

稀土熔盐渣中有价金属综合回收技术研究现状及进展

梁颜祯¹, 邱廷省^{1,2*}, 邓建红¹, 朱冬梅^{1,2}, 吴 昊¹, 王 淼¹

(1. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;

2. 江西省矿业工程重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘 要:中国是稀土生产大国,在每年的工业生产中都会产生大量的稀土固废,其中熔盐电解法制备稀土金属过程中产生的熔盐电解冶炼渣成分复杂、稀土含量较高(20%~80%,以稀土氧化物计)。结合国家稀土资源的可持续发展战略,本文针对稀土熔盐渣中稀土元素等有价金属的综合回收方法进行了综述总结,包括酸浸回收法、碱转酸浸法、盐转焙烧法等工艺,分析对比了各回收工艺的原理、特点和优劣,总结概述了各工艺综合回收稀土等有价金属时的最佳条件,为后续探究高效回收稀土等有价金属的工艺、解决稀土资源短缺问题提供了参考与技术支持。

关键词:稀土;熔盐电解;稀土熔盐渣;综合回收;浸出

中图分类号:TF845+.6

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2023)02-0013-11

稀土元素(REEs)是指稀土元素中的15种镧系元素,以及与之密切相关的两种—钪(Sc)和钇(Y)共17种元素,又称稀土金属,简称稀土^[1]。作为“工业黄金”,稀土因其卓越的光电磁等物理特性,可与其他材料构成性能各不相同、种类庞杂的新材料,其最大的作用是大幅度改善其他产品的品质和性能,已在电子、石油化工、冶金、机械、能源、轻工、环境保护、医疗、农业等领域^[2-9]得到广泛应用。然而,考虑到稀土在许多绿色能源的应用和先进的技术,如手机、混合动力汽车、风力涡轮机、液晶屏幕电视和高效灯,稀土元素已被世界各地的许多政府列为关键资源^[10,11]。

经过半个多世纪的发展与建设,中国稀土工业

基本形成了一个完整的稀土资源开发、稀土矿物冶炼加工和市场应用的工业体系,中国已成为一个生产、消费大国,并正在向稀土强国转变^[12,13]。稀土资源的开发与利用势必会产生大量稀土固体废料,而其中所含的稀土资源是不可再生资源,因此综合利用固体废弃物意义重大,是新时代发展的需要,也是绿色可持续发展的必然选择^[14,15]。

1 稀土熔盐电解渣的产生及性质

1.1 稀土熔盐电解渣的产生

在目前的稀土金属工业生产中,主要采用熔盐电解法^[16]和钙热还原法^[17]。熔盐电解法生产的轻稀土金属主要有镧、铈和钕等单一稀土金属和混合

收稿日期:2020-07-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903400)

作者简介:梁颜祯(1996-),男,江西赣州人,硕士,主要从事稀土资源综合利用研究,E-mail:liangyanzhen20@163.com

* 通讯作者:邱廷省,博士,教授,E-mail: qiatingsheng@163.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202302002

金属,而钙热还原法则主要用于生产单一的中重稀土金属,所得产品纯度较高。熔盐电解法生产稀土金属和合金可不用还原剂,而且具有工艺流程简单,容易操作,生产运行耗费低等优点,适用于工业化连续生产^[1]。

稀土熔盐电解法制取稀土金属,主要在稀土氟化物-氟化锂-稀土氧化物体系中进行。该体系与其他的稀土氧化物体系相比,具有电解质成分稳定、不易受潮和发生水解、电流效率高、稀土产率高、环境友好等优点^[18]。从其回收效果和经济环保两个方面来看,现行的稀土金属熔盐电解工艺大多采用稀土氟化物-氟化锂-稀土氧化物体系^[19]。采用该体系生产稀土等有价金属时,一般以石墨为阳极,以钼做阴极进行电解,熔盐电解中产生稀土熔盐电解渣的主要原因有两个:其一,电解过程加入的稀土氧化物中杂质含量较少,但随着电解过程的进行,各种非稀土杂质在电解体系中不断积累,电解质体系条件恶化,致使电解质熔盐不能满足生产需要;其二,由于电解体系本身的影响,稀土在废电解质中也会不断地富集,从而形成稀土熔盐电解渣(稀土氟化物或稀土氟氧化物),成分复杂,处理困难^[20]。

1.2 稀土熔盐电解渣的性质

在稀土工业生产过程中,盐类熔融后形成了稀土熔盐电解渣,尽管它并非目的产物,但它同样富含稀土资源镧、铈、钕等其他稀土元素和锂元素等有价金属^[21]。从稀土熔盐电解渣中回收利用稀土资源日益引起了稀土行业的重视,但由于稀土元素活性很强,稀土熔盐渣成分比较复杂^[22],无法通过简单的工艺实现稀土元素与杂质的同步分离,达到高效回收稀土元素的目标,尤其对于含杂多、品种繁多的稀土电解熔盐渣,存在一次回收率低、氟与稀土分离效果差、浸出液易乳化等问题^[23]。

在稀土氟化物-氟化锂-氧化稀土体系熔盐电解生产稀土金属及稀土合金过程中,由于高温粉化作用夹带稀土固体粉末、更换材料所溅出的熔盐废料、清炉穿炉等操作所带入杂质以及原料中的杂质

累积形成的稀土熔盐废料,从而导致整个工艺稀土元素的损失^[24]。这些废渣中除了含有可回收稀土,还含有大量金属及非金属杂质,如石墨粉^[25]、氟化物^[26]等。

