

从抛光废料中回收稀土

张宇

(连云港高品再生资源有限公司, 江苏 连云港 222302)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。以稀土抛光粉废料为原料, 通过正交实验设计, 首先进行废料与硫酸铵和硫酸氢铵混合物的焙烧实验, 使稀土氧化物转化为硫酸盐。实验考查 3 个因素, 每个因素取 3 个水平, 选用正交表 $L_9(3^4)$, 安排了 9 个实验, 统计分析实验结果: 焙烧温度取 480 °C, 焙烧时间取 3 h, 质量比取 1.8:1。然后在酸浸液中加入 0.2% 的硫脲作还原剂, 研究用稀硫酸从焙烧固相中浸出稀土的工艺条件。实验考查 4 个因素, 每个因素取 4 个水平, 选用正交表 $L_{16}(4^5)$, 安排了 16 个实验, 统计分析实验结果: 酸浸温度取 90 °C, 硫酸浓度取 0.5 mol/L, 浸出时间取 4 h, 稀硫酸与焙烧固相的液固比(质量)取 4:1, 稀土的浸出率可达 97.8%~98.0%。

关键词: 冶金工程; 焙烧; 稀土抛光粉废料; 稀土浸出率; 正交实验设计

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.006

中图分类号: TD985; TF803.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0032-05

稀土抛光粉主要用于镜头、眼镜片、人工晶体、宝石、光学元件、光纤、艺术玻璃、电子玻璃、平板玻璃、显像管等的抛光, 因而会产生大量的抛光粉废料。稀土抛光粉的废料中通常含有 Ce、La、Si、Al、O、Fe 等元素, 其中 CeO_2 和 La_2O_3 总量在 1%~95% 不等。稀土元素是不可再生的宝贵资源, 稀土产品被广泛应用于计算机、通信、汽车、航天航空、医疗设备、彩电屏幕及节能灯等多个行业, 并取得长足的发展。从抛光粉废料中回收稀土元素就变得非常重要, 为此, 人们做了许多相关的实验研究和探索^[1-2], 但由于抛光粉废料的性质和稀土含量差别很大, 回收工艺也不同。史中原等^[3]报道采用沉降预富集, 硫酸和双氧水浸出, 氨水、 Na_2S 除杂, 草酸沉淀, 沉淀产物高温煅烧的工艺从低品位稀土抛光渣中回收 CeO_2 。伍莺等^[4]报道废弃稀土抛光粉与 NaOH 混合焙烧, 焙烧产物用盐酸浸出, 稀土浸出率为 98.58%, 比未进行碱焙烧的粉体浸出率提高 10% 左右。赵文怡等^[5]报道盐酸直接浸出率为 36.07%, 加入 10% 体积分数的 HF 辅助 HCl 浸出废弃稀土抛光粉, 稀土浸出率提高约 30%。罗磊等^[6]采用 98% 浓硫酸 270 °C 熟化废弃稀土抛光粉

100 min, 酸粉比 2.6, 稀土元素的浸出率为 98.04%。另外, 在用氟硅酸作原料生产氢氟酸的过程中会产生大量的硫酸铵和硫酸氢铵的混合物(以下简称混合物), 每生产一吨无水氢氟酸大约产出混合物 2.2 t, 这种混合物无法直接利用^[7]。

本研究的目的是以废治废, 将混合物与抛光粉废料混合焙烧, 使抛光粉废料中的稀土氧化物转化为硫酸盐, 为后续稀土成分的浸出、分离和提纯创造条件。通过实验, 稀土的总浸出率大于 97%。

1 实验部分

1.1 实验原材料

以稀土抛光粉废料及混合物为原料, 抛光粉废料的主要化学成分见表 1, 混合物中硫酸铵和硫酸氢铵的摩尔比为 1:1。实验用化学试剂: 硫酸为化学纯 [$w(H_2SO_4)=98\%$]; 硫脲为化学纯 [$w(CH_4N_2S)=99.5\%$]。

