

硫酸铵浸取风化壳淋积型稀土矿渗透性研究

陈飞虹^{1,2}, 徐 珊^{1,2}, 徐源来^{1,2}, 周 芳^{2,3*}, 池汝安^{2,3}

- (1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430205;
3. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:如何提高浸取液在矿体中的渗透扩散是风化壳淋积型稀土矿原地浸出高效回收稀土资源的关键。为了更好地了解硫酸铵浸取风化壳淋积型稀土矿渗透规律,进而指导实际开采,探讨了硫酸铵溶液浓度、液柱高度在不同黏土纯矿物中对渗流过程的影响,表征浸取液界面性质,计算浸取液与矿物表面的黏附功,从而揭示硫酸铵浸取渗透机理。研究发现,在蒙脱土、高岭土和伊利石中,渗透速度均随硫酸铵溶液浓度的增大而降低,随液柱高度的增大而增大。黏附功计算结果表明,硫酸铵溶液浓度越高,浸取液在黏土矿物表面的黏附功越大,在黏土矿物中的渗透速度越慢。三种典型黏土矿物中,硫酸铵溶液在高岭土表面的黏附功最大,渗透速度最慢,在蒙脱土表面的黏附功最小,渗透速度最快。

关键词:风化壳淋积型稀土矿;黏土矿物;渗透性;黏附功

中图分类号:TF865

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2022)02-0042-11

风化壳淋积型稀土矿是具有丰富的中重稀土的珍贵矿产资源,在我国南方七省有着丰富的储量,我国对稀土矿的开发对全球稀土供应有着重要影响^[1,2]。风化壳淋积型稀土矿矿床中稀土赋存分为“四相八态”:独立矿物相(表生矿物态、残留矿物态)、离子吸附相(交换性吸附态、专性吸附态)、胶体分散相(胶体吸附态、凝胶态)、晶格杂质相(类质同像态、内潜同晶态),其中以离子吸附相交换性吸附态赋存的稀土占比最高,其特征为主要呈水合稀土阳离子吸附于黏土矿物中,可被盐溶液提取^[3]。

稀土矿中主要黏土矿物包括蒙脱土、高岭土、伊利石^[4,5]等。因此风化壳淋积型稀土矿主要通过离子交换的方式进行开采。经过几代稀土人的不懈研究,形成了稀土开采的三代工艺,工业上主要以硫酸铵溶液作为浸取液^[6]。

稀土开采工艺从桶浸池浸发展为现在广泛应用的原地浸矿工艺^[7,8]。该工艺在矿体上打孔注入浸取液,使浸取液与黏土矿物上的稀土离子发生离子交换反应进入浸取液溶液中,在矿体下方设置集液沟等进行收集回收^[8,9]。浸取液在稀土矿中的渗

收稿日期:2021-10-07

基金项目:国家自然科学基金项目(22078252;51874212)

作者简介:陈飞虹(1995-),女,安徽合肥人,硕士研究生,主要研究方向为稀土湿法冶金,E-mail:cfh1023@163.com

* 通讯作者:周 芳,教授,E-mail:rebeccazhou6@163.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202202005

透性,对浸取液与稀土矿的充分接触产生影响,进而影响浸取效率^[10],且注液量过大会导致山体滑坡等一系列问题^[11,12]。浸取液在矿体中的渗透受离子吸附、离子交换、结合水、松散颗粒等影响。浸取液在矿体中流动扩散,与矿体颗粒表面接触发生离子交换,这个过程是一个典型的固-液界面上进行的反应^[13,14]。已有研究表明,风化壳淋积型稀土矿中浸取液渗透速度受矿样初始含水率、矿层高度、浸取液种类等因素影响^[15],这些研究大多是从宏观角度考察浸取的影响因素。研究表明浸取液界面性质,如表面张力、浸取液在矿物表面接触角对溶液在稀土矿中浸润性影响较大^[16,17]。液体在固体表面流动过程受黏附功等因素影响^[18]。因此,从微观角度探讨黏土矿物与浸取液的界面关系,探寻浸取液在黏土矿物中的渗透规律,并分析二者间的影响机制,对风化壳淋积型稀土矿渗透规律的进一步研究以及在实际开采中选择更合适的浸取液有着重要意义。

为了更好地了解硫酸铵溶液浸取风化壳淋积型稀土矿的渗透规律,通过模拟柱浸实验考察了不

同浓度硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透规律,以及液柱高度对硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透性的影响。通过表征不同浓度硫酸铵浸取液溶液界面性质分析计算了硫酸铵浸取液在三种黏土矿物上的黏附功,从而探寻浸取液界面性质对硫酸铵浸取液在黏土矿物中渗透性的影响,丰富对硫酸铵溶液浸取体系下风化壳淋积型稀土矿的渗透规律研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂及主要实验设备

实验试剂:实验使用试剂均为分析纯。硫酸铵、乙二醇四乙酸二钠、磺基水杨酸、抗坏血酸、氨水、盐酸、二甲酚橙、氧化锌,均购于国药集团化学试剂有限公司;金属标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心。

黏土矿物:高岭土,国药集团化学试剂有限公司;蒙脱土/伊利石,上海麦克林生化科技有限公司。所用黏土矿物粒径分布如表 1 所示。

表 1 黏土矿物粒径分布
Table 1 Particle size distribution of clay minerals

Kaolin		Montmorillonite		Illite	
Particle size/ μm	Mass distribution/%	Particle size/ μm	Mass distribution/%	Particle size/ μm	Mass distribution/%
-1.21	11.04	-4.21	10.38	-7.85	8.13
+1.21~-2.26	39.15	+4.21~-11.89	21.59	+7.85~-11.89	21.84
+2.26~-3.42	41.68	+11.89~-18.01	20.33	+11.89~-14.63	36.59
+3.42~-5.18	7.16	+18.01~-27.28	40.12	+14.63~-18.01	26.73
+5.18	0.97	+27.28	7.58	+18.01	6.71

