

基于浸取 pH 依赖性的离子吸附型稀土分类及高效浸取方法

许秋华^{1,2} 杨丽芬¹ 张 丽¹ 李翠翠¹ 王大山¹ 周新木¹ 周雪珍¹ 李永绣^{*,1}

(¹ 南昌大学稀土与微纳功能材料研究中心, 南昌 330031)

(² 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘要: 研究了稀土及主要杂质离子被硫酸铵浸出的 pH 依赖性。结果证明稀土和钙镁等离子的浸取率在低酸度范围内随酸度增大有明显提高, 继续提高酸度并不会进一步提高浸取率, 而铝、铁、钪等易水解金属离子的浸取率随酸度增大而持续增加。据此, 基于离子吸附型稀土的定义及浸取所需 pH 值的范围, 将离子吸附型稀土进一步区分为易浸稀土和难浸稀土, 其中难浸稀土是需要在弱酸性条件($\text{pH} \leq 4$)下才能浸取的被胶体等强吸附剂吸附的稀土离子。由于在不同地区和不同矿层及不同粒级的样品中所含强吸附剂的量以及磨蚀 $\text{pH}(\text{pH}_d)$ 和交换 $\text{pH}(\text{pH}_i)$ 的不同, 这两类离子吸附型稀土的比例不同。对于 pH_d 和 pH_i 值较高的矿样, 适当提高浸取酸度可以显著提高稀土浸取率。为此, 提出了分阶段浸取稀土并增加石灰水护尾工序来保证稀土浸取率和尾矿安全稳定性的原则流程。

关键词: 离子吸附型稀土; 浸取效率; pH 依赖性; 电解质

中图分类号: O614.33; TD955

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)01-0112-11

DOI: 10.11862/CJIC.2018.025

Classification and High Efficient Leaching of Ion Adsorption Rare Earth Based on Its pH Dependence

XU Qiu-Hua^{1,2} YANG Li-Fen¹ ZHANG Li¹ LI Cui-Cui¹

WANG Da-Shan¹ ZHOU Xin-Mu¹ ZHOU Xue-Zhen¹ LI Yong-Xiu^{*,1}

(¹Research Center for Rare Earths & Nano/Micro Functional Materials, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(²College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The pH value dependence of leaching efficiency (LE) of ion adsorbed rare earth (IARE) and the main co-existing impurity ions leached by ammonium sulfate is studied. The results show that the LE of IARE and calcium magnesium increases with increasing acidity in the range of low acidity; however, no further significant increase is observed when employing high concentration of acid solution. While the LE of some easily hydrolyzed metal ions such as Al, Fe, Sc increases continuously with the increase of acidity. Therefore, based on the definition of ion adsorption rare earth and the range of pH value needed for leaching different kinds of IARE, the IARE is further divided into two types: easy leaching and hard leaching. The hard leaching IARE is absorbed by strong adsorbents such as colloid particles and 2:1 type clay minerals, and could only be leached under weak acidity condition ($\text{pH} \leq 4$). The ratio of these two types of adsorbed rare earth ions is different due to the amount of strong adsorbent contained in samples from different regions and different deposit layers as well as different particle levels, and depending on the abrasive $\text{pH}(\text{pH}_d)$ and exchange $\text{pH}(\text{pH}_i)$ of mineral sample. For the samples with high pH_d and high pH_i value, the LE of IARE can be significantly improved by increasing the leaching acidity. Accordingly, a sequence leaching process by adding an acid leaching process and a washing process with

收稿日期: 2017-10-22。收修改稿日期: 2017-11-24。

国家自然科学基金(No.21161014, 51274123)和科技部 973 课题(No.2012VBA01204)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yxli@ncu.edu.cn; 会员登记号: S06N5032M1204。

water and lime solution after general ammonium sulphate leaching was proposed to ensure the LE of IARE and the safety of tailing.

Keywords: ion adsorption rare earth; leaching efficiency; pH dependence; electrolyte

离子吸附型稀土是一种独特的稀土资源,不仅在中国南方各省有广泛的分布,而且在世界上其他一些国家也有发现。围绕这一资源的形成机制和开发利用已经开展了广泛的研究^[1-3]。随着提取技术的进步和经济发展、社会建设的需要,人们对这一资源的提取效率和环境影响问题更加关心,尤其是在一些低品位稀土资源的开发上,效率和环境污染问题尤其突出,因此,近年来围绕这些问题的研究也越来越多^[3-11]。

离子吸附型稀土是指以离子态形式被吸附剂所吸附的,可以通过离子交换的方法浸取的稀土^[1-3]。这里所说的吸附剂主要是自然界中广泛存在的黏土矿物和胶体粒子,它们的表面具有负电性,对阳离子具有吸附能力,尤其是对高价态离子的吸附能力更强。因此,在有稀土存在的区域,岩石风化后产生的稀土离子和黏土矿物之间会有强的相互作用,使稀土被黏土矿物等吸附剂吸附而形成富集程度较高的具有提取价值的矿床。

在离子吸附型稀土开发的早期,用于矿床勘探,圈定矿区范围,计算稀土储量的分析数据是矿中所有形态的稀土元素总含量,包括矿物相、类质同相分散相、离子相和胶态相等;由于各种状态的稀土元素含量范围随矿层类型和年代的不同而有很大差异,且目前实际的提取对象只是其中的离子相,所以计算出来的提取效率低,难以反映所用技术的先进性。近年来,建立以离子态稀土含量为依据的矿床勘探和储量计算方法已经得到广泛的重视^[12-14]。为此,需要进一步明确离子吸附型稀土的浸取特征和测定方法,为资源勘探和储量计算奠定基础。

关于离子吸附型稀土的浸取特征和测定方法已经开展了广泛的研究,并有相应的述评和专著出版^[3]。其中,电解质的种类和浓度、溶液的 pH 值、配位剂的存在与否、浸取方式方法等是研究最多的,包括了不同地区、不同类型以及不同风化程度的矿样受上述浸取条件的影响程度。大量的研究结果表明^[1-3,16-20],离子吸附型稀土实际上包括现行文献中所表述的离子相(电性吸附态)稀土和胶态相(专性吸附态)稀土两部分。这两部分稀土均是可以实现离子

交换浸取的,只是与浸取剂 pH 的依赖关系不同。为此,我们将离子吸附型稀土区分为易浸稀土和难浸稀土。其中易浸稀土是指能被中性无机盐浸取的部分(对应于离子相或离子吸附态),而难交换态是那些需要在弱酸性条件($\text{pH} \leq 4$)下才能浸取的部分(对应于胶态相或专性吸附态)。它们之间的差异主要是由于吸附剂的矿物类型和不同吸附位点的吸附能力差异所造成的。由于不同地区和不同矿层以及不同粒级样品中各种矿物所占的比例不同,易交换稀土和难交换稀土所占的比例也必然不同。而从上述离子吸附型稀土的定义来看,中性硫酸铵溶液浸取的稀土只是离子吸附型稀土中的易浸部分。而且该部分占总的离子吸附型稀土中的百分比还与矿样产地和空间位置紧密相关。由于忽略了胶态相稀土的离子可交换特征,从而把它排除在离子吸附型稀土之外。若要实现真正意义的高效提取,需要适当提高浸取剂溶液的酸性或采用硫酸铝等酸性电解质溶液作浸取剂^[3,5,15]。

