

氟碳铈矿焙烧过程中空气湿度对氟逸出的影响

吴志颖^{1,2}, 孙树臣^{1*}, 吴文远¹, 边 雪¹, 涂赣峰¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 渤海大学 物理系, 辽宁 锦州 121013)

摘 要:研究了氟碳铈矿在焙烧过程中空气湿度对氟逸出的影响, 采用气相色谱法对不同条件下焙烧过程中气相中的氟含量进行了测定。结果表明, 随着空气湿度的增加和焙烧温度的提高, 气相中的氟含量大幅度提高, 并证明了氟碳铈矿在焙烧过程中氟逸出的基本条件是水蒸气的存在, 其脱氟机理是水蒸气与氟碳铈矿中的氟反应生成 HF 逸出。通过控制一定的条件, 可以将氟碳铈矿中的氟完全脱出, 并可以采用 NaOH 完全吸收利用。氟碳铈矿在焙烧过程中主要发生氟碳铈矿的分解反应、水蒸气与氟的反应和铈的氧化反应。

关键词:氟碳铈矿; 焙烧; 空气湿度; 氟的逸出率

中图分类号: O614. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2008)05-0001-04

氟碳铈矿是一种含稀土的氟碳酸盐 ($\text{CeLa}[(\text{CO}_3)\text{F}]$) 矿物, 是稀土工业的主要原料。在工业生产中, 目前主要有两种分解精矿的工艺流程, 一种是生产混合稀土氯化物的 $\text{HCl} - \text{NaOH}$ 工艺; 另一种是生产单一稀土化合物的氧化焙烧 - 酸浸出流程^[1]。伴随着稀土应用领域的拓展, 对单一稀土(如氧化铈)或几种单一稀土在一起的富集物的需求量逐年增加, 氧化焙烧 - 酸浸出工艺的应用日益广泛。然而, 无论是氧化焙烧 - 稀硫酸浸出 - 复盐沉淀分离工艺^[1]、氧化焙烧 - 稀硫酸浸出 - 萃取分离工艺^[2], 还是氧化焙烧 - 预先分离处理 - 稀硫酸浸出 - 萃取分离工艺^[3], 氧化焙烧都是必不可少的第一步。在此环节中, 伴随焙烧气体一同逸出的氟对环境造成了严重污染。人们已经认识到这一点, 并对工艺过程中氟的行为进行了相关的研究^[4~6]。本文针对氟碳铈矿焙烧过程中氟的逸出率及影响氟逸出的相关因素进行了研究。

1 实验

1.1 实验原料

本实验选用四川冕宁产氟碳铈矿晶体为原料, 经过破碎、研磨、筛分出粒度为小于 200 目的粉末。其成分如表 1 所示。

表 1 氟碳铈矿的化学成份 / %

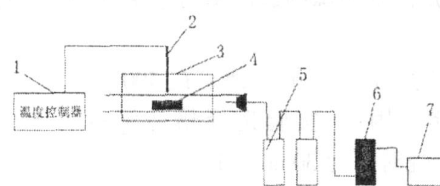
Table 1 Chemical compositions of bastnaesite

成份	REO	CaO	BaO	Fe_2O_3	F
含量(质量分数)	71.4	0.4	1.5	0.2	7.8

其他分析试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 实验装置和设备

氟碳铈矿焙烧和逸出气体的吸收装置如图 1 所示, 实验中气相中氟的测定采用 GC122 型气相色谱仪, 焙烧产物的物相分析采用 Rigaku/Max-ra 衍射仪。



1. 控温仪; 2. 热电偶; 3. 管式电阻炉; 4. 样品;
5. 波板吸收器; 6. 转子流量计; 7. 气泵

图 1 焙烧和气体吸收装置图

Fig. 1 Setting drawing of roasting experiment and gas absorption

收稿日期: 2008-04-02

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20030145015); 国家自然科学基金资助项目(50574031)

作者简介: 吴志颖(1963-), 女, 辽宁沈阳人, 博士研究生, 副教授, 从事稀土冶金方面研究。

*通讯联系人

1.3 氟的测定方法

精确称取干燥后的分析纯氟化钠 0.2210g,用蒸馏水溶解后定容至 1000mL,摇匀,储存于聚乙烯瓶中,此溶液的氟离子浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用移液管分别吸取 0.00mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL、2.50mL、3.00mL、3.50mL、4.00mL、4.50mL、5.00mL 的氟化钠标准溶液加入顶空气化瓶中,加 0.001mol/L 的 NaOH 溶液 10mL,补加蒸馏水至 20mL,再加入 6mol L^{-1} 的盐酸 5mL,三甲基氯硅烷 10 μL 。迅速拧紧盖子、摇匀,放入 45 ~ 50 的恒温水浴箱中反应 60min 左右。取液上气体 1mL 进行分析,测定峰高,以峰高和氟化物含量为参数,绘制标准曲线,如图 2 所示。后续实验测定氟的峰值,与氟的标准曲线进行对比,即可换算出氟的含量。

