

稀土与锂

离子型稀土矿浸取剂阴离子对稀土和杂质铝浸出行为的影响

邱廷省^{1,2}, 樊泽豪^{1,2}, 龙琪邦^{1,2}, 吴昊³, 邱森⁴, 严华山^{1,2}

- 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;
- 江西理工大学战略金属矿产资源低碳加工与利用江西省重点实验室, 江西 赣州 341000;
- 江西环境工程职业学院 生态建设与环境保护学院, 江西 赣州 341000;
- 赣南科技学院 稀土与新材料工程学院, 江西 赣州 341000

中图分类号: TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)05-0001-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.05.001

摘要 离子型稀土矿浸出过程常伴随杂质铝的浸出, 这会增加后续除杂工序和成本, 并造成稀土损失。为了保障稀土高效浸出的同时减少杂质铝离子的浸出, 同时为离子型稀土矿绿色高效浸取剂的遴选提供方案, 以不同阴离子体系(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 CH_3COO^-)的铵盐和镁盐为浸取剂, 考察了单一浸取剂浓度、液固比和流速及组合药剂对稀土和杂质铝浸出行为的影响。结果表明: 随着浸取剂浓度、液固比的增加以及浸取剂流速的降低, 稀土浸取率逐渐增大, 不同阴离子对稀土浸出的促进效果为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$, 且镁盐的稀土浸取率高于铵盐。浸取剂中存在的乙酸根阴离子可以显著降低浸出液中的杂质铝浓度, 在硫酸镁与乙酸镁组合药剂分步加药的最佳条件下, 可获得稀土浸取率为 97.36%、稀土离子质量浓度为 706.34 mg/L、铝离子质量浓度为 17.8 mg/L 的浸出母液。

关键词 离子型稀土矿; 柱浸取; 浸取剂阴离子; 杂质铝; 分步浸出

引言

稀土是我国重要的战略性矿产资源, 其中离子型稀土矿广泛分布在江西、福建等中国南部七省^[1], 具有中重稀土含量高、稀土配分齐全、放射性低、易开采等特点^[2-3], 在航天、军事、国防及新材料等高科技领域具有不可替代的作用, 是国民经济和国防安全的重要保障^[4]。我国离子型稀土矿中赋存的重稀土资源占全球重稀土总储量的 66.92% 左右, 供应了全球超过 90% 的中重稀土^[5], 在全球具有举足轻重的地位。离子型稀土矿中稀土元素(60%~95%)主要以离子相的形式吸附在高岭石等黏土矿物表面, 通过适宜浓度的电解质溶液就可将其解吸出来, 得到稀土浸出液^[6-7]。

然而, 在稀土离子交换过程中, 黏土矿物表面的 Al、Mg、Ca、Fe 等杂质离子, 尤其是杂质铝, 会与稀土离子同时解吸进入到稀土浸出液中^[8-9]。为了解决稀

土浸出液中杂质铝含量偏高的问题, 稀土研究者主要围绕高效浸取剂和抑杂剂开展研究^[10], 以期达成源头消除铝的目标。例如, Xiao 等^[11]通过搅拌浸出方法, 以 0.20 mol/L 的硫酸镁为浸取剂, 可以获得 95% 以上的稀土浸取率, 且与硫酸铵相比, 杂质铝的浸取率降低了 10 百分点。何正艳等^[12]在柱浸取实验中, 以六亚甲基四胺为抑杂剂, 硫酸铵为浸取剂, 通过分段抑杂浸取, 稀土浸取率可达 92% 以上, 杂质去除率超过 94%, 所得浸出液无需除杂可直接沉淀。Guan 等^[13]以硫酸镁和硫酸铝为浸取剂浸出离子型稀土矿, 发现硫酸镁和硫酸铝对 Y^{3+} 的解吸率分别为 93.1% 和 88.6%, 这是由于 Al^{3+} 有更高的化合价、更大的电负性和更小的离子半径。有研究表明^[14], 不同阳离子对稀土浸出能力的顺序为: $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+} > \text{NH}_4^+/\text{K}^+/\text{Na}^+$ 。此外, 研究人员采用硫酸镁+硫酸亚铁^[15]、硫酸镁+抗坏血酸^[16-17]复配浸取剂也获得了较高的稀土浸取率,

收稿日期: 2024-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(52274262); 江西省赣鄱俊才支持计划(20232BCJ23005); 江西省杰出青年基金(20232ACB214008); 江西省自然科学基金(20224BAB204036); 战略金属矿产资源低碳加工与利用江西省重点实验室(2023SSY01041)

作者简介: 邱廷省(1962—), 男, 福建上杭人, 博士生导师, 研究方向为稀土绿色提取、矿物高效分离、固废资源化与环境保护, E-mail: qiatingsheng@163.com。

通信作者: 严华山(1990—), 男, 江西赣州人, 博士, 副教授, 研究方向为稀土绿色提取、关键金属矿产分选, E-mail: jxustyhs@163.com。

且铝、铁杂质含量较低。上述研究主要基于不同阳离子交换能力差异选择浸取剂,对浸取剂阴离子的影响关注较少。有研究表明^[18-19]在静态浸取过程中,能与稀土离子形成更稳定的水合团簇的阴离子更有利于稀土的浸出,而在动态浸取过程中,稀土浸取率还与浸取剂的渗透性等有关。王莉等人^[20]研究发现 SO_4^{2-} 与稀土离子之间的配位助浸作用强于 Cl^- ,因此表现出更强的稀土浸出能力。Moldoveanu等^[21]认为硫酸稀土络合物的稳定常数高于氯化稀土络合物,从而导致硫酸盐和氯化物的稀土浸取率存在差异。Xu等^[22]认为价态更高的 SO_4^{2-} 更容易吸附到黏土矿物的正电荷区域,导致更多的浸取剂阳离子进入扩散层,促进稀土浸出。池汝安团队^[23-25]采用柱浸法,在最佳浸出条件下,不同阴离子对稀土浸取率的影响顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$,不同阴离子浸取剂的渗透能力和传质效率不同导致稀土浸取率的差异。上述研究中,稀土研究者针对不同浸取剂阳离子对稀土离子的浸出差异性以及硫酸盐、氯化物、硝酸盐对稀土浸出行为的影响开展了大量工作。但有关不同阴离子对稀土离子和杂质离子浸出行为的研究仍然不够全面。

