2022 年 1 月 January 2022

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37858

风化壳淋积型稀土矿铵盐浸出过程中 稀土离子和铝离子分布规律研究



周 芳^{1,2,3},黄素华^{1,2},冯 健^{1,2},邓东浩^{1,2},王志伟^{1,2},刘 琦^{1,2}
(1. 武汉工程大学 化工与制药学院,武汉 430205;
2. 绿色化工过程教育部重点实验室,武汉 430074;

3. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 武汉 430074)

摘 要:为揭示风化壳淋积型稀土矿浸矿过程中稀土阳离子(RE³⁺)及杂质铝离子(Al³⁺)的迁移分布规律,本 文分别用硫酸铵、硫酸铵与甲酸铵混合浸取剂对风化壳淋积型稀土矿进行模拟浸取实验,测定并计算不同 浸取阶段、不同矿层中各种状态下的 RE³⁺和 Al³⁺含量变化。结果表明:矿土和孔隙中的 RE³⁺和 Al³⁺含量随 着浸取的进行而减少,迁移状态的 RE³⁺和 Al³⁺含量随浸取程度加深而增大,浸取剂对 RE³⁺的浸出效果优于 对 Al³⁺的浸出效果。矿土中的 RE³⁺和 Al³⁺在浸润开始时的第四层矿体中含量最多,孔隙中 RE³⁺含量在第四 层矿体中 100%浸润时最多,迁移状态的 RE³⁺和 Al³⁺含量随着浸取程度以及矿层深度的加深而增大,其峰值 集中在最后阶段的第四层矿体中。浸润阶段发生反吸附,但对后续浸出过程没有明显影响。硫酸铵与甲酸 铵混合浸取剂对 Al³⁺的浸出有良好的抑制效果。

关键词:风化壳淋积型稀土矿;浸取程度;稀土离子;铝离子;时空分布规律;矿层深度 **文章编号:**1004-0609(2022)-01-0195-11 **中图分类号:**TF845 **文献标志码:**A

引文格式:周 芳,黄素华,冯 健,等.风化壳淋积型稀土矿铵盐浸出过程中稀土离子和铝离子分布规律研究[J].中国有色金属学报,2022,32(1):195-205.DOI:10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37858 ZHOU Fang, HANG Su-hua, FENG Jian, et al. Study on distribution of rare earth ions and aluminum ions in ammonium salt leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 195-205. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37858

风化壳淋积型稀土矿又称离子吸附型稀土矿, 具有分布广、储量大、稀土配分齐全、放射性低的 特点,是稀有稀缺中重稀土的主要来源,拥有巨大 的商业价值^[1-2]。风化壳淋积型稀土矿广泛分布于 我国江西、福建、广西、广东、云南等地^[3]。由于 矿土中的稀土以水合或羟基水合离子的形式吸附 在黏土矿物上,采用常规的物理选矿方法无法使稀 土富集,化学浸出技术成为从该类型稀土矿提取稀 土的有效方法^[4]。我国科技工作者对该矿的开采进 行了长期的研究和实践,开发出采用电解质水溶液 进行离子交换浸出稀土的方法,并逐步发展成三代 浸出工艺:氯化钠池浸、硫酸铵堆浸、原地浸出^[5-6]。

为了更高效地开发风化壳淋积型稀土矿,矿冶 工作者们围绕浸取剂和采选工艺做了大量研究工 作^[9-13]。池汝安等^[14]发现三大铵盐对稀土和铝的浸 出率遵循硝酸铵>氯化铵>硫酸铵的规律,它们的

第三代原地浸出工艺是目前工业应用最为广泛的 浸矿方式。该方法将硫酸铵从注液井注入矿体,浸 取剂中的 NH4⁺将矿体中的稀土离子交换出来进入 浸出液,再利用碳酸氢铵沉淀回收稀土离子^[7]。由 于原岩风化,矿物中的铝、钙、铅等杂质元素不同 程度地随稀土浸出,导致浸出液中含有一定量的杂 质。其中,铝离子为浸出液的主要杂质离子,约占 杂质离子的 70%以上^[8]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874212,22078252) 收稿日期:2020-11-13;修订日期:2021-08-03

