

氯化铵氯化氧化镧(铈)的反应过程及其动力学

时文中^{1,2}, 张昕², 赵永和², 王竞研¹, 朱国才¹

(1. 清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201; 2. 黄淮学院化学系, 河南 驻马店 463000)

摘要: 通过考察反应温度、时间、氯化铵用量对氧化镧(铈)氯化影响及氯化镧(氯化铈)结晶水合物的热解行为, 研究了氯化铵氯化氧化镧(铈)的反应过程及其动力学。结果表明, 在氯化温度范围, 既有氯化铵直接参与的氯化反应发生, 又有氯化铵热解产物 HCl 使稀土氧化物氯化反应存在。氯化镧(氯化铈)发生气相水解或氧化反应生成 LaOCl, CeOCl, CeO₂。氧化镧(铈)氯化反应的表观活化能 E_a 分别为 43.73 和 140.67 kJ/mol, 过程限制环节是界面化学反应控制。

关键词: 氧化铈; 氧化镧; 氯化; 反应过程; 动力学

中文分类号: TF111.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)01-0023-06

1 前言

固氟氯化铵焙烧法提取稀土, 首先是用 MgO 与稀土精矿混匀后焙烧固氟, 使轻稀土矿物中的配分稀土元素转变为氧化物, 然后通过 NH₄Cl 在一定的条件下氯化焙砂中的稀土氧化物, 最后用热水浸取氯化稀土, 是一种绿色提取稀土的新工艺^[1-5]。因此研究氧化镧和氧化铈的氯化物热解行为、氯化反应过程及氯化反应动力学, 对于固氟氯化铵焙烧法处理轻稀土矿物提取稀土和制备无水氯化稀土的生产工艺具有重要的理论指导意义。本研究通过考察氯化反应的温度、时间、氯化铵用量对氧化镧(铈)氯化率的影响及氯化镧(氯化铈)的热解行为, 研究了氧化稀土氯化反应的过程及其动力学。

2 实验方法

称取 1 g La₂O₃ 或 CeO₂ (纯度 99.99%, 上海跃进化学试剂厂提供), 然后配入不同摩尔比的氯化铵(粒度 154 μm, AR), 充分混匀后将样品放入石英舟并于 KS2-6-13 管式电阻炉(控制温度±1)中进行氯化焙烧, 以 50 mL 70~90 的热水浸取氯化焙砂 3~5 min, 减压抽滤, 然后用蒸馏水洗涤 5 次。采用 EDTA 容量法分析浸出液中 Ce³⁺, La³⁺ 的含量^[7], 计算氯化浸取率 α_{RE} (%)。用 Universal V2.3CTA 差热分析仪进行氯化镧和氯化铈的结晶水合物(LaCl₃·7H₂O 和 CeCl₃·7H₂O, AR)的热分析。

3 结果及讨论

3.1 温度和氯化铵用量与氧化镧(铈)氯化率的关系

为了考察氧化镧(铈)的氯化规律, 称取 1 g 氧化镧

(铈), 将其与氯化铵按不同的摩尔比(n_{NH_4Cl}/n_{REO})充分混匀, 在空气气氛中分别于不同温度和时间下氯化焙烧, 实验结果列于表 1。从表可以看出, 在相同的焙烧温度下 n_{NH_4Cl} 增加, 氯化率有所提高。当 n_{NH_4Cl}/n_{REO} 为 12, 18, 24 时氧化镧(铈)的氯化率十分接近, 说明氯化铵用量是理论用量的 2 或 3 倍时, 氧化镧(铈)的氯化效果最佳, 再增加氯化铵的用量已经没有实际意义。