2 稀土熔盐电解渣的主要回收方法

针对稀土含量高(含氟、锂等)的稀土熔盐渣,许多专家学者对此进行了研究,积累了一系列丰富的研究经验和理论基础,旨在将稀土熔盐渣中的有价金属高效地资源化回收。目前,在此方面已有的研究主要有酸浸回收法、碱转酸浸法、常压盐浸法、盐转焙烧法等工艺。

常压酸性浸出是矿物原料化学选矿中最常用的浸出方法之一。三大强酸(硫酸、盐酸、硝酸)、氢氟酸、醋酸等均可作为稀土熔盐渣的浸出剂^[27]。这一过程属于水(酸)溶液与固体的多相性反应体系,包括在液-固相界面上发生的结晶-化学反应过程、溶剂向相界面上的迁移,以及反应产物的扩散过程^[28]。由于酸法金属产率低,容易产生 HF 等酸性气体,对设备和环境造成腐蚀,因此逐步被碱法取代。

在生产实践中,常用苛性钠、熟石灰等与稀土熔盐电解渣进行混合焙烧,再通过盐酸优溶浸出稀土熔盐电解渣,碱转焙烧法是工业提取稀土资源的常用方法之一^[29]。碱法综合回收稀土的实质是将渣中的氟化稀土转变为稀土化合物,而且此化合物易溶于无机酸。因此,从稀土熔盐电解渣中高效提取稀土的关键,在于对渣中的氟化稀土的转型分离,但该法依然存在回收不彻底,能耗高,环境污染较大等缺点。

盐浸法实质上是用一定浓度的盐溶液作为浸矿剂,使得矿物中的稀土阳离子解吸,使其转入浸出液中。用于稀土矿物浸出的浸矿剂为各种电解质溶液,比如作为浸出剂,使用特定的无机盐水溶液或其酸性液体(或碱性液体)来浸出原料中的特定成分^[30]。此法稀土离子的浸出率与阴离子对稀土离子的络合能力、电解质的阴离子类型密切相

关,如果反应条件控制不好,浸出效率将达不到较好效果。

盐转焙烧法回收稀土元素的工艺越来越受科研工作者的关注,该工艺前期使用盐类与稀土熔盐渣矿物焙烧,将盐类化合物与稀土充分置换,后期酸浸分离回收稀土等有价金属^[31]。此工艺与碱转焙烧法类似,由于考虑到焙烧产物、浸出效率等问题,许多研究者探究出某些盐类与稀土熔盐渣焙烧转化后,能达到同样的效果,再经酸浸出、除杂、抽滤、烘干等,最终的浸出效率或达更好,因此,盐转焙烧法正在被广泛地开发和探索。

3 稀土熔盐电解渣回收的主要研究进展

由于熔盐电解法会产生大量稀土熔盐电解渣,其中含 10%~80%(以氧化物计)的稀土^[32],若能通过酸浸回收法、碱转酸浸法等工艺有效地除去杂质,将稀土元素与有价金属综合回收,则可减少稀

土资源在工艺流程中的损失,提高稀土利用率和经济效益,从而减少稀土固体废弃物对环境的污染^[16]。

3.1 酸浸回收法的主要研究进展

3.1.1 盐酸洗脱法研究进展

盐酸洗脱法利用的是在稀土氧化物-稀土氟化物体系中,氟化稀土相较于氧化稀土不易溶于盐酸的原理,而盐酸反应能力较强,采用盐酸洗脱法可将氧化稀土通过与盐酸反应转变为氯化稀土进入浸出液,氟化稀土则不参与反应,保持固体形态,最后以固液分离的方式使得稀土熔盐渣中的稀土氟化物与稀土氧化物进行分离。在反应过程中,盐酸初始加入时反应速度较快,此时盐酸在固体表面的化学反应起主导作用,固体粉料中的稀土金属、非稀土杂质和稀土氧化物与酸发生反应,随着反应进行,处于表面的耗酸组料减少,反应速度变缓,化学反应转变为扩散反应,体系 pH 值逐渐变小^[33]。盐酸洗脱法的大致工艺如图 1 所示。

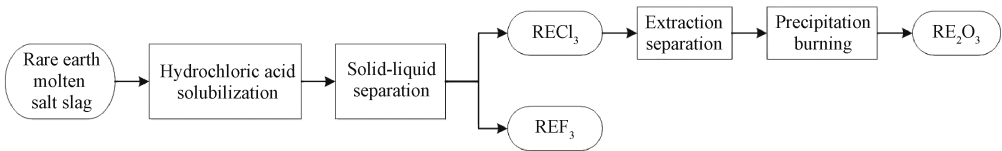
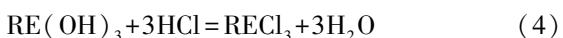
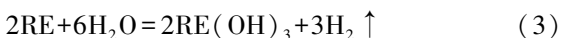
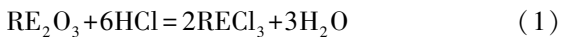


图 1 盐酸洗脱法工艺流程

Fig. 1 Hydrochloric acid elution process

肖勇等^[34]对该工艺进行了试验,其结果表明,在反应温度为 50 ℃、磨矿细度为-200 目、将 2 mol/L 的盐酸加入反应体系中,调节 pH 值至 1~1.5、搅拌反应 2 h~4 h 时,经过一系列的浸出、水洗、沉淀、分离等步骤,将固(氟化稀土)液(氯化稀土)两相分离后可得目标产物,所制取的 RE₂O₃ 和 REF₃ 的质量均达到国家标准,稀土总回收率高达 98%。其主要化学方程式如下所示:



