

微波辅助酸浸实现磷石膏中稀土元素有效浸出

向 浩^{1,2,3}, 马梦雨^{1,2,3,4}, 李昶宜^{1,2,3}, 郭 莉^{1,2,3,4}, 叶恒朋^{1,2,3}, 吴昭远^{1,2,3},
李 佳^{1,2,3}, 陈绍华^{1,2,3}, 杜冬云^{1,2,3}

(1. 中南民族大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北省重金属污染防治工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074;

3. 中南民族大学 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

4. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430074)

[摘 要] 磷石膏(PG)是磷肥工业中一种含有稀土元素的废弃物,稀土元素含量低但储量大,从磷石膏中回收稀土元素具有较大的经济价值。本研究重点是磷石膏的深入表征以及浸出过程研究,采用微波辅助酸浸磷石膏实现稀土元素浸出的方法。结果表明:在微波辅助条件下,当硝酸浓度为2.0 mol/L,固液比为6:100(g/mL),浸出温度为80℃,浸出时间为30 min时,磷石膏稀土总元素的浸出率为96.52%。借助SEM、XRD探究微波酸浸机理,进一步表明在微波酸浸过程中由于微波、高温等相互作用会破坏晶体结构使颗粒细化,从而促使微波浸出效果比水浴浸出效果高12.3%。

[关键词] 磷石膏;微波;稀土元素;酸浸;晶体结构;回收;磷酸

[中图分类号] TF845; TD98 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0121-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.014

磷石膏(Phosphogypsum, PG)是磷矿开发产生的副产品,全球的年产量约为1.6亿t,堆存处理会占用土地资源且易造成环境问题^[1-2]。由于磷矿中含有0.04%~1.57%稀土元素(REE),经过湿法工艺后部分稀土元素转移到磷石膏中^[3-4],从磷石膏中回收稀土元素具有较大的经济价值,同时消除了天然原料矿物的开采和分解成本。

有关磷石膏浸出工艺的研究较少。目前,从磷石膏中浸出稀土元素主要采用湿法工艺^[5-8],常用浸出剂有硫酸、盐酸和硝酸。传统的酸浸是常压下在玻璃反应器中水浴加热浸出,能耗低,空气污染小,但浸出效率较低,消耗大量的酸,浸出时间长^[9-11]。

本研究采用微波代替水浴加热的方法对磷石膏

中稀土金属进行浸出。微波加热是一种物体吸收微波能将其转换成热能,能量由分子和原子与电磁场相互作用产生,可使物体升温^[12]。首先,微波可以通过矿物内部的介电损耗直接向分子/原子传递化学反应所需的能量,有效地从矿物中分离和提取有价值的元素^[13]。其次,在微波照射下,材料中产生微裂缝和裂纹,从而产生更多的反应表面,可提高该过程的浸出效率^[14]。因此浸出过程中辅助使用微波技术,可使加热更均匀且有选择性,能改进热扩散率和质量扩散率,降低成本,提高浸出率并缩短浸出时间,且对环境友好^[13-16]。

本文采用微波和水浴浸出相结合的方法,利用微波反应器对磷石膏进行浸出研究,研究各因素(酸种类、酸浓度、固液比、浸出温度和浸出时间)对浸出效果的影响,比较了微波浸出和常规浸出的效果,并测试最佳条件,旨在开发一种微波辅助浸出方法,从磷石膏中获取有价值的稀土元素。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

1)磷石膏。来源于湖北荆门某磷石膏渣场表

[收稿日期] 2023-03-28 [修订日期] 2023-04-30

[录用日期] 2023-05-02 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 向浩(1998—),男,湖北大冶人,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金。

[通信作者] 叶恒朋(1977—),男,湖北汉川人,教授,博士,主要研究方向为湿法冶金。

[基金项目] 湖北省技术创新专项重大项目(2019ACA156)。

[引用格式] 向浩,马梦雨,李昶宜,等.微波辅助酸浸实现磷石膏中稀土元素有效浸出[J].中国有色冶金,2023,52(5):121-127.

