

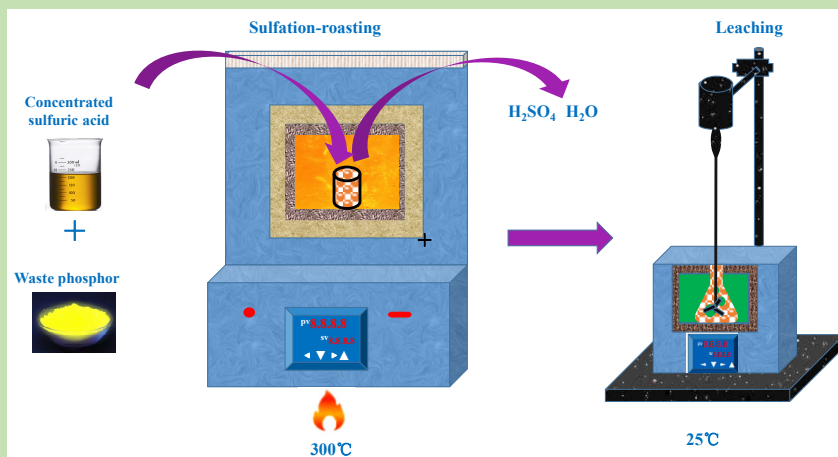
Treatment technology of waste phosphor by sulfation-roasting-leaching

Huan TIAN¹, Menglong ZHANG¹, Li LAI², Zhuo ZHAO^{1,2*}

1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

Abstract: At present, in view of the existing problems in waste phosphor, such as lower comprehensive utilization and serious environmental pollution caused by improper handling, the method of sulfation-roasting-leaching was used to pre-treatment waste phosphor according to its problems to explore the effect of roasting temperature on the form of materials, roasting temperature and concentrated sulfuric acid addition on rare earth leaching. A preliminary



environmental assessment of the process was carried out. The results showed that with the optimum leaching conditions which were roasting temperature of 300 °C, roasting time of 120 min, concentrated sulfuric acid–waste phosphor mass ratio of 1.85, leaching temperature of 25 °C, leaching time of 120 min and liquid–solid mass ratio of 2:1, the sulfation-roasting-leaching rate of rare earth oxides were Y₂O₃ 98.82%, Eu₂O₃ 97.39%, CeO₂ 96.58% and Tb₄O₇ 98.77%. The material after sulfation-roasting-leaching indicated that sulfation-roasting can decompose rare earth into soluble sulfate and phosphate, and ensure that the slag was environmentally friendly and low slag. Concentrated sulfuric acid addition gave greater impact on the leaching of four kinds of rare earth, while roasting temperature brought larger influence on the leaching of CeO₂ and Tb₄O₇, leaching rates increased from 40.18% and 37.18% at 200 °C to 96.58% and 98.77% 300 °C, respectively. Waste phosphor calcined at 300 °C will not produce harmful gases such as SO₂ and SO₃ through the discussion of the emission of gas during the roasting process, the main gases released during roasting were water vapor and volatile sulfuric acid, and the material loss was about 10%. This process avoided the production of a large amount of sulfur-containing, fluorine-containing, strongly acidic waste gas and refractory roasting waste residue in the roasting process, and reduced environmental pollution and waste of rare earth resource, the new process has good prospects for industrial applying.

Key words: sulfate roasting; waste phosphor; rare earth oxide; leaching

收稿: 2018-03-19, 修回: 2018-05-21, 网络发表: 2018-09-04, Received: 2018-03-19, Revised: 2018-05-21, Published online: 2018-09-04
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51574003, 21572001, U1703130); 安徽省高校优秀青年人才支持计划(重点)项目(编号: gxyqZD2018031)
作者简介: 田欢(1993-), 男, 甘肃省陇南市人, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: tianhuan1008@163.com; 赵卓, 通讯联系人, E-mail: zhaozhuo1018@163.com.

引用格式: 田欢, 张梦龙, 赖莉, 等. 硫酸化焙烧-水浸处理废稀土荧光粉工艺. 过程工程学报, 2019, 19(1): 144-150.

Tian H, Zhang M L, Lai L, et al. Treatment technology of waste phosphor by sulfation-roasting-leaching (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(1): 144-150, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218156.