将表 1 中 $n_{NH_4Cl}/n_{REO}=12$ 的各氯化条件下氧化镧(铈)的氯化率对氯化时间作图得图 1。从图看出, 在温度为 350~400、焙烧时间 30~45 min 条件下, 氧化镧(铈)的氯化率最大, 分别达到近 100% 和 80%; 随反应时间的延长氯化率有所下降, 氧化铈的氯化率下降的幅度较大且温度越高达到最大氯化率的时间越短。这说明氧化铈的氯化与氯化铈的热解有很大的关系。应特别注意的是: 在 220 或 250 时氧化镧(铈)已经被氯化, 此时氯化铵($T_{分解}=328$)尚未分解, 说明在低温焙烧条件下, 氯化铵直接与稀土氧化物发生复分解氯化反应; 在高温焙烧条件下, 氯化铵热解产物 HCl 使稀土氧化物氯化^[8,9]。氧化镧(铈)的热解实验将进一步证实上述反应的存在。

3.2 氧化镧(铈)氯化反应过程的探讨

3.2.1 氯化镧(铈)的热解行为

为了研究固氟氯化铵焙烧法提取稀土工艺中氧化稀土的氯化反应过程及氯化稀土的热解行为, 采用 Universal V2.3CTA 热分析仪对 CeCl₃·7H₂O 和 LaCl₃·7H₂O 进行了热分析, 结果示于图 2 和 3。

图 2, 3 表明, CeCl₃·7H₂O 的热解 TG 曲线中有 5 个失重台阶, LaCl₃·7H₂O 的 TG 曲线有 3 个失重台阶。LaCl₃·7H₂O 和 CeCl₃·7H₂O 的热解过程分析见表 2。

由上可知, 低于 368 为 LaCl₃ 的稳定阶段; 在

368~517 的温度区间, LaCl_3 发生水解生成 LaOCl ; 在 517~900 的温度区间, 没有发现 LaOCl 失重, 说明 LaOCl 在该温度区间能够稳定存在. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热解过程为逐步脱水的过程. 氯化铈在 127.4 开始脱水, 从 173.17 开始水解生成 CeOCl , 210.1~360.8 的温度范围内生成 CeO_2 . 高于 360.8 是 CeO_2 稳定阶段, 提高加热速度, 会加快 CeCl_3 水解和氧化速度.

3.2.2 氧化镧(铈)氯化反应的过程

从 140 开始, NH_4Cl 与氧化稀土反应生成复合氯化物 $n\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{RECl}_3$. 在 395 以后 $n\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{RECl}_3$ 开始分解为稀土氯化物单体或稀土氧化物, n 的取值与镧系元素的原子序数有关^[9]. 复合氯化物 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{LaCl}_3(\text{s})$ 升温至 399 以后开始分解为 LaCl_3 单体^[9]. 同时 LaCl_3 与气态水发生水解反应生成氯化物. CeO_2 与 NH_4Cl 反

