# 盐酸浸出铈基稀土抛光粉废料的反应热力学分析

董硕12,张邦文12,赵瑞超1,布林朝克2,刘芳3

### (1. 内蒙古科技大学分析测试中心,内蒙古 包头 014010;2. 内蒙古科技大学材料与 冶金学院,内蒙古 包头 014010;3. 内蒙古金彩矿业有限公司, 内蒙古 呼和浩特 010010)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。采用反应热力学方法研究盐酸浸出铈基稀土抛光粉废料的浸出反应,主要考虑浸出温度和盐酸浓度两个影响反应热力学参数,结合盐酸浸出实验结果和浸出反应的 Gibbs 自由能理论计算,结果发现:抛光粉废料中的 CeO<sub>2</sub> 不与盐酸反应,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能很容易被盐酸浸出溶解,实验结果和反应的 Gibbs 自由能理论计算相一致。然而,盐酸浸出抛光粉废料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,实验结果与理论分析完全相反,盐酸与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应 Gibbs 自由能大于零,理论上盐酸不能浸出该废料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但实验结果表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率高于 91%。这与废料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是反应活性高的非晶质的,而反应 Gibbs 自由能计算中采用稳定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构 (刚玉)的热力学参数所致。

关键词:冶金工程;铈基稀土抛光粉废料;盐酸浸出;反应热力学;浸出率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.011

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)05-0058-05

CeO,基轻稀土抛光粉由于其抛光效率高,抛 光产品精度高,使用寿命长,用量少,工作环境 清洁等优点[1-2]。目前它是最重要的高端抛光产品 之一, 尤其随着近年来高端电子信息产业的迅猛 发展,国内外对 CeO,基稀土抛光粉的需求量大幅 增加,每年的消耗量以30%的速度增长[3]。随之 稀土抛光粉用量的不断增长,大量失效的抛光粉 废料被填埋和堆积,同时也造成土地和稀土资源 的浪费。废弃的稀土抛光粉是主要组分:稀土元 素主要为 Ce 和微量的 La, 非稀土杂质元素主要 为Si、Al、Ca、Mg、Fe、C等(杂质主要来源是 抛光产品、沉淀剂或凝絮剂及抛光垫的抛出物 等)[3-4]。众所周知,稀土是不可再生资源,废弃 稀土抛光粉含有大量的稀土资源,所以综合回收 废弃抛光粉中稀土资源和有价元素,对保障稀土 资源可持续健康绿色发展,弥补稀土资源暂缺具 有现实意义[4-5]。

近年来,国内外许多学者对稀土抛光粉废料的综合回收和利用进行了积极的探索研究,并取得了一些有参考价值的研究成果<sup>[5-7]</sup>。研究发现<sup>[6-7]</sup>,盐酸的浸出效果好于硫酸和硝酸,所以常用盐酸作为浸出剂,但在酸直接浸出稀土氧化物时(CeO<sub>2</sub>和少量的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)溶解度有限,导致浸出率低的问题,同时浸出液中会引入杂质元素离子(Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等),增加后续分离提纯稀土元素的难度。在酸处理中一定要考虑到环境污染和经济成本等优化问题<sup>[8]</sup>。

前期调研的相关文献发现<sup>[9-10]</sup>,综合回收稀土 抛光粉废料研究主要集中在探索工艺路线及反应 条件方面,采用热力学方法对该体系化学浸出反 应的基础理论研究方面鲜有报道。本文旨在构建 盐酸浸出稀土抛光粉废液过程中平衡热力学模 型,计算反应 Gibbs 自由能,并通过理论计算与分 析,逐一揭示了浸出温度、盐酸浓度等因素对盐

收稿日期: 2022-04-07

基金项目:内蒙古自治区科技创新引导奖励资金项目(KCBJ2018032);内蒙古自然科学基金项目 (2020MS05048);内蒙古自然科学基金项目 (2022FX08)

作者简介:董硕(1998-),男,硕士,研究方向为难选矿石及固体废弃物的综合利用。

通信作者:赵瑞超(1980-),男,博士,讲师,研究方向为难选矿石及固体废弃物的综合利用。

酸浸出稀土抛光粉废料热力学的影响规律,并通 过盐酸浸出实验进行验证,为进一步优化酸浸出 稀土抛光废料工艺技术方法提供理论指导。

1 实验部分

#### 1.1 原料及试剂

抛光粉废料粉:包头本地区某企业提供。土 黄色粉末,含水量13%,100℃烘干过0.425 mm 筛备用。盐酸为分析纯。抛光粉废料的化学成分 分析结果见表1,其X射线衍射仪(XRD)见图1。