通信作者:周 芳,教授,博士;电话: 18995614810; E-mail: rebeccazhou6@163.com

差异随着浸取条件的加强而缩小。MOLDOVEANU 等^[15-16]比较了几种一价无机盐浸取剂对风化壳淋 积型稀土矿的浸取效果,发现稀土浸取率满足 Cs⁺>NH⁴₄>Na⁺>Li⁺。黄小卫等^[17-18]通过建立浸 取双电层模型,揭示了不同无机盐溶液的浸取规 律,通过加入还原性阳离子使胶态相和矿物相中的 高价稀土(如四价铈)发生还原反应,生成低价态离 子(如三价铈)进入浸出液中,提高稀土浸取率。池 汝安等^[14]运用色谱塔板理论对稀土和铝的传质过 程进行研究,得出增大铵根离子浓度能有效强化浸 出传质过程。高国华等^[19]利用抗坏血酸作为浸取 剂,有效提高稀土回收率,减少了环境氨氮污染。

上述研究多注重浸取剂的选择和浸取条件的 优化,对于阳离子在稀土矿浸取过程中的渗透、传 质研究相对缺乏,关于浸取不同阶段不同矿层中各 种阳离子的迁移分布规律鲜有报道。因此,本研究 采用硫酸铵、硫酸铵及甲酸铵混合浸取剂,以桂浸 模拟原地浸出工艺,将柱中稀土矿分为四个矿层, 分别测定浸取不同时间、不同空间稀土离子和杂质 铝离子的含量,探究整个浸取过程中 RE³⁺和 Al³⁺ 的分布情况,分析浸矿过程中不同时空 RE³⁺和 Al³⁺ 含量的变化趋势,揭示整个浸取过程中,时、空两 个维度上 RE³⁺和 Al³⁺的含量占比情况,从而获得风 化壳淋积型稀土矿浸矿过程中 RE³⁺和 Al³⁺在黏土 矿物上的迁移分布规律,以期指导风化壳淋积型稀 土矿高效浸出。

1 实验

1.1 实验试剂及主要仪器设备

实验所有试剂均为分析纯。硫酸铵,国药集团 化学试剂有限公司;抗坏血酸,国药集团化学试剂

表1 粒径分布及可交换稀土和铝的分布量

有限公司; 磺基水杨酸,国药集团化学试剂有限公 司; 二甲酚橙,国药集团化学试剂有限公司; 六次 甲基四胺,国药集团化学试剂有限公司; 盐酸,国 药集团化学试剂有限公司; 浓氨水,国药集团化学 试剂有限公司; 甲酸铵,国药集团化学试剂有限公 司; 锌标准溶液、西陇化工股份有限公司; 乙二胺 四乙酸二钠,西陇化工股份有限公司。

实验所用仪器:玻璃柱, d 45 mm,长虹玻璃 仪器有限公司;电子分析天平,AL104,梅特勒– 托利多仪器有限公司;超声清洗器,HS2060A,天 津恒奥科技发展有限公司;鼓风干燥箱, DZF-6020,上海精宏实验设备有限公司;恒流泵, BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司。

1.2 稀土矿样表征

实验矿样来自广东某稀土矿矿山,主要成分为:高岭石、石英、埃洛石、钾长石、斜长石和白云母等。原矿样粒径分布及可交换稀土和铝的分布量如表1所示,从中可以看出,粒径为+0.83 mm、-0.83~+0.25 mm、-0.25~+0.15 mm、-0.15~+0.109 mm、-0.109 mm 分别占比为 32.84%、20.90%、11.52%、6.35%、28.39%,由此看来该矿的级配良好,粒径小于 0.83 mm 的矿石占比为 67.16%,可交换相稀土和铝分别占比为 69.54%和 87.32%。

1.3 实验方法

采用柱浸模拟风化壳淋积型稀土矿原地浸出, 每次称取 900 g烘干的矿样装入玻璃柱中。根据前 期研究结果^[20],分别以 0.1 mol/L 硫酸铵溶液、0.1 mol/L 硫酸铵与 0.032 mol/L 甲酸铵混合溶液作为浸 取剂,保持液柱高度为 5 cm。如图 1 所示,按照装 矿高度将稀土矿分为四层,分别定义为第一层矿

