

# SiCl<sub>4</sub>作用下氟碳铈精矿的碳热氯化动力学

张丽清<sup>1</sup>, 王之昌<sup>2</sup>, 姜琳琳<sup>1</sup>, 王小欢<sup>1</sup>, 张凤春<sup>1</sup>

(1. 沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 东北大学理学院, 辽宁 沈阳 110006)

**摘要:** 以活性炭为还原剂、Cl<sub>2</sub>为氯化剂、SiCl<sub>4</sub>为脱氟剂, 研究氟碳铈矿的碳热氯化反应动力学. 在500℃以下, 氟碳铈矿的氯化率较低; 随反应温度和脱氟剂用量的增加, 稀土氯化率增加. 但随着氯化反应的进行, 温度的影响逐渐减弱. 在450~650℃之间, 在脱氟剂SiCl<sub>4</sub>作用下, 稀土的氯化率由36%增至98%, 氟碳铈矿的碳热氯化反应可在低温下进行. 碳热氯化反应符合未反应核模型, 反应模型的数学表达式为  $kt=1-(1-X)^{1/3}$ , 反应的表现活化能为42.5 kJ/mol.

**关键词:** 氟碳铈矿; 碳热氯化; 脱氟剂; 动力学

**中图分类号:** TF845 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)02-0298-04

## 1 前言

氟碳铈矿是世界上储量最大的稀土矿床. 我国有极丰富的氟碳铈矿资源, 它是提取稀土元素的重要原料. 氟碳铈矿精矿主要成分为轻稀土的氟碳酸盐, 氟碳铈矿的分解是分离提取稀土元素前必须进行的反应. 现在工业上分解氟碳铈矿主要采用浓硫酸强化焙烧<sup>[1-3]</sup>、盐酸-苛性钠法<sup>[4,5]</sup>、氧化焙烧-盐酸浸出法<sup>[4,5]</sup>、化学预处理-熔盐电解法<sup>[4,5]</sup>、氯化氨焙烧法<sup>[6,7]</sup>, 这些方法工艺流程长, 稀土形态转化步骤多, 能耗高, 而且产生的废酸、废碱及废气污染环境. 而德国 Goldschmidt 公司开发的干法-高温氯化法<sup>[8]</sup>(反应温度在1000~1200℃之间)因分解产物中含有大量稀土氟化物和碱土金属氯化物, 并含有一定量的放射性元素, 存在许多不完善之处, 从20世纪80年代以来已停止使用.

张丽清等<sup>[9]</sup>提出以 SiCl<sub>4</sub> 为脱氟剂的加碳氯化法, 用此方法处理稀土氟碳铈矿-独居石混合精矿和氟碳铈矿精矿均取得了令人满意的结果. 该法克服了高温氯化法<sup>[8]</sup>分解产物中含有大量稀土氟化物的缺点, 氯化反应温度由 Brugger 等<sup>[8]</sup>及 Ozaki 等<sup>[10]</sup>的1000~1200℃降至600℃以下, 稀土氯化率达95%以上. 与盐酸-苛性钠法、氧化焙烧-盐酸浸出法、化学预处理-熔盐电解法相比, 该法不仅提高了稀土的氯化率, 同时简化了氟碳铈矿的分解步骤, 减少了环境污染, 特别适用于对轻稀土矿的深度开发.

本研究通过考察在脱氟剂 SiCl<sub>4</sub> 作用下氟碳铈矿的氯化反应温度、反应时间对氯化率的影响, 研究了氟碳铈矿的碳热氯化动力学, 实现氟碳铈矿氯化反应由可能性向现实性转变, 从热力学和动力学两方面综合考虑,

选择该反应的最佳工艺条件, 为稀土矿碳热氯化法的工业化生产提供理论依据.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

实验用原料为四川冕宁生产的氟碳铈矿精矿, 组成如表1所示, 稀土主要以氟碳酸盐(LnFCO<sub>3</sub>)存在, 平均粒径21.6 μm. 活性炭粉为分析纯, Cl<sub>2</sub>为实验室现场制备(KMnO<sub>4</sub>+浓HCl), SiCl<sub>4</sub>气体由一定温度下的液气氯化生成, 实验装置如图1所示. 反应炉为电阻炉, 反应管为φ32 mm×2.5 mm×1200 mm的高铝管, 石墨反应舟.

