

粉煤灰中稀土元素提取技术研究进展

高志娟¹, 王相人²

(1. 神华准能资源综合开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017000; 2. 中国神华哈尔乌素露天煤矿, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要:这是一篇矿业工程领域的论文。粉煤灰中稀土元素的高值化利用, 可有效缓解我国粉煤灰污染环境的问题, 拓展稀土原料的供应链, 保障稀土的战略安全。本文对近年来报道的粉煤灰中稀土元素提取技术研究进行了综述, 介绍了酸法、碱熔酸浸和碱浸酸溶提取工艺, 以及沉淀法和萃取法分离工艺的研究进展, 对比了粉煤灰直接酸浸+化学沉淀法提取稀土工艺、粉煤灰直接酸浸+萃取法提取稀土工艺和粉煤灰碱熔+酸浸+化学沉淀法提取稀土工艺流程的优缺点。指出粉煤灰中稀土的提取技术研究工作可建立在已实现工业化的粉煤灰提取氧化铝和镓工艺流程上, 探索粉煤灰中铝、镓和稀土等联合提取开发, 不仅可加快粉煤灰中稀土提取的工业化步伐, 还可进一步实现粉煤灰综合利用, 提升粉煤灰的附加值。

关键词: 矿业工程; 粉煤灰; 稀土; 提取分离; 工业化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.003

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0015-05

稀土 (rare earth) 元素 (以下简称 REE) 是指元素周期表中原子序数 57~71 的 15 种镧系元素及钪 (Sc) 和钇 (Y), 共 17 种元素, 被行业内惯称为“工业维生素”、“工业味精”, 是国家重要的战略资源。稀土元素广泛应用于许多新领域, 如制造合金、催化剂、燃料电池、风力发电用磁铁和高容量电池等^[1]。近年来, 我国高新技术产业蓬勃发展, 稀土需求量逐步提升, 稀土消费量呈逐年上升趋势^[2]。受此影响, 我国稀土资源储量不断下降, 大量的出口使稀土资源不断流失, 导致稀土逐步供需失衡^[3]。这一现象引起人们的广泛关注, 并开始探索从其他原料中提取稀土来拓展稀土原料的供应链^[4-5]。内蒙古准格尔黑岱沟露天矿煤炭中稀土元素含量平均值 248.12 $\mu\text{g/g}$ ^[6] (折合煤中稀土元素氧化物含量为 296.53 $\mu\text{g/g}$, 煤炭燃烧后, 煤灰中稀土元素氧化物含量约为 1098 $\mu\text{g/g}$, 灰分按 27% 计)。代世峰指出^[7], 煤灰中稀土氧化物含量达到 1000 $\mu\text{g/g}$ 时, 可以考虑煤中稀土元素的开发利用。因此, 粉煤灰是除传统稀土矿物原料外, 最有前途的稀土提取原料之一^[8]。

截止 2017 年底, 我国粉煤灰排放量约 6.86 亿 t^[9], 目前大量的粉煤灰处理方式仍以排弃和堆存为主, 填埋排弃粉煤灰意味着稀土伴生资

源被一同丢弃, 造成资源极大浪费。粉煤灰作为回收稀土原料相比传统稀土矿具有以下优势: 一是粉煤灰本身是一种固体废弃物, 从中回收稀土元素不仅可减轻其污染环境的程度还可获得收益, 二是粉煤灰不需要像传统稀土矿一样大面积开挖, 无生态环境破坏的担忧。三是粉煤灰是一种粒径分布在 5~30 μm 细粉, 可省去昂贵的矿石加工步骤。

目前, 越来越多的研究机构开始深入开展粉煤灰中稀土元素的提取工艺研发, 本文综述了近年来粉煤灰中稀土元素的浸出与分离技术, 分析了三种技术实现工业化存在的优缺点, 以期粉煤灰中稀土元素高值化利用提供参考。

1 粉煤灰中 REE 的浸出技术

煤中的稀土元素赋存状态主要有酸溶态、硅酸盐和铝硅酸盐^[10], 粉煤灰中的稀土元素大部分存在于硅酸盐玻璃相中^[11], 活性较差, 需对其进行预处理才能将其释放出来, 进而实现稀土元素的高效溶出。粉煤灰中稀土元素的浸出技术通常有酸法和酸碱联合浸出法。

