

废稀土抛光粉盐酸浸出过程研究^①

吴希桃^{1,2}, 张洁¹, 吴海国^{1,2}, 谢圣中^{1,2}, 杨庆山^{1,2}, 江名喜^{1,2}

(1.湖南有色金属职业技术学院,湖南 株洲 412006; 2.湖南省矿区环境综合治理工程技术研究中心,湖南 长沙 410126)

摘要:采用盐酸直接浸出方式从稀土废抛光粉中回收稀土,考察了盐酸浓度、浸出温度、浸出时间和液固比对稀土和主要杂质元素 Al_2O_3 浸出率的影响,并探讨了浸出机理。结果表明,HCl 体系单级浸出的优化条件为:HCl 浓度 8 mol/L、浸出温度 80 °C、浸出时间 3 h、液固比 4:1,此时稀土元素浸出率为 90.81%, Al_2O_3 浸出率为 43.68%。对比了单级浸出、二级浸出和三级逆流浸出效果,证实三级逆流浸出时稀土浸出率高达 98.38%,浸出液中稀土总量增加,有利于稀土元素的下一步萃取回收,大大降低了回收成本。

关键词:废稀土抛光粉; 预处理; 三级逆流浸出; 机理分析; 稀土; 盐酸浸出

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.025

文章编号: 0253-6099(2023)02-0109-05

Hydrochloric Acid Leaching Process of Rare Earth Polishing Powder Waste

WU Xitao^{1,2}, ZHANG Jie¹, WU Haiguo^{1,2}, XIE Shengzhong^{1,2}, YANG Qingshan^{1,2}, JIANG Mingxi^{1,2}

(1.Hunan Nonferrous Metals Vocational and Technical College, Zhuzhou 412006, Hunan, China; 2.Hunan Province Engineering Technology Research Center for Comprehensive Environmental Management of Mining Area, Changsha 410126, Hunan, China)

Abstract: A hydrochloric acid leaching process was adopted to recover rare earth from rare earth polishing powder waste. The effects of hydrochloric acid concentration, leaching temperature, leaching time and liquid-solid ratio on the leaching rates of rare earth and main impurity Al_2O_3 were investigated, and the leaching mechanism was also discussed. It is found that the optimal conditions for single-stage leaching with HCl system are as follows: HCl concentration of 8 mol/L, leaching temperature of 80 °C, leaching-time of 3 h, and liquid-solid ratio of 4:1. Under such conditions, the leaching rates of rare earth and Al_2O_3 are 90.81% and 43.68%, respectively. Based on the comparison of results from single-stage leaching, two-stage leaching and three-stage countercurrent leaching, it is shown that the leaching rate of rare earth by three-stage countercurrent leaching can be up to 98.38%. An increased amount of rare earth in the leaching solution is beneficial to the extraction and recovery of rare earth elements in the next step, thus greatly cutting recovery cost.

Key words: rare earth polishing powder waste; pretreatment; three-stage countercurrent leaching; mechanism analysis; rare earth; hydrochloric acid leaching

钕基稀土抛光粉是一种性能优良的抛光材料,具有良好的耐磨性能和耐腐蚀性能,被广泛应用于电子器件、光学玻璃等领域^[1-2]。随着稀土抛光粉需求量逐年增加,废稀土抛光粉排放量也随之增大。废稀土抛光粉中含有 60% 以上的稀土(以 REO 计),其中主要是 CeO_2 , 次为 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 以及少量的非稀土元素(铝、硅、氟等)。目前,废弃稀土抛光粉多采用直接填埋的办法处理,不仅占用土地,还浪费了大量稀土资

源,因此,对其开展循环利用研究非常必要^[3-13]。废弃稀土抛光粉资源化利用技术主要分为纯物理法回收稀土^[7-8]、酸-助剂浸出回收稀土^[9-11]、碱处理-酸浸出回收稀土^[12-13]。纯物理法回收稀土成本低,但回收的抛光粉纯度低、寿命短,只能用于低端市场;酸-助剂浸出回收稀土助剂成本高,且部分助剂对环境污染较大;碱处理-酸浸出回收稀土时碱处理会产生大量的碱性废水,环境压力大。针对上述问题,本文提出盐酸三级逆流