Table 1 Particle size distribution of rare earth ores and distribution of exchangeable rare earth and a

Particle diameter/mm	Mass distribution/%	Rare earth distribution/%	Rare earth grade/%	Aluminum distribution/%	Aluminum grade/%
+0.83	32.84	16.48	0.072	2.36	0.00064
-0.83 - +0.25	20.90	13.98	0.096	10.32	0.0044
-0.25 - +0.15	11.52	13.65	0.17	13.19	0.010
-0.15 - +0.109	6.35	8.41	0.19	11.68	0.016
-0.109	28.39	47.48	0.24	62.45	0.018



图 1 风化壳淋积型稀土矿浸矿过程中 RE³⁺和 Al³⁺在黏土矿物上迁移分布 Fig. 1 Migration and distribution of RE³⁺ and Al³⁺ on clay minerals during leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ores

体、第二层矿体、第三层矿体和第四层矿体。分别 回收 50%浸润、100%浸润、初始浸取、一半浸取和 完全浸取时的四层稀土矿。将回收的稀土矿水洗 后,用质量分数为 4%的硫酸铵溶液再次浸取,收 集水洗液和浸出液,测定计算每层矿体中矿土、孔 隙以及迁移状态的 RE³⁺、Al³⁺含量占每层矿体总量 的百分数。

1.4 分析方法

浸出液中稀土含量采用 EDTA 滴定法测定,用 抗坏血酸和磺基水杨酸掩蔽铁、铝等杂质离子后, 调节溶液的 pH 至 5.0~5.5,将六次甲基四胺作为缓 冲剂,二甲基酚橙作为指示剂,用 EDTA 标准溶液 滴定溶液由紫红色变为亮黄色即为滴定终点,分析 其中稀土含量。在滴定稀土后的溶液中加入过量浓 EDTA 标准溶液(Overdose EDTA,O-EDTA),并于 90 ℃水浴中加热 10 min,用锌标准溶液返滴定至溶 液由亮黄色变为紫红色即为终点,分析铝含量。稀 土和铝浓度的计算公式分别为:

$$\rho_{\text{RE}_2\text{O}_3} = \frac{\rho_{\text{EDTA}} \cdot \overline{V}_{\text{EDTA}}}{2V_0} \cdot M_{\text{RE}_2\text{O}_3} \tag{1}$$

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\rho_{\text{O-EDTA}} \cdot V_{\text{O-EDTA}}}{2V_0} \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$
(2)

式中: $\rho_{\text{RE}_{2}O_{3}}$ 为稀土氧化物的质量浓度,g/L; ρ_{EDTA} 为 EDTA 标准溶液的摩尔浓度,mol/L; \bar{V}_{EDTA} 为三 次平行滴定实验 EDTA 标准溶液消耗体积的平均

值,mL; $M_{\text{RE}_2O_3}$ 为稀土氧化物的平均相对分子质量,g/mol; V_0 为取样的体积,mL; $\rho_{\text{Al}_2O_3}$ 为氧化铝的质量浓度,g/L; $\rho_{\text{O-EDTA}}$ 为过量浓 EDTA 标准溶液的摩尔浓度,mol/L; ρ_{Zn} 为 Zn 标准溶液的摩尔浓度,mol/L; ρ_{Zn} 为 Zn 标准溶液的摩尔浓度,mol/L; \bar{V}_{Zn} 为三次平行返滴定实验锌标准溶液消耗体积的平均值,mL; $M_{\text{Al}_2O_3}$ 为氧化铝的平均相对分子质量,g/mol。

2 结果与讨论

2.1 不同浸取阶段各矿层阳离子质量分布

2.1.1 硫酸铵浸取不同阶段阳离子含量分布

图 2 所示为硫酸铵浸取时浸润阶段不同矿层 RE³⁺、Al³⁺含量占比。从图 2(a)可以看出,50%浸润 时,第一层矿土和孔隙中的 RE³⁺和 Al³⁺含量都很 少,大部分迁移到了第二层矿土和孔隙中;同时, 第二层的 RE³⁺和 Al³⁺的迁移总量较第一层减少,原 因是第二层的硫酸铵浓度降低,矿土中黏土矿物表 面因破键而出现的负电荷反过来吸附浸出液中的 RE³⁺,从而使浸出液中的 RE³⁺又返回到稀土矿中, 出现反吸附现象。从图 2(b)可以看出,100%浸润时, 第一、二层矿土和孔隙中的 RE³⁺和 Al³⁺含量都很 少,第二层的 RE³⁺迁移量大于 Al³⁺迁移量,与 50% 浸润时的情况类似,二者均往下层迁移。第三层仅 RE³⁺出现少量反吸附,而第四层的 RE³⁺和 Al³⁺均发 生较大程度的反吸附。在由 50%浸润继续浸润至



