

粉煤灰中稀土元素提取利用研究进展

邹建华¹, 王 慧¹, 陈虹雨¹, 张卫国²

(1. 重庆三峡学院 土木工程学院, 重庆 404020;

2. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

摘 要:稀土元素在现代工业中的作用与日俱增, 随着未来需求的日益增长以及传统矿床的逐渐消耗, 寻找稀土资源新的来源是全球关注的焦点。近年来, 粉煤灰被认为是未来能够提供稀土元素的可替代原料之一, 同时, 稀土元素提取也被认为是粉煤灰高附加值利用的一个重要方向。要实现粉煤灰中稀土元素的综合利用, 提取技术是关键。本文总结了国内外粉煤灰中稀土元素赋存状态、物理富集以及化学提取的最新研究进展, 探讨了粉煤灰中稀土元素提取要综合考虑的各种因素, 可为从粉煤灰中提取利用稀土元素提供参考, 促进粉煤灰的高效循环利用。

关键词:稀土元素; 粉煤灰; 提取

中图分类号: TQ536.4; TF845

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2022)04-0011-09

粉煤灰是在燃煤发电过程中, 一定粒度的煤在锅炉中经过高温燃烧后, 由烟道气带出并经除尘器收集的粉尘以及由锅炉底部排出的炉渣的总称^[1, 2]。中国是煤炭生产和消费大国, 2019年生产量和消费量分别达到38.5亿吨和39.3亿吨, 其中燃煤电厂是中国煤炭最大、最集中的用户, 2019年耗煤达22.9亿吨, 超过煤炭消费量的50%^[3], 产生了大量的粉煤灰, 其中在2017年产量高达6.0亿吨^[4]。粉煤灰的存储不仅占用大量土地, 而且会带来一系列的环境污染问题, 因此, 粉煤灰的资源化利用一直是重点关注的对象^[5]。由于粉煤灰固有的火山灰活性、低密度、细颗粒、持水性以及含有丰

富的植物生长所必需的元素(如磷、硫、钾、钙和镁), 粉煤灰常被用于土壤改良、建筑业、陶瓷工业、催化、环境保护、微珠分选以及分子筛合成等^[6, 7]。

值得关注的是, 粉煤灰中稀土元素提取是近年来粉煤灰中高附加值利用的一个重要研究方向, 粉煤灰也因此被视为能提供稀土元素的可替代来源^[8-13], 尤其是美国, 致力于在国内建立稀土资源完整供应链, 正投入巨大精力研究将粉煤灰中稀土元素提取产业化^[14, 15]。稀土在现代工业中的作用与日俱增, 其需求量也日益增长, 中国虽然是稀土资源大国, 但随着传统稀土矿床的日益消耗, 如何继续确保稀土资源战略优势, 成为了中国迫在眉睫

收稿日期: 2021-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41502162); 重庆市自然科学基金项目(cstc2020jcyj-msxmX0042); 重庆市教委科技项目(KJQN201901230; KJQN202001206; KJZD-M20211201)

作者简介: 邹建华(1985-), 男, 重庆人, 博士, 副教授, 主要从事煤及燃煤产物中稀土元素富集机理及提取利用研究, E-mail: zoujianhua@sanxiao.edu.cn

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20220023

需要解决的问题。此外,从粉煤灰中提取稀土元素有两大优点,一是粉煤灰直接来源于燃煤电厂,属于废弃物利用,无需采矿成本;二是粉煤灰本身已为细粒颗粒,无需破碎和磨矿,也节省了部分成本。

因此,粉煤灰中稀土元素提取利用的研究,具有重要的科学价值、经济效益和社会效应,既是减轻粉煤灰环境污染的有效途径,也是粉煤灰高效循环利用的一个新思路。同时,粉煤灰作为中国稀土元素提取的潜在来源,是应对中美贸易争端下中国确保稀土资源战略优势的重要选择之一。本文梳理了国内外粉煤灰中稀土元素赋存状态以及提取利用的最新研究进展,提出了从粉煤灰中提取稀土元素需要考虑的因素,为中国稀土资源工作者提供一定的借鉴和参考。

1 粉煤灰中稀土元素赋存状态

粉煤灰主要由锅炉中高温燃烧时形成的玻璃质、入料原煤燃烧过程保存下来的矿物(如石英)以及原煤中矿物发生化学反应形成的新矿物(如莫来石、赤铁矿和磁铁矿)等(表 1)组成^[1],但是主要以玻璃质为主。

