

文章编号:1673-9981(2016)02-0075-06

荧光级氧化铕生产工艺评述*

杨德华¹, 刘志强²

1. 广东富远稀土新材料股份有限公司, 广东 平远 514600;

2. 广东省稀有金属研究所, 广东省稀土开发及应用重点实验室, 广东 广州 510650

摘要:介绍了国内外荧光级氧化铕的生产现状及主要生产方法和工艺流程,分析了各种方法的优缺点及主要发展趋势.重点介绍了电解还原-萃取法生产荧光级氧化铕新工艺的优缺点及应用情况.

关键词:氧化铕;分离提纯;工艺;电解还原

中图分类号: TF804

文献标识码: A

铕作为稀土元素之一,是很好的发光材料激活剂,如 Eu^{3+} 是红色发光材料的激活剂, Eu^{2+} 是蓝色发光材料的激活剂.目前,铕被广泛应用于 LED、三基色节能灯、高清晰度显示屏等^[1].氧化铕在发展迅速的光电新材料技术中显示出极其重要的地位和作用,这也使荧光级氧化铕的研究颇受关注.

铕在十七个稀土元素中所占比例较低,澳大利亚独居石中 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 为 0.07%~0.10%;美国芒廷帕斯氟碳铈矿中 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 为 0.11%;我国包头混合型稀土精矿中 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 为 0.20%,四川氟碳铈矿中 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 为 0.10%,广东、江西、广西、福建等地的南方离子吸附型稀土矿中 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 为 0.50%~0.80%^[1].由于稀土元素种类多,各元素的性质相似,并且铕在所有稀土元素中的配分很低,因此很难一步分离制得纯度大于 99.99% 的荧光级氧化铕.

1 荧光级氧化铕的生产过程及工艺

目前,荧光级氧化铕的生产工艺复杂,其生产过程一般分为三步:第一步钐钕富集物的制备;第二步粗铕的制备;第三步荧光级氧化铕的制备.本文将按其生产的三个步骤来介绍国内外的生产现状.

1.1 钐钕富集物的制备

铕在 17 个稀土元素中所占比例较低,一般 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 为 0.07%~0.80%.为了生产荧光级氧化铕,国内外均先将铕进行初步富集.随着萃取工艺水平的快速发展,目前无论是氟碳铈矿还是离子吸附型稀土矿,几乎都采用萃取分离生产 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ 约 5%~10% 的钐钕富集物.国内外稀土萃取分组均采用 P507-HCl 体系,往往按“四分组”效应首先将原料分为轻、中、重稀土富集物,分组的切割位置通常选择边界元素间分离系数(或等效分离系数)较大、并保持易萃取组分比例均衡,同时兼顾产品要求、设备条件、工艺衔接、操作稳定性和可行性等因素,以降低生产成本、提高流程的稳定性.国内外主要采用图 1 所示的 4 种分离流程来制备钐钕富集物^[2-3].

流程 A:首先采用分离系数大的 $\sim\text{Nd}/\text{Sm}\sim$ 两出口工艺,得到轻稀土和中重稀土富集物.中重稀土富集物易萃组分以有机相料液直接进入 $\sim\text{Gd}/\text{Tb}/\text{Dy}\sim$ 三出口分离段,得到 SmEuGd 富集物、含 Dy 的富钷重稀土 ($\text{Y}>85\%$) 以及富 Tb ($>45\%$) 富集物.

流程 B:采用与流程 A 相同的 $\sim\text{Nd}/\text{Sm}\sim$ 分组,随后再对有机相出口料液进行 $\sim\text{Dy}/\text{Ho}\sim$ 分

收稿日期:2016-03-08

* 基金项目:广东省科技计划项目(2015B010105010)

作者简介:杨德华(1967-),男,广东河源人,工程师,学士.

组. 由于 $\beta_{\text{Ho/Dy}}$ 较大, 且易萃组分中 Ho 含量低, 因而有效分离系数更大, 得到的 Sm~Dy 中 $w(\text{Ho}) < 0.01\%$, 而富钇重稀土则 $w(\text{Dy}) < 0.5\%$. 由于 Sm~Dy 不含重稀土, 因此 SmEuGd/Tb/Dy 三出口工艺可得到纯 Dy ($>99.9\%$)、SmEuGd 富集物和富 Tb ($>50\%$) 富集物.

