

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.013

从蒸馏渣中回收稀土工艺研究

赖耀斌^{1,2}, 徐建兵^{1,2}, 李忠岐^{1,2}, 梁鑫^{1,2}, 陈冬英^{1,2}

(1. 赣州有色冶金研究所有限公司, 江西 赣州 341000;
2. 国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心, 江西 赣州 341000)

摘要:以稀土电解熔盐渣经矿相重构—真空蒸馏处理后的蒸馏渣为原料,采用盐酸酸浸提取蒸馏渣中的稀土,研究了酸浸时间、酸浸温度、盐酸浓度、液固比(L/S)对稀土和铁浸出率的影响。结果表明,在酸浸温度 50 ℃、盐酸浓度 4 mol/L、酸浸时间 1 h、液固比 4 的较优工艺条件下,稀土浸出率高达 99.88%,铁浸出率为 44.43%,达到了稀土优先溶出的目的。

关键词:稀土电解熔盐渣;蒸馏渣;浸出;稀土;回收

中图分类号:TF845

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)09-0080-04

Study on Recovery of Rare Earth from Distillation Slag

LAI Yao-bin^{1,2}, XU Jian-bing^{1,2}, LI Zhong-qi^{1,2}, LIANG Xin^{1,2}, CHEN Dong-ying^{1,2}

(1. Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute Co., Ltd., Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. National Engineering Research Center for Ionic Rare Earth, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Applying distillation slag of molten salt slag of rare earth electrolysis treated by mineral phase reconstruction and vacuum distillation as raw material, rare earth was extracted by hydrochloric acid leaching. Effects of acidic leaching time, acidic leaching temperature, concentration of hydrochloric acid, and L/S on leaching rate of rare earth and iron were studied. The results show that leaching rate of rare earth and iron is 99.88% and 44.43% respectively under the optimum conditions including acidic leaching temperature of 50 ℃, concentration of hydrochloric acid of 4 mol/L, acidic leaching time of 1 h, and L/S=4. The purpose of selective dissolution of rare earth is achieved.

Key words: molten-salt slag of rare earth electrolysis; distillation slag; leaching; rare earth; recovery

稀土因其特殊的物理化学性能,广泛应用于有色工业、航天航空、钢铁工业、新型功能材料及电子工业领域^[1-2]。稀土电解熔盐渣是稀土冶金过程中产生的一种重要二次资源^[3],不仅富含稀土元素(40%~80%),且含有石墨、铁、硅、铝、钙、锂、氟等元素,属于难处理、难回收的稀土二次资源^[4]。目前,针对稀土电解熔盐渣,国内外开发了盐酸洗脱法^[5]、浓硫酸强化焙烧法^[6]、氢氧化钠焙

烧法^[7-8]、氢氧化钙焙烧^[9]、碳酸钠焙烧法^[10]、硅酸钠焙烧法^[11]等,但这些方法大都存在酸耗高、浸出液杂质高等缺陷。鉴于此,本文通过对稀土电解熔盐渣矿相重构—真空蒸馏处理后,以蒸馏渣为原料,考察酸浸工艺条件对稀土及铁浸出率的影响,探究蒸馏渣中稀土及杂质元素铁的浸出规律,为今后稀土冶炼废渣的综合利用提供参考。

收稿日期:2021-04-19

基金项目:江西省重点研发计划项目(20202BBGL73112);赣州市重点研发计划项目(赣市科发[2020]60号)

作者简介:赖耀斌(1990-),男,江西赣州人,硕士研究生,工程师

1 试验

1.1 原料

试验原料为稀土熔盐电解渣经矿相重构—真空蒸馏处理后的蒸馏渣,由赣州有色冶金研究所有限公司提供,颜色呈灰色,经烘干、研磨、过 100 目筛后使用。其化学成分为(%):REO 84.30、F 0.30、 Li_2O 3.53、 Fe_2O_3 6.42、 SiO_2 2.00、 Al_2O_3 2.04、CaO 1.54。试验所用到的氢氧化钠、盐酸等均为分析纯试剂。原料的 XRD 分析结果如图 1 所示,蒸馏渣物相主要为 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 及 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$,与其化学成分分析结果一致。