表 1 粉煤灰的主要物质组成^[1]/%

Tabel 1 Compositons of coal fly ash^[1]/%

Compositions	Quartz	Mullite	Hematite	Magnetite	Glass phase
Contents	0.9~18.5	2.7~34.1	0~4.7	0.4~13.8	50.2~79.0
Average	8.1	21.2	1.1	2.8	60.4

与煤相比,粉煤灰中稀土元素的赋存状态更加复杂。关于稀土元素在粉煤灰中的赋存状态,应用较多的有逐级化学提取、数理统计、带能谱的扫描电镜观察、X 射线吸收近边结构以及二次离子探针等方法。

Pan 等^[16, 17]应用逐级化学提取的方法将粉煤灰中稀土元素的赋存状态分为离子交换态、酸溶态、金属氧化物态、有机态或硫化物态和铝硅酸盐态五种,实验结果表明,铝硅酸盐态是粉煤灰中稀

土元素的主要赋存形式,并应用数理统计的方法揭示了粉煤灰中稀土元素与 Al、Si 呈强烈的正相关,与 Fe 呈明显的负相关,应用带能谱的扫描电镜观察发现,粉煤灰中稀土元素与 Al、P 紧密相关。Lin 等^[18]采用了逐级化学提取的方法将粉煤灰中稀土元素分为水溶态、离子交换态、碳酸盐态、锰氧化物态、无定形铁氧化物态、晶体铁氧化物态、有机态或氧化物态、残渣态等八种,结果表明,86.1%的稀土元素赋存于铝硅酸盐残渣态中。

Stuckman 等^[19]采用 X 射线吸收近边结构对粉煤灰中稀土元素的分布进行了直接观察,发现稀土元素主要分散分布于铝硅酸盐中,或者呈独立的稀土矿物颗粒包裹于铝硅酸盐中,并且轻稀土与重稀土元素在粉煤灰中发生了一定程度的分异,轻稀土元素在富 Ca 的铝硅酸盐中发生了轻度富集,而重稀土元素更倾向于在富 Fe 和 P 的铝硅酸盐中富集。

Scott 等^[20, 21]利用二次离子探针对粉煤灰中各种组分中稀土元素进行了定量表征,研究发现,稀土元素在铝硅酸盐、富 Ca 铝硅酸盐以及氧化铁中比较富集,在石英中相对亏损,且随着 Si/Al 比值增大,稀土元素含量逐渐降低。

因此,到目前为止,普遍认为粉煤灰中稀土元素主要赋存于铝硅酸盐玻璃质中,含 Ca 有利于稀土元素富集,而含 Si 不利于稀土元素富集。因此,在设计从粉煤灰中提取稀土元素工艺时,要将铝硅酸盐玻璃质作为主要提取对象,如果可能的情况下,可以先将石英予以去除。

2 粉煤灰中稀土元素富集

相对传统稀土矿床,粉煤灰中稀土元素品位一般偏低,其含量主要取决于原煤中稀土元素含量,原煤中稀土元素含量又受控于成煤地质背景,表现出区域性。世界粉煤灰中稀土元素含量均值为 404 μg/g^[22],部分区域的粉煤灰中稀土元素含量可异常富集,比如,俄罗斯远东地区部分煤灰中稀土元素含量可达 0.2%~0.3%^[23],甚至可达到 1.0%

以上^[24],美国^[25, 26]、中国部分地区^[27, 28]煤灰中也陆续发现了稀土元素异常,超过了 Seredin 和 Dai 提出的煤灰中稀土元素提取的最低品位(稀土元素氧化物 REO 0.1%)^[9]。但总体而言,粉煤灰中稀土元素相对传统稀土矿床其品位偏低^[29],因此,在化学提取之前,可以采用低成本的物理分离方法对粉煤灰中稀土元素进行富集,从而降低提取成本。

2.1 粒度分级法

许多学者研究了粒度分级对于粉煤灰中稀土元素富集的作用。Lanzerstorfer^[30]在燃煤电厂除灰系统安装空气分级器来收集不同粒度的粉煤灰,发现稀土元素含量与粉煤灰粒径有一定的相关性,粒径越细,稀土元素含量越高,在最细的粉煤灰中,稀土元素富集系数可达 1.05 至 1.65,而在最粗的粉煤灰中,稀土元素有一定程度的亏损(富集系数为 0.63 至 0.78)。Blissett 等^[31]、Dai 等^[32]、Pan 等^[17]也发现了类似的现象。细粒粉煤灰相对于粗粒粉煤灰中稀土元素含量更加富集,可能主要是由于细粒粉煤灰较粗粒粉煤灰中玻璃质含量更高,而稀土元素更倾向于与玻璃质结合^[32],此外,与有机质结合的稀土元素在燃烧过程中也更容易沉积在细粒飞灰中^[33]。因此,采用粒度分级可以在一定程度上对粉煤灰中稀土元素进行富集。

