



风化壳淋积型稀土矿中残留铵盐的洗脱及检测

欧阳泽¹, 黄书鑫¹, 汪 焱¹, 余军霞¹, 池汝安²

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 武汉 430200;

2. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 武汉 430000)

摘 要: 风化壳淋积型稀土矿原地浸矿中产生大量残留铵盐, 其缓慢释放对矿区周边环境造成严重污染, 实时测定残留铵盐在矿体中的分布对于残留铵盐的高效处理意义重大。本文旨在筛选一种快速残留铵盐洗脱液, 并结合氨气敏电极检测实现风化壳淋积型稀土矿中残留铵盐的实时检测。为此, 研究了NaCl、KCl、CaCl₂、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃、K₂CO₃溶液对残留铵盐的洗脱过程和脱除率。结果表明: 三种金属的碱溶液对残留铵盐的洗脱速率和效果均高于碳酸盐和氯化物。在三种碱溶液中, NaOH对残留铵盐的洗脱在10 min内完成, 洗脱率为90%, 并且洗脱液无需再经pH调节, 可直接采用氨气敏电极测定NH₄⁺浓度, 方便快捷。采用NaOH洗脱-氨气敏电极检测联合法可实现稀土矿中残留铵盐的高效检测。

关键词: 风化壳淋积型稀土矿; 残留铵盐; 洗脱; 实时检测

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3147-11

中图分类号: TQ09

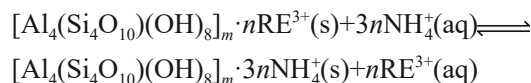
文献标志码: A

引文格式: 欧阳泽, 黄书鑫, 汪 焱, 等. 风化壳淋积型稀土矿中残留铵盐的洗脱及检测[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3147–3157. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42257

OUYANG Ze, HUANG Shu-xin, WNAG Yi, et al. Elution and detection of residual ammonium salts in weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3147–3157. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42257

稀土(Rare earth)被称为“工业维生素”^[1], 是一种能显著改善材料性能的工业元素, 已成为重要的战略资源^[2]。稀土元素主要由镧系、铈和钇组成。根据稀土元素的物理化学性质, 可将其分为三类: 1) 轻稀土, 包括镧、铈、镨、钕、钐; 2) 中稀土, 包括钐、铈、钆、铽、镱; 3) 重稀土, 包括铽、钐、铈、镧、钕^[3]。稀土矿(Rare earth ore)包括矿物型稀土矿和风化壳淋积型稀土矿。风化壳淋积型稀土矿富含中重稀土元素, 主要分布在中国南方的广东、江西、云南、广西、福建等七省(区)^[4-5]。风化壳淋积型稀土矿中稀土元素主要以

离子态存在, 并以水化或羟基水合离子的形式吸附在黏土矿物上, 因此, 稀土元素可以以铵盐为浸取剂通过离子交换法浸出^[5-8]。其离子交换原理如下^[9]:



浸矿结束后大量铵盐残留在矿体中, 随着雨水的冲刷, 残留铵盐的释放会造成水体富营养化等严重的环境污染^[10-11], 并且水中残留超标的氨氮一旦经过微生物的转化成亚硝酸盐, 将对直接危害人体健康^[12]。因此, 迫切需要快速实时检测残留铵盐在

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1801801)

收稿日期: 2021-08-31; 修订日期: 2021-10-18

通信作者: 余军霞, 教授, 博士; 电话: 19986938875; E-mail: yujunxia_1979@163.com

矿体中的含量,为其高效淋洗脱除提供基础数据。然而,相关工作却鲜见报道。

NH_4^+ 在稀土矿中的赋存状态主要包括水溶态铵、离子交换态铵以及少量固定态铵,其中水溶态铵和离子交换态铵共占95%,固定态铵占5%^[13]。水溶态铵主要以范德华力、氢键等弱力作用吸附在黏土矿物表面;离子交换态铵主要通过离子交换反应,和黏土矿物表面大量的羟基活性位点结合;固定态铵则主要存在于黏土矿物中(主要为铝硅酸盐,为2:1或1:1层结构),铝氧八面体中的铝和硅氧四面体中的硅会发生同晶取代反应,固定态铵因平衡上述反应产生的负电荷,而被固定在黏土矿物结构中。HUANG等^[13]采用氯化镁为淋洗液时残留铵盐淋洗脱除率可达90%以上。风化壳淋积型稀土矿中残留铵盐的高效淋洗脱除为其高效检测提供了基础^[14]。

被洗脱后进入水相中的铵盐可采用分光光度法、离子色谱法、氨气敏电极法等检测方法^[15]。常用的分光光度法包括纳氏试剂分光光度法和水杨酸-次氯酸盐分光光度法,检测时稳定、灵敏,但所用的试剂毒性大、不易储存。离子色谱法检测范围广,但仪器不便于携带,不适用于 NH_4^+ 的实时检测。氨气敏电极测定氨氮,操作简单,无须对样品进行预处理,省去了絮凝沉淀或过滤操作,节约了分析时间,适合于大批量废水中氨氮含量的测定。氨气敏电极测定原理为:在强碱性溶液中铵盐转化为氨气,生成的氨气由于扩散作用通过半透膜(水和其他离子则不能通过),使氯化铵电解质薄膜层内 $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}=\text{NH}_4^++\text{OH}^-$ 反应向右移动,引起氢氧根离子浓度改变,由pH玻璃电极测得其变化,确定样品中氨氮的含量。氨气敏电极测定具有携带方便、检测速度快、灵敏度高等优点,然而,该检测方法却很少用于风化壳淋积型稀土矿的残留铵盐测定。

