



丙二酸钠搅洗去除稀土富集物中硫酸根

饶明璐^{1,2}, 陈金发^{1,2}, 贺 强^{1,2}, 耿苗苗^{1,2}, 肖燕飞^{1,2}

(1. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 赣州 341000;
2. 江西理工大学 赣州市绿色冶金与过程强化工程技术研究中心, 赣州 341000)

摘要: 在离子型稀土浸出液氧化钙沉淀过程中, 硫酸根会参与反应产生碱式硫酸稀土, 使所得混合稀土氧化物中硫酸根含量过高。针对这一问题, 本文基于竞争配位除硫的思路提出采用丙二酸钠对氧化钙沉淀富集物进行搅洗以除去其中的硫酸根, 在搅洗反应温度 45 °C, 搅洗时间 10 min, 丙二酸钠溶液浓度 0.10 mol/L、体积 30 mL 的条件下, 获得了稀土纯度为 91.36%、硫酸根含量为 3.02% (质量分数) 的混合稀土氧化物。通过对反应过程的质量衡算和 TG-DSC、XRD、FI-IR 等测试表征, 确定了在搅洗过程中丙二酸根与碱式硫酸稀土中的硫酸根以摩尔比 1:1 竞争配位。丙二酸根的引入可有效降低硫酸根含量, 但是其搅洗循环效果有待进一步提高。

关键词: 离子型稀土矿; 氧化钙; 混合稀土氧化物; 丙二酸根; 硫酸根

文章编号: 1004-0609(2022)-07-2074-10

中图分类号: O614.33; TF845

文献标志码: A

引文格式: 饶明璐, 陈金发, 贺 强, 等. 丙二酸钠搅洗去除稀土富集物中硫酸根[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 2074-2083. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36763

RAO Ming-lu, CHEN Jin-fa, HE Qiang, et al. Sulfate removal from alkaline precipitate of rare earth by stirring washing with malonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 2074-2083. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36763

离子型稀土矿中富含高价值的中重稀土元素, 是我国的战略矿产资源^[1]。经过稀土工作者的不懈努力, 利用硫酸铵浸取剂和碳酸氢铵沉淀剂从离子型稀土矿中提取富集稀土的技术已经取得了巨大的进步和广泛的应用。然而, 含氨药剂的大量使用带来了严重的氨氮污染问题^[2]。在绿色可持续发展的要求下, 开发新型无氨浸取和富集技术十分必要。在浸取方面, 一些强电解质离子如 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等^[3-4] 相继被用作浸取剂来浸取离子型稀土矿中的稀土。其中, $MgSO_4$ 浸取剂可以提

高稀土浸出率、减少浸出液杂质含量, 搭配 Ca^{2+} 协同浸取还能修复矿山土壤、增加土壤肥力^[5], 该技术已在广西崇左、福建长汀等地推广应用。在浸出液富集方面, 传统无机盐沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、液膜分离法、有机物沉淀法等^[6-7] 相继被提出用于离子型稀土浸出液中稀土的富集, 其中氧化钙沉淀富集工艺具有稀土损失小, 原料廉价易得, 过程简单易控, 不产生 $NaCl$ 废水; 更为重要的是, 氧化钙沉淀富集工艺可与镁盐复合浸取技术相衔接^[8], 实现钙镁的有效循环, 最终解决离子型

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFC1909002, 2019YFC0605002); 国家自然科学基金资助项目(51964018); 江西省“双千计划”项目(JXSQ2019201116); 江西省青年井冈学者奖励计划资助项目(QNJC2019056); 江西省离子型稀土资源绿色开发与高值利用国家重点实验室培育计划资助项目(20194AFD44003)

收稿日期: 2021-06-21; **修订日期:** 2021-09-17

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

稀土矿浸取、富集全过程的氨氮问题,这对于发展低成本、环保健康的稀土经济至关重要。

然而, 氧化钙沉淀稀土浸出液的过程中, 除了生成 $\text{RE}(\text{OH})_3$, 硫酸根也会参与沉淀反应生成一定量的 $\text{RE}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$, 引入的 SO_4^{2-} 在1000 °C以内焙烧难以除去^[9-11], 使最终获得的混合稀土氧化物(MREOs)中硫酸根含量高达14%(质量分数)以上^[9, 12], 不能满足国家标准的要求^[13]; 而且混合稀土氧化物中硫酸根的增加对后续的稀土萃取分离工序将产生不良影响^[14]。为了解决稀土浸出液氧化钙沉淀富集物中硫酸根含量过高问题, 孟祥龙等^[9]通过加入约45%的 Na_2CO_3 改善了氧化钙的沉淀效果, 获得的MREOs中硫酸根含量降低了43%, 稀土纯度升高到88.99%(质量分数); 但是, 复合沉淀法操作复杂, 难以控制, 产品质量依旧无法满足要求^[13]。HUANG等^[15]采用1300 °C高温焙烧沉淀富集物, 将 $\text{RE}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 中的硫酸根以 SO_3 形式除去, 成功将MREOs中的硫酸根含量降低至0.55%(质量分数), 使稀土纯度升高至92.03%(质量分数)。然而, 高温焙烧消耗大量能源, 增大了稀土生产能耗, 不符合可持续发展的需要^[16]。黄莉等^[17]发明了一种碳化焙烧降低稀土氧化物中硫酸根含量的方法, 通过将含硫酸根的沉淀富集物与碳源、水进行混合制成粉浆后造球、焙烧, 最终可以获得硫酸根含量低于2%(质量分数)的MREOs; 该方法在碳化过程中会产生氢气和一氧化碳, 工业化存在较大的安全隐患。贺强等^[18]采用抗坏血酸钠溶液搅洗 CaO 沉淀稀土浸出液所得的富集物, 在搅洗过程中抗坏血酸根将与碱式硫酸稀土中的硫酸根发生竞争配位作用, 使硫酸根脱除而进入溶液中, 最终获得MREOs的纯度可达88.37%(质量分数), 但是其硫酸根含量依旧高达7.65%(质量分数)。

