

文章编号: 1004 - 0609(2003)02 - 0502 - 04

氟碳铈矿精矿在 SiCl_4 存在时的碳热氯化过程^①

张丽清^{1, 2}, 雷鹏翔², 尤 健³, 杨冬梅², 迟明玉², 王之昌²
(1. 沈阳化工学院 应用化学学院, 沈阳 110021; 2. 东北大学 理学院, 沈阳 110006;
3. 辽宁省分析测试与研究中心, 沈阳 110015)

摘 要: 研究了氟碳铈矿精矿的碳热氯化反应, 发现在活性脱氟剂 SiCl_4 存在下, 在 500 °C 至 900 °C 之间, 稀土氯化率由无脱氟剂时的 43% ~ 86% 增至 51% ~ 96%。当氯化反应温度低于 900 °C 时, 氯化产物的酸不溶物量随着温度的升高而降低; 而当温度高于 900 °C 时, 酸不溶物量明显增加。X 射线衍射结果表明: 450~ 500 °C 时酸不溶物为稀土氟化物、氟氧化物和精矿中没有反应的硫酸钡; 550~ 800 °C 为稀土氟化物; 1 000~ 1 100 °C 为稀土氟氧化物和氟化物。

关键词: 稀土; 氟碳铈矿精矿; 碳热氯化; 脱氟剂

中图分类号: TF 845

文献标识码: A

随着科学技术的发展, 稀土元素在高新材料领域的应用日益增加, 从稀土矿中分离稀土元素的研究正逐步被人们所重视。而稀土矿的分解是分离稀土元素前必须进行的反应。现在, 工业上分解氟碳铈矿精矿的常用方法主要分为湿法和干法两大类, 并以湿法为主^[1~5]。工业上常用的湿法有盐酸-苛性钠法、氧化焙烧-盐酸浸出法、化学预处理-熔盐电解法^[1~5]。最近国内学者采用 Na_2CO_3 脱氟、 NH_4Cl 焙烧法提取稀土的工艺^[6], 其脱氟最佳条件为: 温度 650 °C, 脱氟剂用量 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m(\text{原矿}) = 0.25$, 反应时间 30 min, 原矿脱氟率达到 95% 以上。同时考察了温度、时间及 NH_4Cl 对脱氟原矿稀土氯化的影响, 在优化条件下氯化, 其稀土回收率达到 95% 以上。浸出液的成分分析结果表明: 氯化过程中 Fe, Si 和 Al 的溶出量很少, 有利于该浸出液中稀土的提取与分离。盐酸-苛性钠法、氧化焙烧-盐酸浸出法、化学预处理-熔盐电解法等工艺流程长、稀土形态转化步骤多、能耗高, 而且所产生的废酸、废碱及废气易对环境造成污染; 而德国 Goldschmidt 公司的干法-高温氯化法反应温度在 1 000~1 200 °C 之间, 因产物中含有大量稀土氟化物和碱土金属氯化物, 并含有一定量的放射性元素, 存在许多不完善之处, 从 80 年代以来已停止使用^[7, 8]。因此充分地利用稀土资源、开发低污染、短流程的稀土提取新工艺受到了人们的重视。

氟碳铈矿是世界上储量最大的稀土矿床, 我国有极丰富的氟碳铈矿资源, 它是提取稀土元素的重要原料。处理氟碳铈矿精矿的关键问题是解决好在矿物分解过程中氟的干扰, 防止生成稀土氟化物, 消除氟的影响。本文作者以氟碳铈矿精矿为研究对象, 探索氟碳铈矿精矿在活性脱氟剂 SiCl_4 作用下低温氯化反应的可行性。

1 实验

实验所用的原料为四川冕宁生产的氟碳铈矿精矿, 平均粒径为 21.6 μm 。氟碳铈矿精矿具体组成如表 1 所示。由表 1 可以看出, 该氟碳铈矿精矿中稀土含量为 62.8% (以稀土氧化物计), 稀土主要以氟碳酸盐(REFCO_3) 形式存在, 其它非稀土元素为 Ba, Ca, Al, Fe, Mg 和 SiO_2 等, 该矿的主要特点是放射性元素含量低, 氟碳铈矿主要以轻稀土元素为主, 其中 CeO_2 含量达 48.0%。