本文基于离子吸附型稀土的上述分类,结合文献中积累的数据结果,比较研究了离子吸附型稀土及其他共存金属离子被不同酸度硫酸铵溶液的浸取效果和特征。基于离子吸附型稀土浸出的 pH 依赖性,讨论了基于测定矿样的磨蚀 pH(指矿样与一定量的纯水平衡时测定的 pH 值,与游离和离解的氢离子浓度相关,表示为 pH_0)和交换 pH(指矿样与一定量的硫酸铵溶液交换平衡时测定的 pH 值,与交换出来的氢离子总浓度相关,表示为 pH_1)来选择浸矿剂类型和酸度,进而提高稀土浸取率的基本原则。提出了在现行浸取流程中增加低酸浸取和石灰水护尾工序的多阶段浸取稀土和护理尾矿的原则流程,不仅可以使稀土浸取率得到显著提高,而且可以利用矿山浸出并回收得到的硫酸铝溶液来完成低酸浸取任务,达到回收利用矿中余留铵、提高稀土收率的双重目标。

1 实验部分

1.1 矿样采集和分级处理

矿样采自江西境内不同产地(龙南,定南,信丰,

万安等)的离子吸附型稀土矿点。对于所取矿样,进行干法或湿法筛分,去除 20 目上的粗颗粒后用于浸取和柱上淋洗交换实验,以减小实验误差;或对 20 目下的矿样继续筛分成-20 目~+100 目,-100 目~+200 目,-200 目~+500 目,-500 目~+1 200 目,-1 200 目等多个粒级后分别使用,用于研究不同粒级样品中稀土元素的含量及不同类型离子吸附型稀土的比例变化关系。

1.2 浸取和分析

1.2.1 pH_d 的测定

将矿样与去离子水按质量比 1:4 充分混合搅拌 1h 后澄清,取上清液测定溶液 pH 值,即为 pH_d 。

1.2.2 平衡浸取

将矿样与浸取剂溶液按质量比 1:5 充分混合,搅拌或振荡浸取 30 min 以上,澄清,取上清液测定溶液 pH 值和稀土离子浓度以及部分共存杂质的浓度;当浸取剂为纯粹的无机盐电解质时所测的 pH 值即为 pH_i 。

1.2.3 柱上淋洗浸取

在离子交换柱内(直径 2~3 mm,高度 50 mm)均匀装入一定重量的矿样,用浸取剂溶液(2%硫酸铵溶液或不同 pH 值的各种浸取剂溶液)按设定的液固比(浸取剂溶液重量与矿样重的比值)淋洗浸取,分阶段接收浸出液,测定溶液 pH 值和稀土以及部分杂质离子浓度。

1.2.4 元素测定方法

中性硫酸铵浸取液中稀土含量的测定一般用 EDTA 容量法滴定;中性和酸性浸出液中稀土及杂质离子含量的测定采用 PMBP 萃取分离,分别反萃后用偶氮胂 III 显色法测定;铝含量测定采用碱分离

后的铬天青 S 比色法,或用 N1923 萃取稀土和铀、钍后,直接用 EDTA 容量法滴定萃余液中的铝含量,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液反萃稀土后用 EDTA 容量法滴定稀土含量;淋出液中的单一稀土元素含量分析由江西省分析测试中心采用 ICP-MS 方法完成。根据分析结果计算出各样品中的稀土总量和稀土配分值得(即该稀土含量占有所有稀土总量的百分比)。

2 结果与讨论

2.1 离子吸附型稀土及共存杂质离子浸取的 pH 依赖性

关于浸取溶液的 pH 对稀土浸取效率的影响研究非常广泛,但对于这些影响的认识还不够全面,有些结果之间还存在着矛盾。早期的一些研究结果证明,同样浓度的硫酸对稀土浸出的效率低于硫酸铵(2%)的浸取率^[2-3],并认为是由于在酸性条件下铁、铝的浸出抑制了稀土的浸出所致^[2]。报道显示,在用硫酸铵浸取稀土时,最佳的浸取 pH 值在 4 左右^[2-3],继续提高浸取剂溶液的酸度会使稀土浸取效率降低。但至于为什么在 $pH=4$ 时有最大的浸取率尚没有合适的解释。

事实上,从纯静电相互作用来看,氢离子对稀土的交换能力小于铵和钾,但强于钠^[3]。所以,单纯用酸与一些无机盐类电解质相比,酸的浸取能力会弱一些。图 1 是分别用不同浓度的硫酸溶液及其与硫酸铵的混合溶液对 2 种离子吸附型稀土的淋洗浸取结果。结果显示:用相同浓度($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}^+$ 或 NH_4^+)的硫酸或硫酸铵分别浸取稀土时,对于 pH_d 较低(5.33)的万安矿,硫酸的浸取效果不如硫酸铵的;相反,对于 pH_d 高(6.60)的关西矿,硫酸的浸取效果

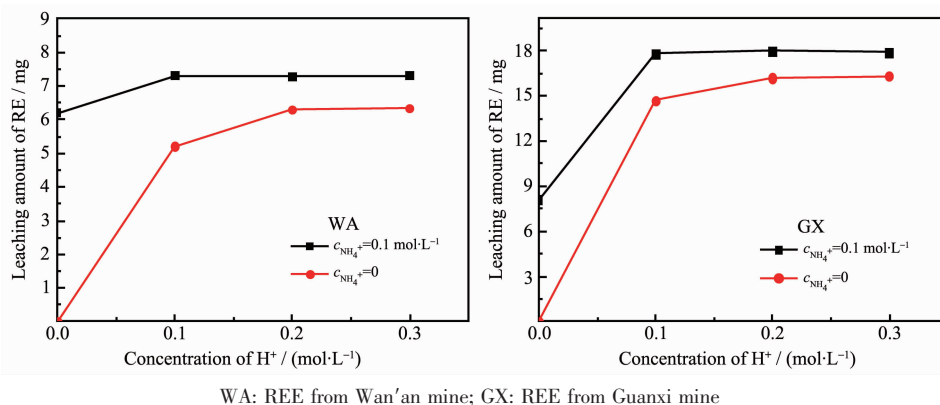


图 1 不同浓度的硫酸及其与硫酸铵的混合溶液对稀土(REE)浸取量的比较

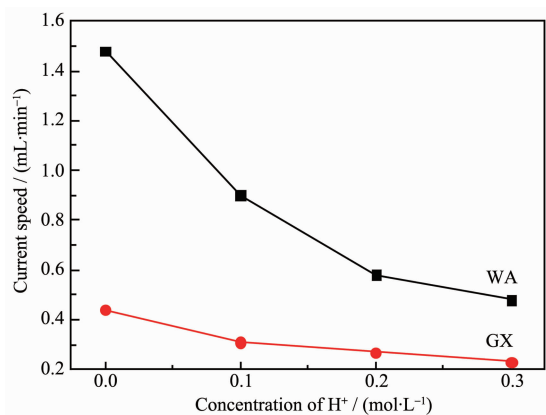
Fig.1 Comparison of REE amounts leached by different concentrations of sulfuric acid and its mixture solution with ammonium sulphate

