

四川冕宁稀土矿生产混合碳酸稀土新工艺

姚亚东¹, 李瑶¹, 涂文志¹, 张知仪²

(¹ 中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

(² 四川省农科院, 四川 成都)

摘要: 根据冕宁稀土矿特点, 详细研究了氧化焙烧化学法生产混合碳酸稀土的原理和工艺条件。结果表明, 产品属斜方晶体结构, 为稀土碳酸盐正盐, 质量稳定可靠。

关键词: 四川冕宁稀土矿; 碳酸稀土; 氧化焙烧化学法

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2000)06-0016-06

四川冕宁稀土矿质量优, 储量大, 成分单一, 易于分解提取。本文介绍用冕宁稀土矿生产混合碳酸稀土的一些研究和探索。

主要脉石矿物有重晶石和硅酸盐、萤石等(见表 1), 经过选别后, 稀土精矿的主要杂质是重晶石(见表 2), 针对冕宁稀土矿的这一特点, 我们进行了如下的探索与研究。

1 试验研究与生产

1.1 精矿焙烧试验

1.1.1 焙烧温度试验

冕宁稀土矿是单一的氟碳铈矿(REFCO_3),

表 1 冕宁稀土原矿分析结果/%

氟碳铈矿	重晶石	石英	长石	萤石	霓辉石	方解石	赤褐铁矿	黑云母	磷灰石	方铅矿	其它矿物
4.57	33.44	10.32	10.00	10.01	7.57	4.39	3.45	3.07	1.15	0.62	0.89

表 2 冕宁稀土精矿主要化学成分/%

项目	REO	CeO ₂	F	SiO ₂	TFe	CaO	MgO	BaO
精 1	59.01	27.73	7.51	3.91	2.10	1.07	0.10	11.39
精 2	59.93	25.35		4.73	2.30	1.28	0.12	14.54
精 3	58.23	27.68	7.45	3.01	2.10	1.08	0.08	12.14
精 4	55.21	26.25	7.12	4.22	2.35	1.18	0.13	13.80

万方数据

冕宁稀土矿中,稀土矿物以氟碳铈矿为主,低温(350~500℃)焙烧时,氟碳铈矿分解,放出 CO₂,同时 Ce³⁺氧化成 Ce⁴⁺,其反应式如下:

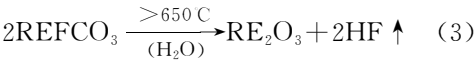


表 3 焙烧温度与烧失量、铈氧化率、焙砂氟含量和酸浸率关系

温度/℃	未焙烧	200	300	350	400	450	500	600	700	800	900	1000	1200
烧失/%	0.0	0.08	0.05	9.65	16.56	17.46	17.56	17.60	17.32	18.85	19.50	20.00	20.70
铈氧化率/%	0.3	4.2	27.5	74.8	85.8	89.2	91.5	91.8	92.3				
氟含量/%	7.80	7.75	7.85	8.45	8.72	8.95	8.85	9.10	8.80	7.04	4.94	4.60	4.30
酸浸出率/%	1.17	1.52	4.98	59.65	92.85	94.30	95.80	94.35	90.01	89.10			

注:焙烧时间 1.5h,REO~60%。

结果表明,焙烧温度高于 650℃后,硫酸浸出率明显下降,焙砂出现脱氧,反应式为:



用显微镜观察,焙烧温度低于 350℃,精矿颗粒外观无明显变化,400~500℃时颗粒表面出现许多裂纹,呈疏松多孔状,稀土易于酸浸。高于 650℃,稀土精矿颗粒表面变得致密,温度越高越致密,硫酸浸出率下降,焙烧前后差热、差重曲线和 X 衍射图(见图 1、2)所得结论与上述结果基本一致。

