

氟碳铈精矿钙化转型渣酸浸研究

豆志河, 刘江, 张延安, 黄宇坤

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 提出了氟碳铈精矿钙化转型预处理-酸浸提取稀土的新思路. 首先采用高压 DSC 技术考察了钙化转型渣酸浸动力学, 结果表明: 钙化转型渣浸出 30 ℃ 室温条件下即可进行, 反应的表观活化能为 0.014 kJ/mol、反应级数为 0.11. 然后系统研究了盐酸浓度、酸浸温度、酸浸时间、液固比等对浸出效果的影响, 钙化转型渣合适的酸浸条件为: 酸浸温度 80 ℃, 盐酸浓度 1 mol·L⁻¹, 酸浸时间 30 min, 液固比 15:1.

关键词: 氟碳铈精矿; 钙化转型; 钙化转型渣; 高压 DSC; 酸浸

中图分类号: TF 8 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)05-0680-05

Research on Leaching of Calcification Transition Slag of Bastnaesite

DOU Zhi-he, LIU Jiang, ZHANG Ting-an, HUANG Yu-kun

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multimetal Ores, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: DOU Zhi-he, professor, E-mail: douzh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The new technology of bastnaesite in calcification transition decomposition-acid leaching to extract rare earth was proposed. The pressurized DSC was used to investigate the kinetics of calcification transition slag in acid leaching. The leaching effects of leaching temperature, acid concentration, leaching time, liquid to solid ratio were studied. The results showed that the acid leaching reaction of calcification transition slag can take place at room temperature of 30 ℃, and the apparent activation energy and reaction order are 0.014 kJ/mol and 0.11, respectively. The appropriate strengthening acid leaching conditions are the leaching temperature of 80 ℃, the concentration of hydrochloric acid of 1 mol·L⁻¹, the leaching time of 30 min and the liquid-solid ratio of 15:1.

Key words: bastnaesite; calcification transition; calcification transition slag; high pressure DSC; acid leaching

四川冕宁的氟碳铈矿是我国重要的稀土原料^[1-2], 目前工业上均采用氧化焙烧-盐酸浸出-二步分解法处理氟碳铈矿^[3]生产稀土, 该类工艺存在着生产流程长、固液转换多、有价元素回收率低等缺点. 另外, 氟碳铈精矿氧化焙烧过程中氟的综合利用问题一直未得到解决, 而是将其作为“杂质”除去, 不仅造成了大量的资源浪费, 同时造成严重的环境污染, 废水中氟一直未实现稳定达标排放. 因此, 现有的氧化焙烧-盐酸浸出-二步分解法存在的有价元素回收率低、环境污染

严重已成为制约我国稀土工业可持续发展的关键所在^[4-6]. 针对以上技术难题, 本文提出了“一种氟碳铈精矿钙化转型-温和酸浸高效提取稀土”的清洁生产流程. 即, 首先对氟碳铈精矿在氢氧化钠碱性矿浆中钙化转型处理, 经过矿相重组得到氟化钙和氢氧化稀土钙化转型渣; 然后将钙化转型渣利用低浓度盐酸进行温和浸出, 得到含有氟化钙的酸浸渣和氯化稀土浸出液, 实现了稀土的高效提取和氟的清洁回收. 本文系统研究钙化转型渣的温和高效浸出及浸出过程中的元素分布规律.

收稿日期: 2014-04-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CBA01205).

作者简介: 豆志河(1978-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师; 张延安(1960-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师.

1 实 验

1.1 实验步骤

实验原料为来自四川冕宁矿区的氟碳铈精矿,主要化学组成(质量分数,%)为:Ce 21.1,La 15.7,Nd 3.99.

由于氟碳铈精矿中存在大量的碳酸根,因此直接进行钙化转型,不但影响钙化转型效率,而且碳酸根会与氢氧化钙矿浆中钙离子形成碳酸钙沉淀进入到钙化转型渣中,在转型渣酸浸提取稀土的过程中会消耗大量的盐酸,同时钙离子进入到氯化稀土浸出液中严重影响稀土萃取分离.因此,根据氟碳铈矿高温分解特点,本实验采用低温焙烧使得氟碳铈精矿中的碳酸根完全分解逸出,而氟不逸出,然后再将预处理矿进行钙化转型处理.图1为不同阶段的稀土矿物的XRD图谱.由图1知,氟碳铈精矿低温焙烧处理后,碳酸根大量分解逸出,稀土以氟氧稀土相存在;钙化转型处理后,氟以氟化钙形式存在,稀土转化为氢氧化稀土,更利于稀土的高效浸出.

