

攀西高锰稀土矿泥盐酸浸取稀土动力学

田君^{1,2}, 池汝安¹, 朱国才¹, 徐盛明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, 江西 南昌 330029)

摘要: 采用盐酸浸取攀西高锰稀土矿泥, 考察了浸取反应温度、矿石粒度及盐酸浓度对浸取速率的影响. 结果表明, 当盐酸浓度为 2 mol/L 时, 浸取过程符合缩核模型, 表观活化能为 9.59 kJ/mol, 属内扩散控制, 宏观动力学方程为: $K=(4.15 \times 10^{-4})/r_0^2 \cdot \exp(9590/RT)$; 当盐酸浓度大于 2 mol/L 时, 矿石中的锰被大量浸出, 其结构被破坏, 浸取过程为混合控制.

关键词: 高锰稀土矿泥; 稀土; 浸取速率; 动力学; 活化能; 反应速度常数

中图分类号: TF111.31; TF845 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)01-0054-04

1 前言

攀西稀土矿是我国第二大稀土矿, 主要工业矿物为氟碳铈矿^[1], 由于该矿床强烈风化, 生成约占矿石总量 20% 的含锰风化矿泥^[2,3]. 按锰含量可将其分为高锰矿泥(Mn 含量大于 5%) 和低锰矿泥(含 Mn 低于 5%). 同时该矿泥含有 3%~8% 的稀土, 以胶态相吸附在 Mn-Fe 非晶质氧化物上^[4], 可用盐酸浸取^[5]. 对于高锰稀土矿泥, 由于含锰量高并能与盐酸发生化学反应, 既增加酸耗, 又加重了稀土与锰的分离负荷^[6]. 为了探索高效、低耗的浸取途径, 对盐酸浸取该矿泥的浸取动力学进行了研究.

2 实验

2.1 攀西高锰稀土矿泥性质

攀西稀土矿高锰矿泥是选矿过程中水洗出的风化物与小量磨矿得到细粒岩石矿物的混合物, 主要化学成份分析如表 1 所示.

表 1 攀西高锰稀土矿泥主要化学成份
Table 1 Main chemical composition of Panxi Mn-containing mud

Component	RE	Mn	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	PbO	SiO ₂
Content (%)	3.67	17.6	6.80	16.8	0.37	0.44	1.41	2.24	24.25

从表 1 可见, 矿石中锰含量约为 20%, 远高于其中的稀土含量. 同时通过对该高锰矿泥中稀土赋存状态的研究, 得到如表 2 所示的结果.

表 2 攀西高锰稀土矿泥稀土赋存状态
Table 2 Occurrence state of RE in Panxi Mn-containing mud

Phase	Water soluble phase	Ion phase	Colloidal sediment phase	Mineral phase
Phase distribution (%)	5.6×10^{-5}	1.26×10^{-3}	71.0	29.10

由表 2 可知, 矿泥中的稀土 71% 以胶态相存在, 用一般物理方法不能富集, 必须用化学选矿法提取^[7], 本研究中选择盐酸作为浸取剂浸取稀土.

收稿日期: 1999-09-23, 修回日期: 2000-01-10

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(编号: 59725408); 国家重点自然科学基金资助项目(编号: 59674021, 59804004)

作者简介: 田君(1963-), 男, 江西瑞昌人, 学士, 副研究员, 应用化学专业, 现为清华大学访问学者.

2.2 实验及分析方法

为了简化动力学数据的处理, 首先将攀西高锰稀土矿泥筛分成不同粒级的矿样, 并假定其成份在颗粒中分布均匀, 且其中的粘土及以矿物相赋存的稀土不参与反应。

预备实验结果表明, 当转速 >300 r/min 时, 搅拌强度的变化对浸取过程的影响不明显, 本研究中采用的搅拌转速均为 450 r/min. 除粒度对浸取动力学的影响实验外, 其它实验均采用 $r_0=0.020$ mm 粒度的高锰矿泥. 每次称取 20 g 矿泥及用量筒量取 190 ml 盐酸溶液加入 250 ml 三颈瓶中搅拌浸取. 定时用取样管从反应体系中吸取 5 ml 液固混合物, 并迅速移入盛有蒸馏水的容量瓶中稀释 100 倍, 以抑制反应的继续进行, 并尽快用干滤纸滤出部分上清液, 分析 RE^{3+} 及 Mn^{2+} 浓度, 并计算浸取率。

稀土采用偶氮胂 比色法分析, 锰采用亚砷酸钠-亚硝酸钠还原滴定法分析, Fe 采用重铬酸钾无汞法分析, 铝采用络天青 S 比色法分析, Si 采用硅钼蓝比色法分析^[8]。