流程 C: 采用三出口分离工艺一步得到轻稀土富集物、富钇重稀土和 Sm~Dy 富集物 (含约 40% 的 Ho~Lu). Sm~Dy 富集物经 Sm~Dy/Ho~Y 分组, 将 Sm~Dy 与 Ho~Y 分开. 与流程 B 的 Dy/Ho 不同, 该段工艺的处理量小, 并采用水相进料. SmEuGd/Tb/Dy 三出口工艺与流程 B 的相同.

流程 D: 采用模糊联动萃取工艺分组, 由于 $\beta_{\text{Ho/Nd}}$ 较大, 将原料中 SmEuGd/Tb/Dy 预先粗分离得到的 La~NdSm~Dy 中 $w(\text{Ho}) < 0.01\%$, Sm~DyHo~Y~Lu 中 $w(\text{Nd}) < 0.01\%$; La~NdSm~Dy 富集物经 La~Nd/Sm~Dy 分组, 将 La~Nd 与 Sm~Dy 分开, 与流程 A 的 Nd/Sm 不同, 该段工艺的处理量小, 并采用水相进料. Sm~DyHo~Y~Lu 富集物经 Sm~Dy/Ho~Y~Lu 分组, 将 Sm~Dy 与 Ho~Y~Lu 分开, 与流程 B 的 Dy/Ho 不同, 该段工艺的处理量小. 将上述两个分离工艺中的 Sm~Dy 混合, SmEuGd/Tb/Dy 三出口工艺与流程 B 的相同.

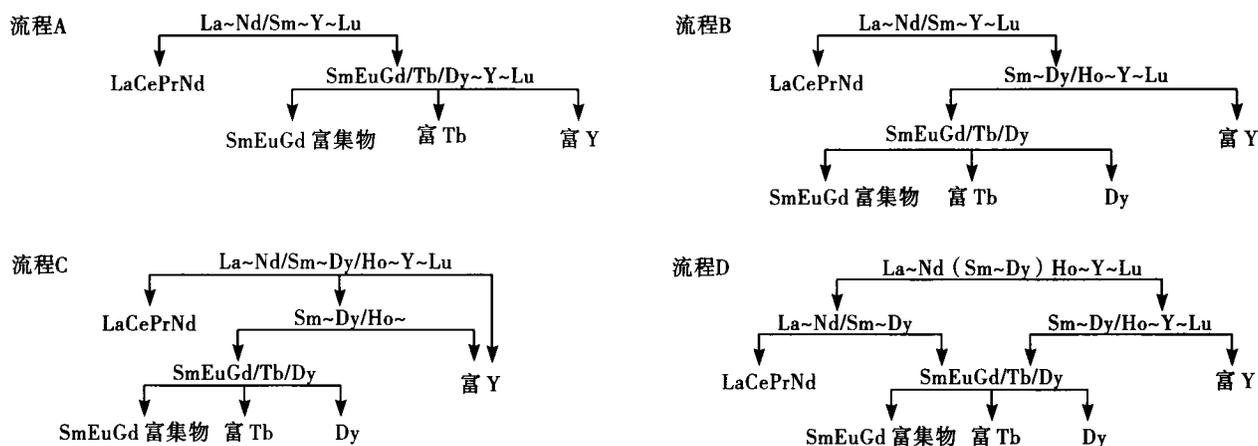


图 1 萃取分离制备钐钷钆富集物的主要流程

Fig. 1 The main flow of the preparation of samarium europium gadolinium concentrates

从上述 4 种主要流程和工业实践比较可知, 流程 D 是成本最低的分选工艺. 该流程主要是采用模糊联动萃取和三出口工艺, 大大减少了萃取量, 节约了大量酸碱, 是目前工业化应用最多的流程.

