



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202112124 中图分类号 X742 文献标识码 A

何鲨, 邱兆富, 单兆阳, 等. P204-P507-HCl 体系回收废 FCC 催化剂中稀土的优化[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2317-2325. [HE Sha, QIU Zhaofu, SHAN Zhaoyang, et al. Recovery of rare earth elements from spent FCC catalysts in P204-P507-HCl system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2317-2325.]

P204-P507-HCl 体系回收废 FCC 催化剂中稀土的优化

何鲨, 邱兆富[✉], 单兆阳, 杨骥, 金锡标

华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237

摘要 针对废流化催化裂化 (FCC) 催化剂的资源化利用问题, 采用溶剂萃取法从废 FCC 催化剂中高效回收稀土。对无机酸浸出过程、二 (2-乙基己基) 磷酸 (P204) 和 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯 (P507) 单独萃取稀土过程以及 P204-P507 复合萃取稀土过程分别进行了研究。结果表明, 盐酸为最佳浸出剂, 在最佳浸出条件 ($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液、浸出时间为 4 h、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、固液比为 1:15) 下, Ce 和 La 的浸出率分别为 99.7% 和 97.7%。萃取过程的最佳条件为萃取剂浓度 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浸出液初始 pH=2.5, P204 和 P507 对 Ce 和 La 的萃取率均较高, 而 P507 对杂质铝的萃取率远低于 P204。P204-P507 复合萃取体系中 P507 体积比为 0.2 时, Ce 和 La 的回收率分别达到 80.4% 和 75.3%, 略低于纯 P204 萃取体系, 而杂质铝的回收率小于 10.0%。P204-P507 复合萃取体系能有效降低回收稀土中杂质铝的萃取量。本研究可为从废 FCC 催化剂中回收高纯度稀土提供参考。

关键词 废流化裂化催化剂; 稀土; 浸出; 溶剂萃取

稀土元素 (Rare Earth Elements, REEs) 具有独特的核外电子结构和变价特征, 物理性能优异^[1], 已成为国民经济可持续发展不可或缺的重要战略资源^[2-3]。稀土在工业催化剂中应用广泛。2014 年, 全球流化催化裂化 (Fluid Catalytic Cracking, FCC) 催化剂供应量约为 $8.4\times 10^5 \text{ t}$ ^[4]。由于有机物和重金属的影响, FCC 催化剂在使用过程中结构被破坏并失活, 最终变为废 FCC 催化剂, 废 FCC 催化剂中的稀土主要为镧 (La) 和铈 (Ce), 且稀土质量分数约为 2%~4%^[5]。2015 年, 我国废 FCC 催化剂产生量约为 $1.43\times 10^5 \text{ t}$, 折合稀土 (La、Ce) 约为 $2.86\times 10^3\sim 5.72\times 10^3 \text{ t}$ ^[6]。寻找合理、高效的方法来回收其中的稀土元素迫在眉睫。

目前, 国内外回收稀土元素的主要方式是溶剂萃取法^[7]。INNOCENZI 等^[8]对溶剂萃取法和选择性沉淀法进行了比较, 发现溶剂萃取法对主杂质铝 (Al) 的萃取率较低, 有利于提高 La 和 Ce 的回收率和最终产品质量。溶剂萃取法由浸出、萃取和反萃取 3 部分组成。对于浸出过程而言, 浸出酸的选择是关键。BORRA 等^[9]发现, 与有机酸相比, 盐酸、硫酸和硝酸等无机酸更利于稀土的浸出。在萃取剂的选择上, 目前对废 FCC 催化剂中稀土进行回收, 研究最多的萃取剂是二 (2-乙基己基) 磷酸 (P204) 和 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯 (P507)。YE 等^[10]研究了使用皂化的 P507 从废 FCC 催化剂中回收稀土的方法, 当皂化率为 20% 时, La 和 Ce 的萃取率可达 100%。秦玉芳等^[11]将

收稿日期: 2021-12-19; 录用日期: 2022-05-18

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研资助项目 (201309021)

第一作者: 何鲨 (1997—), 男, 硕士研究生, 792909249@qq.com; ✉通信作者: 邱兆富 (1971—), 男, 博士, 副教授, zfqiu@ecust.edu.cn

废 FCC 催化剂用盐酸溶解,并用体积分数为 60% 的 P204-煤油混合有机相萃取浸出液,当浸出液初始 pH=2,萃取相比为 2:1 时,萃取效果最好,稀土回收率达到 91.76%。

用溶剂萃取法回收废 FCC 催化剂中的稀土时,会将一部分杂质 Al 萃取出来。铝是非常弥散的元素,在溶液中的赋存状态较为复杂,由于铝的两性,回收废 FCC 催化剂时去除铝的方法主要有碱法、酸法和萃取法^[12]。目前,研究较多的主要是碱法和酸法,这 2 种方法工艺复杂,成本较高^[13-14]。然而,对萃取法的研究鲜有报道,ZHAO 等^[15]研究了 P507 和 P204 对废 FCC 催化剂中稀土的萃取效果,发现 P204 对 La 和 Ce 的萃取效果较好,同时也会萃取出大量的 Al,而 P507 对 La 和 Ce 的萃取效果比 P204 差,但萃取出 Al 更少。