3 结果与讨论

3.1 浸取动力学方程

采用尝试法求取动力学控制步骤, 将实验数据代入不同控制步骤动力学表达式并作动力学图, 如图 1 所示, 发现内扩散控制的动力学曲线为直线 $1-2/3\eta-(1-\eta)^{2/3}$, 且通过原点, 表明该浸取过程属内扩散步骤控制类型^[9]。

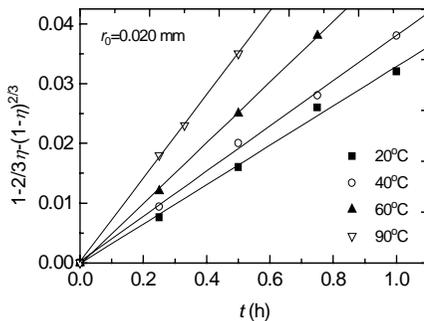


图 1 不同温度下浸取动力学曲线

Fig.1 Plots of leaching kinetics under different temperatures

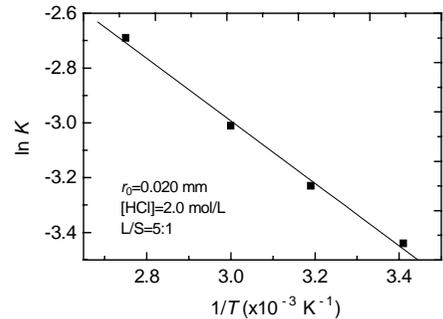


图 2 浸取体系反应的 Arrhenius 图

Fig.2 Arrhenius diagram of the leaching process

3.2 浸取表观活化能

根据不同温度下浸取动力学曲线, 可求得其相应的表观反应速度常数 K 值 (K 为一个与浸取条件及物料性质质量纲有关的常数), 作 Arrhenius 图如图 2 所示. 由此求得表观活化能为 9.59 kJ/mol, 在 4~12 kJ/mol 之间, 也表明浸取过程为内扩散控制^[9]。

3.3 矿石粒度对浸取的影响

固定除粒度之外的浸取条件, 测定不同粒度时浸取动力学曲线, 可见矿石粒度越小, 反应越快, 且粒度对浸取速率的影响较大, 也证实浸取符合扩散控制的缩核模型. 以 $K \sim 1/r_0^2$ 作图得直线, 如图 3 所示. 将数据代入动力学方程, 可求出浸取动力学表达式为^[10]:

$$K = 4.15 \times 10^{-4} \frac{1}{r_0^2} e^{\frac{9590}{RT}} \quad [(\text{mm}^2 \cdot \text{mol})/\text{h}].$$

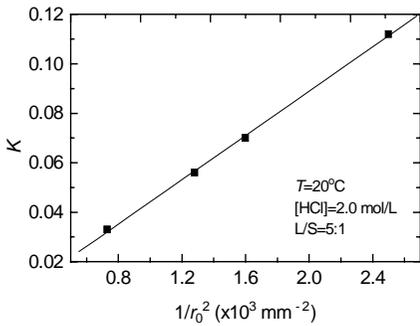


图3 浸取稀土 $K \sim 1/r_0^2$ 关系图
Fig.3 The relationship between K and $1/r_0^2$

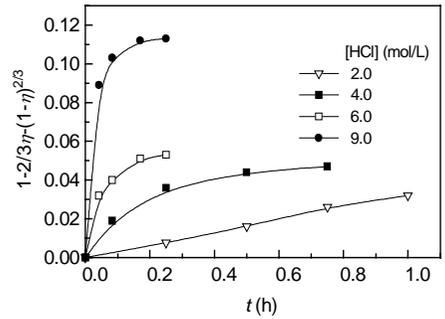
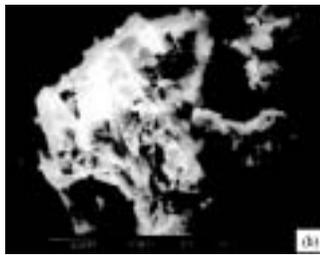


图4 盐酸浓度对浸取稀土动力学的影响
Fig.4 Effect of $[HCl]$ on leaching kinetics



(a) Initial mud



(b) Mud leached by 2 mol/L HCl



(c) Mud leached by 9 mol/L HCl

图5 矿泥浸取前后 SEM 照片
Fig.5 SEM photos of the mud particles

3.4 浸取剂初始浓度对稀土浸取动力学影响

固定除浸取剂-盐酸浓度以外的浸取条件,以不同浓度的盐酸浸取,其对稀土浸取动力学的影响如图4所示.可见, $[HCl] > 2.0 \text{ mol/L}$ 时,浸出动力学表达式 $1-2/3\eta-(1-\eta)^{2/3}$ 与 t 不成直线关系,因此,浸取过程为混合控制模型^[9].这主要是由于盐酸浓度的增大,加速了 MnO_2 与 HCl 反应,破坏了矿泥的致密结构,如图5所示,其固膜松散,反应物及生成物扩散阻力降低,这样浸取过程为反应和扩散共同控制,其相应的锰浸取关系如图6所示.