层新鲜磷石膏(堆置1~2 d),在烘箱中于45 ℃下干燥,研磨后过200目(0.074 mm)筛。磷石膏样品主

要由SO₃、CaO、SiO₂、P₂O₅和Al₂O₃组成,具体组分见表1。

表1 磷石膏化学组分

Table 1 Chemical components of phosphogypsum

成分	CaO	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂
含量	41.42	40.71	11.08	2.14	1.41	0.847	0.592	0.236	0.188
成分	Na ₂ O	ZnO	SrO	MnO	WO ₃				
含量	0.162	0.058 4	0.053 9	0.008 1	0.005				

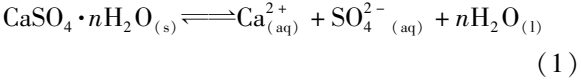
2)其他试剂。硫酸(质量分数96%~98%)、盐酸(质量分数36%~38%)、硝酸(质量分数65%~68%)、氢氟酸、双氧水、草酸、柠檬酸、葡萄糖酸,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;水为超纯水,电阻为18.2 MΩ。

1.2 试验原理

磷石膏颗粒可视为包含稀土元素的球形颗粒。将磷石膏放到酸溶液中,磷石膏颗粒表面因张力作用形成液膜,颗粒周围环境酸浓度高于液膜浓度,通过液膜,H⁺与磷石膏颗粒表面反应,形成反应产物层,酸不断逐层溶解颗粒表层产生新接触面,溶解的稀土元素离子穿过各层扩散到溶液中。

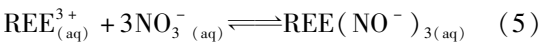
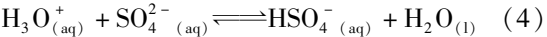
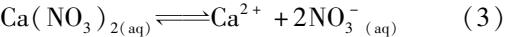
通过微波的作用破坏磷石膏颗粒粒径的大小,磷石膏颗粒中产生微裂缝和裂纹,增加与溶液接触的表面积,浸出液能够高效地渗透至PG颗粒内表面中,以获得尽可能多的活性表面积,加强浸出反应。同时,晶格膨胀,伴随二水石膏转变成半水合物再转为石膏,水蒸气从晶格中逸出,期间收缩引起的裂缝、孔隙和通道可增强浸出效果。

硫酸钙水合物(即石膏)发生脱水反应,其溶解度受方程式(1)平衡的影响。



式中: $n=0、0.5、2$,分别对应于硬石膏、半水石膏、二水石膏。

除了发生石膏脱水反应(式(1))外,还可能发生式(2)~(4)所示的反应,其平衡常数 K 值分别为 $10.7、3.5 \times 10^3、1.2 \times 10^4$ 。根据反应(5)可知磷石膏中稀土元素在水溶液中转换成离子溶液^[17]。



1.3 消解方法

取0.100 g样品,置于100 mL的消解罐中,依次加入5 mL硝酸、2 mL氢氟酸、2 mL双氧水,反应0.5 h。

进行微波消解:第1步,5 min升温至150 ℃并保持5 min;第2步,5 min升温至185 ℃并保持30 min。消解后冷却到室温,打开消解罐盖,于150 ℃下去除酸至近干。加入3 mL硝酸(1+1)溶解盐类,然后冷却至室温,用超纯水溶解并定容于50 mL容量瓶中,将上清液用ICP-MS(电感耦合等离子质谱仪,型号FLEXAR NEXLON300X)进行测定,测定稀土元素(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的含量^[18]。

1.4 试验方法

先将一定质量磷石膏放入250 mL三口烧瓶中,加入配制好的一定浓度的酸,将三口烧瓶放入常压微波反应器(型号:MCR-3)中,三口烧瓶中顶部加装冷凝回流管,防止微波辐射过程中水的挥发损失,用0.45 μm滤膜过滤并收集浸出液,在4 ℃冰箱中保存,用于进一步分析。