为进一步探索从废 FCC 催化剂中回收稀土时萃取法对铝的去除效果,本研究对萃取的过程和条件进行优化,选择常用的稀土萃取剂 P204 和 P507 作为萃取剂,着重研究了浸出过程、单一溶剂萃取过程和 P204-P507 复合萃取过程,以期从废 FCC 催化剂中回收高纯度稀土提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

本实验使用的废 FCC 催化剂来自于华东某炼油厂。盐酸(HCl, 36%~38%)、硝酸(HNO₃, 65%~68%)和硫酸(H₂SO₄, 95%~98%)、氨水(NH₃·H₂O, ≥26%)、P204(C₁₆H₃₅O₄P, 98%)、P507(C₁₆H₃₅O₃P, 95%)、磺化煤油均为分析纯。

1.2 催化剂表征

采用热重分析(TGA, DSC1 型,梅特勒-托利多仪器有限公司)仪测定废 FCC 催化剂样品中有有机物的质量分数,并确定其最佳煅烧温度。废 FCC 催化剂样品先在 105 °C 下干燥,冷却后过 200 目筛,然后在最佳煅烧温度下,马弗炉内煅烧 2 h,冷却后储存于干燥器中备用。通过 X 射线衍射分析仪(XRD, D/max 2550V 型,日本 RIGAKU 公司)对焙烧前后的废 FCC 催化剂的晶相结构进行分析。通过 X 射线荧光分析(XRF, XRF-1800 型,日本岛津)初步确定样品的组成,然后用王水在 180 °C 下对废 FCC 催化剂样品消解 30 min 并通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 710 型,美国安捷伦科技有限公司)定量测定消解液中 Ce、La、Al 的质量浓度^[16]。

1.3 实验方法

1) 浸出过程实验。首先,分别配制 1、2、3、4、5 mol·L⁻¹ 的盐酸、硝酸和硫酸,在浸出温度为 60 °C、固液比为 1:10、浸出时间为 4 h 的条件下,对 550 °C 煅烧后的废 FCC 催化剂样品进行浸出,以确定最佳浸出酸及其最佳浓度。之后,采用控制变量法,控制其余条件为前一步所得最佳浸出条件,依次研究浸出时间(持续反应 6 h,每间隔 1 h 取 1 次样)、浸出温度(控制温度分别为 40、50、60、70、80 °C)、固液比(控制固液比分别为 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25)对 Ce 和 La 浸出率的影响。浸出过程在恒温水浴振荡箱中进行,并对锥形瓶进行加盖处理。将浸出液在转速为 5 000 r·min⁻¹ 条件下离心分离 5 min 并稀释至合适的倍数,用 ICP-OES 测定浸出液中 Ce 和 La 的质量浓度。

2) 萃取过程实验。在最佳条件下浸出 550 °C 焙烧后的废 FCC 催化剂样品,制得浸出液,其中 Ce、La 和 Al 的质量浓度分别为 1 027 mg·L⁻¹、657 mg·L⁻¹ 和 2 997 mg·L⁻¹。分别配制浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mol·L⁻¹ 的 P204 和 P507 萃取剂,并用氨水调节浸出液初始 pH 分别为 1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0,探索单一溶剂萃取的最佳萃取条件。在最佳萃取条件下,控制 P507 在 (P204+P507) 混合萃取剂中的体积比分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0,研究 P204-P507 复合萃取体系对浸出液中稀土和 Al 的萃取效果。所有萃取过程均在室温(25.0±0.2) °C 下进行,有机相与水相的体积比为 1:1。萃取过程平衡后,通过 ICP-OES 分析检测离心后上清液(水相)中 Ce、La、Al 的质量

浓度。有机相中 3 种元素的质量浓度通过质量平衡法计算得出。

3) 反萃取过程实验。使用 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液作为反萃取剂, 保持有机相和水相的体积比为 1:1, 在室温 (25.0 ± 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 下对有机相进行反萃取。反萃取过程平衡后, 用 ICP-OES 检测上清液(水相)中 Ce、La、Al 的质量浓度。

金属浸出率的计算如式 (1) 所示。金属萃取率的计算如式 (2) 所示。金属回收率的计算如式 (3) 所示。

$$\eta = \frac{ncv}{mw} \times 10^{-6} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$W = \eta \times E \times E' \quad (3)$$

式中: n 为稀释倍数; c 为 ICP-OES 检测水相中金属离子的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; v 为上清液体积, mL; m 为废 FCC 催化剂样品质量, g; w 为废 FCC 催化剂样品中金属元素的质量分数; C_0 和 C_e 分别为初始和平衡时金属离子在水相中的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; E' 为反萃取率; W 为金属回收率。

