



离子吸附型稀土矿抗坏血酸 强化-还原浸取过程

高国华, 颜 璠, 赖安邦, 吴 冉, 肖燕飞

(江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 提出将抗坏血酸应用到离子吸附型稀土矿的浸取过程, 通过其与稀土的络合作用来强化离子相稀土的浸取, 降低浸取剂用量, 减少氨氮污染; 同时, 利用抗坏血酸的还原性质浸取离子吸附型稀土矿中的胶态相稀土, 提高稀土资源利用率。以硫酸铵-抗坏血酸为复合浸取剂, 对不同浸取条件下稀土及铁铝杂质的浸出行为进行研究。结果表明: 在最佳浸取条件下, 即硫酸铵浓度 0.15 mol/L、抗坏血酸浓度为 1.0 g/L、浸取剂 pH 为 2.5、浸取剂体积为 200 mL、注液速度为 0.80 mL/min 时, 稀土浸出率达 102.2%, 铈配分为 5.37%, 浸出液中铁和铝的浓度分别为 20.91 mg/L 和 23.74 mg/L。此外, 复合浸取体系中离子相稀土的浸出率为 98.7%, 较单独硫酸铵浸取体系提高 2.7%, 其在浸取尾矿中的含量仅为 2×10^{-5} ; 而胶态相稀土的浸出率达 42.9%, 其在尾矿中的含量为 8×10^{-5} 。离子吸附型稀土矿抗坏血酸强化-还原浸取技术具有有效提高稀土资源利用率和减少环境氨氮污染的双重优势, 对离子吸附型稀土矿高效绿色开发及其健康可持续发展具有重要推动作用。

关键词: 离子吸附型稀土矿; 抗坏血酸; 强化; 还原; 胶态相稀土

文章编号: 1004-0609(2019)-06-1289-09

中图分类号: TF84F

文献标志码: A

离子吸附型稀土矿稀土配分齐全, 放射性低, 且富含中重稀土元素, 是我国宝贵的战略矿产资源, 其开发利用丰富了中重稀土资源, 为我国甚至世界稀土工业的发展和稀土在高科技领域的应用做出了巨大的贡献^[1]。一般情况下, 离子吸附型稀土矿的全相稀土品位为 0.05%~0.3%。稀土元素在离子吸附型稀土矿中的赋存形式分为 4 种, 分别为水溶相、离子相、胶态相、矿物相^[2]。其中离子相稀土是指吸附在高岭土、长石、云母等黏土矿物上的水合或羟基水合的稀土离子, 占全相稀土的 60%~95%不等; 当离子相稀土遇到化学性质活泼的阳离子(如 Na^+ 、 Mg^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等)时, 能被其交换解吸^[3]。我国科技工作者根据这一特点, 相继开发了氯化钠、硫酸铵等浸取剂以及桶浸、池浸、堆浸和原地浸等浸取工艺^[4]。

目前, 工业生产普遍采用铵盐原地浸取工艺回收稀土, 即采用硫酸铵作为浸取剂原地浸出离子吸附型稀土矿中的稀土, 然后采用碳酸氢铵对浸出液进行除杂、沉淀富集稀土, 最后焙烧获得离子型稀土精矿^[5]。然而, 随着我国离子吸附型稀土矿 30 多年的开采和利

用, 尤其是近年来原地浸取工艺的发展和广泛应用, 硫酸铵浸取过程引起的相关问题日益凸显, 主要体现在以下几个方面: 1) 据统计, 每开采获得 1 t 稀土精矿需消耗 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 约 7~10 t, 产生了大量的含氨废水, 导致矿区水系氨氮严重超标, 对生态安全造成了极大的威胁^[6]。2) 硫酸铵作为浸取剂只能浸取大部分可交换态的离子相稀土, 而对胶态相稀土的浸出效果较差^[1]。胶态相稀土在离子吸附型稀土矿中的含量随矿山条件不同而异, 含量范围为 2%~40%; 按我国每年生产离子型稀土精矿 6 万 t 计算, 胶态相占全相含量按平均 8%来计算, 每年因胶态相未被浸出而损失的稀土达 6000 t 以上, 造成了稀土资源的严重浪费^[7]。

一方面, 针对硫酸铵浸取过程中引入的氨氮污染问题, 我国科技工作者开展了一系列强化浸取和新型无铵浸取剂的研究。在强化浸取方面, 富里酸^[8]、田菁胶^[9]等助剂以及磁场等^[10]技术手段的提出和使用能有效地降低硫酸铵浸取剂的用量, 提高稀土浸出率。在无铵浸取剂的开发方面, 硫酸镁^[11]、硫酸铝^[12]、柠檬酸盐^[13]等新型浸取剂能获得较好的稀土浸出率, 并

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604128); 国家博士后基金资助项目(2017M620279); 江西省重点研发计划资助项目(20171ACE50008); 赣州市重点研发计划资助项目(赣市财教字[2017]179号)

收稿日期: 2018-05-30; **修订日期:** 2018-11-05

通信作者: 肖燕飞, 副教授, 博士; 电话: 18379727723; E-mail: xiaoyanfei0906@163.com

革除氨氮污染。但是上述强化浸取措施和新型无铵浸取剂的使用,都将带来了新的环境和成本问题,目前仅处于实验室阶段。此外,上述研究虽然能减少或消除氨氮污染的问题,但是都难以实现胶态相中稀土元素的浸取。另一方面,针对胶态相稀土浸出的问题,我国稀土工作者也做了部分研究。池汝安等^[14]对攀西稀土矿黑色风化矿泥进行了研究,发现稀土黑色风化矿泥中的胶态相稀土占 71%(质量分数),其中氢氧化物沉积相和 Fe-Mn 结合相各占 59.1%(质量分数)和 11.3%(质量分数)。当浸取温度为 75 °C、盐酸浓度为 2 mol/L、固液比为 1:5、浸取时间为 2 h 时,稀土浸出率可达 80%以上,但其要求较高的浸取温度和盐酸酸度。黄小卫等^[15]提出采用硫酸亚铁作为浸取剂,利用亚铁离子的还原作用,使胶态相中的高价稀土离子发生氧化还原反应而形成低价态离子从而进入浸出液中,从而实现胶态相稀土的提取。前期研究表明:硫酸亚铁浸取离子吸附型稀土矿能获得 102.51%稀土浸出率(以离子相稀土作为基准),胶态相浸出率达 50%左右^[15]。但是硫酸亚铁浸取获得的浸出液中铁含量达 8.0 g/L 以上,这将导致后续除杂富集工序中除杂剂、沉淀剂消耗量增加,稀土损失增大,离子型稀土精矿产品纯度也将大大降低。

