

氯化铵焙烧提取稀土的研究

诸爱士,徐晓南

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

摘要:研究了用氯化铵作为固体氯化剂来氯化稀土氧化物制取稀土氯化物的工艺,考察了焙烧温度、焙烧时间、氯化铵用量三个因素对稀土氯化物浸出率的影响,并通过正交试验确定了较合适的反应条件:焙烧温度 350 ℃,焙烧时间 100 min, NH_4Cl :稀土样品为 12(摩尔比),稀土的浸出率达到了 90% 以上。

关键词:稀土氧化物;氯化铵;提取;氯化焙烧

中图分类号: TF845

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2003)04-0206-04

我国拥有十分丰富的稀土资源,是目前世界上稀土储量最多的国家,而且还具有矿床分布广、矿物类型多和开采价值高的特点。

对于不同的稀土矿物,应采用不同的分解提取方法,我国南方离子型稀土常用离子交换淋洗方法提取,而其他的如氟碳铈矿或独居石等独立稀土矿物可经选矿富集后,以稀土复杂氧化物或硅酸盐、磷酸盐、磷硅酸盐、氟碳酸盐、氟化物等形式存在^[1],一般采用酸法或碱法:酸法有浓硫酸低温焙烧法、浓硫酸高温焙烧法、浓硫酸强化焙烧法(新工艺),碱法有氢氧化钠碱分解法、碳酸钠焙烧法;另外还有盐酸氯化法,电场碱分解法。但无论是酸法还是碱法均会产生废酸碱或废气污染环境^[2],且工艺流程长、试剂消耗大,同时酸法或碱法提取稀土精矿中的稀土对于设备耐腐蚀的要求高,因此,研究开发更经济、低污染、低消耗、条件温和、工艺简单的冶炼方法,一直是人们追求的目标。

氯化铵焙烧法分解稀土矿是通过 NH_4Cl 在一定温度条件下分解生成 HCl 使矿物中的稀土氧化物氯化,然后用热水浸取氯化物的方法。该方法具有氯化选择性好,氯化率高,氯化条件温和等突出优点^[1]。氯化铵氯化焙烧法由于氯化物焙烧过程中不产生污染环境的有害物质,因此,较原来的盐酸氯化浸取法具有诸多优点,如减少杂质离子 Fe 、 Pb 等进入浸取液,防止设备的腐蚀,优化操作环境、减少酸性废水的排放等,符合绿色化学发展方向,是一种很有发展前途的稀土矿物的提取方法。

同样,稀土矿物经过初步处理后得到稀土氧化物的混合物,是获得单一组分稀土的中间原料,其进一步分离的方法之一是用盐酸氯化,再用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在不同 pH 值下产生不同的稀土氢氧化物沉淀,分步得到单一组成的稀土氢氧化物。在该处理过程中会产生大量的含 NH_4^+ 与 Cl^- 的废水,不加以处理就排放会造成水污染。因此,能否将废水浓缩后结晶出 NH_4Cl ,再用作原料代替盐酸来处理稀土混合物,即废物回用,也具有研究意义。本文研究了其可行性,并得到较理想的工艺条件与结果。

1 实验部分

1.1 实验仪器

SX-2.5-1.0 型马弗炉、DHG-9053A 型烘箱、AA-200 型电子天平、加热电炉,以及分析仪器。

收稿日期: 2003-05-20

作者简介: 诸爱士(1966—),男,浙江湖州人,副教授,主要从事化工教学与研究。

1.2 实验试剂

氯化铵、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、盐酸、氨水、六亚甲基四胺(均为分析纯),碳酸钙(标准试剂),钙指示剂,蒸馏水。