每组实验进行 3 次。实验数据为 3 次实验的平均值, 误差线为标准差。详细工艺流程图见图 1。

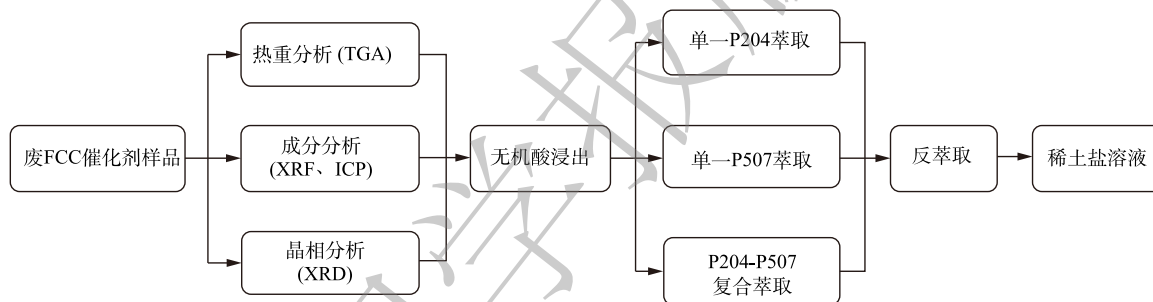


图 1 回收废 FCC 催化剂样品中稀土工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of rare earth recovery from spent FCC catalyst sample

2 结果与讨论

2.1 废 FCC 催化剂的表征

对废 FCC 催化剂进行了 XRF 分析, 并处理数据得到各元素的质量分数, 样品中主要元素为 Al 和 Si, 质量分数分别为 36.33% 和 24.19%; 稀土元素为 Ce 和 La, 质量分数分别为 7.23% 和 3.84%。废 FCC 催化剂 ICP-OES 分析测定的 Ce 和 La 质量分数分别为 1.56% 和 1.01%, REEs 总质量分数为 2.57%。据文献报道, 废 FCC 催化剂中的 REEs 质量分数为 2%~4%^[17]。后续实验以 ICP-OES 测定的数据为准。

为确定废 FCC 催化剂中有机物的质量分数, 对其进行了 TGA 分析, 结果如图 2 所示。一般认为 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右失重是由于催化剂样品的脱水引起的。从图 2 可看出, 废 FCC 催化剂中水分的质量分数为 3.245%, 有机物质量分数

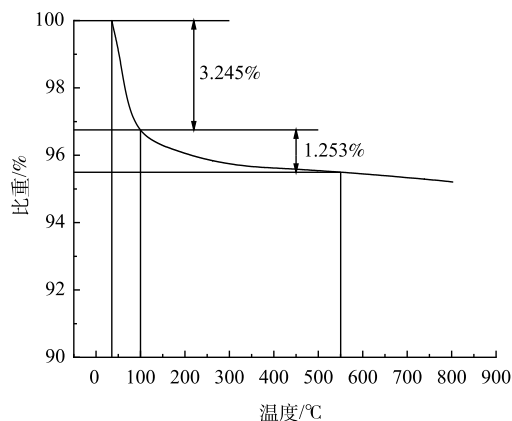


图 2 废 FCC 催化剂样品的 TGA 表征

Fig. 2 TGA characterization of spent FCC catalyst sample

为1.253%。当温度高于550℃时,样品的重量几乎没有减少,可以认为550℃是最佳的焙烧温度。

焙烧前后废FCC催化剂的XRD分析如图3所示。从图3可看出,焙烧对废FCC催化剂的晶相结构几乎不产生影响。废FCC催化剂中的金属主要是以金属氧化物的形式存在,且大多存在于非结晶相中,主要矿物成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。观察到图中有较多的衍射峰,在 $2\theta=15.88^\circ$ 、 20.66° 和 23.78° 时,发现明显的 SiO_2 的特征峰;在 $2\theta=26.5^\circ$ 、 35.0° 、 45.9° 和 66.6° 时,发现明显的 Al_2O_3 的特征峰。由于废FCC催化剂中La和Ce的质量分数较低,仅能观察到微弱的 La_2O_3 和 Ce_2O_3 特征峰。

2.2 从废FCC催化剂中浸出REEs

1) 浸出酸的影响。不同种类和浓度的无机酸对REEs浸出率的影响如图4所示。由图4可看出,在相同条件下,盐酸对样品中REEs的浸出率明显优于硫酸和硝酸。其原因可能是, Cl^- 比 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 更易与稀土离子形成配位,且 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 可与稀土离子、 Na^+ 、 K^+ 形成稀土复盐沉淀,使浸出液中稀土的质量浓度降低^[18]。当无机酸浓度从 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,REEs的浸出率迅速提高,最高浸出率可达86.3%。当无机酸浓度大于 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,REEs浸出率的增加不明显。根据实验结果,后续稀土浸出实验采用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液。