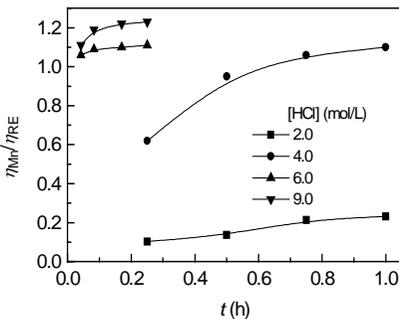


图6 盐酸浓度对锰浸取的影响
Fig.6 Effect of $[HCl]$ on η_{Mn}/η_{RE}

从图5可见,随着盐酸浓度的提高,锰被大量浸出,这样胶态沉积稀土的载体—铁锰非晶态就被破坏,形成了稀土及锰与盐酸的复杂反应,这是造成动力学控速步骤变化的原因.

综合图4,5,6可见,在 $[HCl] = 2.0 \text{ mol/L}$ 条件下浸取,既能达到稀土高效浸取,又能抑制锰的浸出,具有动力学选择性.

4 结论

采用盐酸浸取攀西高锰稀土矿泥，考察了浸取反应温度、矿石粒度及盐酸浓度对浸取稀土速率的影响，结果表明，该浸取过程在盐酸浓度为 2.0 mol/L 时较好地符合收缩核模型，属内扩散控制，表观活化能为 9.59 kJ/mol，宏观动力学方程为：

$$K = 4.15 \times 10^{-4} \frac{1}{r_0^2} e^{-\frac{9590}{RT}}$$

当盐酸浓度 > 2.0 mol/L 时，矿泥中锰随之浸出，破坏了矿泥表面结构，动力学控制步骤由内扩散控制过渡为混合控制，而且稀土和锰同时被浸出。因此，在实际操作中，应注重盐酸浓度、浸取反应温度、矿石粒度等制约因素的选择和控制，以达到稀土高效浸取和与锰的有效分离的目的。

参考文献：

- [1] 徐光宪. 稀土, 上册, 第二版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 264-467.
- [2] 池汝安, 王淀佐. 稀土选矿与提取技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1996. 196-327.
- [3] 李小渝. 牦牛坪稀土矿床黑色土状风化物中富 Eu, Y 次生稀土的迁移富集及其经济价值 [J]. 四川地质学报, 1994, 14(4): 297.
- [4] 池汝安, 朱国才, 施泽民, 等. 西南 Mn 矿稀土赋存状态及配分研究 [J]. 有色金属, 1998, 50(4): 85.
- [5] 池汝安, 徐景明, 何培炯. 川西某氟碳铈矿矿泥浸取稀土研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 1995, (1): 1.
- [6] 田君, 池汝安, 朱国才, 等. 黑色风化矿泥氯化焙烧浸出液 RE 与 Mn 的萃取法分离 [J]. 稀土, 2000, 21(2): 30-33.
- [7] Zhu Guo-cai, Chi Ru-an. Extraction of Rare Earth from Black Weathering Mud [J]. Rare Metals, 1999, 18(1): 69.
- [8] 包钢稀土研究院. 稀土分析化学手册 [M]. 包头: 中国稀土学会, 《稀土》杂志编辑部, 1994. 9-132.
- [9] 陈家镛, 杨守志, 柯家骏. 湿法冶金的研究与发展 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 174-181.
- [10] Sohn H Y, Wadsworth M E. Rate Processes of Extractive Metallurgy [M]. New York: Plenum Press, 1974. 10-143.

Kinetics of Leaching RE from Panxi Mn-containing Mud with Hydrochloric Acid

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

(1. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang, Jiangxi 330029, China)

Abstract: The kinetics of leaching RE from Panxi Mn-containing mud with hydrochloric acid was investigated. The effects of reaction temperature, particle size and HCl concentration on the leaching rate were determined. The apparent activation energy is 9.59 kJ/mol as calculated from the experimental data. The results show that the leaching process can be described by the shrinking core model as HCl concentration is below 2.0 mol/L and the leaching rate is controlled by diffusion of reacting reagents and leached products in the porous solid layer. An empirical rate constant of the leaching kinetics is determined to be:

$$K = 4.15 \times 10^{-4} \frac{1}{r_0^2} e^{-\frac{9590}{RT}}$$

when r_0 the ore radius is measured in the unit of mm.

When HCl concentration is above 2.0 mol/L, the leaching mechanism changes from inner diffusion control to mixed control mechanism because the original ore structure is destroyed.

Key words: leaching kinetics; rare earth; Mn-containing mud