1.1 酸法浸出工艺

酸法浸出工艺是指采用盐酸、硝酸或低分子

收稿日期: 2020-03-26

作者简介: 高志娟 (1985-), 女, 工程师, 硕士研究生, 从事粉煤灰酸法提取氧化铝工艺及应用研究。

量羧酸等从粉煤灰中浸出稀土元素。

Jinhe Pan 等^[11-12]采用筛分和磁选等物理分选方法将粉煤灰预处理后,采用浓度为 3 mol/L 的盐酸,固液比 1:10,搅拌速度 400 r/min,60 °C 反应 2 h,溶出液中 REE 浓度为 819 mg/L,煤灰中 REE 的总浸出率>80%。

张旭^[13]对国华准格尔电厂粉煤灰中稀土提取工艺研究结果显示,粉煤灰与 3 mol/L 的盐酸溶液固液比 1:10,130 °C 反应 3 h,REE 浸出率为 97%。

曲学峰^[14]也研究了国华准格尔电厂粉煤灰中稀土元素的提取,研究结果显示,粉煤灰与 2 mol/L 盐酸溶液固液比 1:10,40 °C 反应 2 h,REE 浸出率为 76%。

Ross K Taggart^[15]等研究了肯塔基发电厂粉煤灰和 Powder River basin 煤灰中 REE 的浸出效率,研究结果显示,硝酸浸出过程中,粉煤灰中 REE 提取率与其中 REE 总含量无关,与此种灰中钙含量较高有关,可能高钙含量的灰在硝酸浸出过程中,粉煤灰中钙元素更易溶出,暴露更多的表面积,从而释放更多 REE 元素。

Banerjee Riya^[16]等用低分子量羧酸,如乳酸、丙二酸、琥珀酸、酒石酸和柠檬酸等从印度某地粉煤灰中提取稀土元素。对浸出过程中的羧酸浓度、浸出时间、温度和料浆密度进行了优化,较佳浸出条件为 5% 的酒石酸溶液,90 °C 反应 60 min,溶液 pH 值 1.8, LREE 浸出率为 65%, HREE 浸出率为 19%,总 REE 浸出率为 62%。

1.2 酸碱联合浸出工艺

1.2.1 碱熔酸浸提取工艺

碱熔酸浸法是指先用碳酸钠等熔剂焙烧破坏粉煤灰中的莫来石等物相,再采用盐酸等溶剂浸出其中的稀土。

汤梦成^[17-18]的研究结果显示,碱熔条件 $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}:m_{\text{粉煤灰}}=1:1$,860 °C 碱熔 30 min 下,在搅拌速率 400 r/min,3 mol/L 盐酸溶液,固液比 1:20 浸出条件下,Y 浸出率 85.16%,总稀土元素的浸出效率为 72.78%,同时也对影响 REE 浸出率因素进行分析,结果显示对 REE 浸出率影响程度从高至低依次为酸浓度、固液比和搅拌速率。

邵培^[19]的研究结果显示,采用碳酸钠与碳酸钙焙烧粉煤灰,质量为 $m_{\text{粉煤灰}}:m_{\text{碳酸钠}}:m_{\text{碳酸钙}}=1:0.45:1.46$,0.1 mol/L 草酸浸出 4 d,REE 以草酸稀土沉淀的形式残留于残渣中,REE 在草酸稀土沉淀中的留存率为 95.78%。

刘汇东^[20]的研究结果显示,粉煤灰磁选除铁后, $m_{\text{粉煤灰}}:m_{\text{碳酸钠}}=1:1.5$,860 °C 碱熔 30 min,

焙烧产物用水浸出,90 °C 浸出 2 h 提取 Ga 后,再用 6 mol/L 盐酸溶液浸出滤渣,固液比为 1:20,60 °C 酸浸出 4 h,REE 平均浸出率 80.07%。

