

# 白云鄂博氟碳铈矿-独居石混合精矿中 非稀土元素的氯化反应

张丽清<sup>1,2</sup>, 赵玲燕<sup>1,2</sup>, 周华锋<sup>1,2</sup>, 于秀兰<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳化工大学应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142;

2. 辽宁省稀土化学与应用重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**研究了白云鄂博氟碳铈矿-独居石混合精矿中非稀土元素的等温碳热氯化反应以及反应过程中物理状态的变化。当反应温度低至500℃、活性炭为还原剂、 $\text{SiCl}_4 + \text{Cl}_2$ 的气氛下氟碳铈-独居石混合精矿中非稀土元素Ca、Ba、Mg基本反应完全并和稀土元素的氯化产物共同存在于氯化产物水溶液中, Th的氯化产物主要存在于氯化产物的水不溶物中, 小于1%的 $\text{ThCl}_4$ 在反应过程中挥发, 沉积在450℃的温区, 精矿中Fe的氯化产物沉积在300℃~150℃的温区, P的氯化产物主要沉积在低于150℃的温区内。通过水溶氯化反应产物可实现少量的没有氯化的物质和氯化物之间的分离以及Fe、P、Th的分离。

**关键词:**氟碳铈矿-独居石混合精矿; 非稀土元素; 加碳氯化; 沉积

**中图分类号:**0614.33 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)01-0061-04

白云鄂博矿区是一个世界罕见的、中国独有的巨大铁、稀土、铌等多金属共生矿床, 其中稀土储量高达3600多万t(居世界首位), 铁储量高达10多亿t, 矿物组成十分复杂。该共生矿属多期多阶段形成, 含70多种元素、100多种矿物, 矿物嵌布粒度细小, 共生关系复杂, 矿物分离提取非常困难。近年来白云鄂博矿一直作为铁矿开采, 稀土的回收利用不到10%, 极有经济价值的有用元素如钽、磷、氟、钙、铌等尚未得到合理的回收利用, 不仅浪费了大量的宝贵资源, 而且带来了生态环境的破坏和污染, 这些成为当今我国持续发展面临的重要的问题之一。

稀土矿物的种类多种多样, 分解提取稀土的方法也随其组成、结构的不同和物理化学性质上的差异而不同。分解稀土矿主要有浓硫酸分解法<sup>[1]</sup>、纯碱分解法<sup>[2-3]</sup>、氧化焙烧法<sup>[4]</sup>和氯化分解法<sup>[5-12]</sup>, 从白云鄂博氟碳铈-独居石混合精矿中提取稀土元素的常用方法为硫酸焙烧法-萃取法从浸出液中回收稀土<sup>[11-14]</sup>。该法可处理不同品位的稀土精矿, 适用于大规模工业生产; 不足之处在于工艺比较复杂, 焙烧过程产生含HF的废气和含钽的废渣污染环

境, 同时其非稀土杂质的大量溶出使得渣液分离困难, 造成后续分离过程稀土损失。

本研究主要以白云鄂博氟碳铈-独居石混合精矿为原料, 研究矿物中非稀土元素的氯化反应, 为稀土矿中非稀土元素的综合利用提供理论依据。

## 1 试验研究

### 1.1 试剂与仪器

本试验所用原料为内蒙古白云鄂博生产的氟碳铈矿-独居石混合精矿, 该矿主要以轻稀土元素为主, 平均粒径为19.1 $\mu\text{m}$ , 主要化学成分见表1。活性炭粉为分析纯,  $\text{Cl}_2$ 为实验室现场制备, 经 $\text{CaCl}_2$ 、浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 两级干燥。反应管为 $\Phi 32\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1300\text{mm}$ 的高铝管, 石墨反应舟。

表1 氟碳铈-独居石混合精矿的主要化学成分/%

$\text{Ln}_x\text{O}_y$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	BaO	F	$\text{ThO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
61.4	5.11	4.82	1.31	6.96	0.18	1.28	11.9	8.22

