

文章编号:1673-9981(2008)01-0067-04

还原分离法制取粗铈回收率的影响因素

李杏英, 刘志强, 陈怀杰, 林衍洲

(广州有色金属研究院稀有金属所, 广东 广州 510650)

摘 要: 介绍了还原分离法制取粗铈的理论依据和工艺流程, 对影响粗铈回收率的因素进行了研究. 结果表明, 粗铈的回收率随氧化钪铈钆富集物中稀土总量和氧化铈含量的增加而提高; 硫酸亚铈分解不完全对粗铈回收率的影响较大. 同时分析了影响硫酸亚铈分解不完全的主要因素并提出了解决办法, 最后提出了粗铈生产过程中废料回收的工艺流程.

关键词: 还原分离法; 粗铈; 回收率

中图分类号: TF803.27; TF845

文献标识码: A

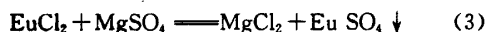
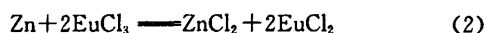
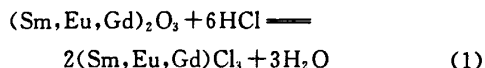
近年来, 稀土湿法分离生产企业间的竞争非常激烈, 利润空间变得微乎其微, 要想生存下去, 只有在生产管理上下功夫, 尽可能地降低生产成本, 提高回收率. 高纯氧化铈的制备工艺分为还原分离法制取粗铈和锌粉还原-碱度法制取荧光级高纯氧化铈^[1]. 本文主要研究还原分离法制取粗铈过程中影响回收率的几个因素, 同时提出了粗铈生产过程中废料回收的工艺流程.

1 工艺流程

1.1 基本原理

还原分离法制取粗铈的基本原理^[1-2]: 根据 Sm, Eu, Gd 还原电位的差异, 在 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} 的氯化物水溶液中, 将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} , 再用硫酸镁沉淀 Eu^{2+} , 从而达到铈与钪、钆的分离, 所生成的硫酸亚铈经氧化分解后, 采用碳酸氢铵沉淀制得粗铈.

主要反应如下:



1.2 工艺流程

还原分离法制取粗铈的主要工艺条件如下.

(1) 溶解工序: 用盐酸溶解氧化钪铈钆富集物, 待溶解完全后调整溶液最终 pH 为 1.5~2; (2) 还原工序: 还原前氯化钪铈钆溶液的 pH 为 2~3, 稀土总量 (TREO) 为 280 g/L, 还原过程中硫酸镁和锌粉按 $w(\text{氧化铈}) : w(\text{硫酸镁}) : w(\text{锌粉}) = 1 : 2.5 : 1$ 加入; (3) 分解工序: 盐酸的浓度为 $\varphi(\text{盐酸}) : \varphi(\text{水}) = 1 : 1$, $w(\text{还原所得固体}) : w(\text{稀盐酸}) = 1 : 3$; (4) 沉淀工序: 沉淀过程中碳酸氢铵按 $w(\text{氧化铈}) : w(\text{碳酸氢铵}) = 1 : 1.8$ 加入.

还原分离法制取粗铈的工艺流程见图 1.

2 影响回收率的几个因素

2.1 氧化钪铈钆富集物中稀土总量的影响

图 2 为富集物中 $w(\text{氧化铈}) = 8.0\%$ 时, 氧化钪铈钆富集物中稀土总量对回收率影响的曲线图.

收稿日期: 2007-04-05

作者简介: 李杏英 (1968-), 女, 湖南醴陵人, 高级工程师.

从图2可以看出,粗铈回收率随稀土总量的增大而略有提高。在还原工序稀土总量对氧化铈回收率有影响。当氧化铈铈富集物中稀土总量偏低时,非稀土量相应偏高,即铁铝氧化物等杂质的量偏高,造成粗铈回收率低。这是由于在还原过程中 Fe^{3+} 能被还原成 Fe^{2+} ,如果铁含量偏高,势必影响到 Eu^{3+} 的还原;还原开始时料液的pH为2~3,还原结束后料液的pH为5~6,在此条件下铁和铝形成了氢氧化物