主要实验设备及仪器: $\phi 30\text{ mm}$ 玻璃柱;紫外分光光度计,UV2450,香港岛津有限公司;表面张力仪,JK99M1,上海中晨数字技术设备有限公司;接触角测试仪,JC2000DM,上海中晨数字技术设备有限公司;激光粒度分析仪,Easysizer 20,海欧美克仪器有限公司。

1.2 渗透实验方法

用柱浸实验模拟风化壳淋积型稀土矿原地浸

出工艺。在玻璃柱底部砂芯上垫 2 层定量慢速滤纸,称取 16 g 烘干的黏土纯矿物均匀装入玻璃柱中,黏土矿物装填过程中遵循少量多次的原则,保证柱体黏土矿物分布均匀,装柱后黏土矿物高度为 4 cm。在装柱黏土矿物上铺垫 1 层滤纸,以保证硫酸铵浸取液均匀渗透。将不同浓度硫酸铵浸取液送至黏土矿物顶部,使之在上方行成一段稳定液柱,即保持稳定的液柱高度 h 。浸取液在黏土矿物

中渗流到底部后从玻璃柱底部流出,量筒收集浸出液,记录间隔时间和收集液体的体积。实验装置如图 1 所示。实验均在室温下进行。

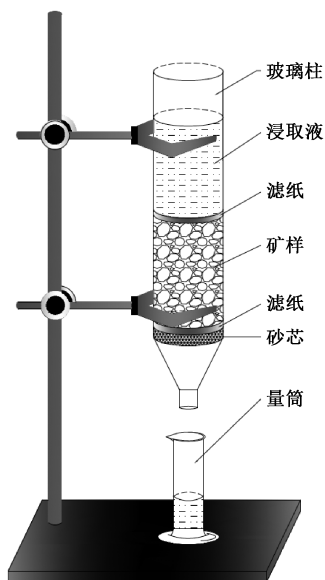


图 1 模拟浸矿实验装置

Fig. 1 Experimental equipment for simulated leaching

根据记录的间隔时间和收集液体的体积计算渗透速度,分析硫酸铵溶液在黏土矿中渗流时随各因素的变化以及规律变化。

$$\text{渗透速度为: } v = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

式中: Q 为渗流量, mL/s (根据收集浸出液的时间和体积计算); A 为横断面积, cm^2 (柱子的横截面)。

1.3 硫酸铵溶液界面性质表征

采用表面张力仪铂金板法测量表面张力^[19],采用接触角测量仪测量不同浓度硫酸铵溶液在黏土矿物表面的接触角。

2 渗透实验结果与讨论

2.1 浸取液浓度对稳定渗透速度的影响

硫酸铵溶液作为主要的浸取液浸出稀土矿中的稀土离子已经广泛应用于实际的开采当中,但硫酸铵溶液在风化壳淋积型稀土矿浸取过程中的渗透规律未有深入机理研究。实际生产应用中多使

用质量浓度为 2% 的硫酸铵溶液,后有研究者优化为 0.1 mol/L ^[8,20,21]。因此,为更好地了解硫酸铵溶液浓度对渗透性的影响,选定本文模拟浸取考察硫酸铵溶液浓度为 0.05 mol/L 、 0.10 mol/L 、 0.15 mol/L 、 0.20 mol/L 、 0.25 mol/L 、 0.30 mol/L 。将各浓度硫酸铵溶液在黏土矿物中的最终稳定渗透速度结果作图,如图 2 所示。

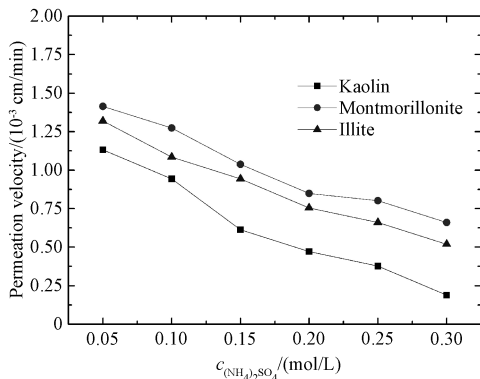


图 2 硫酸铵溶液浓度对稳定渗透速度的影响

Fig. 2 Effect of the ammonium sulfate solution concentration on the stability of penetration velocity

由图 2 可知,硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透速度均随着硫酸铵溶液浓度的增大而减小。三种黏土矿物中硫酸铵溶液在蒙脱土中的渗透速度最快,在高岭土中的渗透速度最慢,即渗透速度蒙脱土>伊利石>高岭土。由此可知硫酸铵溶液浓度对浸取液在三种黏土矿物上的渗透速度有着相似的影响规律,但黏土矿物的种类不同,其结构有各自差异,蒙脱土是典型的 2:1 型层状硅酸盐黏土矿物^[22],呈现三明治形态夹层结构,大量无机离子分散在蒙脱土层间,表面呈亲水疏油性^[23],浸取液在其表面的接触角较小。高岭土是 1:1 型层状构造硅酸盐^[24],层间无机离子容纳量较少,亲水疏油性没有蒙脱土强。因此,黏土矿物种类的不同,浸取液在其中的最终稳定渗透速度会呈现出差异。且从表 1 三种黏土矿物的粒径分布中可以看出,蒙脱土粒径较其他两种黏土矿物粒径大,分布更为分散,这也是导致蒙脱土稳定渗透速度较大的因素之一。