2.2 磁选法

利用磁选可将飞灰分成不同的组分。Dai 等^[33]将粉煤灰分为莫来石相、磁性飞灰、玻璃相三种不同相态,相对原灰(261 $\mu\text{g/g}$),稀土元素在磁性飞灰(202 $\mu\text{g/g}$)中发生了亏损。Blissett 等^[31]研究发现,磁性飞灰中稀土元素也发生了一定程度的亏损(稀土元素氧化物在原灰以及磁性物质中分别为 505 $\mu\text{g/g}$ 和 270 $\mu\text{g/g}$)。Lin 等^[34]研究发现,随着磁化率降低,粉煤灰中稀土元素含量逐渐升高,因此,稀土元素主要富集于粉煤灰非磁性物质中。

2.3 密度分级法

少数学者对粉煤灰中不同密度的组分进行分级,从而对其中的稀土元素进行富集^[34~36]。Zhang 等^[36]对粉煤灰样品开展了浮沉实验,发现密度大于

1.8 g/cm^3 的粉煤灰中稀土元素含量是密度小于 1.8 g/cm^3 粉煤灰中稀土元素含量的 1.39 倍。Lin 等^[34]把粉煤灰按照以下进行密度分级:小于 2.31 g/cm^3 、2.31 $\text{g/cm}^3 \sim 2.49 \text{ g/cm}^3$ 、2.49 $\text{g/cm}^3 \sim 2.71 \text{ g/cm}^3$ 、2.71 $\text{g/cm}^3 \sim 2.95 \text{ g/cm}^3$ 、大于 2.95 g/cm^3 ,结果发现,随着密度的逐渐增大,各密度组分中稀土元素的含量先增大再减小,在 2.71 $\text{g/cm}^3 \sim 2.95 \text{ g/cm}^3$ 组分中稀土元素含量最高。因此,密度分级也是粉煤灰中稀土元素富集的有效手段之一。

2.4 激光分离法

Phuoc 等^[37]报道了利用激光束从粉煤灰中分离和回收稀土元素的新方法,该方法是利用激光束对稀土元素和粉煤灰中主要矿物迁移、富集到两个不同区域,稀土元素迁移、富集到离激光束稍近的区域,而粉煤灰中的主要矿物迁移、富集到较远的区域,从而将稀土元素与粉煤灰中主要矿物进行分离,该方法避免了采用化学浸出过程中所需要大量的酸和浸出有害物质,但目前只是处于初步研究阶段。

综上所述,采用粒度分级、磁选、密度分级和激光分离等方法能从一定程度上提高粉煤灰中稀土元素含量,从而为后续化学提取稀土元素降低成本。值得注意的是,这些物理分离方法并不是单独使用,而是串联结合,从而能更大程度上富集粉煤灰中稀土元素^[38]。

3 粉煤灰中稀土元素的化学提取及分离

由上述讨论可知,粉煤灰中稀土元素主要赋存于玻璃质中,与铝硅酸盐密切相关,经过一定的物理作用(粒度分级、磁选、密度分级或者之间的组合)后,粉煤灰中稀土元素有一定程度的富集。而要将稀土元素从粉煤灰中提取出来,首先必须使粉煤灰中的玻璃质破坏,释放其中的稀土元素或者稀土矿物^[18],比较常见的方法主要有直接酸浸出、预处理-酸浸出、电解法等。

3.1 直接酸浸出

许多学者采用不同的酸对粉煤灰中的稀土元

素进行了直接浸出的研究。Kashiwakura 等^[39]对日本相马市一个热电厂的粉煤灰样品用 9.5% 的稀硫酸对稀土元素直接进行浸出,在 30 ℃~80 ℃条件下浸取 120 min,其浸出率最高为 45%,最低仅 8%。Taggart 等^[40]发现,采用 15 mol/L 的浓硝酸在 85 ℃~90 ℃条件下对美国粉河盆地粉煤灰中稀土元素进行提取,其浸出率可达到 70%。King 等^[41]用 12 mol/L 的盐酸在 85 ℃条件下对粉河盆地粉煤灰中稀土元素进行了提取,发现稀土元素浸出率可接近 100%,这是由于该地粉煤灰中含有较高含量的 Ca,能提高酸对粉煤灰的溶解率^[40]。Kumari^[42]比较了常见的三种浸出剂(盐酸、硫酸和硝酸)对粉煤灰中稀土元素的浸出效果,发现盐酸的浸出效果最好,是理想的浸出剂。Cao 等^[43]在对贵州盘北电厂粉煤灰中稀土元素进行浸取时发现,浸出温度、酸浓度、液固比和酸浸时间对稀土元素的浸出率有较大的影响。粉煤灰一般是在高温下形成的(约 1400 ℃),会产生大量的铝硅酸盐玻璃相,稀土元素主要赋存于玻璃相中,对于大多数粉煤灰而言特别是低钙粉煤灰,如果采用直接酸浸其回收率偏低^[44],例如,对于来自于美国阿巴拉契亚和伊利诺伊盆地的低钙粉煤灰,采用直接酸浸的方法(HCl 浓度为 12 mol/L,酸浸温度为 85 ℃),其浸出率都小于 40%^[41]。