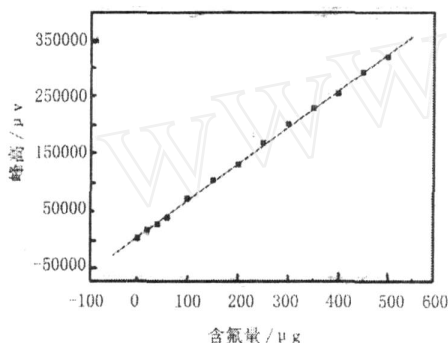


图 2 氟标准曲线

Fig. 2 Calibration curve of fluorine

2 结果与讨论

2.1 焙烧过程中氟的逸出率与焙烧时间、焙烧温度的关系

研究表明^[7~9],氟碳铈矿在 400 ~ 500 开始发生分解。因此,实验选择焙烧温度为 500 ~ 800,焙烧时间为 30min ~ 120min,并将实验室的空气相对湿度控制在 60%,其实验结果见图 3 所示。

从图 3 中可以看出,在同一温度条件下,随着时间的延长,焙烧气相中的氟含量随之增加。但在较低温度条件下,焙烧温度为 500 和 600 时气相中氟含量随着时间的增长而增大的幅度不是很大,而在 700 和 800 时气相中氟含量随着时间的增加比较明显。700 时气相中氟的逸出率从 4.784% 增加到 13.598%;800 时气相中氟的逸出率从 13.802% 增加到 28.404%。在相同的焙烧时间下,温度对氟的逸出率影响较大,气相氟的含量随着温度的升高而

增大,温度越高时氟含量增大的也越快,焙烧 120min 时,500 时氟的逸出率为 1.380%,升高到 800 时,氟的逸出率为 28.404%,说明在相同的焙烧条件下,氟的逸出率主要受温度条件的控制。

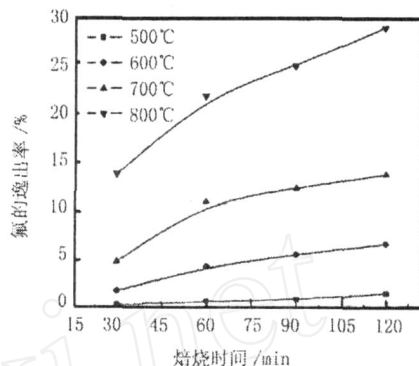


图 3 60%湿度下氟的逸出率与温度及时间关系图

Fig. 3 Effects of roasting temperature and time on fluorine escaping ratio

焙烧过程中氟的逸出率:

$$\beta = F / F_0 \times 100\%$$

式中 β 为氟的逸出率(%); F 为逸出气体中含氟量(mg); F_0 为矿物中的含氟总量(mg)。

2.2 焙烧过程中氟的逸出率与环境湿度的关系

实验中发现,在相同焙烧时间和温度下,不同环境湿度的实验结果有很大差异。为此,在确定焙烧温度 800 和焙烧时间 120min 的情况下,针对不同环境湿度进行了一系列实验,得出焙烧过程中氟的逸出率随环境湿度变化的关系,如图 4 所示。

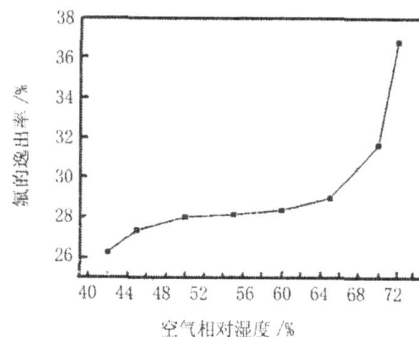


图 4 氟的逸出率与空气相对湿度的关系

Fig. 4 Relationship between fluorine escaping ratio and RH

由图 4 可以看出,氧化焙烧时随着环境湿度的增大,氟的逸出率相应增加。其中,当空气相对湿度处于 50% ~ 65% 区间内时,氟的逸出率随环境湿度

的变化很小,不到 1 %,这也是实验中选择空气相对湿度为 60 %的原因所在;但当环境湿度继续增加时,氟的逸出率随环境湿度的变化加快,尤其在空气相对湿度达 70 %以上的情况下,大量的氟随焙烧气体逸出。由此可见,氟碳铈矿在焙烧过程中,空气的相对湿度决定着氟的逸出率。

