

风化壳淋积型稀土矿稀土浸取剂的研究进展与展望

吴晓燕¹, 周 芳^{2,3}, 徐源来^{2,4}, 冯 健^{2,3}, 池汝安^{1,2,3}

- (1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
2. 武汉工程大学 绿色化工教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073;
3. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430073;
4. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

摘 要: 风化壳淋积型稀土矿中的稀土主要以离子的形式吸附在黏土矿物上, 可采用盐类电解质溶液作为浸取液提取稀土。为实现稀土的绿色高效浸取, 稀土浸取剂不断改进。本文主要阐述了浸取剂在助渗、抑杂、防膨以及少铵或无铵浸取等方面的研究进展, 指出了现有浸取剂研究中存在的一些不足, 提出了进一步加强助渗、抑杂、防膨等机理的研究, 加强浸取剂残留对环境影响的研究, 筛选能同时满足多种浸取需求的浸取剂是今后主要的研究方向。

关键词: 风化壳淋积型稀土矿; 稀土; 浸取剂

中图分类号: TD955

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2021)03-0109-10

风化壳淋积型稀土矿富含中重稀土, 具有重要的工业利用价值。矿物中的稀土主要采用阳离子活性比稀土离子大的中性盐浸取出来^[1~3]。起初, 稀土浸取剂主要选用高浓度的氯化钠溶液, 但该过程稀土浸出率较低, 浸出液中含有较高浓度的杂质, 且产生了大量氯化钠废水。为此, 科研工作者加大了对稀土浸取剂的研究, 并提出了采用硫酸铵浸取稀土的工艺^[4]。

随着稀土需求量的增加, 原矿性质复杂的稀土矿的开采逐年增加, 仅采用硫酸铵作为浸取剂已不能满足某些稀土矿的浸取需求。例如, 难渗透稀土

矿, 浸取剂在矿体中渗流速度极慢, 为了达到较高的稀土浸出率, 浸取剂的消耗增加, 生产周期明显延长; 稀土品位较低的稀土矿, 浸取得到的浸出液中杂质较多, 将影响后续稀土产品质量; 黏土矿物含量较高的稀土矿, 在浸取过程中, 黏土矿物的吸水膨胀, 易导致山体滑坡等自然灾害, 严重影响矿区安全。此外, 大量铵盐的使用导致某些矿区出现土壤和地下水污染等环境问题^[5~7]。为了实现稀土的高效、低杂浸取, 改善或解决出现的矿山安全和环境问题, 科研工作者开始积极探寻解决途径, 经过多年研究, 已在助渗、抑杂、防膨和少铵或无铵浸

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1802252; 91962211; 51874212); 科技部重点研发计划项目(2018YPC1801800)

作者简介: 吴晓燕(1989-), 女, 湖北仙桃人, 博士研究生, 研究方向为稀土湿法冶金, E-mail: wuxiaoyanre@163.com; 通讯作者: 池汝安, 教授, E-mail: rac317@163.com

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20210054

取剂等方面取得了一定成果。

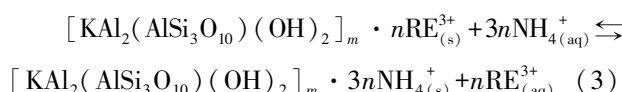
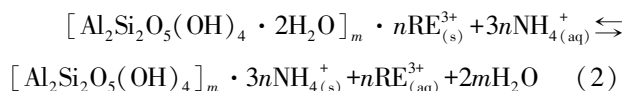
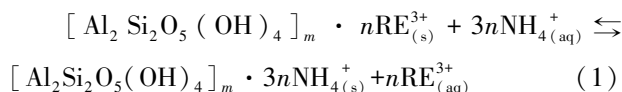
1 稀土浸取化学基础

风化壳淋积型稀土矿是由含有稀土矿物的原岩风化黏土矿物,原岩中可风化的稀土矿物解离出稀土离子,稀土离子随地下水下迁,吸附在黏土矿物上,便可形成风化壳淋积型稀土矿^[8]。吸附稀土的黏土矿物可表示为: $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]_m \cdot nRE^{3+}$ (高岭石); $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O]_m \cdot nRE^{3+}$ (多水高岭石); $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]_m \cdot nRE^{3+}$ (白云母)。

风化壳淋积型稀土矿中稀土品位较低,矿石粒度极细,常规物理选矿方法(重选、磁选、浮选等)无法富集回收稀土,只能采用化学选矿法^[9]。

用盐类电解质溶液浸出稀土的过程与离子交

换过程类似^[10]。稀土矿中的黏土矿物可看作固定相,电解质溶液则为流动相,离子交换反应发生在两相之间(见图1)。以铵盐作为浸取剂浸出稀土的过程可用以下化学反应方程式表示^[11]:



