



基于二元平衡解吸模型的离子型稀土浸矿剂用量计算方法

李 琪¹, 秦 磊¹, 王观石¹, 罗嗣海¹, 龙 平², 彭陈亮¹, 肖筱丰¹

(1. 江西理工大学 建筑与测绘工程学院, 赣州 341000;
2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 赣州 341000)

摘 要:以硫酸铵作为浸矿剂浸取稀土时,其在矿土表面赋存形式分为可逆和不可逆两部分;根据铵在浸矿中的作用,铵消耗分为三个部分:离子交换消耗、专性吸附消耗和维持浸矿剂浓度的消耗。本文结合铵的赋存形式和浸矿作用,采用二元平衡解吸模型(DED 模型)刻画浸矿,通过数值拟合确定相应参数,提出一种针对离子型稀土的浸矿剂用量计算方法。结果表明:以福建屏南和江西信丰某离子型稀土矿为研究对象,设定稀土目标浸取率 85.00%、90.00%和 95.00%时,计算出相应浸矿剂用量;通过柱浸试验评价方法可行性,发现两种矿样实际浸取率分别达到 85.93%、89.05%、94.22%和 85.97%、90.55%、95.14%,与目标浸取率误差在 1.5%以内。本方法在实验室具有良好效果,可以用于指导实际生产中的浸矿剂用量确定。

关键词:离子型稀土;浸矿剂;二元平衡解吸模型;离子交换吸附;专性吸附

文章编号:1004-0609(2021)-01-0132-09

中图分类号:TD865

文献标志码:A

引文格式:李 琪, 秦 磊, 王观石, 等. 基于二元平衡解吸模型的离子型稀土浸矿剂用量计算方法[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 132-140. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36535

LI Qi, QIN Lei, WANG Guan-shi, et al. Calculation method of leaching agent dosage in ion-adsorption type rare earth using DED model[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 132-140. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36535

离子型稀土主要位于中国南方七省^[1],作为重要战略资源,其绿色高效开采一直是学者们攻关的重点。由于离子型稀土中稀土元素主要以离子相赋存在矿土中^[2],传统的磁选、浮选工艺并不能满足其提取条件,需要采用化学溶浸的方式进行开采^[3]。在这种开采方式下,浸矿剂(硫酸铵)用量过少,会造成稀土浸取不充分,导致资源浪费;浸矿剂用量过多,会造成大量氨氮残留在矿体上,导致矿区氨氮污染严重。因此,合理确定浸矿剂用量对实现稀土高效提取、保护矿山环境具有重要意义。

有关离子型稀土浸矿剂用量的确定,学者们进行了简单的相关研究。《离子型稀土矿原地浸出开

采技术规范》(报批稿)中,提出根据矿石体积,采取液固比(t/m^3)0.33:1,硫酸铵浓度(质量分数)1%~2%确定浸矿剂用量,具体用量由生产实际决定。这虽在一定程度上指导了浸矿剂用量的确定,但这种经验式的方法,不能适应矿山地质条件的差异性,实施时无法根据该规范确定浸矿剂具体用量。刘剑等^[4]探究浸矿剂浓度与单耗(指浸取单位质量的稀土需要的浸矿剂用量,单位 g/g)之间的关系时,提出在不影响稀土浸取率的情况下,浸矿剂浓度越高,单耗越大,浸取越快;王超等^[5]提出浸取全过程中先注浸矿剂后注顶水的优化方法,可以达到减少浸矿剂用量的目的。他们虽在研究影响浸

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874147, 51664015);国家重点研发计划资助项目(2019YFC0605001);江西省省级研究生创新专项资金资助项目(YC2019-S311)

收稿日期:2020-02-25; **修订日期:**2020-06-25

通信作者:秦 磊, 讲师, 博士; 电话: 13479966727; E-mail: 499342554@qq.com

矿剂用量的因素和减少浸矿剂用量等方面取得了一定成果,但并没有给出其具体的确定方法。秦磊等^[6]考虑浸矿时铵与稀土发生的离子交换反应,根据反应平衡理论,提出采用质量作用商来确定浸矿剂用量,由此得到的计算模型可以计算不同稀土品位及目标浸取率下浸矿剂的用量。但此方法只考虑了浸矿时铵与稀土的离子交换过程,没有考虑矿土上其他杂质阳离子,特别是铝离子对浸矿剂用量的影响,在矿样杂质离子较少时可以得到较好效果,在矿样杂质离子较多时会引起浸矿剂用量偏低。