基于上述强化浸取离子相和还原浸取胶态相的研究思路,本文作者创新性地提出离子吸附型稀土矿抗坏血酸强化—还原浸取的新技术^[16]。以硫酸铵—抗坏血酸为复合浸取剂,利用抗坏血酸的络合性质和还原性质,达到离子相稀土强化浸取和胶态相稀土还原浸取的目的,最终实现离子吸附型稀土矿离子相和胶态相稀土的高效绿色共同提取,降低硫酸铵的用量,提高稀土的利用率。更为重要的是抗坏血酸能溶于水,是动植物的必需物质,能被生物降解,对环境影响小^[17]。本文采用柱浸的方式,以硫酸铵—抗坏血酸为浸取剂,对不同浸取条件下稀土及铁铝杂质的浸出行为进行了研究,为离子吸附型稀土矿抗坏血酸强化—还原浸取技术提供了数据支持。

1 实验

1.1 离子吸附型稀土矿原料

实验用离子吸附型稀土矿来自广西崇左六汤稀土矿矿区,采用连续分步提取法获得原矿中不同相态稀土的含量^[2],如图 1 所示,离子相稀土含量为 0.15%(质量分数),占全相稀土的 83%(质量分数),而胶态相占全相稀土的 7.8%(质量分数),矿物相占全相稀土的

8.9%(质量分数)。同时采用 ICP-AES(IRIS Intrepid II, 美国热电公司)测试不同相态的稀土配分,如表 1 所列。从表 1 中离子相稀土的稀土配分可以看出,实验用原矿属于典型的中钆富铈矿,具有很高的价值。此外,对原矿进行了 XRF(Axios max, 荷兰帕纳科公司)半定量分析,结果如表 2 所列。由于离子吸附型稀土矿主要的矿物组成为二氧化硅、硅铝酸盐类黏土矿物,因此,原矿中 SiO₂、Al₂O₃ 含量占总质量的 88%左右。

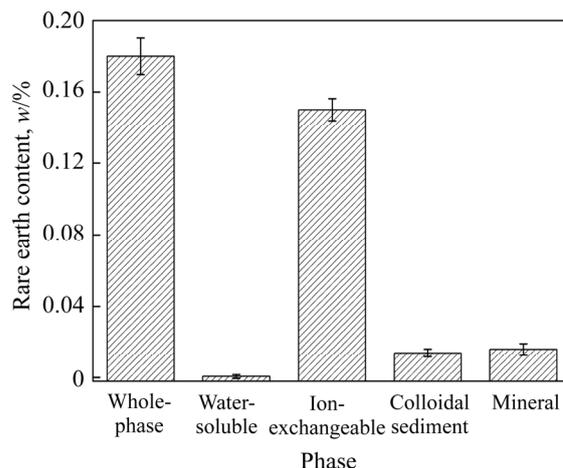


图 1 原矿中不同相态稀土的含量

Fig. 1 Rare earth contents in different phases of raw ore

表 1 不同稀土相态下的稀土配分

Table 1 Partitioning of rare earth in different phases

Phase	Mass fraction/%			
	All	Ion-exchangeable	Colloidal sediment	Mineral
La ₂ O ₃	20.30	21.87	9.37	23.17
CeO ₂	10.46	2.99	55.84	20.26
Pr ₆ O ₁₁	5.29	5.32	5.07	5.37
Nd ₂ O ₃	17.49	18.68	9.93	16.97
Sm ₂ O ₃	3.66	3.98	2.24	1.35
Eu ₂ O ₃	0.70	0.68	0.26	2.56
Gd ₂ O ₃	4.09	4.57	1.72	1.61
Tb ₄ O ₇	0.71	0.78	0.25	0.68
Dy ₂ O ₃	3.99	4.43	1.69	2.04
Ho ₂ O ₃	0.79	0.88	0.22	0.80
Er ₂ O ₃	2.21	2.36	1.52	1.19
Tm ₂ O ₃	0.33	0.29	0.22	1.51
Yb ₂ O ₃	1.40	1.51	0.74	1.31
Lu ₂ O ₃	0.20	0.20	0.16	0.21
Y ₂ O ₃	28.39	31.46	10.76	20.97

表 2 原矿的 XRF 分析

Table 2 XRF analysis of raw ore (mass fraction, %)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO
0.15	0.22	21.93	66.64	3.80	0.08	5.96	0.03

1.2 实验过程

实验所用化学试剂如硫酸铵、抗坏血酸、硫酸等都为分析纯, 来自西陇化工有限公司。

柱浸过程: 将离子吸附型稀土矿原矿在 60 °C 鼓风干燥箱内干燥 12 h 至恒质量, 并将大颗粒矿物破碎过 5 目标标准筛, 此时矿物的平均粒径为 1.0 mm。取 200 g 处理过的稀土矿装入内径 40 mm 的有机玻璃柱内, 控制装柱高度一致, 并在装柱前后往柱内放置约 2 g 脱脂棉, 以便柱浸过程中能均匀布液。配置 500 mL 一定浓度和配比的硫酸铵-抗坏血酸复合浸取剂, 并通过氢氧化钠和硫酸调节其 pH。取一定体积(浸取剂体积用 *V* 表示)的上述浸取剂对原矿进行柱浸, 浸取剂注液结束后再加 100 mL 蒸馏水对柱内矿物进行洗涤, 整个过程采用蠕动泵(BT100-1F, 保定兰格恒流泵有限公司)控制浸取剂和蒸馏水的注液流速为 0.80 mL/min, 最终将所有浸出液收集定容到 500 mL, 相关的设备示意图如图 2 所示。采用 ICP-AES 测试上述浸出液中的稀土和铁铝杂质含量, 并根据式(1)和式(2)计算稀土浸出率(η)和铈配分(θ)。

$$\eta = \rho_{\text{REEs}} \times \frac{0.5}{\varepsilon_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$\theta = \rho_{\text{Ce}} \times \frac{0.5}{(\rho_{\text{REEs}} \times 0.5)} \times 100\% \tag{2}$$