表1 氟碳铈矿精矿的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of bastnaesite concentrate (% , ω)

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22.8	28.3	2.16	6.43	9.1	0.35	0.27
ThO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	F	
0.15	0.20	1.34	16.1	4.8	7.9	

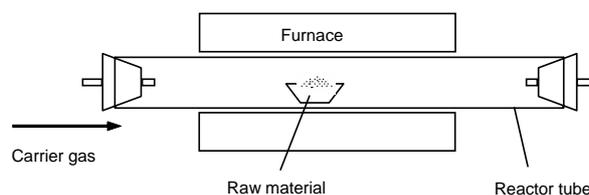


图1 反应装置图

Fig.1 Schematic diagram of the reaction apparatus

### 2.2 实验方法

取2 g(含稀土7.36×10<sup>-3</sup> mol)氟碳铈矿精矿, 将其与活性炭按摩尔比 Ln:C=1:3 混合均匀, 置于石墨反应舟中, 放入电阻炉恒温带处, 在 Ar 气保护下将电阻炉

收稿日期: 2006-04-18, 修回日期: 2006-07-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 59874008; 50574023); 辽宁省教育厅科学研究计划基金资助项目(编号: 20040294)

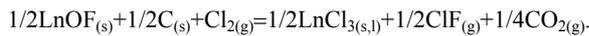
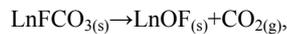
作者简介: 张丽清(1963-), 女, 吉林省双阳人, 博士, 教授, 稀土矿物分离专业, E-mail: zhangliqing@syict.edu.cn.

升温到指定温度,以 Cl<sub>2</sub>(20 mL/min)或 Cl<sub>2</sub>(20 mL/min)与 SiCl<sub>4</sub>的混合气体代替 Ar 气.氯化反应结束后停止通 Cl<sub>2</sub>,在 Ar 气保护下降温至室温,将氯化产物溶于去离子水中,过滤除去水不溶物,用 EDTA 络合滴定和电感耦合等离子光谱仪测定稀土含量,计算稀土氯化率.稀土氯化率为氯化产物水溶液中稀土的摩尔数与瓷舟中所加氟碳铈矿中稀土的摩尔数之比<sup>[9]</sup>.

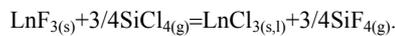
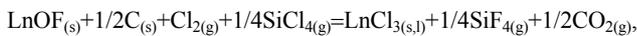
### 3 结果与讨论

#### 3.1 数学模型的选择

氟碳铈矿精矿的氯化反应过程十分复杂,首先精矿受热分解,氯化反应主要是分解反应生成的固体稀土氧化物、非稀土化合物及活性炭与 Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>之间的气固多相反应过程,反应过程固相并不随反应的进行而逐渐消失,而是在反应过程中有固体产物生成.稀土元素的氯化反应方程式<sup>[10]</sup>如下:



加入脱氟剂 SiCl<sub>4</sub>时,除以上反应外,还存在以下反应:



在稀土元素氯化反应的同时,非稀土化合物也参与反应.文献[9]的热力学分析表明,在 400~1000 °C之间,各物质氯化反应的标准摩尔吉布斯函数(变)的大小顺序为 SiO<sub>2</sub>>ThO<sub>2</sub>>>LnOF>>CaO,同时在脱氟剂 SiCl<sub>4</sub>的作用下低温时有利于 LnOF 转化为 LnCl<sub>3</sub>.当反应温度在 450~550 °C之间时,氟碳铈矿中 BaSO<sub>4</sub>的氯化反应能力与 LnOF 相当,当温度大于 800 °C时, BaSO<sub>4</sub>的氯化反应能力大于 CaO.在热力学分析的基础上,研究了脱氟剂用量对稀土氯化率的影响,实验结果如图 2 所示,脱氟剂 SiCl<sub>4</sub>的加入使稀土氯化率明显增加.

按固体结构特征的不同,固体反应物可分为密实固体和多孔性固体两种类型.氟碳铈矿精矿是密实固体,反应时气体反应物在固体内部的扩散阻力很大,气体反应物不可能深入固体反应物内部,因此反应只能在固体产物层和未反应内核的狭窄的边界区域发生.固体产物层结构蓬松且与反应物层之间具有鲜明的边界线.基于这种实验现象,本工作采用未反应核气固反应模型<sup>[11]</sup>研究氟碳铈矿碳热氯化反应动力学.

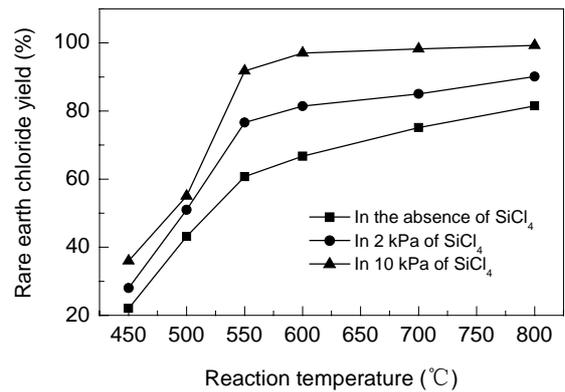


图2 不同温度下氟碳铈矿精矿氯化反应结果  
Fig.2 The results of carbochlorination from bastnaesite concentrate at different temperatures

根据未反应核模型,当界面化学反应为控制步骤时,

$$kt=1-(1-X)^{1/3} \quad (1)$$

当固体产物内扩散为控制步骤时,

$$kt=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \quad (2)$$

当气体边界层传质为控制步骤时,

$$kt=X \quad (3)$$

以上各式中  $k$  为反应速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  为氯化反应时间( $\text{min}$ ),  $X$  为固体转化率(%).