硫酸化焙烧-水浸处理废稀土荧光粉工艺

田欢¹, 张梦龙¹, 赖莉², 赵卓^{1,2*}

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032

摘 要: 针对当前废稀土荧光粉综合回收利用率低、不当处理造成环境污染严重等问题, 采用硫酸化焙烧-水浸法处理废稀土荧光粉, 考察了焙烧温度对物料形态的影响及焙烧温度、浓硫酸添加量对稀土氧化物浸出效果的影响, 并对该工艺进行了初步环保评估。结果表明, 在焙烧温度 300℃、时间 120 min、浓硫酸与废粉质量比为 1.85 及浸出温度 25℃、时间 120 min、液固质量比 2:1 的条件下, 4 种稀土氧化物的回收率分别为 Y₂O₃ 98.82%, Eu₂O₃ 97.39%, CeO₂ 96.58% 和 Tb₄O₇ 98.77%。硫酸化焙烧可使稀土分解为可溶性的硫酸盐和磷酸盐, 并保证渣为环保的低放渣。浓硫酸添加量对 4 种稀土氧化物浸出率影响较大, 焙烧温度对 CeO₂ 和 Tb₄O₇ 浸出效果影响显著, 在浓硫酸与废粉质量比 1.85、浸出温度 25℃、时间均为 120 min 的条件下, CeO₂ 和 Tb₄O₇ 的浸出率分别由焙烧温度 200℃时的 40.18% 和 37.18% 提高至 300℃时的 96.58% 和 98.77%。稀土荧光粉在 300℃下焙烧不会产生 SO₂ 和 SO₃ 等有害气体, 焙烧过程中放出的气体主要为水蒸气和挥发的硫酸, 物料失重约为 10%。该工艺避免了焙烧过程中产生大量含硫、含氟、强酸性废气及难溶解的焙烧废渣, 同时减少了环境污染及部分稀土资源浪费, 具有广阔的工业应用前景。

关键词: 硫酸焙烧; 废荧光粉; 稀土氧化物; 浸出

中图分类号: TH3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)01-0144-07

1 前言

稀土荧光粉具有特殊的理化性能, 在高新技术领域已广泛应用, 尤其在磁性材料、发光材料、储氢材料等新材料领域中有举足轻重的作用^[1,2]。我国每年有大量的废旧荧光灯被当作固体垃圾处理, 造成稀土资源的极大浪费^[3], 据不完全统计, 仅 2015 年我国荧光灯的报废量超过 40 亿支, 废弃荧光粉中稀土资源的经济价值高达 160 亿元^[4]。积极开展废荧光粉中稀土综合回收的研究, 对我国稀土资源的可持续发展和环保节能具有重要意义。

近年来, 国内外科研工作者对废稀土荧光粉进行了大量研究, 主要回收方法^[5,6]包括浮选分离法^[7,8]、直接萃取法^[9]、离心分离法^[10]、湿法冶金^[11-13]和高温碱熔法^[14]等。高温浓硫酸焙烧-水浸主要为包头地区稀土冶炼及白云鄂博矿稀土生产的工艺流程, 将稀土矿物与浓硫酸混合后, 经高温焙烧反应使稀土分解为可溶性的稀土硫酸盐进入水浸液, 取得了巨大的经济效益。但高温焙烧

过程中产生了大量含硫、氟的强酸性废气及难溶解的焙烧废渣, 加剧了环境污染, 同时造成了部分稀土资源浪费。目前工业应用的废荧光粉回收方法主要为高温碱熔-水洗-酸浸-草酸沉淀-煅烧, 但存在试剂消耗量大、成本高等问题。

本工作以废稀土荧光粉为研究对象, 采用低温硫酸化焙烧-水浸方法研究了从中回收稀土元素的可行性, 考察了焙烧温度、硫酸添加量等因素对稀土浸出效果的影响, 并对该工艺进行了初步环保评估。

2 实验

2.1 废稀土荧光粉组成

稀土荧光粉中所含稀土元素包括钇(Y)、铕(Eu)、铈(Ce)和铽(Tb)等, 显示屏及灯用荧光粉中 4 种稀土约占总量的 20%^[14,15]。本实验所用荧光粉来自江西某稀土回收公司, 化学成分见表 1。由表可知, 4 种稀土元素 Y、Ce、Tb 和 Eu 的总含量为 14.49%。

表 1 废稀土荧光粉的化学成分
Table 1 Composition of waste phosphor

Component	Y ₂ O ₃	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	Eu ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	BaO	MgO
Content/wt%	11.57	1.49	0.78	1.10	17.64	21.85	16.08	21.00	0.49	1.28