由表 1 和图 1 可以看出,该稀土抛光粉废料 的主要成分含量  $CeO_2$  为 53.3%,  $La_2O_3$  为 19.07%,  $Al_2O_3$  为 18.52% 和  $SiO_2$  为 7.68%。从图 2 中可发 现, $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  为晶体结构, $SiO_2$  来自玻璃废 渣是非晶态物质, $Al_2O_3$  来自絮凝剂或沉淀剂中, 烘干后获得非晶态  $Al_2O_3$ ,该  $Al_2O_3$  活性较高,与 通常稳定的  $Al_2O_3$  (刚玉)有很大的区别,遇酸或 碱很容易发生化学反应。

表1	抛光粉废料的化学成分/%
Table 1	Chemical compositions of waste
	polishing power

			Pono	mg	po ei						
CeO <sub>2</sub>	La <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	F	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Pr_6O_{11}$	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
53.36	19.07	18.52	7.68	4.7	1.77	1.03	0.88	0.13			
					-						
					•	2					
					▲- Ce(	$J_2$					
					- La <sub>2</sub>	0 <sub>3</sub>					
					•- Cel	$a_2O_3F_3$					
				<b>A</b>							
		• •									
				l.	ł.						
	10	20 20	40	50	60	70 9	20 00				
	10	20 30	40	30	60	/0 0	50 90				
$2 heta/(^{\circ})$											
		图 1	抛头	的版	<b></b>	) XRD					

Fig.1 XRD pattern of waste polishing power

### 1.2 实验方法

盐酸浸出实验:反应在容积为 500 mL 的反应 器中进行,取定量的 0.5~3 mol/L 盐酸溶液,反 应温度室温 95 ℃,搅拌下缓慢加入一定量废抛光 粉(10g),搅拌均匀,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。

稀土浸出率 (%) =浸出液中各物质的质量/废抛 光粉中对应各物质的质量×100%。



图 2 浸出温度对 CeO<sub>2</sub> 浸出率和反应自由能的影响 Fig.2 Effect of leaching temperature on the leaching rate of CeO<sub>2</sub> and the free energy of reaction

2 盐酸浸出稀土抛光粉废料热力学 模型构建

通过热力学条件来推断物质的反应趋势,当 反应系统中的自由能变化 $\Delta G_7^0$ 为负值且负值越大, 该反应的可能性也就越大。由于盐酸直接浸出 CeO<sub>2</sub>浸出存在溶解度有限、浸出率低的问题,通 常需要加入还原剂(如 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,铁粉、硫脲、高锰 酸钾等)使 Ce<sup>4+</sup>还原成 Ce<sup>3+</sup>,进一步提高铈盐的 溶出率。盐酸浸出稀土抛光粉废料的反应方程式 见式(1)~(3)

 $4CeO_2(s) + 12HCl(aq) = 4CeCl_3(aq) + 6H_2O(aq) + O_2(g)$ (1)

 $La_2O_3(s) + 6HCl(aq) = 2LaCl_3(aq) + 3H_2O(aq)$  (2)

 $Al_2O_3(s) + 6HCl(aq) = 2AlCl_3(aq) + 3H_2O(aq)$  (3)

其中, s-固态, aq-溶液态, l-液态, g-气态。化 学式(1)~(3)反应的总 Gibbs 自由能 $\Delta_r G_m$ 表 达式如下:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln K \tag{4}$$

式(4)中: *R*-气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; *T*-温度,单位 K; *K*-反应熵。各反应式(1)~ (3)的总反应 Gibbs 标准自由能 (Δ,*G*<sup>θ</sup><sub>m</sub>)通过各组 分摩尔分数 (n<sub>i</sub>) 加权标准 Gibbs 自由能Δ*G*<sup>θ</sup><sub>f</sub>获得式 (5):

$$\Delta_r G_m^{\theta} = \sum v_i \Delta G_f^{\theta} (products) - \sum u_j \Delta G_f^{\theta} (reactants)$$
(5)