① 收稿日期: 2022-09-03

基金项目: 湖南省矿区环境综合治理工程技术研究中心项目(2022TP2068); 湖南省教育厅科学研究项目(22B1048)

作者简介: 吴希桃(1984—),女,湖南涟源人,硕士,高级工程师,研究方向为稀土资源回收。

通信作者: 江名喜(1969—),男,湖南株洲人,博士,高级工程师,主要从事纳米粉体的制备及有色金属废料回收。

直接浸出工艺,不需要添加辅助试剂,反应条件温和,并可获得较好的稀土浸出效果,有望为废抛光粉回收稀土提供新方法。

1 实验

1.1 实验原料及设备

废稀土抛光粉(REPPW)来自湖南某手机触摸屏厂。REPPW在鼓风干燥箱105℃烘干后研磨过筛,粒度 D_{50} 为150 μm 。REPPW化学成分表如表1所示。从表1可以看出,REPPW中主要成分为 CeO_2 ,其次为 La_2O_3 ,其余主要为非稀土杂质 SiO_2 、 Al_2O_3 、F等。 SiO_2 主要来源于抛光过程中产生的细玻璃粉,而 Al_2O_3 来源于抛光过程中加入的混凝剂 AlCl_3 水解产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[13],F来源于抛光粉制备过程中为增加抛光效率而添加的氟化物^[14]。

表1 REPPW化学成分(质量分数) %

La_2O_3	CeO_2	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	F
24.35	41.55	2.98	13.31	0.39	1.08	3.01

实验所用化学试剂均为分析纯,由国药化学试剂有限公司提供。

实验仪器主要有SD-1型振动研磨机、8411型电动震筛机、JB90-SH数显恒速电动搅拌机、水浴锅、101型电热鼓风干燥箱、2XZ-0.5型旋片真空抽滤机、烧杯等。

1.2 实验方法

称取一定量废稀土抛光粉焙烧后,放入水浴反应锅中,按照一定液固比加酸浸出,浸出后过滤、洗涤、烘干、称重,分析渣中主要元素含量,计算浸出率。

三级逆流浸出示意图见图1。图中S表示浸出渣,L表示浸出液。每级按照单因素实验确定的优化条件浸出,过滤后浸出液用于上一级浸出渣浸出,浸出渣则用于下一级浸出液浸出。预焙烧废抛光粉应与酸溶液接触3次,酸溶液也应与浸出渣接触3次。