1.2 粗钕的制备

在荧光级氧化钕的生产工艺中, 第二步是将 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 约 5%~8% 的钐钷钆富集物进一步分离富集, 得到 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$ 约 50%~90% 的粗钕, 作为下一步分离提纯高纯氧化钕的原料. 目前, 国内外粗钕的生产方法主要为锌还原-硫酸亚钕沉淀法和萃取三出口工艺.

1.2.1 锌还原-硫酸亚钕沉淀法^[4-5]

锌还原-硫酸亚钕沉淀法是从含钕较低的氯化稀土溶液中富集氧化钕的经典方法之一. 将锌粉加入到 SmEuGd 富集物的氯化物和硫酸镁的混合水溶液中, 将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} , Eu^{2+} 与硫酸根形成硫

酸亚钕沉淀, 从而达到钕与钐、钷、钆的分离, 所生成的硫酸亚钕经氧化分解后沉淀, 制得粗钕. EuSO_4 在水中的溶解度只有 0.0018 g/L, 可以将料液中微量的 Eu^{2+} 沉淀下来, 钕的富集度可达 50~80 倍; 由于沉淀物存在未反应完的锌和吸附夹带稀土的现象, 一般钕的富集度 ($\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}$) 为 70%~90%. 在处理南方离子型稀土矿时, 铁铝氧化物等杂质的含量偏高, 造成粗钕回收率低. 这是由于在还原过程中铝形成了氢氧化物胶状沉淀, 给料液的过滤带来困难. 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铝. 图 2 为锌还原-硫酸亚钕沉淀法的工艺流程. 该方法存在以下缺点: (1) 操作繁琐, 需多次过滤、洗涤等手工操作; (2) 流程长, 生产连续性差. 但其具有生产周期短、存槽量小等优点, 是目前主要的生产方法之一. 龙南京利有色金属公司等企业采用该工艺生产粗钕, 然后将钐钷水进行萃取分离, 再将钐钷水中未沉淀的钕回收, 氧化钕收

率达 98% 以上,年生产 100 多吨氧化铕,是目前世界上氧化铕产量最大的企业.

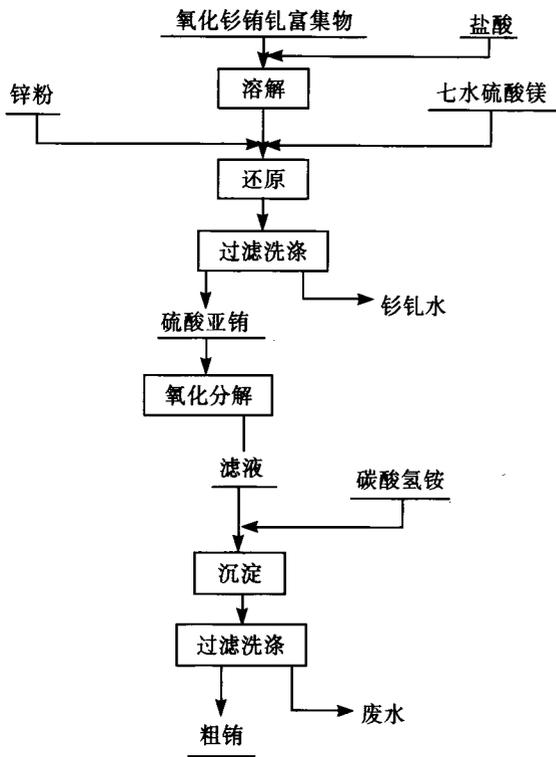


图 2 锌还原-硫酸亚铕沉淀法的工艺流程图

Fig.2 Process flow of zinc reduction-europium sulfate precipitation

1.2.2 SmEuGd 萃取三出口工艺^[3]

在多组分萃取分离中,中间组分均会在槽体内有不同程度的积累与富集,形成积累峰,从而在萃取槽中段出现高浓度、小体积的中间组分富集物溶液.目前,萃取三出口工艺已成为稀土分离的重要工艺技术,广泛用于铕的富集,取得了很好的效果.一般粗铕的纯度(Eu₂O₃/REO)大于 50%,按粗铕的出口位置分为萃取段三出口和洗涤段三出口.SmEuGd 三出口工艺流程如图 3 所示.采用三出口技术时,对工艺控制要求较高,需增加级数,这样加大了一次性(设备和充槽物料)投资.但是该工艺生产连续性好,不会产生含铕的重金属废水.目前,国内大多数企业均采用该工艺技术生产粗铕.