2) 浸出时间的影响。图5显示了浸出时间对REEs浸出率的影响。由图5可看出,随着浸出时间的增加,REEs的浸出率逐渐提高。当反应时间超过4h时,REEs浸出率的增加趋于缓慢。其原因可能是,在反应开始时,高浓度的反应物使反应剧烈,随着反应的进行,反应物的浓度逐渐降低,反应趋于平衡。当反应时间达到4h时,La的浸出率达到最大为89.0%;当反应时间为5h时,Ce的浸出率达到最大为92.3%。反应时间从4h增加到6h,Ce和La的总浸出率稳定在90.9%,因此,选择4h作为浸出稀土的最佳时间。

3) 浸出温度的影响。图6显示了温度对REEs浸出率的影响。由图6可看出,当浸出温度从 40°C 上升到 80°C 时,La和Ce的浸出率分别从84.8%和87.6%提高到94.0%和97.9%,Ce和La的总浸出率从86.5%提高到96.4%。其原因可能是,较高的浸出温度加强了溶液中离子的运动,并有助于

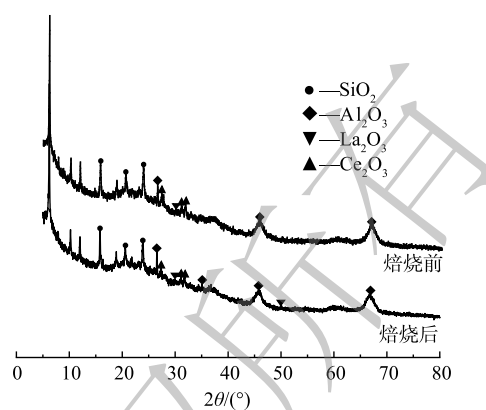


图3 焙烧前后废FCC催化剂样品XRD图

Fig. 3 XRD characterization of spent FCC catalyst sample before and after roasting

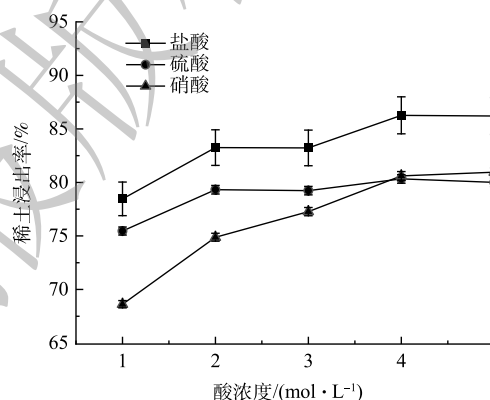


图4 无机酸对REEs浸出率的影响

Fig. 4 Influence of inorganic acid on REEs leaching rate

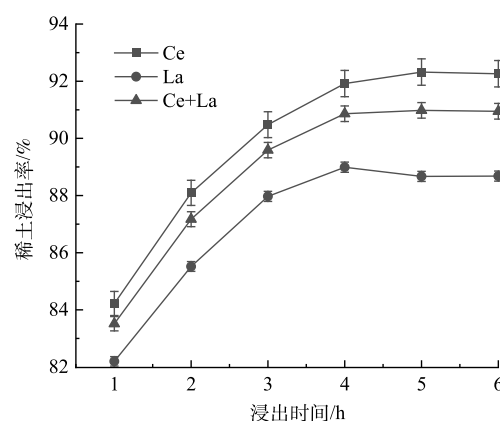


图5 浸出时间对REEs浸出率的影响

Fig. 5 Influence of leaching time on REEs leaching rate

酸在催化剂间隙中扩散,从而促进酸与废 FCC 催化剂之间的反应。当温度大于 60 ℃ 时,浸出率基本保持稳定。为节省成本,选择 60 ℃ 作为最佳浸出温度。

4) 固液比的影响。废 FCC 催化剂样品与盐酸溶液的质量比为固液比 (S/L)。固液比对 REEs 浸出率的影响如图 7 所示。从图 7 可看出,当固液比从 1:5 降低到 1:15 时,La 和 Ce 的浸出率随着固液比的下降而快速增加。当固液比从 1:15 降低至 1:25 时,La 和 Ce 的浸出率变化不大,La 和 Ce 的总浸出率稳定在 98.5% 左右。其主要原因是,随着固液比的降低,废 FCC 催化剂样品与酸溶液的接触面积变大,有利于反应的发生。考虑到酸液的消耗,选择 1:15 作为最佳固液比。

2.3 单一溶剂萃取过程

溶剂萃取的关键是萃取剂的选择。分别采用 P204 和 P507 从浸出液中萃取 REEs,反应机理^[15]如式(4)所示。在盐酸介质中萃取稀土离子的机理属于离子交换,当 pH 在 1.0 至 3.0 时,稀土离子以 Ce^{3+} 和 La^{3+} 的形式存在^[19],1 个 REE^{3+} 与萃取剂二聚体中的 3 个 H^+ 交换,通过萃取剂从稀土浸出液中萃取出来,达到提纯分离的目的。