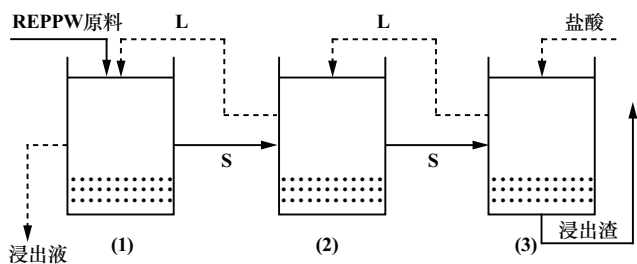


图1 三级逆流浸出示意图

原料和浸出液中稀土含量均采用EDTA容量法测

定,二氧化硅和氟浓度分别采用高氯酸脱水重量法和氟离子选择电极法测定。

2 实验结果与讨论

2.1 添加剂种类对浸出过程的影响

分别向浸出液中添加10%铁粉、10%NaF(相对废稀土抛光粉的质量)、体积分数10%的 H_2O_2 (相对浸出液的体积),并与不添加任何物质的空白组对照,在盐酸浓度8 mol/L、液固比4:1、浸出温度80℃、浸出时间3 h条件下搅拌浸出,添加剂对稀土(以REO计)和铝(以 Al_2O_3 计)浸出率的影响如表2所示。从表2可知,铁粉需要消耗大量盐酸,降低了体系中盐酸浓度,故加入铁粉反而降低了稀土浸出率; F^- 能够与溶液中的La、Ce离子生成氟化稀土沉淀,加入NaF降低了稀土浸出率; H_2O_2 作为还原剂,能把4价铈还原成3价铈。有学者认为还原剂 H_2O_2 的加入能够大大提高Ce的浸出率^[15],但本文发现 H_2O_2 的加入对稀土和铝浸出率影响不大。

表2 添加剂种类对浸出率的影响

添加剂种类	REO 浸出率/%	Al_2O_3 浸出率/%
铁粉	85.35	40.98
NaF	80.76	39.21
H_2O_2	91.03	44.15
无添加剂	90.95	43.47

考虑浸出成本以及可操作性,后续浸出实验选择不加入添加剂。

2.2 焙烧对浸出过程的影响

不加入添加剂,浸出条件为:盐酸浓度8 mol/L、液固比4:1、浸出温度80℃、浸出时间3 h,对比了废稀土抛光粉直接盐酸浸出、700℃焙烧预处理后再浸出的REO和 Al_2O_3 浸出率变化,结果如表3所示。经过焙烧之后,稀土浸出率变化不大,铝浸出率大大降低,主要是因为焙烧后,无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化成 Al_2O_3 , Al_2O_3 与盐酸反应比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 缓慢得多。铝作为杂质元素,浸出率越低越好,故以下实验均选择将废稀土抛光粉焙烧预处理之后再行盐酸浸出。

表3 焙烧预处理对浸出率的影响

类别	REO 浸出率/%	Al_2O_3 浸出率/%
未焙烧预处理	89.27	89.92
焙烧预处理	90.95	43.47

2.3 盐酸浸出过程参数选择

浸出温度80℃、浸出时间3 h、液固比4:1,盐酸

浓度对浸出过程的影响如图2所示。从图2可以看出,盐酸体系中,盐酸浓度2~8 mol/L时,随着H⁺浓度增加,REO、Al₂O₃浸出率急剧增加,这说明,随着盐酸浓度增大,单位体积内盐酸分子数增大,反应速度加快。盐酸浓度8 mol/L时,REO、Al₂O₃浸出率分别为91.35%、44.47%。盐酸浓度超过8 mol/L后,REO、Al₂O₃浸出率稍有增加,盐酸浓度12 mol/L时,REO、Al₂O₃浸出率分别为93.32%、46.15%。但盐酸浓度过高,操作环境不好,且易对设备产生腐蚀作用,故选择盐酸浓度为8 mol/L。

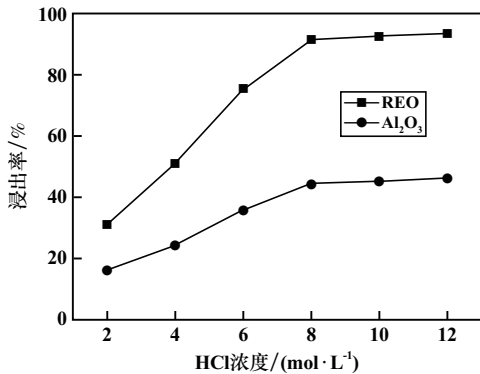


图2 盐酸浓度对浸出过程的影响

盐酸浓度8 mol/L、浸出时间3 h、液固比4:1,浸出温度对REO和Al₂O₃浸出率的影响如图3所示。50~80℃时,随着浸出温度升高,REO和Al₂O₃浸出率显著提高,浸出温度超过80℃后,温度升高对浸出率的影响不大。考虑到浸出成本以及高温对盐酸挥发的影响,选择浸出温度为80℃。