为进一步研究氟在焙烧过程中逸出的机理,分别在通入干燥空气和饱和水蒸汽两种情况下,焙烧 120min,测定氟的逸出率,其结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 通入干燥空气状态下氟碳铈矿焙烧过程中
氟的逸出率/ %

Table 2 Fluorine escaping ratio when the furnace filled with dry air

焙烧温度/	500	600	700	800
氟的逸出率/ %	1.01	1.14	1.23	1.60

表 3 通入水蒸汽状态下氟碳铈矿焙烧过程中
氟的逸出率/ %

Table 3 Fluorine escaping ratio when the furnace filled with saturated vapor

焙烧温度/	700	750	800	850	900	950	1000
氟的逸出率/ %	14.34	42.50	55.23	71.48	86.64	95.27	98.36

从表 2 和表 3 中可以看出,在通入干燥空气状态下,氟碳铈矿分解过程中氟的逸出率很低。在 800 下焙烧 120min,氟的逸出率仅为 1.60 %,而在通入饱和水蒸气状态下,氟大量逸出,说明氟碳铈矿分解过程氟逸出的基本条件是水蒸气的存在,水蒸气与氟碳铈矿中的氟发生反应生成 HF, HF 以气体形式逸出到空气中。另外,在通入饱和水蒸气状态下,焙烧温度对氟的逸出率影响很大,随着焙烧温度的升高,氟的逸出率显著提高,从 700 的 14.34 % 提高到 1000 的 98.36 %,说明在此状态下,控制一定的温度,可以使氟碳铈矿中的氟完全脱出,进入到气相中,再通过碱液吸收达到资源的充分利用。

2.3 焙烧产物的 XRD 分析

为了确定氟碳铈矿在不同环境湿度下发生的分解反应,分别对氟碳铈矿在通入干燥空气 800 焙烧 120min、通入相对湿度为 60 %空气 800 焙烧 120min 和通入饱和水蒸气 1000 焙烧 120min 三种条件下的焙烧产物进行了 XRD 实验,结果如图 5、图

6、图 7 所示。

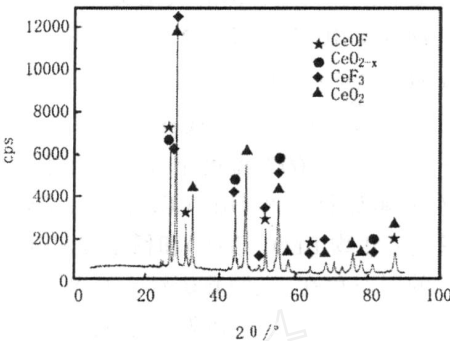


图 5 通入干燥空气状态下氟碳铈矿在 800 焙烧产物 XRD 图
Fig. 5 XRD pattern of the product of bastnaesite roasted in dry air at 800

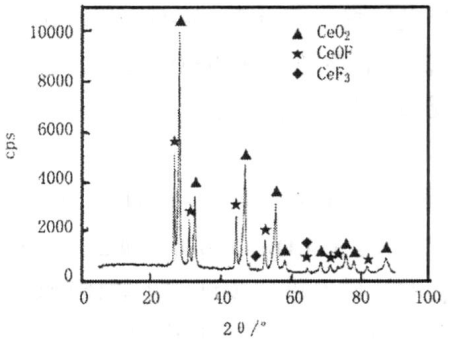


图 6 60 %湿度下氟碳铈矿在 800 焙烧产物 XRD 图
Fig. 6 XRD pattern of the product of bastnaesite roasted in RH60 % at 800

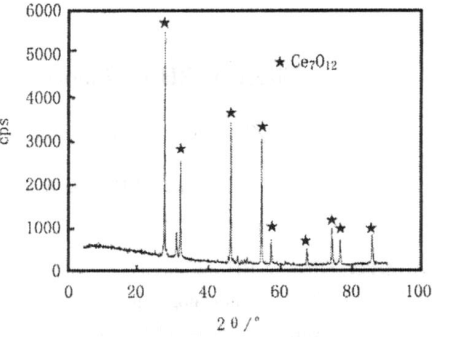


图 7 通入水蒸气状态下氟碳铈矿在 1000 焙烧产物 XRD 图
Fig. 7 XRD pattern of the product of bastnaesite roasted in saturated vapor at 1000

图 5 表明,在 800 通入干燥空气状态下的氟碳铈矿焙烧产物中,氟碳铈矿相 (REFCO₃) 消失,焙烧产物主要以稀土氟氧化物 REOF (CeOF)、稀土氟化

