

文章编号: 1004-0609(2004)07-1254-05

固氟氯化铵焙烧法从包头稀土矿中回收稀土的动力学^①

时文中^{1, 2}, 王竞研¹, 朱国才¹

(1. 清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201; 2. 驻马店师范高等专科学校 化学系, 驻马店 463000)

摘 要: 研究了固氟氯化铵焙烧法分解包头混合型稀土精矿回收稀土的动力学。结果表明: 固氟焙砂的氯化反应过程符合 Bagdasarym 提出的区域反应速率模型, 氯化反应过程经过了两个串联反应步骤, 且反应生成物的核按一个方向长大; 反应速率方程遵从 Erofeev 方程的串联反应步骤模型, 反应表观活化能 E_a 为 $36.831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 过程控制步骤是内扩散控制。

关键词: 混合型精矿; 固氟; 氯化铵焙烧法; 稀土; 动力学

中图分类号: TF 111.31; TF 111.13

文献标识码: A

Kinetics on chlorinating rare earth of Baotou mixed concentrate after fixed fluorine treatment

SHI Wen-zhong^{1, 2}, WANG Jing-yan¹, ZHU Guo-cai¹

(1. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

2. Chemistry Department, Zhumadian Teachers College, Zhumadian 463000, China)

Abstract: The kinetics on chlorinating the rare earth of Baotou rare earth mixed concentrate after fixed fluorine treatment was determined. The results indicate that the chlorination of rare earth for fixed fluorine calcine accords with the regional reaction rate model which was raised by Bagdasarym and it has experienced two steps in series, furthermore the nuclear of the resultant is growing in one direction. The equation of reaction rate obeys Erofeev Equation, apparent activation energy(E_a) is $36.831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the steps of process control is internal diffusion control.

Key words: mixed concentrate; fix fluorine; NH_4Cl roasting method; rare earth; dynamics

包头混合型稀土精矿主要以氟碳铈矿(REFCO_3)和独居石(REPO_4)的形式存在, 因其成分复杂, 目前仍主要采用硫酸焙烧法分解。稀土精矿经分解、水浸、碱转化后, 采用盐酸优先溶解得到氯化稀土。该工艺会产生废水、废气, 污染环境, 且工艺流程冗长, 化工原料消耗大, 稀土转化形态多。同时, 利用这些工艺提取氟碳铈精矿中的稀土对设备耐腐蚀要求高。因此, 人们一直在寻找新工艺以取代硫酸焙烧法分解。

固氟氯化铵焙烧法提取稀土矿中的稀土是在清

华大学独创发明的选择性 NH_4Cl 焙烧分解法^[1-4]的基础上提出的一种绿色提取新工艺。该工艺克服了选择性 NH_4Cl 焙烧分解法中采用碳酸钠作脱氟剂, 需大量的水进行洗脱氟的缺点, 未引入酸、碱, 稀土转化形态少, 氯化选择性好, 氯化率高, 条件温和。在该工艺中, 首先用轻烧镁(MgO)与包头混合型稀土精矿(以 REO 计, 含 52.1%)混匀焙烧固氟; 固氟焙砂不需用水洗脱, 直接用 NH_4Cl 焙烧, 通过 NH_4Cl 在一定温度时分解成 HCl , 使固氟焙砂中的稀土氧化物氯化; 最后用热水浸取氯化焙砂中的氯

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59804004); 国家杰出青年科学基金资助项目(59725408)

收稿日期: 2003-05-09; 修订日期: 2003-08-10

作者简介: 时文中(1964-), 男, 副教授。

通讯作者: 时文中, 副教授; 电话: 0396-2857308; E-mail: shiwenzhong@tsinghua.org.cn

化稀土; 在优化条件下, 稀土的回收率在 85% 以上, 并通过 X-射线衍射实验确定了混合型稀土精矿的固氟产物, 以及包头混合型稀土精矿的固氟反应过程^[4]。本文作者在固氟氯化铵焙烧分解法的基础上, 研究了稀土提取的动力学, 为固氟氯化铵焙烧分解法的工业化应用奠定了理论基础。

1 实验

1.1 原料

实验采用包头混合型稀土精矿为原料, 其化学成分如表 1, 稀土的化学成分见文献[4]。

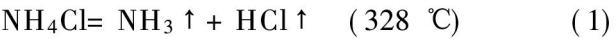
表 1 包头混合型稀土精矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of Baotou mixed RE concentrate (mass fraction, %)