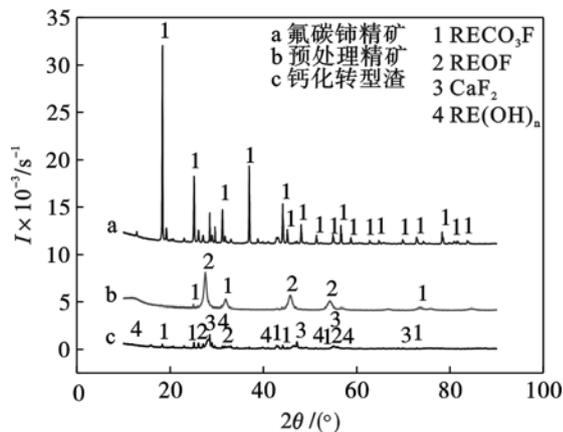


图1 不同稀土矿物的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of the different rare earth ores

实验中氟碳铈精矿焙烧温度为480℃,焙烧时间1h,焙烧过程中氟损失率仅为1.6%;焙烧矿钙化转型处理条件:焙烧矿、氧化钙、氢氧化钠的质量比为10:1.39:0.397,液固比15:1,转型温度250℃,保温时间3h.钙化转型处理后经过滤分离得到钙化转型渣,对其进行酸浸提取稀土工艺研究.钙化转型过程中氟随溶液损失率仅0.05%.

1.2 检测分析

采用204HP型高压DSC(德国耐驰)对酸浸过程动力学进行分析,实验条件:盐酸浓度为2mol/L,液固比为15:1,升温速率10K/min.采

用Prodigy XP型全谱直读发射光谱仪(美国利曼)检测浸出液及酸浸出渣的稀土含量.采用D8型X射线衍射分析仪(德国布鲁克,Rigaku D/max III B)对稀土矿物、酸浸的物相组成进行分析.

2 结果与讨论

2.1 酸浸过程的DSC分析

图2是氟碳铈精矿、钙化转型渣的DSC曲线.由图可知,氟碳铈精矿酸浸过程分步进行,低温浸出阶段在150~225℃之间进行;高温浸出阶段在225~250℃之间进行.可见,氟碳铈精矿直接盐酸浸出需要在150℃以上的高温才能进行,工业上很难实现.而钙化转型渣的酸浸在室温条件下就能发生,而且反应速度很快.这是因为钙化转型处理使得矿中的稀土矿相转变为氢氧化稀土,实现了稀土的低温高效浸出.

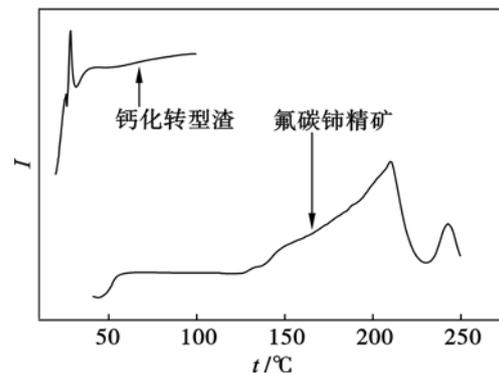


图2 浸出过程的DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of acid leaching process

氟碳铈精矿及其钙化转型渣的酸浸反应的动力学曲线是一个液固多相区域反应的动力学曲线,浸出过程的浸出速率是由扩散或化学反应中较慢的过程控制,或二者共同控制.采用Freeman-Carroll法对图2中的反应吸热峰进行处理可得:氟碳铈精矿直接酸浸时186~230℃和230~249℃两步反应的表现活化能分别为 $E_1 = 0.152$ kJ/mol和 $E_2 = 0.091$ kJ/mol,反应级数分别为 $n_1 = 0.255$ 和 $n_2 = 6.387$,均属于扩散控制过程.钙化转型渣在27~32℃的浸出反应表现活化能为 $E = 0.014$ kJ/mol,反应级数为 $n = 0.11$,亦是扩散控制过程^[7-9].