表 1 氧化镧和氧化铈的氯化实验数据

Table 1 The experimental data of La_2O_3 and CeO_2 chlorination by NH_4Cl

$T(^\circ\text{C})$	$n_{\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)}:n_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{exp/theor.})$		$\alpha_{\text{RE}}(\%)$									
		CeO_2	La_2O_3	15 min		30 min		45 min		60 min		90 min	
				CeO_2	La_2O_3	CeO_2	La_2O_3	CeO_2	La_2O_3	CeO_2	La_2O_3	CeO_2	La_2O_3
220	3	0.75	0.5			3.20	6.83	9.85		9.92		9.94	
	6	1.5	1			6.22	10.81	14.63		18.81		19.86	
	9	2.25	1.5			9.92	18.26	22.38		23.36		26.01	
	12	3	2			20.23	31.67	41.87		51.77		63.32	
	18	4.5	3			20.27	32.07	40.29		51.67		64.43	
	24	6	4			20.24	32.76	41.33		52.02		64.35	
250	3	0.75	0.5	1.28	35.30	4.80	45.33	15.2	48.45	19.91	48.24	32.36	48.25
	6	1.5	1	2.06	70.30	10.70	92.75	25.0	96.22	28.83	97.48	35.26	97.74
	9	2.25	1.5	2.8	74.10	13.6	95.88	28.7	97.56	30.32	98.72	50.82	99.22
	12	3	2	3.90	80.00	17.40	97.25	34.0	98.40	48.84	100	52.25	100
	18	4.5	3	3.92	80.08	17.47	97.35	34.66	98.46	48.98	100	52.55	100
	24	6	4	3.98	80.12	17.75	97.29	34.80	100	49.82	100	53.23	100
300	3	0.75	0.5	1.43	43.30	6.80	47.92	18.32	48.13	28.05	49.92	37.93	46.77
	6	1.5	1	2.70	86.20	13.70	92.41	25.35	94.06	50.34	93.95	62.52	93.52
	9	2.25	1.5	4.71	90.13	18.50	94.03	58.42	97.24	65.93	96.05	70.26	95.74
	12	3	2	5.58	94.62	26.80	99.23	68.81	99.55	77.91	98.32	79.88	96.92
	18	4.5	3	5.62	95.85	26.85	99.54	68.84	100	77.93	100	79.89	97.94
	24	6	4	5.79	95.66	27.38	100	69.62	100	78.87	100	79.92	100
350	3	0.75	0.5	8.5	47.36	15.30	48.72	27.84	48.04	22.44	42.54	18.51	38.17
	6	1.5	1	15.5	97.56	21.41	98.14	54.75	96.93	47.27	93.73	34.23	74.62
	9	2.25	1.5	34.1	99.00	47.93	100	71.80	99.16	55.75	95.84	44.96	87.64
	12	3	2	46.2	99.85	88.57	100	94.52	100	82.53	98.71	56.92	94.46
	18	4.5	3	46.21	99.83	88.55	100	94.51	100	82.51	98.90	56.94	96.43
	24	6	4	46.44	100	88.84	100	94.84	100	83.45	99.71	57.69	98.49
400	3	0.75	0.5	11.42	94.40	28.74	98.43	37.43	39.58	30.34	39.16	8.24	33.49
	6	1.5	1	35.13	98.73	56.93	98.75	67.22	90.27	67.21	81.56	17.41	58.49
	9	2.25	1.5	61.75	98.78	80.58	100	83.51	92.46	85.44	86.57	34.73	65.47
	12	3	2	95.53	100	98.72	100	98.92	99.34	91.41	92.09	45.33	81.05
	18	4.5	3	95.52	100	98.75	100	99.34	100	91.43	97.11	45.30	91.06
	24	6	4	96.65	100	99.93	100	99.86	100	92.42	97.05	46.34	91.08

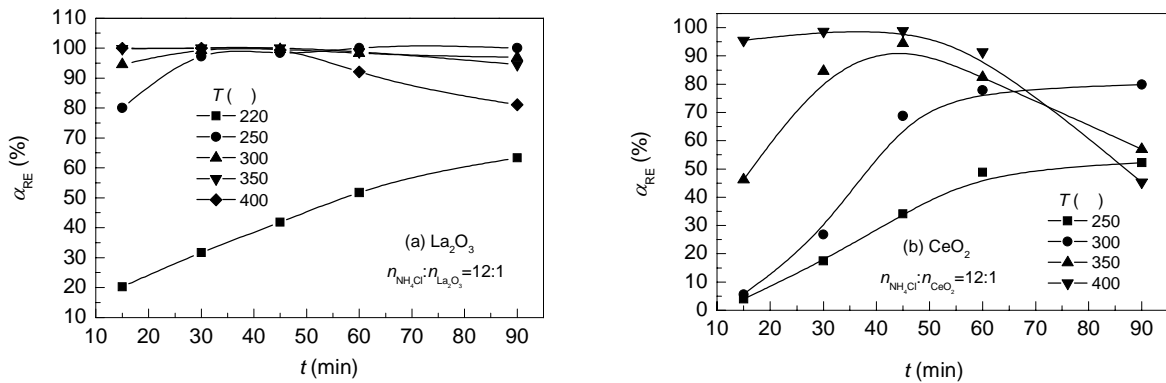


图 1 不同温度下 La_2O_3 , CeO_2 的氯化率与时间的关系
Fig.1 Chlorination leaching rate of La_2O_3 and CeO_2 vs. time

表 2 LaCl₃·7H₂O 和 CeCl₃·7H₂O 的热解过程分析
Table 2 The thermal decomposition analysis of LaCl₃·7H₂O and CeCl₃·7H₂O