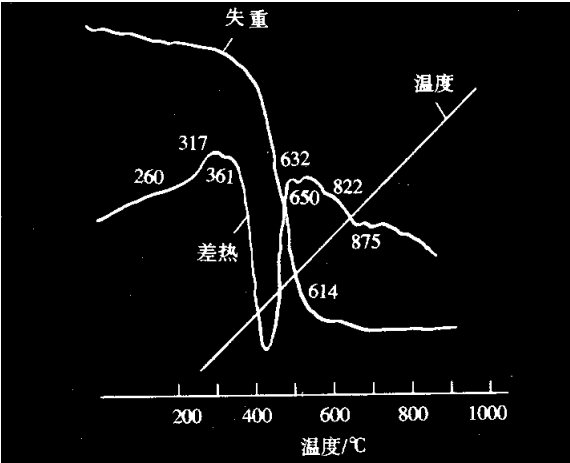


图 1 冕宁氟碳铈矿(93.7%)
差热差重曲线

不同温度焙烧的稀土精矿三种酸浸取试验结果表明,氟碳铈矿经氧化焙烧后以硫酸



固定其他条件(如精矿粒度、浸出酸度等),进行了焙烧温度与烧失量、铈氧化率、熟料氟含量和酸浸率实验,结果见表 3。

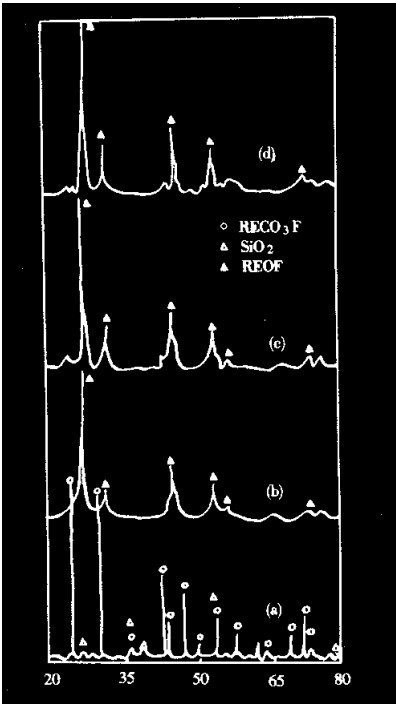


图 2 氟碳铈矿焙烧前后 XRD

(a)未焙烧;(b)300℃焙烧 1.5h;(c)600℃焙烧 1.5h;(d)700℃焙烧 1.5h。

浸取最优。

1.1.2 焙烧时间试验

稀土精矿在 480~500℃焙烧时间与烧失率、铈氧化率和硫酸浸取率试验结果如表 4。

试验表明:480~500℃焙烧,氟碳铈矿分解为氟氧化稀土速度很快,只需 0.5h 可基本

完成,但氟碳铈矿中铈氧化较慢,而 1.5h 才能完成。

表 4 冕宁稀土精矿 (REO ~ 60%) 480 ~ 500℃ 焙烧时间与烧失率、铈氧化率和硫酸浸出率关系

焙烧时间 /h	烧失 /%	铈氧化率 /%	硫酸浸出率 /%
0.5	16.84	46.11	61.23
1.0	17.40	70.11	77.90
1.5	17.25	87.81	97.61
2.0	17.53	90.39	98.41
2.5	17.32	91.86	98.11
3.0	17.43	92.77	97.81

表 4 结果表明,冕宁稀土矿在 480 ~ 500℃ 焙烧 ≥ 1.5h,硫酸浸出率可达 95% 以上。

2 硫酸浸出及硫酸稀土溶液还原沉氟试验

2.1 矿酸比试验

矿酸比 (折算成 REO/H₂SO₄) 与稀土浸出率的关系如图 3。从图 3 可见,当 REO/H₂SO₄ = 1 : 1.4 (重量比),浸取率可达 96%,并可保证体系游离酸约 50g/L 左右。

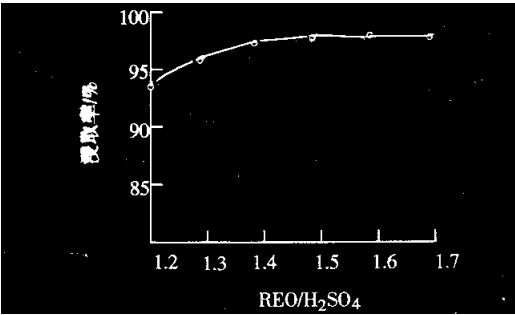


图 3 矿酸比对稀土浸取率的影响

2.2 其他浸出条件试验

氟碳铈矿经氧化焙烧后,很容易被硫酸浸出,可利用硫酸的稀释热和酸浸反应热使体系温度 > 75℃,考虑到稀土硫酸盐溶解度不很大和后续工序,焙砂经酸浸后再用水稀释至液固比 7~10,继续搅拌浸出 1h 即可。
万方数据

2.3 硫酸稀土溶液还原沉氟试验

研究了还原剂种类、还原电位、还原反应温度对沉氟效果及稀土氟化物过滤性能、产率等的影响,其中还原电位对除氟的影响见图 4。考虑到 Fe³⁺/Fe²⁺ 电位,还原终点电位以 500~600mV 为宜。