式中: v<sub>i</sub>、u<sub>j</sub>分别表示产物和反应物的化学计量系数;反应式(1)~(3)中反应熵K依次分比为:

$$K_{1} = \frac{[CeCl_{3}]^{4} \cdot [H_{2}O]^{6} \cdot [O_{2}]}{[CeO_{2}]^{4} \cdot [HCl]^{12}}$$
(6)

$$K_{2} = \frac{[LaCl_{3}]^{2} \cdot [H_{2}O]^{3}}{[La_{2}O_{3}]^{2} \cdot [HCl]^{6}}$$
(7)

$$K_{3} = \frac{[AlCl_{3}]^{2} \cdot [H_{2}O]^{3}}{[Al_{2}O_{3}]^{2} \cdot [HCl]^{6}}$$
(8)

式(6)~(8)中:  $[H_2O]$ 、 $[CeO_2]$ 、[HCl]、 [O<sub>2</sub>]、 [CeCl<sub>3</sub>]、 [La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]、 [LaCl<sub>3</sub>]、 [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]、 [AlCl<sub>3</sub>]分别为各物种的活度(mol/kg),在传统化 学热力学里,纯固体、纯液体的活度均为 1,即 [CeO<sub>2</sub>]、 $[H_2O_2]$ 、 $[La_2O_3]$ 、 $[Al_2O_3]$ 和  $[H_2O]$ 取值 为 1,反应在一个开放环境中进行,压力为标准大 气压,即 [O<sub>2</sub>]的逸度为 1,其他物质活度可以以 溶液浓度来获取。本文中所涉及的各物质热力学 参数见表 2<sup>[11]</sup>。

表 2 物质的热力学数据<sup>[11]</sup> Table 2 Thermodynamic parameters of substance

物质名称	化学式	$\Delta_{\rm f} H_{\rm m}^{\Theta/}$ (kJ/mol)	$\Delta_{\rm f} G_{\rm m}^{\Theta/}$ (kJ/mol)	$\frac{S_m^{\Theta/}}{(J/(K \cdot mol))}$	$C_{p,\mathbf{m}}^{\Theta/}$ (kJ/(K·mol))
盐酸	HCl (1)	-167.44	-131.17	55.10	
氧化铈	CeO <sub>2</sub> (s)	-1088.7	-1024.6	62.3	61.6
氧化镧	$La_2O_3(s)$	-1793.7	-1705.8	127.3	108.8
氧化铝	$Al_2O_3(s)$	-1675.7	-1582.3	50.9	79
氯化铈	CeCl <sub>3</sub> (aq)	-1053.5	-977.8	151.0	87.4
氯化镧	$LaCl_3(aq)$	-1071.1	1028.99		108.8
氯化铝	$AlCl_3(aq)$	-704.2	-628.8	110.7	91.8
水	$H_2O(aq)$	-285.8	-237.1	70.0	75.3
氧气	$O_2(g)$	0	0	205.2	29.4

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 温度对浸出反应各产物的影响

模拟盐酸浸出抛光粉废料的反应式(1)~ (3)过程中,浸出过程中体积为0.5 L保持不 变,抛光粉废料用0.01 kg,盐酸浓度为1 mol/L, 且盐酸用量过量,选定反应温区为20~115 ℃, 实验结果,设定 CeO<sub>2</sub>浸出率为近乎为0,热力学 计算取1×10<sup>-8</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸出率为20%~95%,热力 学计算取50%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸出率为91%~97%,热力 学计算取95%。

按上述假设,不同温度条件下,其他相关参数均已获得,总反应 Gibbs 标准自由能 (Δ,*G*<sub>m</sub>)由表 1 数据和式(5)计算获得,由式(6)~(8) 分别代入式(4)得式(9)~(11):

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\theta} + RT \ln \frac{\left[CeCl_3\right]^4}{\left[HCl\right]^{12}} \tag{9}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\theta} + RT \ln \frac{[LaCl_3]^2}{[HCl]^6}$$
(10)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\theta} + RT \ln \frac{[AlCl_3]^2}{[HCl]^6}$$
(11)

实验结果和计算结果见图 2~4。







图 4 浸出温度对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率和反应自由能的影响 Fig.4 Effect of leaching temperature on the leaching rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the free energy of reaction

由图 2 可知,浸出温度在 20~115 ℃ 区间, 1 mol/L 盐酸浸出抛光粉废料中 CeO<sub>2</sub> 结果发现, CeO<sub>2</sub> 难于溶解浸出,浸出率为 0;化学反应方程 式(1)反应 Gibbs 自由能Δ, $G_m$ 计算结果表明,温 度在 20~115 ℃ 区间,随着温度的升高,反应 Gibbs 自由能Δ, $G_m$ 随之降低,但反应 Gibbs 自由能 Δ, $G_m$ 仍大于零,在温度 20~115 ℃,浓度为 1 mol/L 的盐酸与 CeO<sub>2</sub> 的反应无法自发进行,上述计算结 果与该实验结论一致。