	Weightloss procedure	Weightloss (mg)	Ratio of weightloss (%)	
			Exp.	Theor.
CeCl ₃ ·7H ₂ O (6.393 mg)	(1) CeCl ₃ ·7H ₂ O=CeCl ₃ ·3H ₂ O+4H ₂ O _(g)	1.207	18.88	19.32
	(2) CeCl ₃ ·3H ₂ O=CeCl ₃ ·2H ₂ O+H ₂ O _(g)	0.314	6.06	5.99
	(3) CeCl ₃ ·2H ₂ O=CeCl ₃ ·H ₂ O+H ₂ O _(g)	0.302	6.20	6.37
	(4) CeCl ₃ ·H ₂ O=CeCl ₃ +H ₂ O _(g)	0.308	6.75	6.80
	(5) CeCl ₃ +H ₂ O _(g) =CeOCl+2HCl _(g) or CeCl ₃ +O ₂ =CeO ₂ +3/2Cl _{2(g)}	1.159 (co-weight loss)	27.19	21.49 (CeOCl) 30.21 (CeO ₂)
LaCl ₃ ·7H ₂ O (8.412 mg)	(1) LaCl ₃ ·7H ₂ O=LaCl ₃ ·H ₂ O+6H ₂ O _(g)	2.446	29.08	29.08
	(2) LaCl ₃ ·H ₂ O=LaCl ₃ +H ₂ O _(g)	0.408	6.84	6.83
	(3) LaCl _{3(s)} +H ₂ O _(g) =LaOCl+2HCl _(g)	1.190	20.13	22.55

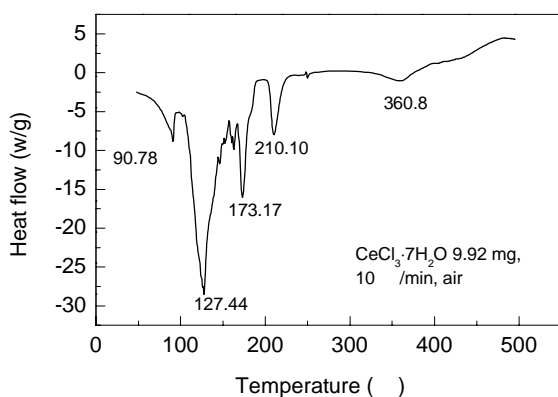


图 2 CeCl₃·7H₂O 的 DSC 曲线
Fig.2 The DSC curve of CeCl₃·7H₂O

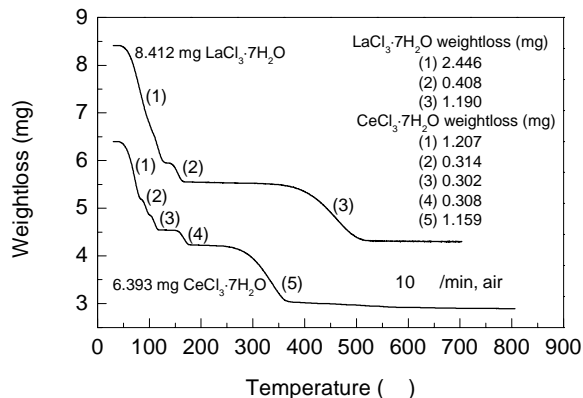
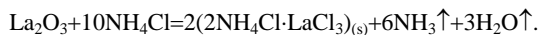


图 3 LaCl₃·7H₂O 和 CeCl₃·7H₂O 的 TGA 曲线
Fig.3 The TGA curves of LaCl₃·7H₂O and CeCl₃·7H₂O

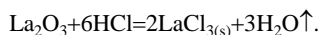
应首先生成 CeOCl，然后 CeOCl 继续与 NH₄Cl 及其热解产物 HCl_(g) 反应生成氯化物^[9]。根据 CeCl₃·7H₂O 和 LaCl₃·7H₂O 的热解实验及 CeO₂ 氯化过程中逸出氯气可知，氧化镧(铈)氯化反应过程如下所述。氯化温度、氯化时间和氯化器的结构也影响稀土氧化物的氯化率，使用过量的 NH₄Cl 是提高氧化稀土氯化率的关键。