式中:s表示固相,aq表示水相。

离子交换反应可为助渗、抑杂、防膨和少铵或无铵浸取剂的研发提供理论指导。当选用的浸取剂中含有比稀土离子化学活性强的阳离子时,即可用于稀土的浸出。

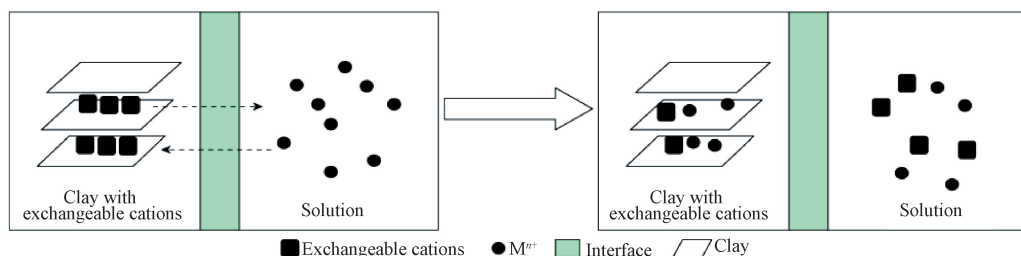


图1 离子交换反应示意图^[12]

Fig. 1 Schematic plot of exchange process^[12]

2 稀土浸取剂研究及进展

2.1 助渗浸取剂

风化壳淋积型稀土矿具有矿物颗粒小、比表面积大、孔隙率小、孔隙中易形成双电层等性质^[13],这些性质将进一步影响浸取剂在矿体中的渗流速度。此外,在浸矿过程中,矿体中的微细颗粒随浸取液在孔隙中迁移,使得微细颗粒逐渐在矿体底部聚集,产生局部堵塞现象,导致浸取剂渗流速度降低^[14]。助渗浸取剂的研究有利于提高稀土提取效率、缩短生产周期、增加经济效益^[15]。

孔维长^[16]研究发现,浸取前期采用4%硫酸铵作为浸取剂,后期采用2%硫酸铵浸矿时能提高矿

土渗透性。其原理可能是高浓度的硫酸铵具有较高的酸度,可溶解矿土中的碱性矿物或微颗粒胶体,增加矿土孔隙,提高矿土渗透性能。为了减少浸取剂用量,在浸取后期可采用较低浓度的硫酸铵进行浸取。何正艳等^[17]分析了三种常用的铵盐浸取剂在矿体中的渗流效果。结果表明,相较于硫酸铵和氯化铵,硝酸铵作为浸取剂时渗流系数更大,能更好的在矿体中渗流。同时发现,铵浓度的降低和温度的升高均可降低溶液粘度,增加稀土矿的渗透系数。李勇等^[18]研究了不同浸取液浓度下稀土矿的渗透性,发现浸取剂浓度的增加不利于稀土矿渗透性增加。这是因为浸取剂浓度增加时,被置换出来的稀土离子较多,土壤所带负电荷增加,即水

膜厚度增加,对流体流动的滞留作用增强。

唐学昆等^[19]提出在铵盐浸取剂中添加 0.03% 田菁胶时能增加矿体表面润湿性,改善浸取过程渗滤性能,提高稀土浸出效率。这主要是因为田菁胶分子结构中含有大量的羟基,浸取剂中添加少量田菁胶即可明显提高浸矿渗透性能。在此基础上,田君等^[20]采用羧甲基对田菁胶进行改性,使田菁胶粘度降低,增加浸取剂亲水性和渗透性,增强田菁胶助渗效果。冯健^[21]在铵盐浸取剂中分别添加甲酸铵、田菁胶和羟丙基甲基纤维素作为助浸剂,比较了三种助渗剂对难渗透稀土矿的浸出效果,发现甲酸铵的助渗效果更佳。当在硫酸铵中添加 0.032 mol/L 的甲酸铵时,稀土浸出平衡时间比传统的硫酸铵浸出过程缩短了 320 min^[22]。

研究者们也对有机酸铵盐浸取剂的渗流效果展开了研究。邹华亮等^[23]研究了乙酸铵、酒石酸铵和柠檬酸铵作为浸取剂时的渗流效果,发现乙酸铵在矿体中的渗流效果更佳。这是由于酒石酸铵和柠檬酸铵在浸取过程中可能与稀土作用析出沉淀,堵塞有效孔隙,影响渗流效果。此外,他们还发现,浸取液的渗透性系数随着 pH 值的增加先增加然后减小。张涵等^[24]研究了乙酸铵浸取过程中溶液的渗透规律,结果表明,以 1% 乙酸铵作为浸取剂可获得较好的渗透效果。

综合以上研究可知,目前对于助渗浸取剂的研究主要集中在优化铵盐浸取条件,如,先“浓”或“稀”、铵盐种类、浓度或温度等、添加助剂或采用有机酸铵盐作为浸取剂等方面。

2.2 抑杂浸取剂

风化壳淋积型稀土矿化学组成极为复杂,当采用电解质溶液浸取稀土时,矿物中的杂质元素也会一定程度地进入溶液,得到含有杂质的稀土浸出液,其中铝是最主要的杂质^[25]。杂质离子的存在将增加浸出液沉淀回收稀土过程中沉淀剂的消耗^[26],并影响稀土产品的纯度。因此,抑杂浸取剂的研究尤为重要。

