DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42186

高杂质离子型稀土浸矿过程中硫酸铵用量参照依据

张 朔[1]，秦 磊[1]，王观石[1]，罗嗣海[1,2]，彭陈亮[1]，邓国强[3]

(1. 江西理工大学 土木与测绘工程学院，赣州 341000；
2. 南昌航空大学 土木建筑学院，南昌 330000；
3. 龙岩稀土开发有限公司，龙岩 364000)

摘 要：采用数学统计方法分析了生产数据，研究不同参照依据和浸出率之间的关系：以福建某高杂质矿块为实验对象，进行不同浸矿剂用量工业实验；通过使用浸矿剂用量计算模型如化学平衡模型、修正DED模型和经验模型，评价不同参照依据和浸出率之间的相关性。结果发现：从经验模型看，阳离子交换总量单耗$R^2_{q_C}(0.99)$＞矿土体积单耗$R^2_{q_V}(0.96)$＞稀土质量单耗$R^2_{q_M}(0.94)$；从理论模型看，修正DED模型中，$R^2_{q_C}(0.91)$＞$R^2_{q_M}(0.90)$＞$R^2_{q_V}(0.86)$。由此可认为，阳离子交换总量和浸出率之间相关性最好。在此基础上，分析三个参照依据产生的浸矿剂用量误差原因，发现在高杂质环境下，以阳离子交换总量作为参照依据产生的相对误差最小。因此，综合相关性评价结果及理论分析，建议选择阳离子交换总量作为高杂质离子型稀土矿的浸矿剂用量参照依据。

关键词：离子吸附型稀土；数学统计；浸矿剂用量计算模型；稀土含量；矿土体积；阳离子交换总量
文章编号：1004-0609(2022)-09-2764-10 **中图分类号**：TD865 **文献标志码**：A

引文格式：张 朔, 秦 磊, 王观石, 等. 高杂质离子型稀土浸矿过程中硫酸铵用量参照依据[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2764−2773. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42186

ZHANG Shuo, QIN Lei, WANG Guan-shi, et al. Reference basis of ammonium sulfate dosage during leaching process of high impurity ionic rare earth[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2764−2773. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42186

离子型稀土作为新兴的战略资源，为军事、国防和科技等高新领域提供了原材料，具有广阔的市场应用前景和较高的开采价值[1]。我国的离子型稀土矿主要分布在南方七省一带[2]，因其特殊的成矿性质，多采用化学溶浸的方式进行提取[3]。当前的矿山生产企业一般采用第三代浸出工艺−原地浸出技术，与前两代工艺相比，具有投资少、效率高等优点[4]。离子型稀土的浸出率与浸矿剂用量直接相关，若浸矿剂用量不足，会造成稀土回收率过低，产生资源浪费，进而影响企业经济效益；浸矿剂超量使用虽然满足了开采要求，但同时给周围环境带来了巨大的压力[5]：相关数据显示，相关矿山废水中氨氮含量在100 mg/L以上，远超国家规定排放标准(不超过15 mg/L)[6−7]。因此，确定合适浸矿剂用量对离子型稀土矿的开采和矿山环境保护具有重要意义。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(52164008，51874147)；国家重点研发计划资助项目(2019YFC1805101，2019YFC0605001)；国家重点实验室培育计划资助项目(20194AFD44003)
收稿日期：2021-08-12；**修订日期**：2021-10-13
通信作者：秦 磊，讲师，博士；电话：13479966727；E-mail：499342554@qq.com

目前，浸矿剂的用量由矿土体积或稀土资源量确定。《离子型稀土矿原地浸出开采技术规范》(报批稿)中指出：“浸矿剂用量确定以矿石体积为依据，按固液体积比1∶0.33添加1%~2%(质量分数)浓度硫酸铵”。针对不同矿山不同性质的矿土，相同体积的矿体的浸矿剂用量计算值相同，但由于矿土的变异性及杂质离子的影响，在浸矿剂用量相同的情况下不同矿体浸出效果显然不同。学者们根据生产企业的需要，以原辅材料为出发点，采用稀土质量单耗作为浸矿剂的用量标准。汤洵忠等[8]研究了湖南某轻稀土矿的浸出，品位0.1%的土样在“浸矿剂用量/稀土质量”之比(后用稀土质量单耗替代描述)为4的情况下，稀土浸出率达80%。XIAO等[9]研究了广西一带火山岩稀土矿，该矿土层性质复杂，渗透性较差，提高稀土质量单耗至11~13时可得到95%的浸出率。李琪等[10]通过试验发现，在控制浸出率为85%~95%的前提下，同为品位0.058%的矿土，福建土样的稀土质量单耗为6.6~7.7，而江西土样的稀土质量单耗为4.8~5.7。通过以上几组研究可以发现：相同品位、相同浸出率下，不同地区矿土稀土质量单耗不同；同一地区稀土质量单耗也不相同。

由上可知，根据稀土质量或矿土体积来确定浸矿剂用量的分配方式存在一定局限性。离子型稀土矿中稀土元素分别以离子相、水溶相、胶态相和矿物相形态赋存[11]，CHI等[12]研究了赣南地区稀土矿的组成，发现离子相稀土数量最多，最大占稀土总量的83.58%。离子相稀土的浸出主要依靠铵的交换反应，反应式见下式(1)。

$$\overline{\mathrm{RE}^{n+}}+n\mathrm{NH}_4^+ \rightleftharpoons \mathrm{RE}^{n+}+n\,\overline{\mathrm{NH}_4^+} \tag{1}$$