(1) 氯化铵氯化氧化镧的反应过程

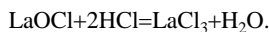
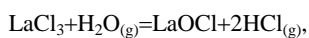
(a) 在 140~328 温度区间，氧化镧与 NH₄Cl 反应生成复合氯化物 2NH₄Cl·LaCl_{3(s)}。



(b) 温度高于 328 时，氯化产物为 2NH₄Cl·LaCl_{3(s)} 和 LaCl_{3(s)}。

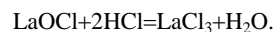
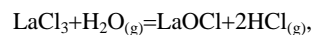
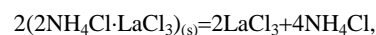


(c) 当温度高于 368 时，LaCl₃ 发生水解生成 LaOCl，NH₄Cl 热解产物 HCl 能够抑制水解反应的发生。



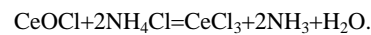
(d) 温度高于 399，复合氯化物开始分解为 LaCl₃

单体，同时 LaCl₃ 发生水解反应。虽然过量 NH₄Cl 的热解产物 HCl 能够抑制水解反应的发生，但随着温度升高、氯化时间延长、气体 HCl 分压的降低，LaOCl 不能完全重新被氯化。

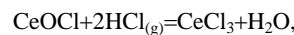
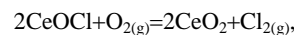
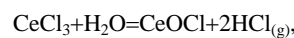


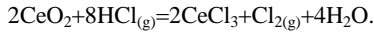
(2) 氯化铵氯化氧化铈的反应过程

(a) 在 140~328 温度区间，氧化铈与 NH₄Cl 反应生成 CeOCl^[9]，CeOCl 继续被氯化。

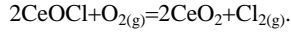
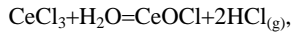


(b) 在 328~360 温度区间，CeCl₃ 被水解氧化生成 CeOCl，但 CeOCl 重新被过量的 NH₄Cl 热解产物 HCl_(g) 氯化。





(c) 温度高于 360，随着温度升高、氯化时间延长、气体 HCl 分压降低，部分 CeCl₃ 被水解氧化成 CeO₂。



3.3 氧化镧和氧化铈的氯化动力学

3.3.1 氯化动力学曲线

将 La₂O₃ 或 CeO₂ 与氯化铵以 1:12 摩尔比充分混匀后进行实验，绘制氧化镧和氧化铈的氯化动力学曲线得图 4, 5。曲线起始段的诱导期反应极慢，是产物相在反应物相表面的生成期，反应的速率很小，随着时间的延长，反应的速率迅速增加，称为自动催化期。因为反应界面随晶核的长大而不断扩大，起了催化的作用；曲线后段表示反应界面缩小期，反应的速率随着时间的延长而变平缓，最终反应速率减小。这是由于各晶核的反应界面前沿达到最大，并开始重叠，使反应界面缩小，氯化反应受阻和水解与氧化还原的发生。动力学曲线是一种符合 Bagdasarym 模型的典型多相区域反应动力学曲线^[11]。