1.3 实验原料

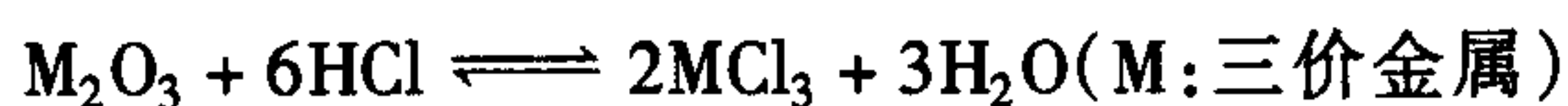
实验原料是经初步处理的稀土氧化物的混合物,由 EDTA 滴定法测定稀土氧化物总量表明其稀土氧化物含量为 4.335 6 mol/kg,即稀土氧化物的平均分子量约为 230,其主要成分是稀土氧化物、碳酸盐及其他稀土化合物和杂质。

1.4 实验原理

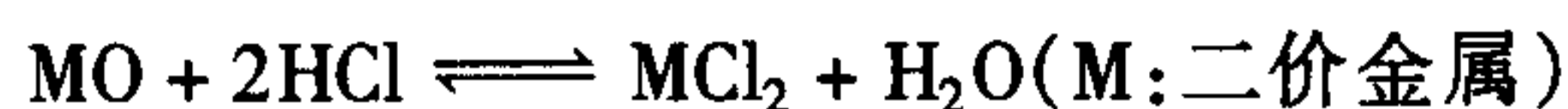
氯化铵在 328 ℃时可以分解为氨气和氯化氢气体:



稀土氧化物和氯化氢气体发生如下的反应:

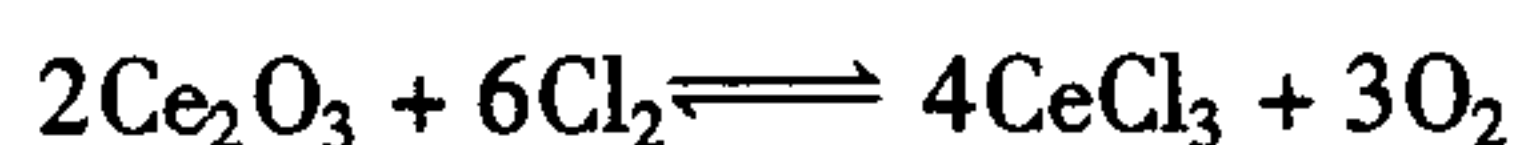
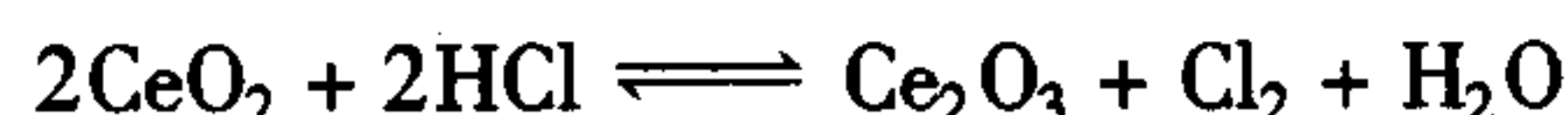


此外,可能还发生了如下反应:



从不同温度下的氯化反应 Gibbs 自由焓可知 RE、Mn、Pb、Mg 及 Ca 在实验温度范围内均可氯化,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 及 ThO_2 这几种影响大的杂质元素都不能被氯化,说明氯化铵氯化具有良好的选择性,能实现 RE 和 Al、Fe、Si、Th 的分离,并大大减轻了浸出液中稀土与非稀土杂质及放射性钍的分离负荷。

另外,混合稀土氧化物中的铈为四价,被氯化铵分解产生的 HCl 还原为三价,产生的 Cl_2 可氯化稀土氧化物,其反应如下:



以上各种反应使稀土氧化物发生氯化反应,生成可溶于水的稀土氯化物。

1.5 实验方法

将泥状的稀土样品放在烘箱中烘干至恒重后,取 2 g 左右的烘干稀土样品,与一定量的氯化铵混合均匀后,在马弗炉中于一定温度下焙烧一定时间,然后用热水浸取焙烧后的混合物,得到稀土浸取液,最后分析稀土浸取液中的稀土含量。