根据达西定律,渗流量 Q 与横截面积 A 和水力梯度 J 成正比,比率与黏土的透水性相关。

$$Q = kAJ \tag{2}$$

$$v = \frac{Q}{A} = kJ \tag{3}$$

Q , 渗流量, ml/s ; k , 渗透系数, cm/s ; A , 横断面积, cm^2 ; J , 水力梯度; v , 渗透速度, cm/s 。

通过达西定律拟合出硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透系数,对比结果如图 3 所示。

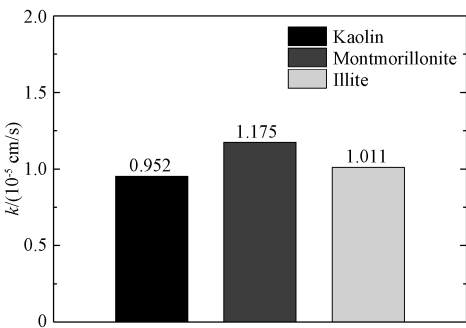
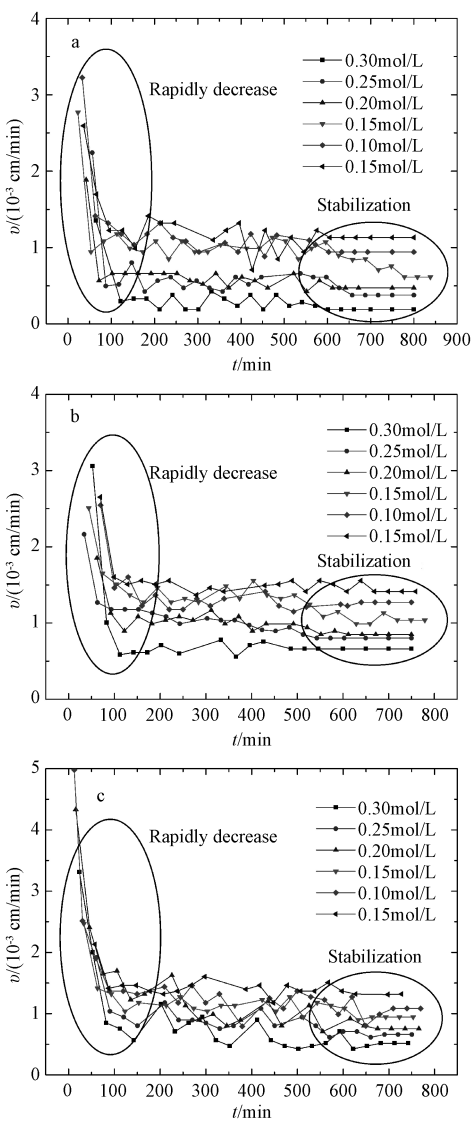


图 3 硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透系数
Fig. 3 Permeability coefficient of ammonium sulfate solution in three clay minerals

由图 3 可看出,浸取液在蒙脱土中的渗透系数最大,在高岭土中的渗透系数最小,因此浸取液在蒙脱土中的渗透性较好,在高岭土中的渗透性较差。又由图 2 的结果,硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透速度均随着硫酸铵溶液浓度的增大而减小,降低硫酸铵溶液浓度有利于增强渗透能力和渗流速度,但硫酸铵溶液浓度过低不利于在实际浸矿中高效浸取^[25,26]。因此如何选择合适的浸取液浓度需要在实际开采中结合黏土矿物种类和浸取需要进行综合考虑。

2.2 浸取液浓度对渗透过程的影响

为考察不同浓度硫酸铵溶液在黏土矿物中渗透速度随时间的变化,在装矿高度为 4 cm,液柱高度为 8 cm 时,将不同浓度硫酸铵溶液在三种黏土矿物中渗透速度随时间的变化做图,如图 4 所示。



a: 高岭土; b: 蒙脱土; c: 伊利石

图 4 不同浓度硫酸铵溶液渗透速度随时间变化的曲线

a: Kaolin; b: Montmorillonite; c: Illite

Fig. 4 Plot of the permeation velocity versus time under different ammonium sulfate solution concentration

由图 4 可知,对三种黏土矿物在实验浓度范围内,硫酸铵溶液在黏土矿物中渗流时,初始 0 ~ 150 min 时间内渗透速度减小较快,后逐渐减缓,最终约在 200 min 后逐渐趋于稳定,整体趋势三种矿物基本一致。在经过初始渗透速度快速减小后,渗透速度呈现出振荡减小最终达到稳定的现象。这可能是由于黏土矿物颗粒较为松散,硫酸铵溶液在松散颗粒间的缝隙中流动,小颗粒随着浸取液的流

动而迁移,在到达致密的部位停止迁移且将原有的缝隙堵住,造成溶液通过缝隙减小^[27,28]。在实验中表现为渗流速度逐渐减小的趋势。随着时间的迁移溶液流动带走小颗粒达到稳定,黏土矿物内部达到稳定,颗粒不再迁移,最终达到稳定流速。

在不同浸取液浓度下,渗透速度的变化趋势基本相似,对图 4 中数据进行分析,所得结果如表 2 所示。三种黏土矿物在硫酸铵溶液浓度为 0.05 mol/L 时,稳定时的渗透速度最大。其中高岭土为 1.13×10^{-3} cm/min,伊利石为 1.32×10^{-3} cm/min,蒙

脱土为 1.41×10^{-3} cm/min。且实验范围内最大浓度和最小浓度浸取液在三种黏土矿物中的稳定渗透速度的差值,高岭土和伊利石分别为 1.46×10^{-3} cm/min 和 1.08×10^{-3} cm/min,而蒙脱土为 0.66×10^{-3} cm/min,可以得出浸取液在蒙脱土中的渗透速度变化幅度相对其他两种黏土矿物较小。又由表中其他浓度的硫酸铵溶液与 0.05 mol/L 硫酸铵溶液的渗透速度的差值,可知三种黏土矿物中,随着浓度的增大,渗透速度减小,浸取液浓度对渗透速度的影响较为明显。