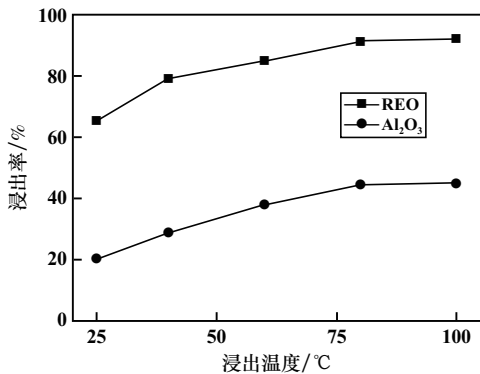


图3 浸出温度对浸出过程的影响

盐酸浓度8 mol/L、浸出温度80℃、液固比4:1,浸出时间对浸出过程的影响如图4所示。可以看出,浸出时间对REO和Al₂O₃浸出率的影响比盐酸浓度的影响小。浸出3 h后,继续增加浸出时间,REO和Al₂O₃浸出率几乎不变。考虑到生产周期和经济效益,选择浸出时间为3 h,此条件下REO和Al₂O₃浸出

率分别为89.46%和43.23%。

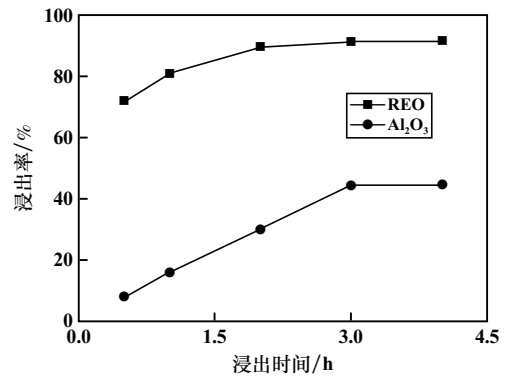


图4 浸出时间对浸出过程的影响

盐酸浓度8 mol/L、浸出温度80℃、浸出时间3 h,液固比对浸出过程的影响如图5所示。稀土、铝浸出率随液固比增大而升高,特别是在液固比较低时,稀土、铝浸出效率随液固比增大明显增大。这说明,随着液固比增大,液固两相接触更充分,酸浸反应进行得更彻底。但液固比超过4:1以后,进一步扩大液固比,浸出率几乎不变。为了保证稀土浸出效率,适宜的液固比为4:1。

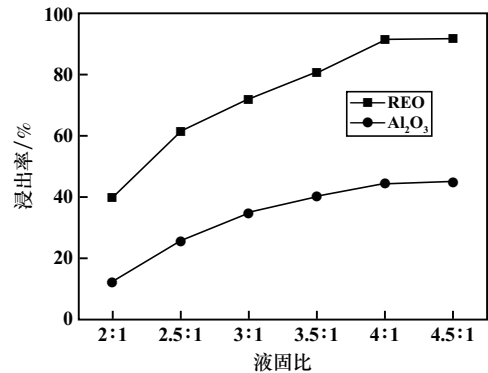


图5 液固比对浸出过程的影响

2.4 验证实验

综合以上分析,盐酸体系浸出的优化浸出参数为:盐酸浓度8 mol/L、浸出温度80℃、浸出时间3 h、液固比4:1。在该工艺条件下进行重复实验,结果如表4所示。由表4可知,在优化工艺条件下,REO和Al₂O₃平均浸出率分别为90.81%和43.68%。

表4 验证实验结果

试验编号	REO 浸出率/%	Al ₂ O ₃ 浸出率/%
1	90.34	43.74
2	89.98	42.53
3	92.11	44.77
平均	90.81	43.68

2.5 三级逆流浸出

对比了单级浸出、两级浸出和三级逆流浸出条件下的稀土和铝浓度和浸出率,结果如表5所示。从表5可以看出,三级逆流浸出稀土和铝浸出率均有所提高,特别是稀土浸出率提高明显,浸出液中稀土总量增加,有利于浸出液中稀土元素的下一步萃取回收,大大降低了回收成本。