1.2.2 碱浸酸溶工艺

碱浸酸溶工艺是指采用氢氧化钠碱溶液预处理粉煤灰,破坏了其中的铝氧键和硅氧键,硅酸盐玻璃相被解聚,赋存于其中的 REE 充分暴露,与酸发生反应后被浸出。

曹闪闪^[21]的研究结果显示,预处理条件:3 mol/L 氢氧化钠溶液,固液比 1:20 (1 g:20 mL),95 °C 预处理 3 h,按照固液比 1:20,在 2 mol/L HCl 溶液中,60 °C 浸出 2 h,REE 浸出率可高达 95%。

Zhen Wang^[22]等研究了四川泸州电厂粉煤灰中稀土的浸出效果,研究结果显示,NaOH-HCl 顺序浸出的较佳条件为,40% 氢氧化钠溶液,固液比 1:10,120 °C 浸出 2 h,浸出后,固体残渣采用 8 mol/L 盐酸溶液,固液比 1:30,60 °C 浸出 2 h,粉煤灰中 REE 浸出率可达 88.15%。

Widya Rosita^[23]等研究了印尼东西爪哇电厂粉煤灰中稀土元素的富集情况,采用 8 mol/L 氢氧化钠,固液比 1:10,90 °C 浸出粉煤灰 2 h 后,硅的去除率为 56.22%,稀土的富集率为 30%。

2 粉煤灰中 REE 的分离技术

稀土的分离技术工业化应用已经很成熟,但从目前已报道的文献中来看,粉煤灰中 REE 的分离技术主要有沉淀法和萃取法。

2.1 沉淀法

沉淀法是指利用稀土的沉淀反应,将溶液中的稀土元素转为难溶物,以沉淀的形式从溶液中分离出来。煤灰中稀土元素的沉淀分离法采用的沉淀剂主要有草酸盐和氢氧化物。

草酸是最常用的沉淀稀土的试剂,可使稀土元素与大量共生元素如铁、铝、铬、锰、镍、钴、钆和铀等实现分离。曲学峰^[14]将草酸丙酮溶液加入含 REE 的浓缩液中,加入氨水调节 pH 值至 1.5~2,70~80 °C 保温 1 h,REE 以沉淀的形式与溶液分离,整个流程稀土的提取率为 48.1%,稀土纯度大于 80%。邵培^[19]采用 0.1 mol/L 草酸溶液浸提粉煤灰,REE 主要以草酸稀土沉淀留在浸提残渣中,残渣烘干后 1000 °C 焙烧 4 h,采用 0.01 mol/L 稀盐酸溶液溶解,采用氨水调节溶液 pH 值 10.5~11.5 之间,生成 $\text{REE}(\text{OH})_3$ 沉淀。

2.2 萃取法

萃取法是指利用 REE 在两种互不相溶的溶剂

中溶解度或者分配比不同，使 REE 从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中的方法，从而实现 REE 与其他元素的分离。目前稀土的萃取体系工业化应用已较为成熟，其中 P204 和 P507 等萃取体系应用较广泛。

吉万顺^[24]研究了 P204 单一萃取剂和 P204-P507 协同萃取体系对粉煤灰盐酸浸出液中稀土元素 La、Ce、Pr、Nd 和 Y 的选择性萃取。研究结果显示，单一萃取剂体系下，溶液 pH 值 2.1，油水比 1，萃取时间 25 min，萃取剂体积浓度 6%，萃取温度 30 ℃，La、Ce、Pr、Nd 和 Y 的萃取率分别为 89.16%、94.11%、95.56%、96.33% 和 99.80%。在协同萃取体系下，萃取条件相同，萃取率几乎可达 100%。反萃条件为 0.3 mol/L 硫酸，反萃 30 min，油水比 0.25，La、Ce、Pr、Nd 和 Y 的反萃率分别为 97.01%、83.29%、79.45%、77.15% 和 54.30%。

3 粉煤灰中 REE 提取分离工艺流程及对比

3.1 REE 提取分离工艺流程

粉煤灰中 REE 提取分离工艺流程分为以下几类：直接酸浸+化学沉淀提取 REE 工艺、直接酸浸+萃取法提取 REE 工艺和碱熔+酸浸+化学沉淀提取 REE 工艺，其流程见图 1~3。