式中：$\overline{\mathrm{RE}^{n+}}$、$\overline{\mathrm{NH}_4^+}$分别表示土壤表面吸附态稀土、铵根离子；$\mathrm{RE}^{n+}$、$\mathrm{NH}_4^+$分别表示溶液中离子交换态稀土、铵根离子。

在交换反应中，铵根离子根据其作用不同[13]可分为以下几种类型：1) 离子交换态铵，指在溶液中参与离子交换反应的铵，其总量与稀土质量及可反应离子总量相关；2) 固定态铵，也叫专性吸附态铵，吸附类型为非静电过程的不可逆吸附，其总量与吸附剂比表面积相关；3) 水溶态铵，包括土壤微孔隙中的铵和物理吸附态铵，分别与矿土孔隙比和比表面积相关[14]。土壤中参与反应的阳离子包括稀土离子和杂质离子(Al^{3+}、Mg^{2+}和K^+等)，其具体数量和阳离子总量有关，与许秋华等[15]研究赣南不同地区矿土在相同浸出条件下的浸出结论一致。

综上所述，铵的消耗与稀土质量、矿土比表面积、矿土孔隙比及阳离子交换总量有关。为方便后续数据处理，把矿土比表面积和孔隙比这两个因素用矿土体积替代，即矿土体积、稀土质量和阳离子交换总量均可作为确定浸矿剂用量的参照依据。

为研究浸矿剂用量的最佳参照依据，实现浸矿剂高效低耗分配，本文根据福建某矿山原矿尾矿地质统计结果和现场注液实验，对实验结果进行数学统计。在前人的研究基础上，采用两种浸矿剂用量计算模型—化学平衡理论模型[16]和修正DED模型[10]以及经验模型，研究浸矿剂用量和浸出率之间的关系，评价相关性。

1) 基于化学平衡理论得到的浸矿剂用量计算模型，具体见式(2)。

$$m_{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}}=\frac{\varepsilon^{n+1}n^n\alpha_{\mathrm{REO}}M_{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}}}{2(1-\varepsilon)K_{\mathrm{t}}M_{\mathrm{REO}}}m_{\mathrm{REO}} \tag{2}$$

式中：$m_{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}}$和$m_{\mathrm{REO}}$分别表示硫酸铵和稀土的质量，g；$M_{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}}$和$M_{\mathrm{REO}}$分别表示硫酸铵和稀土的摩尔质量，g/mol；$\varepsilon$表示稀土浸出率，%；$n$表示反应摩尔比；$\alpha_{\mathrm{REO}}$代表稀土原矿品位，%；$K_{\mathrm{t}}$表示反应质量作用商。

对于同一性质的矿样，原矿品位β、K_{t}为定值；稀土、硫酸铵的摩尔质量M均为定值。李永绣[17]研究发现，离子交换过程中反应摩尔比为1∶2，故n取2；式(2)可以变换为式(3)。

$$q=\frac{a\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \tag{3}$$

式中：q表示单耗；a表示所有已知定值的计算结果，具体数值为常数。

2) 基于改进DED模型，具体见式(4)。

$$\begin{cases}\rho_1=\left[\dfrac{3\varepsilon M_{\mathrm{NH}}}{K_1}\left(\dfrac{\alpha_{\mathrm{REO}}}{M_{\mathrm{REO}}}+\dfrac{\alpha_{\mathrm{Al}}}{M_{\mathrm{Al}}}\right)\right]^{1/n}\\ q_{\mathrm{N}}=3\varepsilon M_{\mathrm{NH}}\left(\dfrac{\alpha_{\mathrm{REO}}}{M_{\mathrm{REO}}}+\dfrac{\alpha_{\mathrm{Al}}}{M_{\mathrm{Al}}}\right)+\rho_1\beta+Q_{\mathrm{MAX}}^{\mathrm{2nd}}\end{cases} \tag{4}$$

式中：q_{N}表示铵的总消耗，g/g；α_{REO}、α_{Al}分别表示稀土离子和铝离子品位，%；M_{Al}表示铝的相对分子质量，g/mol；ρ_1为反应平衡时铵根离子浓度，g/L；β为液固体积比，$\mathrm{cm^3/cm^3}$；n为反应摩尔

比，通过拟合得出，取值为2；K_1为平衡系数；Q_{MAX}^{2nd}表示专性吸附铵的用量，mg/g。

对于相同性质的矿土，原矿品位α、K_1为定值；反应式中稀土和硫酸铵的摩尔质量为定值；Q_{MAX}^{2nd}为专性吸附铵，通过实验可知其结果同样为定值；则公式(4)可变化为公式(5)。

$$q=a\varepsilon+b\varepsilon^{1/2}+c \tag{5}$$

式中：a、b、c为公式已知定值的计算结果，用常数替代。

3) 经验模型。矿区土壤中阳离子主要以一价、二价和三价为主，其他高价元素存在但含量较少，这些阳离子都可以与浸矿剂发生反应，具体反应式如式(6)所示。

$$A_iX+n_i(NH_4^+)\rightleftharpoons A_i^{n_i+}+(NH_4)_{n_i}X \tag{6}$$

式中：A_i表示不同类型的阳离子；n_i表示阳离子所带电荷数；X表示土壤固相。

根据电荷守恒，建立三次指数拟合方程，其余变量用常数替代，具体见表达式(7)。

$$q=a\varepsilon^{1/3}+b\varepsilon^{1/2}+c\varepsilon+d \tag{7}$$

式中：a、b、c、d为任意常数。

由上可知，化学平衡理论模型和修正DED模型中均把稀土质量默认为浸矿剂用量参照依据。因此，本文以现场工业实验为数据采集基础，通过数学统计的方法，采用化学平衡模型、修正DED模型、经验模型对稀土浸出率与稀土矿山质量单耗、体积单耗、阳离子交换总量单耗之间进行相关性评价，得出高杂质条件下最合适的浸矿剂用量参照依据。

