

废抛光粉中稀土的回收

赵文怡^{1 2} 孟志军^{1 2} 刘海蛟^{1 2} 许延辉^{1 2*}

(1. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心 ,内蒙古 包头 014030;
2. 包头稀土研究院 ,内蒙古 包头 014030)

摘 要:采用盐酸浸出工艺回收废抛光粉中稀土 ,研究了添加 H_2SO_4 、 HF 、 H_2O_2 和还原剂 A 等对稀土浸出率的影响。结果表明 H_2SO_4 的加入会抑制稀土的浸出 H_2O_2 使稀土的浸出率有一定提高 ,而 HF 和还原剂 A 的加入则可以明显的提高稀土浸出率 ,特别是还原剂 A 的加入 ,可使稀土浸出率达到 90% 以上。

关键词:抛光粉; 稀土; 浸出; CeO_2

中图分类号: TG580. 692 文献标识码: A 文章编号: 1004-0277(2012) 06-0075-04

稀土抛光粉是重要的稀土应用产品之一 ,因其具有切削能力强 ,抛光时间短、抛光精度高、操作环境清洁等优点 ,被广泛应用于光学玻璃、饰品、建材、模具及精密仪器的抛光。近几年 ,我国稀土抛光粉的消耗量每年以 30% 的速度在增长 ,随着稀土抛光粉应用量的增加 ,形成的废弃固体稀土抛光粉的量也在不断增加。抛光粉废粉由于其使用的抛光粉及所抛光材料不同 ,形成的废弃抛光粉中稀土含量 (REO) 在 10% ~ 90% 之间 ,抛光粉中所含稀土主要是铈和镧元素 ,由于其价格相对较低、产量较大 ,对于抛光粉废粉的回收再利用研究报道较少 ,近年才有利用抛光粉废粉制备水处理剂^[1] 和再生利用的

报道^[2-3] ,随着稀土价格的不断攀升 ,废抛光粉中稀土的回收与再利用开始引起重视 ,文献^[4] 对废抛光粉的毒性等进行了研究并提出了碱分解回收稀土的工艺路线 ,但没有试验数据。本文采用盐酸作为浸出剂对稀土含量较低的废抛光粉进行了回收稀土的研究 ,得到较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

抛光粉废粉: 浙江某企业提供。红色粉末 ,含水量 13% ,100 ℃ 烘干过 40 目筛备用。其化学成分和稀土配分见表 1 和表 2。

表 1 废抛光粉的化学成分

Table 1 Chemical compositions of waste polishing power

成分	REO	SiO_2	F^-	Al_2O_3	CaO	BaO	Fe_2O_3	Na_2O
含量 / %	10. 30	10. 49	0. 25	3. 28	1. 68	2. 92	0. 55	3. 66

表 2 废抛光粉的稀土配分

Table 2 RE compositions of waste polishing powder

成分	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3
含量 / %	< 0. 10	24. 46	75. 07	0. 31	0. 12

盐酸、硫酸、氢氟酸、双氧水和还原剂 A 等均为

分析纯。

1.2 实验方法

盐酸浸出: 取定量的 6 mol/L 盐酸溶液加热至 80 ℃ ~ 90 ℃ ,搅拌下缓慢加入废抛光粉 ,保温一定时间 ,冷却到室温后过滤 ,得到浸出液 ,分析其中的稀土浓度 ,计算稀土的浸出率。

* 收稿日期: 2012-03-19

作者简介: 赵文怡 (1983-) ,女 ,内蒙古包头人 ,硕士研究生 ,研究方向: 稀土湿法冶金及资源综合利用。

稀土浸出率(%) = 浸出液中稀土质量 / 废抛光粉中稀土质量 $\times 100\%$ 。

混酸体系浸出: 在保持总酸量不变的前提下, 用 HF 和 H_2SO_4 替代部分盐酸进行浸出。还原剂浸出: 保持盐酸用量不变, 按一定比例加入还原剂。其余同盐酸浸出。