由表 1 可知, 抛光粉废料中的主要成分为 CeO_2 和 La_2O_3 , 主要杂质是 SiO_2 。

1.2 实验原理

焙烧时抛光粉废料中的稀土金属会与混合物中的硫酸铵和硫酸氢铵反应首先生成 $NH_4RE(SO_4)_2$,

收稿日期: 2022-04-02

作者简介: 张宇(1981-), 男, 硕士, 主要从事含稀土废料再生的研究与生产。

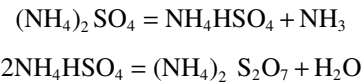
表 1 抛光粉废料主要成分/%

Table 1 Main components of polishing powder waste

CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
61.88	32.44	0.47	<0.1	<0.1	0.05	0.08	0.03	4.55

随着焙烧温度的升高，继而生成 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$ ，整个焙烧过程中不断释放出氨气^[8]。

当混合物过量时，过量的硫酸铵和硫酸氢铵会发生分解反应生成焦硫酸铵：



焦硫酸铵受热继续分解为氨、水和三氧化硫或二氧化硫。

焙烧固相中除了生成 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$ ，还有少量铁和铝的硫酸盐生成，同时还含有部分未转化的稀土氧化物和不容物二氧化硅等。在加入少量添加剂硫脲的条件下，用稀硫酸浸出，使金属硫酸盐与不容物分离，再用氨水沉淀金属硫酸盐溶液中的铁铝离子，得到稀土硫酸盐溶液，经草酸沉淀和煅烧后得到稀土氧化物，草酸沉淀后的液相为稀硫酸，用于焙烧后氨气的吸收和焙烧固相的浸出，形成闭环操作^[9]。

1.3 工艺流程

实验工艺流程见图 1。

1.4 实验方法

将抛光粉废料与混合物按照不同的质量比混合研磨均匀后置于坩埚内压实，控制焙烧温度 300~480 ℃，焙烧时间 1~3 h，进行焙烧实验，焙烧固相先用蒸馏水浸出，浸出温度取 90 ℃，液固比取 5:1，搅拌浸出 4 h。

浸出后过滤，烘干固相，并检测其中稀土的含量，计算液相中稀土的浸出率，获取较优焙烧条件。在此条件下进行焙烧，并分析焙烧固相中稀土的含量^[10]。

将硫酸分别稀释至 0.2~2 mol/L，分别称取 20 g 焙烧产物 16 份，控制稀硫酸与焙烧产物的液固比为 2~5，并加入 0.2% 的硫脲，加热温度分别为 30~90 ℃，搅拌浸出时间分别为 1~4 h。浸出后过滤、洗涤、烘干、称重，分析其稀土含量，计算浸出液中稀土的回收率^[11-13]。