离子型稀土开采时,浸矿剂中的铵一部分游离在溶液中,起到维持浸矿剂浓度保证反应向生成稀土方向进行的作用;另一部分以不同形态吸附在矿土表面上,其赋存形态可分为三种^[7],分别是物理吸附态铵,离子交换态铵和固定态铵。有研究表明^[8],物理吸附态铵含量较少,且后续能通过固液浓度差返回到溶液中,所以可以不考虑其对浸矿剂用量的影响;离子交换态铵由铵与矿土上阳离子发生离子交换反应而赋存在矿土上,它能被其他阳离子再次交换解吸,是一种可逆吸附;固定态铵由铵发生专性吸附而赋存在矿土上,离子的专性吸附被认为不由吸附剂带电性决定、不受离子交换影响,通过离子键、共价键或配位键吸附在吸附剂上,一般存在于双电层的内层^[9-10],是一种不可逆吸附。

根据 Dual-Equilibrium Desorption(DED)模型^[11]的描述,吸附质在吸附剂上吸附和解吸时,其中吸附分为可逆吸附和不可逆吸附,对应上述铵的离子交换吸附和专性吸附,故可采用 DED 模型描述铵在矿土上的吸附/解吸过程,其表达式见式(1):

$$Q = Q^{1st} + Q^{2nd} = K_1 c^n + \frac{K_2 (f \cdot Q_{max}^{2nd}) c^n}{(f \cdot Q_{max}^{2nd}) + K_2 c^n} \quad (1)$$

式中: Q 为总吸附量, mg/g; Q^{1st} 为可逆部分吸附量, mg/g; Q^{2nd} 为不可逆部分吸附量, mg/g; K_1 为离子交换部分平衡常数; K_2 为不可逆吸附部分分配系数; Q_{max}^{2nd} 为不可逆部分的最大吸附容量, mg/g; f ($0 \leq f \leq 1$) 为不可逆室填充程度(本文由于吸附质浓度较大, f 值为 1); c 为反应平衡时的铵浓度, g/L。

根据浸矿剂浸取稀土时的不同作用,将浸矿剂的铵消耗分为三个部分: 1) 铵与稀土等阳离子进行交换反应的用量 m_1 ; 2) 铵在矿样表面的专性吸附

用量 m_2 ; 3) 维持溶液中铵浓度促使离子交换反应向生成稀土方向进行所需的用量 m_3 。通过测试矿土中稀土等阳离子含量,在设定稀土目标浸取率下,根据矿土表面电荷守恒得到 m_1 , 对应 DED 模型中的 Q^{1st} ; 通过吸附/解吸试验得到 m_2 , 对应模型中的 Q^{2nd} ; 对吸附/解吸试验结果采用数学拟合确定 DED 模型中的相应参数,在 m_1 已知的情况下,通过 DED 模型计算出反应平衡时浸矿剂的铵浓度 c 进而得到 m_3 。计算铵的最终消耗量 $m = m_1 + m_2 + m_3$, 最后得到浸矿剂硫酸铵用量 m_{NS} 。

离子交换铵用量 m_1 的确定: 浸矿时铵与稀土等阳离子发生离子交换的反应方程式见式(2)。根据电荷守恒原理,单位质量矿土上单种阳离子完全浸出时消耗的铵用量 m_{A_i} 可由式(3)表示,



式中: A_i 表示第 i 个阳离子; X 表示土壤固相; b_i 是第 i 个阳离子带的电荷数。

$$m_{A_i} = \frac{\alpha_i M_{NH} b_i}{M_{A_i}} \quad (3)$$

式中: m_{A_i} 是第 i 个阳离子消耗的铵用量, mg/g; M_{A_i} 是第 i 个阳离子的相对分子质量, g/mol; M_{NH} 是铵的相对分子质量, g/mol; α_i 是第 i 个阳离子在矿土上的离子相品位, kg/t。

离子型稀土矿除稀土外,主要赋存的阳离子有钾、钠、钙、镁、铝等。由于钾、钠、钙、镁等离子不是浸矿母液中必须除掉的杂质离子,其可随母液重新作为浸矿剂进行循环利用,可等效为浸矿剂消耗,故不进行单独计算;铝与稀土化学性质相似,是稀土母液回收时需要除掉的主要杂质离子^[12],因此需计算铝对铵的离子交换消耗。设定稀土的目标浸取率为 ε 。铝与稀土具有相似的化学性质,可视为浸取率近似相等,通过式(3)可得到 m_1 。其对应 DED 模型中的 Q^{1st} , 见式(4),

$$m_1 = Q^{1st} = K_1 c^n = 3\varepsilon M_{NH} \left(\frac{\alpha_{REO}}{M_{REO}} + \frac{\alpha_{Al}}{M_{Al}} \right) \quad (4)$$

式中: m_1 是离子交换铵用量, mg/g; α_{REO} 是矿土上稀土离子相品位, mg/g; α_{Al} 是矿土上铝离子相品位, mg/g; M_{REO} 是稀土的平均相对分子质量, g/mol;