1.3 分析方法

稀土总量用 EDTA 络合滴定法测定, 单一稀土含量用 ICP 法测定。

2 结果与讨论

2.1 盐酸对废抛光粉中稀土的浸出

抛光粉在生产过程中要加入氟以提高抛光粉的性能^[5], 抛光粉主要是由铈和镧组成, 在抛光粉产品中主要是以 CeO_2 、 La_2O_3 、 $CeOF_2$ 和 $LaOF$ 等形态存在, 从废抛光粉的化学成分分析结果可以计算出, 以氟氧化物存在的稀土占稀土总量的 30% 左右。上述存在形态中只有 La_2O_3 易溶于盐酸中, 其他几种形态都较难于溶解。而且上述几种存在形态是以固熔体形式存在而非简单的物理混合形式存在。因此, 从理论上用盐酸浸出时稀土的浸出率不会很高。以 6 mol/L 浓度 HCl 溶液, 在 $80^\circ C \sim 90^\circ C$ 对废抛光粉进行了浸出, 不同时间对稀土的浸出率结果如图 1 所示。

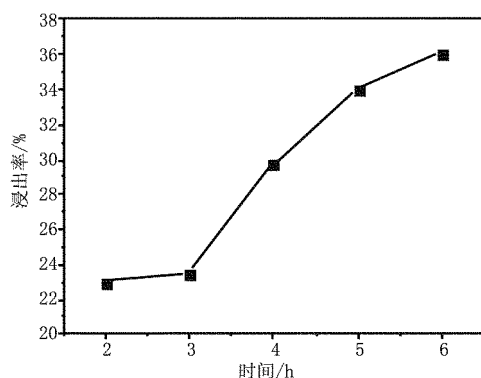


图 1 浸出时间对稀土浸出率影响

Fig. 1 Effect of leaching time on the leaching rate of rare earth

由图 1 可知, 随着浸出时间的增加, 稀土浸出率逐渐提高。在纯盐酸体系中, 浸出时间为 2 h 时, 稀土浸出率是 23.01%, 当浸出时间延长至 6 h 时, 稀土浸出率增加到 36.07%。随着浸出时间增加, 浸出率还可能有所提高, 但浸出时间过长, 盐酸挥发损失增大, 操作环境不好, 故纯盐酸体系提取稀土不可行。

2.2 混酸对废抛光粉中稀土的浸出

由于抛光粉中主量元素铈主要是以 CeO_2 的形式存在的, 由文献[6]可知, 四价铈能与 F^- 生成比较稳定的络合离子 $[CeF_2]^{2+}$, Ce^{4+} 也能稳定存在于硫酸体系中, 因此, 在盐酸浸出过程中加入部分 HF 或 H_2SO_4 有助于 CeO_2 的溶解, 从而提高稀土的浸出率。在保持总酸量不变的前提下, 用 H_2SO_4 或 HF 替代部分盐酸进行浸出, 结果分别如图 2 和图 3 所示。

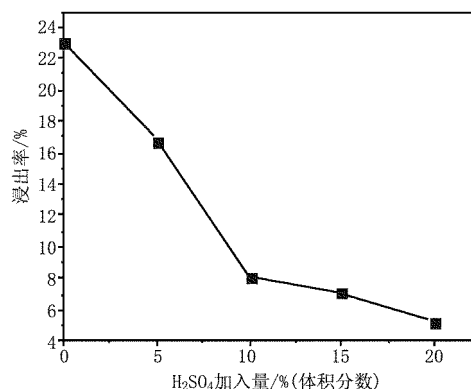


图 2 H_2SO_4 加入量对稀土浸出的影响(浸出时间 2 h)

Fig. 2 Effect of additive amount of H_2SO_4 on the leaching rate of rare earth

由图 2 可知, 对于 HCl - H_2SO_4 体系, 当 H_2SO_4 的加入量为 0 时, 稀土浸出率为 23.01%; 随着 H_2SO_4 加入量的增加, 稀土浸出率反而逐渐降低。这可能是由于在废抛光粉中的 F^- 主要以 $LaOF$ 和 $CeOF_2$ 的形式存在, 其中又以 $CeOF_2$ 为主, 在总酸量不变的前提下, $CeOF_2$ 不会溶解出来, 也就不能有 $[CeF_2]^{2+}$ 生成而增加浸出率; 同时因为废抛光粉中含有较多钠, 盐酸浸出稀土的同时也浸出了较多的钠, 加入硫酸后, 硫酸钠和硫酸稀土生成了不溶的复盐而留在渣中, 硫酸的加入量越多形成的复盐越多, 稀土的浸出率反而越低。所以 H_2SO_4 的加入会抑制稀土浸出。

