

沉淀母液和洗液回用的草酸沉淀稀土方法

韩旗英¹, 周 勇¹, 张魁芳², 刘志强², 钟德强¹, 凌 诚¹, 韩新福¹

(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 广州 510650)

摘 要:介绍了一种沉淀母液和洗液的回用的草酸沉淀稀土方法,并系统研究了该方法过程中主要技术参数,如草酸沉淀剂形式、料液与草酸沉淀剂加入形式、沉淀方式、洗涤方式等对草酸稀土质量的影响规律,并确定最佳工艺方案为:草酸沉淀剂配制成溶液与稀土料液采用偏正同沉方式加入反应锅,采用分步沉淀方式控制沉淀过程,并逆流洗涤草酸稀土沉淀。该沉淀方法操作方便、工序简单、沉淀成本低、稀土回收率高、产品质量好,母液和洗液重复利用,减少洗水量,提高水资源利用率,具有很好的经济效益。

关键词:稀土;草酸沉淀;母液;洗液;回用

中图分类号:TQ225.14⁺2;O614.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-0277(2020)01-0085-07

稀土萃取分离企业是水资源消耗大户,生产过程中排放大量的废水,通常每处理1t稀土氧化物,大约需要排放75 m³~115 m³的废水;废水种类多、成分复杂,但废水主要来自皂化工序和沉淀工序;其中沉淀工序产生的废水为40 m³/t~70 m³/t REO,占生产废水总量的50%以上。

稀土沉淀方法主要有草酸沉淀或碳酸盐沉淀两种,草酸(H₂C₂O₄)作为优良的沉淀剂,它在沉淀稀土时,稀土沉淀率高,部分非稀土杂质不沉淀,能起到除杂目的,并且沉淀颗粒晶型好,容易过滤,被稀土行业普遍应用。因此稀土萃取分离企业的沉淀废水主要为稀土草酸沉淀母液废水及洗涤草酸

稀土沉淀的洗液废水,统称为稀土草酸沉淀废水。由于草酸沉淀时需加入过量草酸进行沉淀,废水的主要成分为盐酸和草酸的混合溶液及微量的稀土和杂质等,一般盐酸浓度为1 mol/L~3 mol/L、REO浓度为100 mg/L~200 mg/L、C₂O₄²⁻浓度为8 g/L~25 g/L,该废水COD值较高,而且草酸属于中度毒性有机物,污染指数很高,但同时稀土草酸沉淀废水又是一种价值不菲的复合资源,其资源回收和再生利用的潜力巨大,但沉淀废水中C₂O₄²⁻浓度高,业内普遍认为废水容易与稀土产生沉淀,不能直接回用萃取工序。目前国内外研究者针对稀土草酸沉淀废水的特点,开展了大量的稀土草酸沉淀废水处

收稿日期:2018-05-29

基金项目:广东省基础与应用基础研究基金(2019A1515012173);梅州市科技计划项目(2019A0102003);广东省科技计划应用型科技研发专项资金项目(2016B090931003;2017A070701022;2017B090907026;2017B030314081);广东省科学院院属骨干科研机构创新能力建设专项项目(2019GDASYL-0402003;2017GDASCX-0110;2018GDASCX-0110)

作者简介:韩旗英(1967-),男,广东平远人,教授级高工,主要从事有色金属冶炼、机械设计与制造的研究,E-mail:hanqiyang2@163.com。

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20200003

理研究工作^[1~5],其处理工艺主要有石灰中和沉淀法^[6]、萃取草酸法、萃取盐酸法、蒸发结晶法^[7]、电解氧化法等,但目前稀土萃取分离企业普遍采用的方法为石灰中和沉淀法,该方法只能简单中和废水,未能资源回收和废水回用。近年来国家与地方对稀土萃取分离企业环境保护要求和标准逐年提高,因此稀土萃取分离企业需要开发出一种经济有效的稀土草酸沉淀废水的资源化循环利用方法,提高资源利用率,减少环境污染。

1 实验部分

1.1 材料与设备

氯化稀土溶液为本公司用南方离子型混合稀土料液经 P₅₀₇-煤油-盐酸体系萃取分组分离产物,稀土浓度为 1.0 mol/L,表 1 为其主要非稀土杂质含量。草酸市购,工业级;纯水自产,电阻率大于等于 8 MΩ/cm。