2.2 钙化转型渣强化酸浸研究

图3a是不同酸浸温度时稀土浸出结果.实验条件:钙化渣10g,盐酸浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、酸浸时间30min、液固比15:1、过氧化氢加入量2mL.

温度是影响稀土浸出率的重要因素,酸浸温

度过低反应物的化学活性不足,反应进程程度不够.提高反应温度可增大反应物的化学活性,进而提高反应速度;同时,升高温度,溶液的黏度会降低,从而有利于固液两相间的传质过程.盐酸进入钙化渣晶格和产物进入溶液都更加容易和迅速,有利于稀土元素的充分浸出.由图3a可知,酸浸时间为30 min时,随着酸浸温度的升高,稀土的

浸出率明显增加.当酸浸温度高于70℃以后,稀土浸出率增加趋势变缓.酸浸温度为80℃时,铈浸出率为58.01%,镧浸出率为81.64%,钕浸出率为82.45%,稀土总浸出率为74.03%.考虑到高温时盐酸介质中设备的腐蚀程度会加剧,因此酸浸温度不应高于100℃.

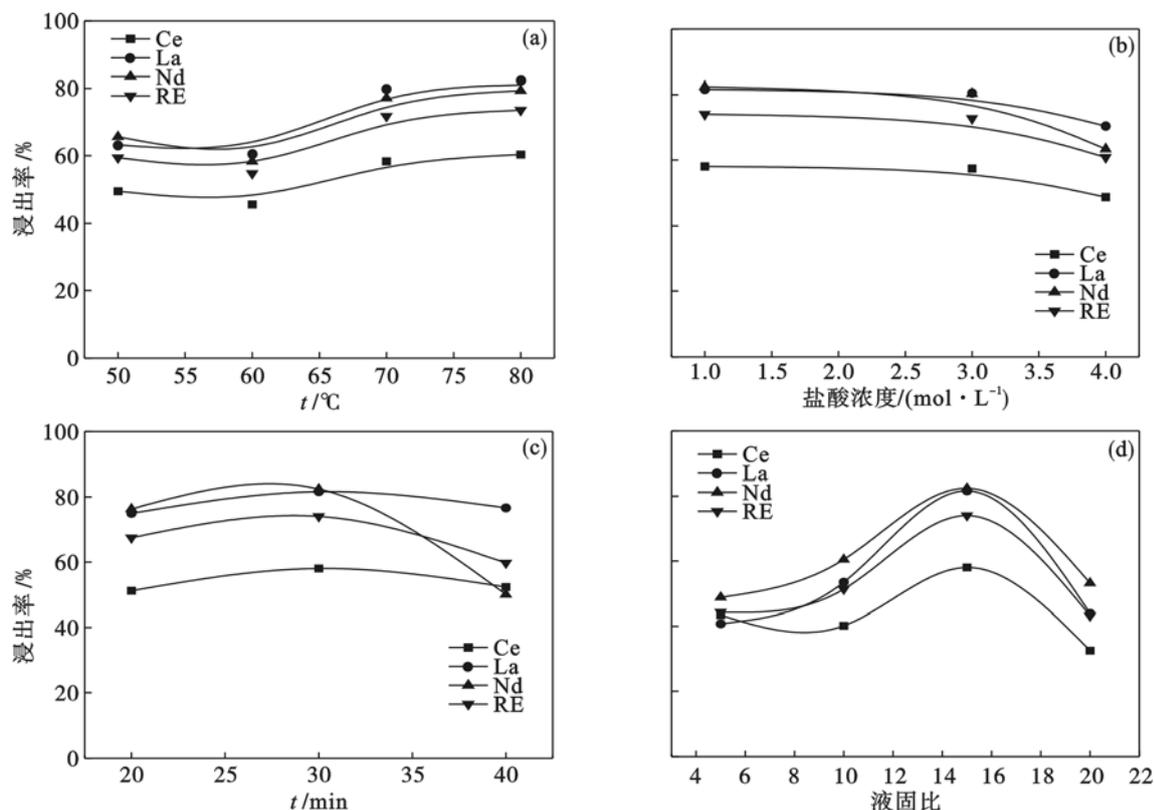


图3 不同实验条件对稀土浸出率的影响

Fig. 3 Effects of different experimental conditions on leaching rate

(a)—酸浸温度; (b)—盐酸浓度; (c)—酸浸时间; (d)—液固比.