好于硫酸铵。证明相同浓度的硫酸和硫酸铵分别浸取稀土时,其浸取能力次序随矿样的不同会出现完全相反的情况。同时也可以看出,提高酸度会提高稀土浸取效果,但在高于一定浓度之后,稀土的浸出量增加不明显,说明稀土的浸出只需低酸度。而且,在有硫酸铵存在时,浸出的稀土量比纯硫酸水溶液的高,说明硫酸铵的存在可以明显提高酸对稀土的浸取效果。

图 2 示出了柱上淋洗时,不同酸度的硫酸铵溶液浸取稀土时溶液穿透柱层的速度。结果表明:在硫酸铵溶液中加入不同量的硫酸后,浸取液的流出速度越来越慢。因此,从浸取平衡的观点来看,提高酸度能增大稀土浸取率,但由于酸度改变导致的矿层渗透性恶化,使液固分离效率变差。这也许是以以往用硫酸铵浸取时,酸度在 $\text{pH}=4$ 以下继续增大所导致的稀土浸取率下降的原因。因为流速的减慢说明浸取时酸的作用导致了矿粒的胶体化,进而导致出液不足或产生沟流现象,降低浸取效果。因为文献报道的在 $\text{pH}=4$ 时呈最大浸取率的结果是在柱上淋洗时得到的,而且所用样品没有去除粗颗粒,柱层不均匀。因此,细颗粒多的致密区域容易产生胶

体化而使溶液的渗透能力下降;粗颗粒区域的粒子不易胶体化,且间歇空间大,溶液很容易从这些区域通过,产生所谓的沟流现象,导致浸取率下降。

我们曾报道了在固定铵和氢离子的总浓度时,改变氢离子与铵离子的物质的量之比对稀土、铁、铝浸出的影响结果^[3],证明在硫酸铵浸取时,酸浓度的提高可以明显提高稀土以及铁铝的浸取率。其中,稀土浸取量明显提升的氢离子浓度变化范围是 $0\sim 0.035\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,超过这一范围后酸度的继续提高,稀土浸出量增加不明显;而铝浸取量明显提高的酸度范围是在 $0.035\sim 0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,超过 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,铝的浸出量增加不明显;相对来讲,铁的浸出量在酸度 $0.035\sim 0.30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间缓慢增加,而在 $0.30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后急剧增大。我们在文献^[3]中还报道了单次平衡浸取时稀土浸取率与平衡 pH 值之间的关系。结果表明:当 $\text{pH}>6$ 时, pH 值升高,稀土浸取率明显下降。但在 $\text{pH}=4\sim 6$ 之间的浸取率变化不大, $\text{pH}<4$ 时随 pH 值降低浸取率明显增大,而在 $\text{pH}<2$ 时,浸取率的增大幅度不大;而且观察到,随着浸取剂溶液 pH 值在 $3\sim 9$ 之间变化,浸出液的 pH 值在 $4.2\sim 6.3$ 之间变化;以 pH 5 为界,在 $\text{pH}<5$ 时,浸取后 pH 值升高, $\text{pH}>5$ 时,浸取后 pH 值下降,证明黏土矿物可以通过氢离子的交换来缓冲浸出液的 pH 值^[3]。黏土矿物的酸碱性与其结构中电离或交换的氢离子量有关,可以分别用 pH_d 值和 pH_i 值来表达。其中, pH_d 值受环境中酸碱物质的影响较大。所以,表层矿样由于存在较多的腐殖质而有较低的 pH_d 。而 pH_i 值与该矿形成过程中吸附的氢离子量,以及对氢离子的吸附能力相关。如果把黏土矿物看成是弱酸强碱盐,铝硅酸盐的水解过程相当于对水中氢离子的吸附,导致其 pH_d 值升高。因此,一些 pH_d 值高的矿样,其 pH_i 值不一定高。鉴于稀土浸出受浸出液酸度 (对于纯硫酸铵或硫酸钾而言就是 pH_i 值) 的影响敏感,可以预期: pH_i 对后续稀土交换浸出性能的影响更大。表 1 中对比列出了



WA: REE from Wan'an mine; GX: REE from Guanxi mine

图 2 溶液酸性对柱上淋洗流速的影响

Fig.2 Effect of acidity on the flow speed during column leaching process

表 1 几种样品的 pH_d 和 pH_i 的比较

Table 1 Comparison of pH_d and pH_i of several samples*

Sample	CK	WA	XF	GX	XW
pH_d	4.55	5.33	6.46	6.60	6.88
pH_i	4.33	4.57	6.12	6.00	6.65
pH_d-pH_i	0.22	0.76	0.34	0.60	0.23

*CK, WA, XF, GX, XW: REE from Cuikeng, Wan'an, Xinfeng, Guanxi, Xunwu mine, respectively

表 2 溶液酸性对稀土, 钙镁, 铁, 锰浸取量的影响

Table 2 Effect of solution acidity on the leaching amount of RE, CaMg, Fe, Mn*

$c_{\text{H}^+} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.00	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
$\text{RE}_2\text{O}_3 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	103.8	148.8	148.6	153.6	160.0	156.8	158.4
$\text{CaMg} / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.497	1.937	1.998	2.002	2.160	2.090	2.080
$\text{Mn} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	—	15.0	20.5	21.2	24.0	24.5	27.5
$\text{Fe} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.40	20	41	53	64	71.5	85
$\text{Sc} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.9	3.76	4.9	5.42	5.8	6.4	7.08

*Conditions: -100~+140 mesh; Sample weight: 10g; $w_{\text{t}}:w_{\text{s}}=1:5$; Room temperature; Concentration of ammonium sulphate=0.1 mol·L⁻¹

几种矿样的 pH_{d} 值和 pH_{f} 值 (以硫酸铵溶液为浸取剂测定), 表明 pH_{f} 值一般都比 pH_{d} 值低, 但它们之间的差值随矿产地不同而有很大的差别。

表 2 是用硫酸铵浸取万安矿时添加不同量的硫酸所得的稀土、钪、钙镁和铁的浸取数据, 同样证明酸度增大可以提高稀土等金属离子的浸出量。但稀土和钙镁的浸出量在加酸与不加酸之间的差别显著, 而后继续提高酸度对浸取率提高的幅度影响不大。而铁和钪的浸出量则随酸度的增大而持续增大。这种差别可以反映浸取对象在矿中的存在形式。对于以离子吸附型态存在的离子, 其浸出量随酸度的变化中有一个急剧的转折点, 高于这个转折点继续提高酸浓度并不会使浸取率显著提高, 而是出现一个平稳的变化关系, 例如上述的稀土和钙镁; 而对于以氢氧化物存在的离子, 则其浸取率随酸浓度的提高而持续增大, 直至其氢氧化物完全溶