为了能高效、快速地检测风化壳淋积型稀土矿中的残留铵盐,本文以三大类金属化合物(NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3)作为洗脱液,研究了不同洗脱液中残留铵盐的淋洗脱除过程和淋洗脱除率,以及温度和时间对于洗脱过程的影响,通过红外光谱、XPS、XRF和XRD等表征探究了残留铵盐在稀土中的存在形式以及洗脱机理。最后筛选了高效的淋洗脱除剂,构

建了氨气敏电极实时检测洗脱液中 NH_4^+ 浓度的体系,实现了江西某风化壳淋积型稀土矿闭矿场中残留铵盐的检测。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用风化壳淋积型稀土矿样来自江西省某稀土矿山。其中稀土尾矿分别取自稀土矿山的山顶(1#)、山腰(2#)和山底(3#),山顶处取样深度为0~1000 cm,山腰处取样深度为0~900 cm,山底处取样深度为0~700 cm。将所取矿样进行干燥,之后筛分至粒径为75~150 μm 备用。所有使用的化学试剂,如碘化钾、碘化汞、硫酸铵、氯化钠、氯化钾、无水氯化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、无水碳酸钠、无水碳酸钾等,均为国药化学试剂有限公司(中国上海)生产的分析级化学品。

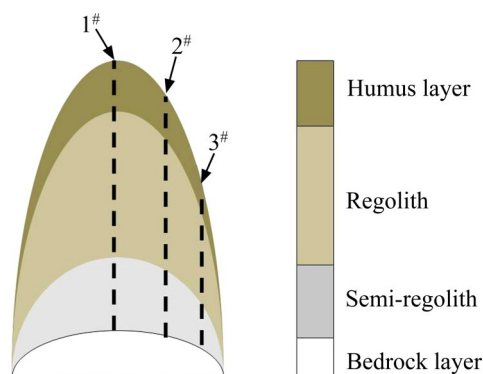


图1 稀土尾矿的采样示意图

Fig. 1 Sampling diagram of rare earth tailings

1.2 稀土矿对残留铵盐的吸附

将50.0 g稀土矿加入1000.00 mL初始浓度为3 mmol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中,在常温下搅拌吸附3h后离心分离,用紫外分光光度计(纳氏试剂比色法)测定上清液中的 NH_4^+ 浓度,测定稀土矿对 NH_4^+ 的吸附容量(q_e),将吸附后的矿样进行冷冻干燥,备用。

1.3 稀土矿中铵盐的洗脱

采用不同的金属氯化物(NaCl 、 KCl 、 CaCl_2)和常见的碱(NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3)作为洗脱液,探讨其对铵盐的洗脱。具体实验步骤为:将1.0 g饱和吸附铵盐的稀土矿加入20.00 mL不同浓度梯度(0~10 mmol/L)的洗脱液中,

在 25 ℃、250 r/min 条件下洗脱 3 h 后过滤, 用紫外分光光度计(纳氏试剂比色法)测定上清液中的 NH_4^+ 浓度。

NH_4^+ 的洗脱效率由式(1)计算:

$$\eta = \frac{\rho V}{q_c m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为洗脱效率; ρ 为稀土矿洗脱 NH_4^+ 的质量浓度, mg/L; V 为加入的洗脱液的体积, L; q_c 为稀土矿对 NH_4^+ 的吸附容量, mg/kg; m 为稀土矿质量, kg。

1.4 不同温度下稀土矿铵盐的洗脱动力学

在 250 r/min、不同温度条件下将 1.00 g 饱和吸附铵盐的稀土矿加到 20.00 mL 的洗脱液中洗脱, 定时取样, 测定上清液中 NH_4^+ 浓度。

NH_4^+ 的洗脱量由式(2)计算:

$$q = \frac{\rho V}{m} \quad (2)$$

1.5 实际稀土尾矿中残留铵盐实时的检测

实时称取 2.00 g 的稀土尾矿添加到 40.00 mL 的 NaOH 洗脱液(10 mmol/L)中, 震荡 10 min 之后, 将氨气敏电极插入洗脱液进行测定, 待示数稳定后记录, 再换算为铵盐浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

稀土矿的 XRD 谱见图 2。由图 2 可知, 稀土矿在 2θ 为 17.7°、20.3°、23.6°、26.9°、29.6°、37.7°、45.6°、50.1°、60.2° 等角度处出现衍射峰, 对照标准卡片得知该稀土矿由黏土矿物(伊利石、埃洛石、高岭石)、造岩矿物(长石、云母)、石英等成分组成^[16-17]。这些黏土矿物多呈颗粒或层状结构, 这样的形貌对于水的渗透以及 NH_4^+ 的吸附起了重要作用^[18-19]。采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定了稀土

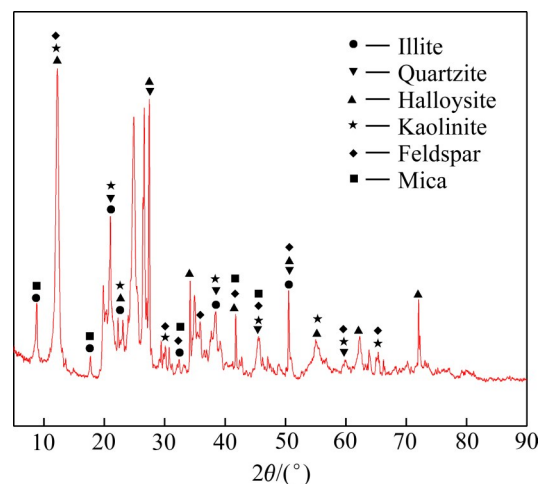


图2 稀土矿的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of rare earth ore sample