主要设备有 10 m³ 沉淀反应槽(玻璃钢)、5 m³ 沉淀反应槽(玻璃钢)、2 m³ 过滤器(玻璃钢)、2BE₁153 型水环式真空泵、5 m³ 草酸溶解槽(玻璃钢)、10 m³ 贮槽(玻璃钢)、50FS-22 型氟塑料离心泵。

表 1 氯化稀土溶液分析结果/10⁻⁶

Table 1 Analysis result of rare earth chloride solution/10⁻⁶

Non-rare earth impurities contents	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	6.4	12.3	3.4	6568	8.6

1.2 分析方法

Ca、Pb、Fe 的测定采用 ICP 光谱分析方法,仪器为法国 JY 公司 ULTIMAS②等离子发射光谱仪;Al

及氯根测定用分光光度法,仪器为 721 型分光光度计;稀土总量灼减用重量法测定;料液稀土浓度用 EDTA 络合滴定;料液及盐酸酸度用酸碱滴定法滴定;溶液中 [C₂O₄²⁻] 离子浓度用硫酸高铈标准溶液滴定。

1.3 实验过程

在常温下,在沉淀槽 1 中同时加入氯化稀土溶液和草酸溶液进行沉淀 90%~95% 的稀土,沉淀完后将沉淀槽 1 中的草酸稀土沉淀和母液放入过滤槽 1,过滤出母液 1 用于配制萃取分离所用洗酸和反酸,并采用逆流洗涤方式洗涤草酸稀土 2~5 次,第 1 次洗液用作溶解和调配草酸溶液,过滤得到质量较好的草酸稀土半成品;在沉淀槽 2 中同时加入母液 1 的剩余部分和草酸溶液至稀土完全沉淀,沉淀完后将沉淀槽 2 中的草酸稀土沉淀和母液放入过滤槽 2,过滤出母液 2 排弃,并采用逆流洗涤方式洗涤草酸稀土 2~5 次,过滤得到草酸稀土半成品。

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂形式

沉淀剂形式可以是固体草酸,也可以是草酸水溶液,在相同的沉淀条件下,直接加入固体草酸,草酸耗量相应较高,加入比(REO:H₂C₂O₄,下同)均在 1:1.30~1:1.40 以上,其原因是产品沉淀中的氯化稀土将未被溶解的部分草酸较致密地包裹着而未完全反应,而加入草酸溶液沉淀上述产品,草酸加入比可降至 1:1.25~1:1.30,因此,在工业生产实践中,将草酸以溶液的形式加入,产品沉淀反应更完全,颗粒更均匀,质量更稳定,沉淀成本更低,具有一定的经济效益。表 2 为两种沉淀剂形式得到草酸稀土质量对比情况。

表 2 两种沉淀剂形式的草酸稀土质量对比

Table 2 Comparison of the quality of rare earth oxalate precipitated by two different form of oxalic acid

Precipitant form of oxalic acid	Total mass/%	Burning reduction/%	Non-rare earth impurities contents in rare earth oxalate(10 ⁻⁶)					
			Cl ⁻	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Solid	99.2	0.35	135	28	73	21	286	16
Solution	99.5	0.21	65	23	55	18	230	15

2.2 料液和沉淀剂加入方式

传统的沉淀,料液是先加入至沉淀槽中,然后加入沉淀剂进行沉淀,这种沉淀方法在沉淀剂与料液相混的地方,存在局部过浓现象,整个溶液不是到处均匀的,这种在不均匀溶液中进行沉淀所发生的局部过浓现象通常会带来不良后果,比如它会引起溶液中其他物质的共沉淀,使沉淀玷污,或者使沉淀成为细小颗粒^[8,9],给过滤和洗涤带来困难。

采用同步沉淀方式^[10,11],即同步加入稀土溶液和草酸溶液进行沉淀,这种加入方式可有控制地加入为沉淀反应所需的离子,尽量保持整个沉淀过程

中溶液的离子浓度一致,从而沉淀生成密实而较重的晶态沉淀,同时改善了草酸稀土沉淀粒度分布均匀性,使沉淀颗粒比较均一,洗涤更容易,保证产品的均一性,节省洗涤用水量。

采用偏正同沉方式即稀土溶液和草酸溶液同步加料沉淀时部分料液先于草酸溶液加入反应锅,而且料液先于草酸加完,料液偏正量一般为 5%。料液偏正可保证沉淀过程中沉淀剂不过量,从而减小非稀土杂质的沉淀量,使产品中非稀土杂质含量更低。表 3 为三种加入方式的草酸稀土质量对比情况。