XRD 分析可知, 废荧光粉的主要成分为 Ca₁₀(PO₄)₆O, SiO₂, (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ 和 Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉, 稀土元素主要以红粉[(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃]和绿粉(Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉)形式存在, 与目前大部分废弃荧光粉的典型成分^[14,16]一致。

2.2 实验试剂及设备

浓硫酸[AR 级, 纯度 98%, 萨恩化学技术(上海)有限公司], 实验用水均为去离子水[萨恩化学技术(上海)有限公司]。

Ika-RH 数显型恒温磁力搅拌器和 HH-S 恒温数显

水浴锅(上海泰坦科技股份有限公司), PHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司, PL203 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司], 上海一恒 SX2-4-10N 马弗炉(浙江赛德仪器设备有限公司), Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), SM-X 电热鼓风干燥箱(上海徐吉电器有限公司), CFAN-W7/W8 X 射线荧光光谱仪(XRF, 上海沪西分析仪器厂有限公司)。

2.3 实验方法

将废稀土荧光粉烘干, 用电子天平称取一定量置于坩埚中, 按预定比例加入 98% 的浓硫酸混合, 搅拌均匀后放入马弗炉, 升温至预定温度并保温一定时间后取出, 根据焙烧后物料的状态确定浸出前是否需要研磨。将所得焙烧荧光粉按预定固液质量比加去离子水浸出一定时间, 取出过滤、洗涤, 得稀土浸出液, 送样分析检测(误差 1%~2%)。

2.4 性能表征

用 XRD 分析硫酸化焙烧后废荧光粉的物相, 用 XRF 分析烘干后渣样, 计算各成分浸出率。

3 结果与讨论

影响废稀土荧光粉分解的因素主要有焙烧温度、浓硫酸添加量和焙烧时间等。研究^[17-19]表明, 随液固质量比减小, 浸出液黏度增大, 浸出剂扩散传质速度减慢, 影响稀土浸出, 但液固质量比过大, 则处理量加大, 成本增加, 综合考虑, 采用液固质量比为 2:1。提升搅拌速度有利于稀土浸出, 但超过 300 r/min 后稀土浸出率增加幅度不明显, 从降低消耗及操作可行性考虑, 搅拌速度 300 r/min 较适宜。取焙烧时间为 120 min, 主要原因是适当延长焙烧时间有利于稀土分解, 时间过短可能导致反应不完全。在以上条件下重点考察了焙烧温度对物料状态的影响及焙烧温度、浓硫酸添加量对稀土氧化物浸出效果的影响, 确定了适宜的焙烧工艺。

3.1 焙烧温度对焙烧后物料状态的影响

固定硫酸添加量 20 mL、焙烧时间 120 min, 考察焙烧温度(200~450 °C)对物料状态的影响。从焙烧后物料形貌看, 焙烧温度对物料状态影响较大, 随温度升高, 焙烧后物料由泥浆状逐渐变为干燥的块状。200 °C 时与焙烧前相比变化不大, 可能是由于为保证硫酸化焙烧反应充分进行, 添加的硫酸大于理论反应量(为理论量的 167%), 即浓硫酸有一定剩余, 因此温度较低时(低于其沸点 317 °C)呈泥状, 400 °C 时硫酸迅速沸腾挥发, 焙烧后物料完全干燥。

图 1 为焙烧及水浸后物料的 XRD 谱。由图可知,

荧光粉经硫酸化焙烧后, Y_2O_3 转化为 $Y_2(SO_4)_3$ 或 $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, 其它稀土氧化物由于含量较低, 生成的硫酸盐未能显示, 除稀土外焙烧后的主要物相还有 $Al_2(SO_4)_3$, $AlPO_4$ 和 $CaSO_4$ 等。水浸后稀土硫酸盐和 $AlPO_4$ 的峰消失, 主要物相为 $CaSO_4$ 和 $Al_2(SO_4)_3$, 表明硫酸化焙烧可使稀土分解为可溶性的硫酸盐和磷酸盐, 渣为环保的低放渣。