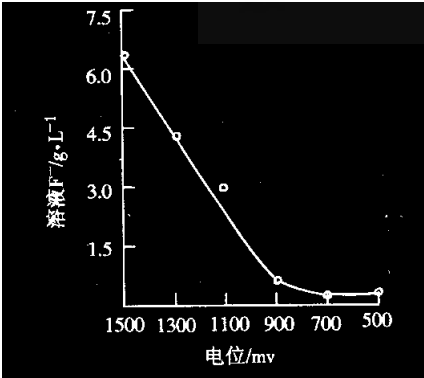


图 4 还原电位对除氟效果的影响

试验表明还原温度在 50~60℃ 氟化物沉淀过滤性能良好,稀土硫酸盐与稀土氟化物共沉淀较少,此时氟化稀土产率 (折算为 REO) 约占稀土总量 33% 左右。

还原剂种类选择试验表明,用还原剂 SO₂、硫脲、H₂O₂ 等效果一样。用 SO₂ 空气中会有少量 SO₂ 气体,用硫脲后续工序固液分离有难度,用 H₂O₂ 成本较高,故选择 SO₂ 为还原剂,此时,硫酸稀土溶液还原除氟的工艺条件为:终点电位:500~600mV;还原反应温度:50~60℃。

2.4 机理探讨

我们认为氟碳铈矿经氧化焙烧后用硫酸浸取,溶液中的铈是以 CeF₂²⁺ 络阳离子形式存在,因为硫酸浸液中不存在游离的氟离子,所以硫酸浸取后酸性溶液中没有氟化稀土沉淀物产生,若向溶液中加入还原剂 (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) 立刻出现大量的氟化稀土沉淀,而且沉淀物中铈的配分与原矿基本一致,其稀土总量恰好是投入的氟碳铈矿稀土总量 1/3 左右,2/3 保留在溶液中 (见表 5)。

从表 5 可知,硫酸浸出并加还原剂所得

稀土浸出率为 66%左右,这与我们用还原性还原氟化稀土沉淀物的产率相一致。盐酸浸出的结果相符,也与我们生产实践中

表 5 硫酸浸出液加还原剂试验结果

编号	硫酸浸出液		加还原剂后			沉淀中 REO/g	沉淀中 REO 占总 REO /%	溶液中 REO/g	溶液中 REO 占总 REO /%
	浸液 REO/g·L ⁻¹	浸液 /mL	沉淀总数 /g	沉淀中 REO/%	沉淀铈配分 /%				
1	68.38	1000	36.22	62.00	46.25	22.38	32.73	45.56	66.62
2	72.23	1000	37.11	59.12	47.12	21.93	34.36	47.38	65.59
3	65.10	1000	32.10	63.21	45.88	20.29	31.17	42.87	65.85

3 稀土氟化物碱转、返用及硫酸稀土溶液除杂

3.1 稀土氟化物碱转

上述工序“还原沉氟”分离所得的稀土氟化物,可用烧碱转化成溶度积更小的氢氧化稀土。

碱转时,稀土氟化物易结块,应先加水充分调浆,再进行碱转。

碱转水洗工艺条件:REO/NaOH=1:1(重量比);[NaOH]≥300g/L;碱转温度>95℃;碱转时间 3h;水洗温度>70℃;水洗终点 pH7~8。

3.2 稀土氢氧化物返用

将碱转所得的稀土氢氧化物返回至已还原的硫酸稀土溶液中,以中和游离的残酸。

同时补加适量还原剂(SO₂)以消除部分的 Ce⁴⁺。工艺条件:反应温度 40~50℃;终了酸度 5~10g/LH₂SO₄;终了电位 500~600mV。

3.3 硫酸稀土料液除杂

将上工序过滤后所得到的硫酸稀土溶液用 CaCO₃ 或 MgO 调整 pH 值以除铁钍,工艺条件为:反应温度 50~60℃;终点 pH4~4.5。

4 混合碳酸稀土的制备

经过以上各工序后,制得的硫酸稀土料液 pH4~4.5,REO 约 20~40g/L,SO₄²⁻<50g/L,加入碳铵可制备碳酸稀土。

用硫酸稀土料液与碳铵制备碳酸稀土的

关键是产品晶型应好,纯度要高,易于生产操作。

4.1 碳酸稀土制备方法

取 REO20~40g/L 料液 1500mL,加热至 40℃,在搅拌下慢慢加入预先加有 5g RE₂(CO₃)₃·nH₂O(晶种)和 60g 碳铵的 3000mL 烧杯中,至终点 pH6.3~6.5,继续搅拌片刻,静置陈化 3~4h,吸去上清液,抽滤洗涤,离心电干。