图 2 硫酸铵浸取时浸润阶段不同矿层 RE³⁺、Al³⁺含量 占比

Fig. 2 Proportions of RE^{3+} and Al^{3+} contents in different ore layers in infiltration stage: (a) 50% infiltration; (b) 100% infiltration

100%浸润的过程中,50%浸润阶段发生反吸附的 RE³⁺、Al³⁺继续迁移,说明反吸附对第一矿层矿体 浸出没有影响。

图 3 所示为硫酸铵浸取时浸取阶段不同矿层 RE³⁺、Al³⁺含量占比。从图 3(a)中可以看出,初始 浸取时,RE³⁺和 Al³⁺大部分聚集在第三层和第四层, 说明在浸润阶段的上层矿体 RE³⁺和 Al³⁺已发生浸 出迁移。随着浸取进行,每一段 RE³⁺和 Al³⁺已发生浸 量都随着矿层深度加深而增大,RE³⁺在矿土中的含 量较多,在第四层矿体中出现了反吸附。由图 3(b) 可知,一半浸取时,第三层和第四层矿体中的大部 分 RE³⁺被浸出,而 Al³⁺还有部分留在矿土和孔隙 中,其迁移量少于 RE³⁺。此外,两种离子每一段的 迁移量占比都在 90%以上。从图 3(c)可以看出,完 全浸取时,绝大多数 RE³⁺随浸出液迁移出,留在矿



图 3 硫酸铵浸取时浸取阶段不同矿层 RE³⁺、Al³⁺含量 占比

Fig. 3 Proportions of RE^{3+} and AI^{3+} contents in different ore layers in leaching stage: (a) Initial leaching; (b) Leaching in half; (c) Completely leaching

体中的 Al³⁺多于 RE³⁺含量占比,此时,RE³⁺和 Al³⁺ 每一层的迁移量占比相对一半浸取时没有明显变 化。此外,该矿体中由于反吸附而滞留在矿层中的 RE³⁺、Al³⁺也被浸出。

综合图 2 和 3 可知,硫酸铵作为浸取剂时,RE³⁺ 和 Al³⁺的迁移量随着浸取程度的增大而增多,最后 迁移量维持在 90%以上。矿土和孔隙中 RE³⁺和 Al³⁺ 含量占比随着浸取程度的增大而逐渐减少。完全浸 取后,留在矿土和孔隙中的 Al³⁺含量占比较 RE³⁺ 含量占比大,RE³⁺的浸出率大于 Al³⁺,表明浸取剂 对稀土离子的浸取效果更好。浸润阶段和初始浸取 都存在反吸附现象,其中在浸润时的最后一段尤为 明显,但该现象对后续 RE³⁺和 Al³⁺的浸出无明显影 响。

2.1.2 硫酸铵、甲酸铵混合浸取不同阶段阳离子含量分布

图 4 所示为混合浸取剂浸取时浸润阶段不同矿 层 RE³⁺、Al³⁺含量占比。从图 4(a)中可以看出,50% 浸润时,第一层矿体 RE³⁺和 Al³⁺的迁移量占比分别 约为 90%和 50%,即 RE³⁺大部分迁移至第二层矿 体,而 Al³⁺仅一半迁移。由图 4(b)可知,100%浸润 时,RE³⁺大部分迁移至下半层矿体,前三层的迁移 量占比维持在 90%以上,Al³⁺的迁移量在前两层都 为 50%左右,较硫酸铵单独浸取时,Al³⁺的迁移量 明显减少。第三层和第四层仍存在反吸附现象,第 四层尤为明显,导致第四层中 RE³⁺和 Al³⁺的迁移量 占比有所减少,但较硫酸铵作浸取剂时的反吸附程 度低。除此之外,各层离子含量占比和反吸附现象 都与硫酸铵作浸取剂时类似。