1.6 分析

EDTA 滴定分析法测定烘干稀土样品(盐酸氯化)中的稀土总含量及测定氯化铵焙烧稀土浸取液中的稀土总量^[3]。

2 结果与讨论

2.1 单因素考察

2.1.1 氯化焙烧温度对稀土氯化物浸出率的影响

在氯化铵:稀土样品为 12(摩尔比)、氯化焙烧时间为 90 min 下对氯化焙烧的温度进行了考察,其实验结果如图 1 所示。

从图 1 可知,稀土氧化物在 250 ~ 350 ℃氯化焙烧,其稀土氯化物浸出率随着温度的上升而提高,这是因为随着温度的升高,HCl 气体的分压升高,氯化铵与稀土氧化物反应的速度大于气体挥发逃逸的速度,因此,这时稀土的氯化物浸出率也会随之相应提高;到了 350 ℃时,稀土的氯化物浸出率达到最大值,因为稀土氯化反应是可逆反应,这时稀土氯化反应以及氯化铵的分解和挥发都达到了动态平衡;但在 350 ~ 450 ℃之间,稀土氯化物浸出率却逐步降低,从图上的趋势来看 450 ℃以后温

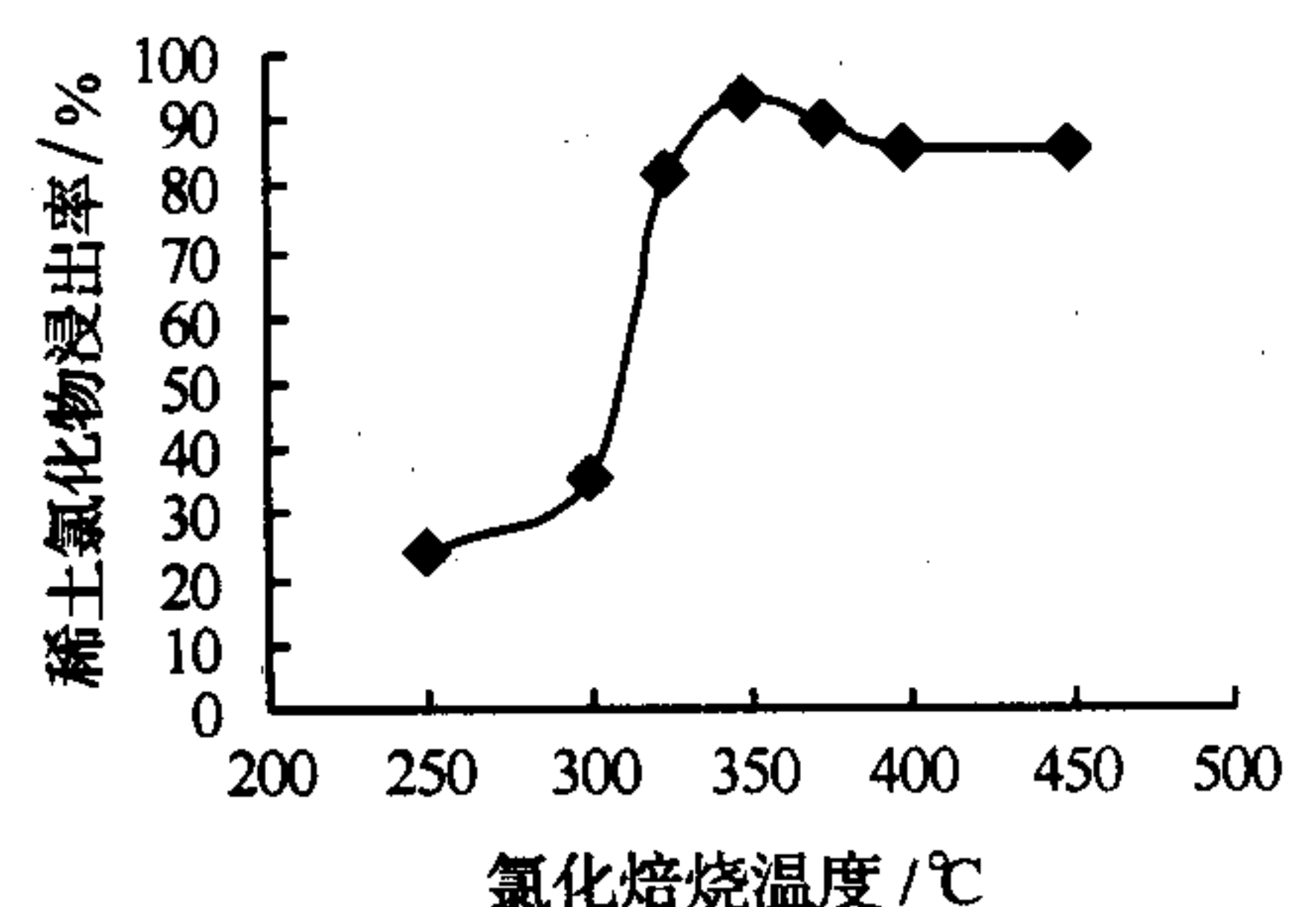


图1 焙烧温度对稀土回收的影响

度的升高对稀土的氯化物浸出率影响不大。出现上述现象的原因主要有以下三点:①焙烧温度太高使氯化铵的分解速率加快, HCl 与矿物的接触时间缩短, 从而影响稀土的氯化;②温度过高也可能使氯化生成的稀土氯化物进一步分解并氧化^[4];③温度太高使稀土和氯化铵混合物过热而板结, 从而影响稀土的气固接触传质过程。因此, 对于氯化焙烧温度来讲, 适宜的范围是 325 ~ 400 °C 之间, 浸出率最高点在 350 °C, 此时浸出率为 93.0%。

2.1.2 氯化焙烧时间对稀土氯化物浸出率影响

在 350 °C、氯化铵:稀土样品为 12(摩尔比)的条件下, 分别进行了氯化焙烧时间为 40, 60, 80, 100, 120, 150 min 的稀土氯化焙烧试验, 其实验结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 在 40 ~ 100 min 时, 稀土氯化物浸出率随着氯化焙烧时间的延长而逐渐提高, 这是因为在这段时间内, 稀土样品在过量的氯化铵里反应慢慢地达到完全, 直至 100 min 时其氯化物浸出率达到最大值。但是, 由于在反应中没有对稀土和氯化铵的混合物进行搅拌, 故可能使表面已经氯化的稀土氯化物重新分解并氧化, 因为稀土的氯化反应本身就是可逆反应, 所以, 过长的氯化焙烧时间反而会使稀土的氯化率有所下降;另一方面, 过长的时间也会产生和过高的氯化焙烧温度一样的效果, 那就是使反应物板结, 影响传质, 从而影响稀土氧化物的正常氯化。因此, 稀土氯化焙烧反应的较佳焙烧时间是 80 ~ 120 min, 浸出率最高点在 100 min, 此时浸出率为 92.9%。