T_{REO}	Ca	Mg	Fe	Al	Si	P	F
52.10	9.00	0.15	2.00	0.12	0.03	0.25	7.15

1.2 实验原理

采用山东莱州轻烧镁(MgO)为固氟剂, 使氟残留在矿渣中, 不需洗脱^[4]。固氟后的矿物用氯化铵焙烧法分解, 将固氟焙砂中的稀土氧化物转化成水溶性的稀土氯化物, 然后用热水浸出稀土氯化物。稀土氧化物的氯化反应为^[5, 6]:



即



1.3 实验方法

取 10 g 混合型稀土精矿, 加入混合型稀土精矿三分之一量的固氟剂轻烧镁, 研磨混匀, 置于马弗炉中在 600 °C 下焙烧 80 min, 进行固氟焙烧; 然后在固氟焙砂中加入 20 g 工业级的氯化铵, 混匀。将实验样品放入箱式电阻炉(±1 °C)中, 在不同温度下氯化焙烧不同时间, 然后将氯化焙砂以热水煮沸浸取 5 min, 分析浸出液中稀土的含量, 计算稀土的氯化率。

1.4 分析方法

采用 ICP 光谱分析混合型稀土精矿化学组成及稀土配分; 采用 EDTA 容量法分析稀土浸出液中稀土的含量^[7], 然后计算稀土的氯化率。采用日本

理学 D/max- II B 型 X-射线衍射仪分析固氟氯化焙砂中氯化稀土的形态。

2 结果与讨论

2.1 氯化动力学曲线

图 1 所示是固氟焙砂在 350~ 500 °C 温度区间的氯化动力学曲线, 属于典型的多相气-固区域反应动力学曲线^[8]。曲线 1 段表示迅速释放反应前物理吸附于固体表面的气体; 曲线 2 段表示反应极慢, 属诱导期, 是旧相表面新相的生成期, 反应的速率很小, 往往无法查觉其速率; 曲线 3 段表示反应的速率随时间而增加, 是加速期, 也称为自动催化期, 因为反应界面随晶核的长大而不断扩大, 起催化作用^[9~11]; 曲线 4 段表示反应的速率随时间的延长而变平缓, 最终反应的速率减小。这是由于由各晶核发展出的反应界面的前沿达到最大, 进而开始重叠, 使反应界面缩小, 反应受到阻碍, 并接近完成, 反应的速率减小, 这段称为反应界面缩小期。从图 1 还可以看出, 氯化温度越高, 诱导期越短, 到达反应界面缩小期所需的时间也越短。这是因为温度的升高, 加快了 NH₄Cl 的分解和 HCl 向稀土氧化物表面的扩散。

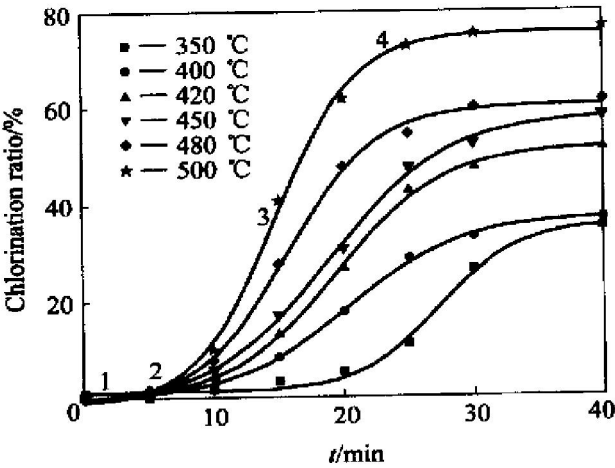


图 1 固氟焙砂在 350~ 500 °C 的氯化动力学曲线

Fig. 1 Curves of chlorination dynamics of chloride roast at temperature of 350 - 500 °C

图 2 所示是固氟焙砂在 520~ 650 °C 温度区间的动力学曲线。从曲线变化可以看出, 在最佳氯化温度(500 °C)以上的高温区, 固氟焙砂的氯化反应速率在短时间内随时间的延长而迅速增加, 但反应速率很快随着温度的升高和时间的延长而降低, 并且温度越高, 反应速率达到最大值的时间越短, 同时最大氯化率下降, 即越早出现反应界面缩小期。