表 3 三种加入方式的草酸稀土质量对比

Table 3 Comparison of the quality of rare earth oxalate precipitated by oxalic acid with three different addition methods

Addition method	Total mass/%	Burning reduction/%	Non-rare earth impurities contents in rare earth oxalate(10^{-6})					
			Cl ⁻	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Traditional method	99.4	0.31	142	25	75	26	278	19
Synchronous precipitation	99.5	0.25	58	22	52	18	230	16
Subordinate co-precipitation	99.6	0.22	54	22	48	18	230	14

2.3 沉淀方式

传统的沉淀是一次性加入过量草酸将溶液中稀土完全沉淀出来,然后洗涤、过滤得到草酸稀土。由于草酸沉淀平衡时产生很高的酸度,因此必须用过量草酸来抑制草酸稀土的溶解损失。经实验发现,按照等当量反应加入草酸时稀土收率只有 88%。在工业生产中,为保证稀土收率 99%,草酸与稀土的摩尔比应控制在 2.2 左右,这一比值已为稀

土工业生产中所采用。

改用分步沉淀方式,即第一步沉淀控制沉淀 90%~95%的稀土计算沉淀剂加入量,剩余一部分稀土在母液中,按萃取分离对应元素所用洗反酸的浓度和体积,将大部分母液与盐酸配制成萃取分离的洗反酸;第二步母液用于配酸后的剩余部分用过量草酸进行稀土完全沉淀。表 4 为传统沉淀与分步沉淀的第一步沉淀和第二步沉淀得到的草酸稀土质量对比情况。

表 4 两种沉淀方式的草酸稀土质量对比

Table 4 Comparison of the quality of rare earth oxalate precipitated by two different precipitation methods

Precipitation method	Total mass/%	Burning reduction/%	Non-rare earth impurities contents of rare earth oxalate(10^{-6})						
			Cl ⁻	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Traditional method	99.4	0.26	63	26	60	16	240	23	
Fractional precipitation	One-step	99.5	0.23	47	14	33	12	160	11
	Two-step	99.4	0.25	58	26	62	17	230	16

沉淀采用分步沉淀方式后,第一步沉淀用少于等当量反应的草酸进行部分稀土沉淀,此时游离 $[C_2O_4^{2-}]$ 浓度降低,减少了草酸稀土中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 金属离子共沉淀量^[10], Cl^- 阴离子沉淀吸附能力减弱,第一步得到的草酸稀土沉淀非稀土杂质含量较少,产品质量好;通过控制草酸沉淀母液中 $[C_2O_4^{2-}]$ 浓度小于 8 g/L ,可将草酸沉淀母液与盐酸配制成萃取分离对应元素的反酸,可用于从负载稀土的萃取剂中反萃取稀土,实现草酸沉淀废水的资源化循环利用;第二步沉淀需加入过量草酸进行完全沉淀的稀土量少,减少了整个沉淀的草酸用量,降低了沉淀成本。第二步排弃的母液量少,随母液排弃的稀土量少,提高了稀土回收率。

用草酸沉淀母液与盐酸配制成萃取分离对应元素的反酸进行反萃试验,考察反萃过程不产生沉

淀时,反萃液中 $[C_2O_4^{2-}]$ 最高允许浓度。实验所用负载有机相的 P_{507} 浓度为 1.5 mol/L 、稀土浓度 $[Nd^{3+}] = 0.18\text{ mol/L}$,反酸酸度为 4 mol/L ,振荡 10 min ,草沉母液配酸单级反萃实验条件及结果见表5。从表5中可以看出,在反酸酸度为 4 mol/L 时,洗反酸中 $[C_2O_4^{2-}]$ 浓度小于 10 g/L ,均可用于从负载稀土的萃取剂中反萃取稀土且不产生沉淀。在实际工业生产运行过程中,尤其在稀土皂化段水相 pH 稍高的级数段($pH=4\sim 5$),随着溶液酸度的降低,稀土草酸沉淀溶解度会有所减小,为确保此过程中不产生稀土草酸沉淀,取表5中不同 $[C_2O_4^{2-}]$ 的反萃液,分别调至 $pH=5.0$,观察反萃液变化情况,如表6所示。从表6中可知,在实际工业生产中,为保险起见,通过控制草酸沉淀母液中 $[C_2O_4^{2-}]$ 浓度小于 8 g/L ,可将沉淀母液用于配制反酸。