何正艳等^[27,28]研究发现,相较于氯化铵或硝酸

铵,以硫酸铵作为浸取剂时,浸出的杂质较少,而当以氯化铵和硝酸铵的混合溶液作为浸取剂时,得到的稀土浸出液杂质含量更低。当浸取液中铵根离子含量为 0.2 mol/L,硝酸铵和氯化铵的用量比为 1:1 时,铝浸出平衡时间较稀土的浸出平衡时间延长了 25 min,可通过稀土与杂质浸出时间的差异,减少浸出液中杂质铝的含量。姚慧琴^[29]等发现,氯化铵和硫酸铵混合浸出时得到浸出液中的杂质含量低于单一铵盐。

李斯加等^[30]研究了浸取剂中加入添加剂后对稀土矿抑杂浸出效果的影响,结果表明,采用添加剂的方法浸出稀土时,对主要的浸出工艺指标无明显影响,但能明显抑制杂质的浸出。欧阳克氩等^[31]发现,向浸取剂中加入 0.05% HZA 时,稀土的浸出率几乎不受影响,但铝的浸出率可减少 56.85%。邱廷省等^[32]在硫酸铵浸取剂中加入 0.1% LG-01 时,浸出液中铝、铁等杂质离子含量降低效果显著,杂质去除率超过 90%。邱廷省^[33]也发现,在硫酸铵中添加 YZJ-01 浸出时,通过优化浸出参数,稀土浸出率可达 98%,对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 的抑制率分别为 90.56%、94.21% 和 58.48%。彭俊等^[34]提出,在硫酸铵浸取液中添加 2[#] 抑杂剂,并对抑杂剂用量、硫酸铵加入量等因素进行控制后,可实现稀土浸出率高于 92% 且稀土浸出液中铝含量小于 1 mg/L 的浸取。Yan 等^[35]研究表明,当以硫酸铵和 QZX-02 (质量比为 7:3) 混合浸出时,可实现较少杂质的浸出。这是因为杂质离子可与复合浸取剂作用后生成羧酸化合物,杂质离子的浸出量减少。方夕辉等^[36]对比了在浸取液硫酸铵中添加无机抑铝剂和有机抑铝剂 QWJ-01、QWJ-02、QWJ-03、QWJ-04、QWJ-05 对稀土浸出的影响,发现在硫酸铵浸取液中添加 0.2% 有机抑铝剂时几乎不影响稀土浸出率,且能有效抑制 98% 铝的浸出。此外,他们认为在实践生产中可应用 QWJ-01 和 QWJ-05 作为抑铝剂。

Zhu 等^[37]认为磺基水杨酸能有效地络合铝离子,并发现在硫酸铵溶液中添加 0.5% 的磺基水杨酸浸取时,得到的浸出液中铝离子的含量降低了

226.04 mg/L(相较硫酸铵作为浸取剂时)。方夕辉等^[38]考察了酒石酸作为抑杂剂,与硫酸铵混合浸出时的效果,发现酒石酸的加入可去除 90% 以上的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 杂质。最佳浸取 pH 为 3~4,在该 pH 条件下,酒石酸能有效络合 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 形成络合物。冯健等^[22]研究了甲酸铵作为抑铝剂与硫酸铵复配浸出的效果,发现在 0.1 mol/L 硫酸铵溶液中加入 0.032 mol/L 的甲酸铵浸取稀土时,在液固比为 1:1 (mL/g)、pH 5.0~8.0 的条件下,稀土和铝的浸出率分别为 92.97% 和 37.79%。陈文斗等^[39]研究了氯化铵与有机酸铵(乙酸铵、酒石酸铵和柠檬酸铵)的复配溶液作为浸取剂时的抑铝效果,发现以 0.2 mol/L 氯化铵与 0.04 mol/L 乙酸铵的混合溶液作为浸取剂,pH 为 4 的条件下常温浸取时,可浸出 90% 的稀土和 26% 的铝。

Xiao 等^[40]发现,硫酸镁(0.20 mol/L)作为浸取液时,稀土的浸出率都可达到 93% 以上,而铝的浸出率低于以硫酸铵作为浸取剂时,仅为 50%。Lai 等^[41]研究了硫酸镁与抗坏血酸混合浸取对杂质铝和铁的浸出效果的影响,结果显示,抗坏血酸可有效减少浸出液中的杂质含量。

由以上研究可以看出,抑杂浸取剂的研究主要通过铵盐复配,镁盐或浸取剂中添加适量抑杂剂等方式实现较少杂质的浸出。

2.3 防膨浸取剂

风化壳淋积型稀土矿中黏土矿物含量较高,约为 30%~70%。黏土矿物吸水后,层面间的胶结物被水溶解,内聚力下降,由于体积因素或氢离子解离,黏土层间表面因带负电引起的同电相斥效应,使其体积增加而导致膨胀^[42]。稀土浸取过程中,黏土矿物的膨胀会导致山体滑坡等地质灾害的发生,影响矿区安全,毁坏农田。