对于 HCl - HF 体系(图 3), 随着 HF 加入量的增加, 稀土的浸出率先增大后减小, 由于 Ce^{4+} 与 F^- 生成 $[CeF_2]^{2+}$, 所以体系中增加 HF 有利于反应向着生成 $[CeF_2]^{2+}$ 的方向进行, 当 HF 的加入量占总酸量的 10% 时, 稀土的浸出率可达到 61.89%; 随着 HF 加入量的继续增加, 过量的 F^- 又会和浸出的三价的稀土离子生成难溶的氟化稀土, 从而降低了稀土的浸出率。

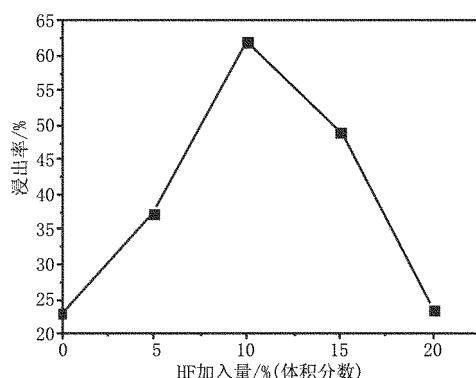


图3 HF的加入量对稀土浸出的影响(浸出时间2 h)

Fig. 3 Effect of additive amount of HF on the leaching rate of rare earth

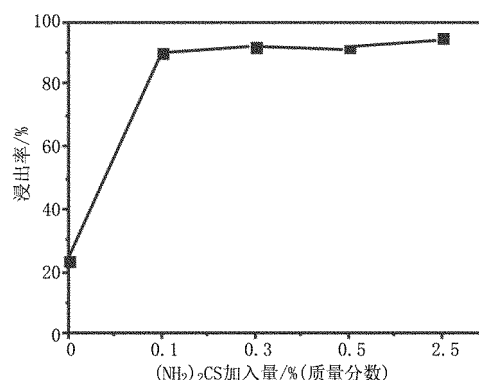
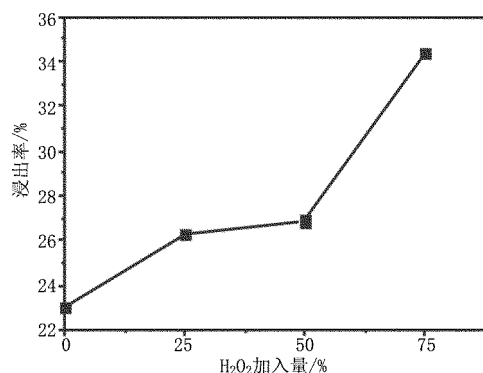


图5 还原剂A加入量对稀土浸出的影响(浸出时间2 h)

Fig. 5 Effect of additive amount of reducing agent A on the leaching rate of rare earth

2.3 添加还原剂对废抛光粉中稀土浸出

由于抛光粉中主量元素铈主要是以 CeO_2 的形式存在的, 盐酸浸出时 Ce^{4+} 能将 Cl^- 氧化生成氯气, 同时 Ce^{4+} 被还原成 Ce^{3+} 稳定存在于盐酸体系中, 因此在盐酸浸出过程中加入还原剂有助于提高稀土的浸出率。在保持盐酸浸出条件不变的前提下, 选用 H_2O_2 和还原剂A对废抛光粉中的稀土进行浸出, 结果分别如图4和图5所示。

图4 H_2O_2 的加入量对稀土浸出的影响(浸出时间2 h)

(双氧水的加入量折算成盐酸量的百分比)

Fig. 4 Effect of additive amount of H_2O_2 on the leaching rate of rare earth

由图4可知, 随着 H_2O_2 加入量的增加, 稀土浸出率也随之提高。因为在盐酸浸出过程中, H_2O_2 的加入可以使 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , 有助于铈的浸出。当 H_2O_2 加入量为75%时, 稀土的浸出率仅为34.33%, 而继续增加 H_2O_2 的加入量, 还会提高稀土浸出率, 但考虑到经济成本, $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系不可行。

还原剂A加入量对稀土浸出率的影响如图5所示。可见还原剂A在盐酸浸出条件不变的前提下能明显提高稀土的浸出率, 当还原剂A加入量为废抛光粉量的0.1%时, 稀土的浸出率可达到90.07%, 继续增加还原剂A加入量, 稀土的浸出率缓慢增加, 从回收成本考虑, 加入量不宜超过0.1%。还原剂A加入不仅提高了稀土的浸出率, 同时还抑制了氯气的放出, 使操作环境更加友好。