图3b是盐酸浓度对钙化转型渣稀土浸出率的影响曲线.试验条件:钙化渣10 g,酸浸温度80℃,酸浸时间30 min,液固比15:1,过氧化氢加入量2 mL.

酸的消耗主要有3个方面:与稀土氢氧化物反应;与矿中的杂质氧化物反应;过量的酸抑制稀土离子水解沉淀.由图3b可知,盐酸浓度为1 mol·L⁻¹时稀土浸出效果较优,其中,铈浸出率为58.01%,镧浸出率为81.64%,钕浸出率为82.45%,稀土总浸出率为74.03%.盐酸浓度3 mol·L⁻¹时稀土浸出率与盐酸浓度为1 mol·L⁻¹时稀土浸出率一致.当盐酸浓度增加到4 mol·L⁻¹时稀土浸出率开始降低,并且高浓度酸会加大对设备的腐蚀效果,因此,盐酸浓度不宜过高.

图3c是不同酸浸时间时稀土浸出结果.实验条件:钙化渣10 g,盐酸浓度1 mol·L⁻¹,酸浸温度

80℃,液固比15:1,过氧化氢加入量2 mL.

由图2钙化转型渣的酸浸DSC分析结果可知,钙化转型渣的酸浸过程属于扩散控制,因此必须保证其酸浸时间.由图3c可知,随着酸浸时间的增加,稀土的浸出率显著增加,当浸出时间延长到40 min时,稀土浸出率显著降低.酸浸时间为30 min时,稀土的浸出率最高,其中铈浸出率为58.01%,镧浸出率为81.64%,钕浸出率为82.45%,稀土总浸出率为74.03%.综上,选择合适的酸浸时间30 min.

图3d是不同酸浸液固比时稀土浸出结果.实验条件:钙化渣10 g,盐酸浓度1 mol·L⁻¹,酸浸温度80℃,酸浸时间30 min,过氧化氢加入量2 mL.

液固比是矿物浸出处理过程中的一个重要因素,将直接影响目标物的浸出率及后续处理工序的处理量和效率等.由图3d可知,随着液固比增

加,稀土浸出率显著增加,但液固比过大时稀土浸出率显著下降. 当液固比为 15:1 时,稀土浸出率最高. 其中,铈浸出率为 58.01%,镧浸出率为 81.64%,钕浸出率为 82.45%,稀土总浸出率为 74.03%. 综上所述,根据实验结果优选液固比

15:1 为最优实验条件.

图 4 是不同酸浸条件下酸浸渣的 XRD. 由图知,酸浸渣主要由 RECO_3F , CaF_2 , CeF_3 , CeO_2 和 REOF 等相组成. RECO_3F , REF_3 , CeO_2 和 REOF 等相的存在说明,钙化转型中矿相反应不充分.

