

广东某稀土浸出试验与除杂化学分析

王浩林, 王强强, 王礼平, 余新阳

(江西理工大学江西省矿业工程重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 某稀土中 TREO 离子相含量 0.1%, 采用硫酸铵作浸出剂从浸出剂浓度、淋洗液固比和淋浸速度, 做了相关的条件试验, 并得出最佳浸出条件, 同时针对稀土浸出液除杂问题从离子浓度层面做了相关的化学分析, 在淋出液稀土浓度 1.10 g/L, pH=4.21 左右, 杂质主要是 Al_2O_3 , 含量 0.42 g/L, 试验既要满足使用碳酸氢铵有效的去除 Al_2O_3 , 又能尽量减少碳酸稀土的沉淀而造成稀土的损失, 通过溶液化学分析得到了最佳的除杂 pH 值为 5.0, 最终稀土沉淀作业回收率最高为 99.706% 的优良指标。

关键词: 稀土浸出; 除杂; 溶液化学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.013

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0061-05

离子吸附型稀土矿是 1969 年在我国江西首先被发现的一种新型外生稀土矿物^[1]。离子吸附型稀土矿中的稀土一般赋存于风化壳矿床中, 其原矿品位很低, 一般稀土氧化物 (REO) 含量仅 0.05% ~ 0.2%。在选矿技术上常用浸出的方法获取, 采用硫酸铵作浸出剂, 实现了低浓度淋洗, 减少了浸矿试剂的消耗, 避免了浸矿剂对土壤的污染, 这使得选矿的经济效益与社会效益都明显增大^[2]。针对广东某稀土提取, 采用铵盐浸出, 从浸出剂浓度、淋洗液固比和淋浸速度, 做了相关的条件试验, 并得出最佳浸出条件, 同时针对稀土浸出液除杂问题从离子浓度层面做了相关的化学分析,

得到了最佳的除杂 pH 值。

1 稀土提取技术研究

对广东某稀土矿离子相进行化验, 结果见表 1, 由表 1 可知, 该稀土矿属离子吸附型稀土风化壳矿床, 其稀土元素主要呈离子状态吸附于高岭土中。参照国内同类矿山成功生产经验, 本次稀土提取技术路线为: 浸出工艺为渗滤浸出, 浸出剂为 $(NH_4)_2SO_4$, 沉淀剂为 NH_4HCO_3 , 试验主要装置为内径 110 mm、高 1000 mm 的浸出柱。考察了浸出剂浓度、淋洗液固比和淋洗速度等条件对稀土提取效果的影响。

表 1 稀土提取试验研究原矿稀土离子相配分分析结果 / %
Table 1 Analysis of extraction study on rare earth ions distribution

La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3	HO_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3	TREO
25.08	2.97	5.11	17.20	3.53	0.33	4.12	0.72	4.19	0.86	2.39	0.32	2.11	0.30	30.78	0.10

1.1 浸出剂浓度试验

本次试验研究以 $(NH_4)_2SO_4$ 为浸出剂, 考察了浸出剂浓度对浸出效果的影响。固定试验原矿用量 2 kg/次, 淋洗液固比 0.5:1, 淋浸速度

0.5 mL/min, 滴加 500 mL 清水作顶补水。当无淋出液渗滤时, 即停止试验, 收集淋出液并测量体积, 分析其中稀土含量, 计算浸出率。试验结果见图 1。