用电感耦合等离子质谱仪测定溶液中稀土元素含量。通过单因素试验考察酸的种类(葡萄糖酸、柠檬酸、草酸、硫酸、盐酸、硝酸)、酸浓度、固液比、微波加热温度、浸出时间对磷石膏中稀土元素浸出效果的影响,确定适宜的浸出工艺参数。

稀土浸出率 $\alpha(\%)$,按照式(6)计算。

$$\alpha = \frac{\sum REE_1}{\sum REE_s} \times 100\%$$

(6)

式中: $\sum REE_1$ 是浸出后溶液中存在的所有稀土元素的质量总和,mg; $\sum REE_s$ 是浸出前PG样品中存

在的所有 REE 的质量总和,mg。

2 结果与讨论

2.1 磷石膏消解结果分析

磷石膏消解后溶液中稀土元素组成见表 2。可以看出:稀土总质量分数为 79.37 mg/kg,其中,最丰富的元素是 Ce(15.858 mg/kg),其次是 Y(13.404 mg/kg)和 La(8.322 mg/kg),具有一定的回收价值。

表 2 磷石膏消解后溶液稀土元素组成

Table 2 Composition of rare earth elements in phosphogypsum after digestion mg/kg								
元素	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
含量	13.404	8.322	15.858	4.132	8.270	3.330	1.971	3.317
元素	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
含量	2.968	3.153	2.892	3.294	2.907	2.489	3.058	

2.2 微波酸浸条件的影响

2.2.1 酸种类对磷石膏中稀土元素浸出率的影响

在有机酸(葡萄糖酸、柠檬酸、草酸)和无机酸(盐酸、硫酸、硝酸)浓度均为 0.25 mol/L、微波加热温度 80 ℃、固液比 10:100 (g/mL)、浸出时间 30 min 条件下,考察不同酸对磷石膏中稀土元素浸出率的影响,试验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,有机酸中柠檬酸的浸出率较高,这可能是由于柠檬酸是一种三齿配体,溶液中以 H_3Cit , H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ 和 Cit^{3-} 形式存在,稀土元素通常为三价元素,以 Cit^{3-} 的形式与稀土配位以完成其价态的趋势很高,柠檬酸的浸出效率值表明反应过程存在配合作用;稀土草酸盐的溶解度低,导致在浸出过程中形成稀土草酸盐沉淀物,稀土元素浸出效率低^[19];而无机酸相对较好,无机酸是强酸,快速释放 H^+ ,能够破坏磷石膏颗粒表面,使得浸出效率增加,其中,硝酸对磷石膏中稀土元素浸出率最高为 27.563%,主要原因是稀土元素在接触化学性更强的阳离子(H^+ 、 Na^+ 等)时可进行交换反应,溶液中 H^+ 与稀土元素的浸出浓度成正相关关系^[20]。考虑到柠檬酸溶解富稀土元素相的能力低于无机酸,因此,选择硝酸作为单因素试验的浸出剂。

2.2.2 硝酸浓度对磷石膏中稀土元素浸出率的影响

在温度 80 ℃、固液比 10:100 (g/mL) 和浸出时间 30 min 的条件下,分别采用硝酸浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mol/L,对磷石膏进行浸出试验,