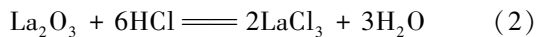
表5 不同浸出方式下各物质浓度和浸出率

浸出方式	浓度/(g·L ⁻¹)		浸出率/%	
	REO	Al ₂ O ₃	REO	Al ₂ O ₃
单级浸出	149.25	3.21	90.81	43.68
两级浸出	156.03	3.29	94.75	45.13
三级逆流浸出	162.68	3.38	98.38	46.22

2.6 浸出过程机理分析

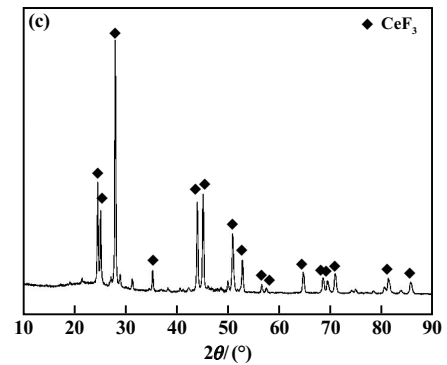
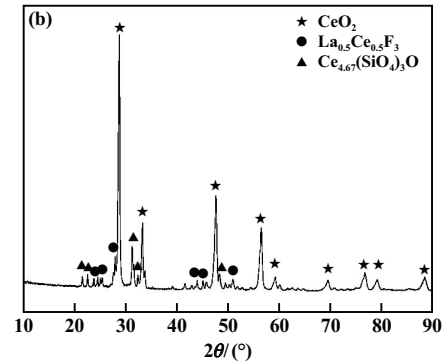
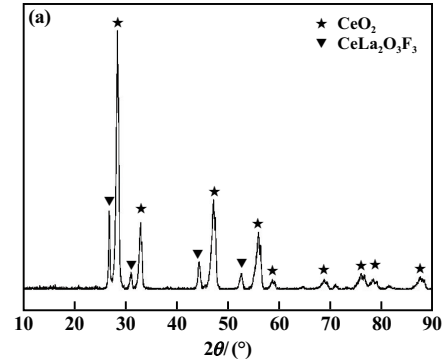
2.6.1 XRD 分析

采用经过700℃焙烧预处理的原料,在盐酸浓度8 mol/L、浸出温度80℃、浸出时间3 h、液固比4:1条件下盐酸浸出,对REPPW原料、REPPW预处理料以及REPPW预处理后盐酸浸出渣进行了XRD分析,结果如图6所示。结果表明,REPPW主要相为CeO₂(立方萤石结构)和CeLa₂O₃F₃(CeF₃·La₂O₃)。化学成分分析结果显示,REPPW中含有Al(OH)₃和SiO₂,但在XRD中均没有衍射峰,可能为非晶态。在XRD中也看不到La₂O₃的衍射峰,且CeO₂衍射峰向低角度偏移,说明La₂O₃在CeO₂晶格中以固溶体形式存在。La³⁺分为两部分:一部分La³⁺固溶于CeO₂晶格,另一部分La³⁺与F形成新相CeLa_{0.5}Ce_{0.5}F₃(1/2LaF₃·1/2CeF₃)和Ce_{4.67}(SiO₄)₃O,同时存在La₂O₃和Al₂O₃(由Al(OH)₃转化),但并不在衍射峰中显示。浸出渣只剩下CeF₃,说明CeO₂已全部溶解。浸出过程主要发生了如下反应:



2.6.2 浸出过程电位-pH图分析

经过预焙烧,La、Ce和Al主要以氧化物形式存在。因此,酸浸过程可近似描述为如表6所示的反应。假设可溶性离子活度均为1,根据热力学数据库Factsage查找酸浸过程中不同组分在室温下的生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^0$,进而求出在室温下酸浸过程中的反应吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^0$,其 $\Delta_r G_m^0 = \Delta_f G_m^0(\text{产物}) - \Delta_f G_m^0(\text{反应物})$,计算反应方程式热力学结果,同样示于表6。



