低氯根稀土氧化物生产工艺改进研究[*1]

陈善军,陈善坤,刘 威,刘建军,云 强,李俊平,姜晓丽

(中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司冶炼分公司(华美公司),内蒙古 包头 014010)

摘 要: 为了生产出低氯根稀土氧化物,通过对料液与沉淀剂中的有机溶剂夹带物的处理、碳酸稀土洗涤方式及碳酸稀土后处理方式的改进,能有效地控制稀土产品中氯根及其他杂质的含量,得到低氯根的稀土氧化物产品。

关键词: 低氯根; 除油; 高浓度碳沉; 洗涤; 灼烧

中图分类号: TF845 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2018)02 - 0080 - 05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.02.022

Study on Improvement of Production Process for Low Chlorine Root Rare Earth Oxide

CHEN Shan - jun, CHEN Shan - kun, LIU Wei, LIU Jian - jun, YUN Qiang, LI Jun - ping, JIANG Xiao - li

(*Smelting Branch Co. of Hi - tech Co. Ltd. of China Northern Rare Earth (Group) Corp. (Huamei Co.), Baotou* 014010, *Inner Mongolia, China*)

Abstract: In order to produce low chlorine root rare earth oxide, through the treatment of organic solvent entrainment in feed liquid and precipitant, the improvement of rare earth carbonate washing method and process method after rare earth carbonate, the content of chlorine root and other impurities in rare earth products can be effectively controlled, and the low chlorine root rare earth oxide products can be obtained.

Key words: low chlorine root; degreasing; high concentration carbon sink; washing; ignition

北方稀土矿中富含镧、铈、镨、钕等轻稀土元素。随着新材料的不断开发,稀土元素的应用领域越来越广范,对于稀土产品的质量要求也越来越高。稀土元素的萃取分离通常在盐酸介质中进行,容易造成稀土产品中 Cl^- 含量超标。为了制取高纯度的低氯根轻稀土氧化物,通常用草酸沉淀法来控制非稀土杂质的含量,但是草酸对人体及环境有危害,而且生产成本较高,所以采用碳酸氢铵做沉淀剂。碳酸氢铵属于碱性沉淀剂,会因为杂质离子的共沉淀行为,使生产出的轻稀土氧化物中杂质含量超标,尤其是 Cl^- 含量较高,而且 Cl^- 在灼烧过程中又不能完全逸出。为了降低氧化物中的氯根含量,有的采用萃取转化工艺,即将盐酸萃取分离工艺转化为硝酸体系[1]。还有的采用低浓度稀土溶液先碳沉生产出 Cl^- 含量小于 $Cl^-/REO < 50 \times 10^{-6}$ 的碳酸稀土,用硝酸重溶后,再进行碳酸氢铵沉淀的方法,但存在用水及废水排放量大,废水中的氯化铵含量低,后续废水处理能耗量较大,且单槽产量小,设备利用率低等缺点。为了探索出经济合理的降低轻稀土氧化物中氯元素含量的方法,我们对高浓度碳沉工艺进行了改进,通过采取对稀土萃取分离后的高浓度料液、

* 收稿日期: 2017 - 10 - 22

作者简介: 陈善军(1970 -)男,山东省梁山县人,高级技师,现从事稀土冶金工作。

碳酸氢铵溶液除油净化和碳酸稀土浆液过滤与洗涤方式的调整以及选择合适的灼烧温度相互结合的方法，可有效降低轻稀土氧化物中的氯根及其它非稀土杂质含量同时也提高了稀土产品的档次。

1　改进前的现状及存在的问题

1.1　改进前的稀土氧化物生产工艺流程及现状

改进前稀土氧化物的生产工艺主要采用碳酸氢铵做沉淀剂与稀土料液生成沉淀，通过带式真空过滤机固液分离得到碳酸稀土，然后分装在匣钵内经过窑炉的灼烧后得到成品氧化稀土。该工艺为成熟工艺，可成批量、工业化生产稀土氧化物，但是氧化物中的 Cl^- 含量较高，且由于含有油性成分使烧成产品外观发暗，无法满足部分客户对产品指标的需求。