Zhang 等^[43]研究了铵盐浸取剂对黏土矿物膨胀效果的影响。结果表明,当铵根离子浓度为 0.2 mol/L 时,单一铵盐作为浸取剂时的防膨效果优于混合铵盐,且单一铵盐的防膨效果:氯化铵>硝酸铵>硫酸铵。这是因为硫酸根携带的负电荷较硝酸根

和氯离子多,硫酸根与铵根的引力较强,较少的铵离子吸附在黏土矿物表面。此外,溶液中的阳离子和阴离子可形成“正负离子缔合”,使铵离子进入双电极层的概率降低^[44,45]。

张婷婷等^[46]研究了氯化铵和硝酸铵组成的混合浸取剂对黏土矿物膨胀效果的影响,发现在最佳浸出条件下,即,氯化铵和硝酸铵的质量比为 8:2,浸取剂浓度为 10 g/L,pH 为 4.0,液固比 2:1,流速为 0.5 mL/min,黏土矿物的膨胀率为 2.738%。

李慧等^[47]研究了氯化钠、氯化钾、铵盐、尿素及其复配体系对黏土矿物膨胀效果的影响。研究结果显示,多种防膨剂复配使用效果明显优于单一防膨剂的效果。其中,氯化铵与硝酸铵(质量比为 7:3)的混合溶液与尿素溶液复配时为最佳的防膨剂,膨胀抑制效果最好。

Chen 等^[48]比较了三种镁盐(氯化镁、硝酸镁和硫酸镁)对黏土矿物膨胀效果的影响。他们发现,硝酸镁(0.02 mol/L)对矿物中粘土矿物的防膨效果最好,可得到超过 60% 的抑膨率。

Yang 等^[49]比较了铵、镁和铝的氯化盐和硫酸盐作为浸取剂时对稀土矿中黏土矿物膨胀效果的影响。研究结果表明,在阳离子浓度相等的条件下,硫酸铝浸取后的黏土矿物颗粒的 Zeta 电位接近零,滑坡风险较低。

刘茁等^[50]发现,质量分数为 1.5% 的乙酸铵溶液,在浸取液 pH 为 7.0、温度为 30 ℃ 的条件下浸出时,黏土矿物的膨胀率为 1.41%。乙酸铵浸取过程中,醋酸根离子能够吸附在埃洛石和高岭石颗粒的边缘,使原本亲水的黏土矿物表面转变得相对疏水,从而抑制黏土矿物的膨胀。

陈文斗等^[39]研究了氯化铵分别与乙酸铵、酒石酸铵和柠檬酸铵复配浸出时黏土矿物的膨胀效果。结果显示,当氯化铵与乙酸铵复配浸出时,黏土矿物分散度明显减小,抑膨效果最佳,黏土矿物膨胀率为 2.7%。

综上所述,目前主要研究了铵盐、镁盐、铝盐、有机酸铵盐及其部分复配盐对黏土矿物膨胀效果

的影响。其中,铵盐和有机酸铵盐的研究相对较多,镁盐次之,铝盐较少。

2.4 少铵或无铵浸取剂

目前,硫酸铵是工业上最常用的稀土浸取剂,但在该浸取过程中,易产生大量氨氮废水,造成环境污染。因此,研究者们开始探寻新型少铵或无铵浸取剂,以期从源头上解决铵盐浸出过程中存在的环境问题。

Xiao 等^[40]对硫酸镁浸出稀土的过程进行了研究,发现 0.02 mol/L 的硫酸镁作为浸取剂时稀土的浸出率与硫酸铵作为浸取剂时的稀土浸出率相当,超过 93%。胡智等^[51]研究了三种镁盐(氯化镁、硫酸镁和硝酸镁)两两复配对稀土浸出效果的影响。结果显示,当浸取液中镁离子浓度为 0.2 mol/L,氯化镁和硝酸镁的复配摩尔比为 4:6 时稀土浸出效果最佳,稀土浸出率高于 95%,比单一镁盐增加了约 9%。为了获得较高稀土浸出率的同时满足矿区土壤对钙、镁的需求, Xiao 等^[52]提出了利用硫酸镁、氯化铵和氯化钙复配浸取剂浸出稀土,当复配摩尔比为 15:25:60 时,稀土和铝的浸出率分别为 94%和 49.2%。

