

不同深度离子型稀土矿连续浸出实验

李超^{1,2}, 舒荣波^{1,2}, 程蓉^{1,2}, 张琪¹, 蒲杨名¹, 徐易鸣¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国地质调查局矿山生态保护修复技术中心(西部), 四川省稀土技术创新中心, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。以赣州地区某离子型稀土矿为研究对象, 采用连续搅拌浸出和柱浸的方式, 研究不同条件下矿样中稀土及杂质元素的浸出情况, 为离子型稀土矿产资源的绿色高效开采提供参考。实验结果表明: 连续搅拌浸出过程中稀土浸出率均在 80% 左右, 二次浸出液中 TREO/Al 明显增大, TREO/Ca 明显减小, TREO/Mg 略微减小; 柱浸实验中随着浸矿深度的增加, 浸出液 pH 值逐步上升, TREO/Al 增加至 15.52, TREO/Ca 降低至 0.64。稀土浸出率均达到 96% 以上, 但随着深度的增加轻稀土配分由 49.43% 上升到了 53.28%, 重稀土配分从 35.91% 逐步下降至 32.18%。连续搅拌浸出和柱浸实验均表明随着矿样深度的增加, 稀土浸出率无明显降低, 低品位矿层稀土浸出仍然具有一定的可行性。

关键词:冶金工程; 离子型稀土矿; 搅拌浸出; 柱浸; 稀土配分

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.012

中图分类号: TD983;TF845 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0078-05

离子型稀土矿也叫风化壳淋积型稀土矿, 国内主要分布在江西、广东、福建、湖南、广西、云南、浙江等南方地区。离子型稀土矿配分齐全, 含有大量的中重稀土, 是我国十分重要的战略矿产资源^[1-4]。池汝安等认为离子型稀土成矿需满足三个条件, 一是原岩中必须有稀土, 二是稀土必须是赋存在可风化的稀土矿物和副矿物上, 三是原岩必须处于温暖湿润的气候地区, 原岩风化后形成离子吸附型稀土矿^[5-6]。按照稀土配分的差异性, 可将离子型稀土矿分为三类: 中重稀土配分型、重稀土配分型和轻稀土配分型。中重稀土配分型矿山约占 90%, 重稀土和轻稀土配分类型矿山分别占 8%、2% 左右^[7]。离子型稀土矿开采工艺先后经历了池浸、堆浸、原地浸出三种, 现行主流工艺为原地浸出^[3-4], 堆浸仍用于少数地区抢救性开采。近年来, 中国地质科学院矿产综合利用研究所在原地浸矿的基础上, 提出原位渗流控制开采新技术^[8], 有望进一步促进离子型稀土矿绿色高效开采技术的发展。

赣州素有“稀土王国”的美誉, 离子型稀土矿产资源非常丰富, 1969 年底, 离子型稀土矿首次发现就在赣州龙南地区^[9-10]。本文所用矿样均取自赣州地区, 通过连续搅拌浸出和柱浸进行了相关实验, 模拟现场不同深度矿样连续浸出过程中稀土及杂质浸出变化情况, 可为原地浸出或原位渗流控制开采工艺提供参考。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

实验原料取自赣州地区某离子型稀土矿山, 所在区域海拔 485 m, 主要为变质岩型离子型稀土矿, 不同深度样品主要化学成分见表 1, 主要成分采用 X 荧光光谱进行检测, 稀土氧化物总量 TREO (全相) 通过化学分析法进行测定。

从表 1 可以看出原料中不同深度的稀土含量随着深度有下降趋势, 样品随着深度的增加, 黏土成分减少, 砂土成分增加, 但基本元素组成变化不大, 符合风化淋积型矿区成矿原理^[5]。

收稿日期: 2022-07-29

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20230039); 科技部国家重点研发计划课题 (2021YFC2902201)