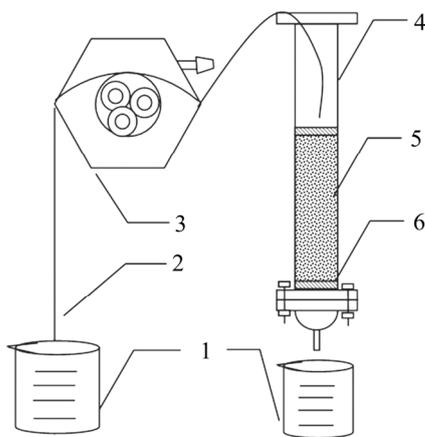


图 2 实验设备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus: 1—Beaker with leaching agent/liquor; 2—Silicone tube; 3—Precision pumps; 4—Column with 40 mm inner diameter; 5—Ore sample; 6—Cotton

式中: ρ_{REEs} 为浸出液中稀土的浓度(以 REO 计), mg/L; ρ_{Ce} 为浸出液中铈离子的浓度(以 CeO₂ 计), mg/L; ε_0 为实验用矿物中离子相稀土的含量, 则 $\varepsilon_0 = 0.15\% \times 200 \text{ g} = 0.3 \text{ g}$ 。需要注意的是, 浸出率的计算是以离子相稀土为基准, 如果有其他相态的稀土被浸出时, 稀土浸出率将超过 100%。

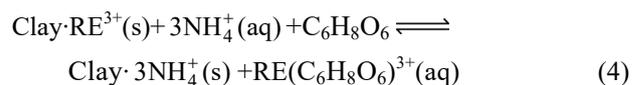
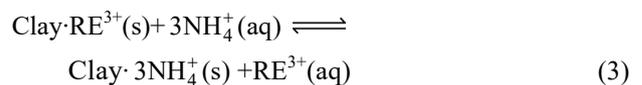
2 结果与讨论

2.1 抗坏血酸强化-还原浸取机理分析

2.1.1 离子相稀土的强化浸取

离子吸附型稀土矿的主体是岩浆型花岗岩或火山岩等风化后形成的各类矿物, 包括石英、钾长石、斜长石、高岭土、蒙脱土和白云母等。其中高岭土、蒙脱土和白云母等为黏土矿物, 通常呈负电性, 能通过静电作用吸附稀土水合离子或羟基水合离子形成特有的离子相稀土。然而, 这种硅铝酸盐矿物的静电作用力比较弱, 当这些被吸附在黏土矿物上的稀土离子遇到化学性质活泼的阳离子(如 Na⁺、K⁺、H⁺、Mg⁺、Ca²⁺、NH₄⁺等)时, 能被其交换解吸, 这就是离子吸附型稀土矿中离子相的浸取机理^[1]。以(NH₄)₂SO₄ 浸取剂为例, (NH₄)₂SO₄ 中的 NH₄⁺ 能够置换矿物中呈离子吸附状态的稀土, 具体的离子交换反应如式(3)所示。

在离子吸附型稀土浸取过程中, 在浸取剂中添加少量能与稀土配位的有机酸/盐, 能强化稀土的浸出, 从而提高稀土浸出率, 减少浸取剂的用量^[18]。这也是富里酸^[8]、田青胶^[9]等强化浸取的原理。而在本实验体系中, 浸取剂中少量的抗坏血酸能与稀土在水溶液形成稳定的络合物(络合系数 lg β 约为 7.0)^[19], 能促进反应正向进行, 强化离子相稀土的浸出, 如式(4)所示。更为重要的是, 抗坏血酸与稀土的络合能力较氢氧根/碳酸根与稀土的络合能力小, 抗坏血酸的加入不会影响后续浸出液中稀土的沉淀富集。

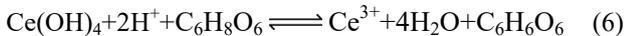
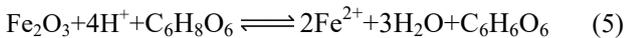


2.1.2 胶态相稀土的强化浸取

胶态相稀土是指以水不溶物的氧化物或氢氧化物(主要是 Ce(OH)₄)沉积在矿物上, 及通过配位作用而被氧化铁/氧化锰等专性吸附的稀土^[2]。也就是说, 胶态相稀土包括两类, 第一类为以水不溶物的氧化物或氢氧化物沉积在矿物上的稀土, 主要为 CeO₂ 或

Ce(OH)₄；第二类为通过配位作用而被氧化铁/氧化锰等专性吸附的稀土。从表1中可以看出，原矿中胶态相稀土中铈配分高达55.84%，可见，第一类稀土占胶态相稀土的大部分。因此，浸出液中铈配分的提高在一定程度上也能反应胶态相的浸出效果。而从表2可以看出，原矿中的Mn含量较低，因此可以认为第二类稀土主要是通过配位作用被氧化铁吸附，要使这类稀土释放出来，必须用配位能力强于稀土的离子将其交换或者将氧化铁破坏^[2]。

采用简单酸处理的方式可以将CeO₂和Fe₂O₃溶解，释放出稀土离子，但所需的酸度较高，且反应时间较长，如UM等^[20]用8 mol/L的硫酸在120℃下溶解0.02 mol CeO₂需要48 h。然而，当体系内引入还原性物质时，CeO₂和Fe₂O₃的还原溶解将变得容易，这也是亚铁能浸出胶态相稀土的原理^[15]。而抗坏血酸具有较强的还原性，其在原电极电势为0.28 V左右^[21]。当浸取体系中加入少量抗坏血酸后，将发生如式(5)和式(6)的氧化还原反应，两个反应都可以在pH为1.0~6.0下进行，第一类和第二类胶态相稀土都能得以释放，可实现低酸度下胶态相的还原浸取^[22]。



2.2 硫酸铵浓度对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响

离子吸附型稀土矿的浸出是一个内扩散控制的过程，而浸取剂浓度影响着内外膜之间的浓度梯度，是影响稀土离子交换速率和效率的重要因素^[23]。实验分别在抗坏血酸存在和不存在的条件下，考察了采用不同硫酸铵浓度对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响，结果见图3所示。从图3中可以看出，在两种体系下，稀土浸出率随硫酸铵浓度的增加都有一定程度的提高。根据固液相传质的Fick定律，浸取剂浓度的增加，使其与稀土交换的概率及强度都有所增加，而且还增加了液相主体和固相表面的浓度差，增大了扩散速率，所以稀土浸出率都有所增大^[24]。从反应平衡的角度看，硫酸铵浓度的提高，有利于式(3)和(4)的反应平衡向右移动，同样将导致稀土更多的被浸出。在无抗坏血酸的体系下，随着硫酸铵浓度从0.05 mol/L增加至0.15 mol/L，稀土浸出率从71.3%快速提高至92.7%；继续增加硫酸铵浓度，由于离子相稀土含量有限，离子交换反应到了一定的程度，稀土浸出率缓慢提高至97.1%。在抗坏血酸存在的复合体系下，稀土的浸出规律基本与硫酸铵单独浸取体系下一致，稀土浸出率从77.3%提高至101.8%。但是，同一硫酸铵浓度下，硫酸铵-抗坏血酸复合体系的稀土浸出率较硫酸