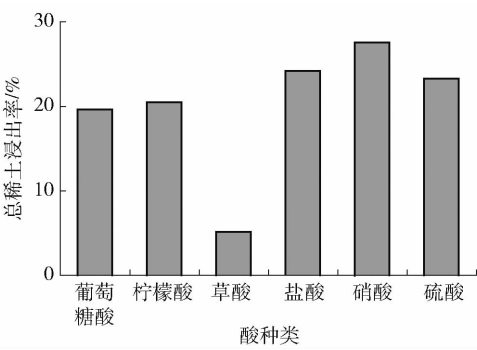


图 1 酸的种类对稀土元素浸出影响
Fig.1 Effect of acid type on leaching of rare earth elements

考察不同的硝酸浓度对稀土元素的浸出效果,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着硝酸浓度的提高,磷石膏中稀土元素浸出率逐渐提高;硝酸浓度从 0 mol/L 升到 2.0 mol/L 时,磷石膏中稀土元素浸出率变化较大,当硝酸浓度为 2.0 mol/L 时,磷石膏中稀土元素的浸出率达到最大值,为 59.03%;硝酸浓度继续增大时,磷石膏中稀土元素浸出率趋于平稳。主要原因是硝酸浓度的增加,系统中 H^+ 和磷石膏的碰撞概率增加,磷石膏溶解度增加,反应平衡向浸出方向进行,从而导致加热速率加快和浸出过程增强^[21]。综合考虑,选择 2.0 mol/L 作为单因素试验的最佳硝酸浓度。

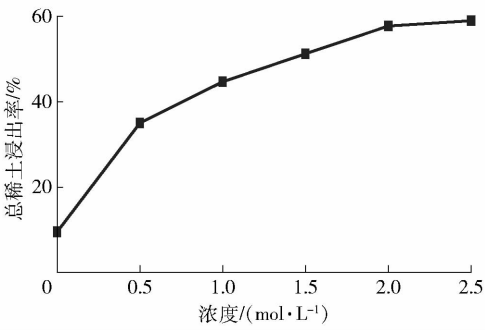


图 2 硝酸的浓度对稀土元素浸出影响
Fig.2 Effect of nitric acid concentration on leaching of rare earth elements

2.2.3 固液比对磷石膏中稀土元素浸出率的影响

在温度 80 ℃、硝酸浓度 2.0 mol/L 和浸出时间 30 min 的条件下,分别采用固液比为 6:100、10:100、14:100、18:100、22:100 和 6:100、7:100、8:100、9:100、10:100 (g/mL) 对磷石膏进行浸出,考

察不同固液比对磷石膏中稀土元素浸出率的影响,结果如图3所示。

由图3可以看出,在一定体积的硝酸溶液下,磷石膏中稀土元素浸出率随着固液比增大而降低,主要因为酸的量已经足以与磷石膏颗粒反应;在相同浓度的 H^+ 下,在固液比较低的情况下,液相中 H^+ 和固相磷石膏颗粒之间的接触范围变大,磷石膏溶解度增加,可浸出更多的磷石膏中稀土元素。固液比过低,将会导致硝酸的浪费;过大的固液质量体积比不仅会导致稀土元素浸出率降低,还会造成磷石膏的消耗,该结果与文献[22]相符。综上,选择 6:100 作为单因素试验的最佳的固液比。

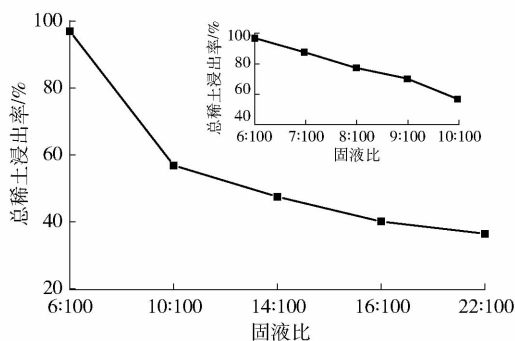


图3 固液比对稀土元素浸出影响

Fig. 3 Effect of solid-liquid ratio on leaching of rare earth elements

2.2.4 温度对磷石膏中稀土元素浸出率的影响

在固液比 6:100、硝酸浓度 2.0 mol/L 和浸出时间 30 min 的条件下,分别在温度 50、60、70、80、90 °C 下对磷石膏进行浸出,考察不同温度对浸出效果的影响,结果如图4所示。

由图4可知,随着温度不断上升,磷石膏中稀土元素的浸出率逐渐提高,温度从 50 °C 升到 80 °C 时,磷石膏中稀土元素浸出率变化幅度较大,当温度达到 80 °C 时,磷石膏中稀土元素的浸出率接近 100%;伴随温度继续增大时,磷石膏中稀土元素浸出率趋于稳定。在较高的温度下,PG 样品中富含稀土元素的相溶解度增加,导致溶液内各反应活性增加,反应速率提高^[23]。选择 80 °C 作为单因素试验的最佳温度。