1.3 荧光级氧化铕的制备

在 P507-煤油-盐酸体系中,Eu³⁺/Sm³⁺ 的分离系数为 2.0, Gd³⁺/Eu³⁺ 的分离系数仅为 1.5.若采用全萃取方法分离可得到纯度大于 99.99% (Sm₂O₃<5μg/g, Gd₂O₃<5μg/g) 的氧化铕,萃取

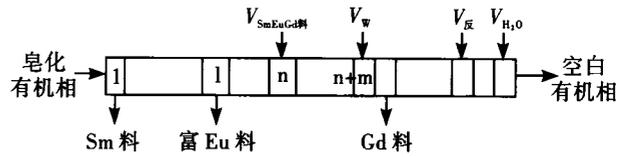


图 3 SmEuGd 萃取三出口工艺

Fig.3 Three-export extraction process for SmEuGd

分离级数达到 400~500 多级,铕的存槽量很大,这样增加了大量投资及延长了生产周期.目前,荧光级氧化铕的生产工艺主要是根据三价铕离子易被还原成二价铕离子,二价铕离子失去了三价稀土离子的性质,利用这种性质上的差异将铕从稀土元素中单独分离出来.目前,国内高纯氧化铕的提纯工艺主要为锌粉还原-碱度法生产工艺、锌粉还原-萃取法生产工艺和电解还原-萃取法生产工艺.

1.3.1 锌粉还原-碱度法生产工艺^[6-7]

二价铕离子具有碱土金属的性质,与三价稀土离子碱度(即氢氧化物溶度积)的差别很大,在水溶液中不与 OH⁻ 生成氢氧化物沉淀,而三价稀土离子能与 OH⁻ 生成难溶于水的氢氧化物沉淀,溶度积达到 10⁻¹⁹~10⁻²⁴.利用这些性质差异,研发出锌粉还原-碱度法生产工艺,即通过锌粉将三价铕还原成二价铕后,添加氨水沉淀三价稀土,而二价铕保留在溶液中,从而得到纯度 99.99% 的氧化铕.锌粉还原-碱度法生产工艺如图 4 所示.用该法生产氧化铕时,具有铕与其它稀土分离效果好、化工试剂消耗少、生产周期短及存槽量小等优点,早期国内许多分离厂家采用此技术.锌粉还原-碱度存在以下缺点:(1)操作繁琐,需多次进行过滤、洗涤等手工操作;(2)流程长,固液转化次数多.龙南京利有色金属公司等企业采用该工艺生产荧光级氧化铕.

1.3.2 锌粉还原-萃取法生产工艺^[8]

在萃取剂 P507 体系中,三价稀土元素与二价铕的分离系数为 10⁴~10⁷.通过锌粉还原后,采用 P507 萃取剂将三价稀土元素萃取至有机相,而二价铕保留在萃余液中,从而得到纯度 99.99% 的氧化铕.图 5 为制备氧化铕的锌粉还原-萃取法生产工艺.该工艺是将调配好的稀土原料液直接用锌粉还原,使铕的还原率大于 99% 后,经流量计直接进入萃取槽进行 Eu³⁺/RE³⁺ 萃取分离;萃取时采用 P507/RECl₃/HCl 体系,使用水封式混合-澄清萃取槽(高纯氮气保护),溶液中部分 Zn²⁺ 进入萃取液,