稀土-有机物络合物的络合常数反映了有机配体与稀土离子的结合能力, 通过对常见有机物配体与稀土离子的稳定常数, 获得络合能力适中的有机物, 在搅洗去除氧化钙沉淀富集物中 SO_4^{2-} 的同时避免稀土以可溶络合物的形式损失^[19-20]。借鉴上述抗坏血酸根配位竞争除硫酸根的思路, 本文利用络合物稳定常数筛选出丙二酸根(Mal^{2-})作为搅洗配体; 丙二酸钠是一种常见而稳定的丙二酸盐^[21], 其与稀土离子的络合常数($\lg\beta_{(\text{Mal}^{2-}-\text{RE}^{3+})}$)为5.04~5.88,

25 °C)介于 SO_4^{2-} 、 OH^- 与稀土离子的络合常数($\lg\beta_{(\text{SO}_4^{2-}-\text{RE}^{3+})}$ 为3.61~3.66、 $\lg\beta_{(\text{OH}^--\text{RE}^{3+})}$ 为9.86~12.65, 25 °C)之间^[22-23], 能有效降低稀土浸出液氧化钙沉淀富集物中硫酸根的含量, 同时不影响稀土的氢氧化沉淀。本文以丙二酸钠溶液为洗涤剂, 研究了温度、丙二酸钠浓度等因素对搅洗产物中硫酸根含量的影响, 以获得最佳条件, 产出合格的MREOs; 然后通过丙二酸根的衡算、搅洗产物的表征等手段验证丙二酸钠搅洗机理; 最终研究了丙二酸根的循环效果。本文的研究致力于解决离子型稀土矿镁盐浸取-氧化钙沉淀富集工艺所获得的沉淀富集物中硫酸根含量过高的问题, 以实现稀土浸出液中稀土的低成本、高品质绿色回收。

1 实验

1.1 实验原料的制备

混合稀土碳酸盐由中铝广西有色崇左稀土开发有限公司提供, 使用稀硫酸溶解稀释后得到30 g/L(以REO计, 下同)的硫酸稀土溶液。硫酸稀土溶液中Al、Mg、Ca的含量分别为304.90 mg/L、48.0 mg/L、420.0 mg/L, 其稀土分配见表1, 计算得到稀土半氧化物的摩尔质量为 $M_{\text{REO}}=146.17 \text{ g/mol}$ 。取一定量的硫酸稀土溶液和七水硫酸镁, 加入去离子水稀释或溶解后定容, 将二者混合均匀, 得到稀土浓度为1.50 g/L、镁浓度为1.00 g/L的模拟镁盐体系稀土浸出液。

根据前期获得的最佳实验条件沉淀制备沉淀富集物^[11]: 称取一定量氧化钙加入到去离子水中, 35 °C下消化50 min, 得到 $\rho(\text{OH}^-)=0.45 \text{ mol/L}$ 的氧

表1 硫酸稀土溶液中稀土配分和杂质浓度

Table 1 Rare earth content in rare earth sulfate solution

Element	Rare earth metal content, w/%	Element	Rare earth metal content, w/%
La	23.18	Dy	4.25
Ce	7.28	Ho	0.81
Pr	5.56	Y	28.49
Nd	16.46	Er	1.65
Sm	4.36	Tm	0.22
Eu	0.57	Yb	1.40
Gd	4.93	Lu	0.19
Tb	0.66		

化钙浆液。使用蠕动泵(型号为BT3000—2J)以5 mL/min的加料速度向15L模拟镁盐体系稀土浸出液中加入氧化钙浆液, 反应温度为35 °C, 当体系pH=9.18时反应结束, 抽滤, 然后用去离子水洗涤, 最终获得模拟镁盐体系稀土浸出液氧化钙沉淀富集物, 密封保存。根据先前的研究^[9, 12, 15], 沉淀富集物为非晶态。沉淀富集物在940 °C焙烧2 h后获得MREOs, MREOs的稀土纯度和杂质含量在表2中给出, 从表2中可以看出, 混合稀土氧化物的稀土纯度仅仅为79.18%(质量分数), SO₄²⁻含量高达19.26%(质量分数), CaO、MgO、Al₂O₃都符合产品标准^[13]。

表2 MREOs中稀土和非稀土杂质的含量

Table 2 Content of rare earth and non rare earth impurities in MREOs obtained by calcium oxide precipitation

Impurity	Content, w/%
REO	79.18
SO ₄ ²⁻	19.26
CaO	0.75
MgO	1.31
Al ₂ O ₃	1.23

1.2 丙二酸钠搅洗实验过程

称取一定量丙二酸钠(AR), 加入去离子水溶解配置获得一定浓度的丙二酸钠溶液(*c*, mol/L)。取一定体积的丙二酸钠溶液(*V*, mL)加入到置有6.0 g氧化钙沉淀富集物(未进行干燥处理)的烧杯中进行搅洗, 控制所有实验搅拌速度恒定为300 r/min, 用水浴锅控制一定的反应温度(*θ*, °C), 反应一定时间(*t*, min), 反应结束后进行抽滤并用200 mL去离子水洗涤, 获得搅洗产物。将搅洗产物置于马弗炉中940 °C焙烧2 h, 获得MREOs。