作者简介: 李超 (1989-), 男, 工程师, 主要从事矿山生态调查修复相关工作。

表1 矿样主要化学成分/%
Table 1 Main chemical composition of mineral samples

名称	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	TREO
ZK-1 (6~10 m)	0.268	16.701	67.680	0.056	4.654	0.037	0.510	0.094	3.296	0.045
ZK-2 (11~15 m)	0.243	16.399	67.758	0.063	4.543	0.039	0.545	0.118	3.744	0.025
ZK-3 (16~20 m)	0.302	16.604	67.793	0.049	3.800	0.065	0.511	0.069	3.592	0.044
ZK-4 (21~23 m)	0.226	17.386	66.903	0.046	4.495	0.032	0.536	0.088	3.479	0.022

1.2 试剂及设备

实验所用主要试剂：分析纯硫酸铵、蒸馏水等。主要设备：H01-3 恒温磁力搅拌器、Φ5 cm×50 cm 柱浸装置、电子天平、Φ10 cm 布氏漏斗、CS101-3EB 电热鼓风干燥箱。

1.3 实验方法

1.3.1 不同深度矿样 pH 值测定

样品 pH 值测定参照国家环境保护标准《土壤 pH 值的测定 电位法 (HJ 962-2018)》，以蒸馏水为浸提剂，液固比 L/S (蒸馏水与矿样质量比) 为 2.5:1，将 pH 值电极浸入悬浊液，在一定的温度下测得矿样的 pH 值。

1.3.2 矿样离子相稀土含量测定

离子相稀土含量测定方法参考行业标准《离子型稀土原矿化学分析方法离子相稀土总量的测定 (XB/T 619-2015)》，首先对矿样进行充分淋滤并收集淋滤液，测量淋滤液体积，并送样分析检测液体中稀土含量，从而计算出矿样中离子相稀土品位。

1.3.3 连续搅拌浸出

称取一定量矿样 A 放入烧杯中，加入已知液固比 L/S 对应体积的浸出剂，放入设定温度 25 ℃ 的恒温磁力搅拌器中，搅拌浸出一段时间，过滤后得到一次浸出液，滤渣用少许硫酸铵洗涤后得到一次洗液；称取一定量的矿样 B，置于烧杯中，加入已知液固比 L/S 对应体积的一次浸出液，重复上述浸出过程，过滤得到二次浸出液，滤渣用少许硫酸铵洗涤后得到二次洗液，送样分析检测两次浸出液及洗液中稀土及杂质元素含量。

1.3.4 不同深度柱浸

设计不同深度矿样进行柱浸实验，分别称取不同深度矿样均匀装入 Φ5 cm×50 cm 柱浸装置中，按照设置的液固比加入浸矿剂，底部收取流出液，送样分析检测稀土及杂质浓度变化情况。

2 结果与讨论

2.1 矿样 pH 值及离子相稀土含量

2.1.1 矿样 pH 值

分别取四个不同深度样品 10.00 g，以 25 mL 蒸馏水为浸提剂，混合分散均匀后将 pH 值电极浸入悬浊液，在室温下测得矿样的 pH 值，表 2 结果显示浅层矿样 pH 值略低于深层矿样。

表2 矿样 pH 值测定结果
Table 2 Determination results of pH value

名称	ZK-1	ZK-2	ZK-3	ZK-4
pH值	5.23	6.18	6.26	6.08

2.1.2 矿样离子相稀土含量

离子相稀土含量采用淋洗后测定淋洗液中稀土含量的方法进行测定。淋洗液固比 L/S 为 3，即取一定量的矿样置于布氏漏斗中，分四次加入 20 g/L 硫酸铵淋洗液共计 150 mL，后一次待前一次流干后再加，记录淋洗液总体积，分析测量淋洗液中稀土含量，计算矿样中离子相稀土品位。表 3 实验结果可以看出，稀土矿样中浅层离子相稀土含量较高，可达 224.8 g/t，较深层稀土矿样离子相稀土含量仅 140 g/t 左右。

表3 矿样离子相稀土含量测定结果
Table 3 Analysis results of rare earth content in ionic phase of ore samples

名称	淋洗液体积/mL	pH值	淋洗液中各元素含量/(mg/L)					矿样TREO
			TFe	Al	Ca	Mg	TREO	(离子相) 品位/(g/t)
ZK-1	126	4.45	0.076	26.0	59.6	27.5	89.2	224.8
ZK-2	126	4.90	<0.01	1.95	96.1	24.1	58.1	146.4
ZK-3	130	5.14	<0.01	0.226	98.3	24.1	54.0	140.4
ZK-4	126	5.08	<0.01	0.642	150	41.9	58.7	147.9