由图 3 可知,抛光粉废料中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率随 着温度的升高而提高,当浸出温度升高到 95 ℃ 时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率达 83.6%;化学反应方程式 (2) 的反应 Gibbs 自由能 $\Delta_r G_m$ 计算结果表明,温度在 20~115 ℃ 区间,反应 Gibbs 自由能 $\Delta_r G_m < 0$ , 且随着温度的升高,反应 Gibbs 自由能 $\Delta_r G_m$ 随之进 一步降低,在温度为 20 ℃,该反应的 $\Delta_r G_m =$ -300.12 kJ/mol,浓度为 1 mol/L 的盐酸很容易和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体粉末发生反应,理论计算与该实验结果 基本一致。

由图 4 可知,盐酸浸出抛光粉废料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 实验结果看出,当浸出温度由 20 ℃ 升高到 95 ℃时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率达 91% 以上,随着温度升高,浸出率也随着缓慢升高,当浸出温度升到 95℃时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率达 95.2%;但理论计算结果表明,该反应 Gibbs 自由能Δ,*G*<sub>m</sub>随之降低,在温度的升高,反应 Gibbs 自由能Δ,*G*<sub>m</sub>随之降低,在温度为 115 ℃,该反应的Δ,*G*<sub>m</sub>>300 kJ/mol,理论计算盐酸浸出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 根本无法实现,理论计算与该实验结果完全相反。由图 1 和表 1 分析抛光粉废料成分分析发现,该抛光粉废料中的非晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,活性极高,而理论计算所用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是非常稳定晶体结构(刚玉)的热力学参数,导致实验结果与理论计算结论完全相反。

#### 3.2 酸浓度对浸出反应各产物(物质)的影响

模拟盐酸浸出抛光粉废料的反应式(1)~ (3)过程中,假定浸出体积为0.5 L保持不变, 抛光粉废料质量为0.01 kg,选定反应温区为 50℃,且盐酸用量过量,选定盐酸浓度为0.5~ 5 mol/L,根据实验结果,设定CeO<sub>2</sub>浸出率近乎 为0,热力学计算取10<sup>-10</sup>,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸出率为20%~ 35%,热力学计算取浸出率为27.5%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸出 率为93%~96%,热力学计算仍取95%。

按上述假设,不同盐酸浓度条件下,其他相 关参数均已获得,总反应 Gibbs标准自由能 (Δ,G<sub>m</sub>)由表1数据和式(5)计算获得,由式 (9)~(11)获得结算结果。实验结果和计算结 果见图 5~7。

由图 5 可知,浓度为 0.5~5 mol/L 盐酸浸出 抛光粉废料中 CeO<sub>2</sub> 结果发现,CeO<sub>2</sub> 没有浸出溶 解,浸出率为 0;图 5 中的反应 Gibbs 自由能 Δ,G<sub>m</sub>计算结果表明,随着盐酸浓度的增加,反应 Gibbs 自由能Δ,G<sub>m</sub>随之降低,但反应 Gibbs 自由能 Δ,G<sub>m</sub>仍大于零,盐酸浓度为 5 mol/L 时,该反应的 Δ,G<sub>m</sub>=22.27 kJ/mol,该盐酸浓度范围内,CeO<sub>2</sub> 无 法浸出溶解,上述计算结果与实验结论一致。



图 5 盐酸浓度对 CeO<sub>2</sub> 浸出率和反应自由能的影响 Fig.5 Effect of concentration of HCl on the leaching rate of CeO<sub>2</sub> and the free energy of reaction

由图 6 可知,抛光粉废料中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率随着盐酸浓度的增加而随着缓慢升高,当浸出盐酸浓度为 4 mol/L 时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率达 39.7%,浓度进一步增加,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率变化不大;该反应式(2)的反应 Gibbs 自由能 $\Delta,G_m$ 计算结果表明,且随着盐酸浓度的增加,该反应 Gibbs 自由能 $\Delta,G_m$ 能之进一步降低,且反应 Gibbs 自由能 $\Delta,G_m < 0$ ,在盐酸浓度为 0.5 mol/L,该反应的 $\Delta,G_m = -285.58$ kJ/mol,说明盐酸很容易与 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体粉末发生反应,理论计算与该实验结果基本一致,图 6 与图 3 相比可以看出,盐酸与 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生反应时,温度的影响要大于盐酸浓度的影响。