3.2 预处理-酸浸出

与直接酸浸相比,对粉煤灰进行预处理,比如添加剂煅烧或者碱浸,再进行酸浸,其浸出率会有较大提高。比如,采用直接酸浸的方法来提取阿巴拉契亚和伊利诺伊盆地低钙粉煤灰中的稀土元素,其浸出率小于 40%,但对样品添加 NaOH 反应后,再用盐酸浸出,其浸出率可以达到 85%^[41]。Tang 等^[45]对粉煤灰和 Na₂CO₃ 按 1:1 的比例在 860 ℃进行煅烧,再进行酸浸,其浸出率也有大幅度提高。Wang 等^[46]采用 NaOH-HCl 联合逐级提取的方式对四川泸州电厂粉煤灰中稀土元素进行了浸出,其浸出率可达到 88.15%。汤梦成^[4]分别采用 Na₂CO₃、Na₂O₂、NaOH 和 KOH 作为添加剂与粉煤灰在高温

下进行反应后再进行酸浸,发现稀土元素浸出率有较大的提高,尤以 KOH 最佳。Lin 等^[18]发现,利用 5 mol/L 的 NaOH 溶液在 100 ℃条件下对粉煤灰按照液固比为 1:20,浸出 120 min 后,约 21% 的粉煤灰被溶解,碱浸渣中的稀土元素含量由原来的 366 μg/g 提高至 803 μg/g,表明稀土元素主要赋存于碱浸渣中。刘汇东等^[47]采用碱法烧结-水浸-酸浸的方法对重庆安稳电厂循环流化床粉煤灰中的稀土元素以及其他有价金属进行了联合提取,稀土元素的浸出率可达 80%。煅烧或者碱浸能提高粉煤灰中稀土元素浸出率,主要是由于煅烧或者碱浸能与粉煤灰中的 Al 和 Si 反应,破坏了粉煤灰中的玻璃质结构,将稀土元素或者含稀土矿物释放,从而使得后续的酸浸浸出率得到较大程度提高^[4, 48]。

3.3 电解法

电解法是一种利用电场作用从基体中去除污染物的一种方法,Couto 等^[49]将电解法引入到稀土元素提取过程中。电解法装置由以下几个部分组成,一是能提供稳定直流电的电源,二是圆柱形有机玻璃筒,分为阳极和阴极两部分,中间由阳离子交换膜将其分开。实验表明,在电流为 50 mA、电解时间 3 天、阴极液 pH 值为 2 的条件下,采用电解法能有效提取粉煤灰中的稀土元素,其稀土元素被富集于阴极液中,提取率可达 70%,尤其对于稀土元素中 Nd 的提取特别有效,为从粉煤灰中提取稀土元素提供了一个新的视角^[49]。

3.4 溶剂萃取

粉煤灰中稀土元素经过浸出得到浸出液,接下来就是对溶液中稀土元素的提取。从溶液中稀土元素提取的方法一般包括三种:萃取、离子交换和沉淀,其中萃取是应用最广泛的方法^[50, 51]。溶剂萃取条件以及萃取剂的选择主要取决于萃取率、选择性、环境和成本因素。稀土萃取分离过程中最常用的萃取剂是磷酸三丁酯(TBP)、三辛基甲基氯化铵、新癸酸、二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA,国内通常称为 P204)等^[50]。

Peiravi 等^[50]、Peramaki^[52]采用 TBP、P204、Cya-

nex 572 有机膦酸萃取剂及其之间的组合对粉煤灰中稀土元素的浸出液进行萃取,结果发现,P204 的萃取效果最好,萃取率可高达 99%,但轻重稀土元素略有差异。研究还发现,pH 值是控制稀土元素萃取的关键因素,最优 pH 值范围在 1.0~1.5^[52]。王亚兵^[53]对粉煤灰酸浸液中稀土元素进行了萃取实验,并以钪为例,发现经过萃取后,萃取液中钪的