### 1.2 试验方法

将稀土混合矿1.0g用稀盐酸处理后与活性炭

收稿日期:2011-04-06; 改回日期:2011-06-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59874008)和辽宁省高校重点实验室资助项目(LS2010122)。

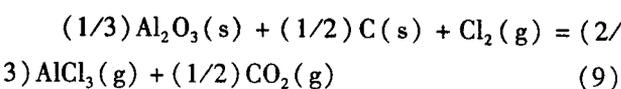
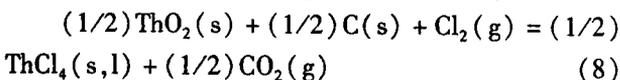
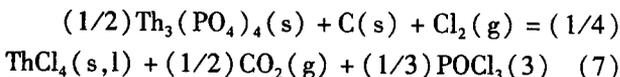
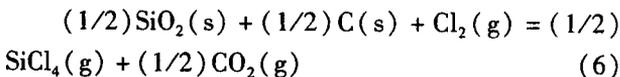
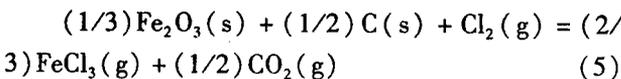
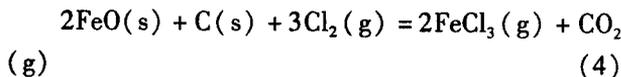
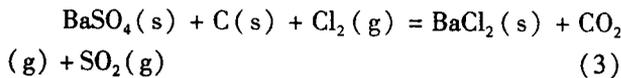
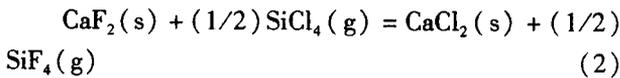
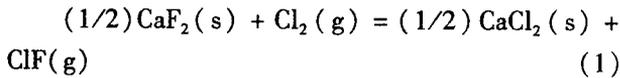
作者简介:张丽清(1963-),女,教授,博士,研究方向为稀土矿物分离。

按摩尔比  $n(\text{Ln}_2\text{O}_3):n(\text{C})=1:3$  ( $\text{Ln}$  = 稀土元素) 在研钵中混合均匀,称取一定量的上述混合物于石墨反应舟中放置在恒温电炉的恒温区,在另一恒温电炉的反应舟中放置 Si 粒。在 Ar 保护下升温至  $800^\circ\text{C}$ 。以  $\text{Cl}_2$  ( $20\text{mL}/\text{min}$ ) 代替 Ar,氯化反应 2h,氯化反应过程产生的尾气以及未反应的氯气用氢氧化钠溶液吸收。在 Ar 保护下降温至室温,用去离子水溶解反应产物、过滤,水不溶物用稀盐酸溶解,溶液中各种离子的量用 Optima 3000 型全谱直读电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 非稀土元素 Fe、Ca、Ba、Mg、Th 的氯化反应

在活性炭的作用下,氟碳铈-独居石混合精矿经稀盐酸处理后非稀土元素的氯化反应方程式:



氟碳铈-独居石混合矿中非稀土元素的氯化反应比较容易进行,其不同温度下氯化反应 2h、固相产物经水洗、定容 250mL 的水溶液中非稀土元素 Fe、Ca、Ba、Mg 的量见表 2。

从表 2 可知,当氯化反应温度大于  $700^\circ\text{C}$ ,氯化产物的水溶液中已无  $\text{Fe}^{3+}$ ,反应生成的  $\text{FeCl}_3$  已完全挥发。氯化过程中 Th 生成  $\text{ThCl}_4$ ,氯化产物水溶,由于水溶液  $\text{pH} < 7$ , $\text{ThCl}_4$  将水解生成  $\text{Th}(\text{OH})_4$  沉淀。稀土氯化产物主要存在于水溶液中,这将避免

表 2 非稀土元素 Fe、Ca、Ba、Mg 氯化结果

试验温度/ $^\circ\text{C}$	Fe $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Th $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ba $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
450	8.8	<0.1	110.0	19.2	0.36
500	6.8	<0.1	114.4	18.8	0.80
550	5.2	<0.1	116.0	20.8	0.92
600	0.4	<0.1	128.4	21.2	1.12
700	0.0	<0.1	125.2	20.8	1.20
800	0.0	<0.1	117.2	18.8	1.08
900	0.0	<0.1	114.0	14.8	1.00
1000	0.0	<0.1	106.4	13.6	0.12
1100	0.0	<0.1	100.4	13.2	0.12