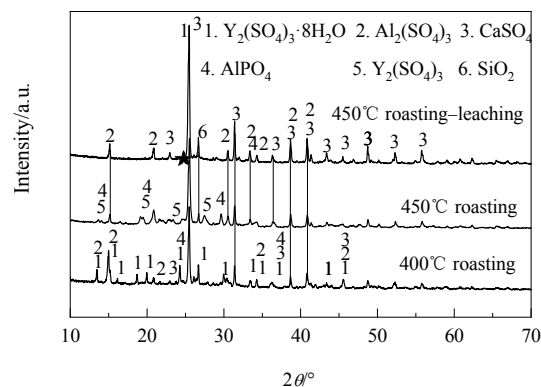


图 1 硫酸化焙烧后及水浸后物料的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of the material after sulfation-roasting-leaching

3.2 焙烧温度对水浸出效果的影响

适宜的温度是硫酸化焙烧的重要条件。硫酸分解稀土的反应为吸热反应, 焙烧温度高可强分解, 提高分解率。从热重-差热分析可知, 约 300 °C 时浓硫酸焙烧分解稀土反应剧烈。通常温度为 200~300 °C 时浓硫酸既可将稀土分解为可溶性的稀土硫酸盐, 又能保证渣为有利环保的低放渣^[19]。

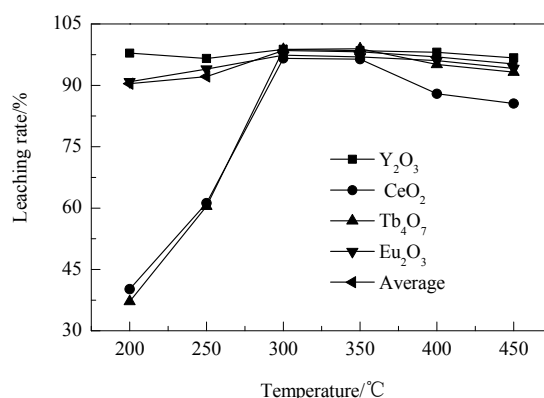


图 2 焙烧温度对水浸出效果的影响
Fig.2 Effect of roasting temperature on the leaching of waste phosphor by water

硫酸添加量 1 mL/g 和浸出温度 25 °C 的条件下, 焙烧温度对水浸效果的影响如图 2 所示。由图可知, 焙烧温度对水浸出效果影响很大。焙烧温度达 200 °C 时, 浓

硫酸即可将稀土氧化物 Y_2O_3 和 Tb_4O_7 分解为可溶性硫酸盐; 温度为 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 稀土平均浸出率随温度升高而增加; 温度达 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 4 种稀土氧化物的浸出率均高于 96% , 平均浸出率大于 98% ; 焙烧温度升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 稀土氧化物的浸出率下降, 虽然降幅不大, 但浸出后渣中稀土含量较高, 造成稀土损失。硫酸化焙烧温度以 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜。

3.3 焙烧过程硫酸添加量对水浸效果的影响

浓硫酸添加量是影响稀土氧化物分解的重要因素, 不同废稀土荧光粉在不同反应温度下, 硫酸挥发及分解量也不同。在焙烧荧光粉用量 20 g 、液固质量比 $2:1$ 、

浸出时间 120 min 、焙烧温度 250 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 浓硫酸添加量对水浸出效果的影响见表 2 和图 3。可以看出, 随硫酸添加量增大, 4 种稀土氧化物的浸出率均上升, 与预期一致, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时浸出效果均较差, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时浸出率提高较大, 与图 2 结果一致。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫酸添加量大于 33 g 时, 稀土浸出率较理想, 37 g 时稀土浸出效果最好, Y_2O_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 和 Tb_4O_7 的浸出率分别为 98.82% , 97.39% , 96.58% 和 98.77% 。硫酸添加量较低时, 焙烧后物料难研磨, 硬度较大, 而硫酸添加量大于 29 g 时, 焙烧后物料较易处理。因此, 焙烧时浓硫酸与废粉质量比选 $1.65\sim 1.85$ 为宜。

表 2 硫酸添加量对水浸出效果的影响
Table 2 Effect of H_2SO_4 addition on the leaching of phosphor sludge