收稿日期: 2017-03-10

基金项目: 江西省科技厅项目 20161BAB216125

作者简介: 王浩林 (1989-), 男, 硕士研究生在读, 研究方向为浮选药剂与理论研究。

通讯作者: 余新阳 (1979-), 男, 江西理工大学副教授, 主要研究方向是浮选药剂与工艺。

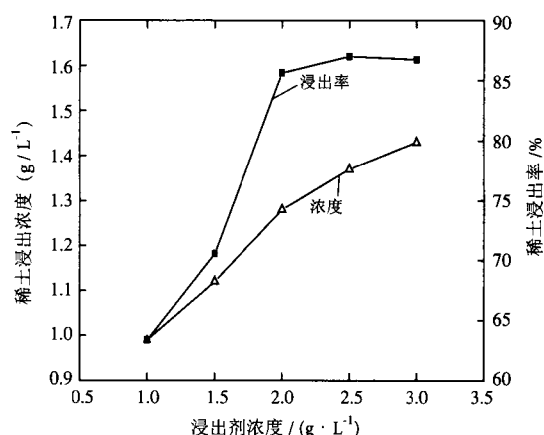


图1 浸出剂浓度对浸出影响

Fig.1 The effect of leaching agent concentration on leaching

由图可知,当浸出剂浓度太低,浸出液中稀土含量和原矿浸出率都不高;随着浸出剂浓度的增加,稀土浸出率都呈明显上升趋势,稀土浸出浓度上升相对缓慢;当浸出剂质量浓度达 2 g/L 时,浸出率趋于稳定,因此综合考虑,研究确定浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度为 2 g/L 为宜,此时稀土浸出率为 85.63%,稀土浸出浓度达到 1.28 g/L。

1.2 淋洗液固比对稀土元素浸出效果的影响

固定浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度 2%, 试验原矿用量 2 kg/ 次, 淋浸速度 0.5 mL/min, 渗浸完后, 再滴加 500 mL 清水作顶补水, 试验结果见图 2。

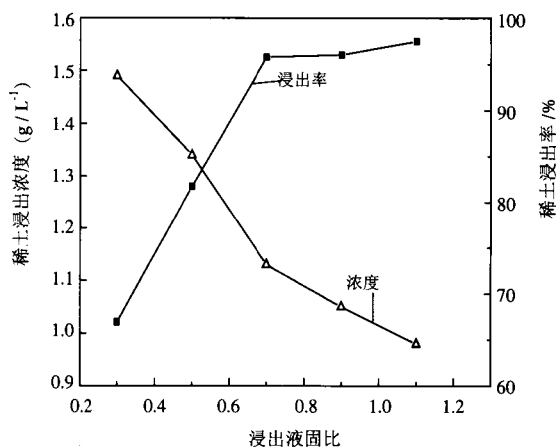


图2 浸出剂液固比对浸出影响

Fig. 2 Effect of liquid - solid ratio of leaching agent on leaching

由图 2 可知,随着浸出液固比的增加,原矿稀土元素浸出率不断增加,但淋出液稀土浓度却不断减小,为了便于淋洗液的后续处理,通常淋出液稀土浓度不宜太低,因此综合考虑,研究确定最佳

浸出液固比为 0.7:1, 此时淋出液稀土浓度和浸出率分别为 1.13 g/L、95.76%。

1.3 淋浸速度比对稀土元素浸出效果的影响

固定浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度 2%、原矿用量 2 kg/ 次、淋洗液固比 0.7 : 1、顶补水 500 mL, 试验结果见图 3。

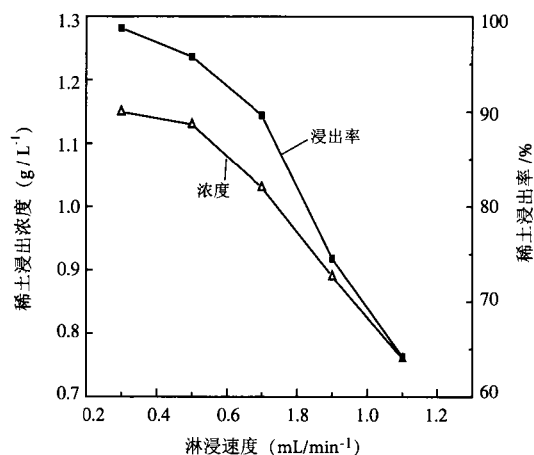


图3 淋浸速度对浸出影响

Fig. 3 The effect of leaching speed on leaching

由图 3 可知,随着淋浸速度增大,淋出液稀土浓度及浸出率均表现出下降趋势,当浸出液淋洗速度为 0.5 mL/min 时,淋出液稀土浓度为 1.13 g/L、原矿浸出率 95.76%;若进一步增大淋浸速度对稀土浸出效果极差,若过分降低淋浸速度,会使矿物表面稀土离子的浓度增大,从而导致溶液扩散速度降低,周期增长;因此,研究确定浸出液淋洗速度 0.5 mL/min 为好。

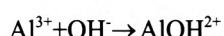
2 淋出液除杂 pH 值条件化学分析与试验验证

采用铵盐从离子型稀土矿中淋洗稀土元素时,一些成铝、铁等杂质会和稀土离子一起被浸出剂交换下来而进入淋洗液中,不仅降低稀土产品纯度,而且还会增加原料消耗。根据原矿和淋洗液主要化学成分分析可知,该稀土矿淋洗液中的主要杂质为铝,因此,为了提高碳酸稀土产品纯度,对淋洗液进行除杂是必不可少的。工业生产中,通常采用碳酸氢铵溶液对浸出液进行预处理,控制 pH 值为 5 左右,以除去绝大部分铝,澄清后将上清液进行稀土沉淀。