3.1.2 硫酸强化焙烧法研究进展

硫酸价廉易得,设备材料及防腐蚀问题容易解决,其沸点较高,在常压下,可采用较高的浸出温度,以获得较高的浸出速度和浸出率。热浓硫酸是一种强氧化性酸,它能将大多数金属矿物氧化成相应的硫酸盐,并能分解某些难溶稀有金属矿物。^[27]。采用硫酸焙烧法简单易行,其大致工艺流程如图 2 所示。

采用硫酸强化焙烧法进行稀土金属提取,其中加入适量 SiO₂,使氟化稀土能较完全地转型为硫酸稀土,为后续分离提供良好条件。将焙烧渣用 H₂SO₄ 进行两次酸浸,中和水解、除杂,再加入 NH₄HCO₃,经过滤、洗涤、干燥可制得 Nd₂(CO₃)₃。

试验结果表明,经过初步的焙烧浸出试验,熔盐电解渣和 H_2SO_4 的用量比为 1 : 1.6,在 700 ℃ 的焙烧温度下,熔盐电解渣与 SiO_2 用量比为 1 : 0.15,焙烧

时间为 1.5 h,此时浸出率可达到 90.36%。在沉淀过程中,将 pH 值控制在 6~6.5,在 45 ℃ 维持 50 min,就可完全沉淀^[35]。

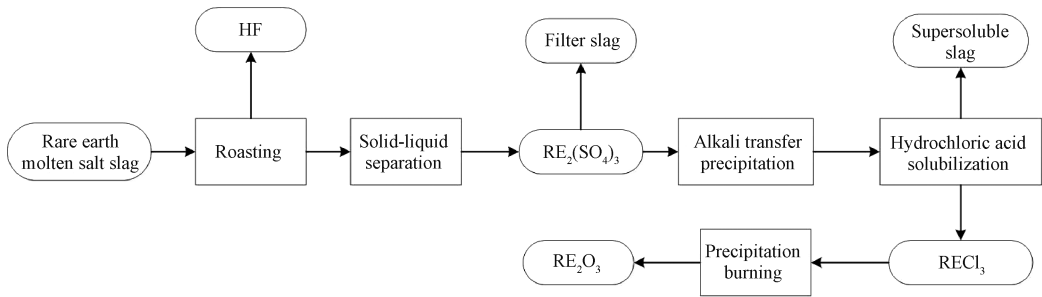
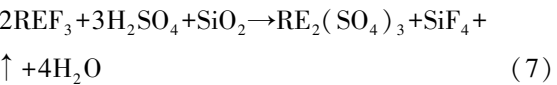
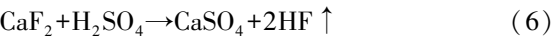


图 2 硫酸强化焙烧法工艺流程

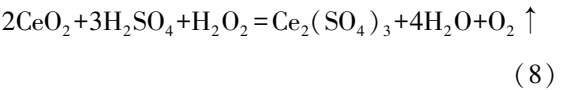
Fig. 2 Technological process of sulfuric acid roasting

主要反应为:



赵团等^[36]对高炉稀土冶炼渣的稀土提取进行了研究,其在硫酸浸出过程中加入适量 H_2O_2 ,增强了 Ce 的金属性,容易被酸溶,可将 Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+} ,有利于稀土的浸出。结果表明,用硫酸浸出法处理较佳的工艺条件为:硫酸浓度 1.0 mol/L,反应温度为

75 ℃,反应时间为 40 min,固液比 1 : 9, H_2O_2 加入量 0.2%,转型渣的稀土回收率为 84.2%。



3.1.3 硝酸浸出法研究进展

硝酸为强氧化剂,其分解能力比硫酸和盐酸强。但是硝酸价格比较贵,对材质和防腐蚀要求较高,具挥发性。除特殊情况外,硝酸一般不单独用作浸出剂,常将其用作氧化剂,或者配合盐酸形成混酸体系进行酸浸。图 3 为硝酸浸出法工艺流程。

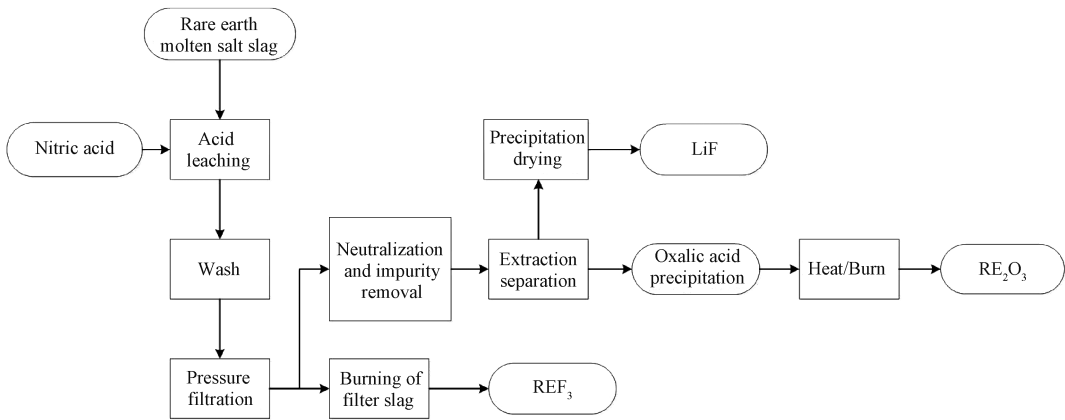


图 3 硝酸浸出法工艺流程图

Fig. 3 Process flow chart of nitric acid leaching method

刘志勇等^[37]以稀土熔盐电解废渣为原料,用盐酸-硝酸混酸体系浸出、洗涤、压滤得到稀土氟化

物,然后经过萃取、沉淀、灼烧得到稀土氧化物,经过沉淀、干燥得到过滤液中残留的氟化锂。试验结

果表明,在混酸体系中,盐酸与硝酸的体积比为1:3,原料与混合酸的体积比控制在(0.1~1):(2~5),反应温度60℃~120℃,pH保持1~2,反应时间1h~10h,充分反应后,通过水洗、压滤得到滤渣,在650℃~850℃下烧制2h~4h,获得氟化稀土,废液中和除杂,经萃取分离,得到氯化稀土,草酸沉淀滤渣,850℃烧制3h,烧制稀土氧化物。另外在氢氟化铵溶液中,用氨水调节pH至中性,然后通过过滤、干燥等过程,得到固体氟化锂沉淀物。