为了减少浸取剂硫酸镁的消耗, Xiao 等^[53,54]研究了硫酸亚铁、硫酸亚铁和硫酸镁的复配溶液作为浸取剂时的浸出效果。结果表明,以硫酸亚铁作为浸取剂时,可浸取稀土矿中部分胶态相存在的铈。当浸取液中硫酸亚铁浓度为 0.2 mol/L,溶液 pH 为 2.0,在常温下浸取时,102%的稀土可被浸出,其中,浸出铈的含量为 5.31%。此外,当硫酸亚铁和硫酸镁复配后浸取稀土时,浸取液中镁/铁比例的降低或溶液 pH 值的降低都将有利于胶态稀土浸出效率的提高,但在该过程中,浸出液中杂质离子的含量将增加。

为了减少浸出液中的杂质离子含量、强化稀土的浸出过程,研究者们^[54]考察了镁盐中添加少量抗坏血酸作为浸取剂时的浸取效果,发现在硫酸镁溶液中加入 0.5 g/L 的抗坏血酸浸取稀土时,稀土的浸出率为 85.85%,浸出液中的铁和铝的含量分别

约为 1.00 mg 和 40.00 mg。为了进一步优化硫酸镁-抗坏血酸的浸取效果, Lai 等^[41]详细研究了硫酸镁和抗坏血酸复合浸出对稀土浸出效果的影响。研究发现,在 pH 2.50、液固比 1.3 mL/g、流速 0.6 mL/min、0.15 mol/L 硫酸镁和 1.0 g/L 抗坏血酸的条件浸出时,稀土的浸出率超过 86%,浸出液中的 Fe 和 Al 的含量分别约为 30.22 mg 和 21.36 mg。Lai 等^[55]还研究了最有利于稀土浸出的硫酸镁和抗坏血酸复配条件,发现在浸取液 pH 为 2.00、溶液中含有 0.15 mol/L 硫酸镁和 1.0 g/L 抗坏血酸时,107.5%的稀土可被浸出,浸出液中含 5.33%铈。

Yang 等^[56,57]发现,分别以硫酸铵和硫酸铝作为浸取剂分两个阶段浸取时,尾矿中残留铵盐量仅为 0.6%(未使用硫酸铝时铵盐残留量为 11.2%)。当仅采用 0.128 mol/L 氯化铝作为浸取剂时,稀土的浸出率高于铵盐和镁盐作为浸取剂时的浸出效果。

从以上研究可以看出,对少铵或无铵浸取剂的研发主要集中在镁盐、铁盐、铝盐或其复配盐等,其中,镁盐浸取剂的研究相对成熟。

3 展望

自 1979 年江西大学首次提出采用硫酸铵作为稀土浸取剂已有 40 余年。经过科研工作者的不懈努力,助渗、抑杂、防膨以及少铵或无铵浸取剂的研究取得了很大进展,但也存在一些不足,有待继续完善。通过前文对浸取剂研究进展的总结可以看出,今后的研究内容应包括以下几个方面。

1. 强化助渗、抑杂、防膨等机理的研究。由前文研究可知,在浸取剂中添加助剂可改进其浸取效果,但目前对该过程的机理研究仍不够明晰,需进一步研究。

2. 加强浸取剂残留对环境的影响的研究。通过浸取剂复配或添加浸取剂可强化单一浸取剂的浸取效果,但该类浸取剂使用后是否存在残留以及残留后是否会造成环境污染等的研究工作较少。

3. 遴选能同时满足多种浸取需求的新型浸取剂。现有浸取剂中,铵盐和有机酸铵盐在助渗、抑

杂以及防膨方面的研究较为成熟,而镁盐、铝盐等在这些方面的研究较少,难以找出能同时满足助渗、抑杂、防膨以及少铵或无铵浸取的浸取剂。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土(第二版)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995.
Xu G X. Rare Earth (2nd Edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [2] Chi R A, Tian J. Weathered Crust Elution-Deposited Rare Earth Ores[M]. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [3] 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 X W, Zhang Y Q, Li H W. Development trend and research progress of rare earth extraction in China [J]. China Science Foundation, 2011, 25(3): 134-137.
- [4] 池汝安,田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北京:科学出版社, 2006.
Chi R A, Tian J. Chemical Metallurgy of Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [5] 蔡奇英,刘以珍,管毕财,吴兰,葛刚. 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 Q Y, Liu Y Z, Guan B C, Wu L, Ge G. Environmental issues and ecological restoration of ion-absorbed type rare earth deposit in south China[J]. Territory & Natural Resources Study, 2013, (5): 52-54.
- [6] 高志强,周启星. 稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J]. 生态学杂志, 2011, 30(12): 2915-2922.
Gao Z Q, Zhou Q X. Contamination from rare earth ore-strip mining and its impacts on resources and eco-environment [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(12): 2915-2922.
- [7] 肖燕飞,黄小卫,冯宗玉,刘向生,黄莉,龙志奇. 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.
- [8] Zhang Z Y, He Z Y, Yu J X, Xu Z G, Chi R A. Novel solution injection technology for in-situ leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ores [J]. Hydro-metallurgy, 2016, 164: 248-256.
- [9] 罗仙平,钱有军,梁长利. 从离子型稀土矿浸取液中提取稀土的技术现状与展望[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(5): 50-53, 59.
Luo X P, Qian Y J, Liang C L. Research progress and developing trend of rare earth extraction from ionic rare earth leach solution [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(5): 50-53, 59.
- [10] 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 R A, Tian J. Review of weathered crust rare earth ore [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25(6): 641-650.
- [11] 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 R A, Liu X M. 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.
- [12] Xiao Y F, Feng Z Y, Hu G H, Huang L, Huang X W, Chen Y Y, Li M L. Leaching and mass transfer characteristics of elements from ion-adsorption type rare earth ore [J]. Rare Metals, 2015, 34(5): 357-365.
- [13] 左恒,王贻明,江怀春,陈学松. 电场作用下离子型稀土矿浸矿溶浸液渗流特性研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 80-84.
Zuo H, Wang Y M, Jiang H C, Chen X S. Seepage properties of leaching solution in ion-absorbed rare earth deposits under effect of electric field [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007, 25(1): 80-84.
- [14] 王晓军,李永欣,黄广黎,邓书强,肖伟晶,廖声

