



离子型稀土尾矿的氨氮淋洗去除

秦 磊¹, 胡世丽¹, 宋晨曦², 王观石¹, 卢加程¹, 尹升华^{1,3}

(1. 江西理工大学 建筑与测绘工程学院, 赣州 341000;

2. 湖北中烟工业有限责任公司武汉卷烟厂, 武汉 430040;

3 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对离子型稀土尾矿中的氨氮残留污染问题, 研究淋洗除铵对尾矿的影响, 比较氯化钙、氯化镁和钙镁混合液分别在 0.01、0.015 和 0.02 mol/L 下的除铵效率, 然后利用塔板理论分析除铵效率, 优选除铵方案。结果表明: 在不同浓度条件下, 3 种淋洗剂淋洗尾矿的除铵效率分别为 62.49%~73.95%、58.64%~65.9% 和 53.22%~58.92%, 除铵效率与淋洗剂中阳离子交换能力和浓度均呈正相关。基于塔板理论计算, 3 种淋洗剂下的理论塔板高度分别为 10.00~11.10 mm、18.15~20.81 mm 和 12.72~18.77 mm, 单块塔板的除铵效率分别为 1.35%~1.23%、1.05%~0.88%、和 1.10%~0.95%。理论塔板高度越小, 单块塔板的平均除铵效率越高, 尾矿整体氨氮去除效果就越好。考虑对矿山环境保护的要求, 选用 0.015 mol/L 的氯化钙作为淋洗剂。

关键词: 离子型稀土尾矿; 土壤残留氨氮; 淋洗剂; 原位淋洗; 塔板理论

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1395-10

中图分类号: X53

文献标志码: A

引文格式: 秦 磊, 胡世丽, 宋晨曦, 等. 离子型稀土尾矿的氨氮淋洗去除[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1395–1404. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36576

QIN Lei, HU Shi-li, SONG Chen-xi, et al. Removal of ammonia nitrogen from ion type tailings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1395–1404. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36576

自改革开放以来, 我国矿业经济得到迅猛发展, 南方离子型稀土矿是国家重要的战略资源^[1-2], 其中江西赣州的稀土储量最为丰富^[3]。离子型稀土开采工艺历经了池浸、堆浸和原地浸三代技术后, 目前, 以硫酸铵为浸矿剂的原地浸矿工艺为主。该工艺虽然能够避免池浸和堆浸的搬山运动, 解决了矿山植被破坏的问题, 也存在着一些不足之处^[4-5]。一方面由于离子型稀土矿分布广、品位低, 所需浸矿剂用量较大, 部分氨氮会残留在尾矿土壤中, 残留量随深度加深而升高^[6]; 另一方面在经过长时间的闲置后, 尾矿土壤中残留的氨氮会通过雨水的冲刷和空气的浸蚀逐渐离解析出, 游离的氨氮会随着水流渗透, 污染其他区域的土壤及地下水, 造成尾

矿以及周边区域的氨氮污染^[7]。三洲桐坝在原地浸矿 3 年之后, 土壤含氮量达 1.21 g/kg, 高于当地背景值 0.6 g/kg^[8]; 广东省大埔县五丰矿区采用原地浸矿工艺后 1500 d 后, 矿区下游地下水中氨氮浓度从注液前的 0.16 mg/L 上升到 66.2 mg/L^[9], 均远超国家污水综合排放标准中规定的氨氮一级排放标准 (15 mg/L)^[10]。目前, 污染性土壤的防治研究是国内外研究重点之一, 因此对离子型稀土尾矿中残留氨氮的处理迫在眉睫。

对于离子型稀土尾矿土壤中残留氨氮, 通过合适的化学淋洗方法可以对污染性土壤进行有效修复, 减少对其他环境的破坏, 改善土壤^[11]。其中化学淋洗法分为原位淋洗^[12]和异位淋洗^[13]。

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); 江西省自然科学基金资助项目(20192BAB206048); 江西省学位与研究生教育教学改革研究项目(JXYJG-2019-140)

收稿日期: 2020-06-17; **修订日期:** 2021-02-27

通信作者: 胡世丽, 副教授, 博士; 电话: 13576686778; E-mail: 729714906@qq.com

KOWALENKO 等^[14]最先报道,在水、中性盐、酸为浸提剂的三重提取后,土壤介质表面上吸附的氨氮可分为水溶态氨氮、交换态氨氮和固定态氨氮,为后续研究氨氮的不同吸附形态奠定了基础。基于上述研究,宋晨曦等^[15]使用去离子水进行原位淋洗和异位淋洗两种方式处理尾矿残留氨氮,并引入塔板理论描述氨氮在尾矿中的迁移过程。该研究发现,离子型稀土尾矿氨氮的残留规律以交换态氨氮为主,仅采用去离子水淋洗尾矿,拖尾现象明显,大量的去离子水只能去除占比比较少的水溶态氨氮,而离子交换态氨氮和固定态氨氮不能解吸去除。氨氮在尾矿的去除效率与其残留形态紧密相关,并且通过比较两种淋洗方式下单倍孔隙体积分水的除铵效率,发现原位淋洗方式为优选除铵方式。

基于前期研究发现,大量的离子交换态氨氮是尾矿氨氮的污染主体,这种形态氨氮易被碱金属离子交换^[16],从固相解吸至液相中并随着溶液迁移。因此,采取合适的阳离子淋洗剂进行尾矿淋洗,是解决尾矿中氨氮残留问题的有效途径。现阶段的淋洗剂有氯化钾、氯化钙、氯化镁、碱土金属盐、盐酸、氢氟酸等^[17]。考虑到酸类对实际自然情况的不良影响、钾盐对土质的盐碱化和板结的危害,采用钙、镁离子进行淋洗^[18]。氨氮在淋洗剂作用下的迁移过程实际上是离子交换和溶质运移的过程,一维土壤中的溶质运移的形式和机理与色谱分析有相似性,可以将塔板理论应用于氨氮在尾矿土中的运移过程^[19-21]。