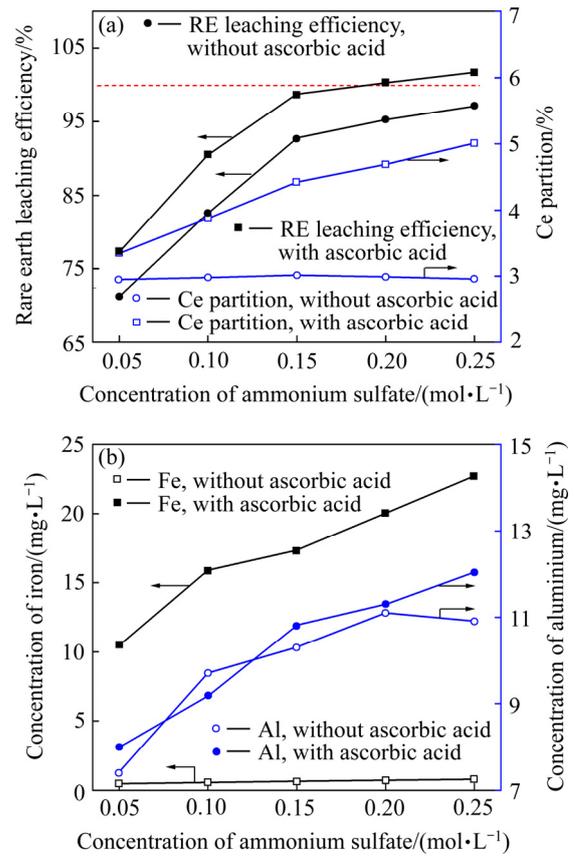


图3 硫酸铵浓度对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响

Fig. 3 Effect of (NH₄)₂SO₄ concentration on leaching of rare earth and Fe-Al impurities in presence and absence of ascorbic acid: (a) $\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 1.0 \text{ g/L}$, pH=3.50, $V=300 \text{ mL}$; (b) Fe-Al impurity

铵体系的要大，这主要是因为抗坏血酸能起到强化原矿中离子相稀土浸出和还原胶态相稀土浸出的作用。另一方面，硫酸铵单独浸取体系中浸出液的铈配分基本维持在2.99%左右，与原矿中离子相稀土配分一致，而复合体系下浸出液中铈离子配分从3.35%增加至5.01%，铈离子配分的变化一定程度上也佐证了胶态相稀土的浸出。

当浸取剂从离子吸附型稀土矿中交换稀土的同时，铁铝杂质也能被浸取剂浸出而进入浸出液。而浸出液中的铁铝杂质，会对后续除杂处理及精矿产品产生严重的影响，因此，本文对铁铝杂质的浸出规律也进行了研究。根据 Tessier 连续提取法，原矿中的铁铝元素的赋存形式包括有以下几部分：水溶态、交换态、吸附无机羟基态、氧化铁/锰结合态、有机结合态和残渣态^[1, 25]。随着硫酸铵浓度的提高，交换态的铁铝能更多的被浸出。同样的，交换态铁铝含量有限，当硫酸铵提高到一定浓度后，浸出液中铁铝的浓度几乎不再上升^[26]。在硫酸铵浸取体系中，随着硫酸铵浓度的

增加, 浸出液中铁离子浓度从 0.54 mg/L 提高至 0.79 mg/L, 维持在 1.0 mg/L 以下, 而铝离子含量则从 7.38 mg/L 升高至 11.0 mg/L 左右后基本保持不变。但是在硫酸铵-抗坏血酸复合体系中, 抗坏血酸的存在同样能对铝的浸出起到促进作用, 导致铝离子浓度从 8.11 mg/L 提高至 12.03 mg/L, 较单独硫酸铵浸出体系略高。而对于铁离子, 抗坏血酸能在此 pH 下对吸附无机羟基态和氧化铁发生还原反应, 如式(5)所示, 导致浸出液中的铁离子浓度较单独硫酸铵体系高很多。从图 3(b)中可见, 随着硫酸铵的浓度增加, 浸出液中铁离子浓度从 10.51 mg/L 提高到 22.73 mg/L。

综合考虑到稀土浸出率及浸出液中铁铝的含量, 同时基于减少硫酸铵用量, 降低氨氮污染的原则, 选择 0.15 mol/L 的硫酸铵浓度作为最佳浓度进行后续的实验。

2.3 抗坏血酸浓度对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响

抗坏血酸在浸取体系中, 既是强化浸取的助剂也是还原浸取的还原剂, 为了获得最佳的抗坏血酸浓度, 研究了抗坏血酸浓度对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可看出, 随着抗坏血酸

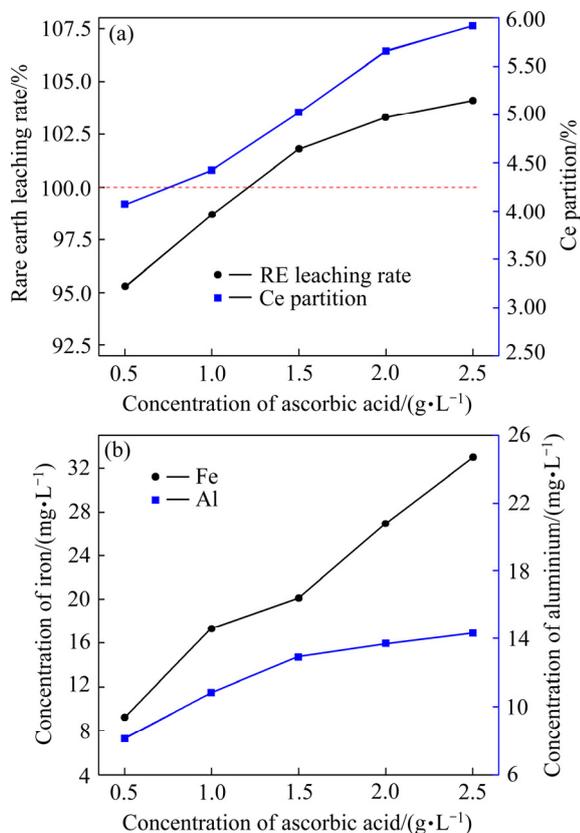


图 4 抗坏血酸浓度对稀土和铁铝杂质浸出的影响
Fig. 4 Effects of ascorbic acid concentration on leaching of rare earth and Fe-Al impurities: (a) Rare earth, $\rho_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}=0.15$ mol/L, pH=3.50, $v=0.80$ mL/min, $V=300$ mL; (b) Fe-Al impurity