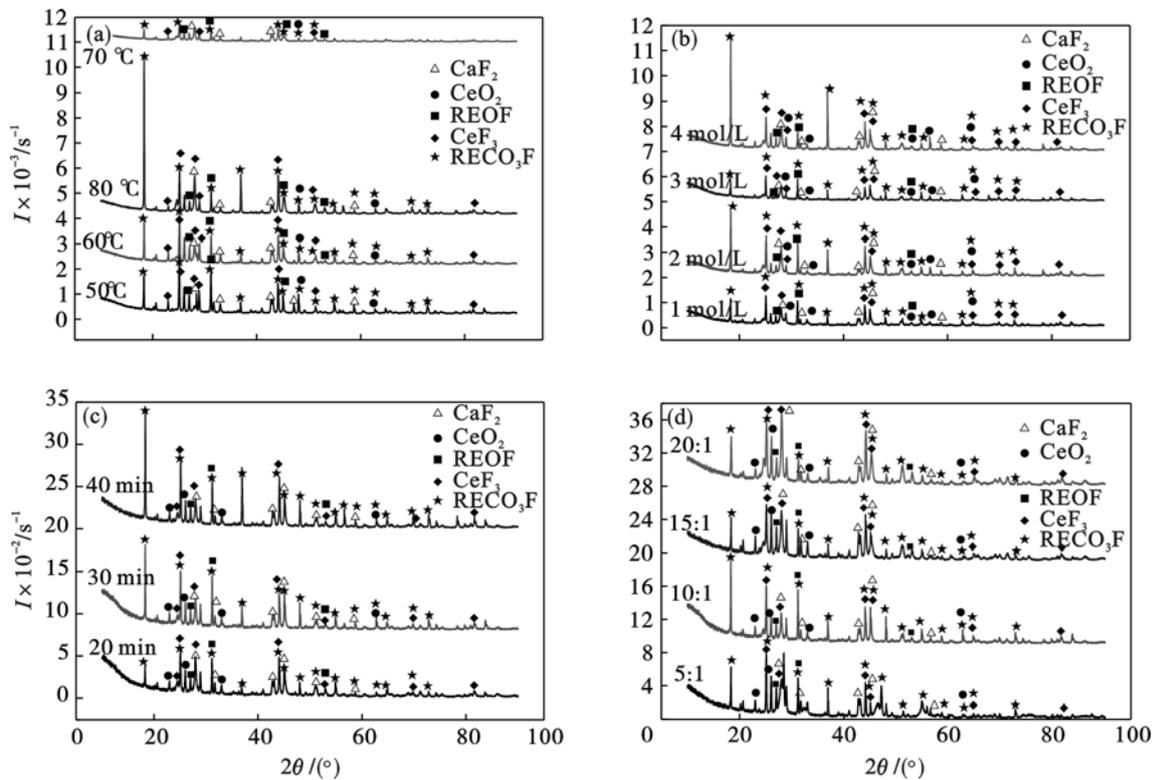


图 4 不同实验条件下的酸浸渣 XRD

Fig. 4 XRD of acid leaching slag on different experimental conditions

(a)—温度; (b)—盐酸浓度; (c)—时间; (d)—液固比.

2.3 钙化转型渣酸浸反应机理分析

由图 1 中氟碳铈精矿、焙烧精矿以及钙化转型渣的物相变化规律可知,氟碳铈精矿低温焙烧时 RECO_3F 矿相会分解逸出 CO_2 , 稀土转变为 REOF 矿相; 钙化转型处理, REOF 矿相会被碱分解, 同时氟与钙离子反应得到 CaF_2 矿相, 稀土转化为 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 矿相, 从而为稀土的高效浸出提供了便利条件. 根据钙化转型渣酸浸实验结果可知, 酸浸渣由 RECO_3F , CaF_2 , CeF_3 , CeO_2 和 REOF 等物相组成, 说明酸浸处理后钙化转型渣中只有 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 被有效浸出. 由此推测: 钙化转型使得 REOF 相被 OH^- 分解转变为 CaF_2 和 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 相, 酸浸时 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 被浸出, CaF_2 未被浸出留在酸浸渣, 实现了氟与稀土的分离, 为氟的回收创造了条件.

酸浸渣中 RECO_3F 相的存在说明氟碳铈精矿焙烧预处理碳酸稀土矿相分解不彻底; REOF

相的存在说明焙烧矿钙化转型过程不彻底; CeO_2 相的存在说明氟碳铈精矿焙烧氧化生成的 CeO_2 相在钙化转型和酸浸过程中是稳定存在的. 根据稀土、氟等组元在焙烧、钙化、酸浸过程赋存状态和变化规律, 可以推测: RECO_3F 矿相是难钙化、难浸出的矿相, REOF 矿相是易钙化、难浸出相, CeO_2 矿相在钙化、酸浸过程中都是稳定的. 因此, 要想实现钙化转型—温和酸浸高效提取稀土的技术突破, 就要强化焙烧效果, 使得碳酸根彻底分解, 为钙化转型创造有利条件.