(a) REPPW 原料; (b) REPPW 焙烧预处理料;
(c) REPPW 焙烧预处理后酸浸渣

图6 样品XRD图谱

表6 可能的反应热力学数据

序号	反应式	$\Delta_r G_m^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	E-pH关系式
①	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-124.91	pH=3.65
②	$\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{La}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-395.28	pH=11.55
③	$\text{CeO}_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e} = \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-120.48	$E = 1.25 - 0.24\text{pH}$
④	$2\text{CeO}_2 + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} = \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	108.19	$E = -0.56 - 0.06\text{pH}$
⑤	$\text{CeO}_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	47.74	pH=-2.09
⑥	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e} = \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	-168.22	$E = 1.74$
⑦	$\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Ce}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-349.15	pH=10.20
Ⓐ	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	-474.38	$E = 1.23 - 0.06\text{pH}$
Ⓑ	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.00	$E = -0.06\text{pH}$

根据表6得出La-Ce-Al-H₂O体系的电位-pH图如图7所示。由图7可知,线Ⓐ为氧电极线,线Ⓑ为氢电

极线,线④以上为 O_2 稳定区,线⑤以下为 H_2 稳定区,线④和线⑤围成的区域为水热力学稳定区。 Ce_2O_3 电极线始终在氧电极线④之下,因此 Ce_2O_3 很容易被氧化成 CeO_2 。在 $pH < -2.09$ (即 $C(HCl) > 1 \times 10^{2.09} \text{ mol/L}$,超过实际可能酸度范围)时, Ce^{4+} 电极线始终在氧电极线④之上,说明此 pH 值范围 Ce^{4+} 不能在水溶液中稳定存在,此时 CeO_2 不能直接酸浸成 Ce^{4+} ,而是 Ce^{3+} (线⑥、③、⑦围成的区域为 Ce^{3+} 稳定区)。氧电极线④、氢电极线⑤分别与线③相交,交点分别为 $(0.14, 1.21)$ 和 $(6.94, -0.42)$,说明在 $0.14 < pH < 6.94$ 范围内, CeO_2 能分解成 Ce^{3+} 并稳定存在于水溶液中。线①表明, Al^{3+} 在 $pH < 3.65$ 时能够在水溶液中稳定存在。而 La_2O_3 和 CeO_2 在 $pH = 11.55$ 和 10.20 时便可溶解成 La^{3+} 和 Ce^{3+} ,但在这种 pH 值条件下,溶液中 La^{3+} 、 Ce^{3+} 已大量水解 (La^{3+} 、 Ce^{3+} 水解 pH 值分别为 6.9 和 6.2)^[16],至少应该控制体系 $pH < 6.2$ 。图中 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 稳定存在的 pH 值范围为: $Al^{3+} < Ce^{3+} < La^{3+}$,说明 Al_2O_3 是较难浸出的,这个结论和实验结果相符。

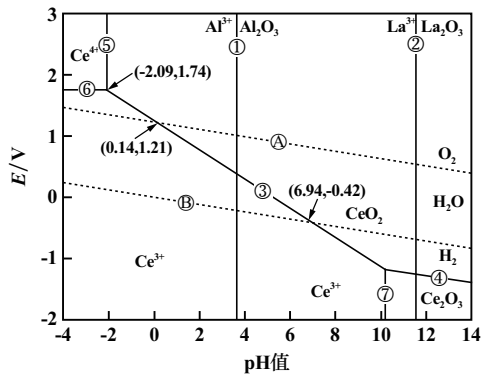


图7 Al-La-Ce- H_2O 体系电位-pH 图

3 结 论

1) 废稀土抛光粉化学成分分析结果表明,废抛光粉稀土含量在 60% 以上,主要成分为 CeO_2 和 La_2O_3 。

2) 盐酸浸出的优化参数为:盐酸浓度 8 mol/L 、浸出温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 3 h 、液固比 $4:1$ 。在优化工艺条件下进行重复实验,稀土元素平均浸出率为 90.81% ,主要杂质元素 Al_2O_3 平均浸出率为 43.68% 。