图 5 所示为混合浸取剂浸取时浸取阶段不同矿体 RE³⁺、Al³⁺含量占比。由图 5(a)可知,初始浸取时,前三层的 RE³⁺都迁移至第四层,迁移含量占比保持在 90%以上,每一层的 Al³⁺迁移量保持在 50%左右,矿体底部仍存在较大程度的反吸附,导致部分 RE³⁺和 Al³⁺被吸附到矿土中未被浸出。从图 5(b)中可以看出,一半浸取时,大多数 RE³⁺被浸出,迁移量为 100%以上,而 Al³⁺的迁移量远不如 RE³⁺,几乎只有一半被浸出,另外一半留在矿土中。由图 5(c)可知,完全浸取时,RE³⁺和 Al³⁺的迁移量占比与一半浸取时持平,大部分 RE³⁺被浸取出,而 Al³⁺仅 60%左右被浸出,矿土中 RE³⁺和 Al³⁺相应减少;但 RE³⁺的含量占比较 Al³⁺少得多,说明与硫酸铵单 独浸取相比,混合浸取剂在不影响 RE³⁺浸出时,可有效抑制 Al³⁺的浸出。



图 4 混合浸取剂浸取时浸润阶段不同矿层 RE³⁺、Al³⁺ 含量占比

Fig. 4 Proportions of RE^{3+} and Al^{3+} contents in different ore layers during the infiltration stage of mixed leaching agent: (a) 50% infiltration; (b) 100% infiltration

综合图 4 和 5 可知,甲酸铵与硫酸铵混合浸取 时,RE³⁺和 Al³⁺的迁移量占比随着浸取程度的加深 而增大,浸出率分别约为 90%和 60%。矿土和孔隙 中的 RE³⁺随着浸取程度的增大而减少,直至矿土中 少量残留,而 Al³⁺约有 40%残留,说明混合浸取剂 对 RE³⁺的浸取效果要优于 Al³⁺,甲酸铵可抑制 Al³⁺ 的浸出。此外,与硫酸铵单独浸取时相同,浸润阶 段和初始浸取时均出现不同程度的反吸附,但未对 RE³⁺和 Al³⁺的浸出造成明显影响。

2.2 浸取过程中不同高度各阳离子分布情况

2.2.1 硫酸铵浸取不同时空阳离子含量分布

图6所示为浸取过程中不同时空的RE³⁺含量占 比分布。从图6可以看出,在整个浸取过程中孔隙 中的 RE³⁺含量都较少,100%浸润时第四层孔隙中 的 RE³⁺含量占比最大。浸取完全后,前三层孔隙中



图 5 混合浸取剂浸取时浸取阶段不同矿层 RE³⁺、Al³⁺ 含量占比

Fig. 5 Proportions of RE³⁺ and Al³⁺ contents in different ore layers during leaching stage with mixed leaching agent: (a) Initial leaching; (b) Leaching in half; (c) Completely leaching

RE³⁺含量占比变为 0,仅在第四层中少量残留。浸 润阶段上层矿体中的 RE³⁺含量占比减少,第三层和 第四层中的 RE³⁺含量占比超过 100%,说明浸润阶 段已发生离子迁移。在浸取阶段,矿土中的 RE³⁺





含量占比逐渐减少,上层中 RE³⁺含量趋近于 0,第 三层和第四层中的 RE³⁺含量从 50%左右降至 10% 以下,说明矿土中的 RE³⁺逐渐被浸出,符合浸取规 律。在浸润阶段,上层中 RE³⁺的迁移量要大于下层。 开始浸取后至完全浸取的过程中,RE³⁺的迁移量占 比逐渐增多;完全浸取时,第四层中RE³⁺的迁移量 占比达到 381.93%,其浸出率为 95.48%。

图 7 所示为浸取过程中不同时空的 Al³⁺含量占 比分布。从图 7 可以看出,孔隙中的 Al³⁺主要分布





(b) Al (ore); (c) Al (migration)