何玲等^[38]采用酸浸二步法从稀土固废中回收稀土。该工艺的具体过程如下:首先在80℃恒温水浴中进行酸浸反应,时间2h, HNO₃浓度为2.5 mol/L,固液比为1:50,浸出速率为300 r/min,酸浸稀土,经离心机离心作用,固液分离,取上清液进行稀土含量分析,浸出渣干燥2h待测,留用。将3种等效助浸剂添加到干燥的浸渣中进行酸浸,测定碱含量和Tb的浸出率。采用不同用量的柠檬酸钠助浸剂对干燥后的浸出渣进行酸浸,并测定其酸浸量及浸出率。

3.1.4 各种酸浸回收法的对比

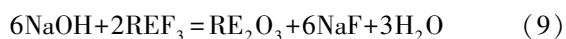
采用盐酸洗脱法从稀土熔盐电解渣中溶解浸出可溶性稀土化合物,并对其进行回收和萃取,可获得符合国家标准稀土氟化物和氧化物。该方法的工艺流程简单、操作性强、成本低、回收率较高,但是在整个流程中,包括调节pH以及盐酸浸出稀土均需要大量使用盐酸,盐酸自身的挥发性强,对人的身体健康以及实验过程均产生负面影响,加上尾水的处理难度,故而盐酸洗脱法不被广泛使用;用硫酸强化焙烧法提取稀土元素,方法简便,操作简便,生产规模大小均可,硫酸强化焙烧会产生HF、SO₂等有毒有害气体,危害环境,且由于硫酸反应能力比盐酸更弱,金属氯化物溶解度比相应的硫酸盐更高,某些含氧矿物不能用硫酸浸出,而使用盐酸可以做到,因此硫酸强化焙烧法的有价金属提取工艺有一定的局限性。采用盐酸-硝酸混酸体系处理稀土熔盐电解渣提取稀土,此工艺既能得到质量合格的产品,也不会产生诸如SO₂和HF等有害

气体,缺点是该工艺流程和操作步骤相对复杂,盐酸、硝酸以及氨水的用量较大,其实验过程及尾水处理较为困难,所以工业上大规模生产难度较大。回收稀土等有价金属的过程中,不仅要考虑工艺的可操作性,还要保证反应过程尽可能少的污染环境。

3.2 碱转酸浸法的主要研究进展

3.2.1 氢氧化钠焙烧法研究进展

黎勇康^[39]等利用氢氧化钠焙烧-盐酸优溶法,从氟盐体系稀土熔盐电解渣中提取稀土,取得了较好的回收效果。焙烧时,渣中氟化稀土与NaOH反应生成氧化稀土和NaF,然后水洗除NaF,实现了F与稀土的分离,为后续工艺提供了有利条件,盐酸浸出时氧化稀土将进入溶液中。焙烧过程的主要反应可能为:



通过控制焙烧温度600℃,焙烧时间1.5h,碱与稀土熔盐渣比例为0.8:1,盐酸优溶工艺用到的盐酸浓度为2 mol/L,浸出温度为40℃,浸出时间15 min,液固比为8:1,稀土浸出率高达99%。

3.2.2 氢氧化钙焙烧法研究进展

林剑^[40]等将稀土熔盐渣进行原料粉碎,再经氢氧化钙配料焙烧氟置换、烧结渣盐酸优溶、P507煤油盐酸体系萃取分离、碳酸沉淀以及二次灼烧等工艺步骤,可以制得单一稀土氧化物。焙烧过程的主要反应为:



研究发现,当稀土熔盐电解渣原料与Ca(OH)₂的质量比为1:0.5,以及焙烧温度为950℃、焙烧时间为3.5h的情况下,氧化稀土的回收率最高,浸出总量超过97%,符合国家标准。

3.2.3 两种碱转焙烧法的对比

采用碱转焙烧法提取稀土的工艺,稀土浸出率相对较高,能够得到较高标准的产品。其中采用氢氧化钠焙烧法所需的焙烧条件和浸出条件要求低,能耗成本低、操作步骤简便,但是焙烧产物结块严

重,不易破碎,会增加额外的操作步骤和耗能;采用氢氧化钙焙烧法也能提取较高回收率的产品,不产生有毒有害气体,工艺相对环保,但是其工艺步骤相对复杂繁多、焙烧温度较高、焙烧时间较长,酸浸消耗量大,所产生的能耗很高,经济效益低,难以进

