

[文章编号] 1004- 0609(2000) 05- 0701- 04

氯化铵法处理氟碳铈矿原矿提取稀土^①

朱国才¹, 田 君^{1, 2}, 池汝安¹, 徐盛明¹, 张志庚¹

(1. 清华大学 核能技术设计研究院, 北京 102201; 2. 江西省科学院 应用化学研究所, 南昌 330029)

[摘 要] 四川冕宁含稀土原矿经 Na₂CO₃ 脱氟后, 采用氯化铵焙烧法提取稀土。通过正交试验确定了脱氟最佳条件: 温度 650 ℃, 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 NH₄Cl 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。

[关键词] 氯化铵; 氟碳铈原矿; 稀土

[中图分类号] TF845. 6

[文献标识码] A

氟碳铈矿是目前发现储量及开采量最大的稀土矿物, 约 70% 的稀土产自氟碳铈矿^[1, 2]。其稀土提取流程通常是首先选别出氟碳铈精矿, 然后再用酸或碱^[3, 4]将其分解, 并经水浸出、碱转化除杂、进一步萃取分离回收稀土。这些方法不仅存在工艺流程长、稀土形态转化步骤多等缺点, 而且所产生的废酸、废碱及废气易对环境造成污染。因此开发低污染、短流程的稀土回收新工艺受到了人们的重视^[5~ 8]。

原矿直接处理回收矿物产品是简化工艺流程的重要手段。原矿就地处理回收矿物产品不但可减少运输量, 矿渣可以回填有利于环保, 而且可以免去选矿的成本及选矿设备的投资。另外, 由于免去了选矿作业及缩短了流程, 可以提高矿物产品的总回收率。同时从原矿物中提取有价值元素时尽量避免使用酸碱, 从而减少酸碱中和及降低废酸碱或废气的排放前处理费用, 达到进一步降低成本, 减少污染的目的。

本研究采用四川冕宁稀土品位较高的原矿(以稀土氧化物计, 含量为 16. 780%) 为原料, 采用 Na₂CO₃ 脱氟后, 进一步用 NH₄Cl 焙烧法提取稀土的工艺。通过正交试验确定了原矿最佳脱氟条件, 并考察了脱氟后的原矿用 NH₄Cl 焙烧-水浸工艺的反应温度、时间及氯化铵用量对稀土提取率的影响。在最佳条件下稀土的浸出回收率达到 95% 以上, 同时由于氯化铵法对 Fe、Si、Al 及 Th 具有选择性, 因此有利于进一步净化及回收稀土。

1 实验

1. 1 原料

本研究采用四川冕宁牦牛坪矿区的稀土原矿, 经过磨细至 < 0. 074 mm, 其主要化学成分分析结果见表 1。

从表 1 可见, 该氟碳铈原矿中稀土含量达到 16. 78%, 氟含量为 2. 75%, 稀土主要以氟碳铈 REFCO₃ 形式存在, 其它非稀土元素主要为 Ba, Ca, Al, Fe 和 SiO₂ 等, 其稀土元素配分分析结果如表 2 所示。

表 1 四川氟碳铈原矿主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of Shichang bastnaesite crude ore (%)

Composition	REO	MnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Content	16. 78	0. 63	10. 72	3. 71	6. 44
Composition	MgO	BaO	PbO	SiO ₂	F
Content	1. 67	11. 17	0. 59	41. 57	2. 75

表 2 四川氟碳铈原矿稀土配分分析结果
Table 2 Partitioning of Sichuan bastnaesite crude ore (%)

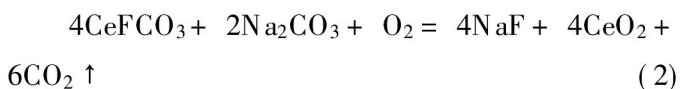
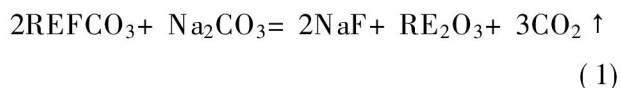
Composition	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
Content	39. 33	46. 48	3. 34	8. 34	0. 59
Composition	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃
Content	0. 012	1. 49	0. 018	0. 025	< 0. 01
Composition	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Content	< 0. 01	< 0. 01	< 0. 01	< 0. 01	0. 298