本文采用柱浸法,以 MgSO_4 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 为离子型稀土矿的浸取剂,考察不同浸取剂在不同pH值、浸取剂阴离子种类、浓度、液固比、流速及组合等条件下对稀土与杂质铝离子交换行为的影响,深入研究并揭示浸取剂阴离子对离子型稀土矿中稀土与杂质浸出行为的影响规律,来推动对离子型稀土矿高效选择性浸取药剂的遴选。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料及仪器

实验研究所用稀土矿样取自福建长汀某离子型稀土矿区,矿样为红色松散土样。试剂EDTA(乙二胺四乙酸二钠)、 MgSO_4 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等均为分析纯,购自西陇科学股份有限公司或国药集团化学试剂有限公司。

采用X射线荧光光谱仪(XRF)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP),对原矿样进行表征,分析结果见表1和表2。由表2可知,该稀土矿样中含量最高的轻稀土 La_2O_3 占比为45.18%,而重稀土 Y_2O_3 含量只有9.91%,属于典型的“高镧少钇型”离子型稀土矿。

1.2 离子型稀土矿柱浸实验

离子型稀土矿浸矿实验装置如图1所示。取1 000 g混合均匀的稀土矿放入浸取柱中,选用 MgSO_4 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3

表 1 稀土矿样化学多元素分析结果 /%

Table 1 Chemical multi-element analysis of rare earth ore samples

化合物	RE_2O_3	Al_2O_3	TFE	K_2O	CaO	Na_2O	MgO	SiO_2	TiO_2	MnO_2
含量	0.074	19.21	1.67	5.25	0.27	0.15	0.32	70.24	0.32	0.67

表 2 矿样稀土配分 /%

Table 2 Rare earth partitioning of ore samples

REO	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7
含量	45.18	10.60	2.35	7.95	2.08	0.45	3.98	1.03
REO	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_6O_{11}	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3	总计
含量	6.61	1.37	3.83	0.58	3.54	0.54	9.91	100.00

和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 为浸取剂,将浸取剂按一定比例溶于去离子水配制成所需浓度的浸取剂溶液,并用0.01 mol/L的NaOH溶液和0.01 mol/L的溶液酸(H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 和 CH_3COOH)调节pH,通过蠕动泵将配好的浸取剂溶液按一定流速滴入浸取柱中与稀土矿样反应,最后通过添加一定量的封顶水,冲洗出浸渣中残留的被交换下来的稀土离子,最终获得离子型稀土矿浸出母液。

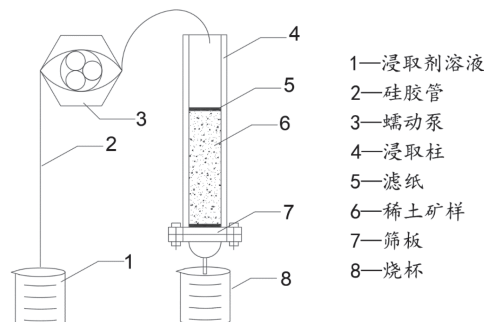


图 1 稀土柱浸实验流程

Fig. 1 Flow chart of rare earth column leaching test

2 结果与讨论

2.1 铵盐及镁盐浸取剂体系中阴离子对稀土与铝离子浸出行为的影响

2.1.1 浸取剂浓度对稀土与铝离子浸出行为的影响

离子型稀土矿中浸取剂浓度不仅直接影响稀土和杂质铝的浸出效果,同时制约浸取剂溶液离子的迁移扩散行为,从而影响离子型稀土矿的浸矿效率。当浸取剂浓度较低时,浸取剂溶液离子的迁移扩散能力弱,无法迁移扩散至离子型稀土矿中的各个角落,造成浸取剂溶液离子与稀土离子的交换反应能力弱和交换反应不完全;当浸取剂浓度较高时,提高了浸取剂溶液离子的迁移扩散能力,从而保障离子型稀土矿

中的稀土浸取率,但同时增大了对杂质铝的交换能力,使浸出液中铝离子浓度增大。因此考察了不同浸取

剂浓度对离子型稀土矿中稀土和杂质铝浸出效果的影响,实验结果分别如图 2、图 3 所示。

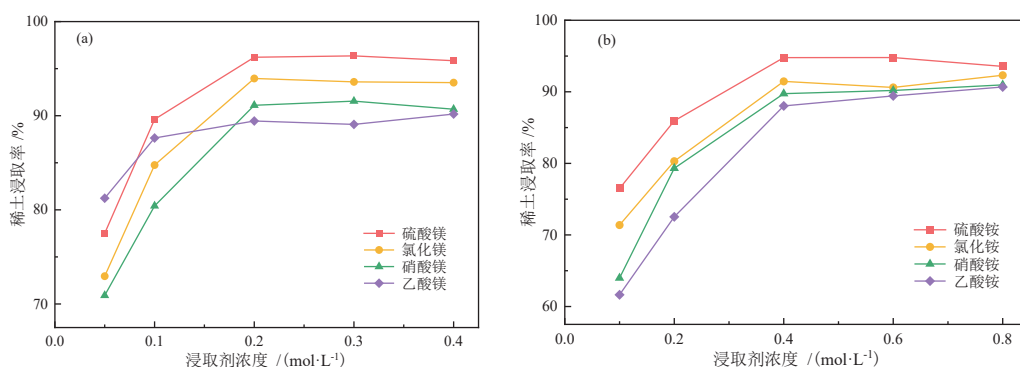


图 2 不同浸取剂浓度对稀土浸出效果的影响(浸取剂 pH = 6, 浸取剂液固比 1 : 1, 压顶水液固比 0.1 : 1, 流速 0.4 mL/min)

