

流态化法氧化钕氟化实验的研究

王大维¹ 李 雪¹ 尹祖平² 刘云义¹

(1. 沈阳化工大学 化学工程学院 辽宁 沈阳 110142;

2. 包头瑞达稀土材料有限公司 内蒙古 包头 014500)

摘 要: 在直径 80 mm 振动流化床中, 研究 Nd_2O_3 超细颗粒常温条件下的流化状态, 考察了粉体物性、粉体填充量和流化速度等因素对原料 Nd_2O_3 流化质量的影响。由此确定了后期高温氟化反应的最佳流化速度和初始床层高度。并探索了不同条件下 NdF_3 产品的氟化率, 实验结果表明, 在 600℃ 下反应时间 30min 为相对最优氟化条件。

关键词: 流化床; 细颗粒; 氟化反应; 氟化率

中图分类号: TF802; O614.33

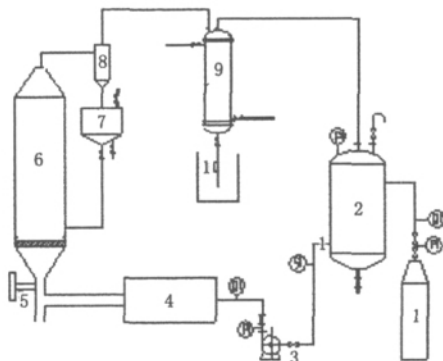
文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)02-0060-04

在当今信息社会中, 磁性材料的产量和用量已经成为衡量一个国家科技发展和人民生活水平的尺度。 NdFeB 作为第三代磁性材料, 具有优良的磁性性能, 已广泛应用于通讯、仪表、音像、计算机、磁分离、磁医疗以及航空航天等领域。随着电子信息产业的快速发展, NdFeB 永磁材料的需求量呈现出了高速增长。由于 Nd 是生产 NdFeB 的主要原料, 且制备 Nd 的主要途径是由 NdF_3 电解而得, 因此如何由 Nd_2O_3 制备 NdF_3 就成了问题的关键。氟化钕的传统制备方法主要有湿法和干法两种^[1]。湿法以 Nd_2O_3 与氢氟酸反应, 主要为氢氟酸沉淀法-真空脱水法, 此法缺点是生产流程长, 成本较高, 引入杂质多^[2~3]。干法氟化法一般在高温下进行, 采用氟化氢气体对 Nd_2O_3 微粉进行氟化^[4], 该法工艺路线短, 环境污染少^[5]。目前工业上干法 Nd_2O_3 氟化的主要工艺和设备以在卧式氟化炉内 HF 气体和静止的 Nd_2O_3 微粉接触反应, 由于气体扩散传质的影响, 过程慢、反应时间长。为了消除气体扩散的影响, 以提高 Nd_2O_3 与 HF 间的反应效率, 更有效的缩短 NdF_3 的生产时间, 并考虑到应用流化床进行气-固反应快速便捷这一特点, 确定了在高温条件下用无水 HF 和 Nd_2O_3 进行流化反应制备 NdF_3 。

1 实验

图 1 为实验装置。



1. HF 钢瓶; 2. 气体缓冲罐; 3. 增压风泵; 4. 气体预热器;
5. 振动器; 6. 流化床反应器; 7. 料斗; 8. 旋风分离器;
9. 冷凝器; 10. 回收装置

图 1 氟化实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus for fluorination

来自钢瓶的 HF 气体经气体缓冲罐由增压风机送入气体预热器, HF 气体经预热器加热到所需反应温度后进入流化床反应器, 反应器内径 80 mm, 高 800 mm, 流化床底部气体分布板开孔率 1.5%。在

* 收稿日期: 2011-01-26

作者简介: 王大维(1983-), 男, 辽宁沈阳人, 硕士研究生, 主要从事流化床研究。

反应器内 HF 与 Nd_2O_3 进行氟化反应:

$$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{NdF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

反应产生的水气和剩余 HF 携带较细固体颗粒流出反应器进入旋风分离器,分离出的固体颗粒进入料斗,气体经冷凝器分离出水(高浓度氢氟酸)后回到气体缓冲罐进行循环反应。反应后产物 NdF_3 的氟化率通过图 2 所示方法测得。

图 2 为蒸馏滴定检测 NdF_3 中氟含量装置图。实验原料为 Nd_2O_3 ,其颗粒的平均粒径 D_{50} 为 $7\text{ }\mu\text{m}$,采用 BT-9300H 激光粒度分布仪测定 Nd_2O_3 原料的表观粒度分布(图 3)。相关密度数据见表 1。