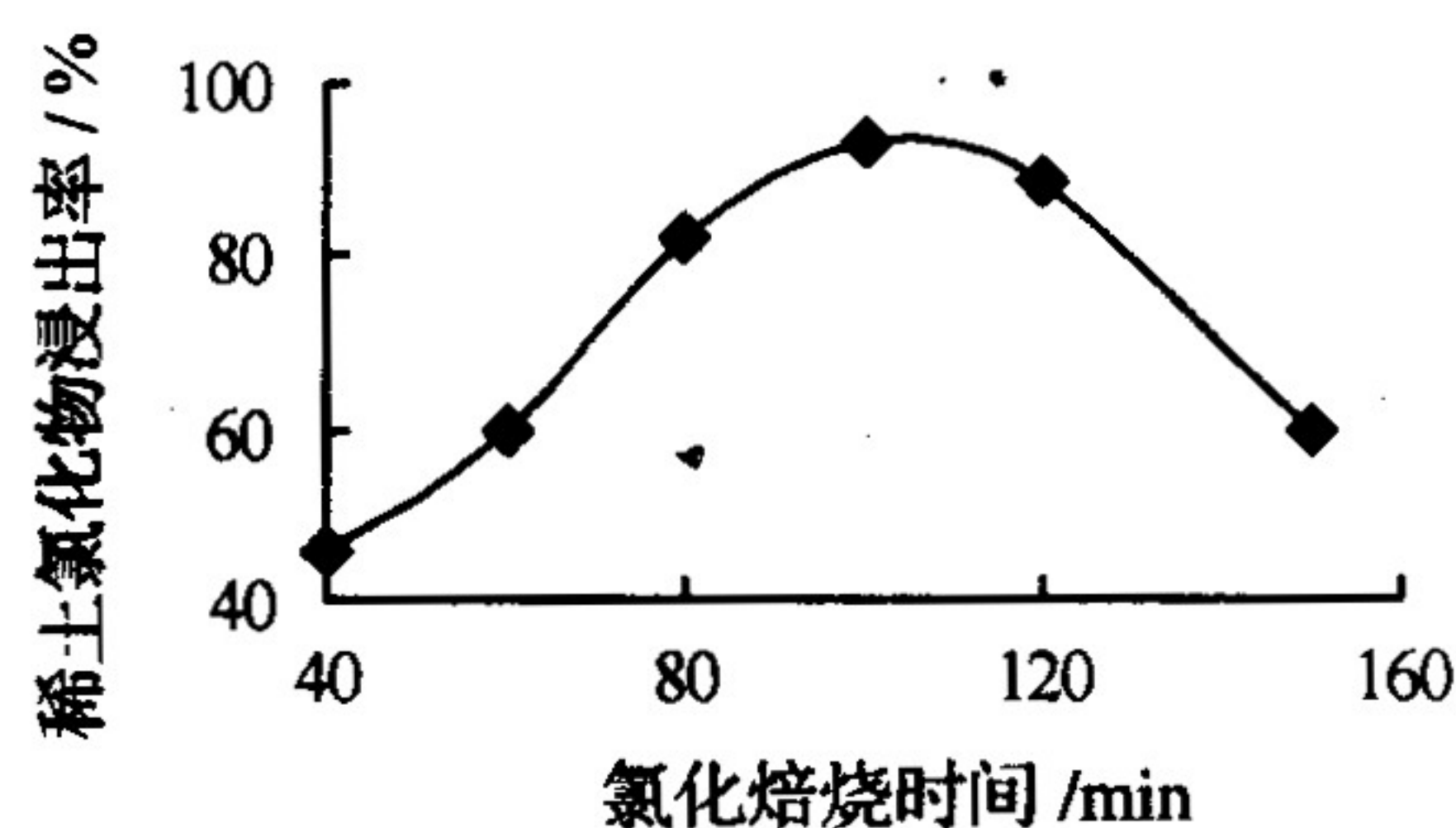


图 2 焙烧时间对稀土氯化物回收的影响

2.1.3 氯化铵用量对稀土氯化物浸出率的影响

氯化铵作为氯化剂使稀土氧化物发生氯化, 主要是利用氯化铵在加热条件下分解产生的 HCl 气体与稀土氧化物反应生成氯化稀土, 在稀土样品中除了稀土氧化物外还有其他杂质成分, 其他杂质也有可能与 HCl 气体发生反应。因此, 氯化铵的用量是影响稀土氯化率的一个十分重要的因素。另外, 氯化铵是一种易挥发的固体氯化剂, 它在 100 °C 以上极易挥发。总之, 氯化铵一方面在一定温度下分解生成 HCl, 另一方面也挥发逃逸至空气中而不参与反应。所以说氯化铵用量的选择十分重要。图 3 是在 350 °C、氯化焙烧时间为 90 min 时氯化铵用量对稀土氯化物浸出率的影响。