反应物由氟碳铈矿精矿和活性炭按照摩尔比 $n(\text{Ln}): n(\text{C}) = 1:3$ 配成。(C+ Cl_2) 用作还原剂和

表 1 氟碳铈矿精矿的化学组成

Table 1 Composition of bastnaesite
(mass fraction, %)

Ln_2O_3	MgO	CaO	BaSO ₄	F	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂	Fe
62.8	0.06	0.35	9.11	8.00	0.20	2.90	18.0	0.27

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59874008)

收稿日期: 2002-03-12 修订日期: 2002-07-15

作者简介: 张丽清(1963-), 女, 副教授, 博士。

通讯联系人: 张丽清, 副教授, 沈阳化工学院应用化学学院物理化学教研室; 电话: +86-24-89383298; E-mail: zlkneu@sina.com

氯化剂, SiCl₄ 用作脱氟剂。实验装置如图 1 所示, 氯化反应实验在管式炉中进行。其中辅助炉用来产生脱氟剂 SiCl₄ 气体, 反应管为内径 25 mm、长 1 200 mm 的高温炉管, 反应物被置于炉中最高温区。文献[9, 10] 研究表明不同温度下氟碳铈矿精矿碳热反应 2 h, 稀土元素氯化率达到稳定数值, 因此本实验选择反应时间为 2 h, 反应物首先在 Ar 保护下升温到指定温度, 然后在 Cl₂ 气氛下或者在 $n(\text{Cl}_2): n(\text{SiCl}_4) = 500: 1$ 的混合气氛下氯化反应 2h^[9-10], 最后在 Ar 气氛下降温至室温, 用去离子水溶解氯化产物, 用 EDTA 络合滴定法分析稀土离子总量, 计算稀土元素氯化率, 实验结果如表 2 所示。用稀盐酸溶解水不溶物, 称量所得的酸不溶物, 并进行 X 射线衍射分析其物相。

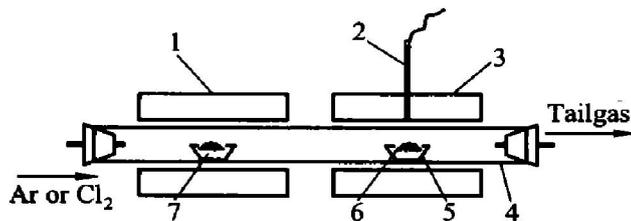


图 1 氟碳铈矿精矿氯化反应装置图

Fig. 1 Apparatus used for chlorination

- 1—Assistant furnace; 2—NiCr-NiSi thermocouple;
3—Chlorination furnace; 4—Reaction tube;
5—Ceramic ship; 6—Raw material;
7—Active carbon or SiCl₄

表 2 不同温度下氟碳铈矿精矿氯化反应 2 h 结果

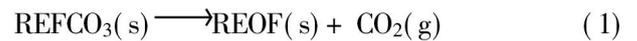
Table 2 Results of carbochlorination of bastnaesite concentrate for 2h at different temperatures

Temperature/ °C	RE chlorination rate/ %	
	In presence of SiCl ₄	In absence of SiCl ₄
450	28.0	22.0
500	51.0	43.2
550	76.6	60.7
600	81.4	66.7
700	85.0	75.1
800	90.1	81.5
900	96.2	86.4
1 000	73.1	75.2
1 100	56.2	60.1

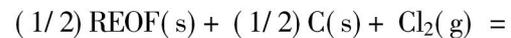
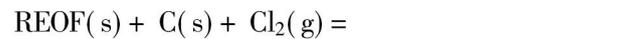
2 结果与讨论