表 2 不同硫酸铵浓度下的渗透速度

Table 2 Permeation velocity under different ammonium sulfate solution concentration

Concentration/ (mol/L)	Kaolin		Montmorillonite		Illite	
	Stability permeation	Rangeability of	Stability permeation	Rangeability of	Stability permeation	Rangeability of
	velocity v / (10^{-3} cm/min)	Stability permeation velocity Δv / (10^{-3} cm/min)	velocity v / (10^{-3} cm/min)	Stability permeation velocity Δv / (10^{-3} cm/min)	velocity v / (10^{-3} cm/min)	Stability permeation velocity Δv / (10^{-3} cm/min)
0.05	1.13	—	1.41	—	1.32	—
0.10	0.94	−0.70	1.27	−0.05	1.08	−0.52
0.15	0.61	−1.04	1.04	−0.28	0.94	−0.66
0.20	0.47	−1.18	0.85	−0.47	0.75	−0.85
0.25	0.38	−1.27	0.80	−0.52	0.66	−0.94
0.30	0.19	−1.46	0.66	−0.66	0.52	−1.08

图 4 可以看出,试验范围中浓度最高的 0.3 mol/L 的硫酸铵溶液在三种黏土矿物中均在渗透速度快速减小后表现出了较大的振荡,可能是由于高浓度溶液在黏土矿物中的渗透速度较慢,达到颗粒堆积所需要的势能的时间较长,从而表现出较大的振荡幅度。且对比三种黏土矿物,伊利石的初始渗透速度较大,蒙脱土初始渗透速度较小。且结合表 2 可以看出浸取液硫酸铵溶液浓度变化时,在蒙脱土中渗透速度的差异相较其他两种黏土矿物较小。造成这些的原因可能与矿物的晶体结构有关,蒙脱土内部呈紧密堆积的四面体和六面体,使其内部晶格有序排列,且这种晶体结构使其分散性较好更为稳定^[29],因此初始渗透速度与稳定渗透速度差值较小。

而高岭土晶体内相邻 Al^{3+} 之间相互排斥,晶格变形排列不稳定^[24],因此浸取液在其间渗流时对其原本的排列影响较大,带来渗透速度较大的变化。

2.3 液柱高度对稳定渗透速度的影响

为考察液柱高度对浸取液在黏土矿物中渗透速度的影响,在装矿高度为 4 cm,硫酸铵浓度为 0.15 mol/L 时,通过改变液柱高度为 10 cm、12 cm、14 cm、18 cm、24 cm 进而考察液柱高度变化时浸取液渗透速度的变化,硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的最终稳定渗透速度随液柱高度变化规律如图 5 所示。

由图 5 可知,在试验范围内,硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透速度均呈上升趋势,即液柱高

度越大,产生的压力越大,渗透速度越快,且接近线性关系,与达西定律渗流量与水力梯度成正比基本吻合^[30]。硫酸铵溶液在黏土矿物渗透的过程中液柱高度越大,液体在矿体中渗流所受到的推动力越大,进而对渗透速度产生影响。浸取液在黏土矿物中的渗流并未打开全部孔隙,因而黏土矿物中存在未能通畅流动的孔隙,当液柱高度增大,流体所受到的作用力增大时,流体突破原有稳定,打开了更多的流动通道,从而增大了渗透速度。对于三种黏土纯矿物来说,相同液柱高时,硫酸铵溶液在三种矿物中的渗透速度仍保持蒙脱土>伊利石>高岭土,与图 2 考察浓度影响时的规律一致,说明液柱高度并没有改变矿物种类对于浸取液渗流速度的影响。

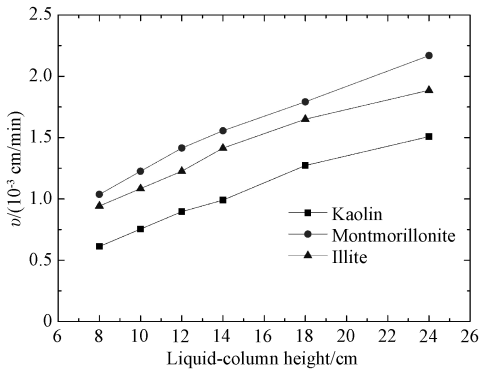


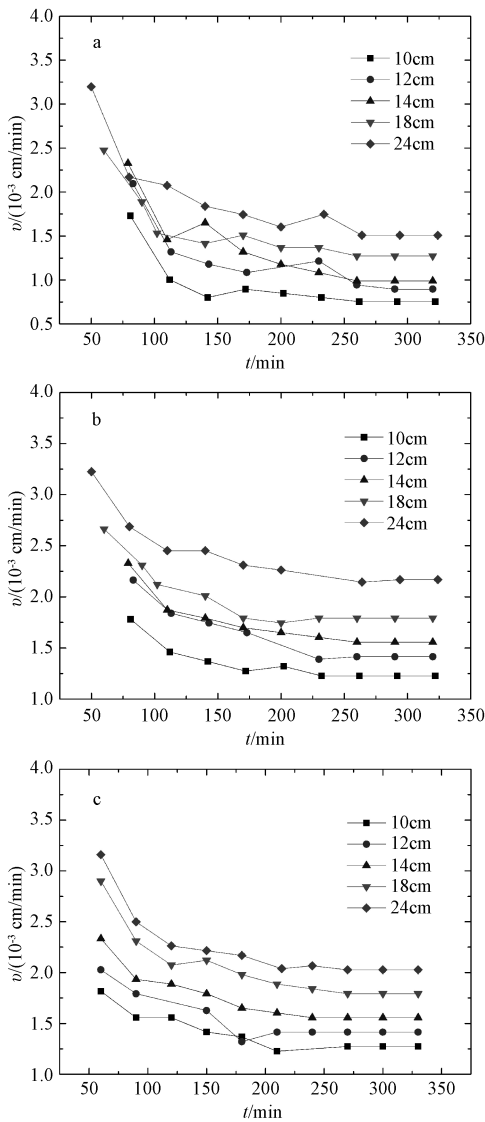
图 5 液柱高度对稳定渗透速度的影响
Fig. 5 Effect of liquid-column height on stability of penetration velocity