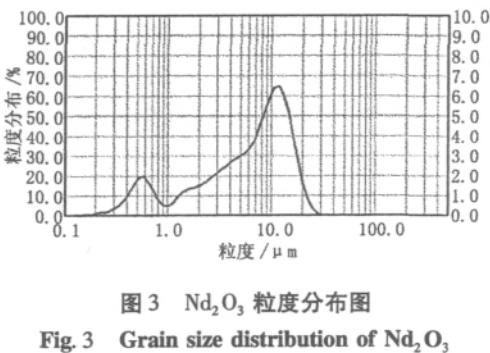
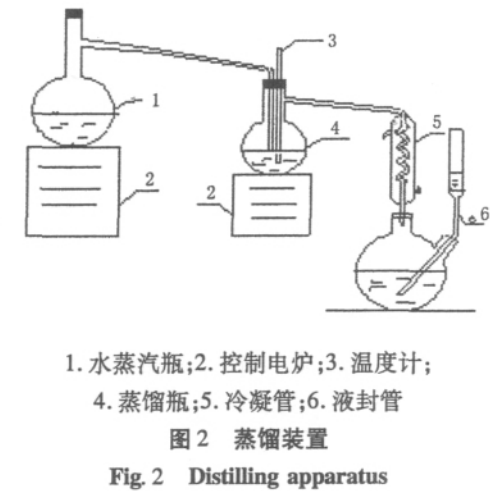


表 1 Nd_2O_3 密度数据

Table 1 Density of Nd_2O_3

实验 颗粒	平均 粒径 / μm	常温 密度 / (kg/m^3)	高温平 均密度 / (kg/m^3)	振实 密度 / (kg/m^3)	真实 密度 / (kg/m^3)
Nd_2O_3	7	870	576	1320	7240

高温平均密度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 密度 Nd_2O_3 平均值

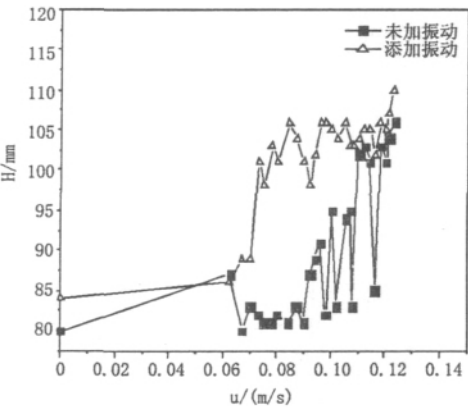
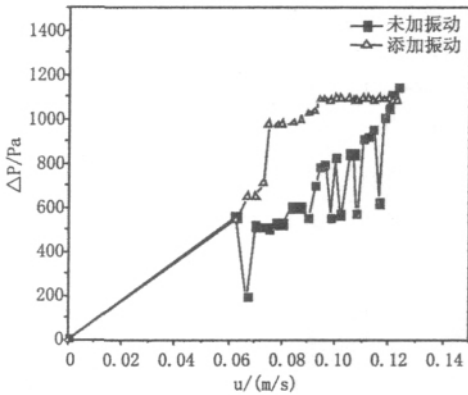
C 类颗粒^[6] 通常流化方法难使其流化,实验中也观察到床内沟流、团聚现象严重。实验采用了辅助振动的方法改善床内颗粒流化现象,振动频率 50 Hz 、振幅为 0.3 mm 。同时,为掌握合适的气体流动条件,以空气为介质采用同尺寸的玻璃材质流化床进行了原料颗粒的流体力学实验,所获数据为 HF 与 Nd_2O_3 颗粒氟化反应实验提供依据。

2 结果与讨论

2.1 流化条件的确定

首先以常温空气为流化介质对 Nd_2O_3 细颗粒流化状态进行模拟。

图 4 和图 5 分别为对床体添加(频率 50 Hz 、振幅 0.3 mm) 振动前后的床层压降曲线和床层膨胀曲线。



由于 Nd_2O_3 原料颗粒较细,按 Geldart 分类属于

由图 4 可以看出,在未添加振动情况下流化反应多次出现死床沟流现象,压差变化极不平稳,故不能确定最小流化速度。添加振动后流化床压差稳定,可以达到正常的流态化。图 5 为床层的膨胀曲线,在同一气速下,振动流化床的床层高度明显高于普通流化床,表明振动流化床比普通流化床具有更强的滞气能力,添加振动后 Nd_2O_3 颗粒流化效果得到明显提高。