矿石的化学成分, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 稀土矿的主要化学成分中 SiO_2 占 51.79%, Al_2O_3 占 36.03%, 这是因为稀土矿中含有的黏土矿物主要是铝硅酸盐矿物, 含有较高的 Si 和 Al, 同时还含有少量 K、Mg 等。实验所用稀土矿中稀土元素含量为 0.067%。

2.2 风化壳淋积型稀土矿中残留铵盐的洗脱分析

风化壳淋积型稀土矿中残留铵盐主要以水溶态和离子交换态铵存在, 水溶态铵在水相中可直接溶解; 离子交换态铵可通过离子交换的方式洗脱, 其反应原理可用式(3)表示:



式中: REO 表示稀土矿; s 和 aq 分别表示固相和液相。

除此以外, 残留铵盐还可以通过与氢氧化根的酸碱中和反应转化成氨水, 从而被洗脱, 其反应方程式可用式(4)表示:

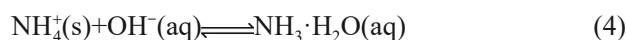


图 3 所示为金属盐溶液及其对应的常见碱和盐对稀土矿石中残留 NH_4^+ 的洗脱效率。由图 3 可知,

表 1 稀土矿的化学组成成分

Table 1 Chemical composition of rare earth ore (mass fraction, %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	CaO	ZrO_2	V_2O_5	MnO	Ga_2O_3	MgO
51.79	36.03	5.54	4.76	0.100	0.835	0.015	0.017	0.010	0.122	0.003	0.498
SO_3	WO_3	SrO	MoO_3	I	CdO	TeO_2	Co_3O_4	ZnO	RuO_4	P_2O_5	REO
0.041	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.056	0.002	0.089	0.067

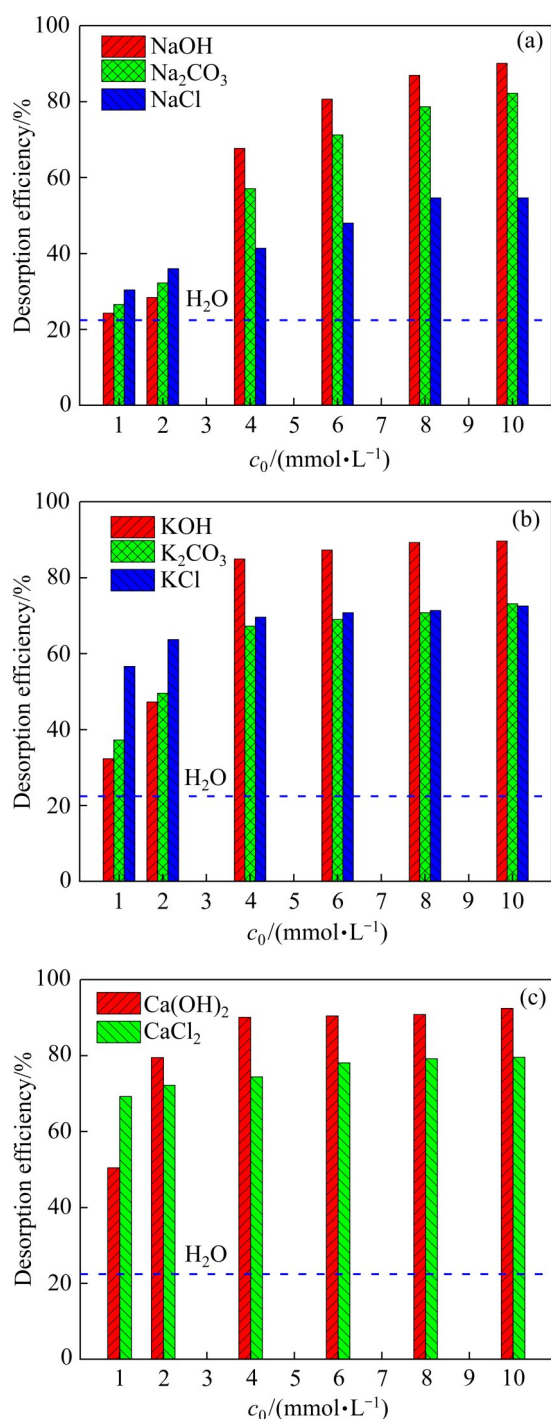


图3 洗脱液初始浓度对稀土矿中残留 NH_4^+ 洗脱率的影响

Fig. 3 Effects of initial concentrations of eluents on desorption efficiency of residual NH_4^+ in rare earth ore: (a) NaCl, Na_2CO_3 and NaOH solution; (b) KCl, K_2CO_3 and KOH; (c) CaCl and $\text{Ca}(\text{OH})_2$