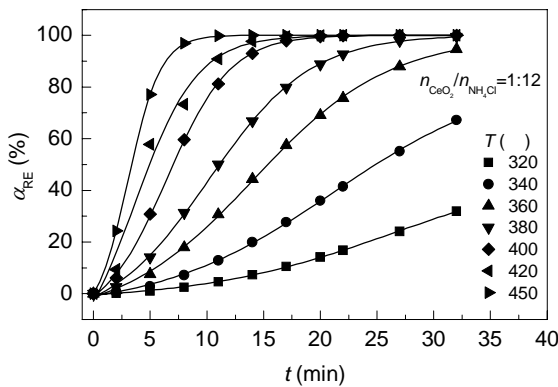


图 4 CeO₂ 浸出率-时间曲线
Fig.4 Kinetic curves of CeO₂ leached vs. time

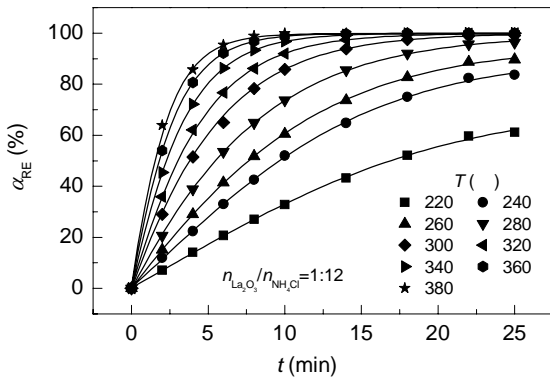


图 5 La₂O₃ 浸出率-时间曲线
Fig.5 Kinetic curves of La₂O₃ leached vs. time

从图 4, 5 还可以看出，氯化温度越高，诱导期越短，到达反应界面缩小期所需的时间也越短，氯化反应速率趋于平缓。这是因为一方面随着温度升高和时间的延长，加快了 NH₄Cl 向 La₂O₃ 或 CeO₂ 表面的扩散^[4,11]，反应界面缩小而反应变缓，另一方面在高温下 La₂O₃ 或 CeO₂ 的氯化与氯化镧(铈)的水解或氧化还原为一对竞争反应，氯化镧(铈)被水解为中间体 LaOCl 或 CeOCl，CeOCl 能够继续被氧化成 CeO₂。

3.3.2 氯化动力学方程及反应控制类型的确定

符合 Bagdasarym 模型的多相区域反应动力学反应的进度 α_{RE} 遵从 Erofeev 方程^[11]，所以使用 Erofeev 方程处理氧化镧和氧化铈的氯化动力学数据：

$$\alpha_{RE} = 1 - e^{-kt^n} \tag{1}$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha_{RE})] = \ln k + n \ln t \tag{2}$$

式中 α_{RE} 为反应进行的程度，即稀土的氯化浸出率， k 为反应速率常数， t 为反应时间， $n = (\delta + a)$ ， δ 是串联反应步骤数， a 是产物核的生长方向数。氧化镧(铈)氯化的 $\ln[-\ln(1 - \alpha_{RE})] \sim \ln t$ 关系图见图 6, 7。

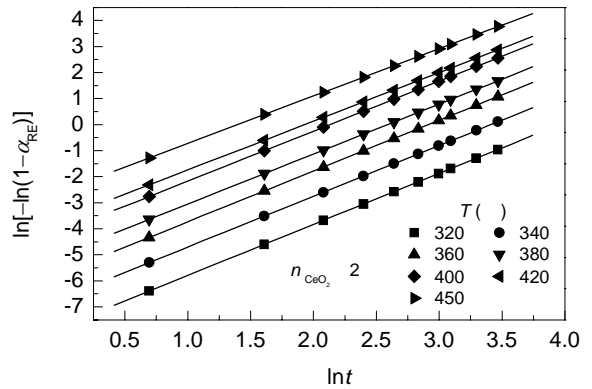


图 6 氧化铈氯化的 $\ln[-\ln(1 - \alpha_{RE})]$ 与 $\ln t$ 关系
Fig.6 $\ln[-\ln(1 - \alpha_{RE})] \sim \ln t$ plot for CeO₂ chlorination

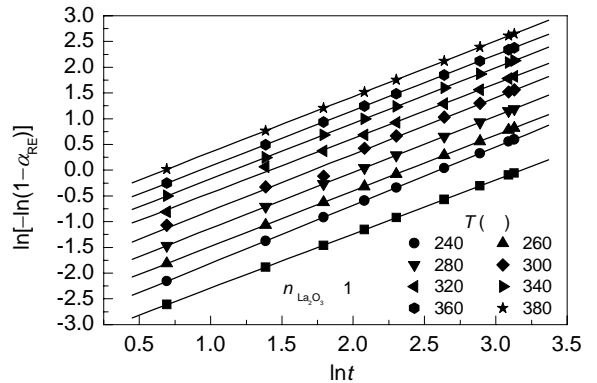


图 7 氧化镧氯化的 $\ln[-\ln(1 - \alpha_{RE})]$ 与 $\ln t$ 关系
Fig.7 $\ln[-\ln(1 - \alpha_{RE})] \sim \ln t$ plot for La₂O₃ chlorination