称取一定量MREOs(g), 用盐酸-双氧水加热全部溶解, 定容至100mL后使用EDTA络合滴定法测定溶液中的稀土浓度(以REO计), 溶液中的钙、镁、铝含量使用ICP-AES(型号为IRIS Intrepid II XSP)进行分析, 计算稀土纯度和杂质含量。CaO沉淀富集物和搅洗产物的热分解过程使用TG-DTA(型号为STA 449 C)分析, 升温速率为10 °C/min, 空气气流20 mL/min。CaO沉淀富集物和搅洗产物焙烧后获得的MREOs使用XRD(型号为Axios max)分析物相, 使用高频红外碳硫仪(型号为CS744)分析计

算SO₄²⁻含量。稀土纯度(以REO计, 质量分数)及其杂质含量(Ca、Mg、Al以对应的氧化物计, 硫以SO₄²⁻计, 质量分数)通过式(1)和(2)计算。溶液中的丙二酸含量采用TOC进行测试分析计算(型号为TOC-L CPH)。

$$w_{\text{REO}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 0.1 \times M_{\text{REO}}}{V_1 \times m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$w_{\text{I}} = \frac{c_1 \times 0.1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: *c*_{EDTA}代表滴定的EDTA溶液浓度(mol/L); *V*_{EDTA}代表消耗的EDTA溶液体积(mL); *V*₁代表滴定的稀土溶液体积(mL); *M*_{REO}代表MREOs的半分子摩尔质量; *m*₁代表所取的样品质量(g); *c*₁为ICP-AES测试浓度(g/L, 以氧化物计)及碳硫仪分析所得的SO₄²⁻含量(g); *w*_{REO}为稀土的含量; *w*_I为杂质含量。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下丙二酸钠的除硫效果

2.1.1 温度对丙二酸钠搅洗效果的影响

稀土离子与硫酸根、氢氧根离子的络合稳定常数随温度升高而增大, 这说明在高温下这类络合物更稳定^[22]; 而丙二酸根在80 °C下的溶液中稳定存在, 且其与金属离子形成的络合物随着溶液温度的升高更稳定^[24-25]。可见, 温度对搅洗除硫反应热力学有很大的影响, 因此研究温度对丙二酸钠配位竞争除硫的影响很有必要。

图1所示为反应温度对丙二酸钠搅洗效果的影响结果。从图1中可看出, 在所选范围内, MREOs的稀土纯度和硫酸根含量并非随温度单调变化。当温度低于45 °C时, 随温度的升高, MREOs的硫酸根含量一直降低, 从8.70%降低到3.00%(质量分数), 稀土纯度的变化与之相反, 从86.28%逐渐升高到91.28%(质量分数)。但当温度继续升高时, 稀土纯度和硫酸根含量变化发生了逆转, MREOs的硫酸根含量发生了显著的升高, 从3.00%提高到7.80%(质量分数), 稀土纯度从91.28%降低到87.53%(质量分数)。这可能是由于温度升高, 硫酸根与稀土的络合稳定性比丙二酸根与稀土的稳定性增加的更多, 导致竞争配位作用减弱。因此, 为获得良好的搅洗效果, 反应温度应该为45 °C左右。

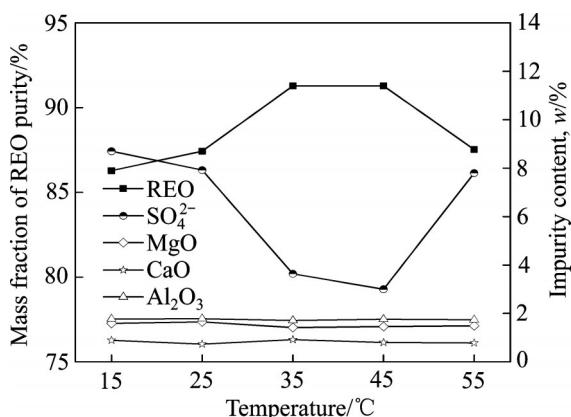


图1 温度对MREOs中稀土纯度和杂质含量的影响

Fig. 1 Effect of temperature on contents of rare earth purity and impurity in MREOs ($\rho=0.1 \text{ mol/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=30 \text{ min}$)

2.1.2 丙二酸钠溶液浓度对搅洗效果的影响

丙二酸钠除硫过程实际上是阴离子交换配位过程, 配位能力更强的丙二酸根配体与配位能力弱的硫酸根配体交换, 从而降低搅洗产物中的硫酸根含量。丙二酸根浓度的改变, 会破坏搅洗反应的平衡状态, 改变反应进行的方向, 从而影响硫酸根被交换进入溶液的效率。为了研究丙二酸钠溶液浓度对除硫效果的影响, 控制其他条件相同, 改变丙二酸钠溶液浓度进行实验。

图2所示为丙二酸钠溶液浓度对MREOs中稀土纯度和硫酸根含量的影响。由图2可以观察到, 提高反应物丙二酸钠的浓度对除硫效果有着明显的促进作用。随着丙二酸钠溶液浓度增大, MREOs的硫酸根含量表现出持续下降的趋势, 稀土纯度则逐渐升高; 但是, 这种变化并不是线性的。当丙二酸钠浓度较低时, 硫酸根含量的降低并不显著, 只有当溶液中的丙二酸钠浓度大于0.04 mol/L后, 除硫效果开始有显著的增大。可见, 要想获得较好的除硫效果, 还应该保证体系内拥有较高浓度的丙二酸根, 使搅洗反应平衡右移。当丙二酸钠浓度超过0.10 mol/L时, MREOs中硫酸根含量及稀土纯度的变化不再明显; 如丙二酸钠浓度从0.10 mol/L增大到0.12 mol/L时, 硫酸根含量从3.00%降低至2.93%(质量分数), 除硫率仅仅提高了0.36%; 稀土纯度从91.28%升高至91.31%(质量分数), 变化不大。这说明此时丙二酸钠浓度对反应的影响已经接近限度, 继续增大浓度对除硫效果的提升潜力有