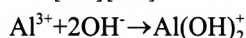
此次淋出液稀土浓度 1.10 g/L, pH=4.21 左右, 杂质主要是 Al_2O_3 , 含量 0.42 g/L; 试验既要满足使用碳酸氢铵有效的去除 Al_2O_3 , 又能尽量减少碳酸稀土的沉淀而造成稀土的损失, 因此必须控制一个合理 pH 范围来指导除杂试验, 针对该 pH 范围做以下研究。

2.1 图解分析 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 最大沉淀 pH 值范围

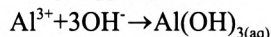
在稀土浸出液中 Al^{3+} 存在以下平衡^[3-5]:



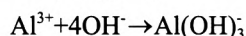
$$\beta_1 = \frac{[\text{AlOH}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]} = 10^{9.01}$$



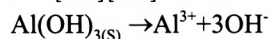
$$\beta_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^2} = 10^{18.7}$$



$$\beta_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3} = 10^{27.0}$$



$$\beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} = 10^{33.0}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-33.5}$$

又因为 $\text{pH} - \log[\text{OH}^-] = 14$, 联立以上方程可得各络合离子关系如下:

$$\log[\text{Al}^{3+}] = 8.5 - 3\text{pH}$$

$$\log[\text{AlOH}^{2+}] = 3.51 - 2\text{pH}$$

$$\log[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = -0.8 - \text{pH}$$

$$\log[\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}] = -6.5$$

$$\log[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = -14.5 - \text{pH}$$

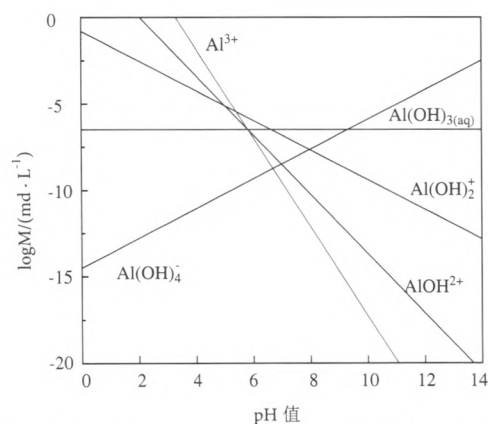
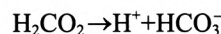


图 4 不同 pH 条件下 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度对数图 LSD
Fig. 4 Solubility of $\text{Al}(\text{OH})_3$ at Different pH LSD

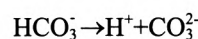
由络合离子关系式可以做出各离子在不同 pH 条件下 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度对数图的 LSD, 如图 4。由图 4 可知随着 pH 的增大, Al^{3+} 以及 AlOH^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 的浓度都在减小, 只有 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的浓度在增大。从斜率来看, Al^{3+} 斜率最大减小的最快, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 斜率最小减少的最慢, 其中在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (aq) 以下的就是沉淀生成的最大 pH 值范围, 即 5.0 到 8.0 之间。在该范围内可使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀最大, 是最有效的除杂 pH 范围。

2.2 图解分析 NH_4HCO_3 对稀土沉淀影响

在加入 NH_4HCO_3 的淋浸液中存在一下平衡方程^[3-5]:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \times 10^{-7}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.6 \times 10^{-11}$$

于是分布律如下:

$$\Phi_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{C}]} = \frac{1}{1 + \beta_1^H[\text{H}^+] + \beta_2^H[\text{H}^+]^2}$$

$$\Phi_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}]} = K_1^H \Phi_0 [\text{H}^+]$$

$$\Phi_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{C}]} = \beta_2^H \Phi_0 [\text{H}^+]^2$$

又因为 $K_1^H = K_{a1}^{-1}$, $K_2^H = K_{a2}^{-1}$, $K_1^H = \beta_1^H$, $\beta_2^H = K_1^H K_2^H$; 带入上述方程可得结果见图 5。