1) 萃取剂浓度对 REEs 和 Al 萃取率的影响。图 8 显示了萃取剂浓度对 REEs 和 Al 萃取率的影响。从图 8 可看出,P204 对稀土 La 和 Ce 的萃取率均高于 P507。其主要原因是,P204 和 P507 都属于酸性磷型萃取剂,其萃取能力取决于酸性强弱,P507 分子中存在 1 个烷基,酸性弱于 P204,萃取能力更弱^[20]。

同种萃取剂对 Ce 和 La 的萃取能力也不同,P204 对 Ce 和 La 的萃取率最高分别为 90.0% 和 83.7%,P507 对 Ce 和 La 的萃取率最高分别为 90.0% 和 75.1%。其主要原因是,当被萃取稀土离子的价数相同时,离子半径越小,形成的配合物越稳定,由于“镧系收缩”, Ce^{3+} 半径小于 La^{3+} ,更容易被萃取^[21]。

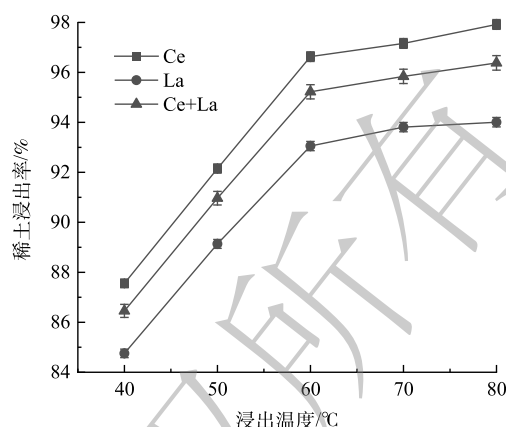


图 6 浸出温度对 REEs 浸出率的影响

Fig. 6 Influence of leaching temperature on REEs leaching rate

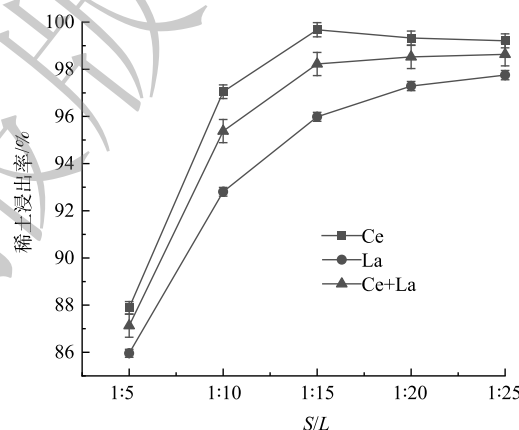


图 7 固液比对 REEs 浸出率的影响

Fig. 7 Influence of solid-liquid ratio on REEs leaching rate

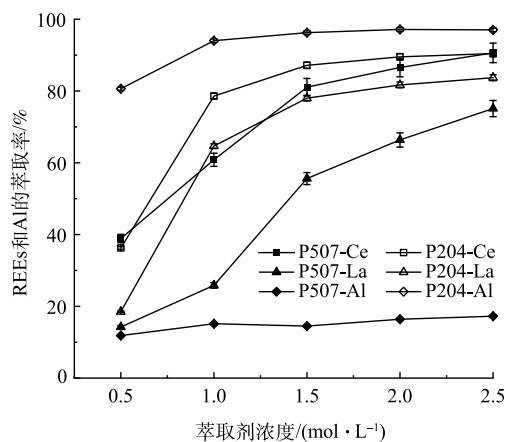


图 8 萃取剂浓度对 REEs 和 Al 萃取率的影响

Fig. 8 Influence of extraction concentration on extraction rates of REEs and Al

萃取剂浓度从 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ce 和 La 的萃取率有较大提高, 当萃取剂浓度大于 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着萃取剂浓度的增加, Ce 和 La 萃取率增长开始变缓, 且实验过程中发现, 当萃取剂浓度达到 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由于有机相的粘度过高, 2 种萃取剂都会出现乳化现象, 故导致有机相和水相难以分离。综合考虑, 后续实验萃取剂浓度选择 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2) 浸出液初始 pH 对 REEs 和 Al 萃取率的影响。图 9 显示了浸出液初始 pH 对 REEs 和 Al 萃取率的影响。由图 9 可看出, 当浸出液初始 pH 从 1.0 增加至 2.5 时, P204 对 REEs 的萃取率变化不大, 而 P507 对 REEs 的萃取率受 pH 影响较大。其主要原因是, P507 酸性弱于 P204, 更适合在弱酸性条件下萃取, 当 pH 增大时, 溶液酸性减弱, P507 萃取能力更强^[22]。当 pH 大于 2.5 时, 2 种萃取剂对稀土元素的萃取率达到最大并保持稳定。P507 和 P204 对 La 和 Ce 的最大萃取率分别为 61.7%、85.8% 和 82.8%、90.2%, 稀土总萃取率分别为 76.4% 和 87.3%。自实验中观察到, 当 pH 为 3.0 时会引起乳化。这是因为, Al 离子在体系中的存在形式较多, 当 pH 大于 2.5 时, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 等铝的多聚体形式含量增多, 降低萃取体系的稳定性, 故引起乳化^[23]。因此, 最佳的浸出液初始 pH 为 2.5。