胶状沉淀,给料液的过滤带来困难。同时,由于胶状沉淀中夹带部分小颗粒的硫酸亚铈,造成铈的损失,导致粗铈回收率偏低。目前,大部分稀土生产厂家在还原前采用环烷酸一级萃取法除去料液中的铁、铝等杂质。本文采用的是添加适量冰醋酸调整还原料液的pH,使料液易过滤,在制取高纯氧化铈工序时再进一步除去铁、铝等杂质。

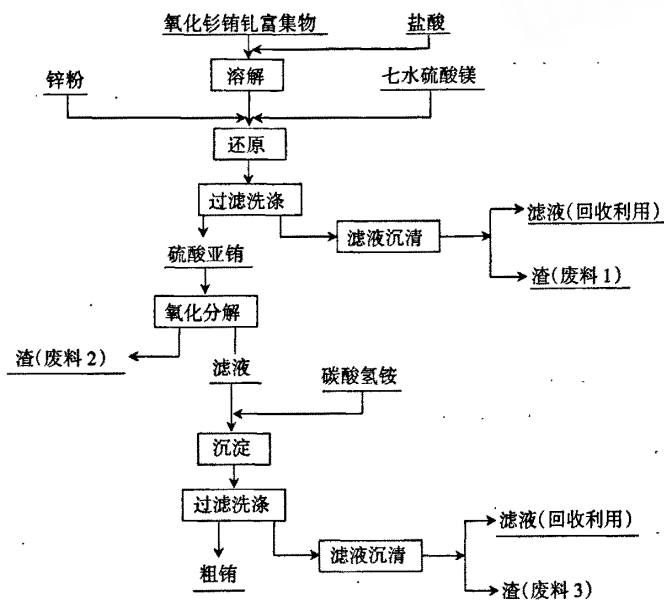


图1 还原分离法制取粗铈的工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram for the preparation of crude europium by reduced separation method

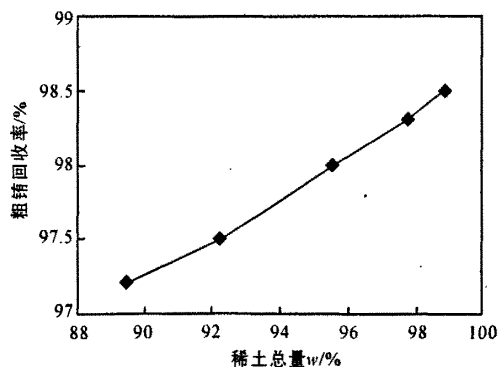


图2 稀土总量对粗铈回收率的影响

Fig. 2 Effect of gross of rare earth metals on the recovery rate of europia

2.2 氧化铈含量的影响

图3为富集物中稀土的质量分数约为95.0%时,富集物中氧化铈的含量对回收率影响的曲线图。从图3可以看出,氧化铈的含量对粗铈回收率的影响比较明显,氧化铈含量越高,粗铈的回收率越高。

2.3 硫酸亚铈分解率的影响

图4为硫酸亚铈分解率对粗铈回收率影响的曲线图。从图4可以看出,硫酸亚铈分解率对回收率的影响较大,随着硫酸亚铈分解率的降低,粗铈的回收率也降低。造成硫酸亚铈分解率偏低的原因是,溶液中存在 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 等,这些离子容易与稀土硫酸盐形成 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 型复盐,其中Me为 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ , $x=2\sim4$ 。为了保证硫

酸亚铈分解完全,一是加入低钠硫酸镁、加强溶液搅拌及降低溶液中的铵离子浓度;二是对分解过程中

所使用的盐酸浓度和加入量及通风条件等进行严格控制。

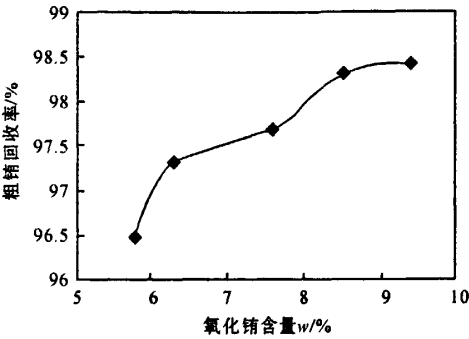


图 3 铈钪钆富集物中氧化铈含量对粗铈回收率的影响
Fig. 3 Effect of the purity of europia in Sm-Eu-Gd concentr-
trate on the recovery rate