1 实验

1.1 实验场地

本次实验选在中国福建某稀土矿山，工作区高程为763.61~812.13 m，属低山地貌类型，地势北高南低。矿区稀土矿含量较丰富，以风化壳离子吸附型稀土矿为主，通过ICP−单道扫描化验后测得矿山主要阳离子含量和离子相稀土配分，结果如表1和2所示。

由表1可知，离子相中，稀土占总阳离子质量的22%，属于高杂质矿土；根据其配分结果可知矿区类型为低钇富镧型稀土。

表1 矿山主要阳离子含量

Table 1 Main cation content in mine

Cationic species	Content/(mg·g^{-1})
RE	0.58
Al	0.103
Na	0.082
K	0.056
Mg	0.033
Ca	1.79

表2 矿区稀土离子相配分

Table 2 Distribution of ion-phase rare earth minerals

Ion species	Mass fraction/%	Ion species	Mass fraction/%
Y_2O_3	14.71	Tm_2O_3	0.19
La_2O_3	33.79	Lu_2O_3	0.17
Pr_6O_{11}	7.20	Tb_4O_7	0.49
Nd_2O_3	23.39	Eu_2O_3	0.63
Sm_2O_3	4.12	Yb_2O_3	1.23
Gd_2O_3	3.26	Er_2O_3	1.43
Dy_2O_3	2.54	Ho_2O_3	0.44
CeO_2	6.41		

本次实验矿块面积为4726 m^2，稀土总资源量为19.55 t，平均品位为0.0436%。对原矿探矿资料采用离子型稀土矿绿色开采三维分析软件计算，得到原矿资源量和品位分布云图，如图1所示。

1.2 实验方法

将实验区域分成若干4 m×4 m的注液单元，编号为1~299。选用硫酸铵作为浸矿剂，按质量分数3%(占单元浸矿剂总量50%)、2%(占单元浸矿剂总量25%)、1%(占单元浸矿剂总量25%)依次加入，每个单元累计加入110~1400 kg不等浸矿剂。期间记录每天各单元的注液量和浓度，停止注液六个月后取尾矿，化验稀土含量，对比前期探矿资料数据，分析浸出情况。

1.3 分析方法

1.3.1 实验数据定义

本文用到的一些物理量定义如下：

$$\varepsilon=\frac{Q_{ROM}-Q_T}{Q_{ROM}}\times 100\% \tag{8}$$

$$q_M=\frac{m_{NH}}{Q_{ROM}} \tag{9}$$

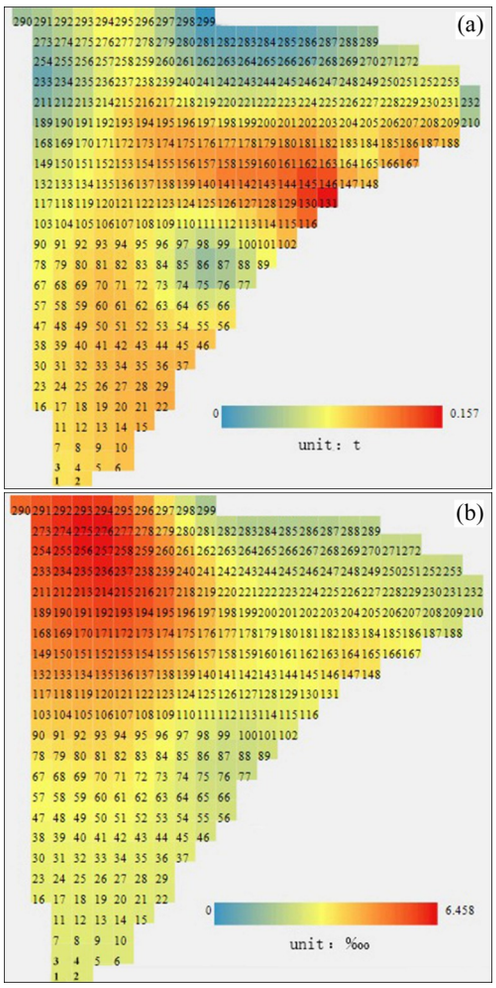

图1　原矿资源量和品位分布云图

Fig. 1　Cloud map of resources(a) and grade distribution(b) of raw ore

$$q_V=\frac{m_{\mathrm{NH}}}{V} \tag{10}$$

$$q_C=\frac{m_{\mathrm{NH}}}{n} \tag{11}$$

式中：Q_{ROM}表示原矿稀土资源量，kg；Q_{T}表示尾矿稀土残留量，kg；m_{NH}表示加入的硫酸铵质量，kg；V表示矿土体积，m^3；n表示阳离子交换总量，cmol；q_M表示稀土质量单耗，指单位稀土消耗的浸矿剂质量，kg/kg；q_V表示矿土体积单耗，指单位体积矿土消耗的浸矿剂质量，kg/m^3；q_C表示阳离子交换总量单耗，指单位阳离子交换总量消耗的浸矿剂质量，kg/cmol。