M_{Al} 是铝的相对分子质量, g/mol。

专性吸附铵用量 m_2 的确定: 铵在矿土上的专性吸附具有最大吸附量^[13], 由于浸矿时浸矿剂浓度足够大, 认为专性吸附量达到最大, 其可由铵的吸附/解吸试验得到, 即为DED模型中的 Q_{max}^{2nd} 。见式(5),

$$m_2 = Q_{max}^{2nd} \quad (5)$$

式中: m_2 是专性吸附铵用量, mg/g。

维持浸矿剂浓度铵用量 m_3 的确定: 对式(4)进行公式变形, 得到浸矿反应平衡时浸矿剂的铵浓度 c 的数学表达式见式(6), 其中 K_1 和 n 值为DED模型的参数, 可以通过铵在矿样上的吸附/解吸试验的结果进行数学拟合得到。按照浸矿时溶液充满孔隙, 在已知平衡浓度 c 时得到 m_3 的计算式, 见式(7),

$$c = \left[\frac{3\varepsilon M_{NH}(\alpha_{REO}/M_{REO} + \alpha_{Al}/M_{Al})}{K_1} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$m_3 = c\beta \quad (7)$$

式中: m_3 是维持浸矿剂浓度铵用量, mg/g; β 为液固体积比, cm^3/cm^3 (其根据矿体的孔隙比按照浸矿剂溶液充满孔隙估算)。

最后由 m_1 、 m_2 和 m_3 得到铵的总消耗量 m 的具体表达式(此处的 m_1 、 m_2 和 m_3 为浸取单位质量矿土所消耗的铵用量, 即铵(mg)/矿土(g)见式(8)。浸矿剂硫酸铵用量 m_{NS} (即硫酸铵(g)/稀土(g))表达式见式(9)。

$$m = m_1 + m_2 + m_3 = 3\varepsilon M_{NH} \left(\frac{\alpha_{REO}}{M_{REO}} + \frac{\alpha_{Al}}{M_{Al}} \right) + Q_{max}^{2nd} + c\beta \quad (8)$$

表1 FJ和JX矿样离子相稀土配分

Table 1 Distribution of ionic phase rare earth partition in FJ and JX ore samples

Rare earth oxide	Mass fraction/%							
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
FJ	33.79	6.41	7.20	23.39	4.12	0.63	3.26	0.49
JX	19.16	0.59	3.27	10.33	2.57	0.62	4.80	1.00
Rare earth oxide	Mass fraction/%							
	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
FN	2.54	0.44	1.43	0.19	1.25	0.17	14.71	
JX	6.05	1.26	3.56	0.49	3.08	0.46	42.76	

$$m_{NS} = m \frac{M_{NS}}{2\alpha_{REO}M_{NH}} \quad (9)$$

式中: m_{NS} 是浸矿剂硫酸铵用量, g/g; M_{NS} 是硫酸铵的相对分子质量, g/mol。

综上所述, 本文拟采用DED模型刻画离子型稀土浸矿过程, 并将浸矿剂硫酸铵的铵消耗分为三部分。通过铵在矿土上的吸附/解吸试验确定相关参数, 且以此为纽带, 提出了一种离子型稀土浸矿剂用量的计算方法。最后, 采用室内柱浸试验验证浸矿剂用量和稀土浸取率之间的关系, 评价浸矿剂用量计算方法的可行性。

1 实验

1.1 实验材料

试验用矿样取自福建屏南某离子型稀土矿(FJ)和江西信丰某离子型稀土矿(JX), 矿土含水率分别为20.46%和19.87%, 矿样在110℃下烘干, 混匀后备用。其中福建屏南矿(FJ)离子相稀土品位0.58 mg/g, 离子相铝品位0.103 mg/g; 江西信丰矿(JX)离子相稀土品位1.31 mg/g, 离子相铝品位0.016 mg/g。矿体离子相稀土配分经ICP-OES(Optima 8000)化验结果见表1, 由表1数据可以得出, FJ矿床类型属于富镧钕轻稀土型, JX属于无选择配分型^[14], 矿土中除稀土外主要杂质阳离子离子相含量见表2。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附/解吸试验

吸附试验: 采用11组不同浓度硫酸铵(0.1、0.3、0.5、0.7、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、30.0和40.0 g/L)

表 2 FJ 与 JX 矿样主要杂质阳离子离子相含量

Table 2 Cationic phase content of main impurities in FJ and JX ore samples

Ore sample	Mass fraction/%			
	Na	K	Al	Mg
FJ	0.082	0.056	0.103	0.033
JX	0.080	0.046	0.016	0.035