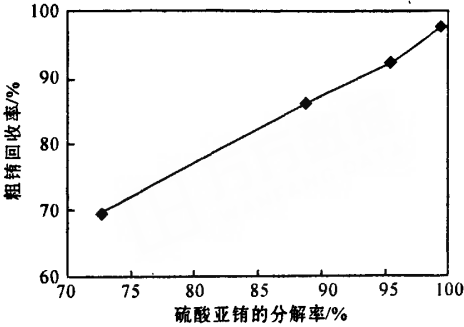


图 4 硫酸亚铈分解率对回收率的影响
Fig. 4 Effect of incomplete decomposition of subeuropous
sulphate on the recovery rate

3 废料回收

粗铈生产过程中的废料主要为钪、钆沉清池固体渣(废料 1)、分解槽滤渣(废料 2)和粗铈滤液沉清池固体渣(废料 3)。为了提高粗铈的回收率,应对以上废料中的氧化铈进行回收。

3.1 钪、钆沉清池固体渣的回收

废料 1 中稀土总量(湿重)质量分数为 20.0%~30.0%,氧化铈质量分数为 35.0%~45.0%,氧化铈以碳酸盐和硫酸亚铈的形式存在。图 5 为回收废料 1 的原则流程图。

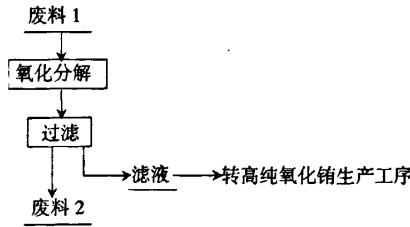


图 5 回收废料 1 的工艺流
Fig. 5 Process flow diagram of the waste 1 recycling

3.2 分解池滤渣的回收

废料 2 主要是由于硫酸亚铈分解不完全而产生的废料,其中稀土总量(干重)质量分数为 35.0%~45.0%,氧化铈质量分数为 35.0%~45.0%,氧化

铈大部分是以硫酸复盐形式存在,少部分是以硫酸盐形式存在。图 6 为回收废料 2 的原则流程图。

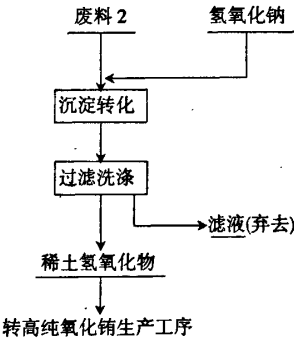


图 6 回收废料 2 的工艺流程
Fig. 6 Process flow diagram of the waste 2 recycling

3.3 沉清池滤渣的回收

废料 3 主要是在滤液沉清过程中产生的,其中稀土质量分数小于 0.03%,没有回收价值,弃之。

4 结 论

(1)粗铈的回收率随氧化铈钪钆富集物中稀土总量和氧化铈含量的增大而提高。

(2)硫酸亚铈分解不完全对粗铈回收率的影响较大。为了保证硫酸亚铈分解完全,一方面采用加入

低钠硫酸镁、加强溶液搅拌及降低溶液中的铵离子浓度;另一方面对分解过程中所使用的盐酸浓度和加入量及通风条件等进行严格控制,以提高硫酸亚铕的分解率。

(3)废料回收是提高粗铕回收率的一个重要因素,废料1和废料2具有回收价值且能够回收,废料3无回收价值。

参考文献:

- [1] 吴炳乾. 稀土冶金学[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1997.
- [2] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

Factors influencing the recovery rate of crude europium prepared by reduced separation method

LI Xing-ying, LIU Zhi-qiang, CHEN Huai-jie, LIN Yan-zhou

(Research Institute of Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The theoretic basis and process flow for the crude europium preparation by reduced separation method are introduced. Several influencing factors of recovery rate were studied. The results show that the recovery rate increased as the increase of the content of rare earth metals in Sm-Eu-Gd concentrate and the purity of europia. The incomplete decomposition of subeuropous sulphate had a great effect on the recovery rate. The main factors that influenced the decomposition and solution were analyzed. The process flow of waste recycling in the crude europium production was also investigated.

Key words: reduced separation method; crude europium; recovery rate