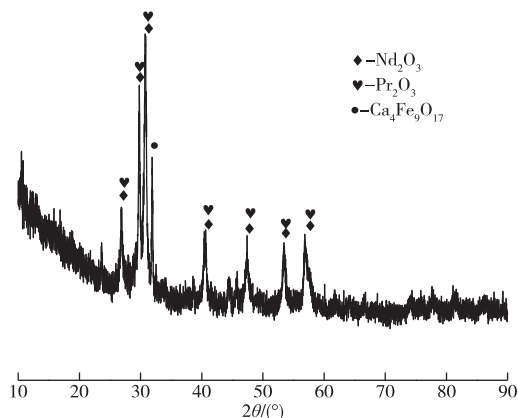


图 1 蒸馏渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of distillation slag

1.2 仪器设备及分析方法

主要仪器与设备:ZNCL-G310 * 150 恒温水浴锅、DW-3 数显电动搅拌器、高温马弗炉、DHG-9123A 鼓风干燥箱、玛瑙研钵、雷磁 pH 计 PHS-3E。

稀土浓度分析用草酸盐重量法测定;铁浓度采用分光光度法测定;氟离子浓度采用 EDTA 容量法测定。

1.3 试验流程

将一定量的蒸馏渣置于烧杯中,按设定的液固比加入一定浓度的盐酸进行浸出,控制一定的酸浸温度,搅拌一定时间后,经过滤、洗涤、干燥后,分析浸出渣中稀土和铁含量,计算稀土的浸出率和铁的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 酸浸时间的影响

在液固比 5(体积质量比, mL/g,下同)、盐酸浓度 5 mol/L、酸浸温度 70 °C 的条件下,酸浸时间(1、

2、3、4、5 h)对稀土浸出率及铁浸出率的影响如图 2 所示。稀土浸出率基本不随酸浸时间的延长而变化,但铁浸出率随酸浸时间的延长逐渐上升。这是因为,蒸馏渣中稀土元素主要以氧化稀土形式存在,酸浸时盐酸优先与稀土氧化物反应,当酸浸时间为 1 h 时,稀土基本浸出完全,随着酸浸时间的进一步增加,酸浸体系中的残余盐酸继续与铁反应,从而导致铁的浸出率逐步增大。因此,在保证稀土浸出率前提下,尽可能减少渣中铁的浸出,选择酸浸时间为 1 h。

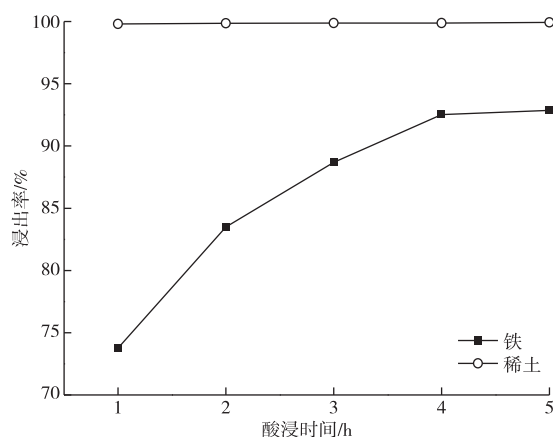


图 2 酸浸时间对铁和稀土浸出的影响

Fig. 2 Effects of acidic leaching time on leaching of Fe and RE

2.2 酸浸温度的影响

在液固比 5、盐酸浓度 5 mol/L、酸浸时间 1 h 的条件下,不同反应温度(50、60、70、80、90 °C)下的稀土浸出率及铁浸出率见图 3。图 3 表明,随着酸浸温度的增加,稀土浸出率增大幅度不大,但铁浸出率却随着酸浸温度的增加而逐渐增大。这主要是因为渣中稀土氧化物物相较简单,较易溶于酸中,酸浸温度 50 °C 对稀土的溶出已足够,但渣中铁的物相较为复杂,随着酸浸温度的增加,越有利于铁的浸出,从而导致铁浸出率随着酸浸温度的增加而逐渐增大。因此,在保证稀土浸出率前提下,尽可能减少渣中铁的浸出,选择酸浸温度为 50 °C。