2 实验结果分析讨论

2.1 焙烧过程影响因素的实验结果分析

选用正交表 $L_9(3^4)$ ，考查的影响因素有焙烧温

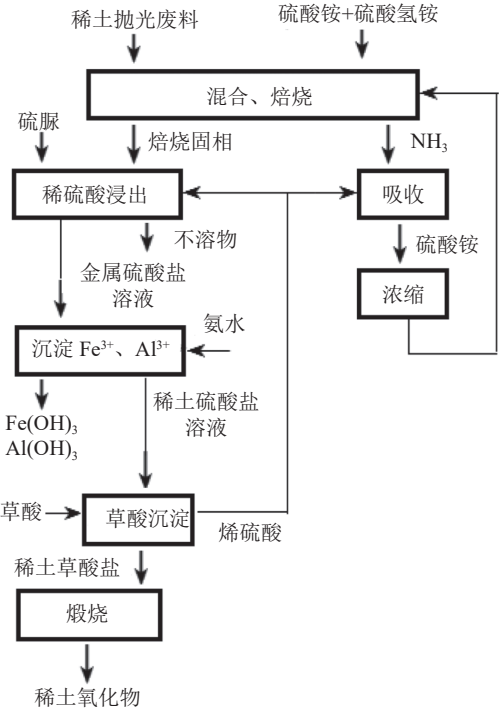


图 1 工艺流程

Fig.1 Process flow chart

度、焙烧时间、混合物与稀土抛光废料的质量比（以下简称质量比），每个因素取三个水平。根据相关参考文献，预先确定了焙烧温度和焙烧时间两个因素的实验范围，按照反应的摩尔比和 CeO_2 及 La_2O_3 在稀土抛光废料中的含量计算出单位质量的稀土抛光废料需要混合物的量是 1.258，考虑到稀土抛光废料中还有微量的钙、铁、铝的氧化物，所以最小质量比取 1.3。因素、水平取值见表 2，实验的安排及结果见表 3，表 3 中的第 4 列是空白列，没有安排任何影响因素，该列的数据用于估计实验误差及方差分析，方差分析的结果见表 4^[13-15]。

表 2 焙烧实验的影响因素和水平

Table 2 Influencing factors and levels of roasting test

因素水平	1	2	3
A: 焙烧温度/℃	300	390	480
B: 焙烧时间/h	1	2	3
C: 质量比	1.3:1	1.8:1	2.3:1

由表 4 中的数据可以看出：A、B、C 三个影响因素中 A 和 B 的 F 值很大，即效应非常显著，但因素 C 的 F 值小于两倍的 $F_{0.05}(2,2)$ ，说明效应不够显著。焙烧温度的影响最大，其次是焙烧时间，质量比的影响较小。从表 4 结果来看，所有影响因素都是 3 水平时稀土的浸出率最高。但实际生产时需要综合考虑浸出的工艺指标、生产成

表 3 焙烧正交实验					
Table 3 Roasting orthogonal test					
实验序号	列号/因素				浸出率 Y/%
	1 A	2 B	3 C	4	
1	1	1	1	1	14.2
2	1	2	2	2	41.9
3	1	3	3	3	62.4
4	2	1	2	3	58.7
5	2	2	3	1	80.1
6	2	3	1	2	80.5
7	3	1	3	2	73.6
8	3	2	1	3	74.0
9	3	3	2	1	93.6
k ₁	39.5	48.8	56.2	62.6	
k ₂	73.1	65.3	64.7	65.3	
k ₃	80.4	78.8	72.0	65.0	
r _{色度}	40.9	30.0	15.8	2.7	

表 4 焙烧方差分析					
Table 4 Variance analysis of roasting test					
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	2855.1	2	1427.5	217.3	**
B	1354.5	2	677.3	103.1	**
C	375.2	2	187.6	28.6	
误差	13.1	2	6.6		
总和	4597.9	8		F _{0.05} (2,2)=19.00	

本、生产效率以及对环境的影响等因素。A 因素：温度升高，反应速度加快，有利于提高生产效率，且反应温度的因素数据变化明显，所以 A 因素取 3 水平，即焙烧温度为 480 ℃。B 因素：随焙烧时间的延长，从 1 水平到 3 水平稀土的浸出率逐渐增大，且增幅较大，所以焙烧时间取 3 水平，即 3 h。C 因素：稀土的浸出率虽然随着质量比的增大而增加，但增加的幅度较小，且混合物过量时，会发生分解反应，释放出三氧化硫或二氧化硫，影响环境，同时考虑到 C 因素的 F 值较小，效应不够显著，综合考虑，将质量比定为 1.8:1。

2.2 稀硫酸浸出实验结果分析

选用正交表 L₁₆(4⁵) 安排实验，每个因素考查四个水平。根据相关参考文献，预先确定了四个影响因素和实验范围。各因素和水平的取值见表 5，正交实验安排及结果见表 6，表 6 中的第 5 列是空白列，没有安排任何影响因素，该列的数据用于估计实验误差及方差分析，方差分析的结果见表 7。