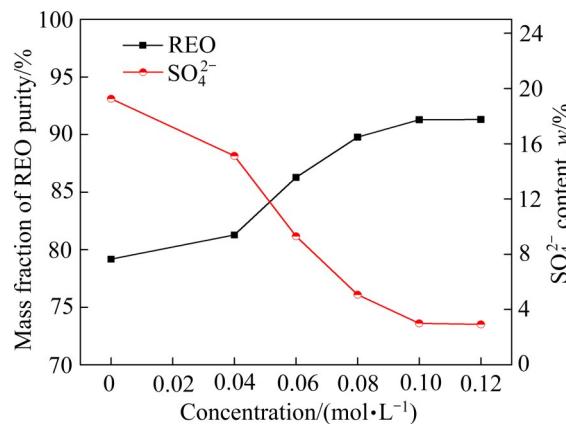


图2 丙二酸钠溶液浓度对MREOs中稀土纯度和硫酸根含量的影响

Fig. 2 Effect of sodium malonate solution concentration on sulfate content and rare earth purity in MREOs ($\theta=45^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ mL}$, $t=30 \text{ min}$)

限。溶液中存在的大量富余丙二酸根离子不仅是一种浪费, 而且丙二酸根与稀土离子形成可溶性络合物的风险也会极大地增加^[19]。为了最大程度地降低氧化钙沉淀富集物的硫酸根含量, 同时减小稀土和丙二酸钠的损失, 丙二酸钠溶液浓度为0.10 mol/L即可。

2.1.3 丙二酸钠溶液体积对除硫效果的影响

丙二酸钠搅洗除硫反应是一个固液反应, 溶液体积的固体含量影响固液界面处的传质效率。过大的固液比抑制丙二酸根离子向固体表面的传质和硫酸根离子向溶液中的扩散, 不利于反应的进行; 过小的固液比则增大丙二酸钠的用量。因此, 实验通过改变丙二酸钠溶液体积, 研究了溶液体积对搅洗除硫效果的影响, 相关MREOs的纯度和硫酸根含量如图3所示。由图3可看出, 当溶液体积从20 mL增大为30 mL时, MREOs的纯度从89.84%提高到91.36%(质量分数), 硫酸根含量从4.98%降低至2.79%(质量分数)。但是, 溶液体积继续增大, MREOs的纯度不再出现明显的变化, 硫酸根含量表现有微弱的增大。说明在溶液体积较小时, 增大溶液体积可以扩大固液表面的接触率, 有利于丙二酸根的传质和硫酸根的扩散, 促进反应的进行, 提高除硫效率。当溶液体积增加到一定程度后, 体积的增加很难大幅地改变除硫反应的平衡方向, 其除硫的潜力已经达到极限, 因此, 溶液体积的无限增大并不能持续增大除硫效率, 反而增大了丙二酸根

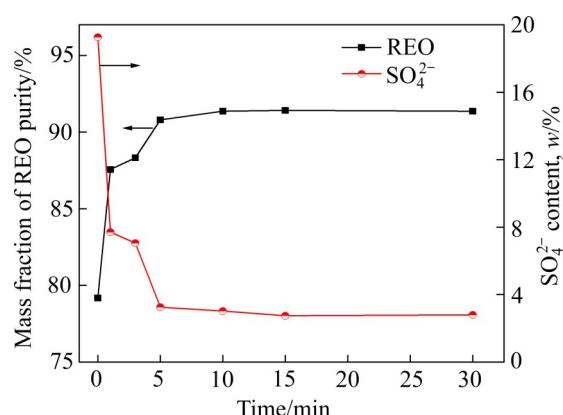


图3 丙二酸钠溶液体积对MREOs中稀土纯度和硫酸根含量的影响

Fig. 3 Effect of sodium malonate solution volume on sulfate content and rare earth purity in MREOs ($\theta=45$ °C, $\rho=0.10$ mol/L, $t=30$ min)

的用量,提高了成本。因此,为了增大除硫率,提高MREOs的纯度,丙二酸钠溶液体积为30 mL即可。

2.1.4 反应时间对除硫效果的影响

不同于纯溶液体系的反应,固液反应往往受到界面化学反应和两相传质效率的综合影响,反应达到平衡需要的时间一般更长。为了获得丙二酸钠搅洗除硫反应达到平衡所需时间,获得最佳的除硫时间,对反应不同时间后的搅洗产物进行分析。图4所示为反应时间对MREOs中稀土纯度和硫酸根含量的影响。从图4中可以看到,随着反应时间延长,MREOs的硫酸根含量持续降低,稀土纯度也

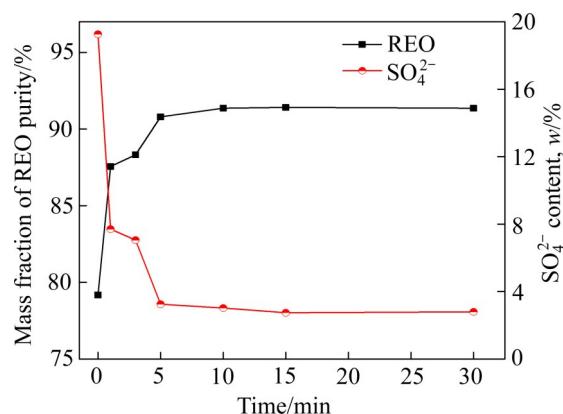


图4 反应时间对MREOs中稀土纯度和硫酸根含量的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on rare earth purity and sulfate content in MREOs ($\theta=45$ °C, $\rho=0.10$ mol/L, $V=30$ mL)