#### 3.2 氟碳铈矿精矿氯化反应动力学方程式的确定

氟碳铈矿精矿的氯化反应生成一系列挥发和不挥发的氯化产物,为研究问题方便,设  $X$  为氟碳铈矿精矿中稀土元素的氯化率,即氯化的稀土总摩尔数与所加原料中稀土总摩尔数之比.在 10 kPa 的 SiCl<sub>4</sub>作用下,氟碳铈矿的氯化反应实验结果如图 3 所示.由于氟碳铈矿是复杂的多金属复合矿,其非稀土元素的氯化反应对氯化过程同样会产生影响.差热分析结果表明,在 320~580 °C之间,氟碳铈矿发生热分解反应,并且在 473.7 °C时出现强的吸热峰<sup>[12]</sup>,热重分析曲线显示失重率为 17.1%,反应初期主要为氟碳铈矿的分解以及非稀土元素的氯化反应.实验结果表明,当氯化反应温度低于 500 °C时,稀土氯化率较低,当反应温度在 550~650 °C之间时,稀土氯化率明显增加,随着氯化反应的进行,温度对氯化过程的影响逐渐减弱.

将图中数据分别代入动力学方程式(1)~(3)中,结果发现式(1)与实验结果相符,计算结果如图 4 所示.实验数据回归处理,求出不同氯化温度下的  $k$  值.

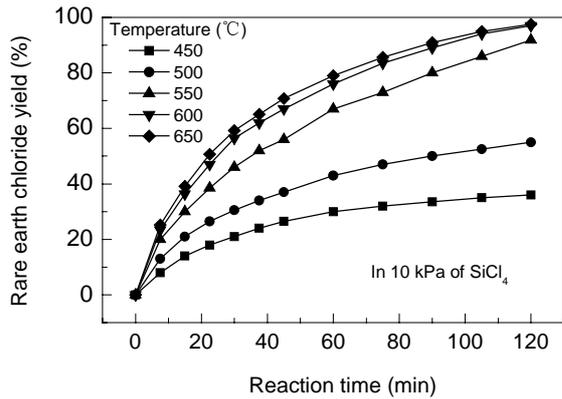


图3 在 SiCl<sub>4</sub> 作用下氟碳铈矿精矿的稀土氯化率-时间曲线  
Fig.3 Chlorinating rate-time curves of the bastnaesite concentrate in the presence of SiCl<sub>4</sub>

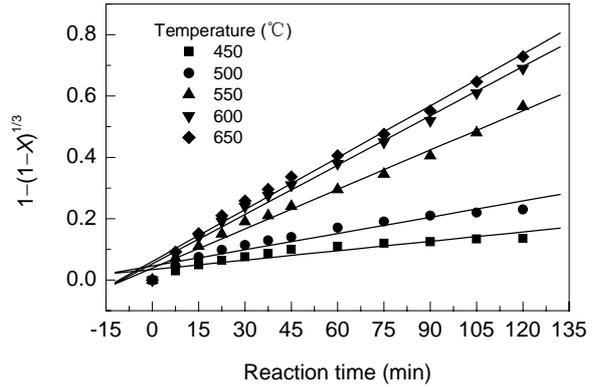


图4 1-(1-X)<sup>1/3</sup> 与时间的关系  
Fig.4 1-(1-X)<sup>1/3</sup> vs. time

反应速率常数  $k$  是温度的函数, 温度  $T$  对  $k$  的影响可用 Arrhenius 公式表示, 即

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

其中,  $A_0$  为指前因子,  $E_a$  为表观活化能. 变换式(4)得

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

以  $\ln k$  为纵坐标,  $T^{-1}$  为横坐标作图 5. 直线的斜率为  $-5.11$ , 计算得出在 10 kPa 的 SiCl<sub>4</sub> 作用下反应的表观活化能为 42.5 kJ/mol, 此数值与文献[13]所得的活化能数值差别较大, 主要原因是本研究所用的氯化剂与文献[13]不同. 本研究选用氯气作氯化剂, 而文献[13]用氯化铵分解的产物氯化氢气体作氯化剂, 氯气与氯化氢气体相比, 其氧化性更强, 更活泼, 因此, 以氯气作氯化剂的氟碳铈矿的氯化反应更容易进行, 活化能数值低于文献[13]所得的数值.