对矿样进行等温吸附试验。在反应器中按液固质量比 5:1 加入矿样和不同浓度硫酸铵(调节溶液 pH=5), 将其放置在 85-2A 恒温搅拌器(常州越新仪器制造有限公司)上调节温度 25 °C 搅拌 12 h, 将搅拌后试样放入 TD5 型离心机(长沙英泰仪器有限公司)中以 3000 r/min 速度离心 2 min, 固液分离后测试上清液的铵浓度, 试验中的铵浓度均采用纳氏试剂比色法^[15]使用 UV-5100 分光光度计(上海元析仪器有限公司)进行分析。根据式(10)计算出不同硫酸铵浓度下铵在矿样上的吸附量, 得到其等温吸附曲线。

$$Q = \frac{V_L(c_0 - c_1)}{S} \quad (10)$$

式中: V_L 为溶液体积, L; c_0 为吸附前溶液铵浓度, g/L; c_1 为吸附后溶液铵浓度, g/L; S 为固体质量, g。

解吸试验: 将上述吸附后矿样进行分步解吸试验, 即在吸附试验固液分离后的固体中按液固质量比 5:1 加入 2% KCl 溶液, 温度 25 °C, 搅拌 2 h, 将搅拌后试样以 3000 r/min 速度离心 2 min, 固液分离后测试上清液铵浓度。重复上述步骤, 当反应器中上清液铵浓度小于 1 mg/L 时停止解吸。此时矿样上残留的铵含量为铵的不可逆吸附量, 根据式(11)计算得到。

$$Q^{2nd} = Q - \sum_i \frac{c_{Ji} V_i - c_{Ji-1} V_{c(i-1)}}{S} \quad (11)$$

式中: c_{Ji} 为第 i 次解吸时上清液铵浓度, g/L; V_i 为第 i 次解吸时溶液的总体积, L; V_c 为离心取出上清液后残余在矿样中的溶液体积, L; N 为上清液铵浓度小于 1 mg/L 时需要进行解吸的次数。

1.2.2 柱浸试验

针对提出的浸矿剂用量计算方法, 采用柱浸试验^[16-17]评价其可行性。柱浸试验装置如图 1 所示,

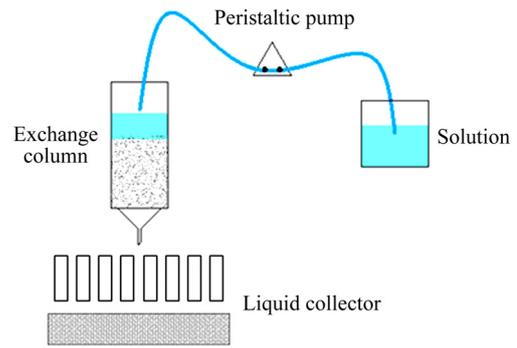


图 1 柱浸试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of column immersion test device

试验步骤如下。

土样制备, 将 FJ 和 JX 矿样配置成含水率 20.46%和 19.87%, 设定矿柱孔隙比 $e=1.0$, 每根矿柱需要干土质量为 3725g。

装填矿柱, 采用分层填装法将矿样装入透明有机玻璃管中, 矿柱设计总填土高 35 cm, 将矿样按质量平均分成 7 份, 每层 5 cm, 各层之间刮毛处理, 填柱前在矿柱底部加入透水石及滤纸, 装样结束后在矿样顶面铺设滤纸。

注液, 试验中 FJ 和 JX 两个矿样, 都进行三组平行试验, 分别对应 85.00%、90.00%和 95.00%三种稀土目标浸取率, 根据计算出的相应浸矿剂用量, 按硫酸铵浓度 20.0 g/L(pH=5)注入定量硫酸铵溶液浸矿, 最后加注用硫酸调节至 pH=5 的顶水。试验中采用水头高度 2.50 cm 的常水头入渗, 每隔 1 h 收液一次, 测试母液质量和稀土浓度, 当稀土浓度小于 0.1 g/L 时停止收液。

2 结果与分析

2.1 吸附/解吸试验结果

FJ 和 JX 矿样的吸附试验结果见图 2。由图 2 可知, 随着硫酸铵浓度的增大, 铵的总吸附量 Q 逐渐增大, 在硫酸铵浓度 20.0 g/L(铵浓度 5.45 g/L)时铵的总吸附量 Q 达到最大值, 在 FJ 矿样上的 Q 为 0.90 mg/g, 在 JX 矿样上的 Q 为 0.73 mg/g。

对吸附后的 FJ 和 JX 矿样进行解吸试验, 得到结果见图 3。根据吸附试验和解吸试验, 可以得到不同浓度硫酸铵下铵在矿样上的不可逆吸附曲线, 如图 4 所示。

由图4可知,随着硫酸铵浓度的改变,铵的不可逆吸附量 Q^{2nd} 与总吸附量 Q 呈现相同的变化趋势,且总吸附量 Q 越大,不可逆吸附量 Q^{2nd} 越大,两种矿样的最大不可逆吸附量 Q_{max}^{2nd} 基本相同,约为 0.29 mg/g。