Roasting condition	Leaching rate/%				
	Y_2O_3	CeO_2	Tb_4O_7	Eu_2O_3	Average
$250\text{ }^\circ\text{C}$, $21\text{ g H}_2\text{SO}_4$	56.78	48.12	51.91	61.49	55.24
$250\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ g H}_2\text{SO}_4$	77.83	55.67	58.59	69.19	75.47
$300\text{ }^\circ\text{C}$, $21\text{ g H}_2\text{SO}_4$	95.83	82.12	84.73	88.09	94.09
$300\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ g H}_2\text{SO}_4$	96.25	92.88	92.86	93.06	95.60
$300\text{ }^\circ\text{C}$, $29\text{ g H}_2\text{SO}_4$	96.27	95.19	97.28	95.66	96.20
$300\text{ }^\circ\text{C}$, $33\text{ g H}_2\text{SO}_4$	96.51	95.39	98.26	95.65	96.44
$300\text{ }^\circ\text{C}$, $37\text{ g H}_2\text{SO}_4$	98.82	96.58	98.77	97.39	98.52

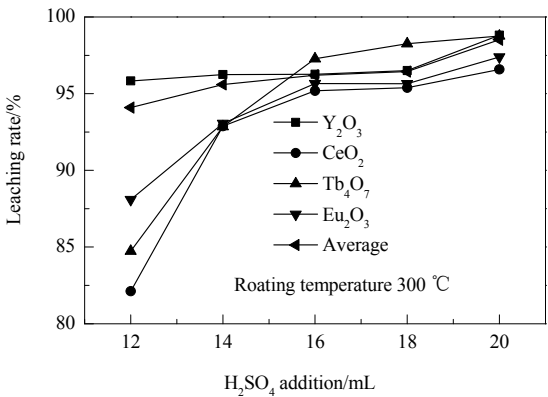


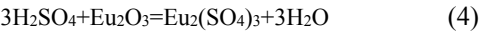
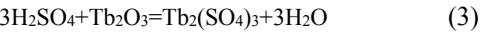
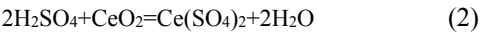
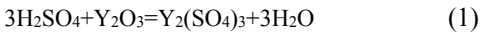
图 3 硫酸添加量对水浸出效果的影响
Fig.3 Effect of H_2SO_4 addition on the leaching of waste phosphor

3.4 焙烧过程中的气体排放

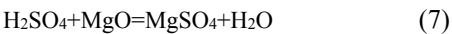
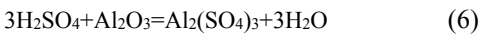
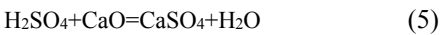
硫酸化焙烧-水浸是一种较好的荧光粉处理工艺, 与高温浓硫酸焙烧-水浸法相比, 废气量、废渣量显著减少, 温度达 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 浓硫酸既可将稀土分解为可溶性硫酸盐, 稀土浸出率又较高, 钙、铝、镁等也不同程度的被分解为硫酸盐。硫酸化焙烧的缺点在于有可能排放 SO_2 , SO_3 和酸雾等有害气体, 污染环境, 本工作从反应机理上对其进行分析。

荧光粉硫酸化焙烧过程可能发生的主要分解反应如下:

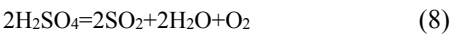
硫酸与稀土的反应:



硫酸与其它氧化物的反应:



硫酸的分解反应及挥发:



3 种分解反应的吉布斯自由能变 ΔG 与温度 T 的关系如图 4 所示。图 4(a)表明热力学上稀土氧化物和硫酸的反应较易进行, 但随温度升高, ΔG 增大, 不利于反应进行, Y , Tb 和 Eu 与硫酸的反应温度高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时均不能进行, 而 Ce 与硫酸的反应在高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 也不能进行。由图 4(b)可知, CaO , Al_2O_3 和 MgO 的硫酸化反应较易进行, 且温度对反应影响不大。图 4(c)表明, 焙烧过程中硫酸分解放出 SO_2 的温度需高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 分解放出 SO_3 的温度需高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 而硫酸挥发温度高于 $300\text{ }^\circ\text{C}$