蒸馏水的洗脱率显著低于其他洗脱液, 这可能是由于蒸馏水只能洗脱通过氢键力、范德华力等弱力吸附在矿石上的 NH_4^+ , 而金属盐、氯化物或者碱溶液

还可将离子交换态铵高效洗脱。由图3(a)~(c)可知, 当采用金属盐、氯化物和碱溶液为洗脱液时, 随着洗脱液初始浓度的增加, NH_4^+ 的洗脱率逐渐增加直至到达平衡, 这主要是因为高浓度洗脱液有助于离子交换反应或者酸碱中和反应的进行。以 NaCl、KCl、 CaCl_2 、NaOH、KOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 溶液为洗脱液时, NH_4^+ 的最大洗脱率分别为 54.67%、72.53%、79.56%、90.06%、89.67%、92.42%、82.21% 和 73.12%。洗脱效率由大到小的顺序为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KCl} > \text{NaCl}$ 。同种金属对应的洗脱液中, 氢氧化物洗脱效果最好。这可能是因为其中除了含有可与 NH_4^+ 发生离子交换的金属离子以外, 还有能与 NH_4^+ 发生化学反应的 OH^- ; 在脱附的同时产生氨气并溶于水, 两种反应的协同作用促进了矿物表面 NH_4^+ 的释放, 使得残留铵盐的脱附率增大。而碳酸盐在溶液中产生的 OH^- 较少, 所以洗脱效果弱于氢氧化物。氯化物中只有金属离子与 NH_4^+ 发生离子交换, 洗脱效果弱于对应的氢氧化物以及碳酸盐。相较于钠盐和钾盐, 钙盐对残留铵盐的洗脱效率最高, 这主要是由于 Ca^{2+} 的离子特性。 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的水合离子半径分别是: 0.358、0.331 和 0.412 nm, 三种金属离子的电负性分别为 0.93, 0.82 和 1.01^[20]。 Ca^{2+} 因其高的电负性更容易取代稀土矿表面离子交换态铵。

图4所示为洗脱前后稀土矿的红外光谱。由图4可知, N—H 所对应的 1400 cm^{-1} 左右的特征吸收

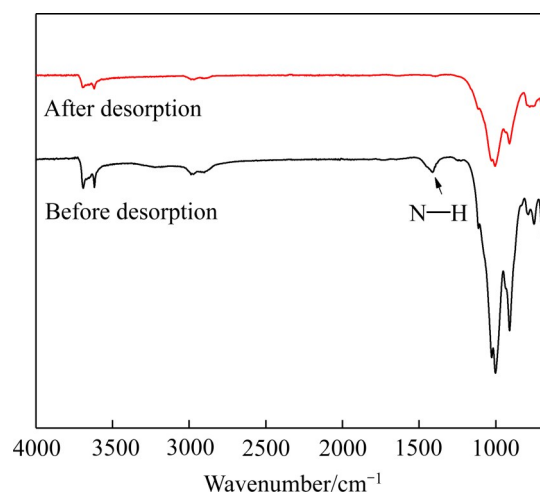


图4 洗脱前后稀土矿的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of rare earth ore before and after desorption

峰强度在洗脱后明显下降^[21],表示稀土矿中的 NH_4^+ 含量在洗脱后明显降低。图5所示为洗脱前后稀土矿中N 1s和Na 1s的XPS谱。由图5可知,洗脱后矿样中的N含量降低,同时Na含量明显增加,这表示NaOH与残留铵盐之间经过上述具有协同作用的两种反应后,将稀土矿中残留的 NH_4^+ 去除。Na含量的增加同样也证实了NaOH对 NH_4^+ 的高效洗脱。

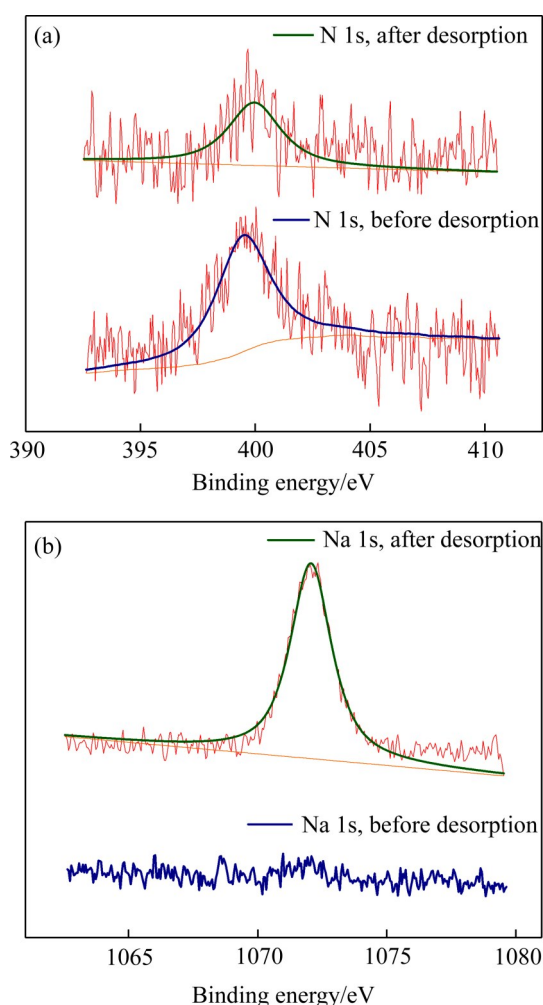


图5 洗脱前后稀土矿中N 1s和Na 1s的XPS谱

Fig. 5 XPS spectra of N 1s and Na 1s in rare earth ore before and after desorption: (a) N 1s before and after desorption; (b) Na 1s before and after desorption

2.3 稀土矿铵离子洗脱动力学

为了弄清不同洗脱液对吸附后 NH_4^+ 的洗脱速率,进行了不同洗脱液对 NH_4^+ 洗脱的动力学实验,结果如图6所示。由图6可知,洗脱液中 NH_4^+ 的浓度均是显著增加直至洗脱平衡。整个动力学过程可以分为两个不同的阶段,即洗脱量快速增加阶段和

缓慢增加阶段,超过95%的 NH_4^+ 在快速增加阶段内就能被洗脱。

为了进一步地讨论 NH_4^+ 的洗脱机理,采用准一级(见式(5))、准二级(见式(6))以及颗粒内扩散模型(见式(7))对洗脱动力学方程进行拟合^[22-25]。

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

式中: q_t 为 $t(\text{min})$ 时刻 NH_4^+ 的洗脱量, mg/kg ; q_e 为理论最大洗脱量, mg/kg ; k_1 为准一级动力学模型的洗脱速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的洗脱速率常数, $\text{kg}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 为颗粒内扩散动力学模型的洗脱速率常数, $\text{min}^{-1/2}$; C 为截距, mg/kg 。