4.2 碳酸稀土晶型控制

4.2.1 碳铵用量试验

试验结果表明,要控制沉淀物的组成,保证碳酸稀土质量和收率,碳铵用量以 REO/NH₄HCO₃=1.5~1.6 为好(见图 5)。

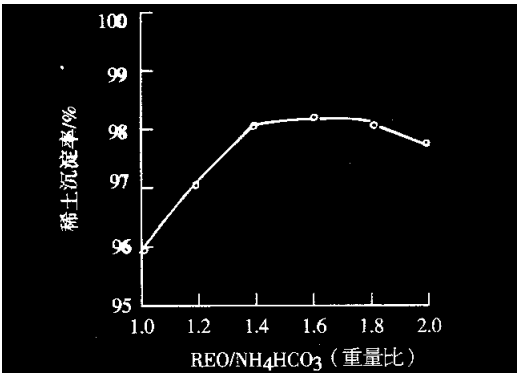


图 5 碳铵用量与稀土沉淀率的关系

4.2.2 反应终点酸度试验

试验结果(见图 6)表明,pH6.3~6.5 微酸性时,沉淀物晶粒粗大,易于沉降,此时稀土沉淀率在 97%以上。

4.2.3 反应温度试验

试验项目见表 6,结果表明,制备反应在

35~40℃为好,此时沉淀结晶粗,易于沉降过滤,产品的纯度好。

表 6 反应温度对碳酸稀土质量的影响

沉淀温度/℃	20	30	350	40	50	60	80
REO 收率/%	98.51	98.35	98.52	98.83	98.71	98.41	98.65
REO/%	44.22	45.05	45.70	46.11	46.32	45.58	44.09
SO ₄ ²⁻ /%	1.24	1.52	1.49	1.61	2.07	2.26	3.53
沉降后体积/mL	550	450	350	380	450	600	650
晶 型	细	较细	粗	粗	较细	细	细
沉降情况	难沉降	较难沉	易沉	易沉	较难沉	难沉	难沉

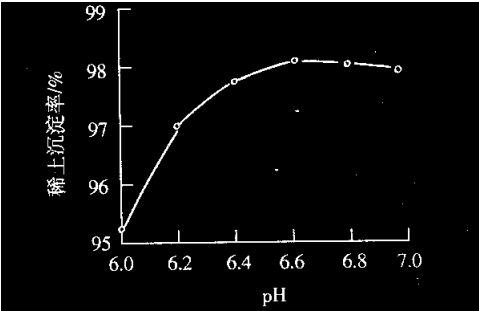


图 6 终点酸度对稀土沉淀率的影响

4.2.4 加料方式

把碳铵往料液里加称为“正加”,反之称为“反加”。试验(见表 7)表明,反加方式得到的碳酸稀土颗粒粗,澄清后体积小,易过滤,杂质少,产品质量高。

表 7 加料方式对产品质量的影响

加料方式	碳酸稀土	REO 含量/%	SO ₄ ²⁻ /%
正加	紧密	25~36	2.0~1.5
反加	疏松	44~47	1.6~1.0

4.2.5 加晶种试验

加晶种的试验结果见表 8。试验表明,加晶种效果显著,产品颗粒粗,杂质少,纯度高。

表 8 加晶种试验

方式	碳酸稀土晶型	REO 含量/%	SO ₄ ²⁻ /%
未加晶种	细,紧密	38.54	1.83
加晶种	粗,疏松	43.85	1.06

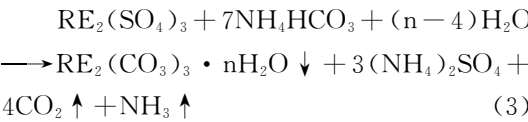
4.2.6 其他试验

除上述条件外,还试验了陈化时间,搅拌速度,碳铵质量对制备晶型碳酸稀土的影响。试验表明,陈化时间 3h 以上,搅拌速度 80r/min 左右,碳铵采用生产期在 1 个月以内的