钍对稀土氯化产物的放射性污染。在  $500^\circ\text{C}$  至  $1100^\circ\text{C}$  的温度之间,水溶液中的 Ca、Ba、Mg 的量基本保持恒定,说明在  $500^\circ\text{C}$ 、氯化反应 2h 后矿物中的 Ca、Ba、Mg 已完全氯化。

### 2.2 非稀土元素 Th 的氯化产物挥发性研究

稀土混合精矿中含  $\text{ThO}_2$  为 0.18%,主要以  $\text{ThO}_2$  和  $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$  的形式存在,因其具有放射性在矿物氯化过程中应密切注意 Th 的氯化产品的挥发和沉积行为。Th 的氯化产物  $\text{ThCl}_4$  熔点  $765^\circ\text{C}$ ,与稀土氯化物产品中  $\text{PrCl}_3$  和  $\text{NdCl}_3$  的熔点相近;沸点为  $920^\circ\text{C}$ ,远远低于稀土元素氯化物的沸点。为了避免生成的  $\text{ThCl}_4$  以气态形式随气流逸出反应体系,从而造成  $\text{ThCl}_4$  的损失和尾气回收系统的辐射污染,可以控制氟碳铈-独居石混合精矿的氯化反应在低温下进行。

氟碳铈-独居石混合精矿在  $500\sim 700^\circ\text{C}$  的温度下氯化反应 2h,使用接收管收集挥发的  $\text{ThCl}_4$ ,稀盐酸溶解并定容至 50mL,试验结果见表 3。

表 3 不同温度下氯化反应 2h  $\text{ThCl}_4$  的挥发量

试验温度/ $^\circ\text{C}$	450	500	550	600	700
挥发的 $\text{ThCl}_4$ 量/mg	0.025	0.030	0.040	0.073	0.133
$\text{ThCl}_4$ 挥发率/%	0.79	0.96	1.29	2.33	4.10

从表 3 可以看出,随着氯化反应温度的增加, $\text{ThCl}_4$  的挥发量增加。当氯化反应温度低于  $550^\circ\text{C}$  时, $\text{ThCl}_4$  的挥发率小于 1.29%,因此,氟碳铈-独居石混合精矿的氯化反应温度应在低于  $550^\circ\text{C}$  下进行,可避免  $\text{ThCl}_4$  大量挥发。

### 2.3 非稀土元素 Fe、P 的沉积规律

氟碳铈-独居石混合精矿中非稀土元素 Fe、P 的氯化产物  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{POCl}_3$  在低于  $400^\circ\text{C}$  下呈气态,

当氯化反应温度高于 400℃ 时将呈固态的氯化产物分离。沉积在低温区,沉积试验结果见图 1。氟碳铈-独居石混合精矿中 P 的氯化产物  $\text{POCl}_3$  主要沉积在温度小于 150℃ 的低温区 (FN = 12 ~ 14),  $\text{FeCl}_3$  主要沉积在 300℃ 左右的中温区 (FN = 7 ~ 10), 与原料中所含钍相比,只有小于 1% 的 Th 沉积

在 450℃ 的接收管中,这表明在  $\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$  的作用下,一方面氯化温度在 500℃ ~ 550℃ 时稀土氯化率可达 90% ~ 95% [6], 非稀土元素 Fe、Ca、Ba、Mg 和 P 氯化率也较高,另一方面 Th 的氯化产物  $\text{ThCl}_4$  在此温度下只有少量挥发,当氯化温度降低至 500℃,可实现 Fe 与 P 分离。