表 5 草酸沉淀母液配酸单级反萃实验条件及结果

Table 5 The conditions and results of single-stage stripping test using mother liquor of oxalic acid precipitation and acid

$[C_2O_4^{2-}]$ concentration in stripping acid solution/(g/L)	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Phase ratio (O:A)	2:1	7:1	7:1	7:1	7:1	10:1	10:1	10:1
$[Nd^{3+}]$ concentration of stripped liquor/(mol/L)	0.35	1.15	1.14	1.16	1.14	1.22	1.22	1.21
Phase separation phenomenon	Fast phase separation and clear interface						A small amount of precipitation in stripped liquor	

表 6 $pH=5.0$ 时 $[C_2O_4^{2-}]$ 浓度对草酸稀土沉淀的影响

Table 6 The effects of $[C_2O_4^{2-}]$ concentration on precipitation of oxalic acid rare earth at $pH=5.0$

$[C_2O_4^{2-}]$ concentration in stripping acid solution/(g/L)	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
$[Nd^{3+}]$ concentration in stripped liquor/(mol/L)	0.35	1.15	1.14	1.16	1.14	1.22	1.22	1.21
Phase separation phenomenon	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Turbid	Obvious precipitation	Obvious precipitation

同时,由于草酸母液中含有稀土离子,母液加酸配制反萃液时,有机相可能萃取或夹带少量的稀土离子,通过水洗涤空白有机难以保证萃取或夹带少量的稀土离子完全进入到水相,有机相中的少量

稀土离子会影响萃余液中难萃稀土纯度。为解决上述问题,草酸母液回用配制成反萃液具体方法如下:将反萃液需要的酸量分成二部分,第一部分为用少量的纯盐酸配制反萃液,另一部分为母液和盐

酸配制的反萃液,在反萃液级前 3~4 级加入用纯盐酸配制的反萃液阻止空白有机相含有稀土,从而保证萃余液难萃稀土的纯度。

2.4 洗涤方式

由于沉淀过程中稀土沉淀会吸附和夹带一些金属离子和大阴离子杂质,导致稀土盐经高温焙烧得到的稀土氧化物杂质含量高而影响其用途。沉淀的洗涤是为了洗去沉淀表面吸附的杂质和混杂在沉淀中的母液,用约 2% 的稀草酸溶液,可减少沉淀的溶解损失,稀土沉淀的洗液一般采用清水或纯水。为了提高稀土沉淀质量,通常需对稀土沉淀进行多次洗涤,以减少吸附和夹带的杂质含量,传统的洗涤方法有两种,一种是稀土沉淀完后,在沉淀槽内静置澄清,将澄清后的沉淀母液虹吸掉,重新加入洗水进行洗涤,然后再静置澄清,再将澄清后的上清液虹吸掉,如此洗涤至稀土盐杂质含量符合要求;另一种方法是稀土沉淀完后,将稀土沉淀和沉淀母液一同放入过滤槽,过滤掉母液后,过滤槽再加入洗水洗涤稀土沉淀,过滤掉洗液,如此洗涤至稀土盐杂质含量符合要求。这两种洗涤方法虽然能在一定程度上洗减沉淀的吸附杂质,但是每次洗涤后的洗液都排弃,会导致严重的水资源浪费,而且稀土沉淀在水中有一定的溶解度,随着排放水

量的增加,稀土沉淀的流失也增加,无形中导致稀土收率下降,浪费稀土资源,未能实现资源回收和废水回用,影响了经济效益和社会效益。近年来国家与地方对稀土萃取分离企业环境保护要求和标准逐年提高,因此稀土萃取分离企业需要开发出一种经济有效的稀土沉淀洗涤废水的资源化循环利用方法,提高水资源和稀土资源利用率,减少资源浪费。

洗水改用逆流洗涤方式,即第 1 次洗水用上一批稀土沉淀的第 2 次洗液,第 2 次洗水用上一批稀土沉淀的第 3 次洗液,如此类推,最后一次洗水改用纯水洗涤,从而达到洗水重复利用,减少洗水量的目的,洗涤次数需根据不同产品的质量要求和实验确定。