2.2.5 微波浸出时间对磷石膏中稀土元素浸出率的影响

在硝酸浓度 2.0 mol/L、固液比 6:100 和温度 80 °C 的条件下,分别采用微波时间为 10、20、30、40、

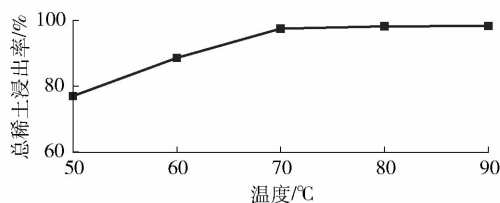


图4 温度对稀土元素浸出影响

Fig. 4 Effect of temperature on leaching of rare earth elements

50 min 对磷石膏进行浸出,考察不同时间对磷石膏中稀土元素浸出率的影响,结果如图5所示。

由图5可知,随着时间不断增加,磷石膏中稀土元素的浸出率变化幅度较小,当微波时间超过 30 min 时,时间对磷石膏中稀土元素浸出率影响不大。原因可能是在微波和其他因素优化条件下,磷石膏已达到最大破碎程度,同时磷石膏的溶解度最大,使得磷石膏的浸出时间缩短。故选择 30 min 作为单因素试验的最佳时间。

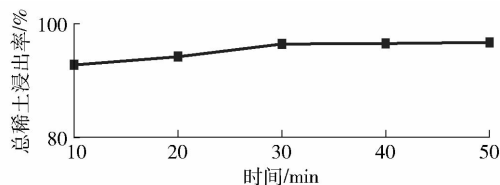


图5 时间对稀土元素浸出影响

Fig. 5 Effect of time on leaching of rare earth elements

2.3 微波加热与水浴加热对磷石膏中稀土元素浸出的影响

在温度 80 °C、时间 30 min、固液比 6:100 和硝酸浓度 2.0 mol/L 的条件下对磷石膏进行微波和水浴浸出试验,考察微波加热与水浴加热对磷石膏中稀土元素浸出率影响,结果如图6所示。

由图6可知,微波浸出总稀土元素的浸出率比水浴浸出高 12.3%。试验结果表明,微波可使磷石膏颗粒逐渐变细,颗粒被细化后增大了浸出剂与其反应的比表面积,磷石膏的溶解度增加,从而提高磷石膏中稀土元素浸出效率。

2.4 微波前后磷石膏 SEM 形貌分析

图7为初始磷石膏、水浴浸出后的磷石膏和微波浸出后磷石膏的 SEM 图。图7(a)和图7(c)对比可以看出,初始磷石膏粒度呈大方块状,微波浸出后

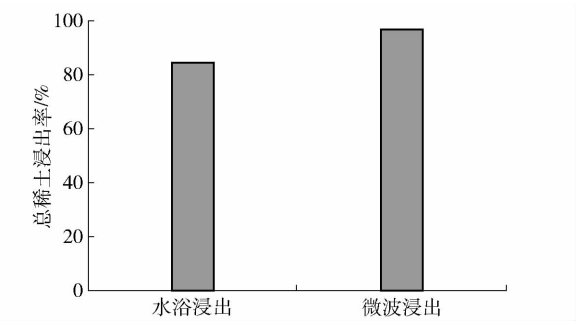


图 6 微波与水浴浸出对稀土元素浸出影响

Fig. 6 Effect of microwave and water bath leaching on leaching of rare earth elements