2.4 液柱高度对渗流过程的影响

在风化壳淋积型稀土矿浸出过程中,液柱高度对渗透速度的影响是明显的^[15],因此本文对不同液柱高度下,硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透速度进行了考察。图 6 为不同液柱高度下 0.15 mol/L 硫酸铵溶液在三种黏土矿物中渗透速度随时间变化曲线。

从图 6 可以得出,在不同液柱高度下,0.15 mol/L 硫酸铵溶液在三种黏土矿物中的渗透速度均随着时间的推移逐渐减小并趋于稳定。其中部分过程有峰值跳动,可能是液柱所造成的压力在部分

位置势能集聚,集聚到一定势能后冲破部分颗粒打开了通道造成了流速的突增,后颗粒沉降并达到稳定,导致渗透速度减小并逐渐趋于稳定^[13,15]。在不同液柱高度下渗透速度的变化趋势基本相同,且由于蒙脱土的结构相对致密,也可能因为蒙脱土的膨胀性^[31],导致浸取液在蒙脱土中的渗透速度变化较其他两种黏土矿物更为平缓。



a: 高岭土; b: 蒙脱土; c: 伊利石

图 6 不同液柱高度下渗透速度随时间变化的曲线

a: Kaolin; b: Montmorillonite; c: Illite

Fig. 6 Plot of the permeation velocity versus time under different liquid-column heights

对图 5 中数据进行分析,结果如表 3 所示。

表 3 三种黏土矿物在不同液柱高度下的渗流速度

Table 3 Permeation velocity under different liquid-column height in three clay minerals

Liquid-column height/cm	Kaolin			Montmorillonite			Illite		
	Initial	Stability	Rangeability	Initial	Stability	Rangeability	Initial	Stability	Rangeability
	permeation	permeation	of stability	permeation	permeation	of stability	permeation	permeation	of stability
	velocity v_0 /	velocity v /	permeation	velocity v_0 /	velocity v /	permeation	velocity v_0 /	velocity v /	permeation
	(10^{-3} cm/min)	(10^{-3} cm/min)	velocity Δv / (10^{-3} cm/min)	(10^{-3} cm/min)	(10^{-3} cm/min)	(10^{-3} cm/min)	(10^{-3} cm/min)	(10^{-3} cm/min)	velocity Δv / (10^{-3} cm/min)
10	1.73	0.75	—	1.78	1.23	—	1.65	1.23	—
12	2.09	0.89	0.14	2.16	1.41	0.19	1.86	1.41	0.19
14	2.32	0.99	0.24	2.33	1.56	0.33	2.26	1.56	0.33
18	2.47	1.27	0.52	2.67	1.79	0.57	2.76	1.79	0.57
24	3.20	1.51	0.75	3.22	2.17	0.94	3.02	2.17	0.94

由表 3 分析可以发现,三种黏土矿物中均呈现出液柱高度越大,初始渗透速度越大,稳定渗透速度也越大的基本趋势。液柱高度增大,浸取液在渗流过程中所受到的作用力增大,因此在黏土矿中的初始渗透速度增大。作用力增大的情况下,冲开部分渗流通道,从而形成打开更多稳定的渗流通道,因此渗透稳定后的稳定渗透速度也增大。因此,液柱高度对渗透速度的影响较明显。

结合图表信息,对比三种黏土矿物可以看出,在增加液柱高度后最终稳定渗透速度变化,高岭土为 0.75×10^{-3} cm/min,伊利石为 0.80×10^{-3} cm/min,蒙脱土为 0.94×10^{-3} cm/min,渗透速度变化幅度高岭土、伊利石、蒙脱土依次增大,与图 3 中浸取液在三种黏土矿物中的渗透系数高岭<伊利石<蒙脱土表现一致。

3 硫酸铵溶液界面性质表征结果与讨论

在浸取液向黏土矿物的渗透过程中,浸取液与矿物颗粒的黏附功与液体在矿物表面的接触角的存在下述关系^[32]:

$$W = \sigma(1 - \cos\theta)$$

(4)

式中: W 为在矿物表面的黏附功; σ 为表面张力; θ 为浸取液在矿物表面的接触角。

测得不同浓度硫酸铵溶液的表面张力及其在三种黏土矿物表面的接触角,并根据上述公式计算黏附功,结果如图 7 所示。

从图 7 中分析可得,硫酸铵溶液表面张力和其在黏土矿物表面的接触角均随浓度的增大而增大,且图中可以看出,黏附功变化趋势与接触角变化趋势总体相似。

硫酸铵溶液表面张力不变,黏土矿物的不同导致其在黏土矿物表面的接触角变化。为对比不同黏土矿物间的区别和规律,将三种黏土矿物与不同浓度硫酸铵溶液的黏附功相对比如图 8 所示。