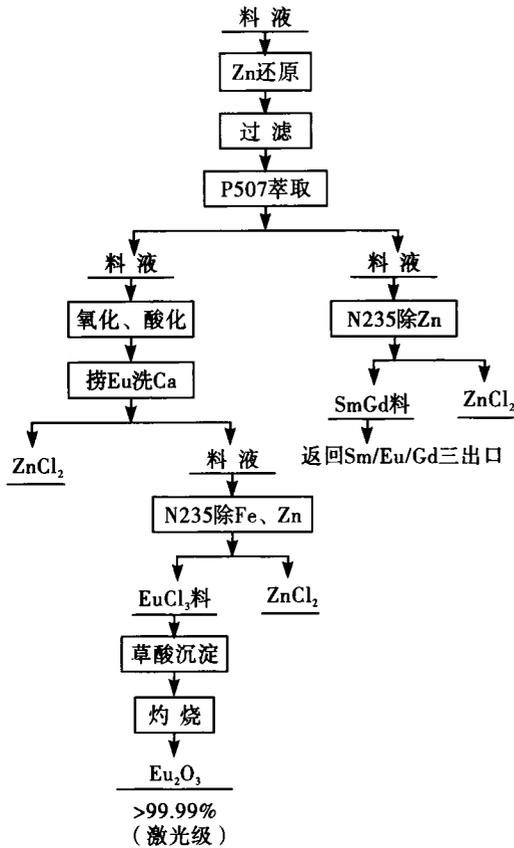


图4 锌粉还原-碱度法生产工艺

Fig. 4 The process of zinc reduction-alkalinity

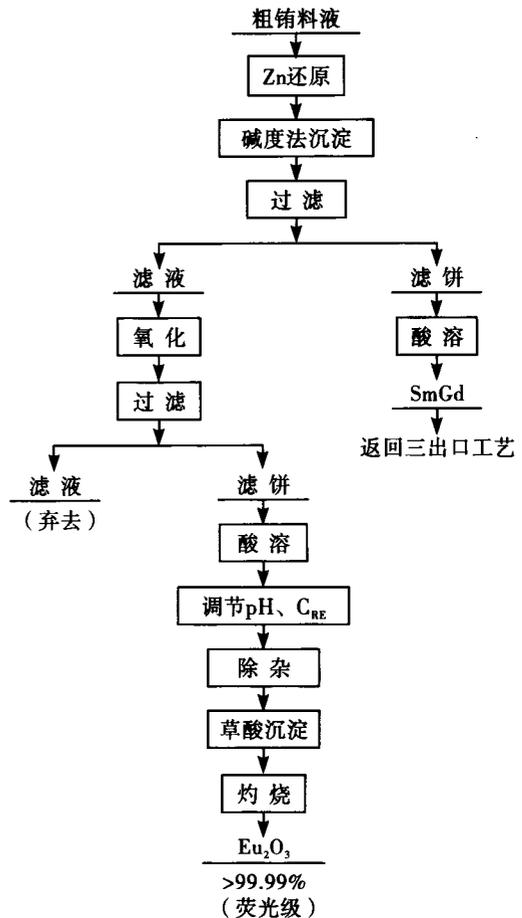


图5 锌粉还原-萃取法生产工艺

Fig. 5 The process of zinc reduction-extraction

部分进入萃余液 Eu^{2+} , Sm, Gd 稀土反萃液回收 Zn^{2+} 后返回粗镨分离工序处理^[9]. 锌粉还原-萃取法得到的萃余液经双氧水氧化、P507 捞镨洗钙、N235 除铁锌、精制草酸沉淀、灼烧后得到的氧化镨优于氧化镨国家标准 (GB/T16482-1996) 中荧光级产品要求. 锌粉还原-萃取法存在以下问题: (1) 二价镨易被空气和萃取剂中的氧气氧化, 导致反萃液 Sm, Gd 中含有大量的镨, 并且萃取段会出现白色三相层, 影响萃取槽两相的流通; (2) 有机相和料液夹带的锌粉易积存于槽底, 使萃取槽的有效体积逐渐减少, 并造成水相口被堵塞, 影响流通和稳定运转, 增加锌粉的消耗.