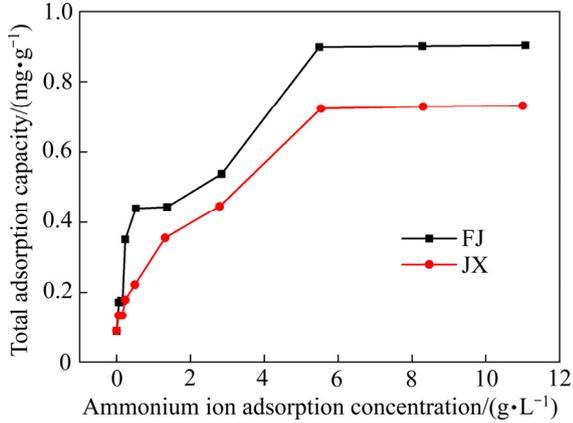


图2 FJ和JX矿样中铵的等温吸附曲线
Fig. 2 Ammonium isothermal adsorption curves of FJ and JX ore samples

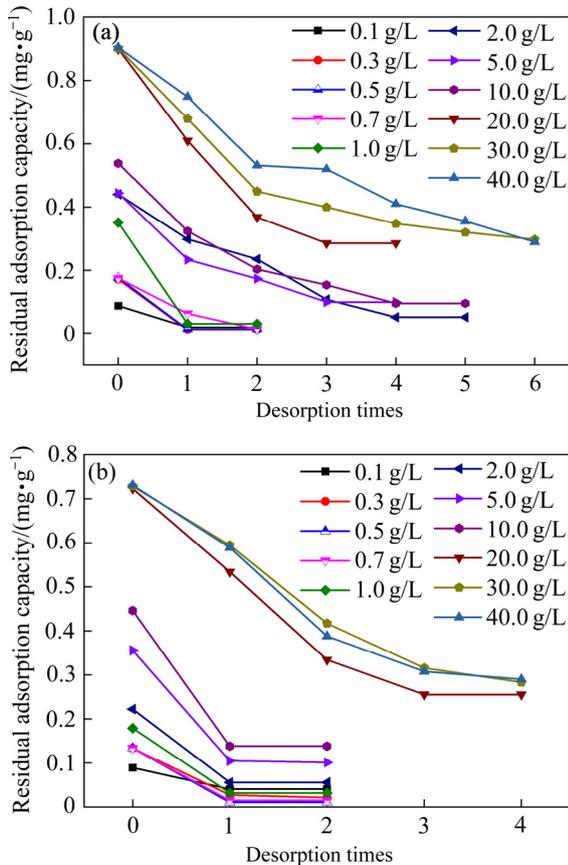


图3 FJ和JX矿样吸附试验结果
Fig. 3 Desorption test results of FJ and JX ore samples: (a) FJ ore desorption curves by step; (b) JX ore desorption curves by step

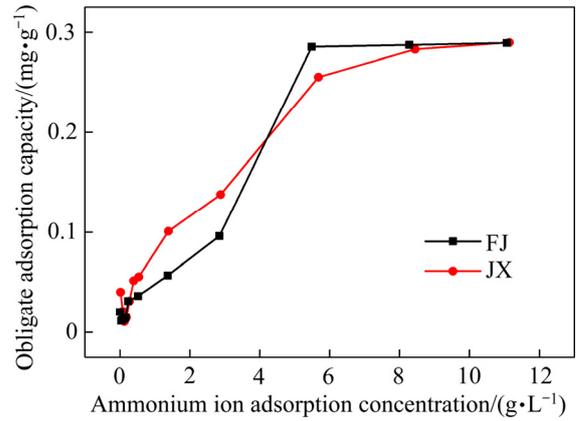


图4 FJ和JX矿样中铵的不可逆吸附曲线
Fig. 4 Ammonium irreversible adsorption curves of FJ and JX ore samples

2.2 数值拟合

根据图2等温吸附曲线和图4不可逆吸附曲线得到的 Q_{max}^{2nd} ,对DED模型式(1)进行数值拟合。拟合后结果见图5和表3,拟合相关系数 R^2 可达0.98以上,拟合效果良好。