1.3.2　测试方法

稀土离子的测试采用ICP−MS检测法[18]，铵根离子的测试采用纳氏试剂法[19]，阳离子交换量测试采用三氯化六铵合钴溶液测定法[20]。

2　结果及分析

2.1　实验结果

根据尾矿化验结果，采用离子型稀土矿绿色开采三维分析软件分析，得到尾矿品位分布云图如图2所示；通过式(8)计算各采样点浸出率，得到浸出率分布云图如图3所示。

2.2　注液量与浸出率的数学统计

根据式(9)~(11)计算每个单元质量单耗、体积单耗和阳离子交换总量单耗，对各单元按浸出率高低进行归纳分类，统计各浸出率区间内单耗的平均值，其结果见表3。

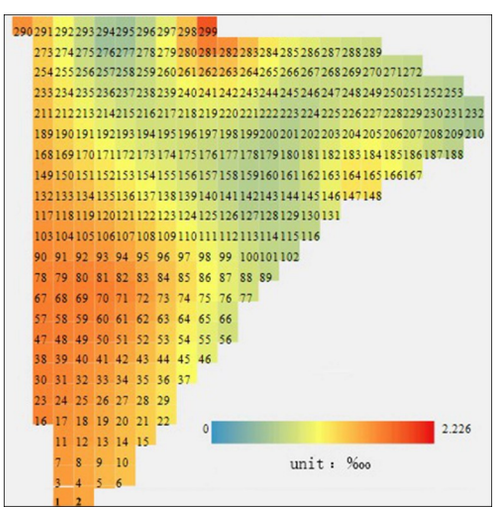

图2　尾矿稀土品位分布云图

Fig. 2　Cloud map of rare earth grade distribution of tailings

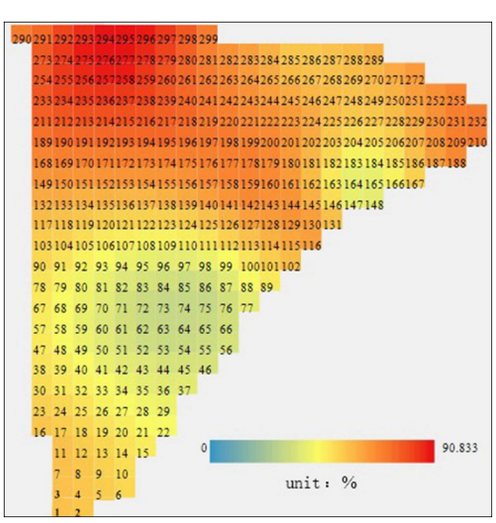

图3　稀土浸出率分布云图

Fig. 3　Cloud map of rare earth leaching rate distribution

表3 不同浸出区间下的注液情况汇总表

Table 3 Summary of liquid injection conditions at different leaching intervals

Leaching rate interval/%	Average leaching rate/%	Average current consumption			Unit number
		q_M/(kg·kg^{-1})	q_V/(kg·m^{-3})	q_C/(kg·cmol^{-1})	
＜50	37.94	6.54	3.90	8.24	2, 3, 4 and 75 units
50−60	53.85	7.94	4.65	10.39	5, 14, 20 and 20 units
60−70	65.91	8.40	4.76	10.69	97, 108, 116 and 22 units
70−75	72.65	9.74	5.45	12.25	98, 109, 122 and 33 units
75−80	77.74	9.81	6.16	16.29	110, 111, 123 and 46 units
80−85	81.92	10.15	6.61	18.06	112, 125, 126 and 33 units
85−88	86.50	12.63	9.30	23.60	208, 209, 226 and 10 units
＞88	89.64	13.01	10.17	27.62	227, 228, 230 and 11 units

由表3结果可知，浸矿剂用量和浸出率呈正相关。以阳离子交换量单耗结果q_C为例，假设目标为提高7%左右浸出率，从65.91%提高到72.65%和从81.92%提高到89.64%，所增加的浸矿剂用量明显不同(前者为1.56 kg/cmol，后者为9.56 kg/cmol)。由此可知，当浸出率较低时，适当提高浸矿剂用量对提高稀土浸出率效果明显，高浸出率下仅靠增加用量对浸出效果提升不大。根据离子交换反应式(1)，当RE^{n+}浓度不足时，增加NH_4^+可促使反应向正向移动，直至反应平衡；平衡后继续增加铵根离子浓度，浸出溶液黏度增大，反应速度降低，RE^{n+}浓度提升不明显[21]，土壤中残留硫酸铵含量上升，不符合“高效、低耗”等原则。因此，先确定一个合适的参照依据，进而合理分配浸矿剂用量，对指导企业生产意义重大。

2.3 相关性评价

为确定合适的浸矿剂用量的参照依据，分别采用化学平衡模型、修正DED模型和经验模型，对三种单耗(q_M、q_V及q_C)和浸出率进行拟合，评价参照依据和稀土浸出率之间的相关性。

2.3.1 化学平衡模型拟合结果

用化学平衡模型(见式(3))拟合单耗和浸出率之间的关系，具体结果如图4所示。

由图4可知，$R^2_{q_C}(0.82)>R^2_{q_V}(0.71)>R^2_{q_M}(0.16)$。在化学平衡模型中，阳离子交换总量单耗相关度最高。稀土质量单耗在计算用量时仅考虑稀土和浸矿剂的反应摩尔比，忽略了杂质离子对浸矿剂的消耗，故相关性较差；相关研究显示[22]，杂质离子的数量与浸矿剂用量呈正比，无法忽略不计。此外，