本文作者选取江西省信丰县某离子型稀土为研究对象,选用对环境友好的氯化钙、氯化镁和钙镁混合液为淋洗剂,针对制备后的尾矿制定不同原位淋洗方案,探究不同淋洗剂和淋洗剂浓度下的氨氮去除效果,并使用塔板理论优选绿色高效的除铵方案。

1 实验

1.1 实验材料

供试矿样为取自江西省信丰县某离子型稀土矿土,经现场实验测定,矿土含水量为 15%、稀土品位为 0.42%,经 ICP-单道扫描化验后的矿体离子相稀土配分结果如表 1 所示。

表 1 江西省信丰县稀土矿离子相稀土配分

Table 1 Distribution of ion-phase rare earth in Xinfeng, Jiangxi province (mass fraction, %)

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
11.3	0.36	7.89	7.33	1.83
Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃
0.4	3.43	0.86	6.33	1.25
Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
3.81	0.48	3.19	0.41	51.13

1.2 实验装置与分析仪器

分光光度计(UV-5100, 上海元析仪器有限公司);流量型智能蠕动泵(SHZ-D(III), 邦西仪器科技(上海)有限公司);电子钟控自动部分收集器(BSZ-16, 上海予腾生物科技有限公司);有机玻璃管柱模型。

1.3 实验方法

尾矿制备:首先,将稀土矿样烘干后并过 5 mm 标准筛,根据矿土含水率为 15%的性质,加适量的去离子水配置湿矿土;再根据试验矿柱的长度为 35 cm,内径为 100 mm,孔隙比为 1.0,计算需要湿矿土的质量为 3725 g,孔隙体积为 1375 cm³;然后装矿前在有机玻璃管柱模型底部放透水石及滤纸以防止细颗粒矿样流出矿柱。将配置好的湿矿土平均分成 7 份,依次均匀填入玻璃管柱中;对每两层矿土的交界处表面作刨毛处理,装样结束后在矿样顶面铺设滤纸,防止注液时顶部矿样被冲刷,同时保证溶液入渗均匀。试验装置如图 1 所示。其次,按硫酸铵单耗 1:6 配制浓度为 2%的硫酸铵溶液。采用常水头饱和入渗,水头高度为 1.5 cm,直接注入硫酸铵溶液。

最后,用去离子水洗矿,注液期间收集母液并监测离子浓度,直至稀土浓度低于 0.1 g/L 时停止注液。此时矿柱内的矿土为制备的尾矿。

淋洗除铵实验:根据上述步骤制备 3 组 9 根硫酸铵单耗为 1:6 的尾矿矿柱,3 组试验分别采用 CaCl₂、MgCl₂ 和 $n(\text{Ca})/n(\text{Mg})=1$ 的混合液为淋洗剂,分别配置浓度为 0.01、0.015 和 0.02 mol/L 的淋洗剂对尾矿进行原位淋洗。每隔一段时间收集淋滤液,按顺序记录时间点,测试淋滤液中稀土离子浓度、铵根离子浓度以及钙镁离子浓度^[22-24]。淋洗除铵方案如表 2 所示。

表 2 淋洗除铵实验方案

Group	Tailing column number	Ammonium removal scheme
First group	1	0.01 mol/L CaCl_2 solution
	2	0.01 mol/L MgCl_2 solution
	3	0.005 mol/L CaCl_2 +0.005 mol/L MgCl_2 mixture
Second group	4	0.015 mol/L CaCl_2 solution
	5	0.015 mol/L MgCl_2 solution
	6	0.0075 mol/L CaCl_2 +0.075 mol/L MgCl_2 mixture
Third group	7	0.02 mol/L CaCl_2 solution
	8	0.02 mol/L MgCl_2 solution
	9	0.01 mol/L CaCl_2 +0.01 mol/L MgCl_2 mixture

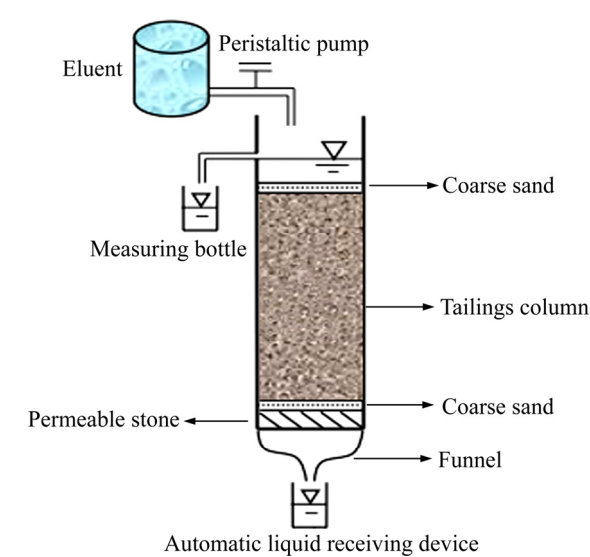


图 1 试验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experiment equipment

2 结果与分析

2.1 尾矿制备结果

按 1.3 章节中尾矿制备方法填装 3 组(每组 3 个平行样)的原矿柱, 均注入单耗为 1:6 的 2%硫酸铵溶液, 清水淋洗至母液稀土浓度低于 0.1 g/L, 得到氨氮的穿透曲线分别对应图 2 中(a)、(b)和(c)。制备得到的 3 组尾矿分别为后期离子浓度为 0.01、0.015 和 0.02 mol/L 的淋洗试验的研究对象。

由图 2 可以看出, 由于 3 组试验矿柱的浸矿条件一样, 每组铵根离子穿透曲线具有一定的相似性, 制备的尾矿中的氨氮残留量基本相同, 将这 3 组尾矿作对比试验是可行的。化验得到母液的铵根离子浓度和稀土离子浓度, 经过计算得到 3 组试验矿柱的尾矿制备情况如下表 3 所示。