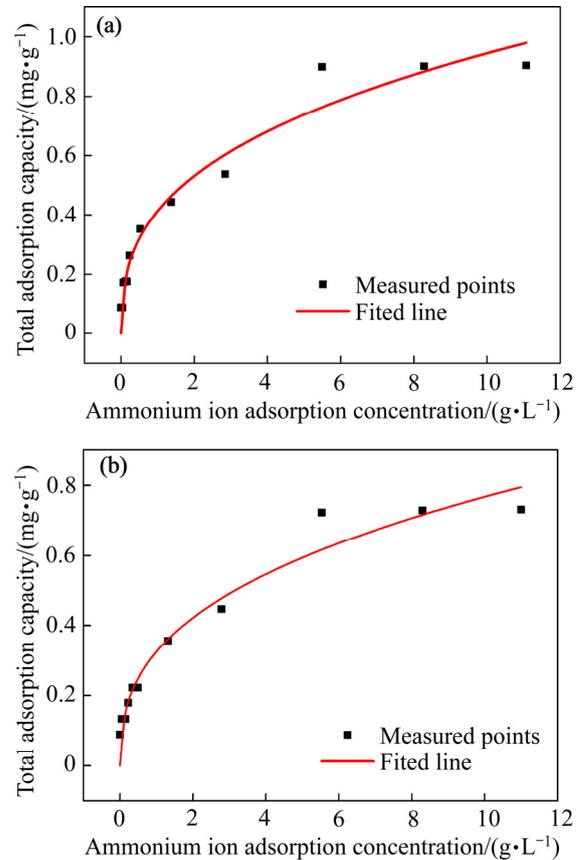


图5 FJ和JX矿样吸附数据拟合结果
Fig. 5 Adsorption data fitting results of FJ and JX ore samples: (a) FJ ore fitting results; (b) JX ore fitting results

表 3 DED 模型拟合参数汇总

Table 3 Summary of DED model fitting parameters

Sample	K_1	K_2	n	R^2
FJ	0.3185	0.1411	0.3927	0.9823
JX	0.2471	0.1054	0.4053	0.9822

2.3 浸矿剂用量计算

浸矿时按照浸矿剂溶液充满矿体孔隙, 根据《离子型稀土矿原地浸出开采技术规范》(报批稿)取浸矿的液固体积比 β 为 0.33:1, 通过式(4)~(9)在设定稀土目标浸取率 ε 分别为 85.00%、90.00%和 95.00%下, 得到试验用 FJ 和 JX 矿的浸矿剂用量分

别为 6.64、7.15、7.72 和 4.75、5.19、5.66 g/g。计算结果详见表 4。

2.4 柱浸试验结果

目前常用柱浸试验来模拟现场情况^[18], 因此可以通过柱浸试验验证计算方法的准确性。参照 1.2.2 节的试验方法, 对 FJ 和 JX 矿样进行柱浸试验, 以表 3 中的数据作为确定柱浸试验中硫酸铵用量的标准, 选取硫酸铵浓度为 20.0 g/L(pH=5), 所需浸矿剂硫酸铵总量见表 5。

在设定不同浸取率下, 柱浸试验得到的 FJ 和 JX 矿样的穿透曲线如图 6 所示, 试验结果见表 6。

表 4 FJ 和 JX 矿样不同目标浸取率下浸矿剂用量计算

Table 4 Calculation of leaching agent dosage in FJ and JX ore samples at different target leaching rates

Sample	Preset leaching rate/%	$m_1/(mg \cdot g^{-1})$	$m_2/(mg \cdot g^{-1})$	$c/(g \cdot L^{-1})$	$m_3/(mg \cdot g^{-1})$	$m_{NS}/(g \cdot g^{-1})$
FJ	85.00	0.35	0.29	1.25	0.41	6.64
	90.00	0.37	0.29	1.44	0.47	7.15
	95.00	0.39	0.29	1.64	0.54	7.72
JX	85.00	0.35	0.29	2.32	0.77	4.75
	90.00	0.37	0.29	2.66	0.88	5.19
	95.00	0.39	0.29	3.04	1.00	5.66

表 5 柱浸试验浸矿剂总量汇总

Table 5 Summary for total amount of leaching agent for column leaching test

Sample	Preset leaching rate/%	Total ammonium sulfate/g	Grade of ionic rare earth/%
FJ	85.00	13.85	0.056
	90.00	15.20	0.057
	95.00	16.76	0.059
JX	85.00	21.68	0.126
	90.00	24.17	0.128
	95.00	27.02	0.130

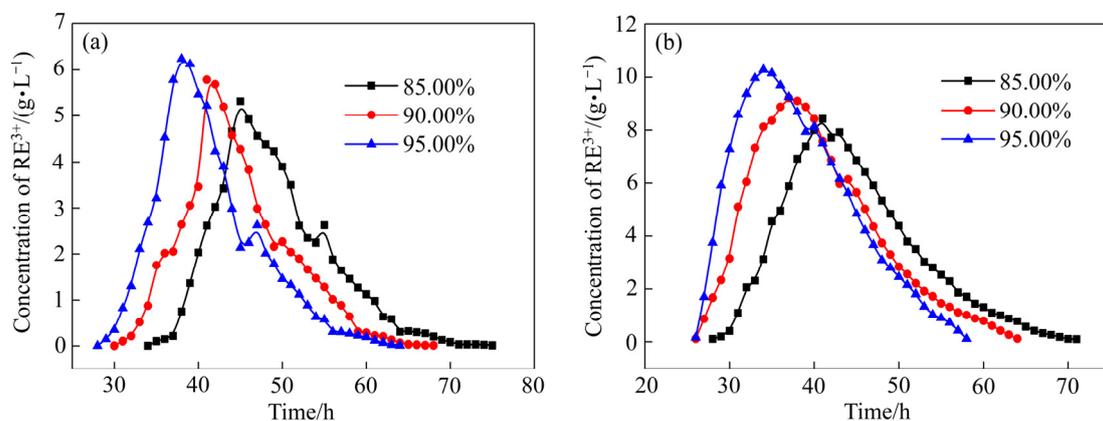


图 6 FJ 和 JX 矿样不同目标浸取率下稀土柱浸穿透曲线

Fig. 6 Penetration curves of rare-earth column leaching at different target leaching rates of FJ and JX ore samples: (a) FJ columns; (b) JX columns