3.2 工艺对比

目前已发表的有关从粉煤灰中提取稀土元素的文献多集中于稀土的浸出或稀土的分离，对稀土的提取分离全流程研究较少，本文对已发表的几种粉煤灰中稀土元素提取分离工艺在工业化放大时的优缺点进行分析，对比结果见表 1。

4 结论与展望

目前，国内外粉煤灰中稀土元素提取的相关研究主要围绕粉煤灰中稀土的赋存状态、稀土的浸出和分离^[25]。虽酸法和碱熔酸浸法等可获得较高的稀土浸出率，沉淀和萃取等分离技术也可获得稀土氢氧化物或稀土硝酸盐，但研究目标多集中于粉煤灰中的稀土，未充分考虑铝和硅等元素，势必造成这部分元素的损失。王宏宾等^[26]研究发现，粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝过程中钪主要富集于母液中，具有较高的提取价值。目前，粉煤灰中 Al、Si 和 Ga 等提取研究已有工业化或中试阶段^[27-28]，若粉煤灰中稀土的提取研究建立在这些工艺流程的基础上，不仅可加快煤灰中

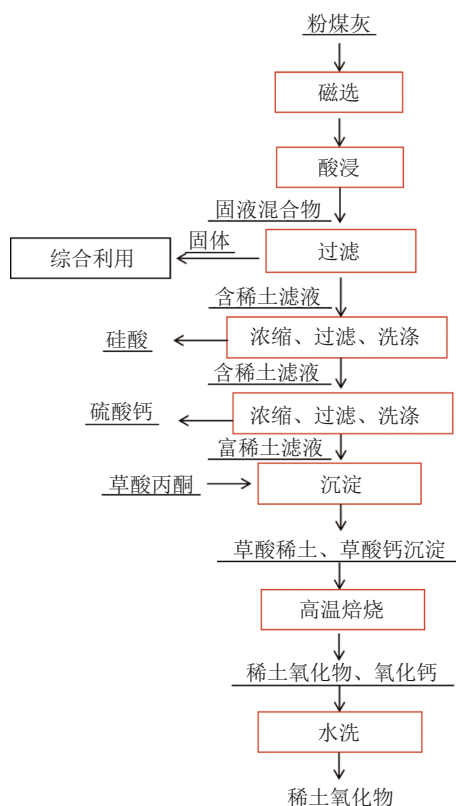


图 1 直接酸浸+化学沉淀提取 REE 工艺流程
Fig.1 Process flow chart of extraction REE by direct acid leaching and chemical precipitation

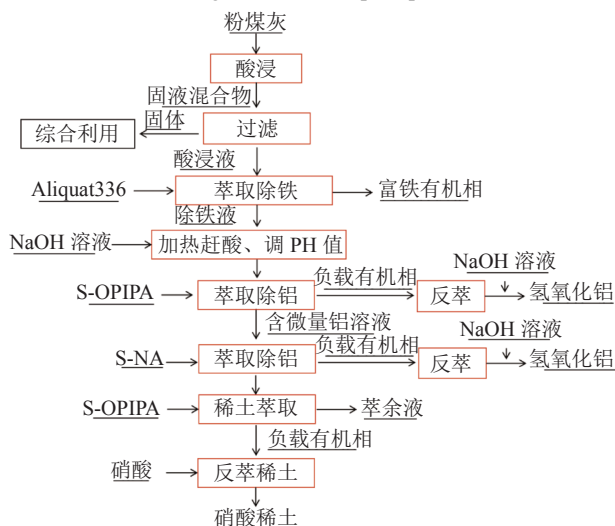


图 2 直接酸浸+萃取法提取 REE 工艺流程
Fig.2 Process flow chart of extraction REE by direct acid leaching and solvent extraction

稀土提取的工业化步伐，还可进一步实现粉煤灰综合利用，提升粉煤灰的附加值。今后，粉煤灰稀土提取分离应作为粉煤灰综合利用研究的一环，以工程化为导向，综合研究 Al、Si、Ga 和 REE 的联合提取分离技术，以期早日实现粉煤灰中稀土元素工业化应用。