相应的升高。在反应前5 min内,硫酸根含量降低非常迅速,从19.26%降低至3.25%,而稀土纯度从79.18%提高至90.80%(质量分数),而稀土纯度从79.18%提高到90.80%(质量分数)。可见,丙二酸钠搅洗除硫反应效率较高,这表明沉淀富集物中的硫酸根很容易被丙二酸根取代,这正是丙二酸根配位能力更强的体现。另外,相比于结构更稳定的晶态沉淀物,非晶态沉淀为许多微小晶粒的松散组合,表面能更高,利于丙二酸根和硫酸根在界面的传质^[26]和竞争配位。反应10 min后,MREOs的硫酸根含量和稀土纯度基本稳定,分别为3.02%和91.36%(质量分数)。继续延长反应时间,硫酸根含量没有明显改变,说明反应时间控制在10 min就可以基本达到平衡。

2.2 丙二酸钠搅洗除硫过程验证

通过改变反应条件和溶液组成对丙二酸钠除硫反应的研究,获得了搅洗除硫最佳反应条件,反应温度45 °C,时间10 min,丙二酸钠溶液浓度0.10 mol/L、体积30 mL,最终获得的MREOs的稀土纯度为91.36%(质量分数),硫酸根含量为3.02%(质量分数)。氧化钙沉淀富集物和搅洗产物在45 °C烘干称取质量,使用碳硫仪分析计算其硫酸根含量;使用TOC分析计算搅洗反应前后的丙二酸钠溶液和滤液中的丙二酸根含量,通过差减法获得进入到搅洗产物中丙二酸根的含量,其结果如表3所示。从表3中可看出,搅洗反应后,搅洗产物中丙二酸根含量从0增加至1.32 mmol,硫酸根含量则降低了1.36 mmol,两者含量变化大致相同。这说明反应过程中,丙二酸根与硫酸根以摩尔比为1:1进行交换。因此,可以推测,丙二酸钠搅洗反应如式(3)

表3 氧化钙沉淀富集物搅洗过程中丙二酸根和硫酸根的质量衡算

Table 3 Mass balance of malonate and sulfate in stirring washing process

Component	Content/mmol
Enrichment	Malonate 0
	Sulfate 2.08
Washing product	Malonate 1.32
	Sulfate 0.72
Reacted	Malonate 1.32
	Sulfate 1.36

所示。



为了进一步验证除硫反应过程, 对氧化钙沉淀富集物和最佳条件下搅洗后获得的搅洗产物进行TG-DSC、FT-IR分析。图5所示为沉淀富集物和搅洗产物的TG-DSC分析结果。由图5可看出, 氧化钙沉淀富集物的热分解共三个阶段, 分别是结晶水脱除、羟基的分解以及高温下 SO_3 的释放。三个阶段对应的反应温度分别为小于200 °C(峰值温度133 °C)、200~900 °C(峰值温度370 °C)、大于1000 °C, 具体的反应如式(4)~(6)所示。搅洗产物的热分解过程也是三个阶段, 分别是吸附水和结晶水脱除、丙二酸根氧化分解和羟基的分解以及高温下 SO_4^{2-} 的分解, 主要反应包括稀土氢氧化物的分解和式(7)~(8)所示反应。由于搅洗反应后, 还存在少量未完全反应碱式硫酸稀土, 所以搅洗产物分解过程还会存在式(4)~(6)所示碱式硫酸稀土的分解。因此, 搅洗产物分解过程对应的反应温度基本与氧化钙沉淀富集物的分解过程一致, 显著的差异表现在200~560 °C, 搅洗产物的分解表现为放热反应而氧化钙沉淀富集物为吸热过程, 这正是丙二酸根氧化分解放热所致。此外, 从第三阶段 SO_4^{2-} 的分解质量损失可以看出, 沉淀富集物的质量损失率远大于搅洗产物的, 说明搅洗产物中的硫酸根大大减少。

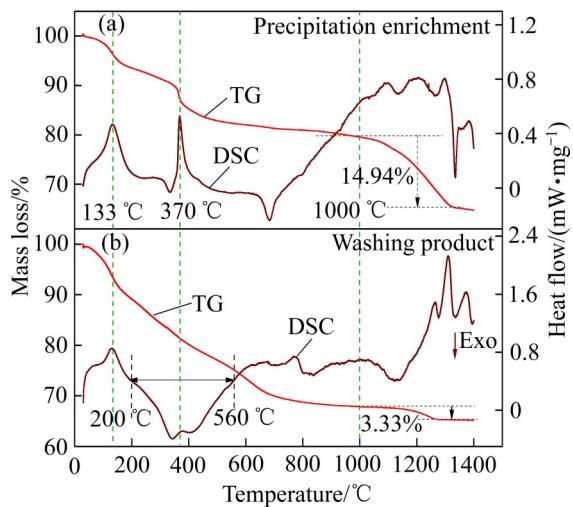
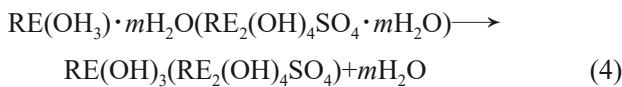


图5 沉淀富集物和搅洗产物的TG-DSC曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of precipitation enrichment(a) and stirring washing product(b)

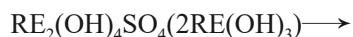


图6所示为沉淀富集物和搅洗产物的红外光谱图。由图6可以看出, 沉淀富集物在3680~3050和1640 cm^{-1} 处是水和羟基的吸收峰; 1503、1401、847 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的吸收峰, 这是由沉淀富集物在制样过程吸收水和二氧化碳所致^[27]; 1123、992、606 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 SO_4^{2-} 的三种振动模式^[28], 其中, 1123和606 cm^{-1} 处的吸收峰较宽, 这是由于相近吸收峰的简并效应。而搅洗产物在3720~2820和1608 cm^{-1} 处的峰分别为水和羟基吸收峰, 峰形变宽并向低波数方向移动, 说明丙二酸根的配位广泛地增强了搅洗产物中分子内和分子间的氢键作用; 同时1608和1382 cm^{-1} 处出现较宽且极强的吸收峰, 这被视为与稀土离子进行配位的羧酸基团的伸缩振动模式^[29]; 1123、992、606 cm^{-1} 处的吸收峰强度减弱, 这对应于搅洗产物中硫酸根含量的降低。