2.1 脱氟剂 SiCl₄ 对氯化的影响

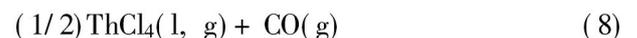
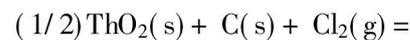
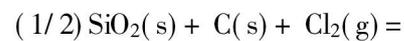
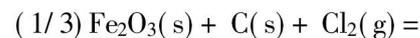
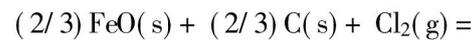
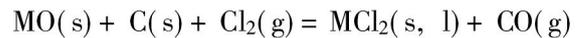
从表 2 实验数据可以看出: 当氯化温度在 450 ~ 900 °C 之间时, 氟碳铈矿中稀土元素的氯化率随反应温度的增加而增加; 在脱氟剂 SiCl₄ 的作用下, 稀土元素的氯化率由 28.0% 增至 96.2%。而反应体系不加脱氟剂 SiCl₄, 稀土元素的氯化率只在 22.0% ~ 86.4%。即脱氟剂 SiCl₄ 的加入, 使稀土元素的氯化率明显增加, 酸不溶物的量明显减少。这主要是因为氟碳铈矿精矿的氯化反应是多相复杂反应, 其中包括精矿的分解:



在无脱氟剂 SiCl₄ 时, 分解反应生成的稀土氟氧化物在活性炭存在的条件下与氯气反应, 方程式如下:

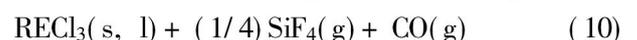
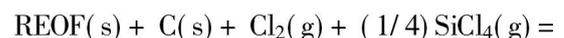


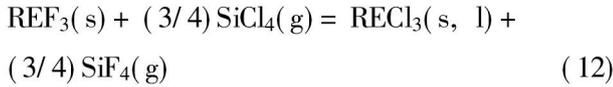
氟碳铈矿精矿中稀土与氯气反应的同时, 非稀土元素也发生氯化反应, 具体方程式如下:



在实验温度下计算反应(2)和(3)的 Gibbs 自由能分别为 -259 kJ/mol 和 -84 kJ/mol^[9, 10], 即反应(2)在热力学上比反应(3)更有利。反应结果势必会有稀土氟化物生成。另外混合稀土精矿含有的萤石 (CaF₂) 与稀土氯化物反应生成稀土氟化物, 稀土氟化物不溶于水和酸, 存在于酸不溶物中, 导致稀土氯化率降低和酸不溶物的量增大。

当脱氟剂 SiCl₄ 存在时, 除以上反应外, 体系中还存在以下反应:





反应(10)的 Gibbs 自由能为 $-264 \text{ kJ/mol}^{[8, 9]}$, 与反应(2), (3)相比, 在热力学上反应(10)更有利。同时反应(11)和(12)在热力学上也是可行的^[9, 10]。综合以上结果, 脱氟剂 SiCl_4 的加入, 使混合精矿的稀土氯化率明显增加, 生成的稀土氟化物的量由文献[7]介绍的 12%~15% 降至 5.0%。反应温度由原来的 1 000~1 200 °C 降至 900 °C。

2.2 氟碳铈矿精矿氯化过程酸不溶物 X 射线衍射图谱分析

不同温度下氯化反应都会产生一定量的酸不溶物, 在脱氟剂 SiCl_4 存在时, 计算酸不溶物量与加入的稀土混合精矿量之比, 计算结果如图 2 所示; 不同温度下酸不溶物的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。

从图 2 可知, 随着氯化温度增加, 酸不溶物量与加入的氟碳铈精矿量比逐渐减小, 当温度升至 900 °C 时, 比值降至最低, 当氯化温度大于 900 °C 时, 比值又逐渐增加。

分析氟碳铈矿精矿的 X 射线衍射谱图, 发现其主要物相为稀土氟碳酸盐和重晶石 BaSO_4 。由氟碳铈矿精矿等温氯化酸不溶物的 X 射线衍射谱图可知: 当氯化温度分别为 450 °C 和 500 °C 时, 酸不溶物的 X 射线衍射谱图非常相似, 主要为没有反应的重晶石 BaSO_4 、稀土氟氧化物和稀土氟化物; 当氯化温度为 550 °C 和 900 °C, 其 X 射线衍射谱图上只有稀土氟化物的衍射峰, 这说明在 550~900 °C、氯