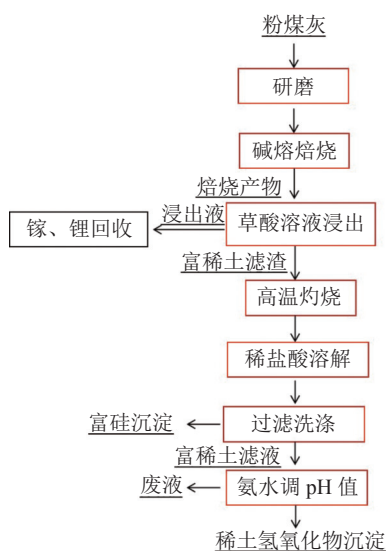


图3 碱熔+酸浸+化学沉淀提取 REE 工艺流程

Fig.3 Process flow chart of extraction REE by alkali melting + acid leaching + chemical precipitation

表1 从粉煤灰中提取稀土工艺流程优缺点分析

Table 1 Analysis of the advantages and disadvantages of the extraction process of rare earth from fly ash

序号	工艺名称	优点	缺点
1	直接酸浸+化学沉淀提取 REE 工艺	1. 工艺操作简单, 条件宽泛 2. 稀土浸出率高	1. 酸浸时, 其他元素一同浸出, 除杂困难 2. 设备选型苛刻 3. 沉淀剂无法循环使用
2	直接酸浸+萃取法提取 REE 工艺	1. 萃取设备选型可以借鉴成熟的稀土萃取设备 2. 萃取剂可以循环使用	1. 萃取级数较多, 流程长 2. 需要针对不同的杂质开发针对性的萃取剂
3	碱熔+酸浸+化学沉淀提取 REE 工艺	1. 不受粉煤灰中晶相矿物的限制, 适用于煤粉炉和循环流化床粉煤灰 2. 稀土浸出率高	1. 焙烧能耗高 2. 沉淀剂无法循环使用

参考文献:

- [1] Wojciech Franus and Małgorzata M. Wiatros-Motyka and Magdalena Wdowin. Coal fly ash as a resource for rare earth elements[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12):9464-9474.
- [2] 中国稀土行业协会. 新兴产业推动稀土消费量显著增长[J]. *金属功能材料*, 2020, 27(5):70.
- [3] 邱麟惠. 中国稀土产业安全评估与对策研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
- [4] 李超, 刘述平, 惠博, 等. 重庆地区煤系高硫稀有金属复合矿稀土的铵盐浸出试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(5):55-58.
- [5] 于秀兰, 郎晓川, 王之昌. 从包钢选矿厂尾矿中回收稀土的工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2009(4):38-41.
- [6] 刘大锐, 高桂梅, 池君洲, 等. 准格尔煤田黑岱沟露天矿煤中稀土及微量元素的分配规律[J]. *地质学报*, 2018, 92(11):2368-2375.
- [7] Seredin VV, Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. *Int J Coal Geol*, 2012, 94:67-93.
- [8] Jinhe Pan, Tiancheng Nie, Behzad Vaziri Hassas, et al. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching[J]. *Chemosphere*, 2020, 248.
- [9] 《2019 年中国粉煤灰行业分析报告-市场供需现状与发展动向研究》[EB/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/d703d42e32687e21af45b307e87101f69e31f4e4.html>.
- [10] 吴国强, 汪涛, 王家伟, 等. 煤和煤矸石及其燃烧产物中稀土元素赋存形态研究[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(12):1498-1505.
- [11] Pan Jinhe, et al. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 124725.
- [12] Jinhe Pan, et al. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching[J]. *Chemosphere*, 2020, 248.
- [13] 张旭. 准格尔电厂粉煤灰中铝、锂、镓、稀土元素浸出工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.
- [14] 曲学峰. 国华准格尔电厂粉煤灰中稀土提取工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.
- [15] 曲学峰. 国华准格尔电厂粉煤灰中稀土提取工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.