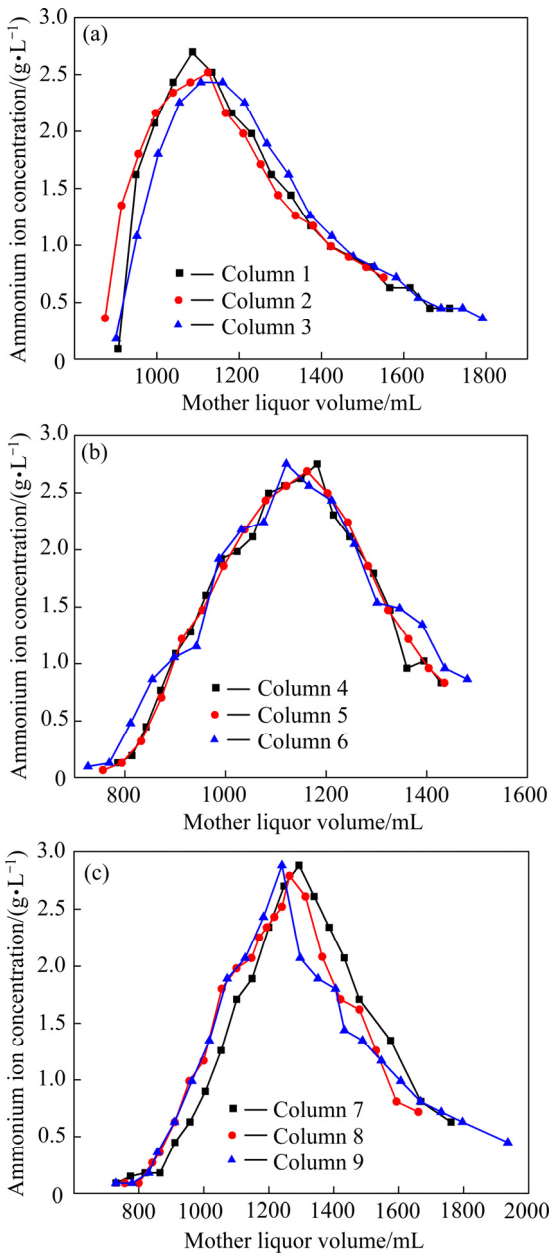


图 2 尾矿制备过程中的铵根离子穿透曲线
Fig. 2 Breakthrough curves of ammonium ions in tailings preparation: (a) First group; (b) Second group; (c) Third group

表3 尾矿制备试验结果

Table 3 Results of tailings preparation experiment

Test column	Grade of rare earth ion ore/%	Actual leaching rate/%	Original content of ammonia nitrogen in unit ore soil, $w_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Injection amount of ammonia nitrogen per unit ore soil, $w_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Residual amount of ammonia nitrogen in unit ore soil, $w_3/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Residual rate of ammonia nitrogen, $\beta^{(1)}/\%$
First group	4.20	85.37	0.48	0.69	0.87	74.36
Second group	4.20	86.12	0.48	0.69	0.88	75.21
Third group	4.20	85.79	0.48	0.69	0.88	75.21

1) $\beta = w_3 / (w_1 + w_2)$.

2.2 尾矿中氨氮淋洗去除研究结果

对2.1节制备得到的尾矿,按照表2的淋洗条件,分别添加淋洗剂进行原位淋洗,当淋滤液中铵根离子浓度低于15 mg/L,停止淋洗。化验淋洗过程中氨氮的浓度分别0.01、0.015、0.02 mol/L,得到的结果如图3和4所示。

由图3中可以看出,不同阳离子淋洗剂对氨氮的去除效果是不一样的。在使用第一倍孔隙体积(1.4 L)淋洗剂的淋洗阶段下,氨氮浓度处于下降阶段,在第一倍孔隙体积(1.4 L)之后,铵根离子浓度明显上升;在1.5倍孔隙体积(2.1 L)左右,出现峰值浓度,然后浓度下降。这是由于制备尾矿的过程结束后,尾矿柱内含有近一倍孔隙体积(1.4 L)的去离子水,所以在淋洗的初期,尾矿内的孔隙体积的去离子水被一倍孔隙体积(1.4 L)淋洗剂置换出来,部分可被去离子水淋洗出的氨氮被带出来,离子交换态氨氮还未完全跟淋洗剂进行交换,氨氮浓度不断降低,继续淋洗后,由于淋洗剂阳离子交换铵根离子,氨氮浓度会逐渐上升。3种淋洗剂下氨氮的去除量随淋洗剂的用量的增加而增加,不同淋洗剂下氨氮累计的去除量和淋洗剂用量也有所差异,通过比较看出,氨氮累计去除量能力由大到小依次为氯化钙淋洗剂、钙镁混合淋洗、氯化镁淋洗剂。

由图4中可以看出,不同浓度淋洗剂下的氨氮去除情况也有很大差异,3种浓度淋洗剂下氨氮浓度变化趋势也是先下降,在第一倍孔隙体积(1.4 L)左右上升之后再下降。当淋洗剂浓度为0.01 mol/L时,氨氮的浓度变化曲线中会出现一个平台,淋洗剂不能完全穿透尾矿。这由于相较于其他两种浓度,0.01 mol/L较低,尾矿中可解吸的活性位点相对来说是很充足,而在淋洗剂浓度较高时,尾矿中可解吸的活性位点相对较少,由于可解吸的位点数