2.3 盐酸浓度的影响

在浸出温度 50 °C、液固比 5、酸浸时间 1 h 的条件下,不同盐酸浓度(2、3、4、5、6 mol/L)下的稀土浸出率及铁浸出率曲线如图 4 所示。随着盐酸浓度的增加,稀土(或铁)的浸出率均先增大,后趋于稳定。这主要是因为,在盐酸浸出过程中,蒸馏渣中的稀土氧化物与铁相比,优先与盐酸反应进入溶液中,但随

着浸出体系酸度的增加,稀土基本溶解,进一步增加酸度,多余的酸会和铁继续反应,从而导致铁的浸出率急剧增大。因此,在保证稀土浸出率前提下,尽可能减少渣中铁的浸出,选择盐酸浓度为 4 mol/L。

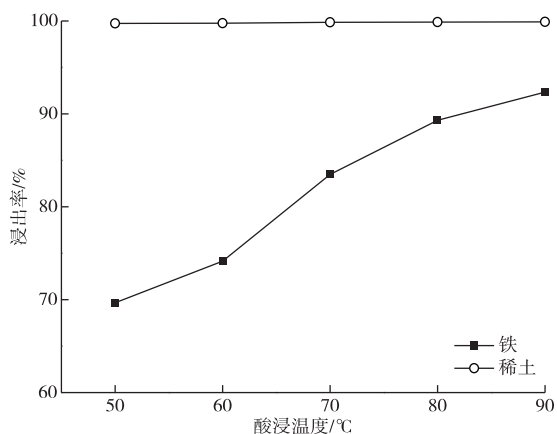


图3 酸浸温度对铁和稀土浸出的影响

Fig. 3 Effects of acidic leaching temperature on leaching of Fe and RE

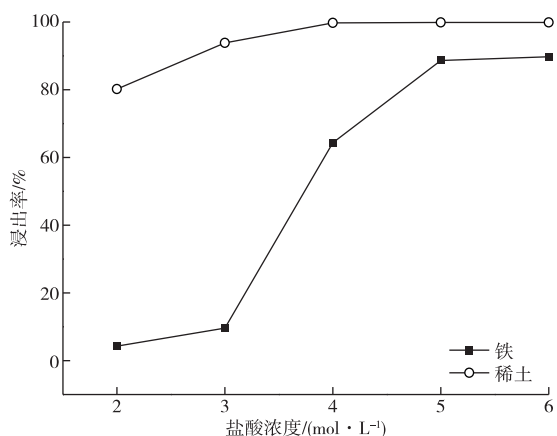


图4 盐酸浓度对铁和稀土浸出的影响

Fig. 4 Effects of concentration of hydrochloric acid on leaching of Fe and RE

2.4 液固比的影响

在浸出温度 50 °C、盐酸浓度 4 mol/L、酸浸时间 1 h 的条件下,考察液固比(4、5、6、7、8)对稀土浸出率及铁浸出率的影响。由图 5 结果可知,液固比对稀土浸出率的影响不大,但铁浸出率却随液固比的增加急剧增大。这主要是因为,在液固比为 4 时,酸浸体系的酸恰好与蒸馏渣中稀土反应完全,没有多余的酸与铁反应,但随着液固比的进一步增加,酸浸出体系中多余的酸就会进一步与渣中铁反应,从而导致铁浸出率急剧增加。因此,在保证稀土浸出

率前提下,尽可能减少渣中铁的浸出,选择液固比为 4。

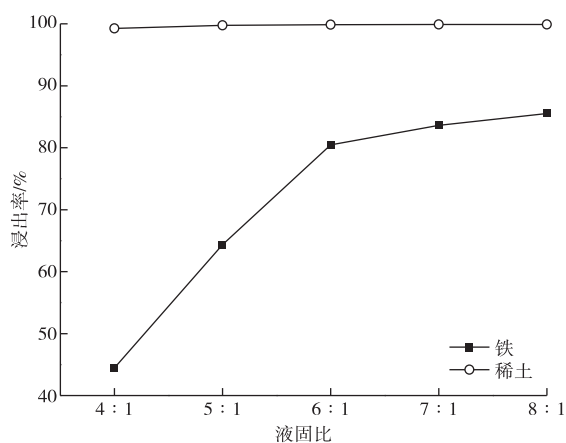


图5 液固比对铁和稀土浸出的影响

Fig. 5 Effects of L/S on leaching of Fe and RE

2.5 综合验证试验

在浸出温度 50 °C、盐酸浓度 4 mol/L、酸浸时间 1 h、液固比 4 的较优工艺条件下,进行了 3 次重复验证试验,结果如表 1 所示。由表 1 可知,在较优工艺条件下,稀土浸出率达 99.88%,铁浸出为 44.43%,达到了保证稀土浸出率且尽可能减少渣中铁浸出的预期目的,可以降低后续稀土料液除杂成本。