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59804004; 596740221) 及国家杰出青年科学基金资助项目 (59725408)
[收稿日期] 1999- 11- 15; [修订日期] 2000- 03- 20 [作者简介] 朱国才 (1964-), 男, 副研究员, 博士。

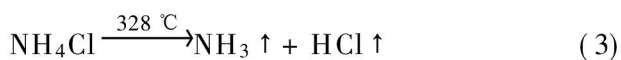
从表 2 可见, 该稀土矿为强轻稀土选择型, 其中 CeO_2 含量达 46.48%, 是典型的氟碳铈矿物。

1.2 实验原理

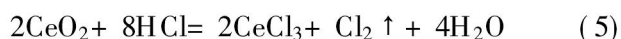
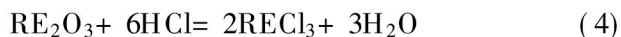
为了适合 NH_4Cl 焙烧法处理该氟碳铈原矿, 本研究中先采用 Na_2CO_3 法预先将原矿中的氟碳铈矿分解^[8], 使其稀土转化成氧化物 RE_2O_3 的形式, 然后氟碳铈矿中的铈在高温碱性条件下, 大部分被氧化而转化成了 CeO_2 , 其相应的反应式如下:



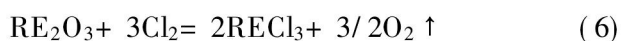
经脱氟后的氟碳铈原矿, 用氯化铵焙烧法分解, 将稀土转化成水溶性的氯化稀土形式。氯化铵受热分解成 NH_3 和 HCl , 反应如下:



在与脱氟后的氟碳铈原矿混合焙烧时, 稀土与 HCl 发生下列化学反应:



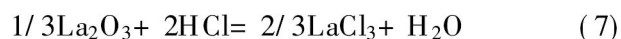
生成的氯气进一步与稀土氧化物发生氯化反应:



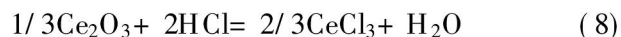
通过以上反应使矿物中稀土发生氯化, 生成可溶于水的稀土氯化物。

1.3 氯化热力学分析

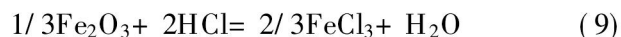
氟碳铈原矿经脱氟后, 矿物中的主要杂质铁、硅、铝、钙及钍转化为氧化物, 在 600 K 这些氧化物与 HCl 反应的自由焓计算如下^[9]:



$$\Delta G(600\text{ K}) = 76.4\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G(600\text{ K}) = -85.8\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G(600\text{ K}) = 39.1\text{ kJ/mol}$$



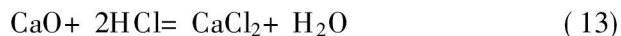
$$\Delta G(600\text{ K}) = 107.5\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G(600\text{ K}) = 96.4\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G(600\text{ K}) = 38.7\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G(600\text{ K}) = -148.2\text{ kJ/mol}$$

从上述各式可以看出, 在 600 K 除 RE 与 Ca 外, 其余反应自由焓均为正值。这表明氯化铵焙烧

氟碳铈矿具有良好的氯化选择性, 可实现 RE 与 Si, Al, Fe 及 Th 的预分离。

1.4 实验方法

每次实验称取 10 g 氟碳铈原矿, 加入一定量的脱氟剂在马弗炉中焙烧脱氟后, 再加入氯化铵氯化焙烧, 热水浸取焙砂, 分析浸出液稀土浓度, 计算收率。

1.5 分析方法

氟碳铈原矿采用 ICP 光谱分析其化学组成, 并分析稀土配分。氟采用高氯酸蒸馏—EDTA 容量法分析。稀土浸出液采用 EDTA 容量法分析, 氯化铵采用甲醛法分析^[10]。