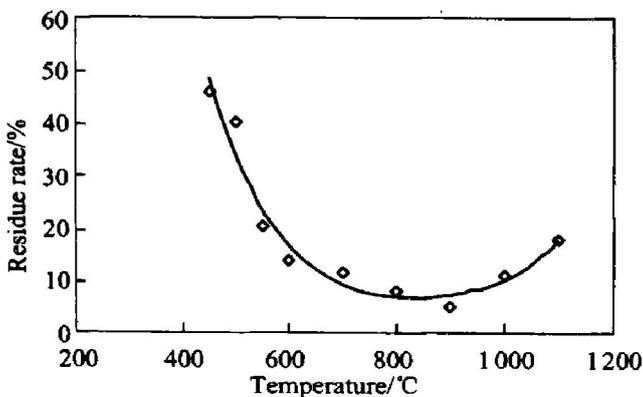


图 2 在脱氟剂 SiCl_4 的存在下氯化反应温度对酸不溶物量的影响

Fig. 2 Effect of carbochlorination temperature on residue production in presence of SiCl_4

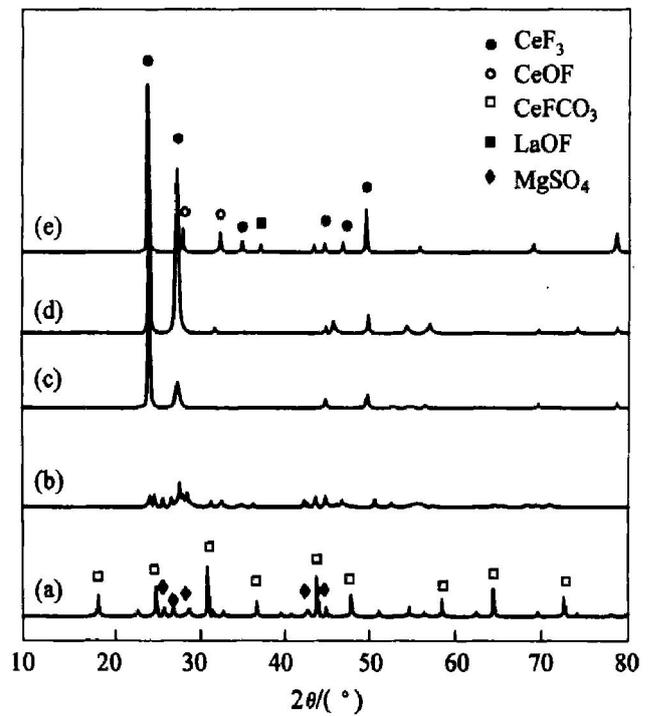


图 3 不同温度氯化产物酸不溶物 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of residues obtained at different temperatures

(a) —Bastnaesite; (b) —450 °C; (c) —550 °C; (d) —800 °C; (e) —1 000 °C

化反应 2 h, 氟碳铈矿精矿分解产生的稀土氟氧化物已完全反应, 酸不溶物中只含有少量的稀土氟化物, 且随着温度由 550 °C 升至 900 °C, 其酸不溶物中稀土氟化物的量逐渐减小; 但氯化温度升至 1 000 °C, 1 100 °C 时, 酸不溶物的 X 射线衍射谱图除稀土氟化物外, 还有没有反应的稀土氟氧化物, 致使酸不溶物量与加入的精矿量之比增加。这主要是因为 1 000~1 100 °C 的高温下, 氟碳铈矿精矿氯化反应产生的稀土氯化物呈液相, 在气体反应物 Cl_2 , SiCl_4 和固体反应物之间存在着一层液层, 使气体反应物扩散阻力增加、氯化反应速度降低, 导致氯化反应 2 h 后仍剩有稀土氟氧化物。这再次证明在 SiCl_4 存在时, 氯化反应温度低于 1 000 °C 有利于氟碳铈矿精矿的氯化反应进行, 这一结果明显不同于传统的 1 000~1 200 °C 氯化反应原理^[7]。