1.3.3 电解还原-萃取法生产工艺

Eu(III) 的电解还原首先由 Yntema LF 在上世纪初提出, 国内外科研工作者对此开展了大量的研究工作^[10]. 离子交换膜的电阻小、化学稳定性好、离子迁移量大, 为使用较高的电流密度创造了条件, 离子交换膜电解还原法被认为是最有可能实现工业化

应用的方法. 目前, 国内外在该方法上开展了大量的工作, 如: 法国罗地亚公司将压滤式两室型电解槽串级连接, 石墨作阴极、镍作阳极, 阴极和阳极室之间采用 Nafion415 或 423 离子交换膜隔开, 电解槽装有涡流加速器, 以加强物质传递^[10]. 包头稀土研究院王秀艳^[11] 等人将阴极室作为椎型封闭体系, 椎底口存汞 ($\text{Hg} > 99.9\%$) 作为阴极, 阴极液为富镨稀土料液; 阳极室为敞开体系, 阳极为除油、除锈的铁片, 阳极液为普通工业盐酸, 阴极和阳极室之间用离子交换膜隔开. 由于该方法采用汞作为阴极, 汞毒性大, 劳动卫生条件差, 而且汞为液态金属, 电极排布受限制, 因此一般工业上很难应用. 清华大学邵德荣^[12] 等人采用不溶性工业纯钛为阴极, 可溶性金属铁为阳极, 阴极液为 Sm-Eu-Gd 氯化物水溶液, 阳极液为相位 pH 值的盐酸水溶液, 两个极室之间用阴离子交换膜隔开. 由于该方法采用可溶性金属铁为阳极, 因此电解过程需经常更换阳极, 并且产生大量含氯化亚铁的溶液带来新的污染.

电解还原-萃取法生产工艺与锌粉还原-萃取法生产工艺只是还原方法不同,萃取工艺相同.该工艺最大的特点是采用电还原,避免了采用锌粉产生的系列问题,如:有机相和料液夹带的锌粉容易积存于槽底、废水中含有重金属、铈与稀土分离等问题.目前,国内外只有北京有色金属研究院和广东省稀有金属研究所两家单位将离子交换膜电解还原法实现工业化应用.北京有色金属研究院龙志奇^[13]等人采用不溶性工业纯钛为阴极,贵金属涂层钛电极为阳极,阴极液为Sm-Eu-Gd氯化物水溶液,阳极液为盐酸或盐酸和氯化钠溶液,两个极室之间用阴离子或阳离子交换膜隔开.该法需要配置盐酸或盐酸和氯化钠溶液的阳极液,需要消耗化工原料,而且阴极室的铈离子会进入阳极液中,需要专门工序回收;该技术目前在甘肃稀土、虔东稀土两家企业应用.广东省稀有金属研究所刘志强^[14-15]等人采用不溶性工业纯钛为阴极,本单位研制的涂层钛电极为阳极,阴极液为Sm-Eu-Gd氯化物水溶液,阳极液为钐钕反液,两个极室之间用离子交换膜隔开.该工艺是以含三价铈离子的钐钕反液作为阳极电解液,无新的废水排放;部分从阴极室透过离子交换膜进入阳极液的铈离子可以随阳极液一起富集铈,无需专门的工艺来回收该部分铈,不会造成铈的损失;电解消耗了阳极液中的酸,可减少后续中和作业的耗碱量.采用二价铈与三价稀土萃取分离后的萃余液(氯化亚铈溶液)来吸收氯气,替代传统工艺中采用双氧水氧化萃余液(氯化亚铈溶液).不仅可以消除氯气危害,而且还可以节约双氧水,节约成本.同时,采用串级箱型隔膜电解还原槽处理富铈溶液,可保证高的电流效率和还原率.目前,该技术在广东富远稀土、福建金龙稀土、中铝广西金源稀土、清远嘉禾稀土四家稀土企业得到应用.离子交换膜电解还原法虽然已工业化应用,但还有许多关键技术需进一步改进,如:三价铈还原率低,氧化铈回收率低,富铈料液容易产生沉淀,离子膜及电极寿命短,萃取剂黏度增大等问题.