即可。

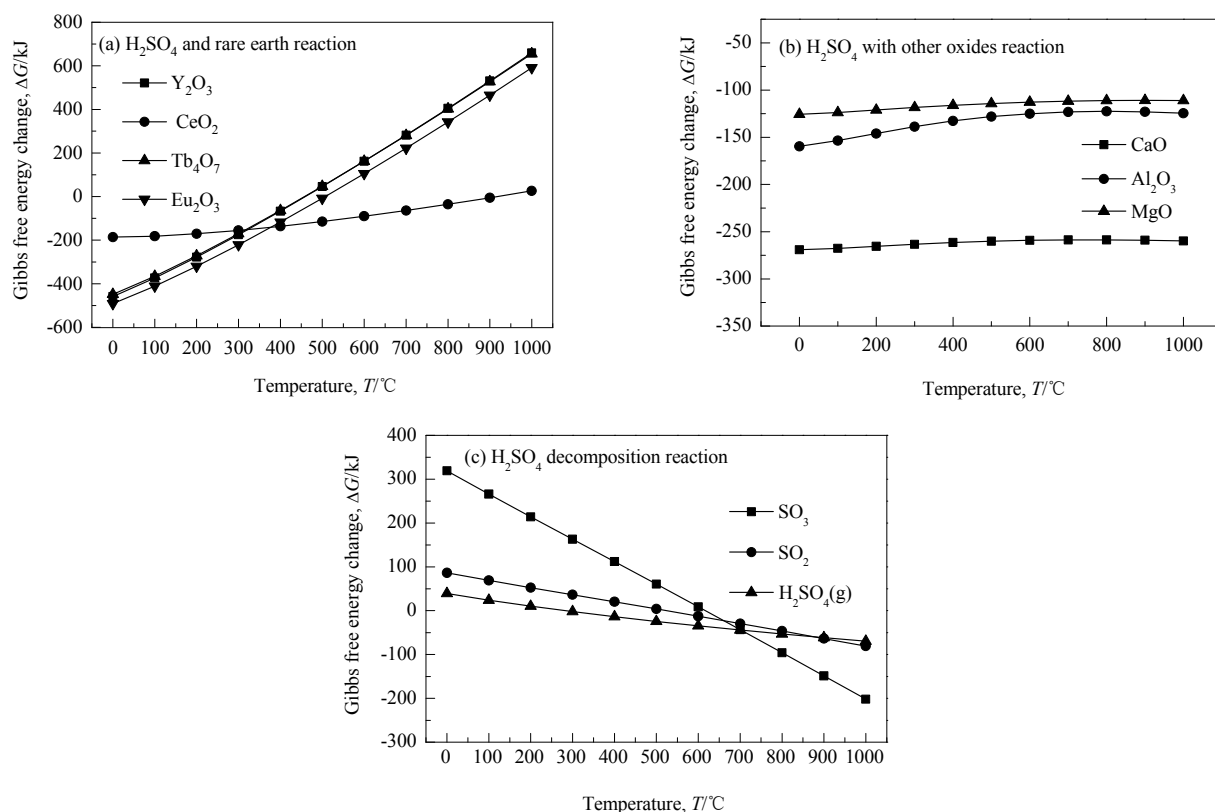


图 4 各类反应的吉布斯自由能变 ΔG 与温度 T 的关系

Fig.4 The relationship of Gibbs free energy change (ΔG) and temperature (T) of all kinds of reactions

3.4.1 不同焙烧温度下物料的失重情况

从热力学分析可以看出, 稀土荧光粉在 300°C 下焙烧不会有 SO_2 和 SO_3 气体放出, 但硫酸有挥发。不同焙烧温度下的物料失重情况如图 5 所示。可以看出, 随焙烧温度升高, 物料失重增大。 200°C 时失重很少, 这是由于该温度远低于硫酸的挥发温度, 主要为水挥发; 温度高于 250°C 时物料失重增多, 高于 350°C 时失重快速增加, 主要是因为该温度高于硫酸的沸点, 硫酸挥发很多;

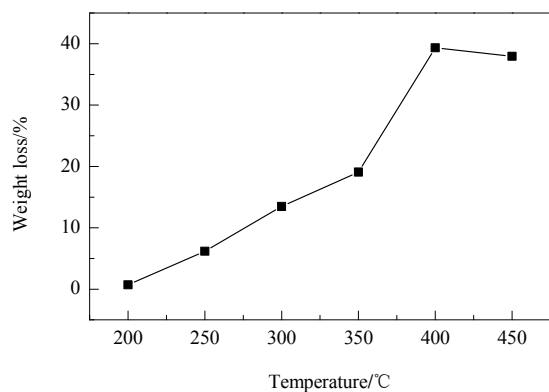


图 5 物料失重随焙烧温度的变化
Fig.5 Variation of material weight loss with roasting temperature