从表 3 可以看出，随着矿体深度的增加，淋洗液 pH 值有逐步上升的趋势，ZK-1、ZK-2 淋洗液 pH 值低于 5，ZK-3、ZK-4 淋洗液 pH 值已经超过 5，但均低于浸出剂初始 pH 值 5.38，表明矿样中少量 H⁺ 被交换下来，与池汝安等研究结果一致^[5]。随着矿样深度的增加，淋洗过程中铝离子含量下降明显，钙离子含量显著上升，镁离子含量变化较小。

从图1淋洗液中稀土元素配分分析结果可以看出,实验中取用的样品属于典型信丰型中重稀土矿^[3],钇的配分较高,占比极高值达到30.17%,但随着深度的增加配分逐渐减少,呈现表层富集的趋势。

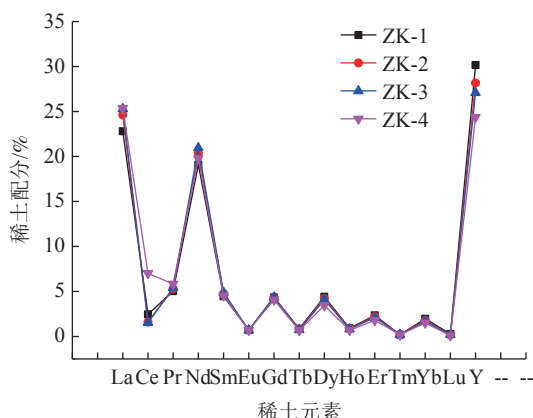


图1 不同深度样品淋洗液稀土配分

Fig.1 Rare earth partition of eluents at different depths

2.2 连续搅拌浸出

以20 g/L硫酸铵作为浸矿剂对浅层矿样ZK-1进行搅拌浸出,浸出后浸矿液对深层矿样ZK-4进行二次浸出,分析检测两次浸出液中稀土及杂质含量的变化情况。一次浸出矿样50 g,浸出剂100 mL,浸出时间20 min,50 mL洗液洗涤。二次浸出取矿样30 g,浸出剂取一次浸出液60 mL,浸出时间20 min,30 mL洗液洗涤,实验结果见表4。

从表4实验结果可以看出两次搅拌浸出过程中,稀土浸出率差距不大,在80%左右,铝的含量明显降低,钙含量增加,镁含量变化不明显,与前期淋洗实验现象一致。通过分析溶液中稀土

与杂质元素质量比看出,二次浸出液中TREO/Al明显增大,TREO/Ca明显减小,TREO/Mg略微减小,具有明显的规律,具体分析结果见表5。

表4 连续搅拌浸出实验结果

Table 4 Continuous stirring leaching test results

名称	体积/ mL	pH 值	溶液中各元 素含量/(mg/L)					TREO 浸出 率/%
			TREO	Al	Ca	Mg	TFe	
一次 浸出液	82	4.27	82.2	17.5	67.9	46.1	<0.01	79.50
浸出 洗液	57	4.73	38.5	7.53	31.8	22.5	<0.01	
二次 浸出液	54	4.57	127	6.91	223	90.3	<0.01	82.34
浸出 洗液	30	4.86	57.6	3.89	99.3	46.1	<0.01	

表5 连续搅拌浸出溶液中稀土与杂质质量比

Table 5 Mass ratio of rare earth to impurities in the continuous stirring leaching solution

名称		TREO/Al	TREO/Ca	TREO/Mg
一次浸出	浸出液	4.70	1.21	1.78
	洗液	5.11	1.21	1.71
二次浸出	浸出液	18.38	0.57	1.41
	洗液	14.81	0.58	1.25