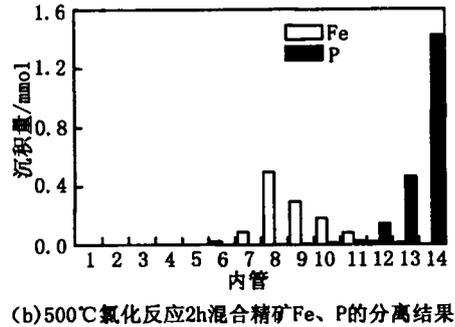
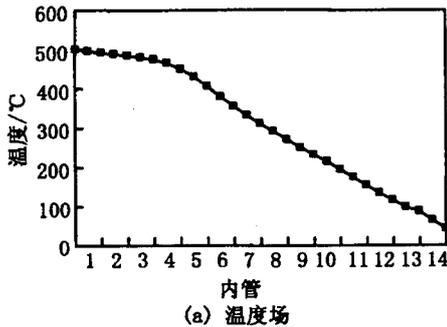


图1 在递减型温度场中混合精矿 Fe、P 的分离结果

### 3 结 论

在除氟剂  $\text{SiCl}_4$  的作用下,在低温 500℃、 $\text{SiCl}_4 + \text{Cl}_2$  的气氛下进行氟碳铈矿-独居石混合精矿的等温氯化反应,氟碳铈矿-独居石混合精矿中非稀土元素 Ca、Ba、Mg 和稀土元素的氯化产物主要存在于氯化产物水溶液中, Th 的氯化产物主要存在于氯化产物的水不溶物中,小于 1% 的  $\text{ThCl}_4$  在反应过程中挥发,沉积在 450℃ 的温区,精矿中 Fe 的氯化产物沉积在 300 ~ 150℃ 的温区, P 的氯化产物主要沉积在低于 150℃ 的温区内,通过水溶氯化反应产物实现矿物中少量的没有氯化的物质和氯化物之间的分离以及 Fe、P、Th 的分离。

#### 参考文献:

[1]徐光宪. 稀土(中册)[M]. 北京:冶金工业出版社,1995. 444-447.  
 [2]李良才,李晓春. 从稀土矿提取稀土的物理化学问题[J]. 稀土,2002,23(1):47-51.  
 [3]李良才,李晓春. 从稀土矿提取稀土的物理化学问题(续)[J]. 稀土,2002,23(2):47-53.  
 [4]李瑶,姚亚东,李华民,等. 四川冕宁稀土矿氧化焙烧化学法提钍工艺-碳铵替代草酸生产高纯  $\text{CeO}_2$  产品[J]. 矿产综合利用,2000(3)15-19.  
 [5]张国成,黄小卫. 氟碳铈矿冶炼工艺评述[J]. 稀有金属,

1998,21(3):193-199.

[6]Brugger W, Greinacher E. A process for direct chlorination of rare earth ores at high temperatures on a production scale [J]. J. Metals, 1967,19(12):32-35.  
 [7]张丽清,王之昌,雷鹏翔,等. 氟碳铈矿-独居石混合精矿分离提取稀土元素[J]. 过程工程学报,2005,5(3):285-288.  
 [8]Zhang L Q, Wang Z C, Tong S X, et al. Rare Earth Extraction from Bastnaesite Concentrate by Stepwise Carbochlorination-Chemical Vapor Transport-Oxidation [J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2004,35B:217-221.  
 [9]张丽清,雷鹏翔,尤健,等. 氟碳铈矿精矿在  $\text{SiCl}_4$  作用时的碳热氯化过程[J]. 中国有色金属学报,2003,13(2):502-505.  
 [10]Zhou C D. Rare Earth Industry in China [J]. Alloys Comp.,1993,192(1):111-113.  
 [11]Gupta C K, Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths [J]. Inter. Mater. Rev.,1992,37(5):197-248.  
 [12]于秀兰,刘嘉,王之昌. 包钢选矿厂尾矿综合利用研究[J]. 矿产综合利用,2007(3)32-37.  
 [13]于秀兰,王之昌,阚红敏,等. 包钢选矿厂尾矿的碳热氯化反应及稀土含量的测定[J]. 矿产综合利用,2006(6)46-46.  
 [14]宋洪芳,刘跃. 1990年—1998年我国稀土研究进展[J]. 稀土,1992,12(6):52-54.