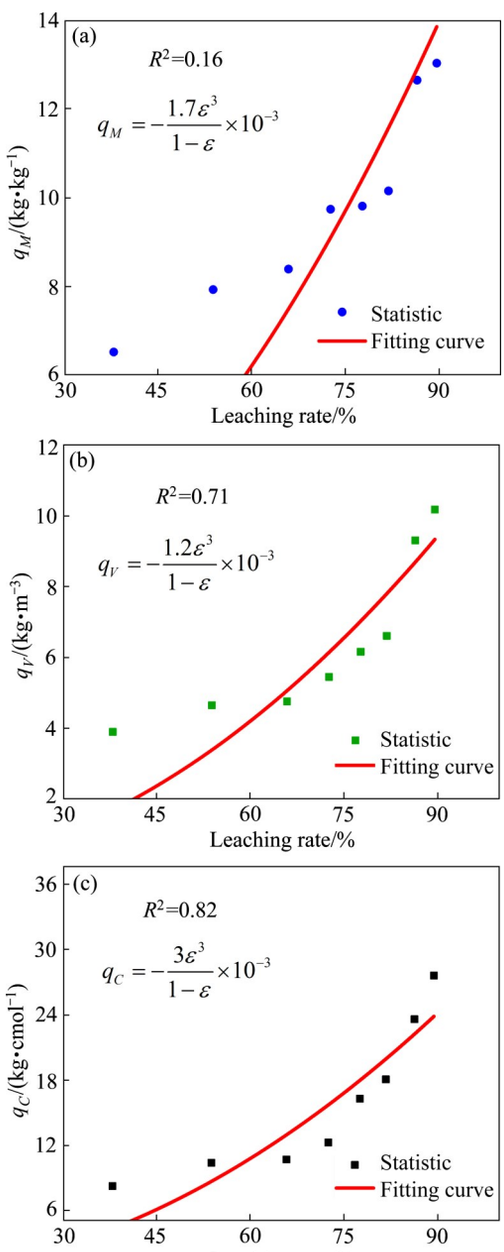

图4 化学平衡模型拟合结果

Fig. 4 Fitting results of chemical equilibrium model

由于三个相关度都低于正常值，说明化学平衡模型在高杂质的矿山中效果一般，仅在实验室条件下适用。

2.3.2　修正DED模型拟合结果

用修正DED模型(见式(5))对相关数据进行拟合，具体结果如图5所示。

由图5可知，$R^2_{q_C}(0.91)>R^2_{q_M}(0.90)>R^2_{q_V}(0.86)$。浸出率为40~50%时拟合曲线出现了下滑，具体物理意义为：修正DED模型在计算时包含了专性吸附铵，此时浸出率低、浸矿剂用量不足，专性吸附铵未达最大值[23]。在修正DED模型中，阳离子交换总量单耗相关性最高。