2 结 语

自上世纪九十年代起,我国在荧光级氧化铈制备技术上全面领先,相关技术对推动我国稀土科技和工业发展做出了巨大贡献.目前,我国制备荧光级氧化铈的关键技术仍延用上世纪七、八十年代的主

要研究成果,即采用锌粉还原三价铈离子,利用二价铈离子与其它三价稀土元素的萃取性能的差异,将氧化铈提纯.面对新时代国家对稀土资源、环境保护的重大需求,相关生产技术的不足之处在长期应用中也暴露充分,如还原过程中消耗大量的重金属锌粉,一方面需要增加后续除锌作业;另一方面导致废水中也含有重金属铈,加大废水处理难度,增加了重金属废渣等固体废弃物;同时,还原前后氧化铈的富集与提纯需消耗大量化工原料和水,会增加了废水排放量.

参 考 文 献:

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 第2版. 北京:科学技术出版社, 1995:793-805.
- [2] 严纯华,廖春生,贾江涛,等. 中钷富铈稀土矿萃取分离流程的经济技术指标比较[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3):256-258.
- [3] 韩旗英,杨金华,李景芬. 高纯氧化铈分离提纯工艺综述[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(6):26-29.
- [4] 李杏英,刘志强,陈怀杰,等. 还原分离法制取粗铈回收率的影响因素[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(1):67-69.
- [5] 李发金,杨在玺,徐金灿,等. 荧光级氧化铈新工艺研究[J]. 稀土, 1991, 12(4):58-61.
- [6] 杨汝栋,王流芳,谷惠敏. 还原萃取-碱度法分离提纯氧化铈[J]. 兰州大学学报:自然科学版, 1978(1):59-69.
- [7] 李梅,满拥军,郭玉华. 碱度法生产荧光级氧化铈工艺改进研究[J]. 稀土, 1998, 19(6):64-66.
- [8] 杨启山,曹艳秋,高丽娟,等. 高纯氧化铈清洁生产工艺的研究[J]. 稀土, 2008, 29(3):64-66.
- [9] 郝先库,张瑞祥,刘海旺,等. 还原萃取法制备荧光级氧化铈萃取剂自保护工艺:中国, CN 1715427A [P]. 2009-01-14.
- [10] 刘建刚. 电化学在稀土湿法冶金中的应用[J]. 稀土, 1996, 17(3):51-56.
- [11] 王秀艳,刘建刚. 电解还原碱度法提铈[J]. 稀土, 2001, 22(6):73-75.
- [12] 邵德荣,吴秋林,党杰,等. 还原萃取法提取高纯铈工艺方法:中国, ZL92100593.8 [P]. 1992-01-31.
- [13] 龙志奇,黄文梅,黄小卫,等. 一种电解还原制备二价铈的工艺:中国, ZL02117300.1 [P]. 2002-04-25.
- [14] 刘志强,邱显扬,朱薇,等. 一种电解还原铈的方法:中国, ZL201210561672.0 [P]. 2012-12-22.
- [15] 刘志强,邱显扬,朱薇,等. 一种电解还原铈的装置:中国, ZL201320431891.7 [P]. 2013-07-19.

A review on production technology of fluorescence grade Eu_2O_3

YANG Dehua¹, LIU Zhiqiang²

1. *Guangdong Fuyuan Rare Earth New Material Co. Ltd, Pingyuan 514600, China*; 2. *Guangdong Province Research Institute of Rare Metals, Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou, 510650, China*

Abstract: This paper introduces the main production methods of the fluorescent grade Eu_2O_3 at home and abroad, analyzes the advantages and disadvantages of various methods and the main development trend. New technology for the production of fluorescent grade Eu_2O_3 by electrolytic reduction-extraction method is introduced, and the advantages and disadvantages and the application of new technology is discussed.

Key words: europium oxide; purification; technology; electrolytic reduction

(上接第 74 页)

The research progress of modification and application of nano-silica

HE Shuting, LIU Baochun

College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China

Abstract: Nano-silica is a kind of widely used inorganic nanomaterials. It can be used in many fields such as coating, plastics and rubber. But nano-silica has a strong tendency to agglomerate due to its high surface energy. It has a poor compatibility with organic phase, therefore, the surface of nano-silica needs to be modified. The properties of the materials such as plastics, coating and rubber and so on can be improved by the use of the modified silica nanoparticles. The modification and application of nano-silica were reviewed in this paper. And the outlook of nano-silica was discussed.

Key words: nano-silica; modification; application