行工业生产。碱转焙烧的主要目的是将稀土与氟尽可能地分离为氧化稀土与氟化物,因此,在耗能较优、工艺可行的条件下,探究出一种合适的碱进行焙烧反应尤为重要。

碱转酸浸工艺的大致流程如图 4 所示。

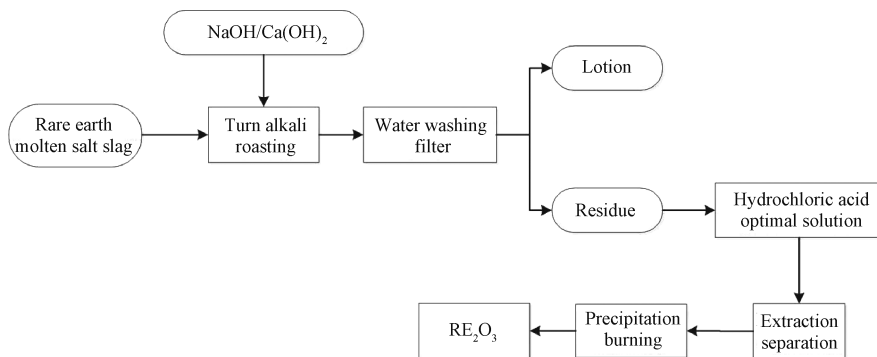


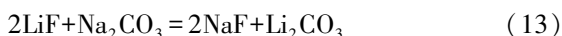
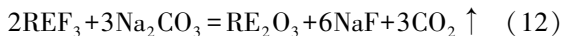
图 4 碱转酸浸法工艺流程图

Fig. 4 Flow chart of alkali to acid leaching process

3.3 盐转焙烧法的主要研究进展

3.3.1 碳酸钠焙烧法研究进展

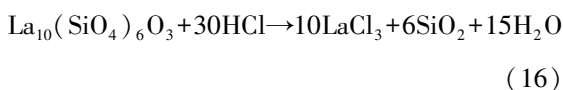
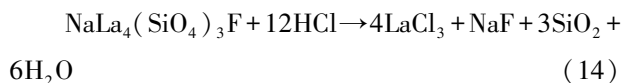
杨幼明等^[41]等通过反应热力学与动力学的计算综合分析,探讨了碳酸钠焙烧稀土熔盐电解渣的内在转化机理及焙烧和浸出条件对浸出稀土的影响。结果表明,由于化学界面反应的影响,提高焙烧温度,延长焙烧时间,增加碳酸钠的用量,都有利于稀土浸出的提高。采用 700 ℃ 和 60 min 的焙烧温度,碳酸钠与原料质量比为 0.3 : 1,可以有效地回收熔盐渣中的稀土元素,其稀土浸出率高达 99.13%。主要反应如下:



3.3.2 硅酸钠焙烧法研究进展

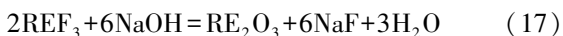
梁勇^[22]等根据盐酸分解法从钇石中提取稀土的经验,提出了一种稀土的提取方法。利用水玻璃焙烧技术改造氟化盐中稀土电解渣相,渣中氟稀土转化为易被酸溶的硅酸稀土。研究了焙烧时间、水玻璃与熔盐渣的比例、焙烧温度、浸取时间、盐酸浓度、酸浸温度以及浸取液中固体含量对稀土浸出的影响。焙烧温度 850 ℃,焙烧时间 1.5 h,盐酸浓度

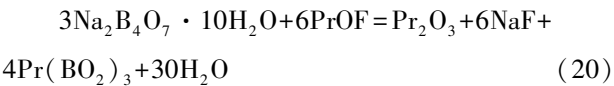
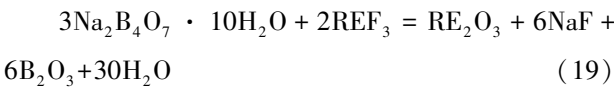
4 mol · L⁻¹,浸出温度 80 ℃,液相溶出率 12 : 1,经过 2 h 的浸出,稀土从矿渣中浸出率可高达 98.96%。反应式如下:



3.3.3 硼砂焙烧法研究进展

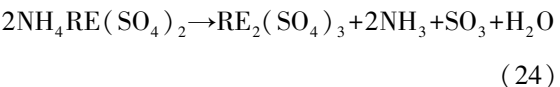
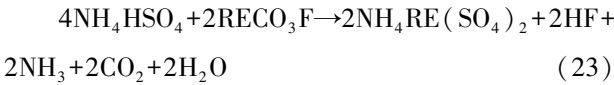
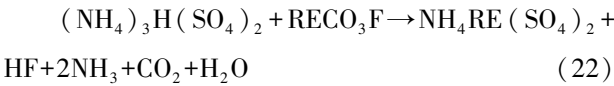
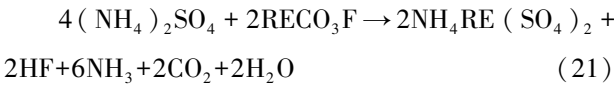
氟化熔盐电解渣是回收稀土元素的重要二次资源。杨幼明等^[3]采用硼砂焙烧加盐酸浸出的方法对稀土的回收进行了系统的研究。试验表明,增加浸取温度、浸取时间、盐酸浓度和液固比可提高稀土回收率。确定了最佳焙烧条件为 700 ℃,以 38% 的硼砂(质量分数)焙烧 60 分钟,以 4 mol/L 的盐酸在液固比为 5 : 1 的条件下,经过 40 分钟的浸出,稀土回收率可以达到 97% 以上,该工艺有效、经济地回收了稀土资源。主要反应如下所示:





3.3.4 硫酸铵焙烧法研究进展

杨合^[42]等研究了稀土矿物在硫酸铵焙烧中的浸提工艺。通过预活化焙烧法和硫酸铵焙烧法,氟碳铈矿从稀土矿物转化为可溶性硫酸稀土盐,在硫酸铵焙烧法中,氟碳铈矿从稀土矿物转化为硫酸盐,稀土浸出率达到 90% 以上。用煤还原焙烧磁选铁对稀土进行富集,可获得铁精矿和稀土富渣,又可发现氟碳铈矿对尾矿有活化分解作用,有利于硫酸铵焙烧过程的物相转化。根据铁液对富稀土渣浸出率的影响,分别考虑了硫酸铵配比对富稀土渣浸出率、焙烧温度及焙烧时间的影响。试验结果表明,富稀土渣-硫酸铵最佳焙烧条件为渣盐比例为 4 : 1,焙烧温度为 350 ℃,焙烧时间为 45 min,浸出温度为 80 ℃,浸出时间为 2 h,液固比为 10 mL/g,液液中 La/Ce/Nd 的最大浸出率分别为 8.83%, 76.53%, 77.14%。可能发生的反应有:



3.3.5 各种盐转焙烧法的对比

在低温条件下,碳酸钠焙烧法可以使稀土熔盐渣在较低温度条件下发生物相转化,能在高效低能的体系中自发反应,同时,此工艺除了回收稀土等元素还能进行 Li 的回收。尽管 700 ℃ 的温度会使熔融盐结块,但综合来说较为经济实用。采用水玻璃与稀土熔盐相结合的电解渣进行焙烧分解,RE₁₀(SiO₄)₆O₃ 和 NaF 的浸出率均可达到 99% 以上,工艺简便,回收率高,但存在着硅酸盐加入量大,焙烧温度高(>850 ℃)和能耗高等问题,有待于进一步完善。硼砂焙烧法是一种新型稀土回收方法,稀土氟化物与硼砂焙烧反应生成稀土氧化物,焙烧产物较好清理,工艺低能高效,不过该方法引入了含硼化合物,其去除效果以及稀土提取率值得深入研究探讨。采用硫酸铵焙烧工艺,将矿物中的稀土转化为硫酸盐,并在水浴条件下浸出和分离稀土,可为后续萃取分离工艺提供较好基础,但是要注意焙烧时间和焙烧温度,温度过高或时间过长,能使硫酸铵分解氨气的量逐渐增加,熔融盐液相减小,生成的硫酸稀土含量降低,浸出率略有下降。盐转焙烧工艺提取稀土与碱转焙烧法类似,由于盐类化合物众多,因此,要探究出有助于稀土等有价金属提取的较优矿相构成,必然是目前广大研究者的主要工作。盐转焙烧法的大致工艺流程如图 5 所示。

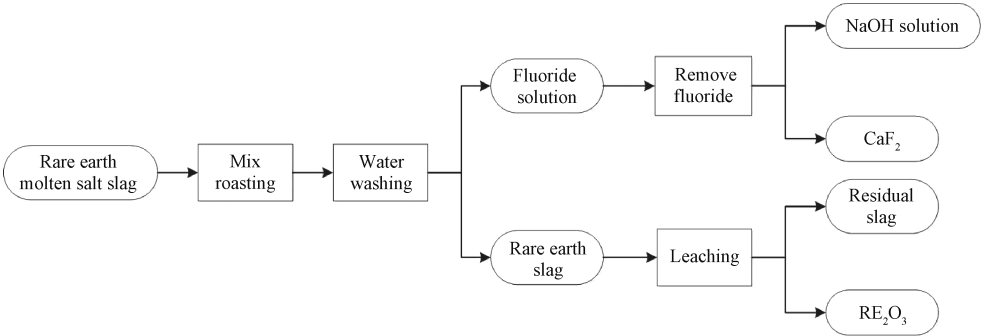


图 5 盐转焙烧法工艺流程图

Fig. 5 Process flow chart of salt roasting

4 结论及展望

对于含有不同有价金属成分的稀土熔盐渣废料,可采用不同的回收工艺(酸浸回收法、碱转酸浸法、盐转焙烧法等),选择其中相对合适、高效的工艺,使稀土元素得到更为有效的提取。单一的酸浸回收法效果欠佳,局限性较大。目前工艺上使用较多的是碱转酸浸法和盐转酸浸法等综合型工艺,能够有针对性地将每一步的物质较充分地转化与分离,进而达到综合回收稀土熔盐渣中的有价金属。总体来说,各项工艺均有利弊,若要将有价金属的综合回收工艺广泛应用于工业生产,还需要对有价金属提取工艺进行长时间的探索,还可以对以下几个方面进行改进:

1. 稀土熔盐渣在碱转或盐转焙烧过程中,容易生成致密、坚硬的焙烧渣,使得需要对产物反复破碎研磨,加大能耗。因此,探索重构一种疏松易溶的矿相将会成为未来主要的研究方向之一。

2. 在焙烧过程中,焙烧时间、焙烧温度、碱/盐添加量等对焙烧产物影响明显,焙烧不充分或反应过饱和,均会使后续的浸出效率大大降低;焙烧过度亦会增加能耗。焙烧条件控制好能对后续有价金属的综合提取工作降低很大工作量。

3. 对于稀土熔盐渣的焙烧产物,一般选择酸浸等浸出工艺对有价金属综合回收,而酸浸浸出条件的控制极为重要,直接影响有价金属回收率的高低。

4. 综合考量酸浸回收法、碱转酸浸法、盐转焙烧法等工艺的优缺点,针对不同成分、不同含量以及不同晶相的有价金属,选择和设计合适的有价金属综合回收工艺。

参考文献:

- [1] Zhu H M. Rare Earth Metal Production by Molten Salt Electrolysis[M]. New York: Springer New York, 2014: 1765-1772.
- [2] 李庆林, 李斌强, 李进宝, 兰晔峰, 夏天东. 混合稀

土对过共晶 Al-20Si 合金显微组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2443-2450.

Li Q L, Li B Q, Li J B, Lan Y F, Xia T D. Effect of mischmetal on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2443-2450.

- [3] Yang Y M, Wei T M, Xiao M, Niu F, Shen L T. Rare earth recovery from fluoride molten-salt electrolytic slag by borax roasting-hydrochloric acid leaching[J]. JOM, 2020, 72(2): 939-945.