采用逆流洗涤方式后,达到洗水重复利用,减少洗水量的目的。而且,第一步沉淀时洗涤草酸稀土沉淀的第 1 次洗液可用作溶解和调配草酸溶液,减少沉淀新鲜水用量,同时可以回收洗液中的微量稀土和余酸,减少稀土损失和萃取酸的消耗,以及洗液废水中和处理成本。表 7 为两种洗涤方式的草酸稀土质量对比情况,从表 7 中可以看出,两种洗涤方式的草酸稀土质量除第 1、2 次有所差别外,洗涤 3 次以上则已无明显差别,但逆流洗涤节省了大量洗水。

表 7 两种洗涤方式的草酸稀土质量对比

Table 7 Comparison of the quality of rare earth oxalate washed by two different methods

Washing method	Washing times	Total mass/%	Burning reduction/%	Non-rare earth impurities contents in rare earth oxalate(10^{-6})					
				Cl ⁻	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Without washing		98.5	0.33	880	32	75	22	285	29
Traditional method	The first time	98.9	0.32	265	26	68	22	256	26
	The second time	99.2	0.31	120	26	65	20	240	25
	The third time	99.4	0.29	75	24	62	18	240	24
	The fourth time	99.5	0.27	63	23	59	16	238	24
	The fifth time	99.5	0.27	61	23	58	16	235	25
Countercurrent washing	The first time	98.8	0.31	315	28	71	21	268	28
	The second time	99.1	0.32	138	27	66	21	252	25
	The third time	99.3	0.28	83	25	65	19	245	24
	The fourth time	99.4	0.28	73	23	61	17	240	23
	The fifth time	99.5	0.28	62	24	60	15	240	24

3 结论

通过采用分步沉淀方式加入草酸溶液,控制第一步草酸沉淀母液中 $[C_2O_4^{2-}]$ 浓度小于 8 g/L,可将草酸沉淀母液与盐酸配制成萃取分离对应元素的洗酸和反酸,实现草酸沉淀废水的资源化循环利用。通过逆流洗涤方式,达到洗水重复利用,减少洗水量,提高水资源和稀土资源利用率,减少资源浪费,具有很好的社会效益和经济效益,该方法可推广至碳酸盐沉淀稀土。

参考文献:

- [1] 朱薇,刘志强,郭秋松,李伟,曹洪杨,陈怀杰. 草酸沉淀稀土废水的治理现状[J]. 材料研究与应用,2014,8(4):219-220.
Zhu W, Liu Z Q, Guo Q S, Li W, Cao H Y, Chen H J. Treatment status of waste water from rare earth deposition with oxalic acid[J]. Materials Research and Application, 2014, 8(4):219-220.
- [2] 陈涛,李宁,晏波,肖贤明. 稀土湿法冶炼废水污染治理技术与对策[J]. 化工进展,2014,33(5):1306-1311.
Chen T, Li N, Yan B, Xiao X M. Pollution control technologies and measures of rare earths hydrometallurgy wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(5):1306-1311.
- [3] 张选旭,杨新华,李才生. 稀土分离过程废水综合利用研究[J]. 江西冶金,2010,30(3):1-4.
Zhang X X, Yang X H, Li C S. Rare earth separation process waste water comprehensive utilization research [J]. Jiangxi Metallurgy, 2010, 30(3):1-4.
- [4] 许延辉,段丽萍. 稀土湿法冶金废水处理[J]. 工业用水与废水,2004,35(2):13-15.
Xu Y H, Duan L P. Treatment of rare earth hydrometallurgical wastewater [J]. Industrial Water & Wastewater, 2004, 35(2):13-15.
- [5] 王春梅,张永奇,黄小卫,龙志奇. 稀土冶炼废水处理技术发展现状[J]. 有色冶金节能,2012,1:11-15.
Wang C M, Zhang Y Q, Huang X W, Long Z Q. Development status of wastewater treatment technology in rare earth hydrometallurgy[J]. Energy Saving of Non-Ferrous Metallurgy, 2012, 1:11-15.
- [6] 张平. 石灰乳中和沉淀处理后的稀土水冶废水达标排放研究[J]. 中国辐射卫生,2008,17(2):210-211.
Zhang P. Study on the discharge of rare earth hydrometallurgical wastewater after neutralization and precipitation treatment[J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2008, 17(2):210-211.
- [7] 李永绣,谢爱玲,王悦,宋丽莎,周新木,周雪珍,刘艳珠,李静,蔡立林,徐欣,何德华,鄢元旭. 草酸稀土沉淀母液处理回收方法[P]. 中国专利:CN 102976525 B,2013-11-20.
Li Y X, Xie A L, Wang Y, Song L S, Zhou X M, Zhou X Z, Liu Y Z, Li J, Cai L L, Xu X, He D H, Wu Y X, Method for the treatment and recovery of oxalic acid rare earth precipitation mother liquor [P]. China: CN 102976525 B,2013-11-20.
- [8] 全世红,卢铁城,郭旺,张颖,陈丰波. 改性的沉淀法制备三氧化二钇粉体[J]. 功能材料,2005,36(9):1418-1420.
Tong S H, Lu T C, Guo W, Zhang Y, Chen F B. Nano-sized Y_2O_3 powder prepared by modified precipitation method[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(9):1418-1420.
- [9] 工嵩龄,刘钧云,贾江涛,廖春生,严纯华. 大粒度、高表观比重氧化铈的合成[J]. 中国稀土学报,2008,26(1):117-120.
Gong S L, Liu J Y, Jia J T, Liao C S, Yan C H. Preparation of ceria with large particle size and high appearance density [J]. Journal of The Chinese Society of Rare Earths, 2008, 26(1):117-120.
- [10] 高玮,古宏晨. 稀土草酸盐沉淀过程中颗粒大小的控制[J]. 稀土,2000,21(1):11-13.
Gao W, Gu H C. Control of mean particle size of rare earth oxalate in precipitation process[J]. Chinese Rare Earths, 2000, 21(1):11-13.
- [11] 赵小山,冯江传. 稀土草酸盐的溶解度与稀土氧化物粒度之间的关系及粒度控制[J]. 稀有金属,2003,27(1):167-171.
Zhao X S, Feng J C. Relationship between solubility of