由式(2)求出反应速率常数 k 和 n , $n_{\text{La}_2\text{O}_3} \approx 1$, $n_{\text{CeO}_2} \approx 2$. 反应速率常数是温度的函数, 温度对反应速率常数的影响用阿仑尼乌斯公式来表示:

$$k = A_0 e^{-E_a/RT}, \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A_0 - E_a/RT, \quad (4)$$

式中: A_0 为频率因子, E_a 为反应的活化能, T 为反应温度, R 为气体常数.

以图 6, 7 中各条直线的截距 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图得图 8, 图中直线的斜率为 -5.256 和 -16.92 , 截距为 7.32 和 20.90 , 由此可知, 氧化镧和氧化铈的氯化反应的表观活化能 E_a 分别为 43.73 , 140.67 kJ/mol, 频率因子 A_0 分别为 1.5×10^3 , 1.2×10^9 . 则氧化镧和氧化铈的氯化动力学方程分别为 $k_{\text{La}_2\text{O}_3} = 1.5 \times 10^3 e^{-43730/RT}$, $k_{\text{CeO}_2} = 1.2 \times 10^9 e^{-140670/RT}$.

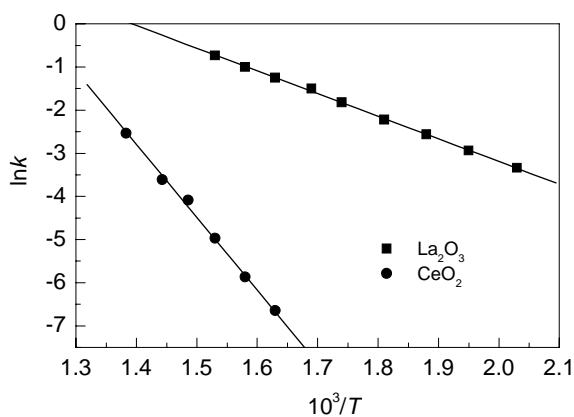


图 8 La_2O_3 和 CeO_2 氯化的 $\ln k$ 与 T^{-1} 关系
Fig.8 $\ln k \sim T^{-1}$ plot for CeO_2 and La_2O_3 chlorination

氧化镧(铈)的氯化反应的表观活化能 E_a 均大于 40 kJ/mol, 因此氧化镧(铈)的氯化反应过程都主要是界面化学反应控制. 根据氧化镧和氧化铈氯化反应的过程和它们氯化反应动力学 Erofeev 方程式中 $n_{\text{La}_2\text{O}_3} \approx 1$ 与 $n_{\text{CeO}_2} \approx 2$, 且氯化产物为无定形体^[4] ($\alpha=0$), 可以推测氧化镧的氯化反应是氯化铵与稀土氧化物直接发生氯化反应生成 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{LaCl}_3$, 是一步完成的. 然后 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{LaCl}_3$ 进一步热解为单体 LaCl_3 , NH_4Cl 的热解产物 HCl 气体也使稀土氯化. 氧化铈与 NH_4Cl 反应时先生成 CeOCl , 然后 CeOCl 继续与 NH_4Cl 反应生成氯化物, NH_4Cl 既是氯化剂又是还原剂. 氧化铈氯化反应经过二步串联反应完成^[11]. 因此, $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{LaCl}_3$ 的生成和 CeO_2 与 NH_4Cl 生成 CeOCl 的反应可能分别是氧化镧和氧化铈氯化反应的控速步骤, 但有待于通过实验研究确定.