- 银. 浸矿过程离子型稀土矿孔隙结构演化规律研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(4): 528-536.
- Wang X J, Li Y X, Huang G L, Deng S Q, Xiao W J, Liao S Y. Changes of pore structure in leaching ion-adsorption type rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(4): 528-536.
- [15] 周芳, 池汝安, 冯健. 一种难渗透风化壳淋积型稀土矿快速浸出方法[P]. 中国: 201611268201.5, 2017-04-26.
- Zhou F, Chi R A, Feng J. Quick leaching method for hard-permeable weathered crust leaching type rare earth ore[P]. China: 201611268201.5, 2017-04-26.
- [16] 孔维长. 福建龙岩高泥质风化壳淋积型稀土矿柱浸工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(4): 476-485.
- Kong W C. High muddy weathered crust rare earth with column leaching process in Longyan, Fujian [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2018, 36(4): 476-485.
- [17] He Z Y, Zhang Z Y, Chi R A, Xu Z G, Yu J X, Wu M, Bai R Y. Leaching hydrodynamics of weathered elution-deposited rare earth ore with ammonium salts solution[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(8): 824-830.
- [18] 李勇, 付玉华, 陈金龙. 不同浸矿液浓度条件下的稀土渗透性变化及其原因[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(12): 117-120.
- Li Y, Fu Y H, Chen J L. Analysis on the changes of permeability of rare earth and its causes under different concentrations of ore[J]. Mining Research and Development, 2018, 38(12): 117-120.
- [19] 唐学昆, 田君, 尹敬群, 罗仙平. 田菁胶助浸低品位风化壳淋积型稀土矿研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(2): 85-89.
- Tang X K, Tian J, Yin J Q, Luo X P. Research on aid-leaching rare earth from low-grade weathered crust elution-deposited rare earth ore with sesbania gum [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(2): 85-89.
- [20] Tian J, Yin J Q, Tang X K, Chen J, Luo X P, Rao G H. Enhanced leaching process of a low-grade weathered crust elution-deposited rare earth ore with carboxymethyl sesbania gum [J]. Hydrometallurgy, 2013, 139: 124-131.
- [21] 冯健. 难渗透风化壳淋积型稀土矿浸取研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
- Feng J. Study on Leaching of Difficult-permeable Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ore[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [22] Feng J, Zhou F, Chi R A, Liu X, Xu Y L, Liu Q. Effect of a novel compound on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore [J]. Minerals Engineering, 2018, 129: 63-70.
- [23] Zou H L, Zhang Z Y, Chen Z, Liu D F, Chai X W, Zhang H, Chi R A. Seepage process on weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium carboxylate solution [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2020, 56(1): 89-101.
- [24] 张涵, 张臻悦, 刘德峰, 柴修为, 池汝安. 乙酸铵浸取风化壳淋积型稀土矿渗透性研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(4): 110-114.
- Zhang H, Zhang Z Y, Liu D F, Chai X W, Chi R A. Permeability characteristics of weathered crust elution-deposited rare earth ore in-situ leaching with ammonium acetate [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(4): 110-114.
- [25] 池汝安, 王淀佐. 稀土矿物加工[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- Chi R A, Wang D Z. Rare Earth Mineral Processing [M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [26] 邱廷省, 伍红强, 方夕辉, 李晓波. 风化壳淋积型稀土矿提取除杂技术现状及进展[J]. 稀土, 2012, 33(4): 81-85.
- Qiu T X, Wu H Q, Fang X H, Li X B. The current situation and trends of the technology for impurity removal of weathering crust ion-absorbed type rare earth ores [J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(4): 81-85.
- [27] He Z Y, Zhang Z Y, Yu J X, Xu Z G, Xu Y L, Zhou F, Chi R A. 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.
- [28] 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 compound ammonium salt [J]. Hydrometallurgy, 2016, 163: 33-39.
- [29] 姚慧琴, 欧阳克氩, 饶国华. 用复合浸出剂浸取风化壳淋积型稀土矿中的稀土研究[J]. 江西科学, 2005, 23(6): 721-723, 726.
- Yao H Q, Ouyang K X, Rao G H. A study on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ore with compound leaching reagent [J]. Jiangxi Science, 2005, 23(6): 721-723, 726.
- [30] 李斯加, 喻庆华, 陈一波, 朱惠英, 雷浩. 南方某类稀土矿的抑杂浸出[J]. 稀土, 1996, 17(2): 29-34.
- Li S J, Yu Q H, Chen Y B, Zhu H Y, Lei H. Impurities control method during leaching a sort of rare earth ore in the south of China [J]. Chinese Rare Earths, 1996, 17(2): 29-34.
- [31] 欧阳克氩, 饶国华, 姚慧琴, 毛燕红. 南方稀土矿抑铝浸出研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(4): 1-3.
- Ouyang K X, Rao G H, Yao H Q, Mao Y H. Study of southern RE ore leaching by aluminum inhibition[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2003, 31(4): 1-3.
- [32] Qiu T S, Fang X H, Wu H Q, Zeng Q H, Zhu D M. Leaching behaviors of iron and aluminum elements of ion-absorbed-rare-earth ore with a new impurity depressant[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2986-2990.
- [33] Qiu T S, Zhu D M, Fang X H, Zeng Q H, Gao G K, Zhu H L. Leaching kinetics of ionic rare-earth in ammonia-nitrogen wastewater system added with impurity inhibitors[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(12): 1175-1183.
- [34] 彭俊, 沈裕军, 刘强, 蔡云卓, 何鲁华. 风化壳淋积型稀土矿选择性浸出新工艺研究[J]. 稀土, 2016, 37(1): 34-38.
- Peng J, Shen Y J, Liu Q, Cai Y Z, He L H. The new leaching technology of weathered crust elution-deposited rare earth ores [J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(1): 34-38.
- [35] Yan H S, Liang T M, Liu Q S, Qiu T S, Ai G H. Compound leaching behavior and regularity of ionic rare earth ore [J]. Powder Technology, 2018, 333: 106-114.
- [36] 方夕辉, 朱冬梅, 邱廷省, 伍红强. 离子型稀土矿抑杂浸出中抑铝剂的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(3): 51-55.
- Fang X H, Zhu D M, Qiu T X, Wu H Q. Impurities inhibited leaching of the leach liquor of the weathered-crust elution-deposited rare earth ore by adding aluminum inhibitor[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(3): 51-55.
- [37] Zhu D M, Qiu T S, Zhong J F, Zeng Q H, Fang X H. Molecular dynamics simulation of aluminum inhibited leaching during ion-adsorbed type rare earth ore leaching process [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(12): 1334-1340.
- [38] 方夕辉, 夏艳圆, 邱廷省, 朱冬梅. 酒石酸对离子型稀土矿杂质浸出行为的影响[J]. 金属矿山, 2018, (6): 94-98.
- Fang X H, Xia Y Y, Qiu T X, Zhu D M. Influence of tartaric acid on impurity leaching behavior of ionic rare earth ores [J]. Metal Mine, 2018, (6): 94-98.
- [39] 陈文斗, 张臻悦, 池汝安. 羧酸铵盐浸取剂对风化壳淋积型稀土矿助浸过程研究[J]. 金属矿山, 2020, (5): 191-196.
- Chen W D, Zhang Z Y, Chi R A. Assisted leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore by ammonium carboxylate [J]. Metal Mine, 2020, (5): 191-196.
- [40] Xiao Y F, Feng Z Y, Huang X W, Huang L, Chen Y Y, Wang L S, Long Z Q. Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. leaching with magnesium sulfate[J]. Hydrometallurgy, 2015, 153: 58-65.