2.4 P204-P507 复合萃取过程

从单一溶剂萃取过程中发现, P204 对 REEs 和 Al 都有较高萃取率, P507 对 REEs 的萃取率略低于 P204, 而对 Al 的萃取率远低于 P204。结合 2 种萃取剂本身的优缺点, 向 P204 中加入适量的 P507, 以探索 P204-P507 复合萃取体系对 REEs 和 Al 的萃取效果。

1) P507 体积比对 REEs 和 Al 萃取的影响。图 10 显示了 P507 体积比对 REEs 和 Al 萃取率的影响。从图 10 可看出, 随着 P507 体积比的增加, 复合萃取体系对 Al 的萃取率快速降低, 当 $\text{P507}/(\text{P507}+\text{P204})=1.0$ 即 $\text{P507}=1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{P204}=0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Al 的萃取率降到最低为 17.1%。而 La 和 Ce 的萃取率先下降后升高, 在 $\text{P507}/(\text{P507}+\text{P204})=0.8$ 即 $\text{P507}=1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{P204}=0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时下降到最低点, 分别为 48.5% 和 72.9%, 然后略有回升。其原因可能是, P507 结构中存在 1 个烷基, 因电子在 P-C 键上的传递速率较 P-O 上慢, 降低了 P-O-H、P-O-C-H 上 H^+ 与其他金属离子的交换速率, 进而体现出较弱的萃取能力, 与 P204 混合后, 使整个萃取体系的萃取能力下降。

P204 和 P507 萃取 Al 的机理为阳离子交换, 简要反应过程如式 (5) 所示^[24]。当水相 pH 为 1.0 至 2.0 时, Al 在溶液中主要是以 Al^{3+} 的形式存在, 当水相 pH 大于 2.0 时, 随着 pH 的增加, Al^{3+} 的水解聚合反应逐渐发生, 形

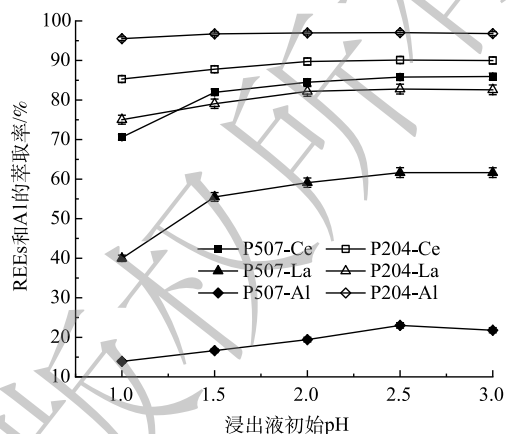


图 9 浸出液初始 pH 对 REEs 和 Al 萃取率的影响

Fig. 9 Influence of initial pH of leach solution on extraction rate of REEs and Al

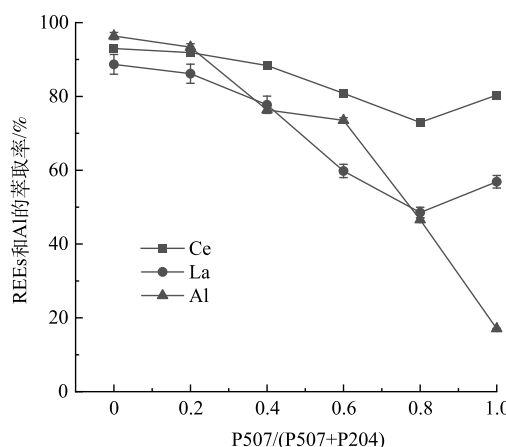
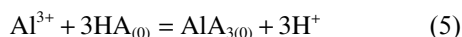


图 10 P507 体积比对 REEs 和 Al 萃取效果的影响

Fig. 10 Influence of P507 volume ratio on REEs and Al extraction

成 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 和其他具有亲水性基团的低聚物^[25]。P507 和 P204 均属于酸性萃取剂, 且 P507 的酸性较弱, 随着复合萃取体系中 P507 的体积比逐渐增大, 可能会使平衡时体系的酸性逐渐减弱, pH 逐渐增大, 更多的 Al^{3+} 发生水解聚合反应, Al^{3+} 的萃取逐渐被抑制, 从而使 Al 的萃取率迅速降低。



