monazite does not increase obviously with the increase of roasting temperature, roasting time and ore-salt ratio. Monazite is catalyzed by HCl and H₂O from MgCl₂·6H₂O, so it can be improve the decomposition rate of monazite by controlling the roasting temperature in stages.

Key words: rare earth; monazite; magnesium chloride hexahydrate; chloride roasting; catalytic metallurgy

Foundation item: Project(51634005) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2016ZD03) supported by the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China

Received date: 2020-07-16; **Accepted date:** 2020-12-04

Corresponding author: XU Yan-hui; Tel: +86-472-5179377; E-mail: btxyh@163.com

(编辑 何学锋)