在 100%浸润的第四层中,Al³⁺含量占比达 60%以上。随着浸取的进行,孔隙中的Al³⁺含量逐渐减少。 完全浸取时,前三层孔隙中的Al³⁺含量逐渐减少。 冗第四层少量残留。随着浸取剂的浸润,矿土中的 Al³⁺含量减少。100%浸润时,整个矿层矿土中的 Al³⁺含量降到 40%左右,说明矿土中大部分 Al³⁺发 生了迁移。在浸取阶段,矿土中的 Al³⁺含量减少至 20%左右,高于该状态的 RE³⁺含量,说明硫酸铵对 RE³⁺的浸取效果更好。矿层越深、浸取程度越大, 迁移状态的 Al³⁺含量占比越大,完全浸取时第四层 Al³⁺含量占比接近 357.07%,此时大部分 Al³⁺被浸 出,计算得浸出率为 89.26%。

2.2.2 硫酸铵与甲酸铵混合浸取不同时空阳离子 含量分布

图8所示为浸取过程中不同时空的RE³⁺含量占 比分布。从图 8 可以看出, 孔隙中的 RE³⁺主要聚集 在初始浸取时的第四层矿体中,其他三层矿体中 RE3+含量都很少。在浸润阶段,上层矿土中的 RE3+ 明显减少,下层矿土中的 RE3+含量增长至 110%以 上,则此时迁移已经发生。浸取开始后,矿土中 RE3+ 被浸取剂置换至溶液中,每个矿层中 RE³⁺含量都减 少; 上层中 RE³⁺含量占比从 15%左右降低至趋近于 0, 下层中 RE³⁺含量占比则由 90%左右降低至 10% 以下:完全浸取时,仅第四矿层中有少量 RE³⁺残留。 在浸润阶段,迁移状态的 RE3+的迁移量基本上都在 90%左右。在浸取阶段,上层的 RE³⁺含量占比均在 90%以上, 第三层和第四层的 RE3+含量占比则接近 200%。完全浸取时, 第四层的 RE³⁺含量占比达 385.76%, 计算得 RE³⁺浸出率为 96.44%, 与硫酸铵 单独作浸取剂时相差不大。

图 9 所示为浸取过程中不同时空的 Al³⁺含量占 比分布。从图 9 可以看出,由于浸取液堆积,孔隙 中的 Al³⁺主要集中在 100%浸润和初始浸取时的第 四层中,其含量占比约 130%。随着浸取的进行, 整个矿层孔隙中的 Al³⁺含量逐渐减少,直至前三层 的 Al³⁺含量几乎为 0,仅第四层有少量 Al³⁺残留。 在浸润阶段,上层矿体中伴随着少量离子交换,Al³⁺ 含量减少;下层矿体中由于浸出液的流入,Al³⁺含 量增加。完全浸取时,矿土中 Al³⁺含量减少至 50% 左右。在浸润阶段,迁移状态的 Al³⁺的迁移量基本

2022年1月



Leaching stage





浸取过程中不同时空的 RE3+含量占比分布 图 8



都在 50%左右。浸取开始后, Al³⁺不断向下迁移, 且每层矿体中其迁移量都逐渐增加。完全浸取时, Al³⁺的迁移量占比达到最大值 233.99%,



浸取过程中不同时空的 Al3+含量占比分布 图 9 Fig. 9 Content proportion distribution of Al³⁺ in different times and spaces during leaching process: (a) Al (pore); (b) Al (ore); (c) Al (migration)

计算得铝浸出率为 58.50%, 低于硫酸铵单独浸取时 的 89.26%, 说明甲酸铵能抑制 Al³⁺的浸出, 与文献 报道[20]一致。

3 结论

1) 矿土中的 RE³⁺和 Al³⁺含量在浸润开始时的 第四层矿体中最多, 孔隙中 RE³⁺含量在第四层矿体 中 100%浸润时最多; 完全浸出后, RE³⁺含量接近 0。 迁移状态的 RE³⁺和 Al³⁺含量随着浸取程度以及矿 层深度的加深而增大, 其峰值集中在最后阶段的第 四层矿体中。