3 结论

用盐酸提取回收废抛光粉中的稀土技术可行。加入HF和 H_2O_2 能提高稀土的浸出率, H_2SO_4 的加入会抑制稀土浸出, 加入还原剂A可以使废抛光粉中稀土的浸出率达到90.07%。

参考文献:

- [1] 郭会超, 欧阳通. 改性废弃稀土抛光粉吸附除磷的研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2006, 45(4): 540-544.
- [2] 刘占泉, 王连源, 王庆梅, 等. 再生稀土抛光粉的制备方法[P]. 中国: CN1482195. 2004-03-17.
- [3] 田汝梅. 失效稀土抛光粉的再生方法[P]. 中国专利: CN1456624. 2003-11-19.
- [4] 许涛, 于亚辉, 吕保义, 等. 稀土抛光粉固体废粉资源特性研究[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(5): 22-25.
- [5] 黄绍东, 李学舜. 稀土抛光粉的应用及发展简介[J]. 稀土, 2008, 29(1): 59-63.
- [6] 李良才. 稀土提取及分离[M]. 内蒙古: 内蒙古科学技术出版社, 2011. 116-123.

Recovery of Rare Earth from Waste Polishing Powder

ZHAO Wen-yi, MENG Zhi-jun, LIU Hai-jiao, XU Yan-hui

(1. National Engineering Research Center of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China;
2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: Recovery of rare earth from waste polishing powder by hydrochloric acid leaching process was studied. The effect of adding amount of H_2SO_4 , HF, H_2O_2 and reducing agent A on the leaching rate of rare earth was investigated. The result showed that the leaching rate could be obviously improved by adding HF and reducing agent A, and could be more than 90% by adding reducing agent A in particular.

Key words: polishing powder; rare earth; leaching; CeO_2

钇高压相结构及超导转变温度的理论预测研究获进展

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室工程合金研究部陈粤博士、胡青苗研究员与杨锐研究员采用第一性原理方法结合进化算法,预测了压力高于 100 GPa 时钇的晶体结构,发现该条件下超导转变温度 T_c 随压力 P 增大而降低,与 100 GPa 以下时的 $T_c - P$ 关系相反。稀土金属元素钇在高压下发生超导转变,是具有最高超导转变温度的单质之一。实验研究表明,在压力低于 100 GPa 左右时,钇的超导转变温度随压力增加而单调升高。另一方面,随压力增加,钇中发生丰富的结构相变。当压力由 0 增大到 100 GPa 左右时,钇的结构相变序列为 hcp $\rightarrow$ Sm-type $\rightarrow$ dhcp $\rightarrow$ dfcc。因此,研究钇的高压结构转变及超导转变温度的耦合具有重要的理论意义与实用价值。目前,文献报道的最高压力为 100 GPa 左右,更高压力下钇的晶体结构以及能否通过继续增大压力获得更高的超导转变温度,是超导和高压研究领域的一个前沿问题。工程合金研究部科研人员采用第一原理结合进化算法预测,在 97 GPa 左右时,钇发生由 dfcc 到 oF16-Fddd 或 hP3-P3121 结构相变。两种新型的高压晶体结构 oF16-Fddd 及 hP3-P3121 能量比其它晶体结构更低。声子散射谱的计算结果表明,这两种结构都不存在振动虚频。上述结果分别从能量学和动力学角度说明 oF16-Fddd 及 hP3-P3121 结构在 97 GPa 以上能够稳定存在。通过分析电子分波态密度、能带以及电荷密度,研究发现高压下 s $\rightarrow$ d 电子转移以及电子向晶格间隙处的偏聚对 oF16-Fddd 与 hP3-P3121 相的稳定性有重要贡献。在确定了钇在不同压力下的稳定相结构的基础上,研究人员采用第一原理线性响应理论,预测了钇在不同压力下的稳定晶体结构对应的超导转变温度 T_c 。在 100 GPa 以下时, T_c 随压力增大而单调升高,与实验值符合良好。但当压力大于 100 GPa 时,理论计算预测 T_c 随着压力的增大而下降。这意味着无法采用增大压力的方法得到更高的钇超导转变温度。该研究工作对理解钇的高压相变及超导转变具有重要的意义,为相关领域的实验研究指引了方向。研究成果发表于 Physical Review Letters 109, 157004(2012)。相关工作还发表于 Physical Review B 84, 132101(2011)。

[中国科学院网站]