由表 7 可以看出：四个影响因素的 F 值均大于两倍的 F_{0.05}(3,3)，即效应均比较显著，浸出时间的影响最大，其次是反应温度，然后是液固比和硫酸浓度。从表 7 的数据变化来看，除 B 因素是 2 水平时稀土的浸出率较高，其他三个影响因

表 5 稀土浸出实验的影响因素和水平				
Table 5 Influence factors and levels of rare earth leaching test				
因素水平	1	2	3	4
A:反应温度/℃	30	50	70	90
B:硫酸浓度/(mol/L)	0.2	0.5	1.0	2
C:浸出时间/h	1	2	3	4
D:液固比(质量比)	2:1	3:1	4:1	5:1

表 6 浸出正交实验						
Table 6 Orthogonal test of leaching						
实验序号	列号/因素					稀土浸出率 Y/%
	1 A	2 B	3 C	4 D	5	
1	1	1	1	1	1	57.7
2	1	2	2	2	2	76.9
3	1	3	3	3	3	78.7
4	1	4	4	4	4	80.2
5	2	1	2	3	4	81.8
6	2	2	1	4	3	78.7
7	2	3	4	1	2	79.7
8	2	4	3	2	1	75.7
9	3	1	3	4	2	92.6
10	3	2	4	3	1	97.6
11	3	3	1	2	4	74.7
12	3	4	2	1	3	68.6
13	4	1	4	2	3	93.2
14	4	2	3	1	4	89.3
15	4	3	2	4	1	87.8
16	4	4	1	3	2	74.8
k ₁	73.4	81.3	71.5	73.8	79.7	
k ₂	79.0	85.6	78.8	80.1	81.0	
k ₃	83.4	80.2	84.1	83.2	79.8	
k ₄	86.3	74.8	87.7	84.8	81.5	
r	12.9	10.8	16.2	11.0	1.8	

表 7 浸出方差分析					
Table 7 Variance analysis of leaching test					
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	378.8	3	126.3	39.8	*
B	236.9	3	79.0	24.9	*
C	594.8	3	198.3	62.5	*
D	283.3	3	94.4	29.8	*
误差	9.5	3	3.2		
总和	1503.3	15		F _{0.05} (3,3)=9.28	

素都是 4 水平时稀土的浸出率较高。但实际生产时需要综合考虑浸出的工艺指标、生产成本、生产效率等因素。A 因素：温度升高，反应速度加快，有利于提高生产效率，且反应温度的数据变化明显，所以反应温度取 90 ℃。B 因素：随硫酸浓度的提高，稀土的浸出率是先增后减，2 水平时最高，所以硫酸浓度取 0.5 mol/L。C 因素：浸出时间越长，稀土的浸出率越高，增幅也较大，因此将浸出时间定为 4 h。D 因素：硫酸与焙烧固相的液固比越大，稀土的浸出率也越高，但超过 3 水平后增幅趋缓，继续提高液固比意义不大，因此将硫酸与焙烧固相的液固比定为 4:1。

根据以上分析结论,即 $A_4B_2C_4D_3$, 安排了两个重复验证实验,稀土的浸出率分别为 97.8% 和 98.0%。

关于铁铝离子的沉淀和稀土硫酸盐溶液的进一步加工处理以及氨气的吸收等,已有成熟的工艺,本文不作讨论。

3 结 论

(1) 采用硫酸铵和硫酸氢铵的混合物与抛光粉废料混合焙烧后用稀硫酸浸出的方法,从高品位稀土抛光粉废料中回收稀土元素,达到了预期目标。通过实验,稀土的总浸出率大于 97%。

(2) 由实验结果得出较佳工艺条件:焙烧温度 480 °C,焙烧时间 3 h,质量比 1.8:1。酸浸反应温度 90 °C,稀硫酸浓度 0.5 mol/L,酸浸时间 4 h,稀硫酸与焙烧固相的液固比 4:1。在该条件下,稀土的总浸出率最高可达 98 %。

(3) 在焙烧过程中,会分解出少量的三氧化硫或二氧化硫,三氧化硫易形成酸雾,二者均不易被吸收,有待进一步研究探索,减少对环境的影响。

参考文献:

- [1] 罗天纵, 吴希桃, 包新军, 等. 废弃稀土抛光粉回收再利用研究进展[J]. 稀土, 2020, 41(3):95-104.
- LUO T Z, WU X T, BAO X J, et al. Research process in recovering and reutilizing of rare earth polishing powder wastes[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(3):95-104.
- [2] Poscher A, Luidold S, Antrekowitsch H. Extraction of cerium and lanthanum from spent glass polishing agent[J]. Proceedings of Materials Science & Technology, 2013: 543-552.
- [3] 史中原, 梅光军, 廖建东. 从低品位稀土抛光渣中回收 CeO_2 的实验[J]. 金属矿山, 2017(12):194-197.
- SHI Z Y, MEI G J, LIAO J D. Experimental study on recovery of CeO_2 from a low grade rare earth polishing slag[J]. Metal Mine, 2017(12):194-197.
- [4] 伍莺, 陈冬英, 欧阳红, 等. 从稀土抛光粉废料中回收稀土试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(5):398-401.
- WU Y, CHEN D Y, OU Y H, et al. Recovery of rareearth from waste polishing powders[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(5):398-401.
- [5] 赵文怡, 孟志军, 刘海蛟, 等. 废抛光粉中稀土的回收[J]. 稀土, 2012, 33(6):75-78.
- ZHAO W Y, MENG Z J, LIU H J, et al. Recovery of rare earth from waste polishing powder[J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(6):75-78.
- [6] 罗磊. 从废弃稀土抛光粉中回收稀土金属的工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.

LUO L. Technological conditions of recovering rare earthmetals from an abandoned rare earth polishing powder[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.

[7] 周绿山. 硫酸铵与硫酸氢铵混合物催化热分解过程研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.

ZHOU L S. Study on catalytic thermal decomposition of mixture of ammonium sulfate and ammonium bisulfate[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.

[8] 张智新. 改进的硫酸铵分解法 [P]. 中国: CN102079532A. 2011-06-01

ZHANG Z X. Improved sulfuric acid decomposition method[P]. Chinese patent: CN102079532A. 2011-06-01

[9] 刘庆生, 吕英威, 段旭. 钽铁硼废料 $(NH_4)_2SO_4$ 焙烧法回收稀土[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(1):91-98.

LIU Q S, LU Y W, DUAN X. Recovery of rare earths from Nd Fe B waste $(NH_4)_2SO_4$ by roasting[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(1):91-98.

[10] Lu S D, Sun S C, Huang X X, et al. Optimization of recovering cerium from the waste polishing powder using response surface methodology[J]. Green Processing & Synthesis, 2017, 6(2):217-224.

[11] 周筱桐. 稀土抛光粉再生利用技术的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.

ZHOU X T. Study on recycling technology of rare earth polishing powder and application performance[D]. Changsha: Hunan University, 2013.

[12] 周贺鹏, 胡洁. 离子型稀土矿化学溶浸影响因素及其调控[J]. 矿产综合利用, 2019(3):146-151.

ZHOU H P, HU J. Influencing factors and control of chemical leaching of ion-type rare earth ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):146-151.

[13] 王吉华, 高玉梅, 阮琼. 碱性焙烧再次沉矾法回收黄铁矾渣中的钨[J]. 矿产综合利用, 2021(2):33-36.

WANG J H, GAO Y M, RUAN Q. Recovery of indium from iron-vanadium slag by alkaline roasting and secondary alum process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):33-36.

[14] 赵继领, 王晨, 王仕兴, 等. 基于正交实验法优化废汽车尾气催化剂中贵金属的浸出[J]. 矿产综合利用, 2019(6):101-104.

ZHAO J L, WANG C, WANG S X, et al. Optimization of leaching of noble metals from waste automobile exhaust catalyst by orthogonal method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):101-104.

[15] 韩诗华, 杨晓军, 余新文, 等. 四川某黏土矿中钪和钛的焙烧浸出实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):121-126.