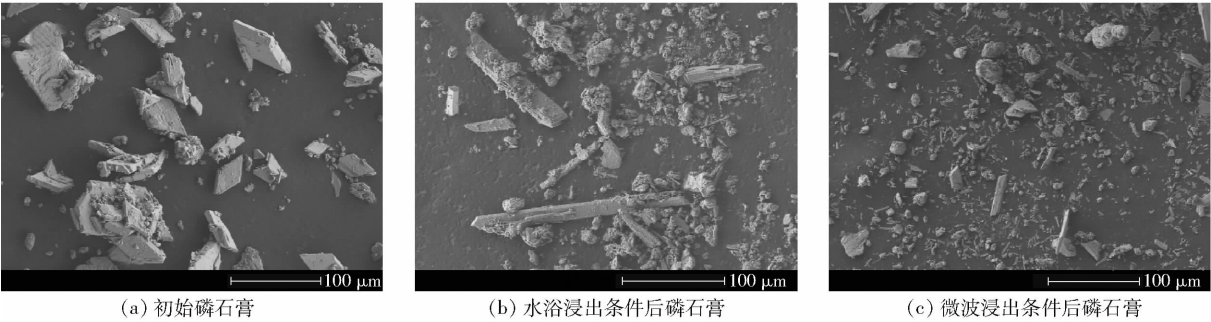


图 7 不同条件下的磷石膏 SEM 图

Fig. 7 SEM images of phosphogypsum under different conditions

条件下磷石膏的 XRD 图。从图 8 可看出,微波处理后的磷石膏衍射峰强度减弱,表明在高温微波处理下,会导致磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶粒发生破坏和晶格畸变, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 物相特征峰变化明显,峰宽较窄,峰值较低。同时微波条件下,出现了 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的峰,表明在微波高温的条件下有部分 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转变成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,表示结晶水的汽化。这种转换会导致颗粒的断裂和孔隙的形成,膨胀的自由水蒸气会逃逸,所以颗粒会经受由晶体密度的快速变化引起的内部局部应力^[24]。水浴处理后的磷石膏衍射峰强度微弱,并且每个峰强度相差不大,磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶粒尺寸的变化不大,没有 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰。因此水浴条件下磷石膏的总稀土浸出效率比微波条件下低。

将磷石膏的浸出液放在烘箱 40 ℃ 下干燥 24 h 后析出白色棍状晶体,该晶体为回收物料,其 XRD 图见图 9。从图 9 可看出,回收料的主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,主要原因是稀土元素含量相对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量来说很低,很难测出稀土元素的物相;同时回收料中部分杂峰消失,表明回收物料中

磷石膏颗粒破碎,粒度变小;原始磷石膏的表面呈光滑状态,微波浸出后磷石膏表面出现裂痕、空隙。图 7 结果表明,通过微波高温作用,磷石膏的颗粒大小、形貌外观等发生巨大破坏变化,浸出液能够高效渗透至 PG 颗粒内表面,获得尽可能大的活性表面积,使浸出反应更充分。图 7(b) 和图(c) 对比发现,微波后的磷石膏破碎更均匀,粒径更小,这表明微波会增强磷石膏的破碎程度,从而更好地浸出稀土元素。