2 结果与讨论

2.1 氟碳铈原矿的脱氟

为了更有效地进行氯化, 先将氟碳铈原矿用碳酸钠进行脱氟, 用脱氟剂用量、反应温度及反应时间三个条件进行正交试验, 其试验结果及分析如表 3 所示。表 3 中正交试验结果表明, 碳酸钠用量

表 3 氟碳铈原矿脱氟正交实验结果及分析

Table 3 $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental results for stripping fluorine of crude ore

No.	Stripping condition ($m_{\text{ore}} = 10\text{ g}$)			$\eta_{\text{F}}/\%$
	$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\text{g}$	$\theta/^\circ\text{C}$	t/min	
1	1.0	600	30	34.5
2	1.0	650	45	24.25
3	1.0	700	60	13.06
4	1.0	750	75	12.12
5	1.5	600	45	59.02
6	1.5	650	30	55.48
7	1.5	700	75	32.53
8	1.5	750	60	21.64
9	2.0	600	60	62.83
10	2.0	650	75	65.20
11	2.0	700	30	77.69
12	2.0	750	45	47.92
13	2.5	600	75	75.30
14	2.5	650	60	71.63
15	2.5	700	45	87.02
16	2.5	750	30	74.17
K_1	20.98	57.91	60.46	
K_2	42.17	63.41	54.55	
K_3	63.41	48.80	42.29	
K_4	77.03	38.96	46.29	
Range	56.05	24.45	18.17	
Order of affecting factors				$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) > \theta > t$

对该矿脱氟影响最大, 其后依次为焙烧反应温度和反应时间。正交优化得到的最佳条件为: 碳酸钠用量 2.5 g, 反应温度 650 ℃, 反应时间 30 min。以该条件制备脱氟矿料作为进一步氯化的试验原料, 所制得的四川原矿脱氟矿料其分析结果见表 4。从表 4 可见, 四川氟碳铈原矿经过最佳条件脱氟后, 矿物中的氟已经完全被脱除, 将有利于其进行氯化。

表 4 氟碳铈原矿最佳条件脱氟后的
主要化学组成分析结果

Table 4 Main chemical composition of stripped fluorine bastnaesite crude ore (%)					
Composition	REO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	F
Content	17.44	11.05	3.45	43.07	< 0.01

2.2 从脱氟原矿回收稀土

2.2.1 氯化铵用量对稀土提取率的影响

脱氟后的氟碳铈原矿加入不同量氯化铵于 325 ℃焙烧 60 min, 稀土提取率的变化如图 1 所示。结果表明, 当氯化铵用量为 $m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{脱氟精矿})=1$ 时, 稀土回收率可达到 95% 以上。