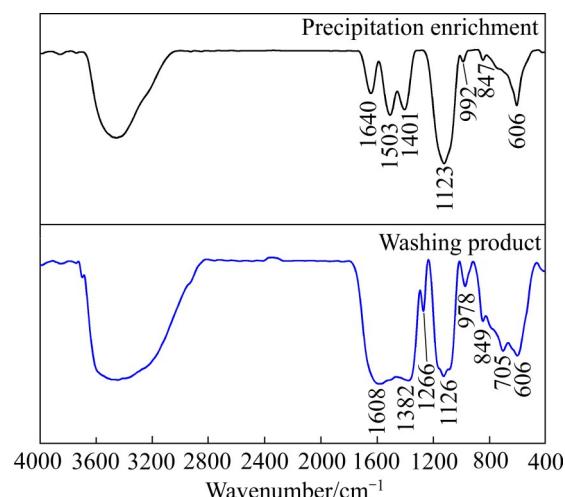


图6 沉淀富集物和搅洗产物的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of precipitation enrichment and washing product

此外, 还对搅洗产物和搅洗产物焙烧后获得的MREOs进行了XRD分析, 其结果如图7所示, 由图7可以看出, 丙二酸钠搅洗过程中沉淀富集物未发生结晶化转变, 依旧为非晶态。而MREOs由相

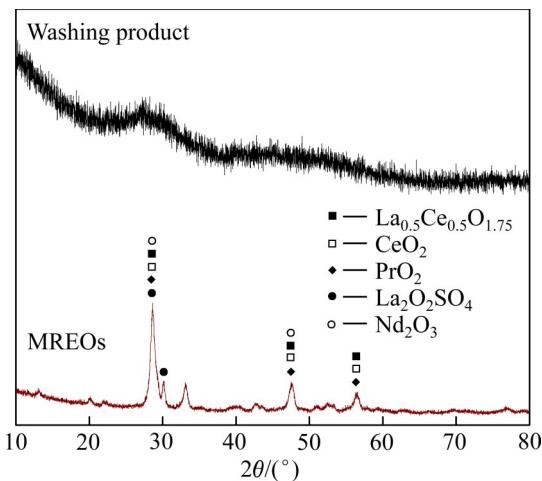


图7 搅洗产物及其焙烧所得MREOs的XRD谱

Fig. 7 XRD patterns of washing product and MREOs obtained after calcination ($\theta=45^{\circ}\text{C}$, $\rho=0.10\text{ mol/L}$, $V=30\text{ mL}$, $t=10\text{ min}$)

应的稀土氧化物组成,其中还有少量的 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$,这是由于搅洗产物中还有未完全除去的硫酸根;但是对比氧化钙沉淀富集物940 °C焙烧后获得的产物的XRD谱^[30-31],搅洗焙烧所得MREOs中含硫化合物减少,峰值降低,侧面说明了搅洗后产物中硫酸根含量大量减少。

总之,在氧化钙沉淀富集物的搅洗过程中,丙二酸根与碱式硫酸稀土中的硫酸根进行1:1的交换,使硫酸根进入到溶液中,这可以有效降低搅洗产物中的硫酸根含量,从而获得稀土纯度较高、硫酸根含量较低的MREOs。

2.3 丙二酸钠的循环效果

在搅洗反应过程中,丙二酸钠的加入过量,搅洗后过量的丙二酸根会保留在滤液中,具有较高的回收价值。因此,为了高效利用化学原料和降低废水处理量,了解丙二酸钠洗液的循环性能和溶液中硫酸根的累积对MREOs产品质量的影响十分必要。在上述最佳实验条件下,向滤液中补足搅洗反应所损失的丙二酸钠,然后加入一定量的去离子水调整溶液体积为30 mL,作为下一个循环的搅洗溶液进行反应,循环后获得的搅洗产物的分析结果如图8所示。由图8可看出,随着循环次数增加,MREOs的稀土纯度不断下降,而硫酸根含量则逐渐升高。

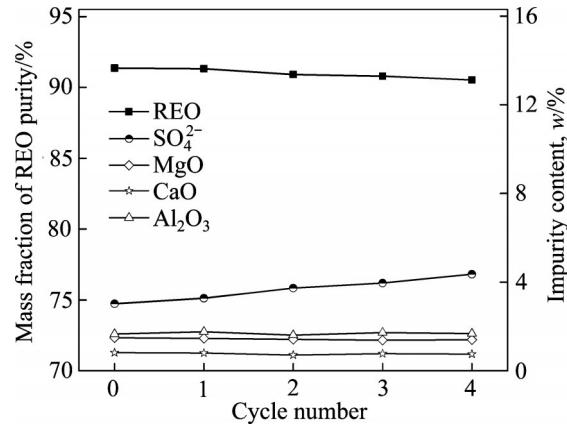


图8 滤液循环次数对MREOs中稀土纯度和杂质含量的影响

Fig. 8 Effect of cycle number on rare earth purity and impurity content in MREOs

循环四次后,硫酸根含量则从3.02%升高到6.40%(质量分数),升高了一倍多,而稀土纯度从91.36%下降到88.91%(质量分数)。可见,随循环次数的增加,溶液中硫酸根大量累积,导致反应(3)的平衡向左移动,降低了搅洗反应的除硫效率。对于其他非稀土杂质,多次循环似乎没有任何影响,这些杂质的含量既没有下降,也未表现出增加的趋势。这说明在反应过程中,这些杂质离子没有从沉淀富集物中释放,否则它们将会以络合物的形式溶解进入溶液中^[25],从而表现为在MREOs中含量的变化。因此,丙二酸钠对稀土氢氧化物中的金属阳离子杂质没有作用。总而言之,溶液中硫酸根的累积是在一定程度上降低丙二酸钠除硫效果的主要因素。可以通过在适当的时候对滤液进行净化,比如添加一定量的钡盐,或者补充更多量的丙二酸根,以此来改变反应(2)的平衡方向,提高丙二酸钠溶液的循环性能。