解, 例如铁、铝和钪。

2.2 黏土矿物的结构及吸附稀土离子的解吸

黏土矿物对金属离子吸附量急剧增大的 pH 值范围不仅与吸附剂对该离子吸附能力相关, 而且与金属离子的水解 pH 值相关。在离子吸附型稀土矿床中, 吸附稀土离子的黏土矿物主要是 1:1 型的高岭石, 还有少量吸附能力更强的 2:1 型的伊利石和蒙脱石等等。高岭石在 pH 5~6 之间对稀土离子就有强的吸附能力, 单独用酸解吸时需要在 pH 4 以下才能解吸^[3], 而在有硫酸铵等电解质存在时, 其解吸 pH 值可以提高到 7, 尤其是在 pH 4~6 之间均有很高的解吸率。

图 3 所示是黏土矿物的基本结构单元及其离子吸附型稀土的几种吸附位点, 以及它们被一般阳离子和氢离子交换浸出的难易程度比较。图左边的整个结构单元对应于 2:1 型黏土矿物 (伊利石和蒙

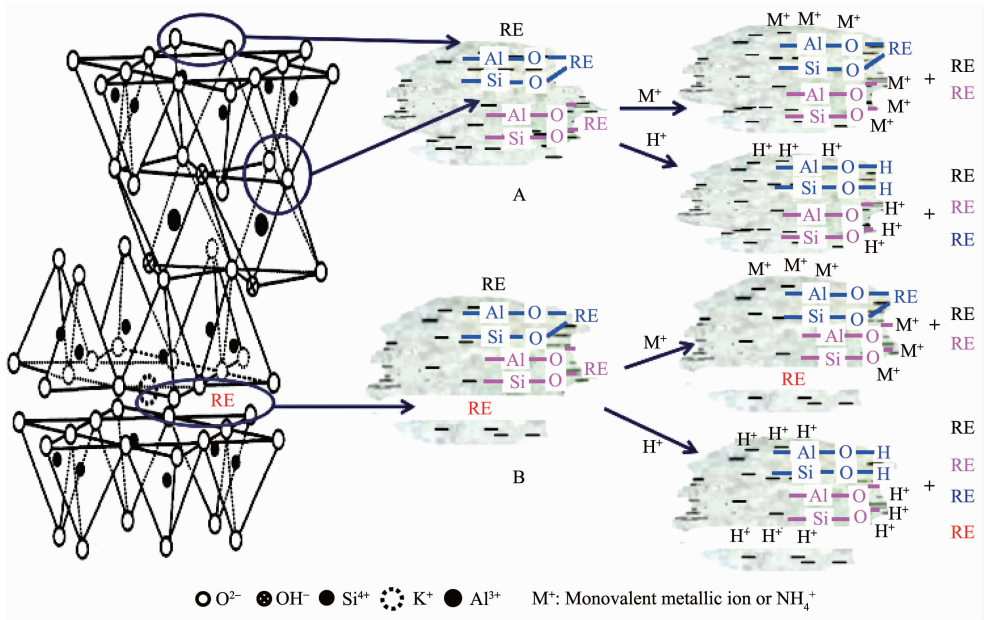


图 3 黏土矿物结构及不同吸附位点上的稀土离子被一价离子解吸的难易程度比较

Fig.3 Clay structure and the leaching ability comparison of rare earth ions adsorbed on different sites

脱石), 而其中的上半部分可以看成是高岭石的 1:1 型结构单元。在高岭石中, 负电性主要来源于其 (110) 和 (010) 边际面上断裂键产生的负电荷, 而晶格取代产生的构造电荷或永久电荷较少。因此, 稀土离子被吸附在高岭石颗粒表面主要依靠边际断裂键产生的表面电荷, 这类电荷是可变电荷, 受黏土表面化学变化和 pH 值的影响大。

由于 pH_t 可以反映矿物表面可交换氢离子浓度的大小, 而表面氢离子浓度与该表面上可结合氢离子的基团数目有关。这些基团主要是 $-Al-O^-$ 和 $-Si-O^-$, 它们分布在高岭石、伊利石和蒙脱石的边际断裂面。当稀土离子远离这些位点, 仅仅是以静电引力结合时, 用一般的一价阳离子就可以解吸了。当稀土离子与这些断裂键直接结合时, 用一般的一价阳离子难以解吸。而用酸则可以解吸, 因为氢离子能够与它们形成弱酸: $-Al-OH$ 和 $-Si-OH$ 。当然, 在高的电解质浓度下, 这种结合的质子也可以被交换, 使交换 pH_t 值降低。对于 pH_t 值低的样品, 其中的稀土离子一般不是直接与 $-Al-O^-$ 和 $-Si-O^-$ 键合的, 所以就容易被一般阳离子交换浸出。相反, 对于 pH_t 值高的样品, 其中的稀土离子有相当一部分是直接与 $-Al-O^-$ 和 $-Si-O^-$ 键合的, 需要提高酸度才能被浸出。

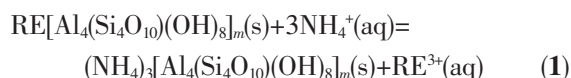
在高岭石的 (001) 基本面上, 其铝氧八面体的羟基氢与其临近的硅氧四面体的氧之间有强烈的氢键相互作用, 其他金属离子不易插入。只有当溶液中的 pH 值高时, 羟基脱质子后会允许一些高价离子进入。但在中性偏酸性的水环境下, 通过这种途径吸附的稀土可以忽略不计。而对于蒙脱石和伊利石等 2:1 型黏土矿物, 铝氧八面体被夹在中间, 没有羟基裸露。而且晶格取代产生的负电荷多, 使 2 个 2:1 结构单元之间有强烈的静电排斥作用。为此, 这些结构单元将通过吸附阳离子的双向吸引作用来稳定层状结构。所以, 它们对阳离子的吸附能力强, 吸附容量高。处于层间的稀土离子不容易被一般的一价阳离子所交换, 需要在更低的 pH 值下才能解吸; 采用低浓度硫酸铵对离子吸附型稀土所做的动力学研究表明: 存在着两种类型的离子吸附型稀土^[21], 与本文中易、难交换稀土有对应关系。

2.3 几种金属氢氧化物沉淀 pH 与浸取 pH 的关系

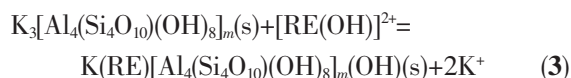
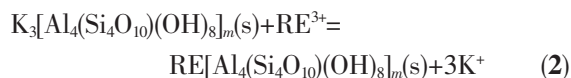
三价铁、铝、镧、铈、钇、镨离子氢氧化物的溶度积分别为 4.0×10^{-39} , 1.3×10^{-33} , 1.0×10^{-19} , 1.5×10^{-20} , 1.6×10^{-23} , 2.5×10^{-24} ; 它们开始沉淀(离子浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