初始加料量的确定:初始填料高度是决定流化状态好坏的重要因素之一,在添加振动的条件下通过改变不同的初始填料量,确定最佳的填料量。

图 6 为不同填料量下床层压降曲线,由图 6 所示,填料高度为 4 cm 即高径比为 1:2 时,气速低于 0.072 m/s 时压差随气速变化不明显,床层为死床状态。当气速达 0.072 m/s 后床层压差迅速增大, Nd_2O_3 几乎不能正常流态化,填料高度为 16 cm 即高径比为 2:1 时,物料前期气速较低时出现了短暂的死床现象。而填料高度为 8 cm 即高径比为 1:1 时,随气速增大压差变化平稳,物料可以正常流化,并读出起始流化速度为 0.073 m/s。而操作速度要满足 u_0/u_{mf} 之值在 1.5 ~ 10 的范围内^[7]。根据 Nd_2O_3 颗粒较细的实际情况,选择 $u_0/u_{mf} = 1.5$ 即操作气速 = 起始流化气速 $\times 1.5 = 0.11 \text{ m/s}$ 。

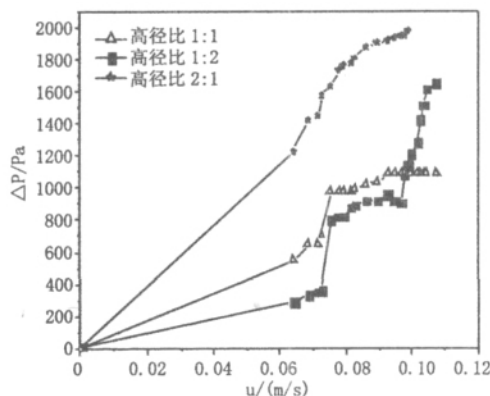


图 6 床层压降曲线

Fig. 6 Bed pressure drop curve

图 7 为不同填料量下床层膨胀曲线,由图 7 反应当填料高度 4 cm 床层高度随气速增加上下波动,不能正常流化。填料高度 16 cm 前期出现了死床现象,导致膨胀比很低,流化状态不佳。填料高度 8 cm 时床层膨胀比平稳在 3 种不同填料量中,为最佳膨胀比,也证明在同一气速下高径比 1:1 的床层滞气能力更强。确定了 8 cm 为最佳填料高度。

通过常温空气为流化介质的冷态模拟实验确定高温氟化反应实验条件为:在添加振动(频率 50 Hz、振幅 0.3 mm)条件下,操作气速 0.11 m/s(后期氟化反应根据理想气体状态方程换算不同温度下对应气速),初始填料高度 8 cm。

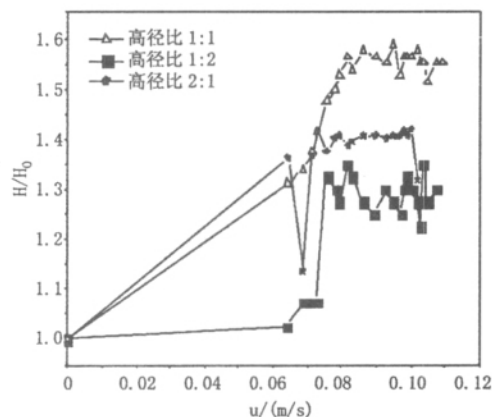


图 7 床层膨胀曲线

Fig. 7 Bed expansion curve

2.2 氟化率

在前期常温实验确定最佳条件下展开氟化实验,重点考察氟化反应温度与时间对氟化反应的影响。

在结束氟化反应,得到不同反应时间、不同反应温度下 NdF_3 产品后,通过图 2 所示蒸馏滴定法来检测 NdF_3 氟含量,得到产品氟化率。表 2 为通过蒸馏滴定法测得不同温度不同反应时间氟化率。

表 2 不同反应温度下氟化率

Table 2 Fluorination ratio in different reaction temperature

反应温度 /℃	反应 15 min 氟化率 /%	反应 30 min 氟化率 /%	反应 45 min 氟化率 /%	反应 60 min 氟化率 /%
450	25.26	78.6	85.9	87.3
500	40.4	81.4	87.2	90.2
550	78	84.2	92.7	93.5
600	86.5	94.9	95	95.2
650	90.4	93.7	94.7	94.8