3 结论

以活性炭为还原剂、以 SiCl_4 为脱氟剂, 氟碳铈矿精矿的碳热氯化反应可以在低于 1 000 °C 的温度下进行。脱氟剂 SiCl_4 的加入, 使氟碳铈矿的氯化率明显增加。氯化产物的酸不溶物量明显降低。

REFERENCES

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 377 - 398.
XU Guang-xian. Rare Earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995, 377 - 398.
- [2] ZHOU Chuang-dian. Rare earth industry in China [J]. J Alloys Comp, 1993, 192(1): 111 - 113.
- [3] 迟汝安, 王淀佐. 稀土选矿及提取技术[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 217 - 305.
CHI Ru-an, WANG Dian-zuo. Beneficiation of Rare Earth Ore and Extraction Technology[M]. Beijing: Science Press, 1996. 217 - 305.
- [4] 张国成, 黄小卫. 氟碳铈矿冶炼工艺评述[J]. 稀有金属, 1998, 21(3): 193 - 197.
ZHANG Guo-chang, HUANG Xiao-wei. Study on metallurgical technology of bastnaesite concentrate[J]. Rare Metals, 1998, 21(3): 193 - 197.
- [5] ZHANG Qi-wu, Sano F. Non-thermal process for extracting rare earths from bastnaesite by means of mechanochemical treatment [J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2 - 3): 231 - 240.
- [6] 朱国才, 田君, 迟汝安, 等. 氯化铵法处理氟碳铈矿原矿提取稀土[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 701 - 704.
ZHU Guo-cai, TIAN Jun, CHI Ru-an, et al. Recovering RE with NH_4Cl roasting from bastnaesite crude ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 701 - 704.
- [7] Brugger W, Greinacher E. A process for direct chlorination or rare earth ores at high temperatures on a production scale [J]. J Metals, 1967, 19(12): 32 - 35.
- [8] Gupta C K, Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths[J]. Inter Mater Rev, 1992, 37(5): 197 - 248.
- [9] 张丽清, 王军, 范世华, 等. 氟碳铈矿精矿的分步氯化-化学气相传输反应[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(3), 217 - 220.
ZHANG Li-qing, WANG Jun, FAN Shi-hua, et al. Stepwise chlorination-chemical vapor transport reactions for bastnaesite concentrate[J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 2001, 19(3), 217 - 220.
- [10] 张丽清. 稀土精矿的分步选择性碳热氯化-化学气相传输反应特性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2002.
ZHANG Li-qing. Study on the characteristics of stepwise selective carbochlorination-chemical vapor transport reaction for rare earth concentrates [D]. Shenyang: Northeastern University, 2002.

Carbochlorination process for bastnaesite concentrate in presence of SiCl_4

ZHANG Li-qing^{1, 2}, LEI Peng-xiang², YOU Jian³, YANG Dong-mei²,
CHI Ming-yu², WANG Zhi-chang²

(1. College of Application Chemistry,

Shenyang Institute of Chemical Engineering, Shenyang 110021, China;

2. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110006, China;

3. Liaoning Provincial Centre of Analysis Testing and Research, Shenyang 110015, China)

Abstract: The bastnaesite concentrate is used as raw material to investigate the carbochlorination reaction. Between 500 °C and 900 °C for 2h, rare earth chloride yield is 43% ~ 86% in the absence of SiCl_4 and further is increased up to 51% ~ 96% in the presence of SiCl_4 . When carbochlorination temperature is lower than 900 °C, with the increase of reaction temperature, the residue production is decreased, which is supported by XRD studies. The residue obtained between 450 °C and 500 °C involves rare earth oxyfluorides and fluorides and BaSO_4 , between 1000 °C and 1100 °C involves rare earth oxyfluorides and fluorides, between 550 °C and 900 °C is only rare earth fluorides.

Key words: rare earth; bastnaesite concentrate; carbochlorination; de-fluorination

(编辑 吴家泉)