2.5 磷石膏 XRD 图谱分析

图 8 为初始磷石膏、微波条件下磷石膏和水浴

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相对原始磷石膏中的纯度更高。

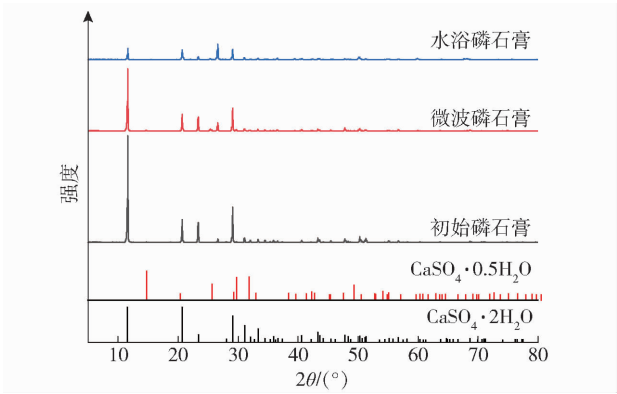


图 8 不同条件下的磷石膏 XRD 图

Fig. 8 XRD diagram of phosphogypsum under different conditions

3 结论

本文利用微波反应器对磷石膏进行微波湿法浸出,通过单因素(酸种类、浓度、固液比、温度、时间)试验对磷石膏稀土元素浸出条件进行探究,得出以

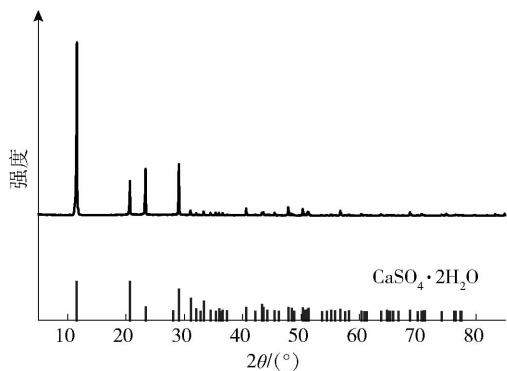


图9 回收物料的 XRD 图

Fig.9 XRD diagram of recovered material

下结论。

1) 磷石膏中稀土总含量为 79.36 mg/kg, 具有很大的回收经济价值; 在微波反应器中, 温度 80 ℃、时间 30 min、固液比 6:100 和硝酸浓度 2.0 mol/L 的条件下, 总稀土元素浸出率为 96.52%, 比水浴浸出时浸出率高 12.3%。

2) 微波作用可使磷石膏颗粒逐渐变细, 颗粒被细化后增大了浸出剂与其反应的比表面积, 磷石膏的溶解度增加, 从而提高磷石膏中稀土元素的浸出率和浸出效率。

3) SEM、XRD 表征可以看出, 在微波高温条件下, 磷石膏的颗粒变小、形貌外观破裂, 有部分 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转变成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 晶体向无定化发展, 该结果对磷石膏浸出稀土元素机理探究具有重要意义。

[参考文献]

[1] GONG S, LI X, SONG F, et al. Preparation and application in HDPE of Nano- CaSO_4 from phosphogypsum [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(11): 4511–20.

[2] SYCZEWSKI M D, BORKOWSKI A, GASIŃSKI A, et al. Phosphogypsum and clay mineral/phosphogypsum ceramic composites as useful adsorbents for uranium uptake [J]. Applied Geochemistry, 2020, 123.

[3] WALAWALKAR M, NICHOL C K, AZIMI G. An innovative process for the recovery of consumed acid in rare-earth elements leaching from phosphogypsum [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(48): 12309–16.

[4] VAZIRI HASSAS B, SHEKARIAN Y, REZAEI M, et al. Selective recovery of high-grade rare earth, Al, and Co-Mn from acid mine drainage treatment sludge material [J]. Minerals Engineering, 2022, 187.

[5] 美研究人员从磷石膏中提取稀土元素[J]. 硫磷设计与粉体工

程, 2019(1): 11.

Extraction of rare earth elements from phosphogypsum [J]. Phosphogypsum Design and Powder Engineering, 2019(1): 11.