在25℃下,三种模型对稀土矿中 NH_4^+ 的洗脱动力学拟合结果见图6和表2所示。由此可知,准一级和准二级动力学模型均能很好地模拟 NH_4^+ 的洗脱动力学。以准二级动力学拟合数据为例,在25℃的温度下,NaCl、KCl、 CaCl_2 、NaOH、KOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 对 NH_4^+ 的洗脱速率(k_2)分别为3.8、5.7、4.9、8.0、7.3、11.9、5.6和5.9 $\text{kg}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,洗脱速率由大到小的顺序如下: $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 。这表明在温度相同的条件下,每种金属离子对应碱溶液的洗脱速率都大于对应碳酸盐、氯化盐溶液。其中NaOH的洗脱效果较好,并且能在10 min内达到洗脱平衡状态。实验发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 本身微溶于水,会形成悬浊液,较难配置成高浓度的溶液储存储备用,因此,后续实验以NaOH作为洗脱液。

由图6还可知,在5、25和45℃下, NH_4^+ 洗脱量随着温度的增加而呈现增加趋势。

根据上述的表征结果,分析洗脱液对 NH_4^+ 的洗脱机理。洗脱液中含有的金属阳离子可与 NH_4^+ 发生离子交换反应,同时在碱溶液中存在的 OH^- 与 NH_4^+ 反应,产生氨气并溶于水,两种反应的存在促进了矿物表面 NH_4^+ 的释放。为了进一步探究 NH_4^+ 在洗脱过程中的洗脱速率,以式(8)所示的化学反应控制的动力学模型来进行计算:

$$1 - (1 - \eta)^{1/2} = Kt \quad (8)$$

式中: η 为洗脱效率; K 为洗脱表观速度常数,

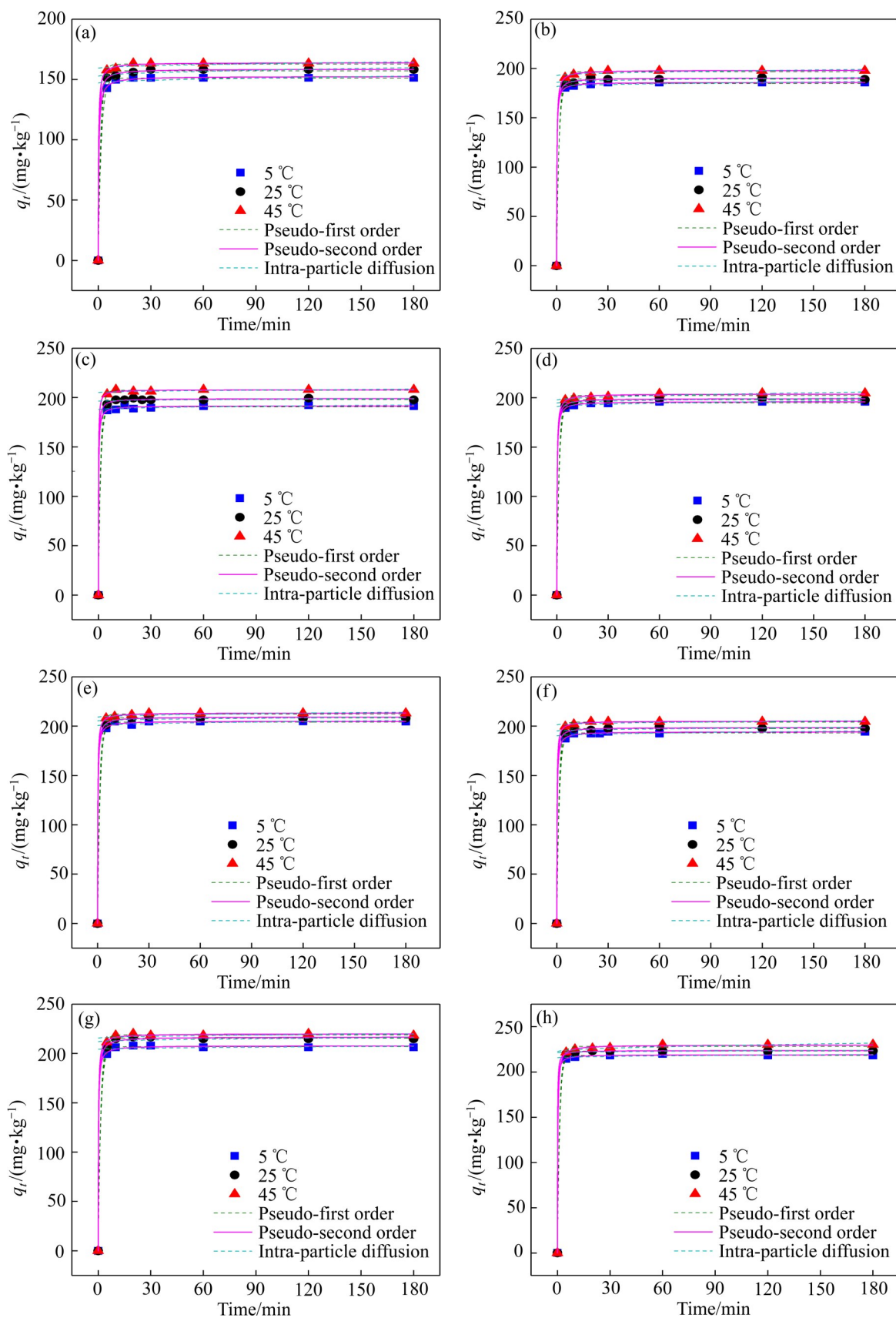


图6 不同洗脱液对铵盐的洗脱动力学曲线

Fig. 6 Desorption kinetics curves of loaded ammonium by different eluents: (a) NaCl; (b) Na_2CO_3 ; (c) NaOH; (d) KCl; (e) K_2CO_3 ; (f) KOH; (g) CaCl_2 ; (h) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