浓度的提高, 式(4)和式(6)的平衡都向右移动, 离子相稀土和胶态相稀土都更多的被浸出, 导致稀土浸出率提高, 铈配分也随着胶态相稀土的更多浸出而增加。当浸取剂中抗坏血酸浓度为 2.5 g/L 时, 稀土浸出率达到 104.1%, 浸出液中铈配分为 5.46%。同样的, 对于不同抗坏血酸浓度条件下铁铝离子的浸出规律(见图 4(b))。随着抗坏血酸的增加, 以交换态和吸附无机羟基态或氧化铁形式存在的铁更多的被浸出, 因此, 浸出液中铁离子浓度快速上升, 从 9.17 mg/L 提高至 33.04 mg/L。对于铝离子, 随着抗坏血酸浓度的增加, 铝离子浓度先快速上升, 后基本维持在 14 mg/L 左右。考虑到抗坏血酸的成本以及浸出液中的杂质含量, 选择 1.0 g/L 的抗坏血酸浓度作为后续实验的条件。

2.4 浸取剂 pH 对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响

氢离子不但能浸出离子相稀土, 同时, 也会影响体系的氧化还原电位, 从而影响还原浸出胶态相的过程, 为此进行了浸取剂 pH 对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响的研究, 结果如图 5 所示。pH 的降低, 体系中更多的氢离子与离子相的稀土发生交换反应^[11]; 更为重要的是, pH 的降低将扩大 $\varphi_{\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}}$ 和 $\varphi_{\text{Vc}(\text{Ox})/\text{Vc}(\text{Red})}$

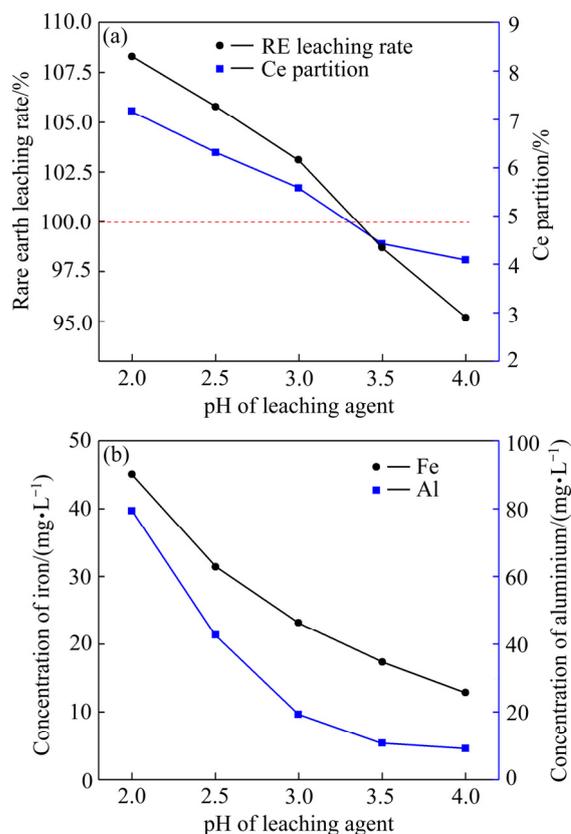


图 5 浸取剂 pH 对稀土和铁铝杂质浸出的影响
Fig. 5 Effects of pH on leaching of rare earth and Fe-Al impurities: (a) Rare earth, $\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}=1.0$ g/L, $\rho_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}=0.15$ mol/L, $v=0.80$ mL/min, $V=300$ mL; (b) Fe-Al impurity

之间的电位差($\varphi_{\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}}$ 为氧化铈和三价铈离子的电极电势; $\varphi_{\text{Vc(Ox)}/\text{Vc(Red)}}$ 为氧化态抗坏血酸和还原态抗坏血酸对原的电极电势),有利于第一类胶态相稀土的还原浸出^[22]。同时,也有利于扩大 $\varphi_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}}$ 和 $\varphi_{\text{Vc(Ox)}/\text{Vc(Red)}}$ 的电位差,使得 Fe_2O_3 更容易被溶解,加速释放第二类胶态相稀土^[22]。因此,随着pH的降低,稀土浸出率迅速上升,铈配分也迅速增加,如图5所示。当浸取剂pH为2.0时,稀土浸出率高达108.3%,铈配分高达7.17%。同样的,对于铁铝杂质而言,pH的降低不但能解吸更多的交换态的铁铝,而且当pH降低到一定程度后能酸溶或还原酸溶释放吸附无机羟基态和氧化态的铁铝元素,造成浸出液中铁铝含量的迅速增加。而当pH在3.0~4.0的范围时,浸出液中铁铝含量随pH的降低而缓慢上升(见图5(b))。此时,浸取剂中氢离子含量不高,溶解吸附无机羟基态和氧化态的铁铝的现象不明显。继续降低pH,大量的吸附无机羟基态和氧化态的铁铝被溶解出来,浸出液中的铁铝含量迅速上升。

综合考虑pH对稀土和铁铝杂质浸出的影响,选择pH为2.5作为最佳pH进行后续的实验,此时稀土浸出率达105.8%,铈配分为6.31%,浸出液中铁和铝的浓度分别为31.45 mg/L和42.60 mg/L。

2.5 浸取剂体积对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响

在工业上,选取最佳浸取剂体积很重要。如果浸取剂用量过少,导致浸取剂不能和稀土矿物充分接触,稀土不能全部浸出,造成稀土资源的浪费;浸取剂用量过多,虽然能有效地控制稀土浸出率,但会增加企业成本,为此本文研究了浸取剂体积对稀土和铁铝杂质浸出规律的影响,具体结果如图6所示。