2) P507 体积比对 REEs 和 Al 反萃取的影响。图 11 显示了 P507 体积比对 REEs 和 Al 反萃取率的影响。从图 11 可看出, P204-P507 复合萃取体系对 La 和 Ce 的反萃取效果明显, 反萃取率在 90.0% 以上, 且随着 P507 体积比的增加而提高, La 的反萃取率最高可达到 100%, Ce 的反萃取率最高可达到 97.0%。而 P204-P507 复合萃取体系对 Al 的反萃取效果不明显, 当 P507/(P507+P204) 从 0 增加到 0.8 时, 对 Al 的反萃取率稳定在 20.0% 以下, 当 P507/(P507+P204)=1.0 即 P507=1.5 mol·L⁻¹、P204=0 mol·L⁻¹ 时, Al 的反萃取效果略微提高, 最高为 22.1%。这表明反萃取可以很好的将 REEs 与 Al 分离。

图 12 显示了 P507 体积比对 REEs 和 Al 回收率的影响。由图 12 可看出, 随着 P507 体积比的增加, P204-P507 复合萃取体系对 La、Ce 和 Al 的回收率逐渐降低, 当 P507/(P507+P204)=0.2 即 P507=0.3 mol·L⁻¹、P204=1.2 mol·L⁻¹ 时, La 和 Ce 的回收率与单一 P204 萃取时相比略微下降, 分别为 75.3% 和 80.4%, Ce 和 La 的总回收率为 78.4%。然而, 此时 P204-P507 复合萃取体系对 Al 的萃取率小于 10.0%, 在保证 REEs 高回收率的同时, 降低了回收液中杂质 Al 的质量分数, 提高了回收稀土的纯度。

3 结论

1) 与硫酸和硝酸相比, 盐酸为最佳浸出剂。在最佳浸出条件 (4 mol·L⁻¹ 盐酸溶液、浸出时间为 4 h、60 °C、固液比为 1:15) 下, Ce 和 La 的浸出率分别为 99.7% 和 97.7%, Ce 和 La 的总浸出率为 98.5%。

2) 最佳条件下, P507 和 P204 对 La 和 Ce 的萃取率均较高, 分别为 61.7%、85.8% 和 82.8%、90.2%, 但 P507 对 Al 的萃取率远低于 P204。

3) 当 P204-P507 复合萃取体系中 P507 的体积比为 0.2 时, 对 Ce 和 La 的回收率分别为 80.4% 和 75.3%, Ce 和 La 的总回收率为 78.4%, 而杂质 Al 的回收率小于 10.0%, 有效降低了废 FCC 催化剂回收稀土中 Al 的质量分数。

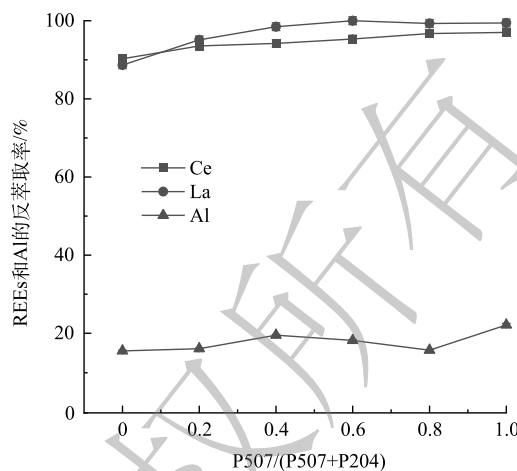


图 11 P507 体积比对 REEs 和 Al 反萃取率的影响
Fig. 11 Influence of P507 volume ratio on reverse extraction rates of REEs and Al

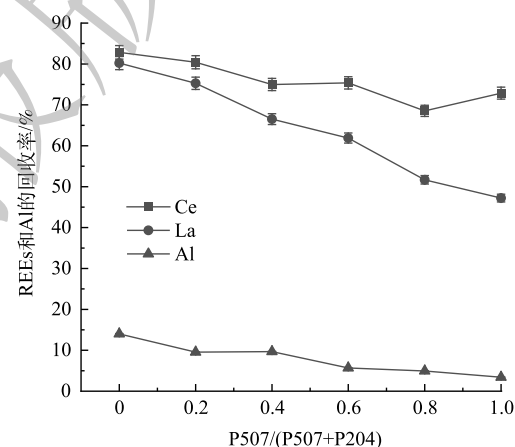


图 12 P507 体积比对 REEs 和 Al 回收率的影响
Fig. 12 Influence of P507 volume ratio on REEs and Al recovery