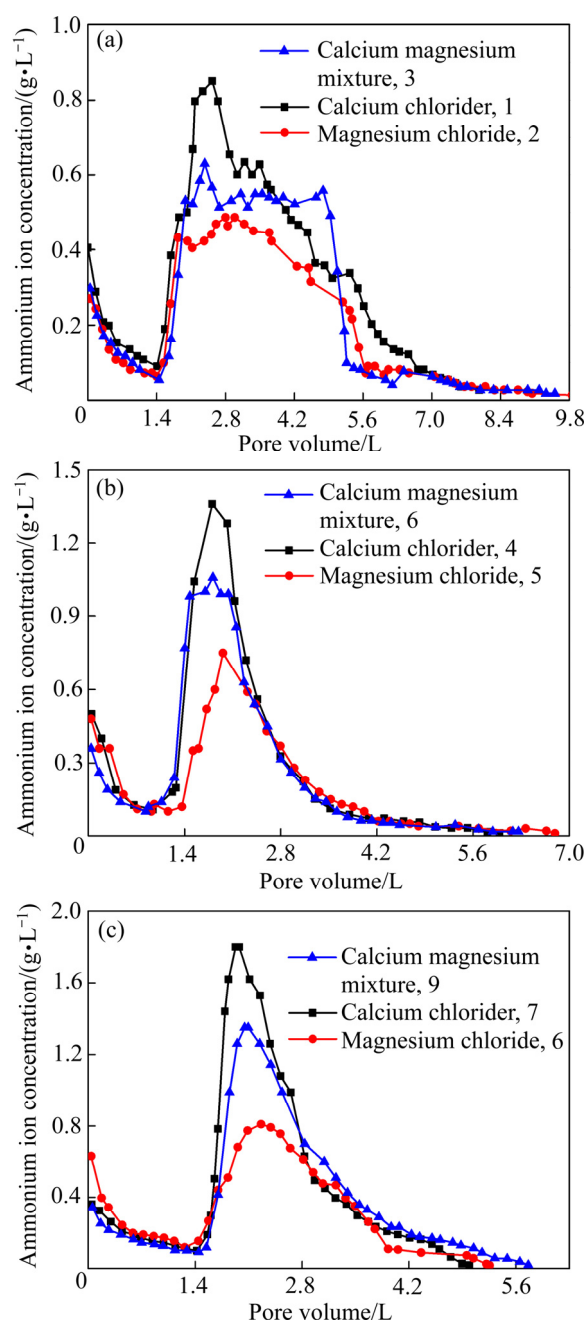


图3 不同种类淋洗剂下尾矿氨氮去除情况

Fig. 3 Removal of ammonia nitrogen from tailings: (a) 0.01 mol/L eluent; (b) 0.015 mol/L eluent; (c) 0.02 mol/L eluent

量有限, 淋洗剂解吸铵根离子的能力达到饱和。随着淋洗剂浓度的增加, 氨氮的峰值浓度、累计氨氮去除量增加。计算分析不同淋洗方案下的氨氮去除情况列表 4 所示。

由上表 4 可知, 氨氮的淋洗去除效果与淋洗剂种类和淋洗剂浓度均有关。在 3 种淋洗剂浓度下,

氯化钙淋洗下除铵效率为 62.49%~73.95%, 氯化镁淋洗下除铵效率为 53.22%~58.92%, 钙镁混合液淋洗下除铵效率为 58.64%~65.90%。在 3 种淋洗剂条件下, 0.010 mol/L 淋洗剂下的除铵效率为 53.22%~62.49%; 0.015 mol/L 淋洗剂下的除铵效率为 54.34%~70.49%; 0.020 mol/L 淋洗剂下的除铵效率