由图6可看出,随着浸取剂体积的增加,稀土矿物与浸取剂的接触更充分,阳离子与稀土离子的交换反应更加彻底,稀土浸出率也增大,铈配分也相应增加。当浸取剂体积增加至200 mL时,稀土浸出率已达到102.2%,此时离子相稀土基本已经浸出完全。继续增加浸取剂体积,仅有少量胶态相稀土能继续慢慢被释放,所以稀土浸出率增加的趋势较为缓慢,因此,选择200 mL为最佳的浸取剂体积。但是,整个过程中都一直有胶态相稀土被浸出,因此,铈配分一直保持着较高的增长。而随着浸取剂体积的增加,浸出液中铁、铝浓度也一直在增加(见图6(b))。这是由于离子吸附型稀土矿中交换态铁铝虽然有限,一定体积的浸取剂能将其较完全的浸取,但是原矿中却有大量的吸附无机羟基态和氧化态的铁铝元素,随着浸取剂的增加,这部分的铁铝在慢慢的释放,造成浸出液中铁、

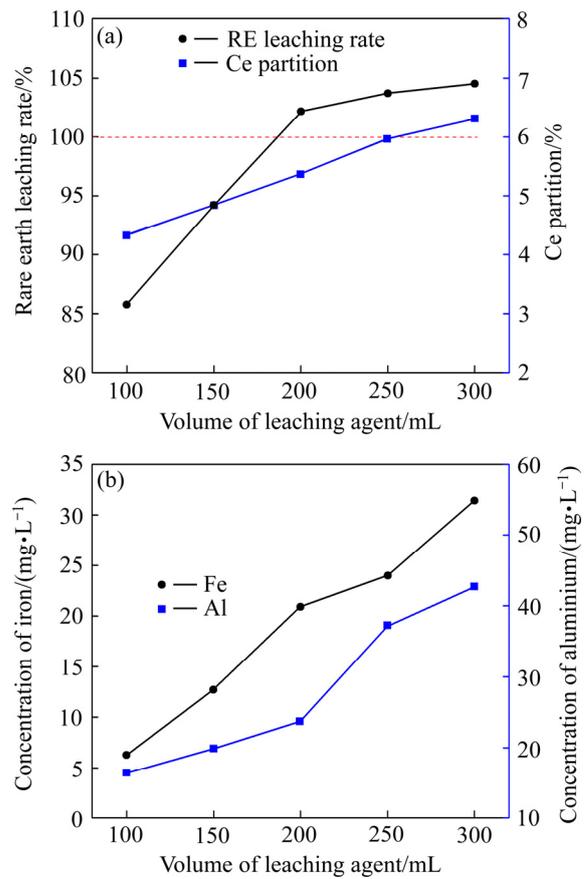


图6 浸取剂体积对稀土和铁铝杂质浸出的影响

Fig. 10 Effects of leaching agent volume on leaching of rare earth and Fe-Al impurities: (a) Rare earth, $\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}=1.0$ g/L, $\rho_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}=0.15$ mol/L, pH=2.50, $v=0.80$ mL/min; (b) Fe-Al impurity

铝浓度随着浸取剂体积的增加而一直在增加。可以预见,如果浸取剂体积无限的增加,当吸附无机羟基态和氧化态的铁铝元素基本被浸出后,浸出液中铁铝元素的浓度也将存在先快速增加、然后缓慢增加直至保持不变的过程。

2.6 最佳条件下对比实验分析

经过以上的实验,考虑到稀土浸出率、浸取液中铁铝杂质含量、浸取剂用量等因素,最终选择硫酸铵浓度0.15 mol/L,抗坏血酸浓度为1.0 g/L,浸取剂浓度为2.5,浸取剂体积为200 mL,注液速度为0.80 mL/min作为最佳的条件。为了验证抗坏血酸的强化-还原浸取效果,在最佳条件下就硫酸铵-抗坏血酸复合浸取体系与单独硫酸铵浸取体系进行了对比实验,实验的尾矿采用连续分步提取法获得不同相态稀土的含量,相关结果如图7和8所示。

从图7中可以看出,硫酸铵浸取体系中,在最佳条件下稀土浸出率为96.0%,铈配分为3.04%,浸出

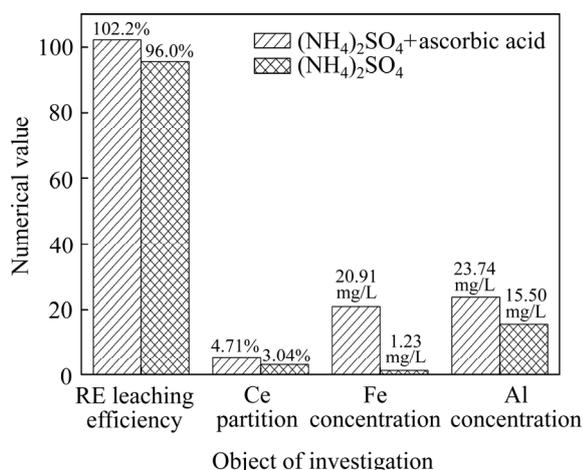


图7 对比实验相关结果

Fig. 7 Relevant results in comparison experiments ($\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 1.0 \text{ g/L}$, $\rho_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0.15 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.50$, $V = 200 \text{ mL}$, $v = 0.80 \text{ mL/min}$)

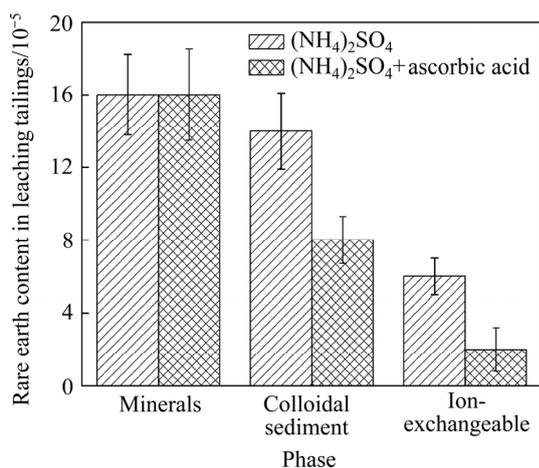


图8 浸取尾矿中不同稀土相态中稀土含量

Fig. 8 Rare earth content for various phases in leaching residues

液中铁和铝的浓度分别为 1.23 mg/L 和 15.50 mg/L 。而在硫酸铵-抗坏血酸复合浸取体系中, 其稀土浸出率达 102.2% , 铈配分为 5.37% , 浸出液中铁和铝的浓度分别为 20.91 mg/L 和 23.74 mg/L 。由于抗坏血酸的存在, 离子交换态的稀土、铁和铝都被强化浸出, 而胶态相的稀土、无机羟基态和氧化态的铁元素被还原溶解, 导致此体系下稀土浸出率、稀土配分、浸出液中铁铝含量都较单独硫酸铵浸取体系的数值高。这一点从浸取尾矿中各相态稀土含量中也能进行验证, 如图8所示。在硫酸铵浸取体系中, 其浸取尾矿中离子相稀土和胶态相稀土含量分别为 6×10^{-5} 、 1.4×10^{-4} (质量分数, 下同); 而在复合浸取体系中, 尾矿中