表2 不同洗脱液对稀土矿中铵盐的洗脱动力学曲线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of desorption kinetics of ammonium from rare earth ore by different eluents

Eluant	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Intra-particle diffusion		
	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	$C/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$k_p/$ $\text{min}^{-1/2}$	R^2
NaCl	158.6	0.2	0.998	158.6	3.8	0.999	152.6	0.5	0.504
KCl	197.9	0.7	0.999	199.1	5.7	0.999	194.5	0.6	0.829
CaCl ₂	215.4	0.6	0.999	216.6	4.9	0.999	211.9	0.3	0.035
NaOH	198.1	0.7	0.999	198.9	8.0	0.999	196.3	0.2	0.065
KOH	197.7	0.7	0.999	198.5	7.3	0.999	195.0	0.2	0.142
Ca(OH) ₂	223.0	0.8	0.999	223.7	11.9	0.999	221.2	0.2	0.287
Na ₂ CO ₃	189.1	0.7	0.999	190.3	5.6	0.999	185.8	0.3	0.238
K ₂ CO ₃	208.3	0.6	0.999	209.2	5.9	0.999	205.3	0.2	0.011

min^{-1} ; t 为洗脱时间, min 。

对不同温度下的洗脱数据进行处理, 可得到不同温度下的洗脱表观速度常数 K , 分别以 $-\ln K$ 与 $1/T$ 为纵坐标、横坐标, 作不同洗脱液对风化壳淋积型稀土矿残留铵盐的洗脱 Arrhenius 图(见图 7)。

温度, K ; E 为表观活化能, kJ/mol 。

通过式(9)~(11)计算不同洗脱液的活化能 E 以及指前因子 A , 结果如表3所示。

表3 Arrhenius 方程计算结果

Table 3 Calculation results of Arrhenius equation

Eluent	$\ln A$	A	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
NaCl	2.918	18.509	1.760
Na ₂ CO ₃	2.215	9.162	2.010
NaOH	1.005	2.731	4.377
KCl	2.766	15.893	1.104
K ₂ CO ₃	2.709	15.016	1.027
KOH	2.052	7.781	2.049
CaCl ₂	0.928	2.530	5.054
Ca(OH) ₂	2.079	8.000	1.696

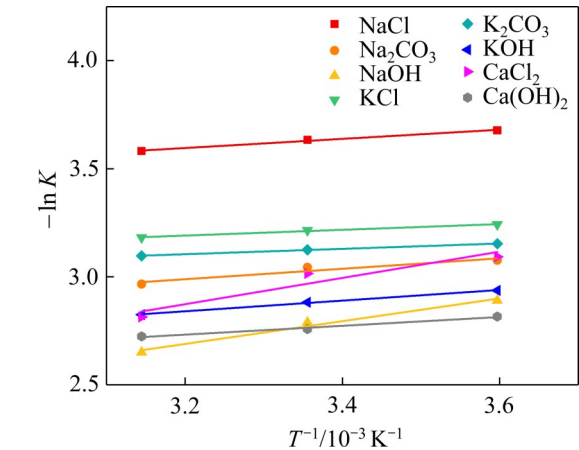


图7 不同洗脱液对NH₄⁺洗脱的 Arrhenius 图

Fig. 7 Arrhenius diagram of NH₄⁺ desorption by different eluents

根据 Arrhenius 方程, 其微分表达为:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \tag{9}$$

转换为不定积分形式为:

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \tag{10}$$

将式(10)转换为:

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{11}$$

式中: A 为指前因子; R 为摩尔气体常数; T 为洗脱

从洗脱动力学模型的计算结果来看, 随着温度的升高, 对应的洗脱表观速度常数 K 也略微增加, 这表示 NH_4^+ 的洗脱速率随着温度的升高而略微增加。根据 Arrhenius 图以及 Arrhenius 方程计算结果可以发现, 不同洗脱液对应的活化能 E 由高到低依次为 $\text{CaCl}_2 > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{CO}_3$ 。洗脱液的活化能 E 越大, 其对应 $-\ln K$ 随 $1/T$ 的变化率越大, 即活化能越高, 洗脱速率对温度的变化越敏感。

2.4 实际稀土尾矿铵离子的洗脱分析

为了测定实际稀土尾矿样中残留 NH_4^+ 的浓度, 本文首先测定了稀土尾矿的pH, 结果如图8所示。由此可知, 稀土尾矿整体呈弱酸性, pH值在4~5的

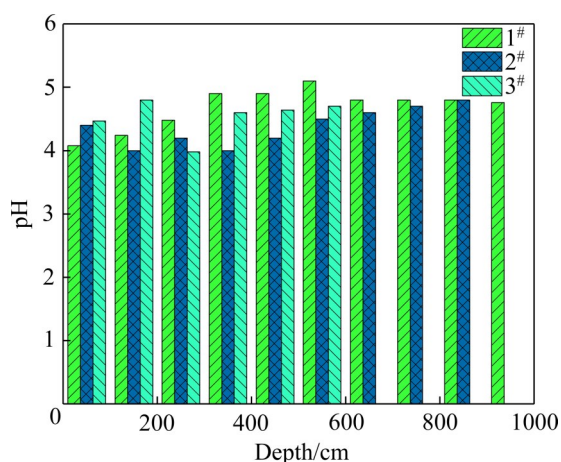


图8 不同采样深度稀土尾矿样的pH值

Fig. 8 pH values of practical rare earth ore at different sampling depths

范围内, 这可能是稀土矿中残留的铵盐水解所致^[26-27]。

采用NaOH溶液作快速洗脱液, 对不同深度的稀土矿样品(见图1)进行洗脱, 并采用氨气敏电极测定了其中铵盐的浓度。根据NaOH溶液的洗脱效率, 按照式(12)计算稀土矿中残留 NH_4^+ 含量:

$$m_0 = m_1 / \eta \quad (12)$$

式中: m_0 为稀土矿中残留 NH_4^+ 含量; m_1 为稀土矿洗脱后测得的 NH_4^+ 含量; η 为NaOH溶液的洗脱效率, 取0.9。

计算后得到稀土矿三个采样点不同深度的残留 NH_4^+ 含量, 如图9所示。由图9可以看出, 位于山顶的采样点1#中0~100 cm的表层土壤 NH_4^+ 含量相对较低(<250 mg/kg), 其他深度的 NH_4^+ 含量较高, 残留铵盐的含量在500~800 mg/kg范围内; 位于山腰的采样点2#在0~300 cm处 NH_4^+ 含量较低(<30 mg/kg), 随着深度的增加, 残留铵盐的含量增至100~300 mg/kg; 位于山底的采样点3#在0~200 cm处, 其 NH_4^+ 含量同样较低(<30 mg/kg), 当取样的深度由300 cm增至600 cm时, 残留铵盐的浓度也从120 mg/kg增加至329 mg/kg。以上测定结果表明, 残留铵盐在矿体表层含量远低于矿体中下层, 并且残留铵盐含量随取样点不同而呈现显著不同, 其在矿体中残留铵盐含量遵循如下顺序: 山顶>>山底>山腰。残留铵盐含量分布受诸多因素影响, 如取样点、矿山生物环境和降水量等。

表层土壤存在着丰富的微生物群落, 残留的铵盐可通过硝化细菌氧化, 同时矿山上的植物也会吸收利用一部分氮元素^[28]。另外, 残留的水溶态铵盐会随着雨水的冲刷渗透入中下层土壤, 这是表层稀土矿中残留铵盐含量较低的主要原因。在稀土矿中下层, 除了从上层迁移下来的铵盐以外, 还有大量与稀土离子发生离子交换反应而被吸附在矿体中的残留铵盐, 除此之外, 矿物粒径随着风化程度的增加而变细, 拥有更大的比表面积, 易于残留铵盐的富集, 这也是导致中下层土壤中 NH_4^+ 含量较大的因素之一。

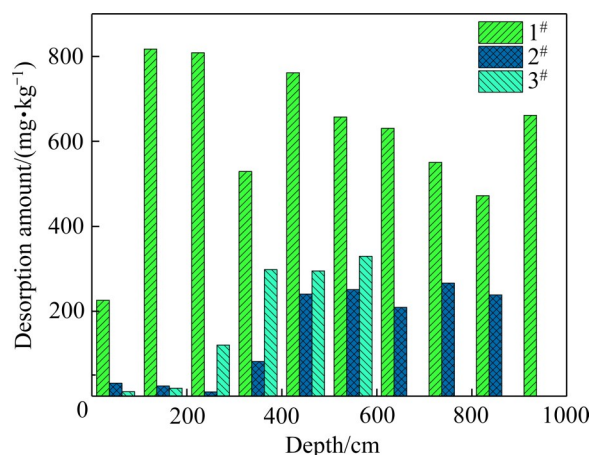


图9 不同采样点处的残留铵盐含量

Fig. 9 Residual ammonium salt contents at different sampling depths

3 结论

1) 将不同种类的洗脱液对风化壳淋积型稀土矿残留铵盐的洗脱效率进行了比较, 发现Na、K、Ca三种金属元素对应的洗脱效果由强至弱的顺序为碱溶液>碳酸盐溶液>氯化物溶液。对比了八种溶液对残留铵盐的洗脱效果, 洗脱效果由高到低依次为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KCl} > \text{NaCl}$ 。

2) 动力学实验结果表明, 每种洗脱液对 NH_4^+ 的洗脱行为符合准二级模型, 洗脱量符合洗脱效率实验结果。热力学实验结果表明, 每种洗脱液对 NH_4^+ 的洗脱量都会随着温度的升高而略微增加。

3) 鉴于NaOH溶液对稀土矿残留铵盐的高去除率, 本实验提供了一种用于测定风化壳淋积型稀土

矿中残留铵盐含量的快速检测方法,该方法洗脱液使用量小、洗脱次数少、检测速度快。在原地采样后,按照20.00 mL浓度为10 mmol/L的NaOH溶液与1.0 g稀土矿样的比例,反应10 min后即可通过氨气敏电极检测出剩余铵盐含量,从而计算出矿样中残留铵盐的浓度。