含量可以达到 28.623%,富集近 800 倍,但该项萃取研究中未对其他稀土元素的富集情况进行说明。

从粉煤灰中提取稀土元素,一般要将物理富集作用和化学提取作用相结合,即物理富集作用(粒度分级、磁选、密度分级)后,采用化学浸出、萃取、分离、提纯,最终得到稀土产品,其提取工艺流程如图 1 所示。

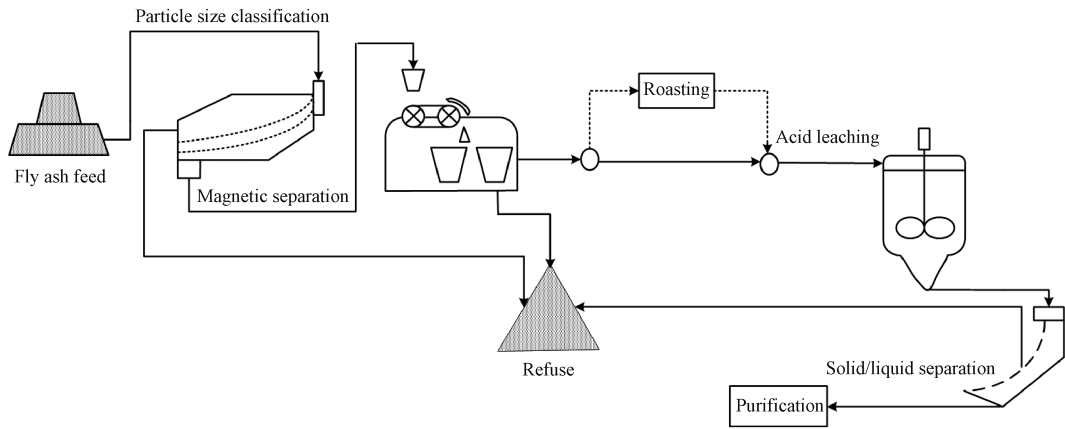


图 1 粉煤灰中稀土元素提取工艺流程示意图^[38]

Fig. 1 Schematic diagram of REE extraction process from coal fly ash^[38]

4 结论与展望

随着稀土元素的应用领域逐渐拓展、稀土元素需求的日益增长以及传统稀土矿床的逐渐消耗,寻找稀土元素新的来源显得日益重要,而粉煤灰被认为是未来稀土元素提取具有前景的来源之一。如果稀土元素从粉煤灰中提取得以产业化,不仅可以提高稀土元素的资源保障能力,还可以促进粉煤灰的高效循环利用。稀土元素主要赋存于粉煤灰中的铝硅酸盐玻璃质中,铝硅酸盐玻璃质应作为粉煤灰中稀土元素提取的主要对象。鉴于粉煤灰中稀土元素含量相对传统稀土矿床偏低,一般要将物理富集与化学提取的方法相结合,以降低成本。除此之外,还要考虑以下三个方面的因素:(1)粉煤灰中稀土元素提取并不是面向所有的粉煤灰,而是要将稀土元素丰度高的原煤,经过燃烧后的粉煤灰作为提取对象;(2)目前,粉煤灰中稀土元素提取尚没有

商业化,这主要是受制于其提取技术,未来从粉煤灰中提取稀土元素能否产业化,主要取决于提取技术的研究进展,也需要将目前的物理富集与化学提取工艺各项参数进一步优化,以达到最高提取率;(3)粉煤灰中组成物质复杂,若单独提取稀土元素,其成本可能偏高,应综合利用粉煤灰中其他有价值物质,比如粉煤灰中 Ga、Al 等有价值元素,以及未燃烧碳、微珠的综合利用等,形成多产品、低成本的循环经济利用模式。

参考文献:

[1] 王志轩. 火电厂废物综合利用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2015.
Wang Z X. Comprehensive Utilization Technologies of Thermal Power Plant Wastes [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
[2] Rob T, Oberlink A, Jones R. Coal Combustion Products (CCP's) Characterization, Utilization and Beneficiation