由图 7 可知,盐酸浓度对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率影响不 大,浸出率都高于 91%,但理论计算结果表明, 随着盐酸浓度的增加,反应 Gibbs 自由能Δ,G<sub>m</sub>随之 降低,但该反应的 Gibbs 自由能Δ,G<sub>m</sub>仍大于 0,当 浓度为 5 mol/L,该反应的Δ,G<sub>m</sub>>305 kJ/mol,理论 计算无论盐酸浓度怎么改变,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 根本无法浸出 溶解,理论计算与该实验结果完全相反。该实验 与理论计算结果与图 4 相似,主要是因为抛光粉 废料中的非晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,活性极高,所以采用稳定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构(刚玉)的热力学参数理论计算,导致实验结果与理论计算结论完全相反。



图 7 盐酸浓度对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率和反应自由能的影响 Fig.7 Effect of concentration of HCl on the leaching rate of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the free energy of reaction

### 4 结 论

(1)由盐酸浸出抛光粉废料中 CeO<sub>2</sub>的实验 结果和热力学计算结果可知,改变浸出温度和盐 酸浓度,抛光粉废料中 CeO<sub>2</sub>固体粉末完全不能浸 出溶解,实验结论和热力学计算结果一致。

(2)由盐酸浸出抛光粉废料中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 实验结 果和热力学计算分析可知,随着浸出温度和盐酸 浓度升高,抛光粉废料中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率都随之升 高,反应 Gibbs 自由能Δ,*G*<sub>m</sub> < 0,实验结果表明, 浸出温度影响较大,当温度为 95 ℃ 时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 浸出率达 91%,实验结论与热力学计算结果一致。

(3)由盐酸浸出抛光粉废料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 实验结 果可知,浸出温度和盐酸浓度对抛光粉废料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸出率影响不大,在该盐酸浸出体系中,抛 光粉废料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出率都高达 90%。但热力 学计算结果表明,反应 Gibbs 自由能Δ,G<sub>m</sub>>0,理 论计算与该实验结果完全相反。原因分析:抛光 粉废料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为非晶态,活性极高,所以采用 稳定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构 (刚玉)的热力学参数理论计 算,导致实验结果与理论计算结论不一致。该抛 光粉废料中的非晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出机理需进一步进行 分析和研究。

### 参考文献:

[1] 罗天纵, 吴希桃, 包新军, 等. 废弃稀土抛光粉回收再利用

研究进展[J]. 稀土, 2020, 41(3):95-104.

LUO T Z, WU X T, BAO X J, et al. Research process in recovering and reutilizing of rare earth polishing powder wastes[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(3):95-104.

[2] 徐春涛, 李平辉, 李志锐, 等. 废弃稀土抛光粉再生利用的 研究[J]. 稀土, 2017, 38(2):74-79.

XU C T, LI P H, LI Z R, et al. Recovery of rare earth from waste polishing powder[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(2):74-79.

[3] 黄娅琴, 付杰, 蒋昆, 等. 废弃稀土抛光粉的综合利用综述 [J]. 资源节约与环保, 2018(1):70-79.

HUANG Y Q, FU J, JIANG K, et al. Summary of the comprehensive utilization form rare earth polishing powder waste[J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2018(1):70-79.

[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.

XU T, YU Y H, LV B Y, et al. Research on resource characteristic of solid waste RE polishing powder[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2010, 28(5):22-25.

[5] WANG Li-Pang, CHEN Yan-Jiang, TSO Yun-Chen.

Separation of cerium oxide abrasive and glass powder in an abrasive-glass polishing waste by means of liquid-liquid-powder extraction method for recovery: acomparison of using a cationic andan anionic surfactant collector[J]. Sustainability, 2020, 12(11):1-13.

[6] 赵文怡, 孟志军, 刘海蛟, 等. 废抛光粉中稀土的回收[J]. 稀土, 2012, 33(6):75-78.

ZHAO W Y, MENG Z J, LIU H J, et al. Recovery of rare earth from waste polishingpowder[J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(6):75-78.

[7] 伍莺, 陈冬英, 欧阳红, 等. 从稀土抛光粉废料中回收稀土 试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(5):398-401.