离子相稀土含量为 2×10^{-5} , 离子相稀土的浸出率较单独硫酸铵浸取体系提高了 2.7% ; 尾矿中胶态相稀土含量为 8×10^{-5} , 胶态相稀土的浸出率达 42.9% 。可见, 抗坏血酸的存在, 确实实现了原矿中离子相稀土的强化浸取和胶态相稀土的还原浸取。而离子吸附型稀土矿中矿物相的稀土主要为氟碳铈矿、独居石等独立矿物^[1], 离子交换和还原浸取都不能实现矿物相稀土的浸出, 因此, 在图8中还可以看出, 不管是单一的硫酸铵浸取体系还是复合浸取体系, 尾矿中矿物相稀土的含量都与原矿保持一致。

3 结论

1) 在硫酸铵浓度 0.15 mol/L , 抗坏血酸浓度为 1.0 g/L , 浸取剂 pH 为 2.5 , 浸取剂体积为 200 mL , 注液速度为 0.80 mL/min 的最佳工艺条件下, 稀土浸出率达 102.2% , 铈配分为 5.37% , 浸出液中铁和铝的浓度分别为 20.91 mg/L 和 23.74 mg/L 。

2) 基于抗坏血酸与稀土的络合作用和本身所具有的还原性质, 浸取剂中抗坏血酸的添加可以实现原矿中离子相稀土的强化浸取和胶态相稀土的还原浸取。在硫酸铵-抗坏血酸复合浸取体系中, 离子相稀土的浸出率较单独硫酸铵浸取体系提高了 2.7% , 其在浸取尾矿中的含量为仅 2×10^{-5} ; 而胶态相稀土的浸出率达 42.9% , 其在尾矿的含量为 8×10^{-5} 。

3) 离子吸附型稀土矿抗坏血酸强化-还原浸取技术具有有效提高稀土资源利用率和减少环境氨氮污染的双重优势, 将对离子型稀土矿资源的高效绿色开发利用及其健康可持续发展具有重要推动作用。

REFERENCES

- [1] 池汝安, 田 君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 275-287.
CHI Ru-an, TIAN Jun. Chemical and metallurgy process of weathered crust rare earth ore[M]. Beijing: Science Press, 2006: 275-287.
- [2] CHI Ru-an, TIAN Jun, LI Zhong-jun, PENG Cui, WU Yuan-xin, LI Shi-rong, WANG Cun-wen, ZHOU Zhi-ang. Existing state and partitioning of rare earth on weathered ores[J]. J Rare Earths, 2005, 23(6): 756-759.
- [3] XIAO Yan-fei, CHEN Ying-ying, FENG Zong-yu, HUANG Xiao-wei, HUANG Li, LONG Zhi-qi, CUI Da-li. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with

- magnesium sulfate[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(11): 3784–3790.
- [4] 肖燕飞. 离子吸附型稀土矿镁盐体系绿色高效浸取技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
XIAO Yan-fei. Study on the green and efficient leaching technology for ion-adsorption type rare earths ore with magnesium salt system[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [5] XIAO Yan-fei, GAO Guo-hua, HUANG Li, FENG Zong-yu, LAI Fu-guo, LONG Zhi-qi. 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.
- [6] LAI Fu-guo, GAO Guo-hua, HUANG Li, XIAO Yan-fei, YANG Run, LI Kai-zhong. Compound leaching of rare earth from the ion-adsorption type rare earth ore with magnesium sulfate and ascorbic acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 25–35.
- [7] 李永绣. 离子吸附型稀土资源与绿色提取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 20–25.
LI Yong-xiu. Ion-adsorption rare earth resources and their green extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 20–25.
- [8] LUO Xian-ping, FENG Bo, WANG Peng-cheng, ZHOU He-peng, CHEN Xiao-ming. The effect of fulvic acid on the leaching of a weathered rare-earth ore[J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(6): 2405–2407.
- [9] TIAN Jun, TANG Xue-kun, YIN Jing-qun, CHEN Ji, LUO Xian-ping, RAO Guo-hua. Enhanced leachability of a lean weathered crust elution-deposited rare-earth ore: Effects of sesbania gum filter-aid reagent[J]. *Metall Mater Trans B*, 2013, 44(5): 1070–1077.
- [10] QIU Ting-sheng, FANG Xi-hui, CUI Li-feng, FANG Yan-xi. Behavior of leaching and precipitation of weathering crust ion-absorbed type by magnetic field[J]. *J Rare Earths*, 2008, 26(2): 274–278.
- [11] XIAO Yan-fei, FENG Zong-yu, HUANG Xiao-wei, HUANG Li, CHEN Ying-ying, WANG Liang-shi, LONG Zhi-qi. Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earths ore without ammonia-nitrogen pollution: I. Leaching with magnesium sulfate[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 58–65.
- [12] 王瑞祥, 杨幼明, 杨斌, 聂华平, 叶信宇, 廖春发, 余攀, 沈文明. 一种离子吸附型稀土提取方法. 中国: 201310199034.3[P]. 2013–05–27.
WANG Rui-xiang, YANG You-ming, YANG Bin, NIE Hua-ping, YE Xin-yu, LIAO Chun-fa, YU PAN, SHEN Wen-ming. A kind of extraction method for ion adsorption type rare earth. China: CN201310199034.3[P]. 2013–05–27.
- [13] 池汝安, 李琼, 徐志高, 张臻悦, 何正艳. 一种风化壳淋积型稀土矿浸矿剂及其提取稀土的方法. 中国: 201310481335.5[P]. 2013–10–15.
CHI Ru-an, LI Qiong, XU Zhi-gao, ZHANG Zhen-yue, HE Zhen-yan. A kind of leaching agent and extraction method for the weathered crust elution-deposited rare earths ore. China: CN201310481335.5[P]. 2013–10–15.
- [14] CHI Ru-an, ZHU Guo-cai, TIAN Jun. Leaching kinetics of rare earth from black weathering mud with hydrochloric acid[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(4): 531–533.
- [15] XIAO Yan-fei, FENG Zong-yu, HUANG Li, HUANG Xiao-wei, CHEN Ying-ying, LONG Zhi-qi. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore with ferrous sulfate[J]. *J Rare Earths*, 2016, 34(9): 917–923.
- [16] XIAO Yan-fei, LAI Fu-guo, HUANG Li, FENG Zong-yu, LONG Zhi-qi. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore II. Compound leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 1–8.
- [17] 石永春, 杨永银, 薛瑞丽, 刘巧真. 植物中抗坏血酸的生物学功能研究进展[J]. *植物生理学报*, 2015(1): 1–8.
SHU Yong-chun, YANG Yong-yin, XUE Rui-li, LIU Qiao-zhen. Research advance of biological function of ascorbic acid in plants[J]. *Plant Physiology Journal*, 2015, 51(1): 1–8.
- [18] WANG Li, LIAO Chun-fa, YANG You-ming, XU Hong-bo, XIAO Yan-fei, YAN Chun-hua. Effects of organic acids on the leaching process of ion-adsorption type rare earth ore[J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(12): 1233–1238.
- [19] EVTUSHENKO D N, SKORIK N A, PLOTNIKOV V M. A study of the interaction of europium, samarium, and platinum (II) with ascorbic acid and 1, 10-phenanthroline[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2002, 47(11): 1726–1731.
- [20] UM N, HIRATO T U. Dissolution behavior of La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , CaO and Al_2O_3 in sulfuric acid solutions and study of cerium recovery from rare earth polishing powder waste via two-stage sulfuric acid leaching[J]. *Materials Transactions*, 2013, 54(5): 713–719.
- [21] BORSOOK H, KEIGHLEY G. Oxidation-reduction potential of ascorbic acid (Vitamin C)[J]. *PNAS*, 1933, 19(9): 875–878.
- [22] LAI Fu-guo, HUANG Li, GAO Guo-hua, YANG Rui, XIAO Yan-fei. Recovery of rare earths from the ion-absorbed rare earths ore with MgSO_4 -ascorbic acid compound leaching

