

离子吸附型稀土矿浸取化学研究现状

王 莉, 蓝桥发, 李 柳, 杨幼明, 廖春发*

(江西理工大学 冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:近 40 多年来,对离子吸附型稀土矿的开发利用研究工作一直围绕着“高效、绿色”的方向进行,并在其浸取工艺的持续改进中取得了显著成果。但由于稀土矿物本身的复杂性、多样性,相对稀土的浸取工艺,其浸取化学机理方面的研究主要建立在浸取阳离子对稀土离子的交换作用及浸取阴离子对稀土离子的配位作用这一宏观层面上,对其浸取离子交换反应机制的深层研究甚少。本文就离子吸附型稀土浸取化学方面的研究现状及存在的问题进行了阐述,并在此基础上提出了进一步的研究方向。

关键词:离子吸附型稀土矿;浸取化学;稀土浸出;研究现状

中图分类号:TF845

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2018)05-0135-09

离子吸附型稀土矿是指稀土主要以水合离子态或羟基水合离子形态存在,通过矿石中黏土矿物(主要是高岭土类)表面的静电作用从而吸附、富集而成的稀土矿^[1],具有稀土品位低(REO 0.05% ~ 0.3%),配分全,价值高等特点^[2,3],其稀土配分中所含的中重稀土元素,较其它类型稀土矿而言具有很强的市场竞争力^[4]。

自 1969 年被发现以来,我国研究人员围绕离子吸附型稀土矿的成矿机制及开发利用进行了大量的研究工作,明确了矿床中稀土元素以离子吸附相为主的赋存形式,并于 1971 年提出采用离子交换浸出的方式来提取稀土^[5]。离子吸附型稀土的提取工艺先后历经了从“20 世纪 80 年代从氯化钠到硫酸铵的浸矿工艺”到“20 世纪 90 年代从池浸到原地

的浸矿工艺”两大飞跃,大大地提高了资源回收率、产品质量、环境保护等各项技术指标,为离子吸附型稀土的合理开发利用奠定了基础^[6,7]。长期以来,浸矿工艺优化研究相对较多,但因矿物中粘土矿物组分(活性部位)具有多样性、分布不均匀性,矿中稀土含量低难以用现代光谱进行分析,从微观方面研究稀土的强化浸出机制存在较大的困难,忽略了对其浸出本质过程的深入研究。本文就离子吸附型稀土浸取化学方面的研究现状及存在的问题进行了阐述,并在此基础上提出了进一步的研究方向。

1 离子吸附型稀土矿浸取理论基础

1.1 离子交换浸取化学反应

离子吸附型稀土具有离子交换吸附的物理化

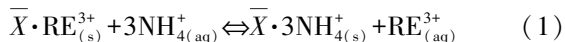
收稿日期:2017-08-18

作者简介:王 莉(1985-),女,湖北荆州人,主要从事离子型稀土绿色提取及冶金方向研究。

* 通讯联系人(E-mail: liaochfa@163.com)

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201805017

学特性是实现其化学浸取的基础^[8]。在稀土浸取过程中,将吸附稀土的黏土矿物看作固定相,浸取溶液作为流动相,在两相相互运动的过程中通过阳离子置换作用从而达到稀土离子浸出的目的^[9],其离子交换反应平衡方程式可表达如下(以铵盐浸取体系为例):



其中, $\bar{X}$ 代表离子吸附型稀土矿中黏土矿物组分(如高岭石、蒙脱石、伊利石、埃洛石等)对稀土离子的吸附位点。

离子吸附型稀土离子交换浸取反应中,矿物表面并未形成新的化合物,却改变了浸取体系中浸取液及矿物表面稀土离子与浸取阳离子的组成及活度,其过程可用质量作用定律来描述^[10]。根据反应式(1)其反应平衡常数计算公式可表达为:

$$k = \frac{\{\bar{X} \cdot 3\text{NH}_4^+\} [\text{RE}^{3+}]}{\{\bar{X} \cdot \text{RE}^{3+}\} [\text{NH}_4^+]^3} \quad (2)$$

其中, $\{ \}$ 和 $[]$ 分别代表浸取体系中离子的活度及矿物表面吸附态阳离子的活度。但在浸取过程中,很难测定矿物表面吸附态阳离子的活度, RE^{3+} 、 NH_4^+ 在矿物表面的分配值也很难通过理论计算得出。20 世纪 30 年代 Vanselow 在离子交换反应平衡常数的计算中引入了离子选择系数这一概念,即在实际计算中将固相活度转为浓度计算^[11,12],同时 Sposito 在此基础上建立了离子选择系数与平衡常数的关系^[13],从而可根据离子交换实验计算出反应平衡常数。但是对于吸附态离子的活度仍然难以测定,无法描述浸矿过程中固液界面的离子交换反应机制。

目前,采用此模型对离子型稀土的浸取过程进行研究较为少见。其中李永绣等采用硫酸铵及醋酸铵进行了稀土浸出实验,并以浸取平衡时溶液中的 RE^{3+} 、 NH_4^+ 的浓度分别代替上式的离子活度值,以浸取溶液中理论能达到的稀土最大浸出浓度代替矿物表面吸附态稀土离子的活度值进行反应平衡计算,结果表明稀土浸取过程中主要以 REL^{2+} 的形式与 NH_4^+