- [41] Lai F G, Gao G H, Huang L, Xiao Y F, Yang R, Li K Y. 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.
- [42] 杨红, 孙建荣, 李英全. 采用水溶性高分子溶液抑制黏土膨胀[J]. *煤炭科学技术*, 2004, 32(5): 58-60.
- Yang H, Sun J R, Li Y Q. Water-solubility macromolecule solution applied to control clay swelling[J]. *Coal Science and Technology*, 2004, 32(5): 58-60.
- [43] Zhang Z Y, He Z Y, Zhou F, Zhong C B, Sun N J, Chi R A. Swelling of clay minerals in ammonium leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ores [J]. *Rare Metals*, 2018, 37(1): 72-78.
- [44] Raymond G, Yee K L, Barry L. Bentonite slurries-zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behavior[J]. *Rheologica Acta*, 2011, 50(1): 29-38.
- [45] Ermakova T B, Sergeeva I P, Anuchkina A D, Sobolev V D, Churaev N V. Electrokinetic study of layer-by-layer polyelectrolyte and surfactant adsorbed layers [J]. *Prog Colloid Polym Sci*, 2006, 132: 95-101.
- [46] 张婷婷, 张臻悦, 徐志高, 李琼, 池汝安. 混合铵盐浸出风化壳淋积型稀土矿中稀土的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014, (8): 30-33.
- Zhang T T, Zhang Z Y, Xu Z G, Li Q, Chi R A. Study of leaching of rare earth from weathered crust elution-deposited rare earth ores with mixed ammonium salt [J]. *Non-ferrous Metals*, 2014, (8): 30-33.
- [47] 李慧, 张臻悦, 徐志高, 余军霞, 张越非, 张覃, 池汝安. 风化壳淋积型稀土矿中黏土矿物防膨剂的选择[A]. 2012年中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会论文集[C]. 九江: 中国稀土学会, 2012.
- Li H, Zhang Z Y, Xu Z G, Yu J X, Zhang Y F, Zhang Q, Chi R A. Selection of anti-swelling agents for clay minerals in weathered crust leaching type rare earth ore [A]. 2012 China Rare Earth Resources Comprehensive Utilization and Environmental Protection Symposium Proceedings[C]. Jiujiang: The Chinese Society of Rare Earths, 2012.
- [48] Chen Z, Zhang Z Y, Liu D F, Chi X W, Chen W D, Chi R A. 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.
- [49] Yang L F, Li C C, Wang D S, Li F Y, Liu Y Z, Zhou X Z, Liu M B, Wang X F, Li Y X. Leaching ion adsorption rare earth by aluminum sulfate for increasing efficiency and lowering the environmental impact [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(4): 429-436.
- [50] 刘苗, 张臻悦. 乙酸铵抑制风化壳淋积型稀土矿黏土矿物膨胀机理研究[J]. *IM & P 化工矿物与加工*, 2019, 48(12): 33-37, 42.
- Liu Z, Zhang Z Y. Study on the mechanism of ammonium acetate inhibiting the swelling of clay minerals in weathering crust eluvial rare earth ores [J]. *IM & P Chemical Minerals and Processing*, 2019, 48(12): 33-37, 42.
- [51] 胡智, 张臻悦, 池汝安, 陈卓, 池晓汪, 刘德峰. 复合镁盐浸取风化壳淋积型稀土矿过程强化研究[J]. *金属矿山*, 2020, (3): 95-101.
- Hu Z, Zhang Z Y, Chi R A, Chen Z, Chi X W, Liu D F. Enhancement of the leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore with composite magnesium salt[J]. *Metal Mine*, 2020, (3): 95-101.
- [52] Xiao Y F, Feng Z Y, Huang X W, Huang L, Chen Y Y, Liu X S, Wang L S, Long Z Q. Recovery of rare earth from the ion-adsorption type rare earths ore: II. Compound leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 163: 83-90.
- [53] Xiao Y F, Feng Z Y, Hu G H, Huang L, Huang X W, Chen Y Y, Long Z Q. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore with ferrous sulfate[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(9): 917-923.
- [54] Xiao Y F, Lai F G, Huang L, Feng Z Y, Long Z Q. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore: II. Compound leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 1-8.