这是因为随着温度的升高和时间的延长,一方面稀土的氯化反应速率因反应界面的缩小而变缓,另一方面在高温下稀土的氯化物和氯化稀土的水解为一对竞争反应,氯化稀土被水解为中间体 REOCl , CeO-Cl 继续被氧化成 $\text{CeO}_2^{[8]}$, 即

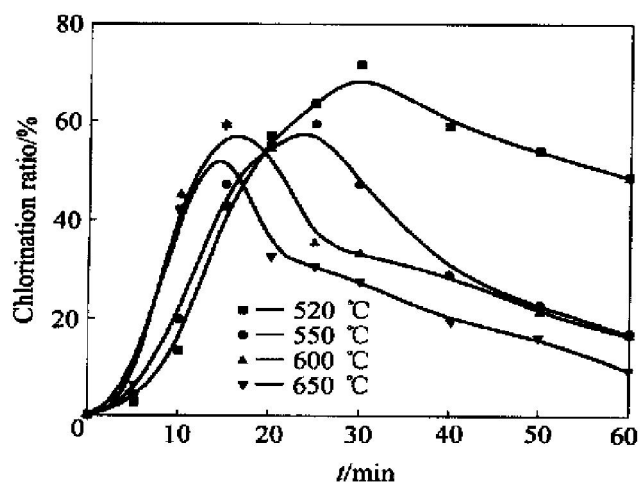
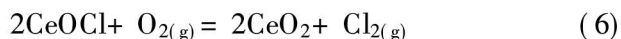


图 2 固氟焙砂在 520~ 650 °C 的氯化动力学曲线

Fig. 2 Curves of chlorination dynamics of chloride roast at temperature of 520 - 650 °C

2.2 氯化动力学类型的确定

由于 350~ 500 °C 温度区间的动力学曲线是典型的区域反应动力学曲线(图 2 中曲线变化规律性较差,因此没有采用该组数据进行动力学研究),它符合 Bagdasarym 于 1945 年提出的关于多相气-固反应的核长大过程速率由小变大的模型。对于固氟焙砂的氯化反应来说,其氯化过程中各个反应点的成核速率可能不同,当长大后,要经过如下两个串联反应步骤, RE_2O_3 首先按式(2)被氯化为中间体 REOCl , 然后 REOCl 按式(3)被继续氯化。各步骤的速率常数分别为 k_1 、 k_2 , 则反应的进行程度 a 可用 Erofeev 方程来表示^[9]:

$$a = 1 - \exp(-kt^n) \quad (7)$$

式中 a 为反应进行的程度,即稀土的氯化率; k 为反应速率常数; t 为反应进行的时间; $n = (2 + \alpha)$, 2 是串联反应步骤数, α 是产物核的生长方向数。

对式(7)取自然对数得

$$\ln[-\ln(1-a)] = \ln k + n \ln t \quad (8)$$

通过反应时间 t 和稀土的氯化率,由式(8)便可求出反应速率常数 k 和 n 。

以图 1 中各个温度下不同时间得到的实验数据为依据,以 $\ln[-\ln(1-a)]$ 为纵坐标, $\ln t$ 为横坐

标,得到图 3。从图 3 可知,在 350~ 500 °C 的温度范围内, $\ln[-\ln(1-a)] - \ln t$ 的关系图全部符合线性关系,说明包头混合型稀土精矿固氟焙砂的氯化动力学过程符合 Bagdasarym 提出的模型,反应速率方程遵从 Erofeev 方程。各条直线的斜率在 2.44~ 2.73 之间,平均值为 2.61,由于反应生成物的核是经过两个串联反应步骤形成的,所以生成物的核是按一个方向长大的。图 4 所示是固氟焙砂在优化条件下氯化后焙砂的 XRD 图谱,从图 4 可知,氯化焙砂的主相为 RECl_3 。由此说明,在固氟焙砂的氯化过程中,首先形成 RECl_3 晶核,然后按一个方向长大。