图 3 的试验结果表明, 氯化铵与稀土样品的摩尔比在 3 ~ 12 范围内, 随着氯化铵用量的增加, 稀土的氯化物浸出率也明显提高。这符合反应物浓度对化学反应影响的一般规律, 即反应物浓度增加, 有利于可逆反应的正方向反应。当氯化铵与稀土样品的摩尔比达到 12 时, 反应刚好达到了动态平衡。虽然在反应过程中氯化铵会由于种种原因而损失, 但这时的氯化铵从理论上讲早已过量了, 也可以说此时的氯化铵可以满足氯化焙烧反应过程中各种情况下(包括反应的和损失的)对氯化铵的需要了, 因此, 在氯化铵和稀土样品的摩尔比达到 12 以后, 再增加氯化铵的用量, 对提高稀土的氯化物浸出率的意义不大, 反而太多的氯化铵会在氯化焙烧过程中造成板结, 影响氯化过程的传热和传质, 同时氯化铵在焙烧产物中的残留量增加, 而实际参与氯化的氯化铵的量减少, 从而导致稀土氯化物的浸出率下降。因此, 从实际效果和经济效益来考虑, 氯化铵:稀土样品为 8 ~ 14 都是比较合适的, 浸出率最高点在 12, 此时浸出率为 93.0%。