Fig. 2 Effect of different leaching agent concentrations on the leaching of rare earths (leaching agent pH = 6, leaching agent liquid-solid ratio 1 : 1, top water liquid-solid ratio 0.1 : 1, flow rate 0.4 mL/min)

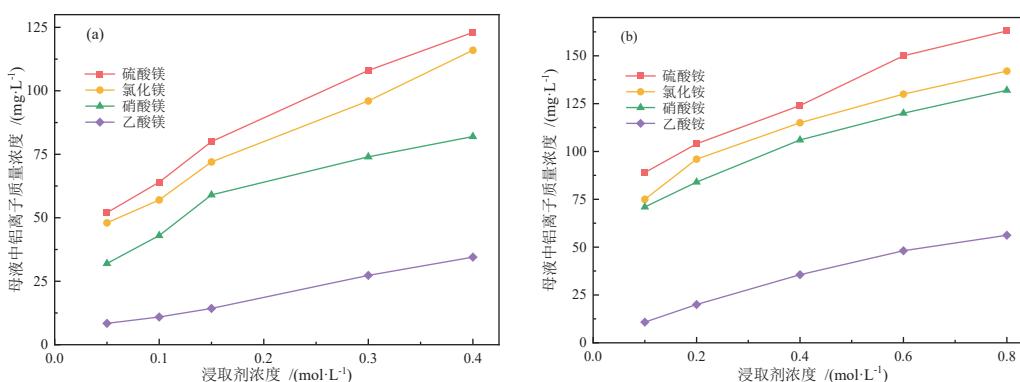


图 3 不同浸取剂浓度对铝离子浸出效果的影响

Fig. 3 Effect of different leaching agent concentrations on the leaching of aluminium ions

由图 2、图 3 可知,在相同条件下,浸取剂阴离子促进离子型稀土矿中稀土浸出能力大小为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$,对离子型稀土矿中杂质铝的抑制能力大小为 $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, SO_4^{2-} 能促进离子型稀土矿中稀土的浸出, CH_3COO^- 对杂质铝有显著的抑制效果^[26]。增大浸取剂浓度能促进离子型稀土矿的稀土和铝浸出,当铵盐浸取剂浓度低于 0.4 mol/L、镁盐浸取剂浓度低于 0.2 mol/L 时,浸取剂溶液中离子不足,与离子型稀土矿中的稀土离子发生离子交换反应不完全,因此增大浸取剂浓度能有效提高稀土浸取率;当铵盐浸取剂浓度大于 0.4 mol/L、镁盐浸取剂浓度大于 0.2 mol/L 时,离子型稀土矿中的稀土离子几乎完全被离子交换下来,稀土浸取率达到峰值,此时增加浸取剂浓度,不仅不能增大稀土浸取率,反而导致浸取剂过剩,使浸出母液中的铝离子浓度不断增大,影响后续的分离冶炼。

2.1.2 浸取剂液固比对稀土与铝离子浸出行为的影响

浸取剂液固比是影响离子型稀土矿浸出的重要因素,在相同条件下,浸取剂液固比影响参与离子交

换反应的浸取剂溶液离子数量,稀土浸取率随液固比升高而上升。但浸取剂液固比过大时,对浸取剂利用率低。浸取剂溶液中的离子不仅与稀土离子发生离子交换反应,也与铝离子发生反应,浸出液中杂质铝的总含量也随浸取剂液固比的增大而增大。合适的浸取剂液固比能在保障稀土浸取率的条件下,获得最大化的浸取剂利用率和较高的稀土离子浓度。因此考察了不同浸取剂液固比对离子型稀土矿中稀土和杂质铝浸出效果的影响,实验结果分别如图 4、图 5 所示。

由图 4、图 5 可知,随着浸取剂液固比的增大,稀土浸取率先上升后逐渐趋于稳定,浸出母液中稀土离子和铝离子浓度则呈逐渐下降的趋势。当浸取剂液固比为 1 : 1 时,浸取剂与稀土离子的离子交换反应基本达到平衡,可以看出,硫酸镁浸取剂对稀土的浸出效果最好,此时可获得稀土浸取率为 95.91%、铝离子质量浓度为 82.4 mg/L 的浸出母液;硫酸铵的稀土浸取率为 94.78%,浸出母液中铝离子质量浓度为 121 mg/L。在相同条件下,不同浸取剂对稀土的浸出效果为 $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$;对杂质铝的抑制效果为 $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- >$

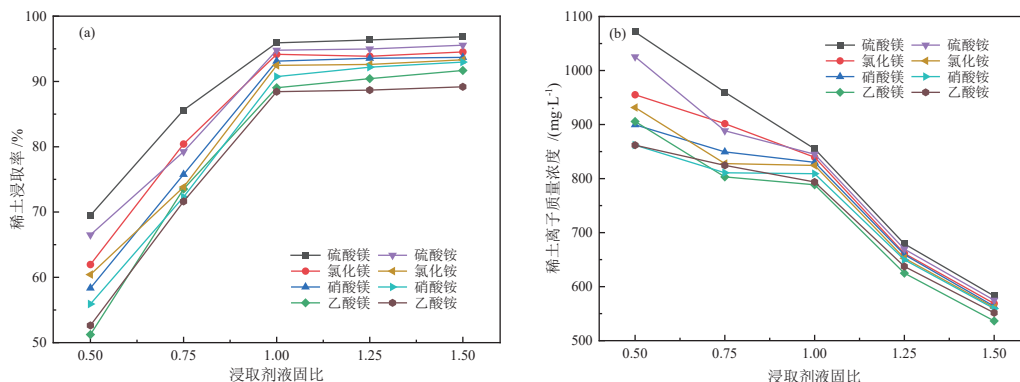


图 4 不同浸取剂液固比对稀土浸出效果的影响(浸取剂 pH = 6, $C_{\text{NH}_4^+} = 0.4 \text{ mol/L}$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 0.2 \text{ mol/L}$, 压顶水液固比 0.1 : 1, 流速 0.4 mL/min)