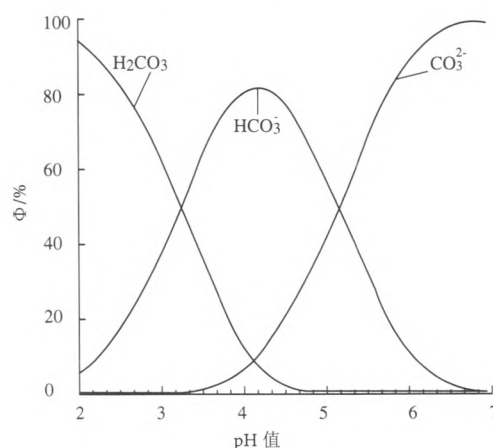


图 5 NH_4HCO_3 中含 C 组分的分布系数图
Fig. 5 Distribution coefficient of C component in NH_4HCO_3

由图 5 可知 pH 值从 3.25 到 5.2 时浸出液中 HCO_3^- 的分布系数大于 H_2CO_3 和 CO_3^{2-} , 此时的浸出液含碳组分主要是 HCO_3^- , 该组分在 $\text{pH}=4.2$ 时分布律达到最高, pH 值从 4.2 到 5.2 的变化过程中 HCO_3^- 的分布率在逐渐减小, 而 CO_3^{2-} 的分布律在逐渐增大, $\text{pH}=5.2$ 时两者相等, 之后两者变化趋势相反, CO_3^{2-} 占据主导优势, 从变化趋势来看 $\text{pH}=5.2$ 之后浸出液中 CO_3^{2-} 占主要, 会和浸出液中的稀土离子反应形成碳酸稀土沉淀, 造成稀土的损失, 因此除杂时浸出液应控制在 $\text{pH} \leq 5.2$ 。

当 pH 值范围在 5.0 ~ 5.2 时, 既能满足碳酸氢铵有效的去除 Al_2O_3 , 又能尽量减少碳酸稀土的沉淀而造成稀土的损失, 因此该范围可以进一步指导除杂试验研究。

为此在浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度 2%、试验原矿用量 2 kg/ 次、淋洗液固比 0.7: 1、液浸速度 0.5 mL/min, 顶补水 500 mL 的条件下获得淋出液; 淋出液稀土浓度 1.10 g/L, Al_2O_3 含量 0.42 g/L, $\text{pH}=4.21$ 左右; 每次用于沉淀除杂的淋出液体积为 800 mL, 沉淀剂为 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 饱和溶液, 试验结果见图 6。

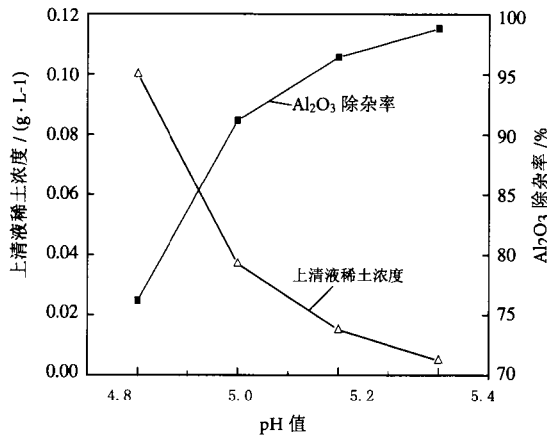


图 6 稀土浸出液除杂

Fig.6 Impurity of rare earth leaching solution

由图 6 可知, 随着除杂 pH 值的升高, 除杂率越来越高, 上清液中 Al_2O_3 含量越来越低, 但若 pH 值太高会导致部分稀土元素沉淀, 使的上清液稀土浓度降低造成稀土总量的损失; 因此, 最佳除杂 $\text{pH}=5.0$, 此时淋出液中 Al_2O_3 含量可从 0.42 g/L 降为 0.037 g/L, 而其中稀土元素的作业回收率为 95.455%, 碳酸氢铵用量 1.443 kg/t 原矿。

3 稀土元素沉淀试验研究

固定原矿稀土浸出试验条件: 浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度 2%、试验原矿用量 8 kg/ 次、淋洗液固比 0.7: 1、液淋洗速度 0.5 mL/min, 顶补水 500 mL。固定淋出液沉淀除杂试验条件: 取淋出液 4000 mL, 沉淀剂为 NH_4HCO_3 饱和溶液, 除杂 $\text{pH}=5.0$ 。经过除杂获得的上清液进入稀土沉淀作业, 分别控制除杂 pH 值为 6.5、6.7、6.9 和 7.1 试验结果见图 7。