- [15] Ross K Taggart, James C Hower, Gray S Dwyer, et al. Trends in the rare earth element content of U. S.-based coal combustion fly ashes[J]. *Environment Science Technology*, 2016, 50:5919-5926.
- [16] Banerjee Riya, et al. A single-step process to leach out rare earth elements from coal ash using organic carboxylic acids[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 201
- [17] 汤梦成. 碱熔-酸浸提取粉煤灰中稀土元素研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2019
- TANG M C. Study on the extraction of rare earth elements from fly ash by alkali fusion-acid leaching[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2019
- [18] Mengcheng Tang et al. Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion – Acid leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 136:36-42.
- [19] 邵培. 高铝煤与煤灰中 Li-Ga-REE 等多元素共生组合特征及协同分离 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
- SHAO P. The characteristics of multi-element symbiotic combination and synergistic separation of Li-Ga-REE in high-alumina coal and coal ash[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2019.
- [20] 刘汇东. 重庆主要电厂燃煤产物的物质组成及粉煤灰的资源化利用 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2015.
- LIU H D. The material composition of coal-fired products of Chongqing's main power plants and the resource utilization of fly ash[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2015.
- [21] 曹闪闪. 粉煤灰中稀土元素低温强化浸出研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
- CAO S S. Research on low-temperature enhanced leaching of rare earth elements in fly ash[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2019.
- [22] Zhen Wang, et al. 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.
- [23] Rosita Widya, Bendiyasa I Made, Perdana Indra, et al. Experimental Study of Rare Earth Element Enrichment from Indonesian Coal Fly Ash: Alkaline Leaching[J]. *Key Engineering Materials*, 2020, 5977:514-519.
- [24] 吉万顺. 盘北粉煤灰浸出液中多金属离子下稀土元素的选择性萃取 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2020.
- JI W S. Selective extraction of rare earth elements under polymetallic ions in Panbei fly ash leaching solution[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2020.
- [25] 王涛, 张新军. 煤中伴生矿产赋存状态及提取方法综述 [J]. *矿产综合利用*, 2019(4):21-25.
- WANG T, ZHANG X J. Summary of the occurrence status and extraction methods of associated minerals in coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):21-25.
- [26] 王宏宾, 杜艳霞, 王永旺. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝过程中钪的分布 [J]. *稀土*, 2020, 41(6):64-69.
- WANG H B, DU Y X, WANG Y W. The distribution of scandium in the process of extracting alumina from fly ash by "one-step acid solution"[J]. *Rare Earths*, 2020, 41(6):64-69.
- [27] 高志娟, 王相人. 煤粉炉粉煤灰提取氧化铝活化技术研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2021, 53(2):24-27.
- GAO Z J, WANG X R. Research progress of activation technology of extracting alumina from pulverized coal ash[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2021, 53(2):24-27.
- [28] 肖永丰. 粉煤灰提取氧化铝方法研究 [J]. *矿产综合利用*, 2020(4):156-162.
- XIAO Y F. Study on the method of extracting alumina from fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):156-162.

Research Progress on Extraction Technology of Rare Earth Elements from Coal Ash

Gao Zhijuan¹, Wang Xiangren²

(1.Shenhua Zhungeer Energy Resource Comprehensive Development Co.Ltd., Ordos, Inner Mongolia, China; 2.Shenhua Haerwusu Open-pit Coal Mine of China, Ordos, Inner Mongolia, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering. High-value utilization of rare earths in fly ash can effectively alleviate the environmental pollution caused by fly ash in my country, expand the supply chain of rare earth raw materials, and ensure the strategic safety of rare earths. This article summarizes the research on rare earth element extraction technology reported from fly ash in recent years, and introduces the research progress of acid method, acid-base combined extraction technology and precipitation method and extraction method. The advantages and disadvantages of the three rare earth element extraction and separation processes are compared. It is pointed out that the research on the extraction technology of rare earth from fly ash can be based on the process flowsheet of the existing industrial equipment for extracting aluminum oxide and gallium from fly ash. The exploration of the collaborative extraction and development of aluminum, gallium and rare earth from fly ash can not only speed up the development of the extraction of rare earth from fly ash. The industrialization of the extraction and application of rare earths in coal ash also can further realize the comprehensive utilization of fly ash and increase the added value of fly ash.

Keywords: Mining engineering; Fly ash; Rare earth; Extraction and separation; Industrialization