- [4] Zhao K, Wang Y W, Feng N X. Preparation of Al-Ti master alloy by electrochemical recovery of titanium-reducing slag in molten salts[J]. JOM, 2018, 70(5): 758-763.

- [5] 任玉芳. 稀土传感材料[J]. 化学通报, 1988, 51(11): 12-14.

Ren Y F. Rare earth sensing material[J]. Chemistry, 1988, 51(11): 12-14.

- [6] 谢国亚, 张友. 稀土发光材料的发光机理及其应用[J]. 压电与声光, 2012, 34(1): 110-113, 117.

Xie G Y, Zhang Y. The principle of rare-earth luminescent material and the applications[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2012, 34(1): 110-113, 117.

- [7] 邢清源, 孟令刚, 杨守杰, 周永江, 张兴国. 新型稀土镁合金的研究进展[J]. 铸造, 2018, 67(4): 317-322, 326.

Xing Q Y, Meng L G, Yang S J, Zhou Y J, Zhang X G. Research progress of new magnesium rare-earth alloy[J]. Foundry, 2018, 67(4): 317-322, 326.

- [8] 肖勇. 稀土产业发展不对称现象探析[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(5): 89-95.

Xiao Y. The asymmetry of rare earth industry development[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(5): 89-95.

- [9] 陈长科. 铝基稀土新材料在机械产品中的应用研究[J]. 世界有色金属, 2018(5): 56-57.

Chen C K. Application of aluminum based rare earth new materials in mechanical products[J]. World Nonferrous Metals, 2018(5): 56-57.

- [10] 郑明贵, 陈艳红. 世界稀土资源供需现状与中国产

- 业政策研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 70-74.
- Zheng M G, Chen Y H. Supply and demand of global rare earth resources and China's rare earth industry policy[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(4): 70-74.
- [11] Wübbeke J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry[J]. Resources Policy, 2013, 38(3): 384-394.
- [12] 宋金华, 李娜. 我国实施稀土资源储备的现实困境与出路[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(6): 95-99.
- Song J H, Li N. Dilemmas and countermeasures of implementing a strategic reserve of rare earths in China[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(6): 95-99.
- [13] 刘余九. 中国稀土产业现状及发展的主要任务[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(3): 257-263.
- Liu Y J. Present state and main task of development of rare earth industry in China[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25(3): 257-263.
- [14] Guo X L, Sun Z, Sietsma J, Yang Y X. Semiempirical model for the solubility of rare earth oxides in molten fluorides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(16): 4773-4781.
- [15] 许涛, 彭会清, 林忠, 吕保义. 稀土固体废物的成因、成分分析及综合利用[J]. 稀土, 2010, 31(2): 34-39.
- Xu T, Peng H Q, Lin Z, Lü B Y. Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 34-39.
- [16] 庞思明, 颜世宏, 李宗安, 陈德宏, 徐立海, 赵斌. 我国熔盐电解法制备稀土金属及其合金工艺技术进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(3): 440-450.
- Pang S M, Yan S H, Li Z A, Chen D H, Xu L H, Zhao B. Development on molten salt electrolytic methods and technology for preparing rare earth metals and alloys in China[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(3): 440-450.
- [17] 成维, 黄美松, 王志坚, 杨露辉. 钙热还原法制备高纯金属镧的研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(3): 104-106, 109.
- Cheng W, Huang M S, Wang Z J, Yang L H. Preparation of high-purity lanthanum by calciothermic reduction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(3): 104-106, 109.
- [18] Xu T. Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(6): 1096-1102.
- [19] 张志宏, 梁行方, 琚建勇, 徐广尧. 我国氟盐体系氧化钪电解制备金属钪技术现状及进展[J]. 有色冶炼, 2001, 30(2): 23-25.
- Zhang Z H, Liang X F, Ju J Y, Xu G Y. Present situation and latest progress of process for producing metallic neodymium by electrolysis of neodymium oxide with fluoride salts[J]. Non-Ferrous Smelting, 2001, 30(2): 23-25.
- [20] 黎永康. 基于矿相重构提取熔盐电解渣中稀土的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- Li Y K. Study on extraction of rare earth from molten salt electrolytic slag based on mineral phase reconstruction[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [21] 吴玉娟, 丁文江, 彭立明, 曾小勤, 林栋樑. 高性能稀土镁合金的研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 1-9.
- Wu Y J, Ding W J, Peng L M, Zeng X Q, Lin D L. Research progress of advanced magnesium rare-earth alloys[J]. Materials China, 2011, 30(2): 1-9.
- [22] Liang Y, Li Y K, Xue L Y, Zou Y. Extraction of rare earth elements from fluoride molten salt electrolytic slag by mineral phase reconstruction[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 177: 567-572.
- [23] 肖敏, 邱小英, 蓝桥发. 稀土冶炼中氟转化及资源化探究[J]. 世界有色金属, 2019, (15): 1-3.
- Xiao M, Qiu X Y, Lan Q F. Study on fluorine conversion and resource utilization in rare earth smelting[J]. World Nonferrous Metals, 2019, (15): 1-3.
- [24] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社