2) 矿土和孔隙中的 RE³⁺和 Al³⁺含量随着浸取 的进行而减少, RE³⁺和 Al³⁺绝大部分随浸出液流 出, 仅矿土中少量残留。迁移状态的 RE³⁺和 Al³⁺ 含量随浸取程度加深而增大。无论是硫酸铵单独作 浸取剂还是硫酸铵与甲酸铵混合作浸取剂时, RE³⁺ 的浸出率始终优于 Al³⁺, 说明浸取剂对稀土离子的 浸出效果更好。

3) 浸润阶段中出现不同程度反吸附现象,该现 象发生在浸润的最后一层矿体,但在浸取阶段中发 生反吸附的阳离子被浸出,说明反吸附不影响 RE³⁺ 的浸出。

 4) 与硫酸铵浸取剂相比,硫酸铵与甲酸铵混合 浸取剂在浸取时对 Al³⁺的浸出有良好的抑制效果,
 同时不影响 RE³⁺的浸出。

REFERENCES

[1] 池汝安,田 君.风化壳淋积型稀土矿评述[J].中国稀土
 学报, 2007, 25(6): 641-650.

CHI Ru-an, TIAN Jun. Review of weathered crust rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(6): 641–650.

- [2] 黄小卫,张永奇,李红卫. 我国稀土资源的开发利用现状 与发展趋势[J]. 中国科学基金, 2011, 25(3): 134-137.
 HUANG Xiao-wei, ZHANG Yong-qi, LI Hong-wei.
 Development trend and research progress of rare earth extraction in China[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2011, 25(3): 134-137.
- [3] 杨大欢,肖光铭. 广东省离子吸附型稀土矿区域成矿规律研究[J]. 地质与资源, 2011, 20(6): 462-468.
 YANG Da-huan, XIAO Guang-ming. Regional metallogenic regularities of the ion adsorption type of rare-earth deposits

in Guangdong Province[J]. Geology and Resources, 2011, 20(6): 462-468.

- [4] 池汝安,田 君,罗仙平,等.风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J].有色金属科学与工程,2012,3(4):1-13.
 CHI Ru-an, TIAN Jun, LUO Xian-ping, et al. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(4):1-13.
- [5] NÚÑEZ C, CRUELLS M, GARCÍA-SOTO L. A general shrinking-particle model for the chemical dissolution of all types of cylinders and discs[J]. Hydrometallurgy, 1994, 36(3): 285–294.
- [6] 伍红强, 尹艳芬, 方夕辉. 风化壳淋积型稀土矿开采及分 离技术的现状与发展[J]. 有色金属科学与工程, 2010, 1(6): 73-76.

WU Hong-qiang, YIN Yan-fen, FANG Xi-hui. The present situation and development trends of the mining and separation technologies of weathering crust lon-absorbed type rare-earth ores[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2010, 1(6): 73–76.

- [7] 王秀丽,张哲源,李恒凯. 离子型稀土矿开采的环境影响 及治理措施[J]. 国土与自然资源研究, 2020(2): 20-22.
 WANG Xiu-li, ZHANG Zhe-yuan, LI Heng-kai. Environmental impact and control measures of ionic rare earth mining[J]. Territory & Natural Resources Study, 2020(2): 20-22.
- [8] 池汝安, 王淀佐. 稀土矿物加工[M]. 北京: 科学出版社,
 2014.
 CHI Ru-an, WANG Dian-zuo. Rare earth mineral processing[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [9] 李永绣,周新木,刘艳珠,等.离子吸附型稀土高效提取 和分离技术进展[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(3): 257-264.
 LI Yong-xiu, ZHOU Xin-mu, LIU Yan-zhu, et al. Development of high efficiency extraction and separation technologies of rare earths from ion-adsorbed type deposit[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012, 30(3): 257-264.
- [10] BOUFFARD S C, DIXON D G. Investigative study into the hydrodynamics of heap leaching processes[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(5): 763–776.
- [11] 田 君, 尹敬群, 欧阳克氙, 等.风化壳淋积型稀土矿提取
 工艺绿色化学内涵与发展[J].稀土, 2006, 27(1): 70-72, 102.
 TIAN Jun, YIN Jing-qun, OUYANG Ke-xian, CHI Ru-an.

Development progress and research connotation of green chemistry of extraction process of rare earth from weathering crust elution-deposited rare earth ores in China[J]. Chinese Rare Earths, 2006, 27(1): 70–72, 102.