和完全沉淀(离子浓度不大于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH 值范围分别为 1.54~3.2, 3.4~4.71, 8.0~9.33, 7.73~9.06, 6.67~8.0, 6.4~7.67; 图 1 和表 2 的结果表明: 不同金属离子的浸出量随酸度的变化关系与这些离子的水解 pH 值大小次序有关, 但又不与水解 pH 值相符。因此, 提高酸度导致的浸取率急剧增大并不是简单的氢氧化物溶解, 而应该是与从上述强吸附位点上的解吸相对应。

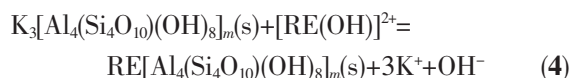
用铵盐电解质从黏土矿物表面解吸稀土离子一般以下面的方程式表示:



但我们用平衡浸取方法研究的结果表明, 铵对稀土的交换比例并不是 3, 而是在 2 左右^[3]。可以认为稀土被吸附的形式不是简单的三价裸离子, 而是稀土离子与羟基或其他共存一价阴离子形成的低价阳离子(主要是两价)。黏土矿物吸附各稀土离子的性能研究结果表明^[22-24]: 在 pH=3~7 范围内, 稀土离子的吸附率随 pH 值的增高而上升, 且在 pH=5.4~6.8 时, 其吸附率增长幅度最大。当 pH=3.47~4.18 时, 铈族稀土的吸附率高于钇族稀土, 说明此时的稀土是以三价离子的形式迁移吸附的, 符合水化理论对稀土吸附能力大小次序的解释; 而当 pH=5.44~6.80 时, 钇族稀土的吸附率则常高于铈族稀土, 说明稀土离子的被吸附能力与其水解成水合羟基离子的趋势成正比, 证明有羟基参与了稀土的吸附过程。上述铵对稀土离子的交换比不是 3, 而是接近于 2 的羟基稀土离子。若以钾离子作为高岭石黏土吸附阳离子的代表离子, 则在成矿过程中黏土对稀土离子和水合羟基稀土离子的吸附反应平衡可以表示为:

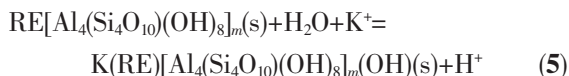


黏土矿物吸附水合羟基稀土离子时也可以把羟基离子取代出来, 导致溶液 pH 值的升高:



假如黏土矿物的电荷密度不变, 则氢氧根的介入将使黏土矿物对稀土离子的吸附容量增加。因此, 随着溶液 pH 值的增大, 吸附量增大, 但吸附强度降低。当然, 吸附有稀土的黏土矿物在水中也会

发生与弱酸盐类似的水解反应。



如果把离子吸附型稀土看成是稀土的碱式铝硅酸盐沉淀,它们的溶解度比氢氧化物的溶解度要小得多。单纯用酸解吸时,所需的 pH 值要在 4 以下,而氢氧化稀土的溶解 pH 值在 6~7 之间。证明从粘土矿物上解吸稀土所需的酸度要远远高于溶解氢氧化物所需的酸度。也即:粘土矿物可以从稀土未达到水解析出沉淀的 pH 范围内,甚至是 pH 3.5~4 的酸性溶液中吸附稀土离子。当然,在 pH 4 以下的吸附率要低于在 pH 4 以上的,因为相对于 pH>4 的溶液而言,有一部分稀土离子被解吸下来了。

在风化壳的黏土矿物中还存在着一些能够在这种酸度下吸附稀土离子的强吸附剂,例如那些对稀土离子具有专性吸附的铁、锰、铝胶体粒子。它们对稀土的吸附类似于粘土矿物边缘断裂键中-Al-O-和-Si-O-的键合吸附。这种强的吸附能力来源于这些胶体粒子与稀土离子形成的羟基聚合物后沉淀。因此,从这种胶体粒子中解吸稀土在很大程度上要依靠铝、铁聚合物的溶解。由于羟基铝聚合物胶体占的比例最大,所以,羟基铝聚合物的部分溶解(pH 4.7~3.4)和完全溶解(pH<3.4)都将导致其所吸附稀土离子的解吸。而此时的铝离子被黏土吸附的能力还比较强,仍然可被黏土矿物吸附。所以,在继续提高浸取酸度时,稀土的解吸量增加不明显,但铝的量还会进一步增加。只有当酸度超过一定值之后,铝的解吸量才不会再增加。

2.4 不同风化程度和颗粒粒级样品中离子吸附型稀土的浸出差异

文献中也报道了不同风化程度的矿样中,硫酸铵可浸出的稀土量是不同的^[25-26]。例如黄万抚的研究结果表明^[25],随风化程度降低,离子相稀土比例减小,胶态相与矿物相增加;随粒级减少,离子相稀土比例增加,矿物相稀土反之,而胶态相稀土平均分布于各粒级。按照作者所提供的离子相、胶态相与矿物相稀土的测定方法,其所述的离子相稀土是用硫酸铵浸出的稀土,而其通过降低溶液 pH 值来提高稀土的浸出效果则是指对胶态相稀土的浸取。按照文献中关于胶态相的定义,是指被铁、铝、锰等胶体粒子吸附的那部分稀土。而这些胶体粒子的颗粒小,一般是分布在细颗粒中,与文中所述的胶态相稀土平均分布于各粒级中的结果相矛盾。我们认

为,低酸度浸出的稀土包括胶态相稀土,也包括上述的强吸附剂或强吸附位点吸附的稀土。说明在粗粒级样品中存在较多的风化程度不够的 2:1 型粘土矿物,它们所吸附的稀土也需要低酸度浸出。在全风化层中,黏土矿物以 1:1 型的高岭石为主,随风化程度的降低,2:1 型的伊利石和蒙脱石的含量增加,而这些矿物对金属离子的吸附能力更强,因此,其解吸效率降低。这是导致风化程度低的半风化层中硫酸铵浸出的稀土比例减小,需要提高酸度才能保证离子态稀土完全浸出的原因。

图 4 是我们相继用纯硫酸铵和 pH 2 的硫酸铵溶液浸取某矿点风化壳底层不同粒级矿样中的稀土时,后续酸浸出的稀土量占前段纯硫酸铵浸出稀土量的百分比。证明在较粗的粒级中,绝大部分稀土可以在第一阶段被浸出。但是,随着颗粒的减小,后段酸浸出稀土所占的比例增大。这与胶态相物质主要聚集在细颗粒样品中的结果一致。胶态相稀土含量与形成的胶态氧化铝、氧化铁和氧化锰相关。所以,在表层腐质层中,难浸取稀土离子以胶体吸附态为主。且随着粒级的变细,胶体吸附态的含量增大。胶态相的浸出需要一定的酸度,而且其浸出稀土的配分模式与中性盐浸出的有一定差距,主要是易水解稀土离子(铈和中重稀土)的配分值要大一些,因为这些离子易与铝铁产生共沉淀吸附。事实上,矿中大部分铈是可以纯硫酸铵溶液浸出的,说明铈在矿中主要还是以三价铈存在的,而氧化成