- [55] Lai F G, Huang L, Gao G H, Yang R, Xiao Y F. Recovery of rare earths from the ion-adsorbed rare earths ore with MgSO_4 -ascorbic acid compound leaching agent [J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36 (5): 521-527.
- [56] Yang L F, Wang D D, Li C C, Sun Y Y, Zhou X Z, Li Y X. Searching high efficiency and environmentally benign leaching reagent for ion-adsorption rare earth based on the zeta potential of clay particles [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 1039. C8GC01569D.
- [57] Yang L F, Li C C, Wang D S, Li F Y, Liu Y Z, Zhou X Z, Liu M B, Wang X F, Li Y X. Leaching ion adsorption rare earth by aluminum sulfate for increasing efficiency and lowering the environmental impact [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37 (4): 429-436.

Research Progress on the Rare Earth Leaching Agents of Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ore

WU Xiao-yan¹, ZHOU Fang^{2,3}, XU Yuan-lai^{2,4}, FENG Jian^{2,3}, CHI Ru-an^{1,2,3}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

3. School of Xingfa Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

4. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The rare earths in the weathered crust elution-deposited rare earth ore are mainly adsorbed on the clay minerals in the form of rare earth ions, and they can be extracted by using the salt electrolyte solution as the leaching solution. In order to achieve green and efficient leaching of rare earths, the leaching agents have been continuously improved. This article mainly described the research progress of leaching agents in the aspects of assisting seepage, inhibiting impurities, preventing swelling, and leaching with less or no ammonium. It also pointed out some shortcomings in the research of existing leaching agents. The main research directions in the future are to further strengthen the research on the mechanisms of assisting seepage, impurity suppression, and anti-swelling, strengthen the research on the environmental impact of residues of the leaching agent, and select the leaching agent that can meet multiple requirements for extraction at the same time.

Key words: weathered crust elution-deposited rare earth ore; rare earth; leaching agent