

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

李超,刘述平,惠博,唐湘平,冯雪茹

(中国地质科学院矿产综合利用研究所,中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心,四川 成都 610041)

摘要:重庆地区煤系高硫稀有金属复合矿含有稀土、铌等稀有金属元素,矿样中部分稀土呈离子吸附形态存在,为一种新类型的高硫稀有金属复合矿资源。试验采用铵盐为浸出剂,考察了铵盐种类、浸出方式及浸出条件对稀土浸出情况的影响。试验结果表明,分别以硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、乙酸铵、柠檬酸铵为浸出剂浸出矿样,稀土浸出率为31.96%~34.60%。以氯化铵为浸出剂浸出复合矿,稀土浸出率为34.60%,略高于其他铵盐浸出剂。从铵盐价格、稀土浸出率的高低、浸出时对杂质钙的抑制能力多方面综合考虑,选择硫酸铵为浸出剂较为适宜。以硫酸铵为浸出剂,分别对矿样进行了搅拌浸出、池浸、渗滤浸出试验研究。搅拌浸出、池浸、渗滤浸出的离子型稀土浸出率分别为91.88%、80.50%、88.70%,获得了较高的离子型稀土浸出率。

关键词:稀土;硫酸铵;浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.012

中图分类号:TD989;TF845 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0055-04

煤和含煤岩系中有益金属元素和共(伴)生矿床的研究,是煤矿综合利用研究的一个重要方向^[1-3]。重庆地区煤系高硫稀有金属复合矿中含有稀土、铌等稀有金属,可作为含稀有金属的矿石随采煤过程附带采出。该矿石中的硫主要以硫铁矿形态存在,铝主要以粘土矿形态存在,部分稀土呈离子吸附形态存在,为一种新类型的高硫稀有金属复合矿资源。对该新类型高硫稀有金属复合矿资源的开发利用研究工作,至今仍开展得较少。本文针对该地区煤系高硫稀有金属复合矿,采用铵盐为浸出剂,考察了浸出剂种类、浸出条件和浸出方式对稀土浸出的影响。

1 试验

1.1 矿样物化性质分析

矿样采自重庆市某煤矿矿区,矿样的化学多项分析结果见表1。矿物分析表明,矿样中非金属硅酸盐矿物主要为高岭石、次要为地开石、微量为绿泥石和水云母;金属氧化物主要为铁的氧化物和氢氧化物(褐铁矿、赤铁矿、针铁矿、纤铁矿),次要为锐钛矿,微量为铝土矿、金红石;硫化物基本都是黄铁矿和白铁矿。矿石中偶见石英、碳质、火山玻璃、锆

石以及磷灰石等矿物。

表1 原矿化学多项分析/%

Table 1 Chemical analysis of multi-elements

TREO*	Y*	Ce*	La*	Nb*	Ga*	Cu*	Zn
553	36.8	198	86	118	43.3	172	31
Al ₂ O ₃	Fe	S	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	
25.75	10.72	12.68	31.74	3.60	0.32	0.21	

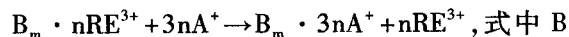
*单位为g/t。

1.2 试剂及设备

试验所用主要试剂为:硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、乙酸铵、柠檬酸铵,均为分析纯试剂。主要设备为:HO1-3 恒温磁力搅拌器、水浴槽、2XZ-4X 旋片式真空泵、CS101-3EB 电热鼓风干燥箱。

1.3 试验方法

经测试,矿样中离子吸附型稀土占总稀土的比例为41.69%,其余的稀土以分散状态(类质同象)分布于各种矿物中。矿样铵盐浸出过程主要发生如下化学反应:



表示粘土矿物^[4-5]。

1.3.1 搅拌浸出

搅拌浸出试验在烧杯中进行。每次定量投料,

收稿日期:2016-06-20

基金项目:国土资源大调查项目(12120113087800)

作者简介:李超(1989-),男,硕士,助理工程师,主要从事有色冶金研究工作。

通讯作者:刘述平(1961-),男,研究员,主要从事有色冶金研究工作。

在一定的浸出液固比下加入一定浓度的铵盐浸出剂,在设定的温度下搅拌反应一定时间,固液分离、取样分析检测。

1.3.2 池浸

池浸就是将一定量的矿粉加入装有浸出剂的容器中,静置一定时间,固液分离,获得含有价金属的浸出液,随后取样分析检测。

1.3.3 渗滤浸出

渗滤浸出试验采用的装置为布氏漏斗,规格为 d200 mm、d300 mm;投矿量相应为 2000 g、6000 g,料层高度相应为 4.2 cm、6.7 cm。矿样粒度为 -180 μm 47.1%。将浓度为 15~25 g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液作为浸出剂,渗滤浸出流速为 7~22 mL/min。流出液分批取样,随后送样分析检测。