- [M]. Sawston: Woodhead Publishing, 2017.
- [3] 中国煤炭工业协会. 2019 煤炭行业发展年度报告 [R]. 北京: 中国煤炭工业协会, 2020.
- China National Coal Association. Annual Report of China Coal Industry in 2019 [R]. Beijing: China National Coal Association, 2020.
- [4] 汤梦成. 碱熔-酸浸提取粉煤灰中稀土元素研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- Tang M C. Study on Extraction of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash by Alkali Fusion-acid Leaching [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [5] 王建新, 李晶, 赵仕宝, 何云龙, 闫馨友, 吴鹏. 中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3833-3841.
- Wang J X, Li J, Zhao S B, He Y L, Yan X Y, Wu P. Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(12): 3833-3841.
- [6] Gollakota A R K, Volli V, Shu C M. Progressive utilisation on prospects of coal fly ash: A review[J]. Science of the Total Environment, 2019, 672: 951-989.
- [7] Yao Z T, Ji X S, Sarker P K, Tang J H, Ge L Q, Xia M S, Xi Y Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash [J]. Earth-Science Reviews, 2015, 141: 105-121.
- [8] Franus W, Wiatros-Motyka M M, Wdowin M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2015, 22(12): 9464-9474.
- [9] Seredin V V, Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 67-93.
- [10] 代世峰, 任德贻, 周义平, Vladimir V Seredin, 李大华, 张名泉, James C Hower, Colin R Ward, 王西勃, 赵蕾, 宋晓林. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价[J]. 煤炭学报, 2014, 39(8): 1707-1715.
- Dai S F, Ren D Y, Zhou Y P, Vladimir V S, Li D H, Zhang M Q, James C H, Colin R W, Wang X B, Zhao L, Song X L. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8), 1707-1715.
- [11] 杨建业, 张卫国, 邹建华. 煤中伴生稀有元素及其分布、迁移的几个规律[J]. 稀有金属, 2020, 44(4): 440-448.
- Yang J Y, Zhang W G, Zou J H. Distribution and migration regulations of associated elements in coal [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(4): 440-448.
- [12] 黄文辉, 久博, 李媛. 煤中稀土元素分布特征及其开发利用前景[J]. 煤炭学报, 2019, 44(1): 287-294.
- Huang W H, Jiu B, Li Y. Distribution characteristics of rare earth elements in coal and its prospects on development and exploitation [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(1): 287-294.
- [13] 苗晓鹏, 田亚峻, 许德平, 曹建飞. 煤灰中提取稀土元素及产业化展望[J]. 稀土, 2018, 39(3): 124-131.
- Miao X P, Tian Y J, Xu D P, Cao J F. Extraction of rare earth elements from fly ash and industrial prospects [J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(3): 124-131.
- [14] The U. S. Department of Energy. DOE selects projects to enhance its research into recovery of rare earth elements from coal and coal byproducts 2015 [OL]. <https://energy.gov/fe/articles/doe-selects-projects-enhance-its-research-recovery-rare-earth-elements-coal-and-coal>, 2015.
- [15] 代世峰, 赵蕾, 魏强, 宋晓林, 王文峰, 刘晶晶, 段飘飘. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3715-3729.
- Dai S F, Zhao L, Wei Q, Song X L, Wang W F, Liu J J, Duan P P. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution [J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3715-3729.
- [16] Pan J H, Zhou C C, Tang M C, Cao S S, Liu C, Zhang N N, Wen M Z, Luo Y L, Hu T T, Ji W S. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure [J]. Fuel, 2019, 237: 555-565.
- [17] Pan J H, Zhou C C, Liu C, Tang M C, Cao S S, Hu T T,