- 社, 1990.
- Li H G. Metallurgy of Rare Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.
- [25] 董素霞, 邓彦夫. 影响熔盐电解稀土金属中碳含量因素的研究[J]. 江西有色金属, 2001,(2): 23-25.
- Dong S X, Deng Y F. The influence on the carbon content of RE metals in fusion electrowinning[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2001,(2): 23-25.
- [26] 胡德远, 李来超, 张榕贵. 一种环保低成本从稀土氟化物熔盐电解废料中回收稀土的方法[P]. 中国: CN104843761A, 2015-08-19.
- Hu D Y, Li L C, Zhang R G. Method for recovering rare earth from rare earth fluoride fused salt electrolysis waste with effects of environmental protection and low cost[P]. China: CN104843761A, 2015-08-19.
- [27] 黄礼煌. 化学选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- Huang L H. Chemical Mineral Processing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.
- [28] 肖敏. 难处理稀土电解熔盐废渣高效回收利用研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- Xiao M. Study on Efficient Recycling of Refractory Rare Earth Electrolytic Molten Salt Waste Residue[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [29] 徐光宪. 稀土(中册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- Xu G X. Rare Earth (Medium volume) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [30] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- Huang L H. Rare Earth Extraction Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [31] 李良才. 稀土提取及分离[M]. 赤峰: 内蒙古科学技术出版社, 2011.
- Li L C. Rare Earth Extraction and Separation [M]. Chifeng: Inner Mongolian Scientific & Technical Publishers, 2011.
- [32] Kumar V, Jha M K, Kumari A, Panda R, Kumar J R, Lee J Y. Recovery of Rare Earth Metals (REMs) from Primary and Secondary Resources: A Review[M] Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014: 81-88.
- [33] 肖勇, 陈月华, 崔小震. 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. Study on recovery of molten salt waste in rare earth electrolysis[J]. World Nonferrous Metals, 2016,(6): 26-28.
- [34] 肖勇, 陈月华, 许鸽鸣, 朱焱, 任萍, 崔小震. 稀土镨钕熔盐电解废料中有价成分的分离及回收方法[P]. 中国: CN104805292A, 2017-04-12.
- Xiao Y, Chen Y H, Xu G M, Zhu Y, Ren P, Cui X Z. Method for separating and recovering valuable components from rare earth praseodymium-neodymium fused salt electrolysis waste [P]. China: CN104805292A, 2017-04-12.
- [35] 何丽萍. 从氧-氟化钕熔盐电解渣中回收制备碳酸钕工艺浅探[J]. 建筑施工, 2016,(26): 581.
- He L P. A preliminary study on the recovery and preparation of neodymium carbonate from molten electrolytic slag of neodymium oxyfluoride [J]. Building Construction, 2016,(26): 581.
- [36] 赵团, 张俊卿, 何青明. 化选矿硫酸浸出稀土工艺研究[J]. 稀土, 2006, 27(1): 47-49.
- Zhao T, Zhang J Q, He Q M. A study on dissolution in process of chemical ore-milling with rare earth by sulfuric acid[J]. Chinese Rare Earths, 2006, 27(1): 47-49.
- [37] 刘志勇, 石翠萍, 刘建国, 刘木根, 程玉林, 颜波, 王志远, 陈胜芳, 李和平, 秦晴. 一种稀土金属电解熔盐渣的回收方法[P]. 中国: CN105567985A, 2017-11-24.
- Liu Z Y, Shi C P, Liu J G, Liu M G, Cheng Y L, Yan B, Wang Z Y, Chen S F, Li H P, Qin Q. Recovery method of rare earth metal electrolysis fused salt slag [P]. China: CN105567985A, 2017-11-24.
- [38] 何玲, 尹延纬, 孙福海, 孙卫民, 李文生. 两步酸浸法提高铈和铽浸出率的工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(6): 697-703.
- He L, Yin Y W, Sun F H, Sun W M, Li W S. Process of two-step acid leaching to increase cerium and terbium

leaching rate[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(6): 697-703.

[39] 黎永康, 梁勇, 邵龙彬, 邹瑜, 梁鑫. 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, Zou Y, Liang X. 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.

[40] 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[P]. 中国: CN101956078A, 2012-07-04.

Lin J, He Q P, Li C X. A method for the separation and recovery of rare earth elements from the electrolytic waste of rare earth salt [P]. China: CN101956078A, 2012-07-04.

[41] 杨幼明, 李柳, 肖敏, 牛飞. 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, Niu F. Transformation mechanism and leaching performance of rare earth fluoride molten salt slag in the process of Na₂CO₃-roasting [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, 50(5): 1035-1041.

[42] 杨合, 武吉, 薛向欣, 张波, 李勇. 稀土矿硫酸铵焙烧法提取稀土[J]. 稀土, 2017, 38(3): 16-24.

Yang H, Wu J, Xue X X, Zhang B, Li Y. Extraction of rare earth from rare earth mine using ammonium sulfate roasting[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(3): 16-24.

Research Status and Progress of Comprehensive Recovery Technology of Valuable Metals from Rare Earth Molten Salt Slag

LIANG Yan-zhen¹, QIU Ting-sheng^{1,2*}, DENG Jian-hong¹, ZHU Dong-mei^{1,2}, WU Hao¹, WANG Miao¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. Jiangxi Key Laboratory of Mining Engineering, Ganzhou 341000, China)

Abstract: As a major producer of rare earth, China produces a large amount of solid wastes of rare earth in industrial production every year. Among them, the molten salt electrolysis slag produced in the process of preparing rare earth metals by molten salt electrolysis has complex composition and high content of rare earth. Combining with the national sustainable development strategy of rare earth resources, this paper reviewed the methods for the comprehensive recovery of valuable metals such as rare earth elements in rare earth molten salt slag, including acid leaching recovery, alkali acid leaching and salt roasting etc, analyzed the principle, characteristics and advantages and disadvantages of the recycling processes, summarized the best condition in various processes of comprehensive recovery of the valuable metals such as rare earths. It can offer a reference for further studies of technologies for effective recovery of rare earth so as to solve the problem of rare earth resource shortage.

Key words: rare earth; molten salt electrolysis; rare earth molten salt slag; comprehensive recovery; leaching