参考文献

- [1] 季根源, 张洪平, 李秋玲, 等. 中国稀土矿产资源现状及其可持续发展对策[J]. 中国矿业, 2018, 27(8): 9-16.
- [2] 刘贵清, 曲志平, 张磊. 从废催化剂中回收稀土的现状与展望[J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(6): 27-29.
- [3] 宋文飞, 李国平, 韩先锋. 稀土定价权缺失理论机理及制度解释[J]. 中国工业经济, 2011(10): 46-55.
- [4] INNOCENZ V, FERELLA F, MAGGIORE F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, 108: 10-20.
- [5] 赵哲萱, 邱兆富, 杨骥, 等. 从废FCC催化剂和废汽车尾气净化催化剂中回收稀土的研究进展[J]. 化工环保, 2015, 35(6): 603-608.
- [6] 刘腾, 邱兆富, 杨骥, 等. 我国废炼油催化剂的产生量、危害及处理方法[J]. 化工环保, 2015, 35(2): 159-164.
- [7] 叶澜珊, 吕灵芝, 杨驰, 等. 废催化裂化催化剂稀土元素回收方法综述[J]. 广州化工, 2018, 46(10): 15-17.
- [8] INNOCENZ V, FERELLA F, DE M, et al. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 24: 92-97.
- [9] BORRA C R, PONTIKES Y, BINNEMANS K, et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 76: 20-27.
- [10] YE S S, JING Y, WANG Y D, et al. Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester(EHEHPA)[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(7): 716-722.
- [11] 秦玉芳, 许涛, 马莹, 等. 废催化剂中稀土资源的回收与综合利用[J]. 稀土, 2014, 35(1): 76-81.
- [12] 贾江涛, 张亚文, 吴声, 等. 铝在稀土萃取分离流程中的分布及分离方法研究(I)[J]. 稀土, 2001(2): 10-13.
- [13] WANG J Y, XU Y, WANG L S, 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.
- [14] 胡谷华, 韦世强, 杨桂林, 等. 一种从草酸沉淀稀土母液中回收稀土元素的方法: CN201510636320.0[P]. 2015-12-30.
- [15] ZHAO Z X, QIU Z F, YANG J, et al. Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques[J]. *Hydrometallurgy*, 2017(167): 183-188.
- [16] 环境保护部. 固体废物22种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 781-2016[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2016.
- [17] 张福良, 李雨潼, 李晓宇. 国内外稀土资源开发利用现状及新时期我国稀土管理建议[J]. 现代矿业, 2018, 34(12): 11-14.
- [18] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [19] WANG J Y, HUANG X W, WANG L S, et al. Kinetics study on the leaching of rare earth and aluminum from FCC catalyst waste slag using hydrochloric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 312-319.
- [20] 李晚霞. 从废FCC催化剂中回收稀土镧和铈的研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.
- [21] 杨华. 稀土萃取分离中的配位化合物[J]. 稀土, 2003(6): 74-80.
- [22] 李剑虹, 常宏涛, 吴文远. 酸度对P(204)-HCl-H₂AOH体系萃取La(III)的机理影响[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2010, 30(1): 15-18.
- [23] WU W, LI D, ZHAO Z, et al. Formation mechanism of micro emulsion on aluminum and lanthanum extraction in P507-HCl system[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(1): 174-178.
- [24] 潜美丽. 铝对P507体系萃取稀土元素的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [25] ZHANG H Y, ZHAO L S, ZHENG X D, et al. Extraction mechanism and separation behaviors of low-concentration Nd³⁺ and Al³⁺ in P507-H₂SO₄ system[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.011>.
- (责任编辑: 金曙光)

Recovery of rare earth elements from spent FCC catalysts in P204-P507-HCl system

HE Sha, QIU Zhaofu*, SHAN Zhaoyang, YANG Ji, JIN Xibiao

State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

*Corresponding author, E-mail: zfqiu@ecust.edu.cn

Abstract Aiming at the problem of resource utilization of spent fluidized catalytic cracking (FCC) catalysts, the solvent extraction method is used to efficiently recover rare earths from spent FCC catalysts. The process of inorganic acid leaching, single extraction of bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid (P204) and single 2-ethylhexyl phosphonate (P507) and composite extraction of rare earth by P204-P507 were studied. The results showed that hydrochloric acid was the best leaching agent. Under the optimal leaching conditions ($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hydrochloric acid solution, leaching time of 4 h, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, solid-liquid ratio of 1:15), the leaching rates of Ce and La were 99.7% and 97.7%, respectively. The optimal extraction conditions were as follows: the concentration of extractant was $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the initial pH of leaching solution was 2.5, and the extraction rates of Ce and La were both higher for P204 and P507, while the extraction rates of aluminum for P507 were much lower than that for P204. When the volume ratio of P507 in P204-P507 was 0.2, the recovery of Ce and La reached 80.4% and 75.3%, respectively, slightly lower than that of pure P204, while the recovery of aluminum was less than 10.0%. The P204-P507 composite extraction system can effectively reduce the content of aluminum impurities in the recycled rare earth, providing a useful reference for the recovery of high purity rare earth from the waste FCC catalyst.

Keywords spent fluid catalytic cracking catalysts; rare earth elements; leach; solvent extraction