3 结论

1) 提出采用丙二酸钠对氧化钙沉淀富集物进行搅洗以去除其中的硫酸根,实验在搅洗反应温度45 °C,搅洗时间10 min,丙二酸钠溶液浓度0.10 mol/L、体积30 mL的条件下,获得稀土纯度为91.36%,硫酸根含量为3.02%(质量分数)的混合稀

土氧化物。

2) 通过搅洗过程硫酸根和丙二酸根的质量衡算以及沉淀富集物及其对应搅洗产物的TG-DSC、FI-IR、XRD测试表征, 确定了在搅洗过程中丙二酸根与碱式硫酸稀土中的硫酸根以摩尔比1:1进行竞争配位; 有效降低了搅洗产物中的硫酸根含量。

3) 随着丙二酸钠溶液的循环次数的增加, 溶液中硫酸根的积累会导致搅洗反应平衡的移动, 从而降低丙二酸钠循环除硫效果。丙二酸钠溶液循环四次后, 搅洗产物焙烧后所得的混合稀土氧化物中硫酸根含量从3.02%提高到6.40%(质量分数), 而稀土纯度从91.36%下降到88.91%(质量分数)。

REFERENCES

- [1] PAULICK H, MACHACEK E. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives[J]. *Resources Policy*, 2017, 52: 134–153.
- [2] ZHANG Ya-kun, XIONG Zhen-sheng, YANG Li-ming, et al. Successful isolation of a tolerant co-flocculating microalgae towards highly efficient nitrogen removal in harsh rare earth element tailings (REEs) wastewater[J]. *Water Research*, 2019, 166: 115076.
- [3] HUANG Xiao-wei, LONG Zhi-qi, WANG Liang-shi, et al. Technology development for rare earth cleaner hydrometallurgy in China[J]. *Rare Metals*, 2015, 34(4): 215–222.
- [4] NIE Wen-rui, ZHANG Rong, HE Zheng-yan, et al. Research progress on leaching technology and theory of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105295.
- [5] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展[J]. *稀土*, 2015, 36(3): 109–115.
- XIAO Yan-fei, HUANG Xiao-wei, FENG Zong-yu, et al. Progress in the green extraction technology for rare earth from ion-adsorption type rare earths ore[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(3): 109–115.
- [6] 赖富国. 镁盐体系稀土浸出液氧化钙无氨沉淀富集过程研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
- LAI Fu-guo. Study on the non-ammonia enrichment of rare earth from leaching solution by calcium oxide precipitation in magnesium salt system[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [7] SU Xiang, WANG Yan-liang, SU Jia, et al. Enrichment of rare earths in magnesium sulfate leach solutions of ion-absorbed ores by extraction-precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105119.
- [8] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 镁盐浸出离子吸附型稀土矿的环境影响评价及展望[J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(1): 1–9.
- XIAO Yan-fei, HUANG Xiao-wei, FENG Zong-yu, et al. Environmental impact assessment and prospect for ion-adsorption type rare earths ore leaching by magnesium salt[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2015, 33(1): 1–9.
- [9] 孟祥龙, 冯宗玉, 黄小卫, 等. 氧化钙沉淀硫酸稀土过程中杂质的分布与去除[J]. *稀有金属*, 2018, 42(10): 1114–1120.
- MENG Xiang-long, FENG Zong-yu, HUANG Xiao-wei, et al. Impurities distributions and removal during precipitation of rare earth sulfate with calcium oxide[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, 42(10): 1114–1120.
- [10] HASCHKE John M. Hydrothermal equilibria and crystal chemistry of phases in the oxide-hydroxide-sulfate systems of La, Pr, and Nd[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 73(1): 71–79.
- [11] LAI An-bang, LAI Fu-guo, HUANG Li, et al. Non-ammonia enrichment of rare earth elements from rare earth leaching liquor in a magnesium salt system I: Precipitation by calcium oxide[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105318.
- [12] 高国华, 赖富国, 徐耗祥, 等. 氧化钙沉淀富集低浓度硫酸稀土溶液中稀土的研究[J]. *稀有金属*, 2019, 43(4): 409–419.
- GAO Guo-hua, LAI Fu-guo, XU Hao-xiang, et al. Enrichment of rare earth from low concentration rare earth sulfate solution by calcium oxide precipitation[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019, 43(4): 409–419.
- [13] GB/T 20169—2015. 离子型稀土矿混合稀土氧化物[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- GB/T 20169—2015. Mixed rare earth oxide of ion-absorbed type rare earth ore[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.
- [14] 杨桂林, 彭福郑, 刘志芬, 等. 稀土萃取分离过程三相乳化物的研究I—无机杂质富集沉淀导致的乳化[J]. *稀有金属*, 2007(4): 547–552.
- YANG Gui-lin, PENG Fu-zheng, LIU Zhi-fen, et al. Emulsion during rare earth extraction-separation process I—Emulsion caused by accumulation of inorganic impurities[J].