REFERENCES

- [1] NIE W R, ZHANG R, HE Z Y, et al. Research progress on leaching technology and theory of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105295.
- [2] ZHANG Z Y, HE Z Y, YU J X, et al. Novel solution injection technology for in-situ leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 248–256.
- [3] WANG L S, HUANG X W, YU Y, et al. Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165: 231–242.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] HE Z Y, ZHANG Z Y, CHI R A, et al. Leaching hydrodynamics of weathered elution-deposited rare earth ore with ammonium salts solution[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(8): 824–830.
- [7] CHEN Z, ZHANG Z, CHI R. Leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore with formate salts[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 598752.
- [8] 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 Ion-absorbed type rare-earth ores[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2010, 1(6): 73–76.
- [9] HUANG S X, FENG J, YU J X, et al. Adsorption and desorption performances of ammonium on the weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 613: 126139.
- [10] 刘芳. 龙南离子型稀土矿生态环境及综合整治对策[J]. *金属矿山*, 2013(5): 135–138.
- LIU Fang. Eco-environment status and its comprehensive countermeasures of Longnan ionic rare-earth mine[J]. *Metal Mine*, 2013(5): 135–138.
- [11] 蔡奇英, 刘以珍, 管毕财, 等. 南方离子型稀土矿的环境问题及生态重建途径[J]. *国土与自然资源研究*, 2013(5): 52–54.
- CAI Qi-ying, LIU Yi-zhen, GUAN Bi-cai, et al. Environmental issues and ecological restoration of ion-absorbed-type rare earth deposit in South China[J]. *Territory & Natural Resources Study*, 2013(5): 52–54.
- [12] GUO L Y, CHEN Q K, FANG F, et al. Application potential of a newly isolated indigenous aerobic denitrifier for nitrate and ammonium removal of eutrophic lake water[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 45–51.
- [13] HUANG S, LI Z, YU J, et al. Vertical distribution and occurrence state of the residual leaching agent (ammonium sulfate) in the weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 299: 113642.
- [14] 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 Earths*, 2019, 37(2): 129–140.
- [15] 陈雨艳, 钱蜀, 张丹, 等. 氨气敏电极法测定废水中的氨氮[J]. *辽宁化工*, 2010, 39(7): 783–785.
- CHEN Yu-yan, QIAN Shu, ZHANG Dan, et al. Determination of ammonia-nitrogen in waste water by ammonia gas sensitive electrode method [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2010, 39(7): 783–785.
- [16] ZHANG Z Y, SUN N J, HE Z Y, et al. Local concentration of middle and heavy rare earth elements in the col on the weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(5): 552–558.
- [17] CHEN Z, ZHANG Z Y, LIU D F, et al. Swelling of clay minerals during the leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ores by magnesium salts[J]. *Powder Technology*, 2020, 367: 889–900.
- [18] WANG X G, LÜ S Y, GAO C, et al. Highly efficient

- adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 404–414.
- [19] NGULUBE T, GUMBO J R, MAITY V A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 191: 35–57.
- [20] NIGHTINGALE E. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9): 1381–1387.
- [21] ALSHAMERI A, HE H P, ZHU J X, et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: characterization, kinetics and adsorption isotherms[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159: 83–93.
- [22] ZHAO F P, LIU Y P, HAMMOUDA S B, et al. MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119033.
- [23] LI X Y, MIN X B, HU X X, et al. In-situ synthesis of highly dispersed Cu-Cu₂O nanoparticles on porous carbon for the enhanced persulfate activation for phenol degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119260.
- [24] ZHAO F P, YANG Z Q, WEI Z S, et al. Polyethylenimine-modified chitosan materials for the recovery of La(III) from leachates of bauxite residue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124307.
- [25] WAN J, ZHAO F P, MENG Y, et al. Three-dimensional electrochemical degradation of p-aminophenol with efficient honeycomb block AC@Ti-Cu-Ni-Zn-Sb-Mn particle electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 267: 118662.
- [26] WANG J, TU X, ZHANG H, et al. Effects of ammonium-based nitrogen addition on soil nitrification and nitrogen gas emissions depend on fertilizer-induced changes in pH in a tea plantation soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 747: 141340.
- [27] FERRARI S, FURLANI E, DE GODOY L J G, et al. Effects on soil chemical attributes and cotton yield from ammonium sulfate and cover crops[J]. *Acta Scientiarum Agronomy*, 2014, 37(1): 75–83.
- [28] 刘祖文, 王华生, 朱强, 等. 南方离子型稀土原地溶浸土壤氮化物分布特征[J]. *稀土*, 2015, 36(1): 1–5.
- LIU Zu-wen, WANG Hua-sheng, ZHU Qiang, et al. Distribution characteristics of nitrides in soil of South China ion-adsorption rare earth ore mining area[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(1): 1–5.

Elution and detection of residual ammonium salts in weathered crust elution-deposited rare earth ore

OUYANG Ze¹, HUANG Shu-xin¹, WNAG Yi¹, YU Jun-xia¹, CHI Ru-an²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430200, China;

2. Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: Large amount of ammonium salt was remained in the weathered crust elution-deposited rare earth ore (WCEDREO) during the in-situ leaching process, and the slow release of these ammonium salt would cause serious pollution to the surrounding environment of the mining area. Real-time detection of the distribution of residual ammonium salt is significant for efficiently treating of the residual ammonium salt. The aim of this paper is to screen a rapid residual ammonium salt eluent and realize the real-time detection of residual ammonium salt in WCEDREO with ammonium gas sensitive electrode. Desorption process and efficiency of the residual ammonium from the WCEDREO by different eluents, including NaCl, KCl, CaCl₂, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃ and K₂CO₃ solutions, were studied. The results show that alkaline solutions of the three metals have faster elution rates and higher elution efficiencies than those of chloride and carbonate. Among the three alkaline solutions, NaOH solution shows a fast elution process with efficiency of about 90%. Moreover, the concentration of eluted ammonium in the effluent can be conveniently determined by ammonium gas sensitive electrode without further pH adjustment in this system. Based on this investigation, the residual ammonium salt in a rare earth ore can be rapidly determined by the combination method of NaOH elution and ammonium gas sensitive electrode test, which provides basic data for the residual ammonium treatment.

Key words: weathered crust elution-deposited rare earth ore; ammonium salt; eluent; real-time detection

Foundation item: Project(2018YFC1801801) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-08-31; **Accepted date:** 2021-10-18

Corresponding author: YU Jun-xia; Tel: +86-19986938875; E-mail: yujunxia_1979@163.com

(编辑 龙怀中)