1.2　改进前稀土氧化物生产工艺存在的问题

1.2.1　原料及沉淀剂中含油

稀土萃取分离后的原料液中混杂有较为复杂的微乳状有机物成分（如：环烷酸、异辛醇、N_{235}、P_{507}、P_{204}、磺化煤油）。稀土分离通常采用溶剂萃取方式实现。溶剂萃取分离法是指被分离物质的水溶液与互不混溶的有机溶剂接触，借助萃取剂的作用，使一种或几种组分进入有机相，而另外一些组分仍留在水相，从而达到分离的目的[2]。经过多级逆流萃取，将绝大部分的化合物提取出来，再通过反萃取将被萃取物富集到水溶液中，实现分离提纯的一种方法。使用的有机溶剂具有一定的水溶性，萃取的混合澄清过程由于有机相的复杂性，会有部分有机相以乳化形式（油包水或水包油）存在于水相中[3]。这些有机相中包含有需要分离的稀土杂质和非稀土杂质，对生产过程、产品品质及外观有一定影响，必须通过净化除去。

1.2.2　沉淀剂中含油

碳酸氢铵在生产过程中，厂家为了防止结块加入起分散作用的非水溶性的油状液体十五烷基磺酰氯。十五烷基磺酰氯作为化肥添加剂可防止碳酸氢铵结块，降低水分含量，增大结晶粒度，从而使化肥疏松不结块[4]，但对于稀土沉淀则属于引入的有机物杂质需要通过净化除去。

1.2.3　碳酸稀土沉淀物洗涤不充分

碳酸稀土浆料在固液分离时，一般采用带式过滤机作为固液分离设备。带式过滤机以滤布为介质使料浆水平布置于滤布之上，充分利用料浆重力和真空吸力实现固液分离，具有处理量大，分离效果好等优点[5]。但由于是静态淋洗不利于杂质的洗脱，料层中易夹带 Cl^-、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH^{4-} 等非稀土杂质离子。

1.2.4　灼烧条件控制不合理

灼烧时的碳酸稀土是分装在较大深度匣钵内并码放于窑车上送入隧道窑内的，由于明焰裸烧的加热方式易造成物料受热不均匀，且热量需穿透匣钵加热静态物料，逐层达到料心。盛装物料的匣钵常因骤热而炸裂、外层粉体也极易发生团聚和烧结现象，造成碳酸稀土中包藏和夹带的氯化铵分解后气体无法逸出或又生成新的氯化物。