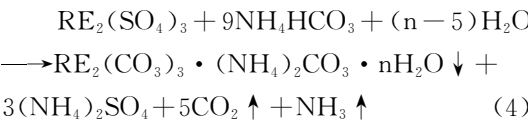
新鲜碳铵,才能得到晶粒粗大、稳定的碳酸稀土正盐。

4.3 反应机理探讨

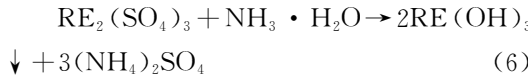
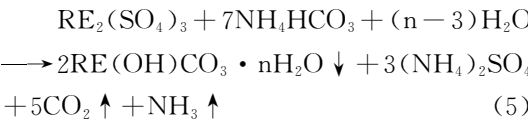
研究表明,要得到晶型粗大、纯净的碳酸稀土,应控制好碳铵用量及反应的终值酸度等诸条件。碳铵是一种弱碱,它与稀土硫酸溶液作用时,稀土离子可形成碳酸稀土、碱式碳酸稀土、稀土复盐、稀土氢氧化物、各种离子配合物等,既有晶型沉淀,也有无定型沉淀,并且晶型物所含结晶水很复杂(n=5~24),形成哪种化合物,带多少结晶水和晶粒粗细等随反应条件而异。由于在反应中伴随有大量气泡和强烈氨味,因此碳铵与稀土料液制备晶型产物的机理应为:



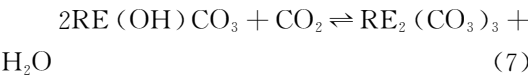
若碳铵过量则有:

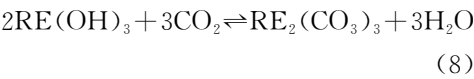


若反应终点 pH≥7,那么



由于体系存在大量 CO₂,所以





以上各反应式能很好地解释制备晶型碳酸稀土正盐的各个条件和实验现象。

5

混合碳酸稀土产品物理化学分析

碳酸稀土产品的多项化学分析结果见表 9。

表 9 碳酸稀土化学成分/%

指标	TREO	CeO ₂ /REO	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
合成产品	46.24	45.35	1.03	/	1.01
市售产品	≥45	≥45	≤2.5	0.05	/

数据表明,NH₄⁺ 很低(1.01%),说明产品为碳酸盐正盐而非稀土复盐。

X 射线粉末衍射图谱显示碳酸稀土有显著的晶体结构(属斜方晶系),晶胞参数为 a₀.=0.9538nm; b₀.=1.6943nm; c₀.=0.8901nm。

红外光谱分析显示在 1376cm⁻¹ 和 3352cm⁻¹ 有强吸收峰,分别是碳酸稀土中 CO₃²⁻ 和 H₂O 分子伸缩振动和弯曲振动频

率,与文献报道基本一致^[3],进一步证明所制备的碳酸稀土为碳酸盐正盐。

电镜照片显示,碳酸稀土晶体颗粒清晰、粗大、均匀。

以上各项物理化学分析表明,碳酸稀土产品属晶体结构,晶体均匀、粗大,为碳酸盐正盐,产品质量稳定可靠。

6

结 语

本文对四川冕宁稀土矿氧化焙烧化学法生产混合碳酸稀土进行了机理探讨,并详细研究了工艺的诸多条件。整个工艺过程条件稳定,易于操作和掌握,生产上能耗低,设备投资省,无废气排放,污染较低,产品质量稳定。

[参 考 文 献]

1 姚亚东,等.一种高收率、低能耗生产混合氯化稀土的工艺—高温烧碱法[J].矿产综合利用,1999(1):7—10

2 乔军,等.溶液中 F⁻ 与 Ce⁴⁺ 络合行为的研究[J].稀土,1997,18(3):64—67

3 KOZO Nagshima,et al.,Bull Chem Soc. Jap. 1973,46(1)

A New Technology for Production of Mixed Rare-earth Carbonate from Sichuan Mianning Rare-earth Minerals

YAO Ya-dong¹,LI Yao¹,TU Wen-zhi¹,ZHANG ZHI-da²

(¹ Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources,CAGS,Chengdu,Sichuan,China)

(² Sichuan Agricultural Academy,Chengdu,Sichuan,China)

Abstract: Based on the properties of Mianning rare-earth minerals, the principle and technological conditions of producing mixed rare-earth carbonate using oxidizing roast-chemical method were studied in detail. Exerimental results show that the product belong to rhombic crystal structure, can be classified as normal salt of rare-earth carbonate,quality of product is stable and reliable.

Key words: Sichuan Mianning rare-earth mineral; Rare-earth carbonate; Oxidizing roast-chemical method