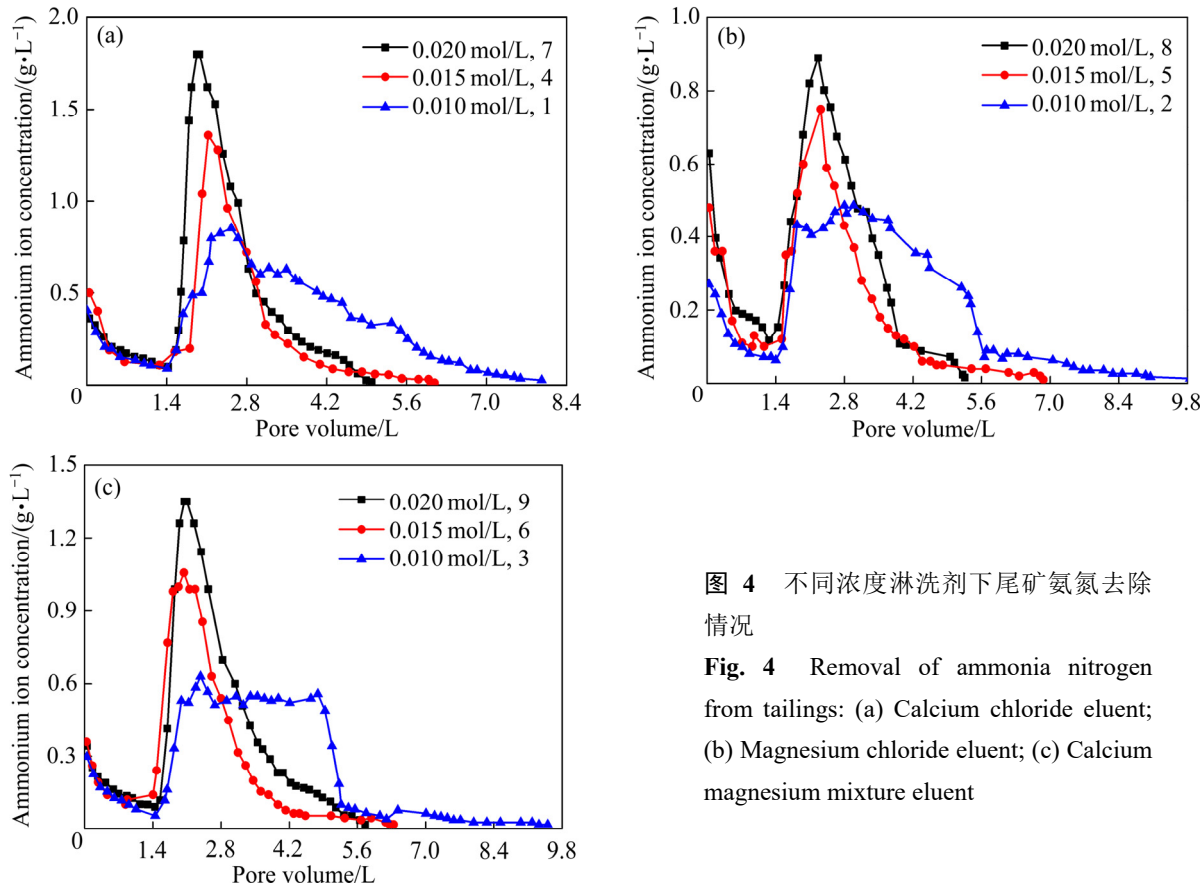


图 4 不同浓度淋洗剂下尾矿氨氮去除情况

Fig. 4 Removal of ammonia nitrogen from tailings: (a) Calcium chloride eluent; (b) Magnesium chloride eluent; (c) Calcium magnesium mixture eluent

表 4 氨氮的淋洗去除情况

Table 4 Removal situation of ammonia nitrogen by flushing

Test column number	Injection amount of ammonia nitrogen per unit ore soil, $Q_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Residual amount of ammonia nitrogen in unit ore soil, $Q_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Peak concentration of ammonium ion, $Q_3/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Removal amount of ammonia nitrogen per unit ore soil, $Q_4/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Dosage of eluent/mL	Efficiency of ammonium removal, $R^1/\%$
1	0.687	0.869	0.864	0.543	7820.98	62.49
2	0.687	0.870	0.486	0.463	9331.94	53.22
3	0.687	0.868	0.585	0.509	9719.13	58.64
4	0.687	0.864	1.360	0.609	5876.9	70.49
5	0.687	0.887	0.850	0.482	6669.14	54.34
6	0.687	0.879	1.120	0.546	6146.67	62.12
7	0.687	0.868	1.800	0.642	4949.24	73.95
8	0.687	0.879	0.910	0.518	5120.04	58.92
9	0.687	0.864	1.260	0.569	5657.25	65.90

1) $R=Q_3/Q_2$.

为 58.92%~73.95%。

从氨氮的去除量和除铵效率可以看出,浓度越高的淋洗剂用量越少,氨氮去除量随着淋洗剂浓度的增加而增加。而在同一种浓度下钙离子淋洗剂的淋洗效果比较好,其次是钙镁混合淋洗剂,最差是镁离子淋洗剂。这是由于尾矿淋洗除铵过程的本质是铵根离子在土壤颗粒表面电场作用下的扩散过程,固相和液相之间的离子交换动力学强烈地受到土壤颗粒表面电位的作用, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的水化半径或离子的相对有效电荷系数与土壤颗粒表面电场作用的不同是淋洗速率有差别的根本原因^[25]。由于 Ca^{2+} 的水化半径为 0.171 nm, Mg^{2+} 的水化半径为 0.227 nm^[26], Ca^{2+} 的水化半径小于 Mg^{2+} 的。因此, Ca^{2+} 的相对有效电荷系数大于 Mg^{2+} 的相对有效电荷系数,导致在相同尾矿下 Ca^{2+} - NH_4^+ 体系中土壤颗粒表面电场作用更强。 Ca^{2+} - NH_4^+ 体系的直线斜率大于 Mg^{2+} - NH_4^+ 体系的直线斜率,说明 Ca^{2+} 对 NH_4^+ 的吸附速率要大于 Mg^{2+} 对 NH_4^+ 的吸附速率。由此可见, Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 的交换能力强,而尾矿的除铵效率与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种阳离子的交换能力呈正相关。

3 基于塔板理论优选淋洗剂浓度的讨论

研究发现,把色谱柱当作一个精馏塔,可将其平均分成许多小的单元,每个单元中一部分被固相占据,另外一部分被液相占据。由于对尾矿残留氨氮的原位淋洗过程类似精馏过程中的溶质在两相间的分配行为,所以在研究氨氮在尾矿中的除铵效率时,可以借用塔板的概念进行描述^[27]。

设整个柱子高度为 L ,并引入理论塔板数 n 和理论塔板高度 H 作为衡量柱效的指标,比较氯化钙、氯化镁和钙镁混合液下单块塔板下的除铵效率。

基于塔板理论,保留体积 V_R 是对称轴的 Gauss 分布,得到理论塔板数(n)计算公式(1):

$$n = \frac{L}{H} = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (1)$$

式中: n 为理论塔板数; $W_{1/2}$ 为半峰高宽度, mm。

假设每块塔板的平均除铵效率相同并设为 $\bar{\eta}$,尾矿的除铵效率为 η ,建立相关计算模型公式如(2)

所示:

$$\eta = \left\{ \sum_{i=1}^n \{f(1) + (1-f(1)) \cdot \bar{\eta} + [1-(f(1)+f(2))] \cdot \bar{\eta} + \dots + (1-\sum_{k=1}^m f(k)) \cdot \bar{\eta}\} \right\} / n \quad (2)$$

式中: $f(1) = \bar{\eta}^i$; $f(2) = [(1-f(1)) \cdot \bar{\eta}]$; $f(3) = [1-(f(1)+f(2))] \cdot \bar{\eta}$; 以此类推。