- [12] TIAN Jun, YIN Jing-qun, CHI Ru-an, et al. Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(3/4): 166–170.
- [13] TIAN Jun, CHI Ru-an, YIN Jin-qun. Leaching process of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(5): 892–896.
- [14] HE Zheng-yan, ZHANG Zhen-yue, YU Jun-xia, et al. Column leaching process of rare earth and aluminum from weathered crust elution-deposited rare earth ore with ammonium salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11): 3024–3033.
- [15] MOLDOVEANU G A, PAPANGELAKIS V G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I . Desorption mechanism[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118: 71–78.
- [16] MOLDOVEANU G A, PAPANGELAKIS V G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate [J]. Hydrometallurgy, 2013, 131/132:

158-166.

[17] 冯宗玉,黄小卫,王 猛,等.典型稀土资源提取分离过程的绿色化学进展及趋势[J].稀有金属,2017,41(5):604-612.

FENG Zong-yu, HUANG Xiao-wei, WANG Meng, et al. Progress and trend of green chemistry in extraction and separation of typical rare earth resources[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(5): 604–612.

- [18] XIAO Yan-fei, FENG Zong-yu HUANG Xiao-wei, et al. Recovery of rare earths from weathered crust elutiondeposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. Leaching with magnesium sulfate[J]. Hydrometallurgy, 2015, 153: 58–65.
- [19] 高国华,颜 鋆,赖安邦,等.离子吸附型稀土矿抗坏血酸强化-还原浸取过程[J].中国有色金属学报,2019,29(6):
 1289-1297.
 GAO Guo-hua, YAN Jun, LAI An-bang, et al.

Intensification-reduction leaching process of ion-adsorption type rare earths ore with ascorbic acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1289–1297.

[20] FENG Jian, ZHOU Fang, CHI Ru-an, et al. Effect of a novel compound on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Minerals Engineering, 2018, 129: 63–70.

Study on distribution law of rare earth ions and aluminum ions in ammonium salt leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ores

ZHOU Fang^{1, 2, 3}, HANG Su-hua^{1, 2}, FENG Jian^{1, 2}, DENG Dong-hao^{1, 2}, WANG Zhi-wei^{1, 2}, LIU Qi^{1, 2}

(1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key of Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

3. Wuhan Institute of Technology, Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan 430074, China)

Abstract: To reveal the exchange and distribution law of rare earth ions (RE^{3+}) and impurity aluminium ions (AI^{3+}) during the leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ores, the ammonium sulfate and the mixed leaching agent of ammonium sulfate and ammonium formate were applied in this study to measure and calculate the changes of cation contents in different leaching stages and different ore layers in various states. The results show that the proportions of RE^{3+} and AI^{3+} contents in the ore and the pores decrease with the leaching progress, and the proportions of RE^{3+} and AI^{3+} contents in the migration state increase with the degree of leaching. The leaching effect of leaching agent on rare earth ions is better than that on aluminum ions. The proportions of RE^{3+} and AI^{3+} contents in the fourth ore layer at the beginning of infiltration, and the proportion of RE^{3+} contents in the most when the fourth ore layer is 100% infiltrated. The proportions of RE^{3+} and AI^{3+} contents in the migration state increases with the leaching agent on a layer is the most when the fourth ore layer is 100% infiltrated. The proportions of RE^{3+} and AI^{3+} contents in the migration state increases with the leaching stage and the ore depth as it deepens, and its peak is occurred in the fourth ore layer in the final leaching stage. The anti-adsorption phenomenon occurs in the infiltration stage and has no obvious influence on the subsequent leaching process. The mixed leaching agent of ammonium sulfate and ammonium formate shows a good inhibitory effect on AI^{3+} leaching.

Key words: weathered crust elution-deposited rare earth ores; leaching degree; rare earth ions; aluminum ions; spatial and temporal distribution; ore depth

Foundation item: Projects(51874212, 22078252) supported by the National Natural Science Foundation of China Received date: 2020-11-13; Accepted date: 2021-08-03

Corresponding author: ZHOU Fang; Tel: +86-18995614810; E-mail: rebeccazhou6@163.com

(编辑 何学锋)