2　改进后的工艺流程图（如图 1 所示）

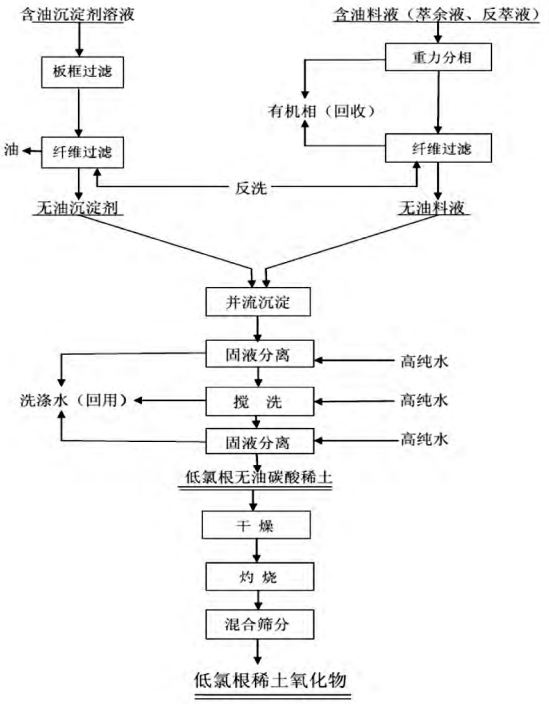


图 1　改进后工艺流程图

3　试验部分

3.1　原料及试剂

原料：氯化镧铈溶液（99.99% 产自北方稀土冶炼厂萃取车间）其化学成分见表 1，农用碳酸氢铵（含氮 17.5%）纯度 >98%，盐酸，高纯水。

3.2　主要分析仪器及实验设备

（1）主要分析仪器：粒度仪，比表面仪，马弗炉，

全自动电光天平，酸度计。

(2) 主要实验设备：纤维过滤器，搅拌槽($20\ m^3$)，带式过滤机，燃气隧道窑($72\ m$)。

3.3 工艺条件

纤维球过滤器过滤速度 $25 \sim 30\ m^3/h$，沉淀方式采用并流加料，沉淀温度 $40 \sim 50\ ℃$，淋洗固液比 1∶3，搅洗固液比 1∶3，灼烧温度 $850 \sim 1\ 050\ ℃$。

3.4 分析方法

稀土浓度用 EDTA 络合滴定，稀土总量用重量法测定，氯离子用容量法测定。

表1 氯化稀土溶液中的主要成分

成分	REO /(mol·L^{-1})	MgO/REO /%	Al_2O_3/REO /%	Na_2O/REO /%	CaO/REO /%	ZnO/REO /%	Fe_2O_3/REO /%	SO_4^{2-}/REO /%
浓度	1.720	0.100	0.110	0.025	0.042	0.010	<0.005	0.067

4 生产工艺改进步骤

4.1 稀土料液除油后对稀土碳酸盐中 Cl^- 的影响

4.1.1 除油净化方式改进前

料液主要在油水分离器中通过常压静置分相。油水分离是根据水和油的密度差或者化学性质不同，利用重力沉降原理完成油份和水份的分离。

4.1.2 除油净化方式改进后

增加了亲水疏油型改性纤维球过滤器，其去除油及有机物的机理为：直接拦截、惯性拦截和电化吸附。改性纤维球表面经过改性处理，对油及有机物的吸附能力增强；改性纤维球新型结扎方式，运行时滤层孔隙率沿水流方向逐渐减小[6]，形成了比较理想的滤料上大下小的孔隙分布状态，过滤效果更好；滤速高，可达 $25 \sim 30\ m^3/h$，滤料可通过碱或酸反洗再生，无需更换。

4.1.3 改进前与改进后含油量对比(见表2)

表2 除油方式改进前与改进后料液中含油量对比

含油试样编号	改进前			改进后		
	除油前 /(mg·L^{-1})	除油后 /(mg·L^{-1})	除油率 /%	除油前 /(mg·L^{-1})	除油后 /(mg·L^{-1})	除油率 /%
160305-1	0.361	0.142	60.66	0.361	0.034	90.58
160305-2	0.278	0.149	46.40	0.278	0.029	89.56
160305-3	1.004	0.489	51.29	1.004	0.057	94.32
160305-4	0.506	0.159	68.57	0.506	0.033	93.47
160305-5	0.282	0.117	58.51	0.282	0.031	89.01

4.1.4 对稀土碳酸盐中 Cl^- 的影响

除油后的料液采用并流沉淀的方式可得到稀土碳酸盐。首先在沉淀槽内加入适量晶种并调整好底液浓度，打开稀土料液与沉淀剂控制阀门调整流比，滴入沉淀槽(维持 $pH = 4 \sim 4.5$)在搅拌的作用下使沉淀更加均匀，沉淀过程中先停稀土料液，继续滴加沉淀剂直到终点($pH = 6.5 \sim 7$)。并流沉淀的优点在于可以控制底液的组成和浓度以满足沉淀离子的过饱和度，使物料间反应在瞬间完成大量成核，并均匀分散在体系中[7]。通过对稀土原料液及沉淀剂中有机成分的滤除，使料液中的微乳状液(油包水或水包油)减少，降低了沉淀过程中碳酸盐晶体内 Cl^- 的包藏与夹带，同时采用并流沉淀法有利于降低体系中的氯根含量。

4.1.5 Cl^- 含量对比(见表3)

表3 料液除油后稀土碳酸盐中 Cl^- 含量对比 %

试样编号	除油前		除油后	
	Cl^-	品味	Cl^-	品味
LC160718	0.040	45.2	0.026	47.0
LC160719	0.032	45.8	0.022	47.5
LC160720	0.050	44.3	0.031	46.8
LC160721	0.036	45.6	0.018	48.2
LC160722	0.029	47.0	0.015	48.5