- [6] 余伟健, 管青军, 眭滢, 等. 硫酸浸出磷石膏中稀土的动力学研究[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5): 110–118.
- YU Weijian, GUAN Qingjun, SUI Ying, et al. Kinetics of rare earth elements from phosphogypsum with sulfuric acid [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(5): 110–118.
- [7] GAETJENS T, LIANG H, ZHANG P, et al. Economic optimization of rare earth element leaching kinetics from phosphogypsum with sulfuric acid [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019, 17(10).
- [8] HE Q, QIU J, CHEN J, et al. Progress in green and efficient enrichment of rare earth from leaching liquor of ion adsorption type rare earth ores [J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(3): 353–64.
- [9] NKUNA R, IJOMA G N, MATAMBO T S, et al. Accessing metals from low-grade ores and the environmental impact considerations: a review of the perspectives of conventional versus bioleaching strategies [J]. Minerals, 2022, 12(5).
- [10] LI Y, LV W, HUANG H, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of green chemistry [J]. Green Chemistry, 2021, 23(17): 6139–71.
- [11] ZHANG L, XU Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 19–36.
- [12] SUN J, WANG W, YUE Q, et al. Review on microwave-metal discharges and their applications in energy and industrial processes [J]. Applied Energy, 2016, 175: 141–57.
- [13] CHEN Y, ZHOU J, ZHANG L, et al. Microwave-assisted and regular leaching of germanium from the germanium-rich lignite ash [J]. Green Processing and Synthesis, 2018, 7(6): 538–45.
- [14] GUO L, LAN J, DU Y, et al. Microwave-enhanced selective leaching of arsenic from copper smelting flue dusts [J]. J Hazard Mater, 2020, 386: 121964.
- [15] BAYCA S U. Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 105: 24–32.
- [16] ZHANG L, MO J, LI X, et al. Leaching reaction and kinetics of zinc from indium-bearing zinc ferrite under microwave heating [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2016, 57(4): 301–7.
- [17] LI S, MALIK M, AZIMI G. Extraction of rare earth elements from phosphogypsum using mineral acids: process development and mechanistic investigation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 61(1): 102–14.
- [18] 张玮玮, 蒋俊平, 李浩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱

- 法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(3): 605–613.
- ZHANG Yiwei, JIANG Junping, LI Hao, et al. Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of rare earth elements in soil[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(3): 605–613.
- [19] JI B, LI Q, ZHANG W. Leaching recovery of rare earth elements from the calcination product of a coal coarse refuse using organic acids [J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(2): 318–27.
- [20] CÁNOVAS C R, CHAPRON S, ARRACHART G, et al. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: a preliminary insight for further recovery of critical raw materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 219: 225–35.
- [21] WALAWALKAR M, NICHOL C K, AZIMI G. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂ SO₄ [J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 195–204.
- [22] GASSER M S, ISMAIL Z H, ABU ELGOUD E M, et al. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378.
- [23] LIANG H, ZHANG P, JIN Z, et al. Rare earths recovery and gypsum upgrade from Florida phosphogypsum [J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2017, 34(4): 201–6.
- [24] ARASZKIEWICZ M, KOZIOL A, OSKWAREK A, et al. Microwave drying of porous materials [J]. Drying Technology, 2004, 22(10): 2331–41.

Effective leaching of rare earth elements from phosphogypsum by microwave-assisted acid leaching

XIANG Hao^{1,2,3}, MA Mengyu^{1,2,3,4}, LI Changyi^{1,2,3}, GUO Li^{1,2,3,4}, YE Hengpeng^{1,2,3},
WU Zhaoyuan^{1,2,3}, LI Jia^{1,2,3}, CHEN Shaohua^{1,2,3}, DU Dongyun^{1,2,3}

(1. College of Resources and Environment, South-central Minzu University, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Engineering Research Center for Prevention and Control of Heavy Metal Pollution, Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education,
South-central Minzu University, Wuhan 430074, China;

4. Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Phosphogypsum (PG) is a waste product containing rare earth elements from the phosphate fertilizer industry, with low levels of rare earth elements, but have large reserve quantity, and the recycling of rare earth elements from it has large economic value. The study focuses on the in-depth characterization of phosphogypsum and the study of the leaching process. Microwave assisted acid leaching of phosphogypsum was proposed to acid leaching of the rare earth elements. The results show that under the conditions of nitric acid concentration of 2.0 mol/L, solid/liquid ratio of 6:100, leaching temperature of 80 °C and leaching time of 30 min, the leaching rate of total rare earth elements in phosphogypsum was 96.52% under the microwave reactor. The mechanism of microwave acid leaching was investigated with the characterization of SEM and XRD, which further showed that the interaction of microwave and high temperature in the process of microwave acid leaching would destroy the crystal structure to refine the particles, thus promoting the effect of microwave leaching 12.3% higher than that of water bath leaching.

Key words: phosphogypsum; microwave; REEs; acid leaching; crystal structure; recycling; phosphoric acid