从上述的淋洗除铵实验可知,在淋洗剂浓度

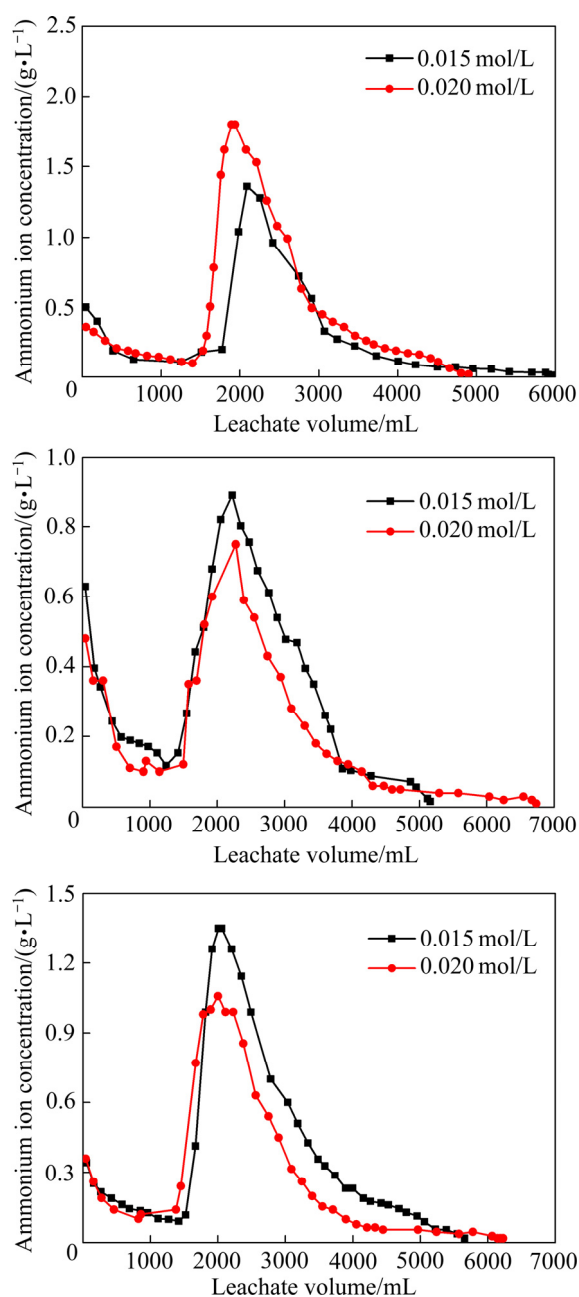


图5 氨氮浓度变化曲线

Fig. 5 Variation curves of ammonia nitrogen concentration: (a) Calcium chloride eluent; (b) Magnesium chloride eluent; (c) Calcium magnesium mixture eluent

为 0.01 mol/L 的条件下, 氨氮的迁移去除是不完全的, 不适用于塔板理论, 因此选择浓度条件为 0.015 mol/L 和 0.02 mol/L 的淋洗剂进行计算分析。

通过式(1)分别计算不同淋洗剂下的理论塔板数 n , 结果如表 5 所示。由于在 0.02 mol/L 和 0.015 mol/L 淋洗剂浓度下, 氯化钙的用量分别为 3.60 倍孔隙体积和 4.27 倍孔隙体积, 氯化镁的用量分别为 3.73 倍孔隙体积和 4.82 倍孔隙体积, 钙镁混合淋洗剂的用量分别为 4.7 倍孔隙体积和 4.47 倍孔隙体积, 所以式(2)中 $m = xn - 1$, x 分别取值为 3.60、4.27、3.73、4.82、4.7 和 4.47。

根据式(2)计算结果, 将氯化钙、氯化镁和钙镁混合液淋洗剂在不同淋洗剂浓度的条件下原位淋洗尾矿的单块塔板除铵效率汇总如表 5 所示。

由表 5 可以看出这六种方案中, 柱高一定的情况下, 尾矿柱在不同淋洗条件下的单块塔板除铵效率存在差异, 在同一种淋洗剂中, 淋洗剂的浓度越

高, 理论塔板高度越小, 单块塔板的平均除铵效率越高, 在尾矿中的氨氮去除效果也好。

据《GB 50335—2002 污水再生利用工程设计规范》规定工业用水再利用标准是总硬度浓度为 0.85 g/L(以 CaCO_3 为计)^[28], 用滴定法化验淋洗剂浓度为 0.015 mol/L 和 0.02 mol/L 下淋滤液中钙镁离子总浓度(以 CaCO_3 为计), 化验结果如图 6 所示。

对钙镁离子总浓度分析可以发现, 使用浓度为 0.02 mol/L 的淋洗剂时, 淋滤液中的钙镁浓度最高达 1.8 g/L, 超过规定的排放标准, 对矿区环境有一定的影响。使用浓度为 0.015 mol/L 的淋洗剂时, 钙镁离子总浓度最高为 0.65 g/L, 在规定的排放范围内, 满足对环境保护的要求。

为了更高效、绿色地处理氨氮污染, 综合考虑氨氮在不同淋洗剂下的单块塔板除铵效率和淋滤液的钙镁离子总浓度, 选择 0.015 mol/L 的氯化钙作为淋洗剂进行原位淋洗较为合适。

表 5 淋洗除铵试验矿柱的单块塔板平均除铵效率

Table 5 Average ammonium removal efficiency of single tray in leaching test column

Type of eluent	Concentration/ (mol·L ⁻¹)	Theoretical plate number, n	Theoretical plate height/mm	Eluent volume/L	Average efficiency of ammonium removal of single plate, $\bar{\eta}$ /%
Calcium chloride	0.02	35.01	10.00	5.04	1.35
Calcium chloride	0.015	31.52	11.10	5.98	1.23
Magnesium chloride	0.02	21.86	18.15	5.22	1.05
Magnesium chloride	0.015	16.82	20.81	6.75	0.88
Calcium magnesium mixture	0.02	27.51	12.72	6.58	1.10
Calcium magnesium mixture	0.015	18.65	18.77	6.26	0.95