2.3.3　经验模型拟合结果

用经验公式(见式(7))对相关数据进行拟合，具体结果如图6所示。

由图6可知，$R^2_{q_C}(0.99)>R^2_{q_V}(0.96)>R^2_{q_M}(0.94)$，

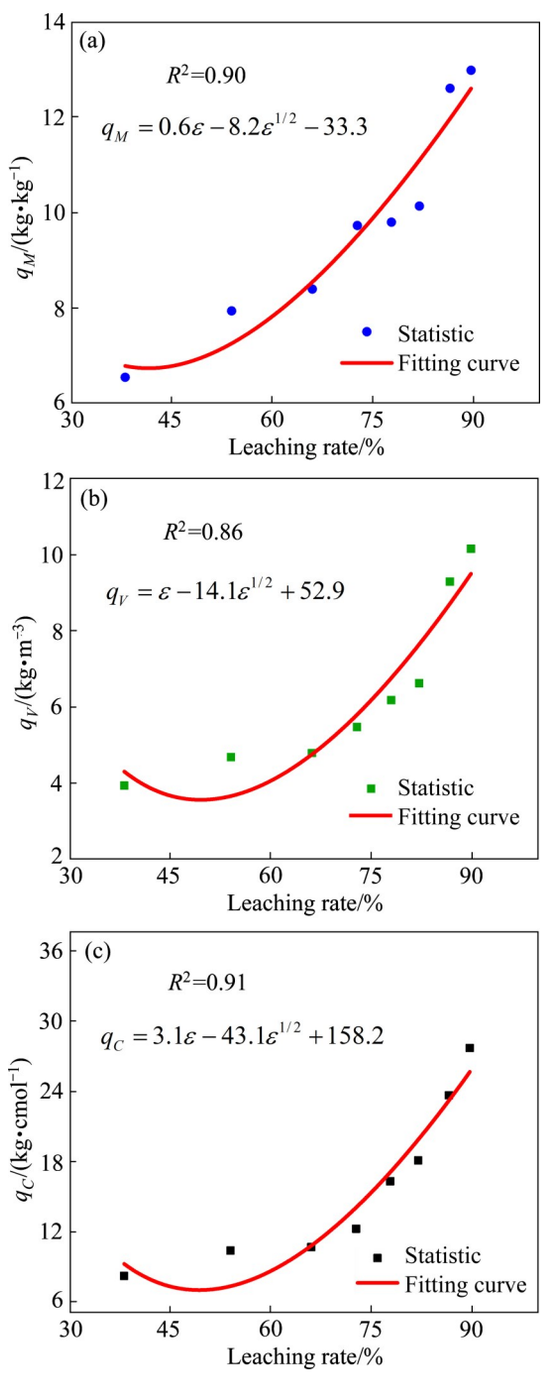

图5　修正DED模型拟合结果

Fig. 5　Fitting results of modified DED model

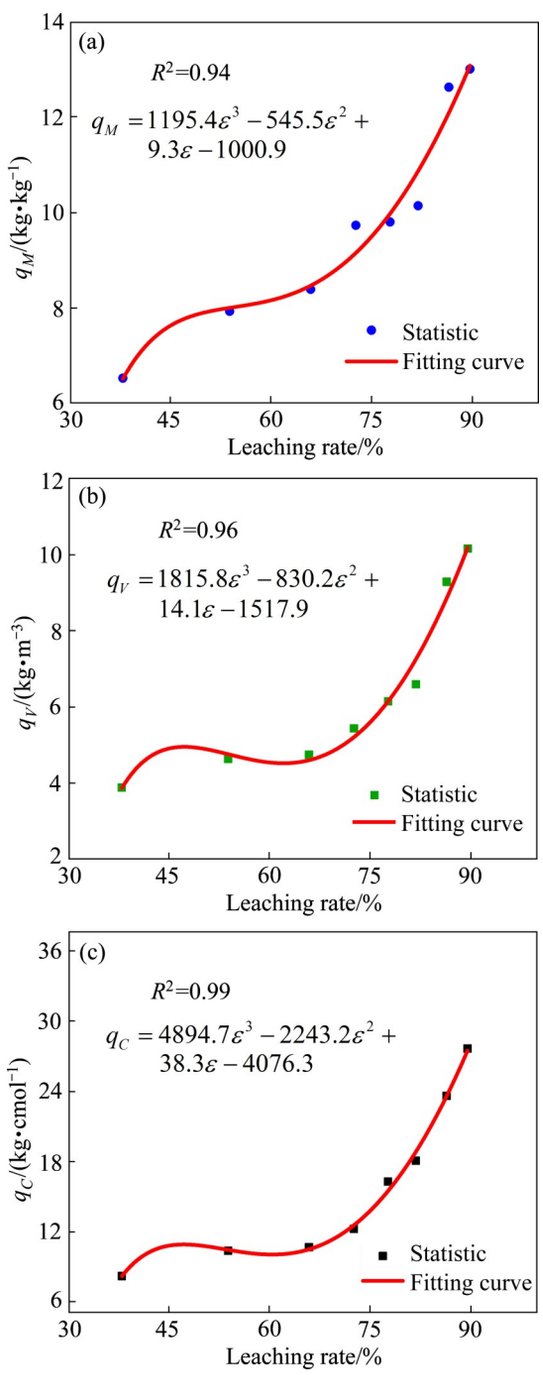

图6　经验模型拟合结果

Fig. 6　Fitting results of empirical model

三种参照依据与浸出率之间均表现出较高的相关性。经验模型与理论模型相比，在理论上的限制更少，所以其总体R^2值更高。虽然经验模型在理论层面略显薄弱，但其侧重反映了浸矿中的离子交换过程，能在一定程度上体现两者之间的关系。因此，可以通过比较R^2值来判断参照依据和浸出率的相关性。从最终结果看，阳离子交换总量单耗相关性最高。

2.3.4 讨论

由上述结果可知，统计后制成汇总如表4所示。

由表4可知，在经验模型中，阳离子交换总量单耗相关度最高，R^2达0.99；在理论模型中，化学平衡模型和修正DED模型相关性结果显示，阳离子交换总量单耗相关度均为最高值，R^2分别为0.82和0.91。综合三个模型的相关度结果，发现阳离子交换总量单耗与稀土质量单耗和矿土体积单耗相比，其与浸出率之间具有更高的相关性。以下分析三种参照依据的优劣：

1) 以稀土质量作为浸矿剂用量参照依据，计算时仅包括部分离子交换态铵的消耗(稀土离子交换反应的消耗)，忽略了其他杂质阳离子影响，也没有包含固定态和水溶态铵的消耗。浸出液中存在稀土离子和杂质离子会同铵根离子产生竞争交换，发生稀土离子再吸附现象[24−25]，影响浸出效果，由此可看出杂质离子的存在会影响浸矿剂用量。本次实验所在场地离子相稀土仅占阳离子总质量的22%，故采用稀土质量作为浸矿剂用量参照依据，其单耗与浸出率之间相关性较差。

2) 以矿土体积作为浸矿剂用量参照依据，本质上看是对矿土性质做均一化处理，计算时包括离子交换态、固定态和水溶态铵的消耗。与稀土质量单耗相比，矿土体积单耗与浸出率之间相关性更高，原因是计算离子交换态铵时，考虑了杂质离子对浸矿剂的消耗，在统计铵的总消耗时也包含了固定态和水溶态铵。但由于矿体本身存在变异性[26]，单位体积内浸矿剂消耗量必不相等；其次矿土体积不能完全代表比表面积和孔隙率，固定态和水溶态铵的统计值与实际值相比存在一定偏差，故选用矿土体积为参照依据存在不足。

3) 以阳离子交换总量作为浸矿剂用量参照依据，在计算时包括离子交换态和固定态铵的消耗(阳离子总量由测试溶液浓度差确定，包含离子交换态和固定态的阳离子[23])，忽略了水溶态铵的消耗。相比稀土质量单耗，本方法考虑了杂质离子消耗的铵及固定态铵，与浸出率之间具有更高的相关性。与矿土体积单耗相比，虽然缺少水溶态铵的统计，但相关研究显示水溶态铵含量较少，仅占三相铵含量10%左右[27]；且本方法可以准确地描述离子交换态铵的消耗。池汝安等[5]的研究结果显示，离子交换态铵最高可占总铵含量的80%[15]以上，在计算浸矿剂用量时的权重高于水溶态铵，因此，阳离子交换总量单耗与浸出率之间具有更好的相关性。