Fig. 4 Effect of different leaching agent liquid-solid ratios on the leaching effect of rare earths (leaching agent pH = 6, $C_{\text{NH}_4^+} = 0.4 \text{ mol/L}$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 0.2 \text{ mol/L}$, liquid-solid ratio of the top water 0.1 : 1, flow rate 0.4 mL/min)

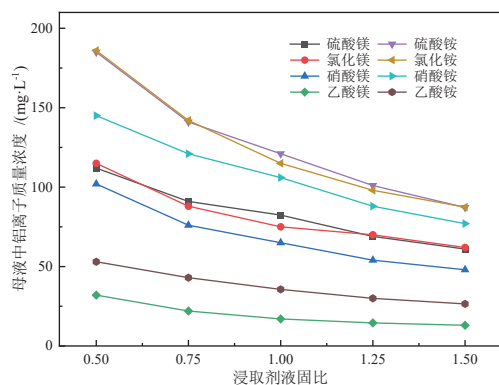


图 5 不同浸取剂液固比对铝浸出效果的影响

Fig. 5 Effect of different leaching agent liquid-solid ratios on the leaching of aluminium ions

SO_4^{2-} .

2.1.3 浸取剂流速对离子型稀土矿浸出的影响

浸取剂溶液流速是影响离子型稀土矿浸出过程的重要因素,在浸出过程中,浸取剂溶液由黏土矿物间的缝隙流向各矿物表面,然后进一步扩散与吸附在黏土矿物上的稀土离子接触发生离子交换反应。当

浸取剂流速过快、大于离子扩散速率时,导致浸取剂溶液中的离子扩散不充分,无法覆盖所有矿物表面的稀土离子,导致稀土浸取率偏低。当浸取剂溶液流速过慢时,则会导致整个浸出时间延长,增大了生产周期,从而降低了生产效率。

图 6、图 7 为不同浸取剂流速对稀土和铝浸出效果的影响。由图 6 可知,随着浸取剂流速的增大,稀土浸取率先保持不变后显著降低。在相同条件下,镁盐浸取剂稀土浸取率下降幅度小于铵盐浸取剂,这主要是由于镁盐浸取剂在黏土矿物颗粒间的流速低于铵盐浸取剂,导致铵盐浸取剂与黏土矿物表面的稀土接触变少,使稀土浸取率更低。由图 7 可知,当浸取剂阴离子为 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 时,铝离子浓度随浸取剂流速的增大而降低;当浸取剂阴离子为 CH_3COO^- 时,随着浸取剂流速的增大铝离子浓度先增大后下降,这主要是由于 CH_3COO^- 与 Al^{3+} 双水解生成氢氧化铝胶体沉淀在黏土矿物上需要一定的反应时间。

2.2 离子型稀土矿“硫酸镁+乙酸镁”浸出规律

由 2.1 节研究结果可知,在相同条件下,各浸取剂

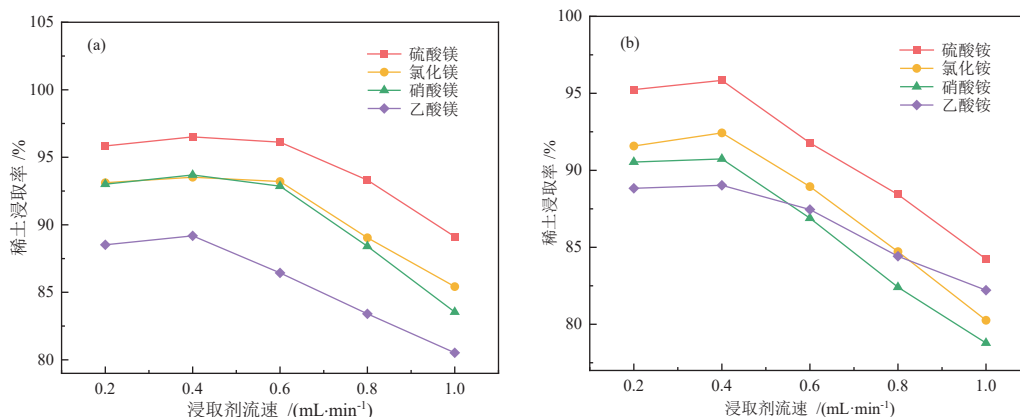


图 6 不同浸取剂流速对稀土浸出效果的影响(浸取剂 pH = 6, $C_{\text{NH}_4^+} = 0.4 \text{ mol/L}$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 0.2 \text{ mol/L}$, 浸取剂液固比 1 : 1, 压顶水液固比 0.1 : 1)

Fig. 6 Effect of different leachate flow rates on the leaching of rare earths (leachate pH = 6, $C_{\text{NH}_4^+} = 0.4 \text{ mol/L}$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 0.2 \text{ mol/L}$, leachate liquid-solid ratio of 1 : 1, and top water liquid-solid ratio of 0.1 : 1)