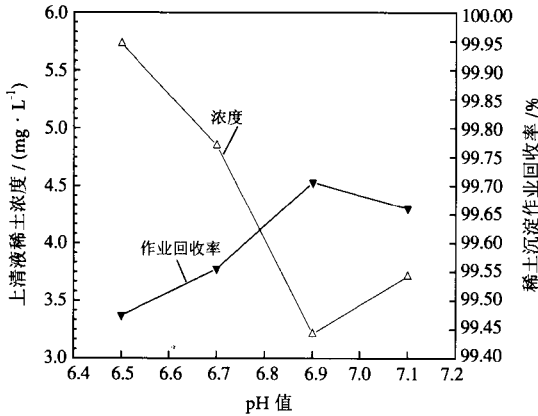


图 7 稀土元素沉淀试验

Fig. 7 Rare earth element precipitation test

研究结果表明, 随着 pH 值的升高沉淀上清液稀土浓度先下降后升高, 稀土沉淀作业回收率先升高后下降, 在 $\text{pH}=6.9$ 时沉淀上清液稀土浓度最低为 3.21 mg/L, 稀土沉淀作业回收率最高为 99.706%, 因此根据以上研究认为 $\text{pH}=6.9$ 较为合适, 此时碳酸氢铵用量 5.21 kg/t。最终稀土产品配分及主要杂质分析见表 2。

表 2 稀土产品配分及杂质分析结果 /%

Table2 Rare earth production distribution and impurity analysis results

La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3
25.57	2.43	5.15	17.28	3.62	0.29	4.16	0.67	4.22	0.84	2.39	0.31	1.98	0.27	30.84

TREO(烧后)88.72%; Al_2O_3 含量 2.83%; 烧失量 33.88%

4 结 论

(1) 某稀土浸出最佳条件：浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量浓度为 2 g/L，浸出液固比为 0.7:1，浸出液淋洗速度 0.5 mL/min，可以得到淋出液稀土浓度为 1.13 g/L、原矿浸出率 95.76% 的优良指标。

(2) 针对稀土浸出液除杂问题从离子浓度层面做了相关的化学分析，在淋出液稀土浓度 1.10 g/L，pH=4.21 左右，杂质主要是 Al_2O_3 ，含量 0.42 g/L，试验既要满足使用碳酸氢铵有效的去除 Al_2O_3 ，又能尽量减少碳酸稀土的沉淀而造成稀土的损失，通过溶液化学分析得到了最佳的除杂 pH 值为 5.0，最终稀土沉淀作业回收率最高为 99.706% 的优良指标，为今后稀土浸出液中的除杂 pH 值控制提供了依据。

参考文献：

- [1] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展 [J]. 稀土, 2015(3):109-115.
- [2] 罗仙平, 邱廷省, 严群, 等. 风化壳淋积型稀土矿的化学提取技术研究进展及发展方向 [J]. 南方冶金学院学报, 2002, 23(5):1-6.
- [3] 何凤姣, 刘红玲. 《无机化学》[M]. 北京: 科学出版社, 2001.09.
- [4] 林强, 蒋玉仁. 《选矿与冶金药剂分子设计》[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.12.
- [5] 王淀佐, 胡岳华. 《浮选溶液化学》[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.11.

Leaching Test and Impurity Removal of Rare Earth

Wang Haolin, Wang Qiangqiang, Wang Liping, Yu Xinyang

(Jiangxi Provincial Key Laboratory of mining engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: The ion phase content of TREO in a certain rare earth was 0.1%, and the relevant conditional test were carried on from aspects of leaching agent concentration, solid - liquid ratio leaching and leaching rate by using ammonium sulfate as leaching agent, obtaining the best leaching condition and make the relevant chemical analysis of impurity for the rare earth leaching agent from the layer of ion concentration simultaneously. In the condition of the leaching solution rare earth concentration by 1.10 g/L, pH = 4.21 or so, the main impurity is Al_2O_3 by the content of 0.42 g / L, the test should not only meet the effective removal of Al_2O_3 by ammonium bicarbonate, but also to minimize the loss of rare earth caused by the precipitation of carbonate rare earth. The results showed that the optimum pH value was 5.0, and the recovery rate of rare earth precipitation was 99.706%.

Keywords: Rare earth leaching ; Impurity; Solution chemistry

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告