综上所述，以稀土质量为参照依据，用量误差主要来源于参与反应的杂质离子，杂质含量越高则误差越大；以矿土体积为参照依据，用量误差主要来源于计算时矿体的变异性，在矿体变异性特征比较明显时该方法误差较大；以阳离子交换总量为参照依据，用量误差主要来源于水溶态铵，但因水溶态铵含量较少，且占比最大的离子交换态铵可以被准确统计，所以该方法实际误差最小。结合数学统计结果及理论分析，在高杂质矿山中，建议选择浸矿剂用量误差最小的阳离子交换总量作为浸矿剂用量的参照依据。

表4 数学拟合汇总

Table 4 Summary of mathematical fitting

Formula	Source	Relevancy		
		q_M	q_V	q_C
$q=\frac{a\varepsilon^3}{1-\varepsilon}$	Chemical equilibrium model	0.16	0.71	0.82
$q=a\varepsilon+b\varepsilon^{1/2}+c$	Modified DED model	0.90	0.86	0.91
$q=a\varepsilon^{1/3}+b\varepsilon^{1/2}+c\varepsilon+d$	Empirical model	0.94	0.96	0.99

3　结论

1) 通过工业实验，统计并归纳稀土质量单耗、矿土体积单耗和阳离子交换总量单耗数据，使用浸矿剂用量计算模型评价三种单耗和稀土浸出率之间的关系。相关性评价结果显示：从经验模型看，$R^2_{q_C}(0.99)>R^2_{q_V}(0.96)>R^2_{q_M}(0.94)$；从理论模型看：化学平衡模型中，$R^2_{q_C}(0.82)>R^2_{q_V}(0.71)>R^2_{q_M}(0.16)$；修正 DED 模型看，$R^2_{q_C}(0.91)>R^2_{q_M}(0.90)>R^2_{q_V}(0.86)$。由此可认为阳离子交换总量单耗与浸出率之间相关性最好。

2) 通过对三种参照依据的实质进行分析可知，以稀土质量为参照依据，用量误差主要来源于杂质离子；以矿土体积为参照依据，用量误差主要来源于矿体的变异性；以阳离子交换总量为参照依据，用量误差主要来源于水溶态铵。在高杂质条件下，水溶态铵带来的用量误差小于矿体变异性和杂质离子，因此以阳离子交换总量为参照依据产生的浸矿剂用量误差最小。结合三种模型的相关性评价结果，建议选择阳离子交换总量作为高杂质矿山浸矿剂用量的参照依据。

3) 本次实验仅统计福建某高杂质稀土矿块硫酸铵体系下的浸出结果，未来将按照矿山配分类型和空间位置的不同，分别对两个方面进一步展开交叉性研究。通过确定合适的浸矿剂用量参照依据，优化浸矿剂用量，最终实现科学指导生产的重要意义。

REFERENCES

[1] HUANG K H, JIA Y, WANG S, et al. A novel method for synthesis of styryl phosphonate monoester and its application in La(III) extraction[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(6): 649−656.

[2] BERN C R, YESAVAGE T, FOLEY N K. Ion-adsorption REEs in regolith of the liberty Hill pluton, South Carolina, USA: An effect of hydrothermal alteration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 172: 29−40.

[3] 赵 芝,王登红,陈振宇, 等. 南岭离子吸附型稀土矿床成矿规律研究新进展[J]. 地质学报, 2017, 91(12): 2814−2827.
ZHAO Zhi, WANG Deng-hong, CHEN Zhen-yu, et al. Progress of research on metallogenic regularity of ion-adsorption type REE deposit in the nanling range[J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(12): 2814−2827.

[4] TIAN J, CHI R A, YIN J Q. 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.

[5] 池汝安, 刘雪梅. 风化壳淋积型稀土矿开发的现状及展望[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(2): 129−140.
CHI Ru-an, LIU Xue-mei. Prospect and development of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 2019, 37(2): 129−140.

[6] 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.

[7] 彭 燕, 何国金, 张兆明, 等. 赣南稀土矿开发区生态环境遥感动态监测与评估[J]. 生态学报, 2016, 36(6): 1676−1685.
PENG Yan, HE Guo-jin, ZHANG Zhao-ming, et al. Eco-environmental dynamic monitoring and assessment of rare earth mining area in Southern Ganzhou using remote sensing[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(6): 1676−1685.

[8] 汤洵忠, 李茂楠, 杨 殿. 离子型稀土原地浸析采矿室内模拟试验研究[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1999, 30(2): 133−136.
TANG Xun-zhong, LI Mao-nan, YANG Dian. The research of indoor simulation experiments of the ion absorbed rare earth mineral in situ leach mining[J]. Journal of Central South University of Technology(Natural Science), 1999, 30(2): 133−136.

[9] XIAO Y F, LIU X S, FENG Z Y, et al. Role of minerals properties on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(5): 545−552.

[10] 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.
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.

[11] HE Z Y, ZHANG Z Y, YU J X, et al. Process optimization of rare earth and aluminum leaching from weathered crust elution-deposited rare earth ore with compound ammonium salts[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(4): 413−419.

[12] CHI R A, IAN J, LI Z J, et al. Existing state and partitioning

of rare earth on weathered ores[J]. Journal of Rare Earths, 2005(6): 756−759, 643.