分析图 8 可得,在测量浓度范围内,硫酸铵溶液在三种黏土矿物表面的黏附功均随着浓度的增大而增大。其中黏附功在高岭土表面最大,在蒙脱土表面最小。对应在渗透实验中,硫酸铵溶液在高岭土中的渗透速度最小,在蒙脱土中的渗透速度最大,且在三种黏土矿物中的渗透速度均随着浓度的增大而减小。由此可看出,硫酸铵溶液浓度增大使溶液表面张力增大,在黏土矿物表面的接触角随之增大,计算所得硫酸铵溶液在黏土矿物表面的黏附功增大,浸取液与矿物表面的黏附功越大,浸取液在黏土矿物中的渗透速度减小。同时,由于表面结构及物化性质差异化,导致硫酸铵溶液在黏土矿物表面的接触角有所不同,进而影响黏附功,因此硫

酸铵溶液在不同黏土矿物中的渗流速度有所差异。

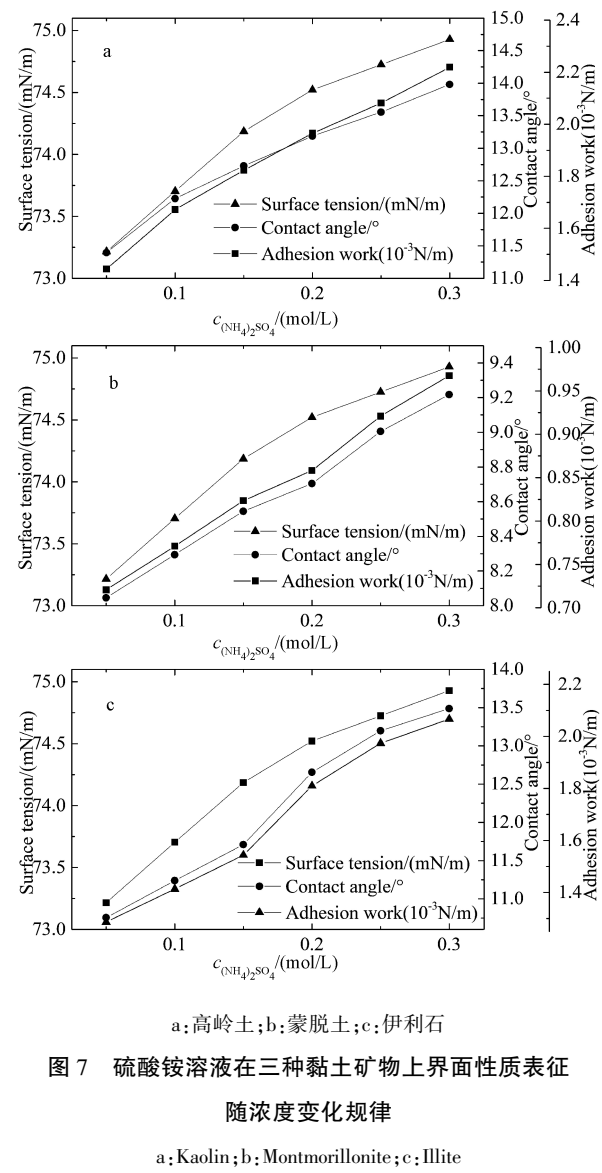


图 7 硫酸铵溶液在三种黏土矿物上界面性质表征随浓度变化规律

a: Kaolin; b: Montmorillonite; c: Illite

Fig. 7 Interfacial properties of ammonium sulfate solution on three clay minerals vary with concentration

分析图 8 三种黏土矿物的变化幅度可以得出,黏附功随浓度变化在高岭土和伊利石中表现的较为明显,而硫酸铵溶液在蒙脱土中的黏附功随浓度变化较小。这一结果与渗透实验结果一致,渗透速度也表现为硫酸铵溶液在蒙脱土中渗透速度随浓度变化较小。

结合实验,在实际生产中可分析风化壳淋积型稀土矿的黏土矿物组成,选择合适的浓度的浸取液,以达到能够充分快速渗透矿体,充分开采的目的,

以期减少在实际生产中不必要的浪费和污染。

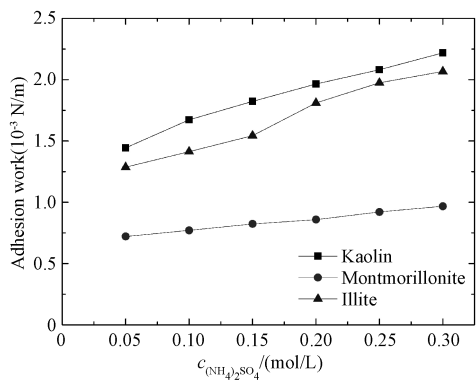


图 8 硫酸铵溶液在三种黏土矿物上黏附功随浓度变化规律

Fig. 8 The adhesion work of ammonium sulfate solution on three clay minerals vary with concentration

4 结论

1. 风化壳淋积型稀土矿原地浸出过程中,浸取液渗流的物理转移过程是决定稀土高效回收的重要因素之一。为研究风化壳淋积型稀土矿硫酸铵浸取过程中浸取液在矿体中的渗透规律,以三种典型的黏土矿物为样本,探讨了浸取液硫酸铵溶液浓度、黏土矿物种类、液柱高度对硫酸铵溶液在黏土矿物中渗透速度的影响,并通过测量浸取液的表面张力和浸取液在黏土矿物表面的接触角计算黏附功进行对比分析。结果表明,硫酸铵溶液浓度越高,浸取液在黏土矿物表面的黏附功越大,在黏土矿物中的渗透速度越慢;渗透速度随液柱高度的增大而增大。

2. 三种典型黏土矿物中,浸取液在高岭土表面的黏附功最大,渗透速度最慢,在蒙脱土表面的黏附功最小,渗透速度最快;且硫酸铵溶液在蒙脱土中的渗透性质受溶液浓度的影响最小;在蒙脱土表面的黏附功受溶液浓度影响最小,较为稳定。通过对浸取液在黏土矿物中的渗透规律与界面性质表征结果之间关系的研究,实际稀土开采中,可通过分析风化壳淋积型稀土矿的黏土矿物组成,调整硫酸铵浓度改变浸取液界面性质,以达到高效渗透,

提高浸取率的目的,对进一步研究风化壳淋积型稀土矿的渗透性以及实际开采有着重要参考意义。

参考文献:

[1] 张苏江,张立伟,张彦文,尚磊,李建波. 国内外稀土矿产资源及其分布概述[J]. 无机盐工业,2020,52(1): 9-16.