2 结果及讨论

2.1 不同浸出剂对稀土浸出性能的影响

为了确定出适宜的离子型稀土金属的浸出剂,以获得较高的稀土浸出率,进行了以硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、乙酸铵、柠檬酸铵为浸出剂的浸矿试验。浸出固定条件为:浸出剂铵盐浓度 30 g/L、液固比 (L/S) 4、常温浸出时间 2 h;试验用矿粉 -180 μm 含量为 69.48%,每次投矿 100.00 g。不同浸出剂的浸出试验结果见表 2。

表 2 不同浸出剂的浸出试验结果

Table 2 The leaching results of different leaching agent

浸出剂	硫酸铵	氯化铵	硝酸铵	乙酸铵	柠檬酸铵
浸出液体积/mL	445	429	447	430	443
TREO 含量/(mg·L ⁻¹)	41.2	44.6	41.5	41.1	39.9
TREO 浸出率/%	33.15	34.60	33.55	31.96	31.96

由表 2 可知,在常温(22 $^{\circ}\text{C}$)下,不同铵盐浸出剂的搅拌浸出试验获得稀土浸出率为 31.96%~34.60%,变化幅度不大,但从铵盐价格、稀土浸出率的高低、浸出时对杂质钙的抑制能力多方面综合考虑,选择硫酸铵为浸出剂较为适宜。

2.2 搅拌浸出条件试验

2.2.1 浸出时间试验

浸出固定条件:L/S 为 4:1、浸出剂含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g/L、每次使用 100.00 g 矿粉,常温下进行浸出时间条件试验,试验结果见图 1。

由图 1 可知,矿样中稀土的浸出率随反应时间的增加而升高。浸出 90 min,稀土浸出率达 34.94%。反应 90 min 后,稀土浸出率随时间的延长变化已不明显。因此,选择浸出时间为 90 min。

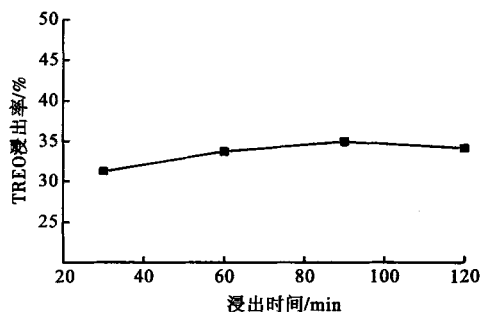


图 1 浸出时间对稀土浸出率的影响

Fig. 1 Effect of leaching time on the leaching rate of rare earth

2.2.2 浸出温度试验

浸出固定条件:浸出时 90 min、浸出液固比 4、浸出剂含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g/L、使用 100.00 g 矿粉,进行浸出温度试验,试验结果见图 2。

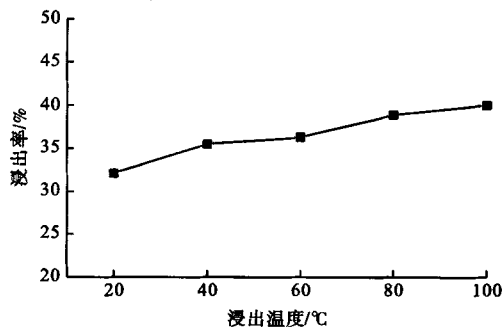


图 2 浸出温度对稀土浸出率的影响

Fig. 2 Effect of leaching temperature on the leaching rate of rare earth

由图 2 可知,矿样的稀土浸出率随浸出温度的升高而增加。当浸出温度超过 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,稀土浸出率随温度的升高增加已不明显。因此,可选择浸出温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.3 浸出剂硫酸铵浓度试验

浸出固定条件:浸出温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、浸出时 90 min、液固比 4、使用 100.00 g 矿粉,进行浸出剂硫酸铵浓度试验,试验结果见图 3。

由图 3 可知,当浸出剂硫酸铵浓度 > 10 g/L 时,随着浸出剂浓度的增加,稀土浸出率未见进一步提高。因此,可选择浸出剂硫酸铵浓度为 10 g/L。

2.2.4 浸出液固比试验

在浸出温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、浸出时间 90 min、浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度 10 g/L、每次使用 100.00 g 矿粉的条件下进行液固比试验,试验结果见图 4。