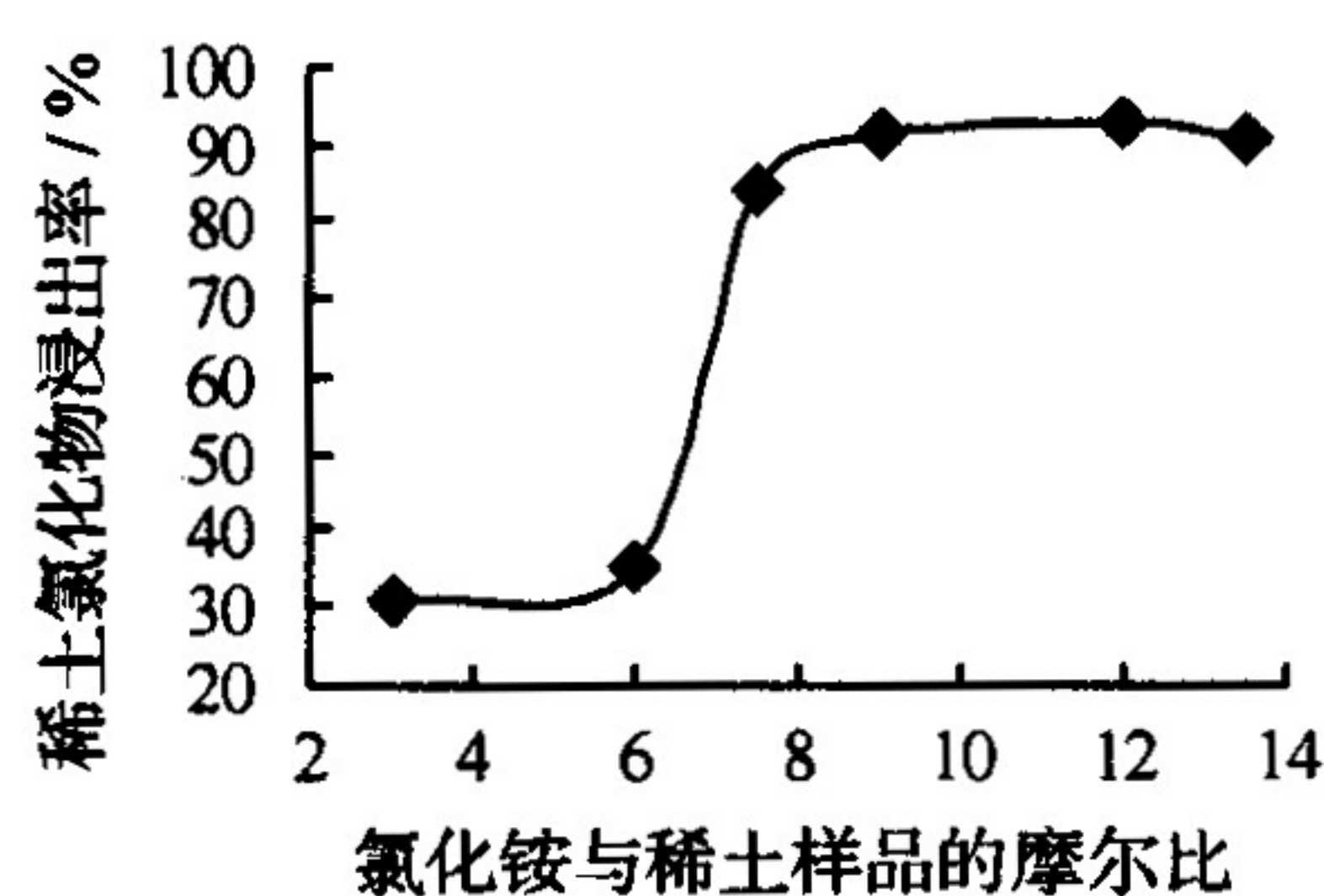


图 3 氯化铵用量对稀土氯化物回收的影响

2.2 正交实验与分析

在对影响稀土氯化物浸出率的三个因素(即焙烧温度、焙烧时间、氯化铵用量)进行了一系列的单因素考察后, 得到了各个影响因素下较优的反应条件范围, 为了得到稀土氧化物氯化的较佳组合条件, 对焙烧温度、焙烧时间和氯化铵用量三个因素在较优范围内进行三因素三水平正交实验, 其实验结果及分析如表 1 所示。

由表 1 数据及 $d_{T(0.1)} = 8.93$, $d_{T(0.05)} = 12.99$, $d_{T(0.01)} = 29.64$ 可知, 焙烧时间影响最显著, 用量比例与温

度也较显著,因此,对焙烧时间选取 100 min 最好,关于氯化铵用量,表中结果显示应选取氯化铵/稀土样品的比率为 10.5(摩尔比),但单因素考察得出 12 时最佳,比 10.5 多 1.5 个百分点,故选 12 为宜,对氯化焙烧温度选取 350 ℃。

表 1 稀土样品氯化焙烧正交实验结果及分析

试验号	温度/℃	氯化铵:稀土(摩尔比)	焙烧时间/min	浸出率/%
1	325	10.5	80	33.1
2	325	12	100	81.7
3	325	13.5	120	87.1
4	350	12	120	89.1
5	350	13.5	80	46.9
6	350	10.5	100	91.6
7	375	13.5	100	87.2
8	375	10.5	120	65.5
9	375	12	80	89.3
K_1	201.9	190.2	169.3	
K_2	227.6	260.1	260.5	
K_3	242.0	221.2	241.7	
$K_1/3$	67.30	63.40	56.43	
$K_2/3$	75.87	86.70	86.83	
$K_3/3$	80.67	73.73	80.57	
R	13.37	23.30	30.40	

3 结 论

用氯化铵焙烧稀土氧化物提取稀土是可行的,单因素考察与正交试验结果表明最佳工艺条件是:氯化焙烧温度 350 ℃,氯化焙烧时间 100 min,氯化铵:稀土样品的摩尔比为 12,稀土浸出率可达 90% 以上。

参考文献:

[1] 朱国才,徐颖惠,池汝安,等.氯化铵焙烧回收脱锰矿泥中的稀土及其动力学[J].化工冶金,2000,21(1):14-17.
[2] 蔡英茂.稀土生产废水治理方案概述[J].稀土,2001,22(5):76-78.
[3] 包钢稀土研究院.稀土冶金分析手册[M].包头:中国稀土学会《稀土》杂志编辑部.1995.19-37.
[4] 乔 军,柳召刚,马 莹,等.包头稀土精矿添加 25%碳酸钠焙烧反应动力学研究[J].中国稀土学报,1999,17(1):86-88.

Study on extraction of rare earth with NH₄Cl
roasting from rare earth oxide

ZHU Ai-shi, XU Xiao-nan

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: An extraction process of rare earth which used NH₄Cl as solid chlorination agent was researched, and the effects of roasting temperature, roasting time and NH₄Cl amount on the rate of rare earth recovery were investigated. The optimum conditions of chlorination roasting were experimentally obtained as follows, the rate of rare earth recovery can reach above 90% under the roasting conditions of 100 min, (NH₄Cl)/rare earth(mol ratio) = 12 and 350 ℃.

Key words: rare earth oxide; ammonium chloride; extraction; chlorination roasting