Zhang S J, Zhang L W, Zhang Y W, Shang L, Li J B. Summarize on rare earth mineral resources and their distribution at home and abroad[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(1): 9-16.

[2] Nabeel A, Mancheri B S, Gwendolyn B, Jianping G, Arnold T. Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2019, 142: 101-112.

[3] 胡淙声,李成全,刘章华,周亮,曾恒堤. 赣南离子吸附型稀土矿成矿规律研究[R]. 19880185[02656],江西:江西省地矿局赣南地调大队,1986.

Hu C S, Li C Q, Liu Z H, Zhou L, Zeng H T. Research on Metallogenic Law of ion-absorption type rare earths ores in Southern Jiangxi, National geological data Museum [R]. 19880185[02656], Jiangxi: Jiangxi Bureau of Geology GanNan Geological Survey Group, 1986.

[4] 池汝安,王淀佐. 矿石中稀土赋存状态与分选富集工艺选择[J]. 稀有金属, 1996, 20(4): 241-245, 300.

Chi R A, Wang D Z. Occurrence state of rare earth in ore and selection of separation and enrichment process [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996, 20(4): 241-245, 300.

[5] 黄书鑫,冯健,刘杰泉,余军霞,池汝安. 黏土矿物对风化壳淋积型稀土矿浸矿剂中 NH_4^+ 的吸附和脱附特性研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(6): 152-158.

Huang S X, Feng J, Liu J Q, Yu J X, Chi R A. Adsorption and desorption characteristics of clay minerals on NH_4^+ in the leaching agent of weathered crust elution-deposited rare earth ore [J]. China Mining Magazine, 2021, 30(6): 152-158.

[6] 池汝安,王淀佐. 一种离子型稀土选矿的新工艺——硝酸铵淋洗过程的实验研究[J]. 有色矿山, 1990, (5): 47-51.

Chi R A, Wang D X. Experimental study on leaching process of Ammonium nitrate, a new ionic rare earth mineral Processing technology[J]. China Mine Engineering, 1990, (5): 47-51.

[7] Chi R A, Tian J. Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores [M]. New York: Nova Science Publishers, 2008.

[8] 郭钟群,金解放,赵奎,王晓军,陈国梁. 离子吸附型稀土开采工艺与理论研究现状[J]. 稀土, 2018, 39(1): 132-141.

Guo Z Q, Jin J F, Zhao K, Wang X J, Chen G L. Status of leaching technology and theory of ion adsorption type rare earth ores[J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(1): 132-141.

[9] 喻庆华. 原地浸出及在低品位稀土矿中的应用[J]. 矿冶工程, 1995, 15(1): 53-55.

Yu Q H. The in-situ leach and its application to low grade rare earth minerals[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1995, 15(1): 53-55.

[10] 罗涛. 离子型稀土矿体中溶液非均匀渗透规律及对浸取率的影响[D]. 赣州:江西理工大学, 2017.

Luo T. Effect of heterogeneity of leaching solution on leaching rate in ionic rare earth ore body[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.

[11] 邹国良,吴一丁,蔡嗣经. 离子型稀土矿浸取工艺对资源、环境的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(2): 100-106.

Zou G L, Wu Y D, Cai S J. Impacts of ion-adsorption rare earth's leaching process on resources and environment[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2014, 5(2): 100-106.

[12] 王瑞苹. 江西赣南离子型稀土矿原地浸矿可能引发的环境问题[J]. 科技资讯, 2012, 10(33): 150-151.

Wang R P. Possible environmental problems caused by in-situ leaching of ion-type rare earth ore in Gannan, Jiangxi [J]. Science & Technology Information, 2012, 10(33): 150-151.

[13] 罗嗣海,黄群群,王观石,胡世丽,洪本根. 离子型稀土浸矿过程中渗透性变化规律的试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(2): 95-99.