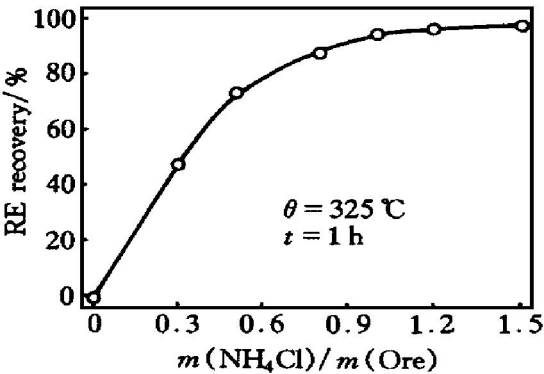


图 1 氯化铵用量对稀土提取率的影响

Fig. 1 Effect of NH₄Cl amount on RE extracting

2.2.2 氯化温度对稀土提取率的影响

脱氟原矿以两种比例 $m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{矿})=2:1$ 及 $1:1$ 与氯化铵混合, 在不同温度下氯化焙烧 60 min, 其温度对稀土提取率的影响如图 2 所示。从图 2 可见, 在 250~ 500 ℃温度范围内, 随着反应温度升高, 稀土的提取率提高, 到 325 ℃稀土提取率达到最大值, 两种 $m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{矿})$ 比例下稀土回收率均达到 95% 以上。在此进一步提高反应温度, 稀土提取率反而下降, 但在 $m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{矿})=1:1$ 时, 当温度高于 325 ℃后进一步提高反应温度, 稀土回收率下降较快。温度过高引起稀土提取率下降主要是反应得到的稀土氯化物又进一步分解的缘故^[11], 而反应气氛中氯化铵的分压高或反应温度

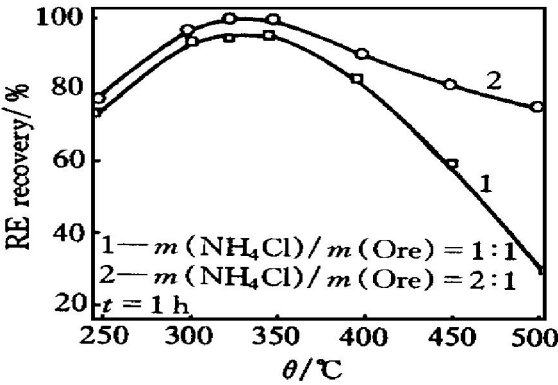


图 2 氯化焙烧温度对稀土提取率的影响

Fig. 2 Effect of chlorination roasting temperature on RE extracting

低可缓解稀土氯化物的分解。

2.2.3 氯化焙烧时间对稀土提取率的影响

脱氟后的氟碳铈原矿与氯化铵以 $m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{矿})=1:1$ 混合, 在 325 ℃下焙烧不同时间, 对稀土提取率的影响如图 3 所示。

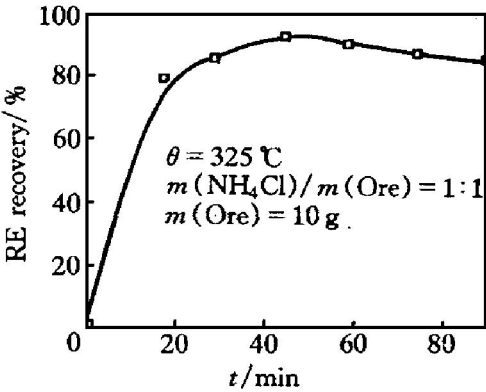


图 3 氯化焙烧时间对稀土提取率的影响

Fig. 3 Effect of chlorination roasting time on RE extracting

从图 3 可见, 氯化时间以 60 min 为宜, 稀土提取率可达到 95%。焙烧时间过长, 则稀土提取率下降, 这是由于长时间焙烧使氯化稀土分解, 造成已经氯化了的稀土又返回氧化稀土状态^[11]。

2.3 氯化浸出液组成分析

脱氟原矿经上述优化后的氯化条件进行氯化, 所得浸出液组成分析结果于表 5 所示。由表 5 可见, 氯化浸出液中 Al, Fe 和 Si 含量很低, 氯化具有良好选择性, 浸出液几乎为中性, 残存 NH_4Cl 量很少, 以上结果与 1.3 中的理论分析一致。

3 结论

采用添加脱氟剂对氟碳铈原矿进行预脱氟, 而

表5 氯化浸出液组成分析

Table 5 Main chemical composition of leaching liquid ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Composition	NH_4Cl	REO	Mg	Al	Fe
Content	1.69	6.09	0.08	0.005	0.10
Composition	Mn	Ca	Si	pH	
Content	0.13	2.25	0.01	5.0	