HAN S H, YANG X J, YU X W, et al. Experimental study on roast leaching of scandium and titanium from a clay mine in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):121-126.

(下转第 46 页)

[13] 赵龙胜, 冯宗玉, 董金诗, 等. 离子型稀土矿镁盐复合浸取-无铵沉淀富集稀土技术 [C]. 中国稀土学会 2017 学术年会摘要集. 2017: 71.

ZHAO L S, FENG Z Y, DONG J S, et al. Ion-type rare earth

ore magnesium salt composite leaching-ammonium-free precipitation enrichment rare earth technology [C]. The Chinese Society of Rare Earths 2017 Academic Annual Meeting Abstracts . 2017: 71.

Utilization and Development of Associated Rare Earth Resources of the Iron Ore in Yen Bai Province, Vietnam

Zhang Liangjiu^{1,2}, Pan Wuxia¹, Zhou Huirong¹, Guo Huaibing²

(1.Guangxi Guosheng Rare Earth New Material Co., Ltd., Chongzuo, Guangxi, China; 2.Chinalco Guangxi Nonferrous Rare Earth Development Co., Ltd., Nanning, Guangxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Aiming at the problem that the rare earth enrichment after magnetic separation of iron ore tailings in Yen Bai Province, Vietnam cannot be directly utilized, the sulfuric acid roasting process and extraction and enrichment transformation technology are used to carry out experimental development. The process parameters of sulfuric acid roasting, water leaching, impurity removal, transformation and other processes were systematically studied and observed how work on the effect of the experiment and the most optimum technological conditions were determined. The experiment showed the acid and ore ratio (volume: mass) is 0.7, the roasting temperature is 250 degrees Celsius, the roasting time is 2 hours, the leaching water and ore ratio is 4, and the roasting and leaching process was carried out under the above conditions. Impurity removal was carried out with a concentration of 0.1 g/mL and a pH of 4.2 as the endpoint. The grade 5 counter-current extraction was carried out under the O/A of 1.5~2, the 5 counter-current back extraction was carried out under the O/A rate of 10:1, the overall recovery rate reached 90.1%-92.88%, the rare earth concentrations is 1.5 mol/L, the content of iron and aluminum is lower than 100 µg/mL, and met the requirement of the industrial applications, and realized the utilization and development of the accompanied rare earth resources of the iron ore tailings in Yen Bai Province, Vietnam.

Keywords: Metallurgical engineering; Yen Bai Province Vietnam; Iron ore; Rare earth; Associated resources; Development and utilization

////////////////////////////////////
(上接第 35 页)

Recovery of Rare Earths from Polishing Waste

Zhang Yu

(Lianyungang Gaopin Renewable Resources Co., Ltd, Lianyungang, Jiangsu, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Using rare earth polishing powder waste as raw material, an orthogonal experimental design was used to convert rare earth oxides into sulfates by first conducting roasting experiments of the waste with a mixture of ammonium sulfate and ammonium bisulfate. The orthogonal experiment with 3 factors and 3 levels was carried out by using the orthogonal table $L_9(3^4)$ and statistically analyzed the test results: the roasting temperature was 480 °C, the roasting time was 3 h, and the mass ratio was 1.8:1. In the second step, 0.2% thiourea was added to the acid leaching solution as reducing agent, and the technological conditions of leaching rare earth from the calcined solid phase with dilute sulfuric acid were studied. The orthogonal experiment with 4 factors and 4 levels was carried out by using the orthogonal table $L_{16}(4^5)$. The experimental result shows that on the condition of lixiviating temperature being 90 °C, sulfuric acid thickness being 0.5 mol/L, lixiviating time being 4 h, liquid-to-solid quality ratio being 4:1, the extraction rate of rare earths will reach 97.8%~98.0% in mass fraction.

Keywords: Metallurgical engineering; Roasting; Waste of rare earth polishing powder; Recovery rate of rare earth; Orthogonal test design