- Luo S H, Huang Q Q, Wang G S, Hu S L, Hong G B. Permeability change rule of ion-adsorption rare-earth in ore leaching process[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2014, 5(2): 95-99.
- [14] 吴爱祥,尹升华,李建锋. 离子型稀土矿原地溶浸溶浸液渗流规律的影响因素[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005, 36(3): 506-510.
- Wu A X, Yin S H, Li J F. Influential factors of permeability rule of leaching solution in ion-absorbed rare earth deposits with in-situ leaching [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2005, 36(3): 506-510.
- [15] 冯健,何正艳,周芳,徐志高,张臻悦,孙宁杰,陈卓,池汝安. 某风化壳淋积型稀土矿的渗透性研究[J]. *稀土*, 2017, 38(4): 50-60.
- Feng J, He Z Y, Zhou F, Xu Z G, Zhang Z Y, Sun N J, Chen Z, Chi R A. The permeability research on a weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Chinese Rare Earths*, 2017, 38(4): 50-60.
- [16] 杨松,龚爱民,吴珺华,卢廷浩. 接触角对非饱和土中基质吸力的影响[J]. *岩土力学*, 2015, 36(3): 674-678.
- Yang S, Gong A M, Wu J H, Lu T H. Effect of contact angle on matric suction of unsaturated soil [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2015, 36(3): 674-678.
- [17] Diaz M E, Fuentes J, Cerro R L, Savage M D. Hysteresis during contact angles measurement [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(2): 574-583.
- [18] 齐红媛. 液体管道内壁润湿性及流动特性研究[D]. 成都:西南石油大学, 2017.
- Qi H Y. Study on inner wall wettability and flow property in liquid pipe[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [19] 赵慧晖,廖翼涛,杜烨,翟月勤,杨玉琼. 用铂金板法测定橡胶胶乳的表面张力[J]. *合成橡胶工业*, 2019, 42(4): 251-255.
- Zhao H H, Liao Y T, Du Y, Zhai Y Q, Yang Y Q. Determination of surface tension of rubber latex by plate method[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2019, 42(4): 251-255.
- [20] He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, Zhou F, Xu Y L, Xu Z G, Chen Z, Chi R A. Kinetics of column leaching of rare earth and aluminum from weathered crust elution-deposited rare earth ore with ammonium salt solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 163.
- [21] He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, Xu A G, Chi R A. 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.
- [22] 浦敏锋,刘梅堂. 聚合物/粘土纳米复合材料中有机改性剂的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(12): 168-172.
- Pu M F, Liu M T. Progress of the organic modifiers in polymer/clay nanocomposites [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, 26(12): 168-172.
- [23] 李娜,马建中,鲍艳. 蒙脱土改性研究进展[J]. *化学研究*, 2009, 20(1): 98-103.
- Li N, Ma J Z, Bao Y. Progress on the modification of montmorillonite surface[J]. *Chemical Research*, 2009, 20(1): 98-103.
- [24] 吴森,秦立攀,张印民. 高岭土的结构特点及其在催化剂方面的研究进展[J]. *广州化工*, 2019, 47(18): 21-23.
- Wu S, Qin L P, Zhang Y M. Research progress on structural features and catalysts of kaolin [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(18): 21-23.
- [25] 桂勇. 离子型稀土原地浸矿注液入渗与溶质运移规律及其应用[D]. 赣州:江西理工大学, 2018.
- Gui Y. The law and applications of infiltration and solute transport in situ leaching of ionic rare earth deposits [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [26] 黄广黎. 浸矿液浓度影响离子型稀土浸出效果及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2019.
- Huang G L. Study on the influence of leaching solution concentration on ionic rare earth leaching effect and its mechanism[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [27] 杜丽娜. 多孔介质中土壤颗粒运移的试验研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2014.

- Du L N. Experimental Study of Transport of Soil Particles in Porous Media [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [28] 黄群群. 浸矿过程中离子型稀土矿体渗透性变化规律的试验研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2014.
- Huang Q Q. Experimental study on permeability change rule of ion-absorbed rare-earth in ore leaching process [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2014.
- [29] 杨科, 王锦成, 郑晓昱. 蒙脱土的结构、性能及其改性研究现状 [J]. 上海工程技术大学学报, 2011, 25 (1): 65-70.
- Yang K, Wang J C, Zhen X L. Current study of structure, property and modification of montmorillonite [J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2011, 25 (1): 65-70.
- [30] 刘晓宇. 达西定律在地下水环境影响评价中的应用 [J]. 环境影响评价, 2019, 41 (1): 72-75.
- Liu X Y. Application of Darcy's law in groundwater environmental impact assessment [J]. Environmental Impact Assessment, 2019, 41 (1): 72-75.
- [31] 吕忆民, 贾春晓. 类水滑石抑制蒙脱土膨胀性能研究 [J]. 德州学院学报 (自然科学版), 2005, 21 (6): 1-6.
- Lv Y M, Jia C X. Study on the capability of inhibiting montmorillonite swelling of hydrotalcite-like compounds [J]. Journal of Dezhou University, 2005, 21 (6): 1-6.
- [32] 刘建容, 刘之玲. 添加表面活性剂 KP 法蒸煮液的渗透性能研究 [J]. 四川理工学院学报 (自然科学版), 2010, 23 (1): 85-87.
- Liu J R, Liu Z L. Penetrating behavior of KP cooking liquor comprising surfactant [J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering (Natural Science Edition), 2010, 23 (1): 85-87.

Study on Permeability of Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores by Ammonium Sulfate

CHEN Fei-hong^{1,2}, XU Shan^{1,2}, XU Yuan-lai^{1,2}, ZHOU Fang^{2,3*}, CHI Ru-an^{2,3}

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

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

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

Abstract: How to improve the permeation and diffusion of the leaching solution in ore body is the key to efficiently recover rare earth resources from weathered crust elution-deposited rare earth ores by in-situ leaching. In order to understand the permeation mechanism of ammonium sulfate solution leaching weathered crust elution-deposited rare earth in the industrial production better, the influence of the concentration of ammonium sulfate solution and the liquid-column height on the permeation process in different pure clay minerals was discussed, and the interface properties of the leaching solution were characterized to calculate the adhesion work between the leaching solution and the mineral surface, so as to reveal the permeation mechanism of ammonium sulfate leaching solution. The results show that in the three clay minerals, the permeation velocity decreases with the ammonium sulfate solution concentration and increases with the liquid-column height. The calculation results of the adhesion work show that the higher the concentration of ammonium sulfate solution, the greater the adhesion work of leaching solution on the surface of clay minerals, and the slower the permeation velocity in clay minerals. Among the three typical clay minerals, the adhesion work of ammonium sulfate solution on the surface of kaolin is the largest and the permeation velocity is the slowest. The adhesion work on the surface of montmorillonite is the smallest and the permeation velocity is the fastest.

Key words: weathered crust elution-deposited rare earth; ores clay minerals; permeability; adhesion work