- rare earth oxalate and its particle size of oxide and particle size control [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1):167-171
- [12] 胡平贵, 辜子英, 李永绣. 沉淀条件对荧光级氧化钇中钙含量的影响[J]. 稀土, 2004, 25(3):32-34.
Hu P G, Gu Z Y, Li Y X. Effect of precipitation conditions on the calcium content in fluorescent grade yttrium oxide[J]. Chinese Rare Earths, 2004, 25(3):32-34.
- [13] 鲍卫民, 公锡泰. 稀土沉淀条件及形态控制研究[J]. 稀土, 1995, 16(2):33-37.
Bao W M, Gong X T. Research on precipitating conditions and behavior control of rare earths [J]. Chinese Rare Earths, 1995, 16(2):33-37.
- [14] 张亚文, 严铮光, 李昂, 姜晓成, 谷洛, 廖春生, 严纯华. 沉淀条件对稀土氧化物的比表面积和形貌的影响(II)[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(5):471-473.
Zhang Y W, Yan Z G, Li A, Jiang X C, Gu L, Liao C S, Yan C H. Effects of precipitation conditions on specific surface area and morphology of rare earth oxides [J]. Journal of The Chinese Society of Rare Earths, 2001, 19(5):471-473.
- [15] 马莹, 李莉娜, 王宝荣, 乔军, 苏允兰, 王晶晶. 草酸沉淀法制备大颗粒氧化钇工艺研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(6):950-954.
Ma Y, Li L N, Wang B R, Qiao J, Su Y L, Wang J J. Preparation of large particle yttrium oxide by precipitation with oxalic acid [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(6):950-954.

Recovery of Rare Earth from Mother Liquor and Washing Liquor by Oxalic Acid Precipitation

HAN Qi-ying¹, ZHOU Yong¹, ZHANG Kui-fang², LIU Zhi-qiang²,
ZHONG De-qiang¹, LING Cheng¹, HAN Xin-fu¹

(1. Guangdong Fuyuan Rare Earth New Material CO., LTD, Pingyuan 514600, China;

2. Guangdong Research Institute of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: A method for recovery of rare earth from mother liquor and washing liquor by oxalic acid precipitation was introduced in the paper. The main technical parameters of the method, such as the form of oxalic acid precipitant, the addition method of feed solution and the oxalic acid precipitant and the way of precipitation and washing were systematically studied to determine their effects on the quality of rare earth oxalate. The optimal process was determined as follows: The oxalic acid precipitant was formulated into a solution and added into the reaction pot with rare earth feed by adopting a positive and negative precipitation method; The precipitation process was controlled by stepwise precipitation method, and the precipitate of rare earth oxalate was washed in a countercurrent washing. The novel method owned lots of advantages, such as easy operation, simple process, low cost, high recovery rate of rare earth and high quality of products.

Key words: rare earth; oxalic acid precipitation; mother liquor; washing liquor; recycling