物 REF_x (REF_3) 和稀土氧化物 REO_x (CeO_2 、 CeO_{2-x}) 形态存在,说明氟碳铈矿在 800 ℃ 通入干燥空气状态下主要发生分解反应和铈的氧化反应,反应式如下:

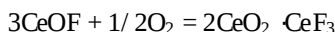
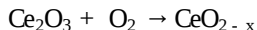


图 6 表明,在 60 %湿度下,800 ℃ 的氟碳铈矿焙烧产物中,氟碳铈矿相 (REFCO_3) 消失,焙烧产物主要以稀土氧化物 REO_x (CeO_2) 和稀土氟氧化物 REOF (CeOF) 的形态存在,说明氟碳铈矿在 800 ℃,60 %湿度下除发生上述反应外,还发生了稀土氟氧化物的脱氟反应:

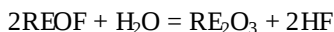


图 7 表明,在 1000 ℃ 通入水蒸气状态下的氟碳铈矿焙烧产物中,氟碳铈矿相 (REFCO_3) 消失,焙烧产物主要是以稀土氧化物 Ce_7O_{12} ($2\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CeO}_2$) 形态存在,说明氟碳铈矿在 1000 ℃ 通入水蒸气状态下发生的反应是氟碳铈矿的分解反应和铈的氧化反应:



以上的结果也进一步证明了氟碳铈矿在焙烧过程中氟逸出的基本条件是水蒸气的存在,其机理是水蒸气和氟碳铈矿中的氟生成 HF 逸出。

3 结论

1. 氟碳铈矿氧化焙烧过程中有氟逸出,氟的逸

出率随焙烧温度的升高和焙烧时间时间的延长而增加,主要受焙烧温度条件的控制。

2. 氟碳铈矿焙烧过程中氟的逸出率与环境湿度有关,随着湿度的增加,氟的逸出率大幅度提高,并证明水蒸气的存在是氟逸出的基本条件,氟以 HF 的形式逸出。在通入饱和水蒸气 1000 ℃ 焙烧 120min 的条件下,可以将氟碳铈矿中的氟完全脱出,并可以采用 NaOH 完全吸收利用。

3. 氟碳铈矿在焙烧过程中主要发生氟碳铈矿的分解反应、水蒸气与氟的反应和铈的氧化反应。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土(第二版,上) [M]. 北京:冶金工业出版社,1995.1:382.
- [2] 朱国才,田君,池汝安,等. 氟碳铈矿提取稀土的绿色化学进展[J]. 化学通报,2000,(12):6-11.
- [3] 李良才,葛星坊,李林森,等. 攀西稀土矿湿法冶炼技术现状与进展[J]. 稀土,1999,20(4):51-56.
- [4] Sun Shuchen, Wu Zhiying, Gao Bo, et al. Effect of CaO on fluorine in the decomposition of REFCO_3 [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(4):508-511.
- [5] 孙树臣,高波,吴志颖,等. 氧化钙对混合稀土精矿分解气相中氟的影响[J]. 稀有金属,2007,31(3):400-403.
- [6] 周静,严纯华,廖春生. 冕宁氟碳铈矿除氟萃取剂() 工艺研究[J]. 稀土,1998,19(3):9-16.
- [7] 柳召刚,常叔,魏绪钧,等. 氟碳铈矿焙烧反应的研究[J]. 稀土,1997,18(2):15-18.
- [8] 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.
- [9] 刘营,黄文梅,龙志奇,等. 氟碳铈矿热分解动力学研究[J]. 中国稀土学报,2003,21(3):263-266.

Effect of RH on Fluorine Escaping Course during Roasting of Bastnaesite

WU Zhi-ying^{1,2}, SUN Shu-chen^{1*}, WU Wei-yuan¹, BIAN Xue¹, TU Gan-feng¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Department of Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Effect of RH on fluorine escaping course during the roasting of bastnaesite was studied. The content of fluorine in gas was measured by the gas chromatographic analysis under different conditions. The results showed that the content of fluorine in gas was greatly improved with the increase of RH and roasting temperature. It proved that vapor in air was the basic requirement to make fluorine in bastnaesite escaping. The mechanism of fluorine escaping was that vapor reacts with fluorine to produce HF . By varying the conditions, fluorine in bastnaesite will completely escape and it can be absorbed by NaOH solution. The reactions during the roasting course of bastnaesite were decomposition reaction of bastnaesite, combination reaction of vapor and fluorine and oxidation reaction of Ce .

Key words: bastnaesite; roasting; RH; escaping ratio of fluorine