表1 较优工艺条件验证试验结果

Table 1 Results of verification experiments under the optimum conditions

序号	稀土浸出率/%	铁浸出率/%
1	99.87	44.47
2	99.89	44.40
3	99.88	44.42
平均	99.88	44.43

3 结论

蒸馏渣酸浸提取稀土的较优工艺条件为:浸出温度 50 °C、盐酸浓度 4 mol/L、酸浸时间 1 h、液固比 4。在较优工艺条件下,稀土浸出率高达 99.88%,铁浸出为 44.43%,达到了稀土优先溶出的目的。

参考文献

- [1] 路坊海,郑凯,王芝成,等. 织金含稀土磷矿酸法浸出性能及预处理优化工艺试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(12):33-38.
- LU F H, ZHENG K, WANG Z C, et al. Acid leaching

- performance of Zhijin rare-earth phosphate ore and its improvement experiments by pretreatment [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(12): 33-38.
- [2] 王威,柳林,曹耀华,等.从某钾长石尾矿中提取稀土和铌工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(6):43-47.
WANG W, LIU L, CAO Y H, et al. Study on extraction of rare earth and niobium from potash feldspar tailings [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(6): 43-47.
- [3] 许涛,彭会清,林忠,等.稀土固体废物的成因、分析及综合利用[J].稀土,2010,31(2):34-39.
XU T, PENG H Q, LIN Z, et al. Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 34-39.
- [4] 肖敏.难处理稀土电解熔盐废渣高效回收利用研究[D].江西赣州:江西理工大学,2017.
XIAO M. Study on efficient recovery and utilization of refractory rare earth electrolytic molten salt slag[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [5] 肖勇,陈月华,崔小震,等.稀土熔盐电解废料回收工艺研究[J].世界有色金属,2016(6):26-28.
XIAO Y, CHEN Y H, CUI X Z, et al. Study on recovery of molten salt waste in rare earth electrolysis [J]. World Nonferrous Metals, 2016(6): 26-28.
- [6] 何丽萍.从氧-氟化钽熔盐电解渣中回收制备碳酸钽工艺浅探[J].建筑施工,2016(26):581.
HE L P. Recovery and preparation of neodymium carbonate from oxygen neodymium fluoride molten salt electrolysis slag[J]. Architectural Engineering Technology and Design, 2016(26): 581.
- [7] 卢莹冰,朱水东.一种分解含氟稀土熔盐废渣的工艺: CN105256156A[P]. 2015-10-27.
LU Y B, ZHU S D. A process for decomposing waste molten salt slag containing rare earth and fluoride: CN105256156A[P]. 2015-10-27.
- [8] 黎永康,梁勇,邵龙彬,等.氢氧化钠焙烧法提取稀土电解渣中稀土的工艺研究[J].稀有金属与硬质合金, 2018, 46(1): 5-9.
LI Y K, LIANG Y, SHAO L B, et al. Research on process of rare earth recovery from rare earth electrolysis slag by roasting with sodium hydroxide[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(1): 5-9.
- [9] 林剑,何清平,黎春祥.一种从稀土熔盐电解废料中分离回收稀土元素的方法: CN201010505807. 2 [P]. 2010-10-13.
LIN J, HE Q P, LI C X. A method of separation and recovery of rare earth elements from the waste of rare earth molten salt electrolysis: CN201010505807. 2 [P]. 2010-10-13.
- [10] 杨幼明,李柳,肖敏,等.稀土熔盐渣碳酸钠焙烧转型机理及浸出规律[J].中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(5): 1035-1041.
YANG Y M, LI L, XIAO M, et al. Transformation mechanism and leaching performance of rare earth fluoride molten salt slag in the process of Na_2CO_3 -roasting [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(5): 1035-1041.
- [11] LIANG Y, LI Y K, XUE L Y, et al. Extraction of rare earth elements from fluoride molten salt electrolytic slag by mineral phase reconstruction [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 177: 567-572.