表6 柱浸试验结果

Table 6 Results of column immersion test

Sample	Preset leaching rate/%	Content of RE in lixivium/g	Actual leaching rate/%	Relative error/%
FJ	85.00	1.79	85.93	1.09
	90.00	1.89	89.05	1.06
	95.00	2.07	94.22	0.82
JX	85.00	4.03	85.97	1.14
	90.00	4.32	90.55	0.61
	95.00	4.61	95.14	0.15

由表6的试验结果可知,对于试验用FJ与JX矿样,规定稀土目标浸取率85.00%、90.00%和95.00%时,柱浸试验所得稀土实测浸取率与目标浸取率之间误差在1.5%以内,由此认为计算方法在实验室具有良好效果。

3 结论

1) 采用DED模型刻画离子型稀土浸矿过程,将浸矿时浸矿剂硫酸铵的铵消耗分为离子交换消耗、专性吸附消耗和维持浸矿剂浓度消耗三部分;通过铵在矿样上的吸附/解吸试验确定DED模型中相应参数,并结合铵的三部分消耗,提出了一种针对离子型稀土的浸矿剂用量计算方法。

2) 采用柱浸试验对浸矿剂用量计算方法进行验证,发现柱浸试验得到的稀土实测浸取率与目标浸取率之间相差在1.5%以内,由此认为该方法在实验室具有良好效果。

3) 在使用该方法计算浸矿剂用量时,由于默认稀土和铝按相同浸取率浸出,以及不考虑其他阳离子对浸矿剂用量的影响,因此会造成一定的计算偏差,在矿土中杂质离子含量较高时宜提高浸矿剂用量。离子型稀土浸矿时,随着浸矿剂向下迁移,上部分被浸取后的矿体并不需要维持浸矿剂的高浓度,计算浸矿剂用量时可随着浸取矿体深度酌情进行减少;同时,由于离子型稀土原地浸矿时,浸矿剂的消耗除了前文中提到的用于离子交换、专性吸附和维持浸矿剂溶液浓度的消耗外,还有底板渗漏等原因产生的消耗,因此采用此方法计算原地浸矿时的浸矿剂用量要相应提高。

REFERENCES

- [1] 郭钟群, 金解放, 赵奎, 等. 离子吸附型稀土开采工艺与理论研究现状[J]. 稀土, 2018, 39(1): 132-141.
GUO Zhong-qun, JIN Jie-fang, ZHAO Kui, et al. Status of leaching technology and theory of ion-adsorption type rare earth ores[J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(1): 132-141.
- [2] 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, 22(2): 142-148.
CHI Ru-an, LI Long-feng, WANG Dia-zuo. Studies of ion exchange equilibrium in clay minerals of adsorbed rare earth[J]. Journal of Zhongnan University of Mining and Metallurgy, 1991, 22(2): 142-148.
- [3] 邓国庆, 杨幼明. 离子型稀土矿开采提取工艺发展述评[J]. 稀土, 2016, 37(3): 129-133.
DENG Guo-qing, YANG You-ming. Review on the development of extraction process on ion-adsorption type rare earth ore[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(3): 129-133.
- [4] 刘剑, 付玉华, 郭晓斌, 等. 浸矿剂浓度对稀土浸取效果的影响[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(28): 133-135.
LIU Jian, FU Yu-hua, GUO Xiao-bin, et al. Impacts of the concentration of leaching lixiviant on rare earth's leaching effect[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(28): 133-135.
- [5] 王超, 王莉, 李柳, 等. 不同品位离子吸附型稀土矿 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ 浸矿实验[J]. 稀土, 2018, 39(1): 67-74.
WANG Chao, WANG Li, LI Liu, et al. Experiments on leaching of different grades of ion-adsorption type rare earth ores with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ [J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(1): 67-74.
- [6] 秦磊, 王观石, 罗嗣海, 等. 离子型稀土矿浸矿剂用量计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1781-1789.