4.2　洗涤过程中 Cl^- 的控制改进

碳酸稀土中的 Cl^- 一般可认为有三种存在形式: 结合态,吸附态和夹带。其中结合态及颗粒内部夹带的 Cl^- 难以用洗涤的方式去除,而吸附态及外夹带的 Cl^- 可以用水洗除[8]。碳酸稀土浆料在固液分离时,一般采用带式过滤机作为固液分离设备,由于采用的是静态淋洗方式不利于杂质的洗脱,料层中易夹带 Cl^-、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^- 等杂质离子。为了克服生产工艺中的不足我们增加了搅拌洗涤,在四叶平桨搅拌的作用下,洗涤槽中的浆液产生径向流动、碳酸稀土颗粒与纯水充分混合、分散均匀。在搅拌桨的剪切力和晶体颗粒的碰撞下,碳酸稀土颗粒的粒径范围出现收缩而比表面积开始增大,吸附态及外夹带的 Cl^- 用水洗除而且结合态及颗粒内部夹带的 Cl^- 也有部分洗脱下来。

(1) 改进前碳酸稀土浆料陈化 2 h 后通过带式过滤机淋洗过滤,称重包装。

(2) 改进后碳酸稀土浆料直接通过真空带式过滤机快速过滤(与母液分离),产出的碳酸稀土通过输送带投入到反应槽中,同时加入≥45 ℃的纯水搅洗 30 min 后,二次通过真空带式过滤机过滤与淋洗后称重包装。

(3) 洗涤方式改进前与改进后稀土碳酸盐中 Cl^- 含量对比(见表 4)。

表 4　洗涤方式改进前与改进后稀土碳酸盐中 Cl^- 含量对比

试样编号	改进前			改进后		
	Cl^-/%	D50/μm	品位/%	Cl^-/%	D50/μm	品位/%
LC160718	0.026	35	47.0	0.011	33	45.8
LC160719	0.022	37	47.5	0.009	31	46.4
LC160720	0.031	33	46.8	0.012	31	45.4
LC160721	0.018	38	48.0	0.010	28	46.0
LC160722	0.015	34	48.5	0.008	30	46.6

从表 4 可以看出洗涤过程中第一步的母液分离很有必要,通过搅洗得到的固液分离产品品质均一,杂质去除率较高。

4.3　工艺调整后稀土氧化物中 Cl^- 影响的对比

稀土碳酸盐灼烧工艺是利用热传导、对流、辐射的原理将热量从外部传递到物料内部,使内部的温度由表及里逐步升高得到稀土氧化物(见表 5)。

4.3.1　灼烧过程发生的化学反应

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

$$RE_2(CO_3)_3nH_2O \rightarrow RE_2(CO_3)_3 + nH_2O\uparrow$$

$$RE_2(CO_3)_3 \rightarrow RE_2O_3 + 3CO_2\uparrow$$

$$RE_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2RECl_3 + 3H_2O$$

$$2CeO_2 + 8HCl \rightarrow 2CeCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

$$RE_2O_3 + 3Cl_2 \rightarrow 2RECl_3 + O_2$$

4.3.2　灼烧控制改进前

改进前的隧道窑封闭气幕采用室内常温空气来阻挡冷风进入窑内,预热段没有使用热风来干燥物料,碳酸稀土直接分装在匣钵内、扎孔,通过窑车送入隧道窑内,由于低温火区较短,物料常因骤热而分解剧烈,粉体容易出现烧结和团聚现象,造成 NH_4Cl 的不完全分解和匣钵开裂。