[13] 黄万抚, 邹志强, 钟祥熙, 等. 不同风化程度离子型稀土矿赋存特征及浸出规律研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(2): 253−261.
HUANG Wan-fu, ZOU Zhi-qiang, ZHONG Xiang-xi, et al. Occurrence characteristics and leaching rules of different weathering rare earth ores[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earth, 2017, 35(2): 253−261.

[14] 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 ionic type rare earth ore area[J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(3): 108−116.

[15] 许秋华, 杨丽芬, 张 丽, 等. 基于浸取 pH 依赖性的离子吸附型稀土分类及高效浸取方法[J]. 无机化学学报, 2018, 34(1): 112−122.
XU Qiu-hua, YANG Li-fen, ZHANG Li, et al. Classification and high efficient leaching of ion adsorption rare earth based on Its pH dependence[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 34(1): 112−122.

[16] 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-type rare earth ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1781−1789.

[17] 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: 172−174.
LI Yong-xiu. Ion adsorption rare earth resources and their green extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 172−174.

[18] DENG Z X, QIN L, WANG G S, et al. Metallogenic process of ion adsorption REE ore based on the occurrence regularity of La in kaolin[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 112: 103022.

[19] 都业俭, 李 靖, 姜玉娟, 等. 快速测定稀土产品中氨氮含量[J]. 稀土, 2017, 38(2): 93−99.
DU Ye-jian, LI Jing, JIANG Yu-juan, et al. Rapid determination of ammonia nitrogen content in rare earth products[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(2): 93−99.

[20] NF X31−440−2011, 利用三氯六氨络钴溶液测定有效阳离子交换量(CEC)和可交换阳离子判定土壤质量[S].
NF X31−440−2011, The effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations were determined by hexammine cobalticchloride solution to determine the soil quality[S].

[21] 刘 剑. 浸矿剂浓度对混合岩离子型稀土矿浸出率的影响[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016: 14−18.
LIU Jian. Effect of leaching agent concentration on the leaching rate of migmatite ionic rare earth ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016: 14−18.

[22] 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.

[23] 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 Dian-zuo. Studies of ion exchange equilibrium in clay minerals of adsorbed rare earth[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1991, 22(2): 142−148.

[24] 王观石, 谢芳芳, 罗嗣海, 等. 原地浸矿经验注液下离子型稀土浸出和氨氮残留规律[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(6): 1454−1465.
WANG Guan-shi, XIE Fang-fang, LUO Si-hai, et al. Law of ionic rare earth leaching and ammonia-nitrogen residue under in-situ leaching empirical injection[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(6): 1454−1465.

[25] HE Z Y, ZHANG Z Y, YU J X, 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.

[26] 周亦明. 基于克里金法的离子型稀土矿储量估算研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020: 10−12.
ZHOU Yi-ming. Research on reserve estimation method of ionic rare earth ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020: 10−12.

[27] 徐春燕. 离子型稀土土壤吸附铵态氮规律研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017: 31−34.
XU Chun-yan. Study on adsorption law of ammonium and nitrogen in ionic rare earth soil[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017: 31−34.

Reference basis of ammonium sulfate dosage during leaching process of high impurity ionic rare earth

ZHANG Shuo[1], QIN Lei[1], WANG Guan-shi[1], LUO Si-hai[1, 2], PENG Chen-liang[1], DENG Guo-qiang[3]

(1. School of Civil and Surveying and Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. School of Civil Engineering and Architecture, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330000, China;
3. Longyan Rare Earth Development Co., Ltd., Longyan 364000, China)

Abstract: The amount of leaching agent for ionic rare earth ore is an important factor affecting the leaching rate, its reference basis determines the difference of estimated results. In the leaching process, the consumption of ammonium ions is related to the mass of rare earth, the volume of ore and the total amount of cation exchange, so these three factors can be used as a reference for the dosage of leaching agent. At present, the selection of reference basis in the industry relies more on traditional experience and lacks of evaluation of reference. In view of this problem, this paper adopts mathematical statistical method to the original leaching data, and studies the relationship between different reference basis and leaching rate: taking a ore block in Fujian Province, China as the experimental object, the experiment of injection with different dosages of leaching agent was carried out. Using the calculation model of leaching agent dosage, such as chemical equilibrium model, the modified DED model and experience model, the correlation between different reference basis and leaching rate were evaluated. The results show that, from the empirical model, $R^2_{q_C}(0.99) > R^2_{q_V}(0.96) > R^2_{q_M}(0.94)$, from the modified DED model, $R^2_{q_C}(0.919) > R^2_{q_M}(0.90) > R^2_{q_V}(0.86)$. Thus, it can be assumed that the correlation between the total cation exchange and leaching rate is the best. On this basis, the error causes of the amount of leaching agent produced by the three reference bases were analyzed. It is found that the relative error produced by the total cation exchange as reference basis is the smallest in the high impurity environment. Therefore, based on the correlation evaluation results and theoretical analysis, it is suggested to choose the total cation exchange as the reference basis for leaching agent dosage of high impurity ionic rare earth ore.

Key words: ion-absorbed rare earth; mathematical statistics; calculation model of leaching agent dosage; rare earth content; ore volume; cation exchange capacity

---

Foundation item: Projects(52164008, 51874147) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects(2019YFC1805101, 2019YFC0605001) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(20194AFD44003) supported by the State Key Laboratory Cultivation Program of China

Received date: 2021-08-12; **Accepted date:** 2021-10-13

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

(编辑　李艳红)