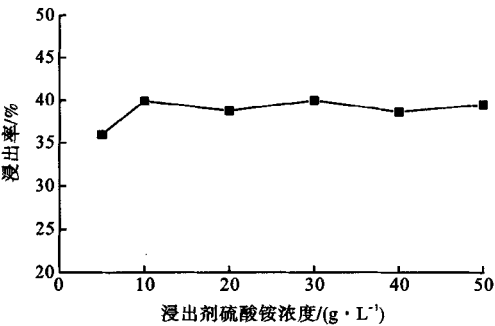


图3 浸出剂硫酸铵浓度对稀土浸出率的影响

Fig.3 Effect of the concentration of ammonium sulfate on the leaching rate of rare earth

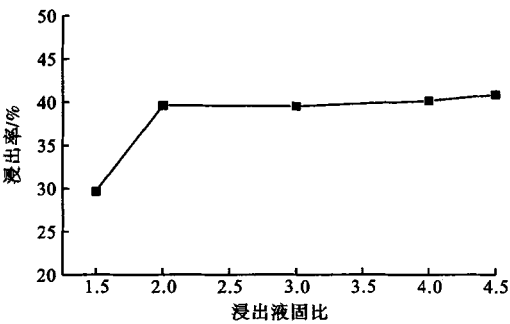


图4 浸出液固比对稀土浸出率的影响

Fig.4 Effect of the ratio of liquid to solid on the leaching rate of rare earth

由图4可知,浸出试验中,当浸出液固比为2时,其稀土浸出率约为39.64%,继续增大浸出液固比,稀土浸出率增加不明显,可选择浸出液固比为2。

2.3 不同浸出方式对稀土浸出性能的影响

2.3.1 搅拌浸出试验

经过条件试验确定的搅拌浸出综合条件为:浸出温度80℃、浸出时间90 min、浸出剂硫酸铵浓度10 g/L、浸出液固比(L/S)为2:1。每次投入100.00 g矿粉进行浸出综合条件试验,其结果见表3。

表3 搅拌浸出试验结果

Table 3 Results of agitation leaching

试验编号	1	2	3
浸出液			
体积/mL	229	290	277
TREO/(mg·L ⁻¹)	93.0	72.9	76.2
TREO 浸出率/%	38.51	38.23	38.17
离子型稀土浸出率/%	92.37	91.70	91.56

由表3可知,以硫酸铵为浸出剂在试验确定的综合条件下浸出,稀土的平均浸出率达38.30%,矿石中离子吸附型稀土浸出率平均为91.88%。

2.3.2 池浸试验

以硫酸铵为浸出剂搅拌浸出煤系高硫稀有金属复合矿,虽然可在90 min的较短时间浸出复合矿中

绝大部分以离子吸附形态存在的稀土金属离子,但反应过程需加热,搅拌也消耗动力。为了降低浸出矿石的能耗,进行了矿样的池浸试验研究。

池浸综合条件为:常温浸出时间16 h、浸出剂硫酸铵浓度15 g/L、浸出液固比(L/S)为1.5。试验结果见表4。

表4 池浸综合条件试验结果

Table 4 The results of comprehensive-factor pond leaching

试验编号	1	2	3
投矿量/g	500	1000	1000
体积/mL	710	1377	1358
TREO/(mg·L ⁻¹)	118	117	124
浸出液			
Ca/(mg·L ⁻¹)	399	-	458
Mg/(mg·L ⁻¹)	102	-	110
Al/(mg·L ⁻¹)	1960	-	2090
体积/mL	163	310	317
TREO/(mg·L ⁻¹)	54.5	81.2	52.1
洗液			
Ca/(mg·L ⁻¹)	320	-	325
Mg/(mg·L ⁻¹)	51.1	-	54.8
Al/(mg·L ⁻¹)	871	-	802
TREO/%	33.51	33.68	33.44
浸出率			
Ca/%	13.74	-	16.73
Mg/%	5.67	-	6.36
Al/%	2.25	-	2.27

由表4可知,每批投料500 g,其稀土浸出率为33.51%;每批投矿1000 g,其稀土浸出率平均为33.56%,离子型稀土的浸出率平均为80.50%,试验结果再现性较好。

2.3.3 渗滤浸出试验

渗滤浸出试验条件:每次投矿2000 g,首先以低浓度稀土溶液(为含硫酸铵约15 g/L、TREO 258 mg/L、Al 2490 mg/L、Fe 331 mg/L的浸出液)2000 mL进行常温渗透浸出,然后再以1000 mL硫酸铵为15 g/L的浸出剂渗透浸出。试验结果见表5。