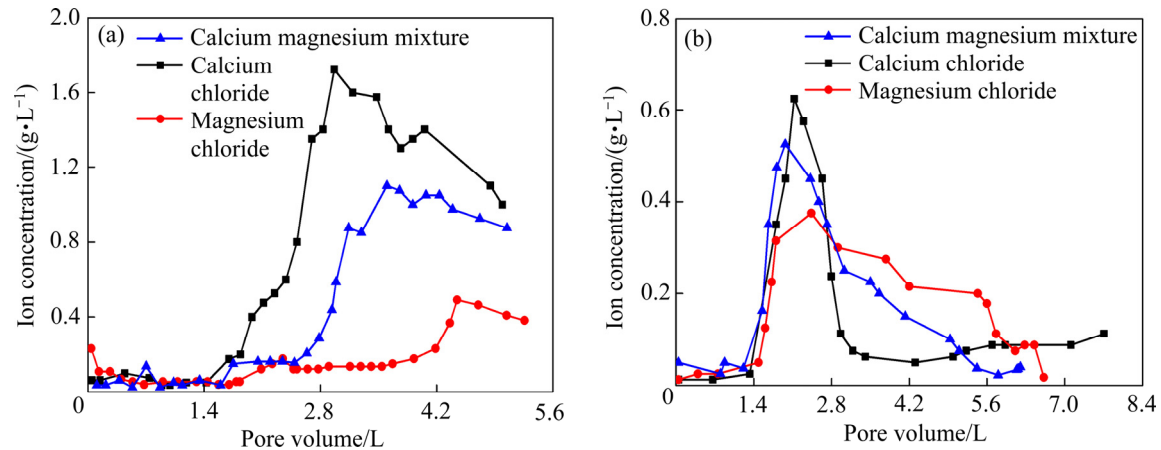


图 6 浸出离子浓度变化趋势

Fig. 6 Trend of ion concentration in leachate: (a) 0.02 mol/L eluent; (b) 0.015 mol/L eluent

4 结论

1) 针对尾矿中残留氨氮, 选用氯化钙、氯化镁和钙镁混合液为淋洗剂分别以 0.01 mol/L、0.015 mol/L 和 0.02 mol/L 的浓度条件进行淋洗除铵试验。结果表明, 氯化钙、氯化镁和钙镁混合液在 3 种浓度下的除铵效率分别为 62.49%~73.95%(均值 68.98%)、53.22%~58.92%(均值 55.49%)和 58.14%~65.90%(均值 62.22%); 其中除铵效率与阳离子交换能力和淋洗剂浓度都呈正相关。

2) 基于塔板理论, 计算氯化钙、氯化镁和钙镁混合液在原位淋洗尾矿下的理论塔板高度分别为 10.00~11.10 mm、18.15~20.81 mm 和 12.72~18.77 mm, 其单块塔板的除铵效率分别为 1.35%~1.23%、1.05%~0.88%和 1.10%~0.95%。淋洗剂浓度越高, 理论塔板高度越小, 单块塔板的平均除铵效率就越高, 尾矿柱整体除铵效率就越高。

3) 综合考虑到对矿山环境保护的要求, 选用 0.015 mol/L 的氯化钙作为淋洗剂进行原位淋洗较为合适。

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.
CHI Ru-an, TIAN Jun. Chemical metallurgy of weathered crust elution-deposited rare earth ore[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [2] DENG Zhen-xiang, QIN Lei, WANG Guan-shi, et al. Metallogenic process of ion adsorption REE ore based on the occurrence regularity of La in kaolin[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 112(9): 1-7.
- [3] 黄小卫, 李红卫, 薛向欣, 等. 我国稀土湿法冶金发展状况及研究进展[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 129-133.
HUANG Xiao-wei, LI Hong-wei, XUE Xiang-xin, et al. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(2): 129-133.
- [4] 罗才贵, 罗仙平, 苏 佳, 等. 离子型稀土矿山环境问题及其治理方法[J]. 金属矿山, 2014, 43(6): 91-96.
LUO Cai-gui, LUO Xian-ping, SU Jia, et al. Environmental problems and treatment measures in ionic-type rare earth mine[J]. Metal Mine, 2014, 43(6): 91-96.
- [5] 许秋华, 孙园园, 周雪珍, 等. 离子吸附型稀土资源绿色提取[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(6): 650-660.
XU Qiu-hua, SUN Yuan-yuan, ZHOU Xue-zhen, et al. Green extraction of ion-adsorption rare earth resources[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2016, 34(6): 650-660.
- [6] 侯 潇, 许秋华, 孙圆圆, 等. 离子吸附型稀土原地浸析尾矿中稀土和铵的残留量分布及其意义[J]. 稀土, 2016, 37(4): 1-9.
HOU Xiao, XU Qiu-hua, SUN Yuan-yuan, et al. Distribution of residual rare earth and ammonium in the tailing of ion adsorption rare earth deposit after in-situ leaching and the significance[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(4): 1-9.
- [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.
LI Yong-xiu. Green extraction of ion-adsorption rare earth resources[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [8] 张秋芳, 陈奶寿, 陈 坦, 等. 不同恢复年限侵蚀红壤生态化学计量特征[J]. 中国水土保持科学, 2016, 14(2): 59-66.
ZHANG Qiu-fang, CHEN Nai-shou, CHEN Tan, et al. Ecological stoichiometry characteristics of eroded red soil in different restoration years[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2016, 14(2): 59-66.
- [9] 刘斯文, 黄园英, 韩子金, 等. 离子型稀土矿山土壤生态修复研究与实践[J]. 环境工程, 2015, 33(11): 160-165.
LIU Si-wen, HUANG Yuan-ying, HAN Zi-jin, et al. Practices of the soil ecological remediation in ion-absorbed rare earth mine[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(11): 160-165.
- [10] GB 18918—2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S].
GB 18918—2002. Standards for Pollutants Discharge from Municipal WWTPs[S].
- [11] 胡永丰, 酆和生, 秦会敏. 重金属污染土壤淋洗优化技术进展[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 506-509.
HU Yong-feng, LI He-sheng, QIN Hui-min. Progresses in optimization techniques for leaching of heavy metal-contaminated soil[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(5): 506-509.
- [12] 王华生, 刘祖文, 朱 强, 等. 南方离子型稀土原地浸矿土壤中氮化物垂直分布特征[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(6): 132-136.
WANG Hua-sheng, LIU Zu-wen, ZHU Qiang, et al. Characteristics of nitrides spatial distribution in the in-situ leaching mining of ion-adsorption rare earth[J]. Nonferrous