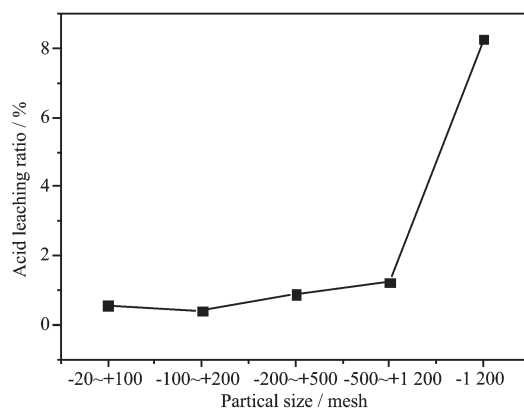


图 4 粒子大小对后续 pH 2 的硫酸铵浸取稀土量占前段 pH 5 硫酸铵浸取稀土量百分比的影响

Fig.4 Dependence of the particle size of mineral samples on the percentage of the post leached REE amounts by ammonium sulphate with pH 2 to the forward leached REE by ammonium sulphate with pH 5

四价铈的比例还是不多。

2.5 抑杂浸取对稀土浸取率的影响

在现行的离子吸附型稀土的测定方法和提取技术研究中,为了避免杂质离子对分析测定和沉淀产品质量的影响,一般采用近中性硫酸铵溶液来浸取稀土。由于铝对后续沉淀和分离的影响最为严重,为此,提出了抑制铝浸取的各种方法^[2-3,17-19]。例如:加入缓冲试剂以调控浸出液的 pH 值对铝浸出的抑制效果非常明显;表 3 中列出了在 2% 硫酸铵溶液中加入不同量的六次甲基四胺对低品位稀土矿中稀土和铝的浸取结果。结果表明:稀土浸出率随六次甲基四胺加量的增加是先上升后减少,铝离子的浸出率则随六次甲基四胺加量的增加而减少。当加入六次甲基四胺的量为 0.75% 时,稀土浸出率达到 97.77%,而铝的浸出率只有 2.98%。这种抑制作用与浸出液 pH 值的提高有直接关系,当加入的六次甲基四胺的量大于 0.75% 的时候,淋出液的 pH 值从开始的 4.5 上升到后续的 5.8,处于铝离子被沉淀完全的 pH 值范围,所以对铝离子的浸取有很好的抑制作用。为了验证这一结果,我们另行专门对比了分别用 2% 硫酸铵及其加入 0.75% 六次甲基四胺浸取时稀土和铝

离子及其他一些共存离子的浸出量比较,结果示于图 5 中。证明了六次甲基四胺的加入对铝浸出的抑制效果很好,同时对稀土也有一定程度的抑制作用,而对钠、钾、钙、锰的浸出没有抑制作用。为了弥补稀土浸取率下降的缺点,提出了通过加入有机配位剂来促进稀土浸出的方法^[3,27]。但其可控性不好,与溶液的酸碱性也有很大关系。

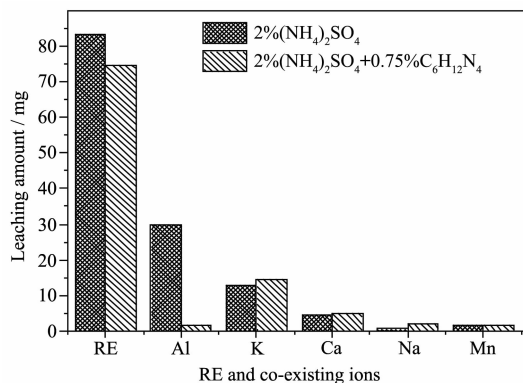


图 5 在硫酸铵溶液中添加六次甲基四胺(C₆H₁₂N₆)对 Al, K, Ca, Na, Mn 浸出量的影响

Fig.5 Comparison of the amount of leached RE, Al, K, Ca, Na, Mn by ammonium sulphate with or without the addition of C₆H₁₂N₆

表 3 含不同量六次甲基四胺(C₆H₁₂N₆)的硫酸铵溶液对稀土和铝的相对浸取率

Table 3 Relative leaching rate of REE and Al by ammonium sulphate solution containing different amount of hexamethylenetetramine(C₆H₁₂N₆)

$w_{C_6H_{12}N_6} / \%$	pH _{init}	pH _{eq}	n_{RE} / mmol	$w_{RE} / \%$	n_{Al} / mmol	$w_{Al} / \%$
0	5.50	4.30~4.98	0.665	100.00	1.106	100.00
0.50	6.90	4.50~5.81	—	—	0.045	4.07
0.55	6.95	4.94~5.88	0.562	84.49	0.041	3.71
0.60	7.00	4.99~5.88	0.600	90.25	0.039	3.53
0.75	7.04	5.07~5.86	0.650	97.77	0.033	2.98
0.80	7.09	5.10~6.00	0.633	95.14	0.032	2.89
0.90	7.10	5.76~5.92	0.610	91.76	0.030	2.71
1.00	7.20	5.55~5.87	0.600	90.25	0.023	2.08

*Conditions: Column Φ 30 mm and height 280 mm; Sample weight: 200 g; $w_l:w_s=1.2:1$ for leaching; $w_l:w_s=0.3:1$ for washing; Flow speed: 1 mL·min⁻¹

2.6 分阶段高效浸取稀土原则流程

基于上述结果,我们拟定了分阶段浸取离子吸附型稀土原则流程^[15],即:在原有硫酸铵浸取的基础上增加低酸浸取段、水洗段和石灰水浸洗护尾段。相应地,减少了纯硫酸铵溶液的量,使浸取的固液比仍然保持和原先的一样。设计这种分阶段浸取流程的目的是要在提高稀土浸取率的前提下,尽量降

低主体浸矿过程的浸取速度受酸度提高带来的不利影响,并使大部分的稀土仍然可以按原先的沉淀结晶方法回收。如表 4 所示,选取的浸取总液固比为 1.2:1,第一、二段浸取分别按 0.8:1、0.4:1 相继浸取,其中第一阶段完全相同,只是第二阶段分别用 pH=5, 2, 1 的 2% 硫酸铵进行浸取;后面继续用液固比 0.4:1 的水洗和石灰水浸洗护尾至 pH 6 以上。分

表 4 第二浸取段溶液酸性对稀土浸取量(LA)和浸取率(LR)及所需石灰水用量的影响

Table 4 Effect of acidity of solution for the second leaching stage on the leaching amount (LA) and Leaching rate (LR) of REE as well as the demand dosage of lime*

pH	LA / (mg·kg ⁻¹), LR / % of REE			Required amount of lime solution / mL
	1th and 2nd leaching stages	Washing stage	Lime washing stage	
5	904.5, 90.3	38.2, 3.8	4.7, 0.5	21, 30 (solution, sample)
2	935.2, 93.4	60.4, 6.0	5.9, 0.6	21, 30 (solution, sample)
1	935.5, 93.5	59.6, 6.0	15.7, 1.6	75, 30 (solution, sample)