温度高于 400°C 时大部分硫酸已挥发, 物料失重波动较小。

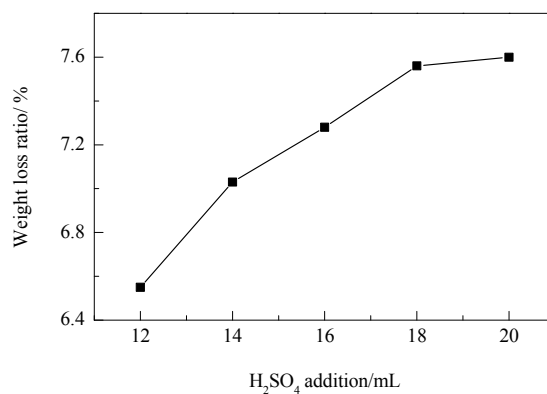


图 6 物料失重随硫酸添加量的变化
Fig.6 Variation of material weight loss with H_2SO_4 addition

3.4.2 不同硫酸添加量时焙烧后物料的失重情况

图 6 为 300°C 下不同硫酸添加量(荧光粉 20 g)时焙烧后物料的失重情况。由图可知, 焙烧后物料失重随硫酸添加量增大而增加, 但增大幅度不大。与图 5 对比可知, 焙烧温度对物料失重影响较大, 而硫酸添加量的影响较小。

采用低温($<400^{\circ}\text{C}$)焙烧工艺, 浓硫酸不分解, 焙烧过程不会产生 SO_2 和 SO_3 等有害气体, 放出的气体主要为水蒸气和挥发的硫酸。

4 结 论

以江西某稀土回收公司的废荧光粉为原料, 采用浓硫酸焙烧-水浸方法, 以稀土氧化物浸出效果作为回收评价标准, 考察了焙烧温度对物料状态的影响及焙烧温度、浓硫酸添加量对稀土氧化物浸出效果的影响, 并进行了初步环保评估, 得到如下结论:

(1) 焙烧温度 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时浓硫酸既可将稀土精矿分解为可溶性稀土硫酸盐, 又能保证渣为环保的低放渣; 约 400°C 时浓硫酸分解损失, 浸出渣中稀土含量较高, 稀土浸出率下降。

(2) 浓硫酸添加量对 4 种稀土浸出率影响较大, 焙烧温度对 CeO_2 和 Tb_4O_7 浸出效果影响显著, 在浓硫酸与废粉质量比 1.85、浸出温度 25°C 、时间均为 120 min 的条件下 CeO_2 和 Tb_4O_7 浸出率分别由焙烧温度 200°C 时的 40.18% 和 37.18% 提高至 300°C 时的 96.58% 和 98.77%; 300°C 下焙烧不会产生 SO_2 和 SO_3 等有害气体, 物料失重约 10%。

(3) 最佳焙烧条件为温度 300°C 、时间 2 h 和浓硫酸与废粉质量比 1.85; 最佳浸出条件为温度 25°C 、时间 120 min 和液固质量比 2:1, 此时 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 和 Tb_4O_7 的浸出率分别为 98.82%、97.39%、96.58% 和 98.77%。