- Metals Science and Engineering, 2014, 5(6): 132–136.
- [13] 王超. 氮类污染物在土壤中迁移转化规律试验研究[J]. 水科学进展, 1997, 8(2): 176–182.
- WANG Chao. Experimental study on transport and transformation of nitrogen pollutants in soil[J]. Advances in Water Science, 1997, 8(2): 176–182.
- [14] KOWALENKO C G, YU S. Solution, exchangeable and clay-fixed ammonium in south coast British Columbia soils[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1996, 76(4): 473–483.
- [15] 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 ionic type rare earth tailings[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 969–976.
- [16] LUMBANRAJA J, EVANGELOU V P. Adsorption-desorption of potassium and ammonium at low cation concentrations in three kentucky subsoils[J]. Soil Science, 1994, 157(5): 269–278.
- [17] 杨帅. 离子型稀土矿开采过程中氨氮吸附解吸行为研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2015: 1–55.
- YANG Shuai. Study on the adsorption and desorption behavior of ammonium in the mining process of ion-absorbed rare-earth mineral[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015: 1–55.
- [18] FOPPEN J W A. Impact of high-strength wastewater infiltration on groundwater quality and drinking water supply: The case of Sana'a, Yemen[J]. Journal of Hydrology, 2002, 263(1): 198–216.
- [19] 卢佩章, 戴朝政. 色谱理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- LU Pei-zhang, DAI Chao-zheng. Theoretical basis of chromatography[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [20] DEVAUIT D. The theory of chromatography[J]. Journal of the American Chemical Society, 1943, 65(4): 532–540.
- [21] 石辉, 赵晓光. 土壤溶质运移的色谱塔板理论模型[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2003, 25(3): 267–269.
- SHI Hui, ZHAO Xiao-guang. Chromatographic plate theory model for solution transport in soils[J]. Journal of southwest agricultural university(Natural Science), 2003, 25(3): 267–269.
- [22] XB/T 619—2015. 离子型稀土原矿化学分析方法——离子相稀土总量的测定[S].
- XB/T 619—2015. Methods for chemical analysis of ionic rare earth ores—Determination of total amount of rare earth in ionic phase[S].
- [23] DZ/T 0064.57—93. 中华人民共和国地址矿产行业标准—地下水水质检验方法—纳氏试剂比色法测定铵离子[S].
- DZ/T 0064.57—93. Address mineral industry standard of the people's Republic of China—Test Method for underground water quality—Nessler's reagent colorimetric method for the determination of ammonium ion[S].
- [24] 邓敬颂, 王佛娇, 戴修纯, 等. 原子吸收分光光度法测定水的总硬度[J]. 化学分析计量, 2007(6): 40–42.
- DENG Jing-song, WANG Fo-jiao, DAI Xiu-chun, et al. Determination of total hardness of water by atomic absorption spectrometry[J]. Chemical Analysis Meterage, 2007(6): 40–42.
- [25] 李睿, 李航. 土壤颗粒表面电场作用下固-液界面 Mg^{2+} - K^+ 与 Ca^{2+} - K^+ 交换动力学的比较研究[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 552–560.
- LI Rui, LI Hang. Comparison study between Mg^{2+} - K^+ and Ca^{2+} - K^+ exchange kinetics under electric fields at the solid-liquid interface of soil[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(3): 552–560.
- [26] MARCUS Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K[J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1991, 87: 2995–2999.
- [27] JUN T, JINGQUN Y, KAIHONG C, et al. Optimisation of mass transfer in column elution of rare earths from low grade weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/4): 211–214.
- [28] GB 50335—2002. 污水再生利用工程设计规范[S].
- GB 50335—2002. Code for design of wastewater recycling engineering[S].

Removal of ammonia nitrogen from ion type tailings

QIN Lei¹, HU Shi-li¹, SONG Chen-xi², WANG Guan-shi¹, LU Jia-cheng¹, YIN Sheng-hua^{1,3}

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

2. Wuhan Cigarette Factory, China Tobacco Hubei Industrial Co., Ltd., Wuhan 430040, China;

3. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the problem of ammonia nitrogen residual pollution in ion type rare earth tailings, the effects of flushing ammonium removal experiments on tailings were studied, and the ammonium removal efficiencies of calcium chloride, magnesium chloride and calcium magnesium mixture were compared at 0.01, 0.015 and 0.02 mol/L, respectively, then using the plate theory, the ammonium removal efficiencies were analyzed, and the ammonium removal scheme were optimized. The conclusions are as follows: firstly, the removal efficiency of three kinds of eluents are 62.49%–73.95%, 58.64%–65.9% and 53.22%–58.92% under three concentration conditions, respectively. The removal efficiency is positively related to cation exchange capacity and eluent concentration. Secondly, based on the plate theory, the theoretical plate heights under three kinds of eluents are 10–11.1 mm, 18.15–20.81 mm and 12.72–18.77 mm, respectively, and the efficiencies of ammonium removal of single plate are 1.35%–1.23%, 1.05%–0.88% and 1.10%–0.95%, respectively. The smaller the theoretical tray height is, the higher the average efficiency of ammonium removal of single plate is, and the better the overall ammonia nitrogen removal effect of tailings is. Considering the requirements for mine environmental protection, 0.015 mol/L calcium chloride eluent was selected as the suitable eluent.

Key words: ionic rare earth tailings; soil ammonia nitrogen residue; eluent; in-situ flushing; plate theory

Foundation item: Projects(51874147, 51664015) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019YFC0605001) supported by the Program for National Key Research and Development of China; Project(20192BAB206048) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project(JXYJG-2019-140) supported by Research Project on the Reform of Degree and Graduate Education in Jiangxi Province, China

Received date: 2020-06-17; **Accepted date:** 2021-02-27

Corresponding author: HU Shi-li; Tel: +86-13576686778; E-mail: 729714906@qq.com

(编辑 李艳红)