比较镧、铈、钕的浸出率可知, 铈的浸出率明显低于镧和钕的浸出率. 根据 XRD 分析结果知, 酸浸渣中存在大量的 CeO_2 相, 这说明在焙烧、钙化转型过程形成了大量的 CeO_2 相^[10], 而 CeO_2 是不溶于稀盐酸的. 因此, 要想提高铈的浸出率, 在焙烧、钙化转型和酸浸过程要把四价铈还原为三价铈.

3 结 论

1) 钙化转型使得稀土矿中的稀土元素转化为 $\text{RE}(\text{OH})_3$, 氟转化为 CaF_2 , 为稀土的温和高效浸出提供了有利条件. 酸浸有效浸出了 $\text{RE}(\text{OH})_3$, CaF_2 进入到酸浸渣相中, 实现了稀土元素的有效提取和氟的分离回收.

2) DSC 研究结果表明: 氟碳铈精矿直接盐酸浸出要在 $150 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件下才能进行, 钙化转型预处理后酸浸过程在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右的室温条件下即可进行, 酸浸过程均属扩散控制.

3) 本实验中钙化转型渣合适的酸浸工艺条件为: 酸浸温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 酸浸时间 30 min , 盐酸浓度 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 液固比 $15:1$.

参考文献:

- [1] 吴文远. 稀土冶金学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1 - 90.
(Wu Wen-yuan. Rare-earth metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1 - 90.)
- [2] Kanazawa Y, Kamitani M. Rare earth minerals and resources in the world [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408: 1339 - 1343.
- [3] 刘洪, 敖波, 陶明, 等. 四川稀土矿湿法冶炼技术的发展状况及研究进展 [J]. 中国有色冶金, 2009(1): 33 - 37.
(Liu Hong, Ao Bo, Tao Ming, et al. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy for Sichuan bastnaesite [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2009(1): 33 -

37.)

- [4] 马骏. 氟碳铈矿中氟的资源化与稀土浸取工艺研究 [D]. 四川: 四川师范大学, 2006.
(Ma Jun. Study on utilizing fluorine in bastnaesite as resource and leaching technique of RE [D]. Sichuan: Sichuan Normal University, 2006.)
- [5] Xie K Q, Yang X W, Wang J K, et al. Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(1): 187 - 194.
- [6] Luo W, Feng Q M, Ou L M, et al. Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 23(6): 458 - 462.
- [7] Bian X, Yin S H, Luo Y, et al. Leaching kinetics of bastnaesite concentrate in HCl solution [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(10): 2306 - 2310.
- [8] Fang X L, Long Z Q, Cui D L, et al. Kinetics of rare earth leaching from roasted ore of bastnaesite with sulfuric acid [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(3): 849 - 854.
- [9] Abdulkerim Y, Abdullah O, İsmail G. Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 68(1): 195 - 202.
- [10] 王满合, 曾明, 王良士, 等. 氟碳铈矿氧化焙烧 - 盐酸催化浸出新工艺研究 [J]. 中国稀土学报, 2013, 31(2): 148 - 153.
(Wang Man-he, Zeng Ming, Wang Liang-shi, et al. Catalytic leaching process of bastnaesite with hydrochloric acid after oxidation roasting pretreatment [J]. *Journal of The Chinese Society of Rare Earths*, 2013, 31(2): 148 - 153.)

(上接第 654 页)

- [5] Zhou X L, Du Z M. The introduction of COREX process development [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 774/775/776: 1430 - 1433.
- [6] Guo Y L, Xu W R, Zhu J M, et al. The burden structure and its consumption in the melter gasifier of the COREX process [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(5): 1078 - 1085.
- [7] Qu Y X, Zou Z S, Xiao Y P. A comprehensive static model for COREX process [J]. *ISIJ International*, 2012, 52(12): 2186 - 2193.

- [8] Meijer K, Zerlstra C, Teerhuis C, et al. Developments in alternative ironmaking [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2013, 66(5/6): 475 - 481.
- [9] Kurunov I F. The blast furnace process: is there any alternative [J]. *Metallurgist*, 2012, 56(3/4): 241 - 246.
- [10] 那树人. 炼铁计算 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 102 - 114, 128 - 131.
(Na Shu-ren. Ironmaking calculations [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 102 - 114, 128 - 131.)