4.3.3　灼烧控制改进后

改进后利用隧道窑冷却段的余热,采用低温缓慢燃烧营造渐进式的温和环境使烧制出的产品符合检测要求,质量达标。通过封闭气幕风机向窑头(预热段)输送≥70 ℃热风来提高预热段的温度从而延长了低温火区,可以较好地干燥和除去稀土碳酸盐表面的游离水与结合水。在低温下(≤150 ℃)结晶水被脱除变成无水盐,随着窑温的升高,在低中温(150 ~ 400 ℃)分解 NH_4Cl,在高温(750 ~ 1 050 ℃)分解碳酸根,转化为稀土氧化物[9]。低温火区的延长消除了因明焰裸烧造成的骤热,有利于水份的脱除和消除粉体烧结与团聚现象,从而增大物料的比表面积和缩小粒度范围,利于结合态的 Cl^- 通过热分解的方法除去,同时匣钵开裂的现象得到有效控制。窑炉调节操作目的是达到理想温度曲线,并采用低温缓慢燃烧营造渐进式的温和环境使烧制出的产品符合检测要求,质量达标。

4.3.4　预热段抽湿风量的调节操作控制

预热段干燥物料的热量主要依靠隧道窑送热系统和排烟系统提供,当隧道窑预热段热量不够充足

时，可打开备用的封闭气幕循环风机，增强阻挡冷风的作用，稳住窑体预热段温度，避免隧道窑的零压位前移。改进后排潮风机频率设置在25 Hz、送热风机频率设置在30 Hz，使预热段处于微负压状态，利于NH_4Cl的分解和废气的排放。由于隧道窑增加了余热利用，使预热段的火区得以渐进式延长，利于物料的烧成和节能减排。

表5 灼烧方式改进前与改进后稀土氧化物中Cl^-对比(质量分数) %

试样编号	改进前			改进后		
	REO	Cl^-	灼减量	REO	Cl^-	灼减量
LC160718	99.99	0.050	0.46	99.99	0.032	0.86
LC160719	99.99	0.046	0.74	99.99	0.026	0.92
LC160720	99.99	0.055	0.62	99.99	0.022	0.80
LC160721	99.99	0.045	0.50	99.99	0.024	0.94
LC160722	99.99	0.042	0.54	99.99	0.019	0.84

5 结论

(1)改进后的稀土氧化物生产工艺，通过采取对稀土萃取分离后的高浓度料液、碳酸氢铵溶液除油净化和碳酸稀土浆液过滤与洗涤方式的调整，以及选择合适的灼烧温度相互结合的方法，可以有效降低轻稀土氧化物中的Cl^-含量。

(2)稀土料液中含油量由除油前平均0.211 mg/L下降至0.036 mg/L，除油后得到的的稀土碳酸盐中Cl^-含量由改进前平均0.037%下降至0.022%，在固液分离时由于增加了搅拌洗涤工序使稀土碳酸盐中Cl^-含量由改进前平均0.022%下降至0.01%，最终使轻稀土氧化物产品中Cl^-含量由改进前平均0.047%下降至0.024%，下降率达到51.06%且烧制出的稀土氧化物产品外观亮丽，不但提高了稀土产品的档次，同时也满足了不同用户的需求。

参 考 文 献

[1] 黄丽，邱小英，简启发，等. 降低碳铵沉淀法生产氧化镧中氯离子含量的研究[J]. 江西有色金属，2006，(3)：37－40.

[2] 徐光宪.《稀土》(第二版)[M]. 北京：冶金工业出版社，1995.

[3] 马荣骏. 溶剂萃取中的乳化及三相问题[J]. 有色金属(冶炼部分)，1996，(3)：42－45.

[4] 张宝林，侯翠红，王世龙. 化学肥料的结块及其防止[J]. 化工矿物与加工，2006，(12)：34－36.

[5] 赵志强. 真空带式过滤机在4A沸石生产中的应用[J]. 轻金属，2006，(10)：28－29.

[6] 王晶，段锋，呼文财，等. 改性纤维球过滤技术在JZ25－1S油气田的应用[J]. 山西化工，2015，(1)：70－71.

[7] 王玉棉，王胜，侯新刚，等. 并流沉淀法制备纳米氧化锌[J]. 有机金属，2003，(6)：43－46.

[8] 辜子英，李永绣，何小彬，等. 碳酸铈中氯离子含量的测定与控制[J]. 稀土，1997，18(2)：19.

[9] 张长鑫，张新. 稀土冶金原理与工艺[M]. 北京：冶金工业出版社，1997.