2.3 柱浸实验

分别称取矿样100、200、300、400 g,浸出剂采用20 g/L硫酸铵,液固比L/S为1.5,常温下进行柱浸实验,实验结果见图2和表6

图2和表6柱浸实验结果显示浸出液中各元素含量变化与搅拌浸出结果基本一致,pH值逐步上升,溶液中稀土与杂质元素质量比随着浸矿深度的增加,TREO/Al增加至15.52,TREO/Ca降低至0.64。柱浸过程中四组实验稀土浸出率均达到96%以上,随着矿样深度的增加,稀土浸出率几乎没有降低,但钙的浸出率有上升趋势,铝、镁、铁浸出率较低,无明显变化。

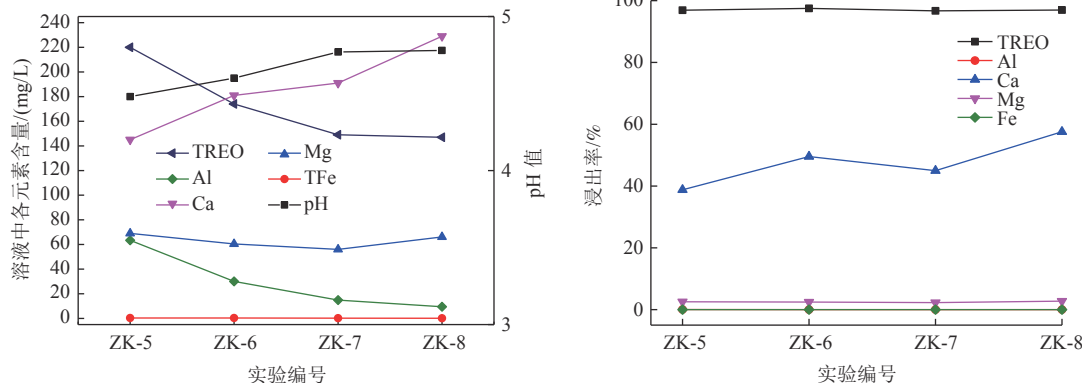


图2 不同深度柱浸实验结果

Fig.2 Column immersion test results at different depths

进一步对柱浸实验浸出液稀土配分进行15项单项分析,同时根据稀土硫酸盐溶解度的差异

性,将稀土元素分为轻稀土(镧、铈、镨、钕)、中稀土(钐、铕、钆、铽、镱)和重稀土

(钬、铒、铥、镱、镱、镱) [11]。不同深度浸出液稀土配分分析结果见表 7 和图 3。

表 6 柱浸浸出液中稀土与杂质质量比
Table 6 Mass ratio of rare earth to impurities in the column leaching solution

名称	溶液中稀土与杂质元素质量比		
	TREO/Al	TREO/Ca	TREO/Mg
ZK-5	3.47	1.52	3.19
ZK-6	5.80	0.96	2.88
ZK-7	10.00	0.78	2.66
ZK-8	15.52	0.64	2.22

表 7 不同深度浸出液中稀土配分分析结果/(mg/L)
Table 7 Partition analysis results of rare earth in leaching solution at different depths

名称		ZK-5	ZK-6	ZK-7	ZK-8
轻稀土	La	50.367	41.097	36.179	35.926
	Ce	5.475	3.802	2.992	4.898
	Pr	10.679	8.918	7.619	7.881
	Nd	42.226	33.989	29.887	29.616
中稀土	Sm	9.522	7.983	6.904	6.965
	Eu	1.559	1.221	1.051	1.040
	Gd	9.394	7.604	6.396	6.323
	Tb	1.818	1.461	1.235	1.184
重稀土	Dy	9.951	7.543	6.219	5.991
	Ho	1.991	1.577	1.301	1.258
	Er	5.069	4.037	3.302	3.190
	Tm	0.493	0.371	0.332	0.374
	Yb	4.393	3.349	2.793	2.661
	Lu	0.742	0.895	0.775	0.075
	Y	66.323	50.151	42.016	39.748

所有稀土元素均按氧化物含量计算。

从表 7 和图 3 可以看出柱浸浸出液中稀土 15 项元素配分分析结果与淋洗液分析结果一致。图 4 通过分析轻、中、重稀土配分变化情况可以发现，随着深度的增加，轻稀土配分逐渐升高，49.43% 上升到了 53.28%，增加了 3.85 个百分点，重稀土配分从 35.91% 逐步下降至 32.18%，降低了 3.73 个百分点，中稀土配分变化较小。