- QIN Lei, WANG Guan-shi, LUO Si-hai, et al. Calculation model of leaching agent dosage in ion-adsorption type rare earth ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1781-1789.
- [7] 张军, 胡方洁, 刘祖文, 等. 离子型稀土矿区土壤中铵态氮迁移规律研究[J]. 稀土, 2018, 39(3): 108-116.
- ZHANG Jun, HU Fang-jie, LIU Zu-wen, et al. Study on the migration of ammonium nitrogen in the soil of the ion-adsorption type rare earth ore area[J]. Chinese Rare Earths, 2008, 39(3): 108-116.
- [8] 宋晨曦, 秦磊, 胡世丽, 等. 离子型稀土尾矿除铵效果对比[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 969-976.
- SONG Chen-xi, QIN Lei, HU Shi-li, et al. Comparison of ammonium removal effect in ion-adsorption type rare earth tailings[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 969-976.
- [9] 周健民, 沈仁芳. 土壤学大辞典[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- ZHOU Jian-min, SHEN Ren-fang. Dictionary of soil science[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [10] XIAO Yan-fei, GAO Guo-hua, HUANG Li, et al. 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.
- [11] KAN A T, FU G, HUNTER M, et al. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(7): 892-902.
- [12] 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: 80-95.
- CHI Ru-an, TIAN Jun. Chemical metallurgy of weathered crust rare earth ore[M]. Beijing: Science Press, 2006: 80-95.
- [13] JING Qing-xiu, CHAI Li-yuan, HUANG Xiao-dong, et al. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1627-1635.
- [14] 贺伦燕, 王似男. 我国南方离子吸附型稀土矿[J]. 稀土, 1989(1): 39-44.
- HE Lun-yan, WANG Si-nan. Ion-adsorption type rare earth in southern China[J]. Chinese Rare Earths, 1989(1): 39-44.
- [15] 地下水水质检验方法. 纳氏试剂比色法测定铵离子: DZ/T 0064.57-93[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- Methods for testing underground water quality. Determination of ammonium ions by naldrin reagent colorimetry: DZ/T 0064.57-93[S]. Beijing: China Standard Press, 1996.
- [16] 桂勇, 王观石, 赖远明, 等. 原地浸矿单孔注液影响半径的计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(5): 1050-1058.
- GUI Yong, WANG Guan-shi, LAI Yuan-ming, et al. A calculation model of influence radius of single-hole injection of in-situ leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(5): 1050-1058.
- [17] 尹升华, 齐炎, 谢芳芳, 等. 不同孔隙结构下风化壳淋积型稀土的渗透特性[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(5): 1043-1049.
- YIN Sheng-hua, QI Yan, XIE Fang-fang, et al. Permeability characteristic of weathered crust elution-deposited rare earth ores under different pore structures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(5): 1043-1049.
- [18] 朱昌洛, 李华伦, 沈明伟. 半风化离子吸附型稀土矿可浸性试验研究[J]. 矿产综合利用, 2007(3): 24-27.
- ZHU Chang-luo, LI Hua-lun, SHEN Ming-wei. Experimental study on leaching of semi-weathered ion-adsorption type rare earth ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2007(3): 24-27.

Calculation method of leaching agent dosage in ion-adsorption type rare earth using DED model

LI Qi¹, QIN Lei¹, WANG Guan-shi¹, LUO Si-hai¹, LONG Ping², PENG Chen-liang¹, XIAO You-feng¹

(1. School of Architecture and Surveying Engineering,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Resource and Environmental Engineering,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: When ammonium sulfate is used as ore leaching to agent leach rare earth, the surface occurrence forms of ammonium in soil can be divided into reversible and irreversible parts, according to ammonium in the role of leaching ore, ammonium cost can be divided into three parts: ion exchange adsorption cost, obligate adsorption cost and the cost of maintain ore leaching concentration. In this paper, according to ammonium's occurrence and role of leaching ore, a Dual- Equilibrium Desorption (DED) model was used to describe the leaching process. After the corresponding parameters were determined by numerical fitting, a calculating method of leaching agent dosage for ion-adsorption type rare earth was proposed. Taking the ion-adsorption type rare earth mines in Pingnan and Xinfeng of Fujian and Jiangxi province as research objects, the corresponding leaching agent dosage was calculated when the target rare earth leaching rates of 85.00%, 90.00% and 95.00% were set. The results show that, after verifying the feasibility of the method through column leaching test, the actual leaching rates of the two kinds of ore samples can reach 85.93%, 89.05%, 94.22% and 85.97%, 90.55% and 95.14%, respectively, which are within 1.5% of the target leaching rates. This method has good result in the laboratory and can be used to determine the dosage of ore leaching agent in the actual production.

Key words: ion-adsorption type rare earth; leaching agent; dual-equilibrium desorption model; ion exchange adsorption; obligate adsorption

Foundation item: Projects(51874147, 51664015) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019YFC0605001) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(yc2019-s311) supported by the Provincial Innovation Special Fund for Graduate Students, Jiangxi Province, China

Received date: 2020-02-25; **Accepted date:** 2020-06-25

Corresponding author: QIN Lei; Tel: +86-13479966727; E-mail: 499342554@qq.com

(编辑 何学锋)