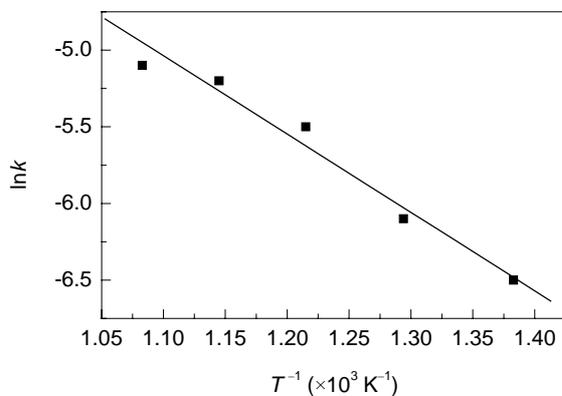


图5  $\ln k$  与  $T^{-1}$  的关系  
Fig.5  $\ln k$  vs.  $T^{-1}$

## 4 结论

在脱氟剂 SiCl<sub>4</sub> 的作用下, 稀土氟碳铈矿的氯化反应可在低温下进行, 在 600 °C 等温氯化反应 2 h, 稀土氯化率为 98% 以上, 此温度远远低于传统的氯化反应温度(1000~1200 °C). 在 450~650 °C 之间, 氟碳铈矿的碳热氯化反应符合未反应核模型, 其动力学方程式为  $kt=1-(1-X)^{1/3}$ , 反应的表观活化能为 42.5 kJ/mol.

### 参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土, 第 2 版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 377-398.
- [2] Zhou C D. Rare Earth Industry in China [J]. J. Alloys Comp., 1993, 192: 111-113.
- [3] 池汝安, 王淀佐. 稀土选矿及提取技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1996. 217-305.
- [4] 张国成, 黄小卫. 氟碳铈矿冶炼工艺评述 [J]. 稀有金属, 1998, 21(3): 193-197.
- [5] Zhang Q W, Sano F. Non-thermal Process for Extracting Rare Earths from Bastnaesite by Means of Mechanochemical Treatment [J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2/3): 231-236.
- [6] 朱国才, 田君, 池汝安, 等. 氯化铵法处理氟碳铈矿原矿提取稀土 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 701-704.
- [7] 田君, 朱国才, 池汝安. 氯化铵法从氟碳铈矿提取稀土的研究 [J]. 矿冶工程, 2000, 21(1): 41-43.
- [8] Brugger W, Greinacher E. A Process for Direct Chlorination of Rare Earth Ores at High Temperatures on a Production Scale [J]. J. Metall., 1967, 19(12): 32-35.
- [9] 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.
- [10] Ozaki T, Miyazawa T, Murase K, et al. Vapor Phase Extraction and Separation of Rare Earths from Bastnaesite Concentrate Mediated by Vapor Complexes [J]. J. Alloys Comp., 1996, 245: 10-14.
- [11] Szekely J, Evans J W, Sohn H Y. Gas-Solid Reactions [M]. New York: Academic Press, 1976. 68-235.
- [12] 涂赣峰, 张世荣, 任存治, 等. 粉状氟碳铈矿热分解反应动力学模型 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18(1): 24-26.
- [13] 时文中, 朱国才. 固氟氯化法从山东微山氟碳铈矿提取稀土的氯化率动力学 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(3): 278-282.

## Kinetic Study on Carbochlorination of Bastnaesite Concentrate in the Presence of $\text{SiCl}_4$

ZHANG Li-qing<sup>1</sup>, WANG Zhi-chang<sup>2</sup>, JIANG Lin-lin<sup>1</sup>, WANG Xiao-huan<sup>1</sup>, ZHANG Feng-chun<sup>1</sup>

(1. School of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Engineering, Shenyang, Liaoning 110142, China;

2. Department of Chemical, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110006, China)

**Abstract:** A carbochlorination process of bastnaesite concentrate was investigated by using activated carbon powder as reductant,  $\text{Cl}_2$  as chlorination agent and  $\text{SiCl}_4$  as defluorination agent. The chlorination rate of bastnaesite concentrate was relatively low at the temperature below  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . When the temperature was raised and the amount of defluorination agent increased, the rare earth chloride yield increased. But with the carbochlorination going on, the influence of temperature became weak. In the temperatures range from  $450$  to  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , and in the presence of  $\text{SiCl}_4$ , the rare earth chloride yield increased from  $36\%$  to  $98\%$ . The carbochlorination of bastnaesite concentrate could be carried on at a low temperature in the presence of  $\text{SiCl}_4$ . The carbochlorination followed the shrinking sphere model, and the model was expressed as a mathematical formula of  $kt=1-(1-X)^{1/3}$  and the apparent activation energy of the carbochlorination was  $42.5\text{ kJ/mol}$ .

**Key words:** bastnaesite concentrate; carbochlorination; defluorination agent; kinetics