后进行氯化铵法焙烧, 热水浸取提取稀土, 整个工艺未引入盐酸或硫酸, 且避免了稀土形态转化, 工艺简便, 稀土浸出液无残酸, 硅、铝、铁含量很低, 有利于进一步净化。其优化条件为: 脱氟剂加入量为矿物的 25%, 在温度为 650 °C 下脱氟 30 min, 热水洗脱后, 原矿的脱氟率达到 95% 以上; 脱氟原矿进一步采用氯化铵法回收稀土, 在氯化焙烧温度为 325 °C, $m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{矿}) = 1:1$ 下焙烧 60 min, 水浸取稀土提取率达到 95% 以上。

[REFERENCES]

- [1] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth(Second Edition(稀土)) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 377–398.
- [2] CHI Ru-an(池汝安) and WANG Dian-zuo(王淀佐). Beneficiation of Rare Earth Ore and Extraction Technology(稀土选矿及提取技术) [M]. Beijing: Science Press, 1996. 217–305.
- [3] ZHANG Guo-cheng(张国成) and HUANG Xiao-wei(黄小卫). 氟碳铈矿冶炼工艺评述 [J]. Rare Metals(稀

有金属), 1998, 21(3): 193.

- [4] ZHANG Qi-wu, Saito F. Non-thermal process for extracting rare earths from bastnasite by means of mechanochemical treatment [J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2–3): 231.
- [5] ZHU Guo-cai(朱国才) and CHI Ru-an(池汝安). 一种氯化铵焙烧法分解氟碳铈矿回收碳酸稀土的方法 [P]. 中国专利申请号: 99106149.7.
- [6] CHI Ru-an(池汝安) and ZHU Guo-cai(朱国才). 氯化铵焙烧分解提取攀西稀土矿风化矿的泥稀土(中试鉴定报告) [R]. Beijing: Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, 1998.
- [7] XU Ying-hui(徐颖惠), ZHU Guo-cai(朱国才) and CHI Ru-an(池汝安). 川西稀土矿泥预处理除锰及回收稀土 [J]. Rare Metals(稀有金属), 1999, 23(5): 371–374.
- [8] ZHOU Jing(周静), YAN Chun-hua(严纯华) and LIAO Chun-sheng(廖春生). 冕宁氟碳铈矿除氟萃取剂(IV)工艺研究 [J]. Rare Earth(稀土), 1998, 19(31): 9.
- [9] MA Hui-juan(马慧娟) and WANG Ke(汪珂). Handbook of Rare Metals(稀有金属手册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 462–469.
- [10] Institute of Baotou Rare Earth Technology(包头稀土研究院). Analysis Handbook of Rare Earth Metallurgy(稀土冶金分析手册) [M]. Baotou: Editorial Office of Rare Earth, 1994. 9–52.
- [11] ZHU Guo-cai(朱国才), CHI Ru-an(池汝安), ZHANG Zhi-geng(张志庚), et al. 二氧化铈的氯化反应机制研究 [J]. Trans Rare Earth of China(中国稀土学报).

Recovering RE with NH_4Cl roasting from bastnasite crude ore

ZHU Guo-cai¹, TIAN Jun^{1, 2}, CHI Ru-an¹, XU Sheng-ming¹, ZHANG Zhi-geng¹

(1. Institute of Nuclear Energy Technology,

Tsinghua University, Beijing 102201, P. R. China;

2. Institute of Applied Chemistry,

Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, P. R. China)

[Abstract] The optimum conditions of stripping fluorine for Sichuan bastnasite crude ore were determined by orthogonal experiments. Over 95% fluorine in the crude ore was stripped by roasting 30 min of the crude ore with $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m(\text{ore}) = 0.25$ at 650 °C. The stripped fluorine crude ore was further treated by NH_4Cl to recover RE. Above 95% RE can be leached by water after the stripped fluorine crude ore mixed with NH_4Cl ($m(\text{NH}_4\text{Cl})/m(\text{ore}) = 1:1$) was roasted 1 h at 325 °C. At the same time, the RE leaching solution contains little Fe, Si and Al. Therefore it is propitious to further purify the solution and recover RE.

[Key words] bastnasite crude ore; ammonium chloride; rare earth

(编辑 彭超群)