表5 渗滤浸出试验结果

Table 5 The results of percolation leaching

名称	N-171-5 浸出液-1	N-171-5 浸出液-2	N-171-15 浸出液-1	N-171-15 浸出液-2
体积/mL	1672	1076	1710	1046
TREO	447	152	460	139
浸出液/ (mg·L ⁻¹)				
Al	4740	2050	4670	1950
Fe	1570	297	1700	232
Cu	242	61.5	-	-
Zn	58.2	15.2	-	-
浸出率 /%				
TREO	35.71	37.61		
Al	1.89	1.85		
Fe	1.06	1.16		

矿样的渗滤浸出性能较好,渗滤浸出8 h即可

完成,3 个批次的渗滤浸出稀土浸出率平均为 36.98% (另一批试验的稀土浸出率为 37.62%);矿石的离子型稀土浸出率平均为 88.70%。表 5 的浸出试验结果表明,以含铝、铁等杂质离子的低浓度稀土浸出液作为浸出剂浸出矿样,仍然可获得较高的离子型稀土浸出率。

搅拌浸出、池浸、渗滤浸出的稀土浸出率分别为 38.30%、33.56%、36.98%。相应地,搅拌浸出、池浸、渗滤浸出的离子型稀土浸出率分别为 91.88%、80.50%、88.70%。三种浸出方式均可获得较高的离子型稀土浸出率。渗滤浸出得到的浸出液稀土含量较高,该浸矿方法适应性较强。

3 结 语

(1) 针对重庆地区煤系高硫稀有金属复合矿,分别以硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、乙酸铵、柠檬酸铵为浸出剂浸出矿样,稀土浸出率为 31.96% ~ 34.60%。从铵盐价格、稀土浸出率的高低、浸出时对杂质 Ca 的抑制能力多方面综合考虑,选择硫酸铵为浸出剂较为合适。

(2) 搅拌浸出、池浸、渗滤浸出的离子型稀土浸

出率分别为 91.88%、80.50%、88.70%。三种浸出方式均可取得较高的离子型稀土浸出率。渗滤浸出便于得到稀土含量较高的浸出液,浸出过程能耗较低,该浸矿方法适应性较强。

(3) 浸出试验表明,使用硫酸铵浓度为 15 g/L 的溶液为浸出剂在室温下渗滤浸出矿样,即可获得较高的离子型稀土浸出率。而且低浓度稀土浸出液返回工艺过程作为浸出剂浸出矿样,同样可获得较高的离子型稀土浸出技术指标。

参考文献:

- [1] 李博,刘述平,刘东,等.低品位稀有金属复合矿的浸出性能研究[J].稀有金属与硬质合金,2015(1):18-20.
- [2] 代世峰,任德贻,周义平,等.煤型稀有金属矿床:成因类型、赋存状态和利用评价[J].煤炭学报,2014,39(8):1707-1715.
- [3] 任忠宝,余良晖.稀土资源储备刻不容缓[J].地球学报,2011,32(4):507-512.
- [4] 张长庚,毛燕红.离子型稀土矿中稀土与非稀土元素浸出关系的研究[J].稀有金属,1991(3):175-179.
- [5] 罗仙平,陈晓明,梁长利,等.一种风化壳淋积型离子稀土矿的浸出方法[P].中国:CN103255301A,2013.

Research on Ammonium Salt Leaching of Rare Earth from Coal-measures High-sulfur Rare Metal Complex Ore in Chongqing

Li Chao, Liu Shuping, Hui Bo, Tang Xiangping, Feng Xueru

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Coal-measures high-sulfur rare metal complex ore in Chongqing contains rare earth, niobium and other rare metals. Part of rare earth exists as a state of ionic adsorption in the ore, which can be used as new high-sulfur rare metal complex ore resources. Ammonium salt was used as leaching agent and the effects of different kinds of ammonium salt, leaching method and leaching conditions on leaching of rare earth were studied. The results show that the rare earth leaching rate varied from 31.96% to 34.60% with ammonium sulfate, ammonium chloride, ammonium nitrate, ammonium acetate and ammonium citrate as leaching agent respectively. The rare earth leaching rate of composite ore with ammonium chloride as leaching agent was 34.60%, slightly higher than the other ammonium salt. From the price of ammonium salt, the leaching rate of rare earth, and the inhibition of the impurities of calcium considerations, ammonium sulfate was chosen as the appropriate leaching agent, Ammonium sulfate was used as leaching agent, and leaching experiments were carried out under different type of leaching method, such as agitated leaching, pond leaching and percolation leaching. The leaching rate of ion-type rare earth was 91.88%, 80.50%, 88.70%, respectively. The results showed that the high leaching rate was acquired.

Keywords: Rare earth; Ammonium sulfate; Leaching