通过连续搅拌浸出和柱浸实验可以看出，随着深度的增加稀土浸出率无明显降低，但稀土配分有一些变化，深层稀土矿样中稀土配分有较明显的下降，分析原因应与离子型稀土自身成矿规律紧密相关。本文实验数据可为离子型稀土矿绿色开发利用提供参考，也为中国地质科学院矿产综合利用研究所离子型稀土原位渗流控制开采技术提供浸出数据支撑。

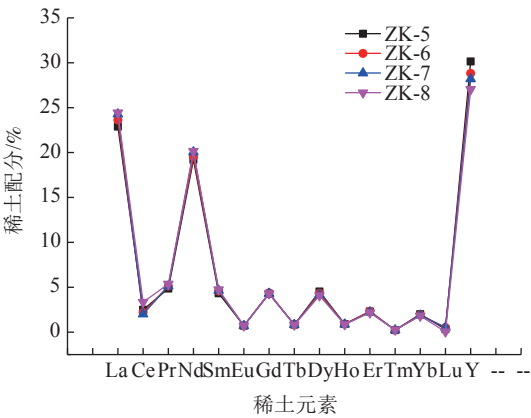


图 3 不同深度浸出液稀土配分分析结果

Fig.3 Partition analysis results of rare earth leaching solution at different depths

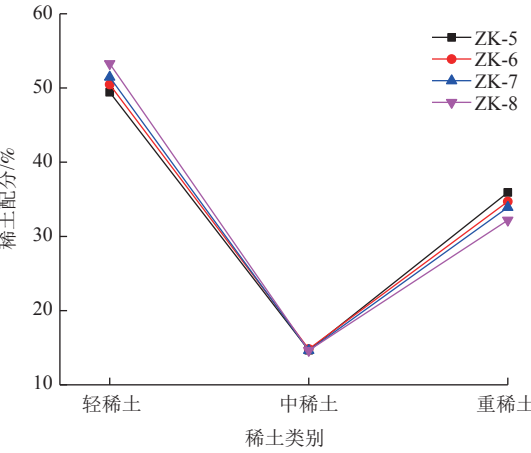


图 4 柱浸浸出液稀土配分变化分析结果

Fig.4 Analysis results of rare earth partition changes in column leaching solution

3 结 论

(1) 连续搅拌浸出实验两次浸出过程中稀土浸出率都在 80% 左右，通过分析溶液中稀土与杂质元素质量比看出，二次浸出液中 TREO/Al 明显增大，TREO/Ca 明显减小，TREO/Mg 略微减小。

(2) 柱浸实验结果可知，随着浸矿深度的增加，浸出液 pH 值逐步上升，溶液中稀土与杂质元素质量比 TREO/Al 增加至 15.52，TREO/Ca 降低至 0.64。柱浸过程中四组实验稀土浸出率均达到 96% 以上，但随着深度的增加轻稀土配分由 49.43% 上升到了 53.28%，重稀土配分从 35.91% 逐步下降至 32.18%。

(3) 连续搅拌浸出和柱浸实验均表明随着矿样深度的增加，稀土浸出率无明显降低，低品位矿层稀土浸出仍然具有一定的可行性，但杂质钙

的含量有上升趋势, 杂质铝的含量有下降趋势, 后续原地浸矿工艺可重点监测钙、铝、pH 值的变化情况, 指导离子型稀土矿高效开采。

参考文献:

- [1] 程建忠, 车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土, 2010, 31(2):65-69.
- CHENG J Z, CHE L P. Current mining situation and potential development of rare earth in China[J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(2):65-69.
- [2] 张博, 宁阳坤, 曹飞, 等. 世界稀土资源现状[J]. 矿产综合利用, 2018(4):7-12.
- ZHANG B, NING Y K, CAO F, et al. Current situation of worldwide rare earth resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):7-12.
- [3] 张臻悦, 何正艳, 徐志高, 等. 中国稀土矿稀土配分特征[J]. 稀土, 2016, 37(1):121-127.
- ZHANG Z Y, HE Z Y, XU Z G, et al. Rare earth partitioning characteristics of China rare earth ore[J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(1):121-127.
- [4] 周贺鹏, 胡洁. 离子型稀土矿化学溶浸影响因素及其调控[J]. 矿产综合利用, 2019(3):146-151.
- ZHOU H P, HU J. Influencing factors and control of chemical leaching of ion-type rare earth ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):146-151.
- [5] 池汝安, 李隆峰, 王淀佐. 吸附稀土的粘土矿离子交换平衡研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1991(2):142-148.
- CHI R A, LI L F, WANG D Z. Studies of ion exchange equilibrium in clay minerals of adsorbed rare earth[J]. *Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy*, 1991(2):142-148.
- [6] 何耀, 程柳, 李毅, 等. 离子吸附型稀土矿的成矿机理及找矿标志[J]. 稀土, 2015, 36(4):98-103.
- HE Y, CHENG L, LI Y, et al. The mineralization mechanism of the ion adsorption type rare earths ore and prospecting marks[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(4):98-103.
- [7] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 科学出版社, 2006.
- CHI R A, TIAN J. Weathered crust rare earth ore chemical metallurgy [M]. Science Press, 2006.
- [8] 舒荣波, 程蓉, 李超, 等. 一种离子型稀土的渗流控制原位开采方法[P]. CN110055414A, 2019.
- SHU R B, CHENG R, LI C, et al. A seepage-controlled in-situ mining method for ionic rare earth[P]. CN110055414A, 2019.
- [9] 陈启仁, 丁嘉瑜. "江西稀土"的崛起——为"江西稀土"的发现, 命名和工艺的发明十七周年而作[J]. 有色金属科学与工程, 1988(3):3-4.
- CHEN Q R, DING J Y. The rise of "Jiangxi rare earths": for the seventeenth anniversary of the discovery, naming and invention of "Jiangxi rare earths"[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 1988(3):3-4.
- [10] 丁嘉瑜. 离子型稀土矿开发的历史回顾——纪念赣州有色冶金研究所建所 60 周年[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4):6.
- DING J Y. Historical review of ionic rare earth ore development — —commemorating the 60th anniversary of Ganzhou nonferrous metallurgy research institute[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2012, 3(4):6.
- [11] 池汝安 王淀佐. 稀土矿物加工[M]. 科学出版社, 2014.
- CHI R A, WANG D Z. Rare earth mineral processing [M]. Science Press, 2014.

Continuous Leaching Test of Ion-type Rare Earth Ore at Different Depths

Li Chao^{1,2}, Shu Rongbo^{1,2}, Cheng Rong^{1,2}, Zhang Qi¹, Pu Yangming¹, Xu Yiming¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China; 2. Mine Ecological Protection and Restoration Technology Center (Western), China Geological Survey, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Applied Technology Innovation Center of Rare Earth Resources, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. The ion-type rare earth ore in Ganzhou was treated as the research object. Continuous stirring leaching and column leaching were used to study the leaching of rare earth and impurity elements in ore samples. The test results provide a reference for the green and efficient mining of ion-type rare earth mineral resources. The test results show that the rare earth leaching rate is about 80% in the continuous stirring leaching process. The TREO/Al in the secondary leaching solution increases significantly, while the TREO/Ca decreases significantly and the TREO/Mg decreases slightly. With the increase of ore depth, the pH value of leachate gradually increased, TREO/Al increased to 15.52, and TREO/Ca decreased to 0.64. The leaching rate of rare earths all reached more than 96%, but with the increase of depth, the proportion of light rare earth increased from 49.43% to 53.28%, and the proportion of heavy rare earth gradually decreased from 35.91% to 32.18%. The continuous stirring leaching and column leaching tests both show that with the increase of the depth of the ore sample, the leaching rate of rare earth does not decrease significantly, and the leaching of rare earth in low-grade ore seams is still feasible.

Keywords: Metallurgical engineering; Ion-type rare earth ore; Stirring leaching; Column leaching; Rare earth partition