3) 对比了盐酸单级浸出、两级浸出和三级逆流浸出的效果,证实三级逆流浸出时稀土和铝浸出率均有所提高,特别是稀土浸出率提高至 98.38% ,浸出液中稀土总量增加,有利于浸出液中稀土元素下一步萃取回收,大大降低了回收成本。

参考文献:

- [1] Asadollahzadeh M, Torkaman R, Torab-Mostaedi M, et al. Enhancing Cerium Recovery from Leaching Solution of Glass Polishing Powder Waste Using Imidazolium Ionic Liquid[J]. Waste and Biomass Valorization, 2021(12):1529-1538.
- [2] Borra C R, Vlught T, Yang Y, et al. Recovery of rare earths from glass polishing waste for the production of aluminium-rare earth alloys[J]. Resources Conservation and Recycling, 2021,174:105766.
- [3] 廖财斌,任国兴,赵卫夺,等. 三元正极材料废粉氢还原-水浸提锂过程典型杂质的影响[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):85-89.
- [4] 焦芬,史柯,覃文庆,等. 废旧镍钴锰电池回收工艺及污染控制概述[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):153-158.
- [5] YIN X W, LIU M, WAN B C, et al. Recycled Nd-Fe-B sintered magnets prepared from sludges by calcium reduction-diffusion process[J]. J Rare Earths, 2018,36(12):54-61.
- [6] LIAO C F, LI Z Y, ZENG Y L, et al. Selective extraction and recovery of rare earth metals from waste fluorescent powder using alkaline roasting-leaching process[J]. J Rare Earths, 2017,35(10):1008-1013.
- [7] 赵强,杜健,王秀艳,等. 专家教你提取稀土元素-废弃稀土抛光粉中稀土元素的三种回收方法[J]. 金属世界, 2012(5):14-16.
- [8] Hashiguchi K, Mishima F, Akiyama Y, et al. Magnetic Separation System for Recovery of Glass Polishing Agent[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2013,23(3):1-4.
- [9] Poscher A, Luidold S, Schneideritsch H, et al. Extraction of Lanthanides from Spent Polishing Agent[M]//Rare Earths Industry: Technological, Economic and Environmental Implication. Elsevier Inc, 2016:209-222.
- [10] 赵文怡,孟志军,刘海蛟,等. 废抛光粉中稀土的回收[J]. 稀土, 2012(6):75-78.
- [11] Namil Um, Tetsuji Hirato. Dissolution Behavior of La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , CaO and Al_2O_3 in Sulfuric Acid Solutions and Study of Cerium Recovery from Rare Earth Polishing Powder Waste via Two-Stage Sulfuric Acid Leaching[J]. Materials Transactions, 2013,54(5):713-719.
- [12] 潘悦怡,杨玉飞,黄启飞,等. 废抛光粉中 Si、Al 杂质脱除技术研究[J]. 环境工程技术学报, 2018(1):92-97.
- [13] Kato K, Yoshioka T, Okuwaki A. Study for Recycling of Ceria-Based Glass Polishing Powder[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000,39(4):943-947.
- [14] 杨国胜,崔凌霄,谢兵,等. 氟对铈基稀土抛光粉性能的影响研究[J]. 稀土, 2016(6):80-85.
- [15] 廖春发,陈静远,曾颜亮,等. 选择性还原浸出废旧稀土绿色荧光粉及热力学分析[J]. 稀土, 2015(6):7-12.
- [16] WANG J, XU Y, WANG L, et al. Recovery of rare earths and aluminum from FCC catalysts manufacturing slag by stepwise leaching and selective precipitation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017(5):3711-3718.

引用本文: 吴希桃,张洁,吴海国,等. 废稀土抛光粉盐酸浸出过程研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):109-113.