在氯化反应的过程限制环节上, 为何不同稀土精矿固氟焙砂及其与氧化镧(铈)存在着差异还有待于进一步的研究与探讨. 氧化镧氯化反应的表现活化能远小于氧化铈氯化反应的表现活化能, 氯化铈很易水解和在下被空气氧化, 说明在固氟氯化铵焙烧分解法提取稀土精矿中稀土时, 氧化铈的氯化是制约从稀土精矿中提取稀土回收率的关键因素

4 结论

氯化铵氯化氧化镧(氧化铈)的最宜条件为: 温度 $350 \sim 400$ 、焙烧 $30 \sim 45$ min、氯化铵用量是理论用量的 2 或 3 倍, 在氯化的温度范围, 既有氯化铵直接参与的氯化反应发生, 又有氯化铵热解产物 HCl 使稀土氧化物氯化的反应存在. 在氧化镧(氧化铈)的氯化过程中, 氧化镧与 NH_4Cl 在低温下反应生成 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{LaCl}_3$ 中间物, $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{LaCl}_3$ 受热分解为 LaCl_3 . CeO_2 与 NH_4Cl 反应时先生成 CeOCl , CeOCl 继续与 NH_4Cl 反应生成氯化物. 氯化过程中还伴随着气相水解和氧化还原反应的发生, 生成 LaOCl , CeOCl , CeO_2 . 氧化镧(铈)氯化反应的表现活化能 E_a 分别为 43.73 , 140.67 kJ/mol, 过程限制环节是界面化学反应控制. 氧化铈的氯化是制约从稀土精矿中提取稀土回收率的关键因素.

参考文献:

- [1] 时文中, 朱国才, 华杰, 等. 氯化铵焙烧法从混合稀土精矿回收稀土 [J]. 河南大学学报(自然科学版), 2002, 32(4): 45-48.
- [2] Shi W Z, Zhu G C, Hu J, et al. Recovery of RE from Baotou Rare Earth Concentrate with Chlorination Roasting [J]. Transac. Nonferrous Metals Soc. China, 2003, 13(2): 438-442.
- [3] 时文中, 朱国才, 张志庚, 等. 微山稀土精矿经固氟后采用氯化铵法回收稀土 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(6): 523-528.
- [4] 时文中, 朱国才. 固氟氯化法从山东微山稀土精矿提取稀土的氯化率动力学 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 278-282.
- [5] 时文中, 王竞研, 朱国才. 固氟氯化铵焙烧法从包头稀土矿中回收稀土氯化动力学的研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1254-1257.
- [6] 朱国才, 时文中, 池汝安. 氯化铵焙烧法从氟碳铈矿提取稀土的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20(专辑): 136-142.
- [7] 包钢稀土研究院分析室. 稀土冶金分析手册 [M]. 包头: 中国稀土学会《稀土》杂志编辑部, 1994. 62-63.
- [8] 《稀土》编写组. 稀土, 下册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978. 6.
- [9] 徐光宪, 等. 稀土, 中册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 12-14.
- [10] 陈阳国, 方正, 唐爱东. $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体的热解 [J]. 稀土, 2002, 3(1): 56-58.
- [11] 韩其勇. 冶金过程动力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 49-54.

Kinetics on Chlorination Process of La_2O_3 and CeO_2 by Ammonium Chloride

SHI Wen-zhong^{1,2}, ZHANG Xin², ZHAO Yong-he², WANG Jing-yan¹, ZHU Guo-cai¹

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

2. Chemistry Department, Huanghuai College, Zhumadian, Henan 463000, China)

Abstract: Using ammonium chloride (NH_4Cl) as a chlorinating agent, the effects of chlorinating temperature, time and NH_4Cl dosage on chlorination of La_2O_3 and CeO_2 , and the thermal decomposition of $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were examined. The results show that NH_4Cl directly participates the chlorination reaction, and HCl from pyrolysis of NH_4Cl also contributes to the chlorination reaction. CeCl_3 and LaCl_3 can cause gas phase hydrosols formation or oxidation reaction which generates LaOCl , CeOCl and CeO_2 . The apparent activation energies of La_2O_3 and CeO_2 chlorination reactions, E_a , are 43.73 and 140.67 kJ/mol respectively. The process is mainly controlled by the interfacial chemical reaction.

Key words: La_2O_3 ; CeO_2 ; chlorination; reaction process; kinetics