(下转 49)

3. 准二级吸附速率方程可较准确地描述酸性靛蓝在改性沸石上的吸附行为。计算的平衡吸附量与试验值的相对误差小于1%。

### 参考文献:

- [1] Donlagic J, Level J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo, dye and effect on biodegradability[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(9): 1294 - 1302.
- [2] 张秀兰, 栗印环, 胡福欣. 膨润土微波改性及对废水中甲基橙吸附的研究[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2008, 21(2): 266 - 269.
- [3] 涂逢樟, 姚辉梅, 林竹光, 等. 分光光度法研究粉煤灰对亚甲基蓝的吸附及其机理研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1116 - 1121.
- [4] 栗印环, 李鸿雁, 张秀兰. 阴-阳离子有机膨润土对酸性靛蓝的吸附及动力学研究[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2010, 23(2): 284 - 287.
- [5] 栗印环, 张秀兰, 邵东园, 等. 阴-阳离子改性沸石处理染料废水[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2011, 24(1): 127 - 130.
- [6] 张秀兰, 栗印环, 吴玉环, 等. 阴-阳离子改性沸石对废水中甲基橙吸附性研究[J]. 矿产综合利用, 2011, 167(1): 38 - 41.
- [7] 朱路, 张宗阳, 张仲鼎. 天然沸石吸附甲基橙的准二级动力学[J]. 郑州大学学报:理学版, 2008, 40(1): 97 - 100.
- [8] 奚旦立. 环境工程手册环境监测卷[M]. 北京:高教出版社, 1998.

## Study on Adsorption of Acid Blue in Wastewater onto Modified Organo Zeolites

LI Yin-huan, ZHANG Xiu-lan, WANG Yi-bing, ZHANG Ling-zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, China)

**Abstract:** Cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate were used to modify zeolite. The structure of the zeolites before and after modification was analyzed by XRD and IR. The adsorption performance and influencing factor of Acid Blue on the modified zeolite were analyzed by spectrophotometry. The results showed that the adsorptive properties of zeolite clay were enhanced greatly. Under the optimum experimental conditions, the adsorbed quantity of Acid blue (200mg/L) in wastewater was 66.56 mg/g and removal rate was 98.85%. According to the adsorption isotherm of Acid blue on modified zeolite, the regularity of adsorption fits Langmuir adsorption model.

**Key words:** Modified zeolite; Adsorption; Acid blue

(上接 63 页)

## Carbochlorination of Non-rare Earth Elements in Baiyunebo Mixed Bastnaesite-monazite Concentrate

ZHANG Li-qing<sup>1,2</sup>, ZHAO Ling-yan<sup>1,2</sup>, YU Xiu-lan<sup>1,2</sup>, ZHOU Hua-feng<sup>1,2</sup>

(1. Shenyang University of Chemical Engineering, Shenyang, Liaoning, China;

2. Key Laboratory of Rare-earth Chemistry and Applying Liaoning Province, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract:** The isothermal carbochlorination reaction of non-rare earth element in Baiyunebo mixed bastnaesite-monazite concentrate and the change of its physical states in this process were investigated. When the temperature is 500°C, the non-rare earth elements of Ca, Ba and Mg in Baiyunebo mixed bastnaesite-monazite were carbochlorinated completely using carbon as reductant, chlorine as chlorination agent, SiCl<sub>4</sub> as defluorination agent. Their carbonchlorination products were dissolved in water with the carbonchlorination products of rare-earth. TiCl<sub>4</sub> mainly exit in the insoluble residues, less than 1% of which was vaporized in the carbochlorination process and deposited in the receptors around 450°C. FeCl<sub>3</sub> was deposited in the receptors at 300°C to 150°C. POCl<sub>3</sub> was deposited in the receptors below 150°C. The separation of Fe, P Th from other substances and the separation of a little substance which was not carbonchlorated from carbonchlorination products can be realized by dissolved the carbonchlorination products in water.

**Key words:** Mixed bastnaesite-monazite concentrate; Non-rare earth element; Carbochlorination; Deposit