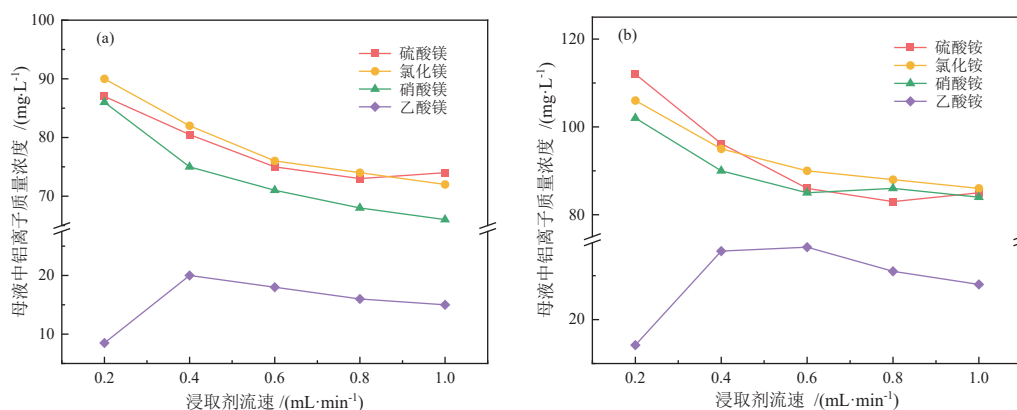


图7 不同浸取剂流速对铝浸出效果的影响

Fig. 7 Effect of different leaching agent flow rates on the leaching of aluminium ions

对稀土浸出效果为 $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$; 对杂质铝的抑制效果为 $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。据此确定硫酸镁与乙酸镁组合药剂,考察了两种浸取剂在不同加药方式、配比、浓度、液固比以及流速条件下对离子型稀土矿中稀土和铝浸出效果的影响,以明确该两种浸取剂的最佳浸出参数,为保障离子型稀土矿生产过程中的稀土浸取率和降低杂质铝含量提供技术指导。

2.2.1 不同加药方式对稀土与铝离子浸出行为的影响

在固定稀土矿样为 1000 g,硫酸镁和乙酸镁配比为 1:1,两种浸取剂浓度为 0.2 mol/L、pH=6、液固比为 1:1、流速为 0.4 mL/min,压顶水液固比为 0.1:1 的条件下,考察了不同加药方式对离子型稀土矿中稀土和铝浸出效果的影响,实验结果如图 8 所示。

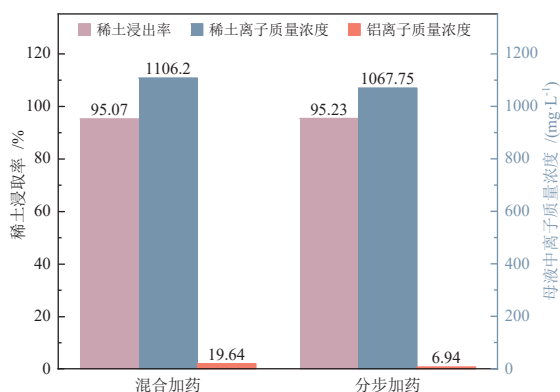


图8 浸取剂加药方式对稀土和铝浸出效果的影响

Fig. 8 Effect of leaching agents dosing modes of on the leaching effect of rare earths and aluminium ions

由图 8 可知,加药方式对稀土浸取率影响较小,稀土浸取率和稀土离子浓度几乎不变;加药方式对杂质铝离子浓度影响较大,采用“先加乙酸镁后加硫酸镁”的分步加药方式进行加药时,铝离子质量浓度降低至 6.94 mg/L。这是由于浸取剂主要通过 CH_3COO^- 与 Al^{3+} 发生络合反应,络合物双水解生成氢氧化铝胶

体沉淀进行对杂质铝的抑制,需要一定的反应时间,采用混合加药方式进行加药时,浸出液中的铝离子还未来得及完全水解生成氢氧化铝胶体就被排出,增大了浸出母液中的铝离子浓度。综上所述,本研究选择分步加药为最佳加药方式。

2.2.2 不同配比对稀土与铝离子浸出行为的影响

为降低离子型稀土浸出母液中杂质铝离子的含量,采用硫酸镁与乙酸镁配制不同比例的同浓度浸取剂对离子型稀土矿进行分步浸出实验。由单一浸取剂浸出实验结果可知,硫酸镁用量的增大在提高稀土浸取率的同时增大了母液中铝离子浓度,乙酸镁对杂质铝具有较好的抑制效果,但稀土浸取率较低。确定两种药剂最佳配比,有利于实现药剂间的协同效应,保障离子型稀土矿的稀土高效浸出和高效抑铝。因此考察了两种浸取剂配比对离子型稀土矿中稀土和铝浸出效果的影响,实验结果如图 9 所示。

由图 9 可知,稀土浸取率随乙酸镁比例增大而逐渐降低,这是由于乙酸镁对稀土离子的交换能力较弱。此外,溶液中乙酸根离子浓度增大,更易与杂质铝离子发生络合反应,导致浸出母液中铝离子浓度降低。综合考虑,本研究选择 5:1 为硫酸镁和乙酸镁的最佳配比,此时稀土浸取率为 96.43%,母液中铝离子质量浓度为 9.08 mg/L。

2.2.3 不同浓度对稀土与铝离子浸出行为的影响

当两种浸取剂浓度过低时,不利于吸附在黏土矿物表面的稀土离子充分交换解吸,而浓度过高,则会导致浸出母液中铝离子含量增大,影响后续工序,且过高的浸取剂浓度也会导致原地浸出后大量浸取剂残留在土壤中而污染环境。因此考察了两种浸取剂浓度对离子型稀土矿中稀土和铝浸出效果的影响,实验结果如图 10 所示。