- agent[J]. *J Rare Earths*, 2018, 36(5): 521–527.
- [23] XIAO Yan-fei, FENG Zong-yu, HUANG Li, HUANG Xiao-wei, CHEN Ying-ying, LI Ming-lai. The leaching and mass transfer characteristics of elements from the ion-adsorption type rare earths ore[J]. *Rare Met*, 2015, 34(5): 357–365.
- [24] TIAN Jun, TANG Xue-kun, YIN Jin-qun, LUO Xian-ping, RAO Guo-hua, JIANG Min-tao. Process optimization on leaching of a lean weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. *Int J Miner Process*, 2013, 119(119): 83–88.
- [25] 地里拜尔·苏里坦, 艾尼瓦尔·买买提, 蔺娟. 土壤中铁锰的形态分布及其有效性研究[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(2): 155–160.
- Sultan AILBAR, Mohammed ANWAR, LIN Juan. Soil iron and manganese forms and their availability to plants[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(2):155–160.
- [26] XIAO Yan-fei, LAI Fu-guo, HUANG Li, FENG Zong-yu, LONG Zhi-qi. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore: II. Compound leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 1–8.

Intensification-reduction leaching process of ion-adsorption type rare earths ore with ascorbic acid

GAO Guo-hua, YAN Jun, LAI An-bang, WU Ran, XIAO Yan-fei

(School of Metallurgy and Chemical Engineering,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstracts: The application of ascorbic acid to the leaching process of the ion-adsorption type rare earths ore was proposed. The ascorbic acid can form a stable coordination with rare earth ions, so that it would intense the leaching of ion-exchangeable phase rare earth, resulting in the decrease of the leaching agent dosage and ammonia nitrogen pollution. Moreover, the ascorbic acid has a strong reductive property, it can leach the colloidal sediment phase rare earth, improve the utilization of the rare earth resources. The ammonium sulfate and ascorbic acid were used as a compound leaching agent, the leaching behaviors of rare earth and Fe/Al impurities under different leaching conditions were studied. The results show that 102.2% of the total rare earth leaching efficiency and 5.37% Ce partition are achieved under the optimum leaching condition in a flow rate of 0.80 mL/min, initial pH of 2.5, leaching agent of 200 mL, ammonium sulfate of 0.15 mol/L and ascorbic acid of 1.0 g/L in the leaching agent. The concentration of Al is 23.74 mg/L and the concentration of Fe is 20.91 mg/L in the leaching liquor. Additionally, in the ammonium sulfate-ascorbic acid compound leaching system, the leaching efficiency of ions-exchangeable phase rare earth is 98.7%, which is 2.7% higher than that in the ammonium sulfate leaching system, and the content of the ion-exchangeable phase rare earth in the leaching tailings is only 2×10^{-5} . The leaching efficiency of colloidal sediment phase rare earth is about 42.9% and the colloidal sediment phase rare earth is 6×10^{-5} in the leaching tailings. The intensification-reduction leaching technology of the ion-adsorption type rare earths ore with ascorbic acid has the dual advantages of improving the utilization of rare earth resources and the reduction of ammonia nitrogen pollution. It plays an important role in the efficient-green development of the ion-adsorption type rare earths ore and their healthy and sustainable development.

Key words: ion-adsorption type rare earths ore; ascorbic acid; intensification; reduction; colloidal sediment phase rare earth

Foundation item: Project(51604128) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2017M620279) supported by China Postdoctoral Science Foundation; Project(20171ACE50008) supported by the Key Projects of the Major Research and Development Program of Jiangxi Province, China; Project([2017]179) supported by the Key Projects of Research and Development Program of Ganzhou, China

Received date: 2018-05-30; **Accepted date:** 2018-11-05

Corresponding author: XIAO Yan-fei; Tel: +86-18379727723; E-mail: xiaoyanfei0906@163.com

(编辑 李艳红)