* LA was calculated based on the total REE amount of 1 001.3 mg·kg⁻¹

别测定了液固比 1.2:1 的浸取段,液固比 0.4:1 的浸洗段和后续石灰水浸洗护尾段的稀土浸出量和浸取率,以及使浸洗流出液 pH=6 时所需的石灰水用量。结果表明,增加酸浸段提高了稀土浸取率,且 pH 1 和 pH 2 的浸取率差别不大,说明只需低酸度溶液就可达到目标。提高二浸液酸度,虽然可以提高一点收率,但消耗更大,浸取速率更小,后续尾矿处理所需的石灰水量更大。所以,浸出液 pH 值一般控制在 2~4 之间。

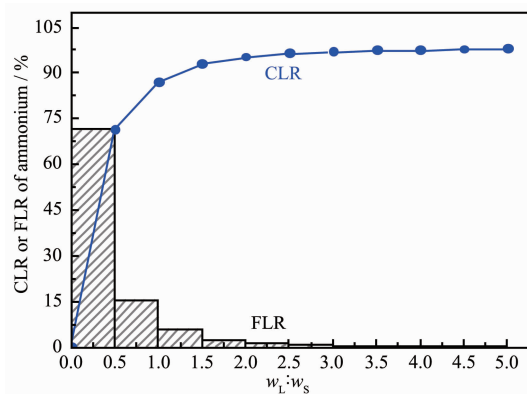
2.7 硫酸铝浸取尾矿中残留的稀土及铵离子

用硫酸铵作浸矿剂的过程中,进入到浸矿液中的主要杂质离子是 Al³⁺。浸出液中铝离子的含量随矿产地及 pH_i 值的不同而有很大差别 (1 mg·L⁻¹ ≤ c_{Al³⁺} < 1 000 mg·L⁻¹)。一些矿样的 pH_i < 4.5, 其淋洗交换开始流出液的 pH < 4, 此时的浸出液中铝离子浓度肯定很高,有时会超过稀土的浓度。

稀土浸出过程中加入抑杂剂,能抑制杂质离子的浸出,但稀土的浸出率也会受到影响。我们认为,浸取出来的铝可以用于浸取稀土,因此,无需抑制铝的浸出,从而保证稀土浸取率。如果用硫酸铝溶液代替上述多阶段浸取流程中的酸性浸取,则可以在提高稀土收率的同时,减少尾矿中的铵离子残留,增加铵的循环利用比例,降低硫酸铵的消耗量。当然,酸性浸出液中的铝及共存离子的含量也会相应提高,这需要与萃取法相结合,实现稀土与铝的彻底分离,获得含铝量极低的稀土产品。

图 6 是在 Φ 30 mm×320 mm 淋洗柱中,矿物样品重量 50 g,柱高 60 mm,用 2%(NH₄)₂SO₄ 浸矿之后续用 0.58% 的硫酸铝溶液 (pH=3.53) 对尾矿淋洗时铵解吸率与液固比的变化关系。证明大部分铵离子可以在液固比 0.5:1 时被交换浸出。要使 90% 以上的铵离子被交换出来,需要将液固比增加到 1.5:1,这可以结合后续水洗和石灰水洗涤时回收。由于尾矿中的铵是导致矿区环境水污染物超标的主要原

因^[28],因此,若将尾矿中残留的铵能及时用高价态的铝离子交换出来,将大大降低尾矿中的铵残留,进而减少雨水浸淋产生的废水量,使尾矿的安全性得到提高^[15]。



Mineral sample weight: 50 g, column height: 60 mm

图 6 用不同液固比硫酸铝溶液对尾矿中铵的累积浸出率(CLR)和分段浸出率(FLR)

Fig.6 Cumulative leaching rate (CLR) and fractional leaching rate (FLR) of ammonium in tailing by aluminum sulphate solution with different $w_L:w_s$ ratios

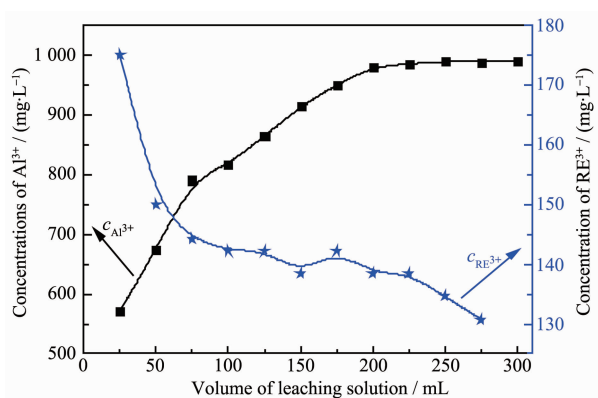
图 7 为硫酸铝浸取尾矿时流出液中的稀土和铝离子浓度变化。可以看出,硫酸铝溶液可以将尾矿中残留的稀土交换浸出,流出液中的稀土浓度从 175 到 130 mg·L⁻¹。这部分稀土虽然浓度不高,但具有回收利用价值。

分别取矿样 100 g 装于柱中,用 100 mL 2% (NH₄)₂SO₄ 浸取(加入 NH₄⁺ 的量为 30.30 mmol)后,分别加入不同液固比的硫酸铝溶液浸取,续用纯水浸淋至浸出液中基本不含 NH₄⁺ 为止,测定淋出液中的铵和稀土量。以加入的总铵量为基础计算铵的循环百分率,以硫酸铵浸取加水洗的稀土浸出量为基础,计算相对稀土浸取率,所得结果见表 5。可以看出:随着硫酸铝溶液加入量的增加,铵的循环率提

表 5 第二阶段不同硫酸铝溶液重量比对矿样中铵的循环利用率和稀土相对浸出率的影响

Table 5 Recycling rate of ammonium and relative leaching efficiency of REE leached by different weight ratios of aluminum sulphate solution to mineral sample for the second stage

$w_L:w_S$	0:1	0.2:1	0.3:1	0.4:1	0.5:1	0.7:1	1:1
$n_{NH_4^+}$ / mmol	20.26	26.97	27.12	28.14	28.59	29.12	29.86
Recycling rate of ammonium / %	66.85	89.00	89.52	92.87	94.35	96.11	98.55
n_{RE} / mmol	1.011	1.079	1.096	1.131	1.169	1.256	1.261
Relative leaching efficiency of REE / %	100	106.7	108.4	111.9	115.6	124.2	124.7



Column: Φ 30 mm, height 280 mm; Sample weight: 200 g, $w_L:w_S$ =1.2:1 for leaching and 0.3:1 for washing; Flowing speed: 1 Flow speed: 1 mL·min⁻¹