图 8 为不同温度下不同反应时间 NdF_3 产品氟化率曲线,相同反应时间下,产品氟化率随温度升高而增加,600 °C 后增加不明显,600 °C 与 650 °C 下 NdF_3 产品氟化率几乎相同。600 °C 下反应前 30 min 氟化率上升速度较快,30 min 后 NdF_3 产品氟化率增加缓慢。

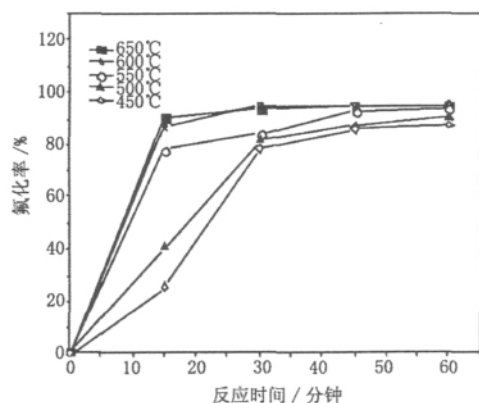
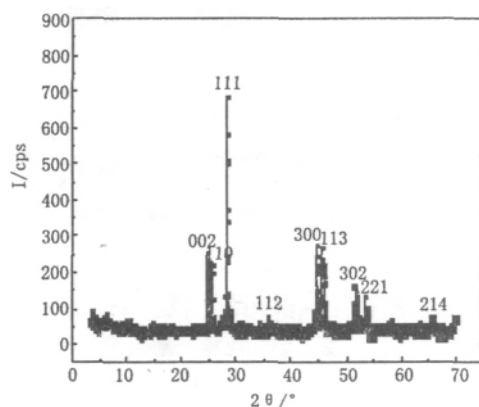


图8 不同反应时间反应温度下氟化率曲线

Fig. 8 Effects of reaction time and temperature on fluorination ratio

图9是在600 °C下制得NdF₃产品XRD图谱,衍射峰位置和强度与标准氟化钕标卡片078-1858卡片值一致,且没有其他杂质峰出现,说明产品纯度较高,能够满足后期生产需要。

图9 NdF₃产品XRD图谱Fig. 9 XRD pattern for product of NdF₃

因本实验直接结合于生产,从节约能源经济角度,选取600 °C为制备NdF₃的最佳反应温度。

3 结论

1. 辅助振动改善了Nd₂O₃颗粒的流化质量,消除了沟流现象,使其在流化床内分散性得以改善。

2. 流态化法Nd₂O₃氟化可显著缩短反应时间,解决目前工业上采用静态卧式炉生产效率低的问题。

3. 实验获得最佳操作条件为:600 °C下反应时间30 min。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土(中册)(第二版)[M]. 北京:冶金工业出版社,1995. 25-30.
- [2] Zhang Xiao qin, et al. Kinetics study on hydrolytic reaction of rare earth fluorides [A]. Proceedings of the 4th International Conference on Rare Earth Development and Application [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 43-48.
- [3] 董兆达. 碳酸稀土转型制备氟化稀土[J]. 稀土, 1987, (1): 62-64.
- [4] 颜世宏, 李宗安, 杨广禄, 等. 稀土氧化物氟化反应过程的研究[J]. 稀土, 1997, 1(40): 16.
- [5] 高俊梅, 谢萍, 石红静, 等. 氟化氢铵氟化法制备稀土氟化物工艺研究[J]. 稀土, 2003, 24(6): 37.
- [6] 周勇, 梁华琼, 石炎福. 超细粉流化机理和团聚现象的探讨[M]. 化学反应工程与工艺, 2003, 8-9.
- [7] 吴占松, 马润田, 汪展文. 流态化技术基础及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

Research on Making Neodymium Fluoride by Fluidization Method

WANG Da-wei, LI Xue, YIN Zu-ping, LIU Yun-yi

(1. Department of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
2. Baotou Ruida Rare Earth Materials Co. Ltd., Baotou 014500, China)

Abstract: The fluidization behavior of ultrafine powders Nd₂O₃ and the effects of powder's properties, packing state and fluidized velocity on fluidization quality have been investigated in a bed of 80 mm in diameter and the best reacted condition and initial bed height of high temperature fluorination have been determined. The optimal temperature and reaction time were 600 °C and 30 minutes respectively.

Key words: fluidized bed; fine particles; fluorination; fluorination rate