3 反应速率常数和温度的关系及速率控制过程的确定

反应速率常数是温度的函数,温度 T 对反应速率常数的影响可用阿仑尼乌斯公式表示,即

$$k = A_0 \exp(-E_a/RT) \quad (9)$$

式中 A_0 为频率因子; E_a 为反应的活化能。变换式(9)可得

$$\ln k = \ln A_0 - E_a/RT \quad (10)$$

由式(10)可知,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图呈直线,如图 5 所示。直线的斜率为 -4.435 2,截距为 -2.775 7,由此可知,反应的表观活化能 E_a 为 36.831 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 频率因子 A_0 为 6.23×10^{-2} , 则 k 与 T 的函数关系式为

$$k = 6.23 \times 10^{-2} \exp(-36831/RT) \quad (11)$$

反应速率常数的温度系数可以判别化学反应的动力学控制过程(反应速率常数的温度系数是指温

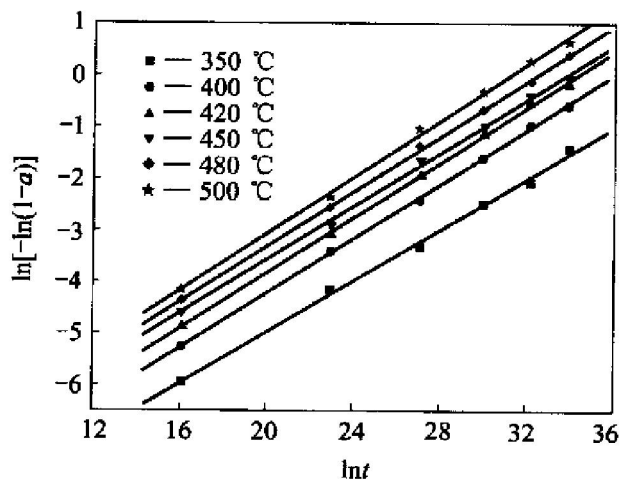


图 3 $\ln[-\ln(1-a)] - \ln t$ 关系图

Fig. 3 Curve of $\ln[-\ln(1-a)] - \ln t$

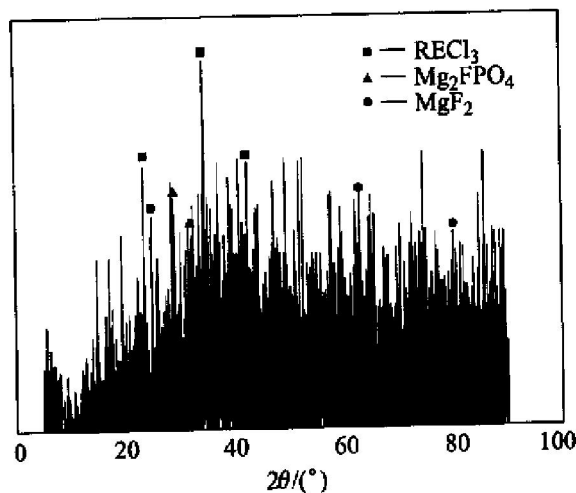
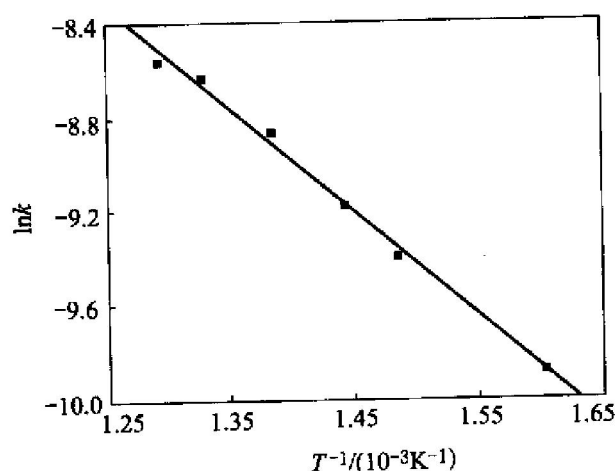


图 4 氯化焙砂的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of chloride roasts

图 5 $\ln k - T^{-1}$ 关系图Fig. 5 Curve of $\ln k - T^{-1}$

度每升高 10 °C, 反应速率常数增加的倍数^[12])。对于化学反应控制过程, 反应速率常数的温度系数一般为 2; 对于扩散控制过程, 反应速率常数的温度系数一般为 1.0~1.6。包头混合型稀土精矿固氟焙砂氯化反应的速率常数的温度系数为 1.01, 故其动力学速率控制过程为内扩散控制。实验表明, 包头混合型稀土精矿的固氟焙砂, 经过较长时间的高温氯化, 其产物为棕褐色的矿质熔融体, 限制了反应物氯化氢、氯气及氯化反应产物之一的气态水的扩散, 这也说明包头混合型稀土精矿固氟焙砂的氯化反应的动力学控制过程是内扩散控制。