图 7 浸出液中 Al^{3+} 与 RE^{3+} 的浓度Fig.7 Concentrations of Al^{3+} and RE^{3+} in leaching solution

高 20%~30%, 稀土的相对浸取率提高 5%~25%。如果取 0.4:1 作为合适的液固比, 铵的循环率和稀土浸取率可分别提高 26% 和 12%。

3 结 论

离子吸附型稀土根据其浸出条件可以区分为易浸稀土和难浸稀土两部分, 分别对应于可用纯无机盐电解质溶液浸取和需用酸性溶液浸取的稀土量。难浸稀土是指被强吸附剂或强吸附位点所吸附的那部分稀土, 包括 2:1 型粘土矿物的层间吸附、黏土矿物边缘断裂键和胶体粒子中的铝氧与稀土的键合吸附等。但它们的浸出只需适当提高酸度即可, 与以氢氧化物存在的铝、铁、钪不同。难、易浸取稀土的比值与矿床的形成过程相关, 主要反映在矿物的磨蚀 pH_d 和交换 pH_i 。由于难浸稀土的浸出在低酸度条件下与 pH 值的关系敏感, 使用 pH 2~4 的硫酸铵溶液即可浸出, 因此, 对于 pH_d 或 pH_i 较低的矿样, 无需额外调节 pH 值即可将它们浸出。而当 pH_d 和 pH_i 都较高时, 则需要采用酸性溶液才能很

好地将这部分稀土浸出。现行的以硫酸铵和硫酸镁为浸取剂的提取工艺所提取的稀土只是其中的一部分, 若要实现真正意义的高效提取, 需要适当提高浸取剂溶液的酸性或采用硫酸铝等酸性电解质溶液作浸取剂。为此, 提出了分阶段的连续浸取和石灰水护尾提取稀土原则流程。采用硫酸铝溶液作为难浸稀土的浸取剂, 不仅可以显著提高稀土浸取率, 而且能够促进尾矿中的铵被交换浸出而得到循环利用, 结合后续石灰水护尾, 可大大减少尾矿渗淋废水中污染物的浓度, 从而减少废水排放量。

参考文献:

- [1] WANG Zhong-Gang(王中刚), YU Xue-Yuan(余学元), ZHAO Zhen-Hua(赵振华). *Geochemistry of Rare Earth*(稀土元素地球化学). Beijing: Science Press, 1989.
- [2] CHI Ru-An(池汝安), TIAN Jun(田君). *Weathering Crust Leaching Type Rare Earth Ore Chemical Metallurgy*(风化壳淋积型稀土矿化工冶金). Beijing: Science Press, 2006:106
- [3] LI Yong-Xiu(李永绣). *Ion Adsorption Rare Earth Resources and Their Green Extraction*(离子吸附型稀土资源与绿色提取). Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [4] LI Yong-Xiu(李永绣), ZHOU Xin-Mu(周新木), LIU Yan-Zhu(刘艳珠), et al. *Chinese Journal of Rare Earth*(中国稀土学报), 2012,30(3):257-264
- [5] XU Qiu-Hua(许秋华), SUN Yuan-Yuan(孙园园), ZHOU Xue-Zhen(周雪珍), et al. *Chinese Journal of Rare Earth*(中国稀土学报), 2016,34(6):650-660
- [6] XIAO Yan-Fei(肖燕飞), HUANG Xiao-Wei(黄小卫), FENG Zong-Yu(冯宗玉), et al. *Chinese Journal of Rare Earth*(中国稀土学报), 2015,36(3):109-1154
- [7] Huang X W, Dong J S, Wang L S, et al. *Green Chem.*, 2017, 19(5):1345-1352
- [8] Xiao Y F, Feng Z Y, Huang X W, et al. *Hydrometallurgy*, 2016,163:83-90
- [9] Wang L, Liao C F, Yang Y M, et al. *J. Rare Earths*, 2017, doi:10.1016/j.jre.2017.07.001

- [10]He Z Y, Zhang Z Y, Chi R A, et al. *J. Rare Earths*, **2017**,**35**(8):824-830
- [11]Xiao Y F, Feng Z Y, Hu G H, et al. *J. Rare Earths*, **2016**,**34**(9):917-923
- [12]LI Yong-Xiu(李永绣), HOU Xiao(侯潇), WANG Yue(王悦), et al. *China Patent*, CN201410837124.5. 2015-04-29.
- [13]WANG Deng-Hong(王登红), ZHAO Zhi(赵芝), YU Yang(于扬), et al. *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试), **2013**,**32**(5):796-802
- [14]DING Jia-Yu(丁嘉榆), DENG Gou-Qing(邓国庆). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程), **2013**,**4**(4):96-102
- [15]LI Yong-Xiu(李永绣), XU Qiu-Hua(许秋华), WANG Yue(王悦), et al. *China Patent*, CN201310594438.2. 2014-04-02.
- [16]Moldoveanu G A, Papangelakis V G. *Hydrometallurgy*, **2012**,**117-118**(4):71-78
- [17]Moldoveanu G A, Papangelakis V G. *Hydrometallurgy*, **2013**,**131-132**(1):158-166
- [18]HE Zheng-Yan(何正艳), ZHANG Zhen-Yue(张臻悦), YU Jun-Xia(余军霞), et al. *Chinese Rare Earths*(稀土), **2015**,**36**(6):18-24
- [19]He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, et al. *Hydrometallurgy*, **2016**,**163**:33-39
- [20]He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2016**,**26**:3024-3033
- [21]SUN Yuan-Yuan(孙园园), XU Qiu-Hua(许秋华), LI Yong-Xiu(李永绣). *Chinese Rare Earths*(稀土), **2017**,**38**(4):61-67
- [22]Xiao Y F, Huang L, Long Z Q, et al. *J. Rare Earths*, **2016**,**34**(5):543-548
- [23]Anastopoulos I, Bhatnager A, Lima E C. *J. Mol. Liq.*, **2016**,**221**:954-962
- [24]Quinn K A, Byrne R H, Schijt J. *Mar. Chem.*, **2006**,**99**:128-150
- [25]HUANG Wan-Fu(黄万抚), ZOU Zhi-Qiang(邹志强), ZHONG Xiang-Xi(钟祥熙), et al. *Chinese Journal of Rare Earth*(中国稀土学报), **2017**,**36**(2):253-261
- [26]ZHAO Zhi(赵芝), WANG Deng-Hong(王登红), LIU Xin-Xing(刘新星), et al. *Chinese Rare Earths*(稀土), **2015**,**36**(3):14-20
- [27]LI Qiang(李琼), HE Zheng-Yan(何正艳), ZHENG Zhen-Yue(张臻悦), et al. *Chinese Rare Earths*(稀土), **2015**,**36**(1):18-22
- [28]HOU Xiao(侯潇), XU Qiu-Hua(许秋华), SUN Yuan-Yuan(孙园园), et al. *Chinese Rare Earths*(稀土), **2016**,**37**(4):1-9