由图 10 可知,随着两种浸取剂浓度的增大,稀土浸取率也随之增大后趋于稳定,浸出母液中铝离子浓度则随之一直增大。综合考虑,确定两种浸取剂的最

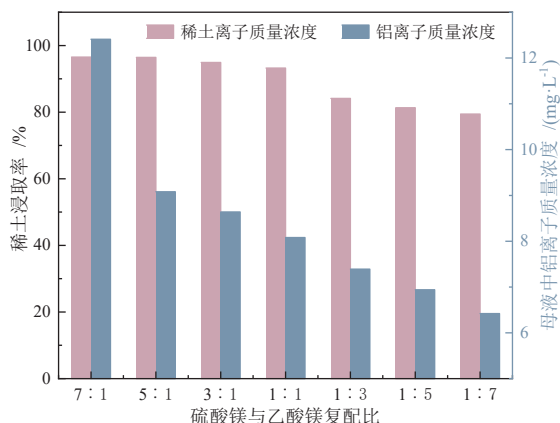


图9 浸取剂配比对稀土和铝浸出效果的影响(浸取剂 pH = 6, 浸取剂浓度 0.2 mol/L, 浸取剂液固比 1:1, 压顶水液固比 0.1:1, 流速 0.4 mL/min)

Fig. 9 Effect of leaching agent ratios on the leaching of rare earths and aluminium ions (pH = 6, $C = 0.2 \text{ mol/L}$, leachate liquid-solid ratio of 1:1, and top water liquid-solid ratio of 0.1:1, flow rate 0.4 mL/min)

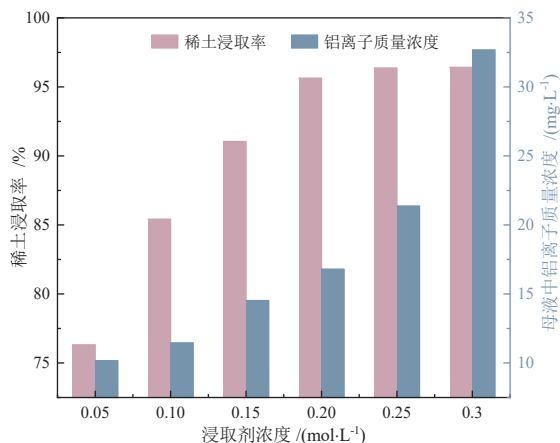


图10 浸取剂浓度对稀土和铝浸出效果的影响(硫酸镁:乙酸镁 = 5:1, 浸取剂 pH = 6, 浸取剂液固比 1:1, 压顶水液固比 0.1:1, 流速 0.4 mL/min)

Fig. 10 Effect of leaching agent concentration on the leaching of rare earths and aluminium ions ($\text{MgSO}_4 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 5:1$, pH = 6, leachate liquid-solid ratio of 1:1, and top water liquid-solid ratio of 0.1:1, flow rate 0.4 mL/min)

佳浓度为 0.2 mol/L, 此时可获得稀土浸取率为 95.63%、铝离子质量浓度为 18.8 mg/L 的浸出母液。

2.2.4 不同液固比对稀土与铝离子浸出行为的影响

浸取剂液固比是影响离子型稀土浸出效果的重要因素。液固比过低时, 稀土离子解吸不完全, 降低稀土浸取率; 液固比过高时, 浸出母液中稀土离子浓度低, 影响稀土离子富集。因此考察了两种浸取剂的液固比对离子型稀土矿中稀土和铝浸出效果的影响, 实验结果如图 11 所示。

由图 11 可知, 随着浸取剂液固比的增大, 参与离子交换反应的浸取剂溶液离子越多, 稀土浸取率也随之增大, 浸出母液中的稀土离子和铝离子浓度也随之

下降。当两种浸取剂的液固比为 1.2 时, 继续增大浸取剂液固比, 稀土浸取率趋于稳定, 浸出母液中的稀土离子浓度则继续降低, 不利于后续分离工序。综合考虑, 确定两种浸取剂的最佳液固比为 1.2, 此时可获得稀土浸取率为 96.14%、稀土离子质量浓度为 697.49 mg/L、铝离子质量浓度为 18.8 mg/L 的浸出母液。

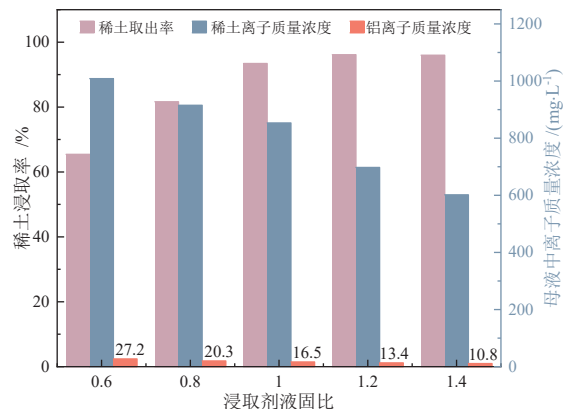


图11 浸取剂液固比对稀土和铝浸出效果的影响(硫酸镁:乙酸镁 = 5:1, 浸取剂浓度 0.2 mol/L, 浸取剂 pH = 6, 压顶水液固比 0.1:1, 流速 0.4 mL/min)

Fig. 11 Effect of leaching agent liquid-solid ratio on the leaching effect of rare earths and aluminium ions ($\text{MgSO}_4 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 5:1$, $C = 0.2 \text{ mol/L}$, pH = 6, leachate liquid-solid ratio of 1:1, and top water liquid-solid ratio of 0.1:1, flow rate 0.4 mL/min)

2.2.5 不同流速对离子型稀土矿浸出效果的影响

在固定稀土矿样 1000 g, 按 5:1 的配比将硫酸镁与乙酸镁配制成 0.2 mol/L 的浸取剂溶液, 调节溶液 pH=6, 两种浸取剂的液固比为 1.2, 压顶水液固比为 0.1:1 的条件下, 考察了两种浸取剂的流速对离子型稀土矿中稀土和铝浸出效果的影响, 实验结果如图 12 所示。