- Ji W S, Luo Y S, Wen M Z, Zhang N N. Modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash: A case study[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(9):9738-9743.
- [18] Lin R R, Stuckman M L, Howard B H, Bank T L, Roth E A, Macala M K, Lopano C, Soong Y, Granite E J. Application of sequential extraction and hydrothermal treatment for characterization and enrichment of rare earth elements from coal fly ash[J]. *Fuel*, 2018, 232:124-133.
- [19] Stuckman M Y, Lopano C L, Granite E J. Distribution and speciation of rare earth elements in coal combustion by-products via synchrotron microscopy and spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195:125-138.
- [20] Kolker A, Scott C, Hower J C, Vazquez J A, Lopano C L, Dai S. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 184:1-10.
- [21] Scott C, Kolker A. Rare Earth Elements in Coal and Coal Fly Ash[R]. 10.3133/fs20193048. Reston: U. S. Geological Survey, 2019.
- [22] Ketris M P, Yudovich Y E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(2):135-148.
- [23] Seredin V V. About new type REE mineralization in the Cenozoic coal-bearing basins[J]. *Doklady of the Academy of Sciences of the USSR*, 1991, 320:1446-1450.
- [24] Seredin V V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 30(1-2):101-129.
- [25] Hower J C, Ruppert L F, Eble C F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the fire clay coal bed, Eastern Kentucky[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 39(s1-3):141-153.
- [26] Lin R, Soong Y, Granite E J. Evaluation of trace elements in U. S. coals using the USGS COALQUAL database version 3.0. Part I: Rare earth elements and yttrium (REY)[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 192:1-13.
- [27] Zou J H, Liu D, Tian H M, Li T, Liu F, Tan L. Anomaly and geochemistry of rare earth elements and yttrium in the late Permian coal from the Moxinpo mine, Chongqing, southwestern China[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2014, (1):23-30.
- [28] Dai S F, Graham I T, Ward C R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 159:82-95.
- [29] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- Chi R A, Tian J. Chemical Metallurgy of Weathering Crust Elutition Rare Earth Ore[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [30] Lanzerstorfer C. Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements[J]. *Energy Reports*, 2018, 4:660-663.
- [31] Blissett R S, Smalley N, Rowson N A. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content[J]. *Fuel*, 2014, 119:236-239.
- [32] Dai S F, Zhao L, Hower J C, Johnston M N, Song W, Wang P, Zhang S. Petrology, mineralogy, and chemistry of size-fractioned fly ash from the jungar power plant, Inner Mongolia, China, with emphasis on the distribution of rare earth elements[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2):1502-1514.
- [33] Dai S F, Zhao L, Peng S P, Chou C L, Wang X B, Zhang Y, Li D, Sun Y Y. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(4):320-332.
- [34] Lin R H, Howard B H, Roth E A, Bank T L, Granite E J, Soong Y. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations[J]. *Fuel*, 2017, 200:506-520.
- [35] Zhang W C, Rezaee M, Bhagavatula A, Li Y G, Groppo J, Honaker R. A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and

- coal by-products[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2015, 35(6):295-330.
- [36] Zhang W, Groppo J, Honaker R. Ash beneficiation for REE recovery[A]. In *Proceedings of 2015 World of Coal Ash Conference*[C]. Nashville, TN, USA, 2015.
- [37] Phuoc T X, Wang P, McIntyre D. Discovering the feasibility of using the radiation forces for recovering rare earth elements from coal power plant by-products[J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26:1465-1472.
- [38] Pan J H, Nie T C, Vaziri Hassas B, Rezaee M, Wen Z P, Zhou C C. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching[J]. *Chemosphere*, 2020, 248:126112.
- [39] Kashiwakura S, Kumagai Y, Kubo H, Wagatsuma K. Dissolution of rare earth elements from coal fly ash particles in a dilute H_2SO_4 solvent[J]. *Open Journal of Physical Chemistry*, 2013, 3(2):69-75.
- [40] Taggart R K, Hower J C, Dwyer G S, Hsu-Kim H. Trends in the rare earth element content of U. S. -based coal combustion fly ashes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50:5919-5926.
- [41] King J F, Taggart R K, Smith R C, Hower J C, Hsu-Kim H. Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195:75-83.
- [42] Kumari A, Parween R, Chakravarty S, Parmar K, Pathak D D, Lee J C, Jha M K. Novel approach to recover rare earth metals (REMs) from Indian coal bottom ash[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 1-7.
- [43] Cao S S, Zhou C C, Pan J H, Liu C, Tang M C, Ji W S, Hu T T, Zhang N N. Study on influence factors of leaching of rare earth elements from coal fly ash[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7):8000-8005.
- [44] Zhang W, Nobel A, Yang X, Honaker R. A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials[J]. *Minerals*, 2020, (5):451-481.
- [45] Tang M C, Zhou C C, Pan J H, Zhang N N, Liu C, Cao S S, Hu T T, Ji W S. Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion—Acid leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 136:36-42.
- [46] Wang Z, Dai S F, Zou J H, French D, Graham I T. Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 203:1-14.
- [47] 刘汇东, 田和明, 邹建华. 粉煤灰中稀有金属镓-铌-稀土的联合提取[J]. *科技导报*, 2015, 33(11): 39-43.
- Liu H D, Tian H M, Zou J H. Combined extraction of rare metals Ga-Nb-REE from the fly ash[J]. *Science & Technology Review*, 2015, 33(11):39-43.
- [48] Zhang W C, Honaker R. Characterization and recovery of rare earth elements and other critical metals (Co, Cr, Li, Mn, Sr, and V) from the calcination products of a coal refuse sample[J]. *Fuel*, 2020, 267(1):117236.
- [49] Couto N, Ferreira A R, Lopes V, Peters S C, Mateus E P, Ribeiro A B, Pamukcu S. Electrodialytic recovery of rare earth elements from coal ashes[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 359:136934.
- [50] Peiravi M, Ackah L, Guru R, Mohanty M, Liu J, Xu B, Zhu X, Chen L. Chemical extraction of rare earth elements from coal ash[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2017, 34(4):170-177.
- [51] Lucas J, Lucas P, Le Mercier T, Rollat A, Davenport W. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use* [M]. Amsterdam: Elsevier Inc, 2014.
- [52] Peramaki S. *Method Development for Determination and Recovery of Rare Earth Elements from Industrial Fly Ash* [D]. Jyväskylä: University of Jyväskylä, 2014.
- [53] 王亚兵. 新型萃取体系应用于煤灰中分离稀土的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- Wang Y B. *Study on the Application of New Extraction Systems to the Separation of Rare Earth from Coal Ash* [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.