参考文献

- [1] 李霞, 赵栋梁, 张羊换, 等. 添加剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}(17)\text{--}50\%$ Ni 储氢性能的影响 [J]. 稀土, 2015, 36(2): 15–20.
Li X, Zhao D L, Zhang Y H, et al. Catalytic effect of CeO_2 on hydriding/dehydriding properties of $\text{La}_2\text{Mg}(17)\text{--}50\%$ Ni alloy [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(2): 15–20.
- [2] 朱凯, 侯仰龙. 稀土永磁纳米材料的控制合成及其磁学性能 [J]. 稀有金属, 2017, 41(5): 466–474.
Zhu K, Hou Y L. Controllable synthesis of rare-earth based permanent magnetic nanomaterials and their magnetic properties [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(5): 466–474.
- [3] 廖春发, 曾颜亮, 焦芸芬. 从废旧稀土荧光粉中回收稀土的研究现状 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(6): 7–12.
Liao C F, Zeng Y L, Jiao Y F. The latest development of rare earth recovery from waste rare earth phosphors [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013, 41(6): 7–12.
- [4] 李雨, 徐欣欣, 雷鹰, 等. 机械活化浸出废荧光粉中稀土氧化物实验研究 [J]. 稀土, 2016, 37(5): 72–78.
Li Y, Xu X X, Lei Y, et al. Research on the mechanical activation leaching of reos from waste fluorescent powder [J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(5): 72–78.
- [5] 赵卓, 徐桂丽. 废弃荧光粉中稀土元素的回收技术现状与发展趋势 [J]. 中国稀土学报, 2015, 33(6): 641–649.
Zhao Z, Xu G L. Present situation and development trend of technology of rare earth elements in waste phosphor [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2015, 33(6): 641–649.
- [6] 李宏熙, 王帅, 李超. 稀土元素回收技术及其生命周期循环分析 [J]. 稀有金属, 2016, 40(9): 945–954.
Li H X, Wang S, Li C. Recycling and life cycle analysis of rare earth elements [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(9): 945–954.
- [7] Hirajima T, Bissombolo A, Sasaki K, et al. Floatability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps [J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 77(4): 187–198.
- [8] Mei G, Rao P, Matsuda M, et al. Separation of red (YO:Eu), blue (BaMgAlO:Eu) and green (CeMgAlO:Tb) rare earth phosphors by liquid/liquid extraction [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2009, 24(4): 603–607.
- [9] Otsuki A, Mei G, Jiang Y, et al. Solid–solid separation of fluorescent powders by liquid–liquid extraction using aqueous and organic phases [J]. Resources Processing, 2006, 53(3): 121–133.
- [10] Hirajima T, Sasaki K, Bissombolo A, et al. Feasibility of an efficient recovery of rare earth-activated phosphors from waste fluorescent lamps through dense-medium centrifugation [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 44(3): 197–204.
- [11] 申星梅, 李辽沙, 武杏荣, 等. 废弃 CRT 荧光粉中稀土的提取工艺与技术 [J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1498–1505.
Shen X M, Li L S, Wu X R, et al. Recovery of rare earth from waste CRT phosphor [J]. CIESC Journal, 2015, 66(4): 1498–1505.
- [12] 李洪枚. 从废稀土荧光粉中酸浸回收稀土的研究 [J]. 稀有金属, 2010, 34(6): 110–116.
Li H M. Recovery of rare earths from phosphor sludge by acid leaching [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(6): 110–116.
- [13] 吴玉锋, 贾平平, 王维, 等. 从废弃 CRT 荧光粉中熔浸稀土元素的研究 [J]. 中国稀土学报, 2013, 31(6): 723–727.
Wu Y F, Jia P P, Wang W, et al. Leaching of rare earth elements from waste fluorescent powder of cathode ray tube by molten salts [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 31(6): 723–727.
- [14] 张兆雪, 王瑞祥, 熊家春, 等. 碱熔预处理对废旧稀土荧光粉中稀土提取的影响 [J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 129–135.
Zhang Z X, Wang R X, Xiong J C, et al. Effect of alkaline fusion pretreatment on extraction rate of rare earth from waste rare earth fluorescent powder [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(6): 129–135.
- [15] 章启军, 吴玉锋, 程会强, 等. 稀土荧光粉回收利用技术研究现状与发展趋势 [J]. 环境污染与防治, 2013, 35(8): 79–83.
Zhang Q J, Wu Y F, Cheng H Q, et al. Research status and developing tendency of the recycling technologies of rare earth phosphors [J]. Environmental Pollution and Control, 2013, 35(8): 79–83.
- [16] 唐永波, 朱宪忠, 王海波, 等. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蓝色荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(专辑 VI): 335–338.
Tang Y B, Zhu X Z, Wang H B, et al. Progress in research on barium magnesium aluminate [J]. Materials Review, 2006, 20(VI): 335–338.
- [17] 马莹, 许延辉, 常叔, 等. 包头稀土精矿浓硫酸低温焙烧工艺技术研究 [J]. 稀土, 2010, 31(2): 20–23.
Ma Y, Xu Y H, Chang S, et al. Study on the decomposition of Baotou rare earth concentrate [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 20–23.
- [18] 李解, 王少炳, 李保卫, 等. 微波辅助硫酸低温焙烧稀土精矿试验研究 [J]. 稀土, 2013, 34(6): 45–50.
Li J, Wang S B, Li B W, et al. Microwave-assisted decomposition of rare earth concentrate with sulfuric acid at low temperature [J].

- Chinese Rare Earths, 2013, 34(6): 45–50.
- [19] 王秀艳, 李梅, 许延辉, 等. 包头稀土精矿浓硫酸焙烧反应机理研究 [J]. 湿法冶金, 2006, 25(3): 134–137.
- Wang X Y, Li M, Xu Y H, et al. Study on decomposition mechanism of rare earth concentrate by concentrated sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2006, 25(3): 134–137.