由图 12 可知, 随着浸取剂流速的增大, 稀土浸取率随之先增大后减小, 主要是由于流速过快导致浸取剂未与黏土矿物上稀土离子发生反应就直接流走, 致使稀土浸取率的下降与浸取剂的浪费; 而流速过慢则

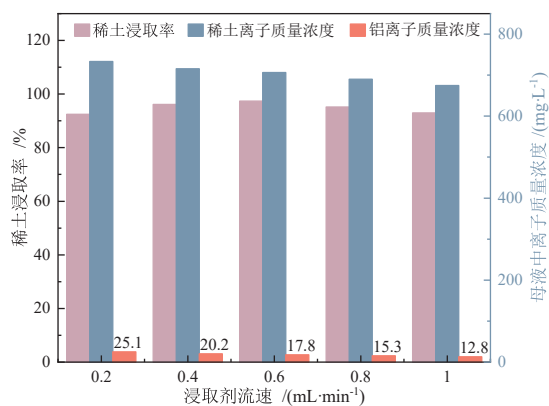


图12 浸取剂流速对稀土和铝浸出效果的影响

Fig. 12 Effect of leaching agent flow rate on the leaching of rare earths and aluminium ions

导致浸矿周期过长,甚至引起浸出母液中的稀土离子重新吸附在黏土矿物表面,致使稀土浸取率的降低。浸出母液中的稀土离子和铝离子浓度则随之不断下降,则是由于随着浸取剂流速的增大,浸出母液体积也不断增大,引起稀土离子和铝离子浓度的降低。综合考虑,确定复合浸取剂的最佳流速为0.6 mL/min,此时可获得稀土浸取率为97.36%、稀土离子质量浓度为706.34 mg/L、铝离子质量浓度为17.8 mg/L的浸出母液。

3 结论

本文以铵盐和镁盐为离子型稀土矿的浸取剂,考察了不同阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 CH_3COO^-)的浸取剂对离子型稀土矿中稀土和杂质铝浸出行为的影响。结果表明:增大浸取剂浓度和液固比、降低浸取剂流速均能提高稀土浸取率。在相同条件下,浸取剂中阴阳离子对稀土浸出促进效果为 $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$;对杂质铝的抑制效果为 $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

考虑到硫酸镁对稀土浸出效果以及乙酸镁的抑杂效果最佳,在最优浸矿条件下,即采用“先加乙酸镁,后加硫酸镁”的分步加药方式,在硫酸镁和乙酸镁配比为5:1,浓度为0.2 mol/L, pH=6,浸取剂液固比为1.2,浸取剂流速为0.6 mL/min,压顶水液固比为0.1:1时,最终可获得稀土浸取率为97.36%、稀土离子质量浓度为706.34 mg/L、铝离子质量浓度为17.8 mg/L的浸出母液。

参考文献:

- [1] 黎佳文,胡世丽,王观石,等.离子吸附型稀土矿浸矿剂溶液优化试验研究[J/OL].中国稀土学报,1-17 [2024-09-22]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2365.TG.20240313.1800.006>.
LI J W, HU S L, WANG G S, et al. Optimising experimental study of leaching agent solution in ion-adsorption type rare earth ore[J/OL]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1-17 [2024-09-22]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2365.TG.20240313.1800.006>.
- [2] 陈昕,贺强,陈金发,等.离子吸附型稀土矿绿色高效浸取工艺及原理研究进展[J].中国稀土学报,2022,40(6): 936-947.
CHEN X, HE Q, CHEN J F, et al. Development of leaching technology and theory of ion-adsorption type rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(6): 936-947.
- [3] 康石长,王高峰,凌博闻,等.离子吸附型稀土矿开采机理研究进展[J/OL].中国稀土学报,1-17 [2024-09-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20231204.1048.002.html>.
KANG C S, WANG G F, LING B W, et al. Research progress on leaching mechanism of ion-adsorption type rare earth ore [J/OL]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1-17 [2024-09-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20231204.1048.002.html>.
- [4] 刘荣辉,徐会兵,赵娜,等.中国稀土新材料重大发展需求和发展战略研究[J].中国稀土学报,2023,41(3): 571-579.
LIU R H, XU H B, ZHAO N, et al. Research on major development demand and strategy of China's rare earth new materials[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(3): 571-579.
- [5] 梁晓亮,谭伟,马灵涯,等.离子吸附型稀土矿床形成的矿物表/界面反应机制[J].地学前缘,2022,29(1): 29-41.
LIANG X L, TAN W, MA L Y, et al. Mineral surface reaction constraints on the formation of ion-adsorption rare earth element deposits[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1): 29-41.
- [6] QIU T S, QIU S, WU H, et al. Adsorption of hydrated $[\text{Y}(\text{OH})_2]^+$ on kaolinite (001) surface: Insight from DFT simulation[J]. Powder Technology, 2021, 387: 80-87.
- [7] HE Q, QIU J, CHEN J F, 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): 353-364.
- [8] HE Z Y, ZHANG Z Y, YU J X, et al. Column leaching process of rare earth and aluminum from weathered crust elution-deposited rare earth ore with ammonium salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11): 3024-3033.
- [9] HE Q, CHEN J F, GAN L M, et al. Insight into leaching of rare earth and aluminum from ion adsorption type rare earth ore: Adsorption and desorption[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(9): 1398-1407.
- [10] 刘艳珠,丁正雄,孔维长,等.离子吸附型稀土浸取试剂和富集回收技术的演变——从抑杂浸取到强化浸取及分阶段的选择-强化浸取[J].中国稀土学报,2023,41(3): 610-622.
LIU Y Z, DING Z X, KONG W C, et al. Evolution of leaching reagents and enrichment recovery technology of ion adsorption rare earths: leaching strategy from impurity suppression to enhancing and selection-enhancing in stages[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(3): 610-622.
- [11] XIAO Y F, CHEN Y Y, FENG Z Y, et al. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3784-3790.
- [12] 何正艳,左琴,汤宇辰,等.风化壳淋积型稀土矿分段抑杂浸取的过程优化[J/OL].中国稀土学报,1-15 [2024-09-22]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2365.TG.20231012.1017.002>.
HE Z Y, UO Q, TANG Y C, et al. Process optimization of stepwise impurity inhibition leaching for weathered crust elution-deposited rare earth ores [J/OL]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1-15 [2024-09-22]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2365.TG.20231012.1017.002>.
- [13] GUAN X D, LI P, ZHANG J K, et al. Desorption behavior and mechanism of yttrium ions from ion-adsorption type rare earths ore[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 336: 126283.
- [14] XIAO Y F, GAO G H, HUANG L, et al. A discussion on the leaching process of the ion-adsorption type rare earth ore with the electrical double layer model[J]. Minerals Engineering, 2018, 120: 35-43.
- [15] XIAO Y F, HUANG Z Y, HU G H, et al. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore with ferrous sulfate[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(9): 917-923.
- [16] XIAO Y F, LAI F G, HUANG L, et al. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore: II. Compound leaching[J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 1-8.
- [17] LAI F G, HUANG L, GAO G H, et al. Recovery of rare earths from ion-absorbed rare earths ore with MgSO_4 -ascorbic acid compound leaching agent[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(5): 521-527.
- [18] 张越非,李雪莹,张臻悦,等.风化壳淋积型稀土矿浸取过程中浸取剂阴离子的影响[J].稀土,2021,42(3): 1-13.
ZHANG Y F, LI X Y, ZHANG Z Y, et al. The effects of anions of leaching agents on the extraction process of weathered crust