- Chinese Journal of Rare Metals, 2007(4): 547–552.
- [15] HUANG Li, GAO Guo-hua, WU Ran, et al. Non-ammonia enrichment of rare earth by magnesium oxide from rare earth leaching liquor in magnesium salt system[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(8): 886–894.
- [16] LEE Jason C K, WEN Zong-guo. Pathways for greening the supply of rare earth elements in China[J]. Nature Sustainability, 2018, 1(10): 598–605.
- [17] 黄莉, 贺强, 肖燕飞, 等. 一种碳化焙烧降低稀土氧化物中硫酸根含量的方法. 中国: CN 202011482648.9[P]. 2021-04-16.
- HUANG Li, HE Qiang, XIAO Yan-fei, et al. A method for reducing sulfate radical content in rare earth oxide by roasting with carbon. China: CN 202011482648.9[P]. 2021-04-16.
- [18] 贺强, 赖安邦, 邱江, 等. 抗坏血酸钠搅洗降低混合稀土氧化物中 SO_4^{2-} 含量的研究[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(4): 497–506.
- HE Qiang, LAI An-bang, QIU Jiang, et al. Study on decreasing sulfate radical content in mixed rare earth oxides by stirring washing with sodium ascorbate[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38(4): 497–506.
- [19] WANG Li, LIAO Chun-fa, YANG You-ming, et al. Effects of organic acids on the leaching process of ion-adsorption type rare earth ore[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(12): 1233–1238.
- [20] LAI Fu-guo, GAO Guo-hua, HUANG Li, et al. 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.
- [21] GUNAWARDENA N R, BRILL T B. Spectroscopy of hydrothermal reactions 15. The pH and counterion effects on the decarboxylation kinetics of the malonate system[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(10): 1876–1881.
- [22] HAAS J R, SHOCK E L, SASSANI D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(21): 4329–4350.
- [23] XIONG Yong-liang. Organic species of lanthanum in natural environments: Implications to mobility of rare earth elements in low temperature environments[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(7): 1130–1137.
- [24] FEIN J B, GORE N, MARSHALL D, et al. The effect of aqueous complexation and gibbsite surface sites on the decarboxylation rate of malonate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(24): 5071–5080.
- [25] FEIN J B, YANE L, JYOTI A, et al. Experimental study of aluminum and calcium malonate complexation at 25, 35, and 80 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(6): 1053–1062.
- [26] XIAO Yan-fei, CHEN Ying-ying, FENG Zong-yu, et al. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3784–3790.
- [27] HAIBEL E, BERENDTS S, WALTER D. Thermogravimetric and X-ray diffraction investigation on carbonated lanthanum oxide and lanthanum hydroxide formed in humid CO_2 atmosphere[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 134(1): 261–267.
- [28] LIANG Jian-bo, MA Ren-zhi, GENG Feng-xia, et al. $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$ to Tb ; $n \approx 2$): A new family of layered rare-earth hydroxides rigidly pillared by sulfate ions [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(21): 6001–6007.
- [29] HUSSAIN S, CHEN Xue-nian, HARRISON W T A, et al. Synthesis, thermal, structural analyses, and photoluminescent properties of a new family of malonate-containing lanthanide (III) coordination polymers[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 260.
- [30] HE Qiang, LAI Fu-guo, LAI An-bang, et al. Removal of sulfate ions from calcium oxide precipitation enrichment of a rare earth leaching liquor by stirring washing with sodium hydroxide[J]. ACS Omega, 2021, 6(8): 5209–5220.
- [31] 张衍伟, 贺强, 张乾, 等. 稀土浸出液氧化钙沉淀产物碳焙烧脱硫的研究[J]. 中国稀土学报, 2022, 40(5): 834–843.
- ZHANG Yan-wei, HE Qiang, ZHANG Qian, et al. Desulfurization of calcium oxide precipitation product of rare earth leachate by roasting with carbon[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(5): 834–843.

Sulfate removal from alkaline precipitate of rare earth by stirring washing with malonate

RAO Ming-lu^{1,2}, CHEN Jin-fa^{1,2}, HE Qiang^{1,2}, ZAN Miao-miao^{1,2}, XIAO Yan-fei^{1,2}

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Ganzhou Engineering Technology Research Center of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The process of calcium oxide precipitation enrichment can be linked to the magnesium salt composite leaching technology to realize the circulation of calcium and magnesium, in turn, solve the ammonia nitrogen problem in the ionic rare earth ore processing, including leaching and enriching. However, sulfate will participate to form basic rare earth sulfate in the precipitation process, resulting in a high content of sulfate radical in the roasted product. As continuation of the idea of desulfurization by competitive coordination, this paper proposes to remove sulfate radical from the calcium oxide precipitation enrichment in the stirring washing process using malonate as exchanged ligand. Mixed rare earth oxides with rare earth purity of 91.36% and sulfate content of 3.02% (mass fraction) are obtained at 45 °C and the washing time of 10 min, sodium malonate concentration of 0.10 mol/L and sodium malonate volume of 30 mL. 1:1 coordination of the malonate and the sulfate in the basic rare earth sulfate during the stirring washing process is determined by the mass balance calculation of the reaction process and the characterization of TG-DSC, XRD, FI-IR, etc. The content of sulfate radical can be effectively reduced by exchanging with malonate, but its cycle stability needs to be further improved.

Key words: ionic rare earth ore; calcium oxide; mixed rare earth oxides; malonate; sulfate

Foundation item: Projects(2020YFC1909002, 2019YFC0605002) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(51964018) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(JXSQ201920116) supported by the Double Thousand Plan in Jiangxi Province, China; Project(QNJC2019056) supported by the Youth Jinggang Scholars Program in Jiangxi Province, China; Project(20194AFD44003) supported by the Cultivation Projects of the State Key Laboratory of Green Development and High-value Utilization of Ionic Rare Earth Resources in Jiangxi Province, China

Received date: 2021-06-21; **Accepted date:** 2021-09-17

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

(编辑 李艳红)