Research Progress of Rare Earth Elements Recovery from Coal Fly Ash

ZOU Jian-hua¹, WANG Hui¹, CHEN Hong-yu¹, ZHANG Wei-guo²

(1. College of Civil Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404020, China;
2. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Rare Earth Elements (REE) play a key role in modern industry. As the increase in future demand and the depletion of traditional RE ore, it is imperative to explore the alternative REE resources. In recent years, coal fly ash is considered as the alternative sources for REE extraction. Also, REE extraction from coal fly ash is an important aspect for coal fly ash high added value utilization. Extraction technology determines whether REE can be utilized from coal fly ash successfully. This paper summarized the progress of modes of occurrences of REE in coal fly ash, enrichment and extraction of REE from coal fly ash. We also discussed some factors concerning REE extraction from coal fly ash, which can provide references for REE comprehensive utilization from coal fly ash in China. If the REE can be utilized successfully, it can strengthen the strategic advantages of REE resources and promote the efficient recycling of coal fly ash in China.

Key words: rare earth elements; coal fly ash; extraction

第 18 届《稀土》期刊优秀论文评选结果揭晓

近日,《稀土》编辑部组织召开了第 18 届《稀土》期刊优秀论文评选活动。本届评选分为函审初评和会议终评两个阶段进行,专家们秉承“前沿性、创新性”的原则,根据选题“重要性、科学性、作用和影响、写作质量及规范”等标准及文章“下载量、引用量”等量化指标,从 2021 年《稀土》发表的 106 篇文章中推选出 26 篇论文作为初选论文,经过终评专家的讨论、投票,最终遴选出 8 篇第 18 届《稀土》期刊优秀论文。

第 18 届《稀土》期刊优秀论文评选结果如下:

- 1. 武汉工程大学,胡锦涛、肖春桥、邓祥意、刘雪梅、冯健、池汝安撰写论文“稀土浸矿场地土壤异养硝化-好氧反硝化菌株 K3 的分离及脱氮研究”(2021 年第 42 卷第 5 期)。
- 2. 北京理工大学,包明明、杨素媛、何杨宇撰写论文“四种状态下 Mg-10Gd 合金微观组织及力学性能研究”(2021 年第 42 卷第 2 期)。
- 3. 贵州大学,吴文毫、王咪艳、周豪、柏富生、李松、兰苑培撰写论文“熔盐法制备 LaOCl:Eu³⁺ 及其发光性能研究”(2021 年第 42 卷第 2 期)。
- 4. 包头稀土研究院,金海龙、候少春、魏威、李强撰写论文“白云鄂博东矿体深部不同类型矿石的地球化学特征研究”(2021 年第 42 卷第 5 期)。
- 5. 包钢矿山研究院,杨莉、王昭静、杨波、李丹煜、王金龙撰写论文“白云鄂博矿床钽的赋存状态及其对周边矿物的影响”(2021 年第 42 卷第 4 期)。
- 6. 内蒙古科技大学,赵然、田子晨、赵增武、武文斐撰写论文“稀土尾矿泡沫陶瓷用于催化低浓度甲烷燃烧”(2021 年第 42 卷第 4 期)。
- 7. 包头稀土研究院、包头钢铁职业技术学院、内蒙古包钢和发稀土有限公司及北方稀土生一伦高科技有 限公司,侯睿恩、刘菁、王哲、崔建国、郝晓燕、王玉利、徐萌、陈禹夫、高婷撰写论文“稀土冶炼废水处理过程中草酸再生循环利用研究”(2021 年第 42 卷第 2 期)。
- 8. 山西职业技术学院及太原理工大学,梁丽萍、张路、曾志伟撰写论文“新能源汽车用稀土储氢合金的相结构与性能研究”(2021 年第 42 卷第 1 期)。