- elution-deposited rare earth ores[J]. *Chinese Rare Earths*, 2021, 42(3): 1–13.
- [19] LI X Y, ZHANG Y F, ZOU L, et al. A density functional theory (DFT) on the leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore with lixivants[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 191: 107980.
- [20] 王莉, 王超, 廖春发, 等. 离子间的相互作用对离子吸附型稀土浸出行为的影响[J]. *稀有金属*, 2018, 42(9): 1002–1008.
WANG L, WANG C, LIAO C F, et al. Effect of ionic interaction on leaching behavior of ion-adsorption type rare earth ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, 42(9): 1002–1008.
- [21] Moldoveanu G A, Papangelakis V G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117: 71–78.
- [22] XU Q H, SUN Y Y, YANG L F, et al. Leaching mechanism of ion-adsorption rare earth by mono valence cation electrolytes and the corresponding environmental impact[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 211: 566–573.
- [23] HE Z Y, ZHANG Z Y, YU J X, et al. Kinetics of column leaching of rare earth and aluminum from weathered crust elution-deposited rare earth ore with ammonium salt solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 163: 33–39.
- [24] ZHANG Z Y, CHI R A, CHEN Z, et al. Effects of ion characteristics on the leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 605968.
- [25] HE Z Y, ZHANG Z Y, CHI R A, et al. Leaching hydrodynamics of weathered elution-deposited rare earth ore with ammonium salts solution[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(8): 824–830.
- [26] LONG Q B, YAN H S, WU H, et al. Influence mechanism of leaching agent anions on the leaching of aluminium impurities in ionic-type rare earth ores: A DFT simulation combined with experimental verification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354(1): 128768.

Influence of Ionic Rare Earth Ore Leaching Agent Anions on the Leaching Behaviour of Rare Earths and Impurity Aluminium

QIU Tingsheng^{1,2}, FAN Zehao^{1,2}, LONG Qibang^{1,2}, WU Hao³, QIU Sen⁴, YAN Huashan^{1,2}

1. College of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Low-Carbon Processing and Utilization of Strategic Metal Mineral Resources, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

3. School of ecological construction and environmental protection, Jiangxi Environmental Engineering Vocational College, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, China;

4. College of Rare Earth and New Materials Engineering, Gannan University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China

Abstract: The leaching process of ionic rare earth ores is often accompanied by the leaching of impurity aluminium, which will increase the subsequent decontamination process and cost, and cause the loss of rare earths. In order to ensure the efficient leaching of rare earths while reducing the leaching of impurity aluminium ions and provide a solution for the selection of green and efficient leaching agents for ionic rare earth ores. In this paper, the effects of single leachant concentration, liquid-solid ratio and flow rate, and combined agent on the leaching behaviour of rare earths and impurity aluminium were investigated using ammonium and magnesium salts with different anionic systems (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- and CH_3COO^-) as leaching agents. The results show that with the increase of leaching agent concentration, liquid-solid ratio and the decrease of leaching agent flow rate, the leaching efficiency of rare earths gradually increases, the promotion effect of different anions on the leaching of rare earths is as follows: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ and the leaching rate of rare earths from magnesium salts is higher than that of ammonium salts, and the presence of acetate anion in the leachant can significantly reduce the concentration of impurity aluminium in the leaching solution. Under the optimal leaching parameter conditions of magnesium sulfate and magnesium acetate combined agent, a leaching mother liquor with a rare earth leaching efficiency of 97.36%, a rare earth ion concentration of 706.34 mg/L, and an aluminium ion concentration of 17.8 mg/L could be obtained.

Keywords: ionic rare earth ores; column leaching; leaching agent anion; impurity aluminium; step-by-step leaching

引用格式: 邱廷省, 樊泽豪, 龙琪邦, 吴昊, 邱森, 严华山. 离子型稀土矿浸取剂阴离子对稀土和杂质铝浸出行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(5): 1–8.

QIU Tingsheng, FAN Zehao, LONG Qibang, WU Hao, QIU Sen, YAN Huashan. Influence of ionic rare earth ore leaching agent anions on the leaching behaviour of rare earths and impurity aluminium[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(5): 1–8.