4 结论

包头混合型稀土精矿固氟焙砂的氯化反应在 350~500 °C 温度区间的氯化动力学曲线, 属于典型的多相气-固区域反应动力学曲线。固氟焙砂的

氯化反应过程经过了两个串联反应步骤, 且反应生成物的核是按一个方向长大的。固氟焙砂的氯化动力学过程符合 Bagdasarym 提出的模型, 反应速率方程遵从 Erofeev 方程 $\ln[-\ln(1-a)] = \ln k + n \ln t$ 。反应速率常数与温度 T 的函数关系式为 $k = 6.23 \times 10^{-2} \exp(-36381/RT)$, 表观活化能 E_a 为 36.831 kJ·mol⁻¹, 动力学控制过程为内扩散控制。

REFERENCES

- [1] 朱国才, 田 君, 池汝安, 等. 氟碳铈矿提取稀土的绿色化学进展[J]. 化学通报, 2000, 12: 6-11.
ZHU Guo-cai, Tian Jun, CHI Ru'an, et al. The green chemistry progress on extraction of rare earth from bastnaesite[J]. Progress in Chemistry, 2000, 12: 6-11.
- [2] 朱国才, 田 君, 池汝安, 等. 氯化铵法处理氟化碳铈原矿提取稀土[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 701-704.
ZHU Guo-cai, Tian Jun, CHI Ru'an, et al. Extraction of rare earth with NH₄Cl roasting from bastnaesite rough ore[J]. Trans Nonferrous Met China, 2000, 10(5): 701-704.
- [3] 朱国才, 池汝安, 徐盛明, 等. 选择性氯化法提取白云鄂博中品位混合精矿中稀土[J]. 稀土, 2002, 23(1): 20-22.
ZHU Guo-cai, CHI Ru'an, XU Sheng-ming, et al. Recovery of RE with selective chlorinating from intermediate Baiyunebo concentrate[J]. Chinese Rare Earth, 2002, 23(1): 20-22.
- [4] SHI Wen-zhong, ZHU Guo-cai, HU Jie, et al. Recovery of RE from Baotou rare earth concentrate with chlorination roasting[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(2): 438-442.
- [5] 陈阳国, 方 正, 唐爱东. LaCl₃·7H₂O 晶体的热分解[J]. 稀土, 2002, 3(1): 56-58.
CHEN Yang-guo, FANG Zheng, TANG Ai-dong. Heat decomposition mechanism of LaCl₃·7H₂O Crystal[J]. Chinese Rare Earths, 2002, 3(1): 56-58.
- [6] 朱国才, 池汝安, 张志庚, 等. 二氧化铈的氯化反应机制研究[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(4): 293-296.
ZHU Guo-cai, CHI Ru'an, ZHANG Zhi-geng, et al. Chlorinating mechanism of cerium dioxide by NH₄Cl[J]. Journal of The Chinese Rare Earths Society, 2000, 18(4): 293-296.
- [7] 包钢稀土研究院分析室编. 稀土冶金分析手册[M]. 包头: 中国稀土学会《稀土》杂志编辑部出版, 1994. 62-63.

- Analytical Room of the Rare Earth of Baotou steel Analytical. Handbook of Rare Earth Metallurgy[M]. Baotou: Editorial office of Rare Earth, 1994. 62 - 63.
- [8] 时文中, 朱国才. 固氟氯化法从山东微山稀土精矿提取稀土的氯化率动力学[J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 278 - 282.
- SHI Wen-zhong, ZHU Guo-cai. Kinetics on chlorinating rare earth of Weishan mid-grade bastnasite in Shandong after fixed fluorine treatment[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, 3(4): 278 - 282.
- [9] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 49 - 54.
- HAN Qi-yong. Dynamics in the Process of Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1983. 49 - 54.
- [10] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M], 第三版. 北京: 冶金工业出版社, 2002, 82 - 83.
- HUA Xi-gu. The Metallurgical Principle of Iron and Steel[M], 3rd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 82 - 83.
- [11] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 75 - 77.
- FU Chong-shuo. Metallurgical Principle of Nonferrous Metal[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 75 - 77.
- [12] 涂敏瑞, 周 进. 硫磷混酸分解磷矿动力学研究[J]. 化学工程, 1995, 23(1): 62 - 67.
- TU Min-rui, ZHOU Jin. Kinetics of acidulation of phosphate rock with a mixture of phosphoric and sulfuric acids[J]. Chemical Engineering, 1995, 23(1): 62 - 67.
- (编辑 龙怀中)