WU Y, CHEN D Y, OUYANG H, et al. Recovery of rare earth from waste polishing powders[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(5):398-401.

[8] 杨庆山, 谢圣中, 徐拓, 等. 稀土抛光粉废料再生利用试验 研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(5):43-45.

YANG Q S, XIE S Z, XU T, et al. Experimental study on reutilization of waste rare earth polishing powder[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(5):43-45.

[9] BAO Xin-jun, ZHANG Ze-jie, LUO, Tian-zhong, et al. Conversion of cerium and lanthanum from rare earth polishing powder wastes to  $CeO_2$  and  $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3[J]$ . Hydrometallurgy, 2020, 193:1-10.

[10] WANG Li-Pang, LIU Pei-Hsin, CHEN Yan-Jiang. Recovery of cerium oxide abrasive from an abrasive-glass polishing waste through alkaline roasting followed by water leaching[J]. Metals, 2020, 10(6):1-15.

[11] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳:东 北大学出版社, 1993.

LIANG Y J, CHE Y C. The inorganic thermodynamics data manual[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.

(下转第69页)

### Iron Removal from a High-lithium Coal Fly Ash by Magnetic Separation

Zang Jingkun, Cheng Wei, Pan Xueling

(College of Mining, Guizhou University, National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guivang, Guizhou, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. In this study, coal fly ash from a power plant in Guizhou was used as the research object. A series of test methods were comprehensively applied to the determination of the mineral composition and element content of coal fly ash. The results show that the main minerals in coal fly ash are mullite, quartz and iron minerals (5.46% magnetite and 4.77% hematite), and the main chemical components are SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with the contents of 36.88%, 20.89% and 14.58%, respectively. In addition, the content of lithium is as high as 307 g/t, which shows a certain comprehensive utilization value. Particle size analysis shows that the cumulative yield of coal fly ash below 75  $\mu$ m is as high as 83.4%, which indicates that the overall particles are finer. Lithium and iron are mainly concentrated in the -75  $\mu$ m fraction. Reduction roasting was used to convert the weakly magnetic hematite in coal fly ash into strong magnetic magnetite, and then the wet magnetic separation method was used to remove iron from the fly ash. The results show that with the residual carbon in coal fly ash as the reducing agent, the roasting temperature 700 °C, the roasting time 45 min, and the magnetic field strength 240 mT, and followed by a magnetic separation process of "one roughing-two sweeping", the iron removal rate reaches 63.27%, and the lithium recovery is 80.31%.

Keywords: Mineral processing engineering; Coal fly ash; Reduction roasting; Magnetic separation; Iron removal

#### 

#### (上接第62页)

## Thermodynamics Analysis on Hydrochloric Acid Leaching for Waste Ceria-Based Rare Earth Polishing Powder

Dong Shuo<sup>1,2</sup>, Zhang Bangwen<sup>1,2</sup>, Zhao Ruichao<sup>1</sup>, Bulin Chaoke<sup>2</sup>, Liu Fang<sup>3</sup>

(1.Instrumental Analysis Center, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, Inner Mongolia, China; 2.Materials and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, Inner Mongolia, China; 3.Inner Mongolia Jincai Mining Co., Ltd, Hohhot, Inner Mongolia, China) **Abstract:** This is an essay in the field of metallurgical engineering. Thermodynamics of the reaction, hydrochloric acid leaching for waste ceria-based rare earth polishing powder, was studied in this work. The influences on the leaching rate of the waste polishing powder was respectively considered including hydrochloric acid concentration and leaching temperature in the experiment. The result of the Gibbs free energy of leaching reaction and leaching experiment showed, thermodynamics theoretical analysis was consistent with experiment date for CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CeO<sub>2</sub> could not be immersed in dissolution, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was easy to get leached. However, the experiment result was quite opposite of theoretical thermodynamics calculation for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Gibbs free energy of leaching reaction for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were always a positive value, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the waste polishing powder couldn't be immersed by hydrochloric acid, but experiment result indicated that the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leaching rate can be stabilized above 91%. Amorphous forms Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had high reactive activity in the waste, but the thermodynamic parameter of inert Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal structure (corundum) was adopted in the Gibbs free energy calculation.

**Keywords:** Metallurgical engineering; Waste ceria-based rare earth polishing powder; Hydrochloric acid leaching; Thermodynamics of the reaction; Leaching rate