发生交换反应^[14](L 为 Cl^- 、 F^- 、 $-\text{COOH}$ 等配体)。

1.2 离子交换浸取动力学

离子吸附型稀土矿浸取过程中,其离子交换过程主要在片层状的黏土矿物颗粒表面进行^[15]。一直以来,黏土矿物表面存在的离子浓度梯度被认为是离子交换吸附中离子扩散的主要原因^[16],从离子扩散、交换这两方面考虑可将离子吸附型稀土浸取过程分成多个步骤的总反应(图 1a)^[17]: I. 浸取阳离子通过矿物颗粒表面周围溶液膜的扩散(外扩散); II. 浸取阳离子在矿物颗粒内水化层间的扩散(内扩散); III. 矿物表面浸取阳离子与稀土离子之间的离子交换反应; IV. 被交换的稀土离子通过矿物颗粒内内化间层的扩散(内扩散); V. 被交换的稀土离子通过矿物表面周围溶液液膜的扩散(外扩散)。其中,步骤 III 是一个非常迅速的过程,通常在毫秒甚至微秒时间内即可完成离子交换反应^[18],因而离子扩散过程成为离子吸附型稀土浸取的主要控制因素^[19,20]。

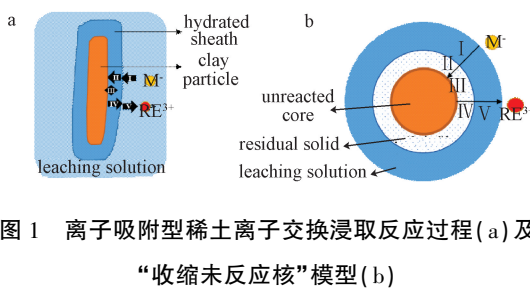


图 1 离子吸附型稀土离子交换浸取反应过程(a)及“收缩未反应核”模型(b)

Fig. 1 Leaching progress of the ion-adsorption-type rare earth ore (a) and unreacted shrinking core model (b)

近年来,主要以毫米粒级的矿物颗粒(可视为球形颗粒)为研究对象并采用“收缩未反应芯模型”(图 1b)进行了离子吸附型稀土浸取动力学研究,其浸取反应过程与图 1a 大致相似,不同之处在于“收缩未反应芯模型”中将矿物表面的水化层转化为浸取阳离子与矿物表面稀土离子反应后在矿物颗粒表面生成的固态膜,浸取反应中离子的内扩散过程主要发生在此固态膜上。按此模型,稀土浸出动力学可分为离子交换反应控制、内扩散控制、外扩散

控制和混合控制(即多个限速步骤控制),其对应的动力学方程如表 1 所示。李瑾婷、田君、肖燕飞等分别采用混合铵盐柱浸^[21]、硫酸铵静态浸出^[22]、硫酸镁静态浸出^[23]的方式对离子吸附型稀土浸取过程进行了动力学计算,其结果均表明稀土浸出动力学符合上述“收缩未反应核模型”,反应过程以固膜内扩散控制为主。

表 1 “收缩未反应核模型”浸取反应步骤对应的动力学方程

Table 1 Kinetic equations of the leaching progress on the basis of unreacted shrinking core model

Controlling type	Kinetic equation
Ion-exchange reaction	$1 - (1 - \eta)^{1/3} = k_1 t$
External diffusion	$1 - (1 - \eta)^{1/3} = k_2 t$
Internal diffusion	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_3 t$
Hybrid control	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \times \frac{c_0 M}{r_0 \rho} t$

注:其中, η 表示稀土浸出率; k_1 、 k_2 、 k_3 分别表示浸取过程不同步骤所对应的反应速率常数; t 表示浸取时间; c_0 表示浸取剂初始浓度; r_0 为稀土矿物粒径; ρ 表示矿物摩尔密度; M 表示矿物质量。

2 离子吸附型稀土浸取研究现状

从浸取化学研究的角上,对离子吸附型稀土矿化学浸取方向的研究工作现主要围绕“高效、绿色”这一主旨进行,主要表现为在离子交换浸取的基础上进行浸取剂遴选和稀土/杂质离子的浸出化学行为研究,实现稀土产品的高收率、高纯度等技术指标和环境保护的要求。

2.1 浸取剂类型的研究

基于离子交换浸取的理论基础,对各类电解质溶液作为浸取剂浸出稀土的行为进行了试验研究。除纯水、乙醇这类电离程度相对弱的溶液外,其余电解质均对矿物中的稀土离子表现出交换浸出作用。

2.1.1 浸取阳离子类型

早期无机浸取剂的遴选试验中,硫酸铵脱颖而

出并对离子吸附型稀土表现出了异常优异的交换浸出特征,其浸出效果均要优于高价态的硫酸铁、硫酸亚铁等溶液^[24],成功地应用于实际生产。随着环保日益严格的要求,黄小卫、王瑞祥等提出用镁盐来替代硫铵浸矿,在实现稀土浸出的同时能将 Mg^{2+} 作为营养元素赋存于矿区土壤中,从源头上来解决氨氮污染的问题^[25,26];同时,针对矿物中胶态相稀土和高价态的 Ce^{4+} ,黄小卫、肖燕飞等提出在离子交换浸取离子相稀土的基础上采用还原性溶液(如抗坏血酸与含亚铁离子的混合溶液)实现胶态相稀土的有效提取,从而有效地提高稀土的资源回收率^[27,28]。

2.1.2 浸取阴离子类型

早期研究时碱性碳酸盐作为浸矿剂对离子吸附型稀土也表现出较好的浸出效果^[29],这说明浸取体系中阴离子与稀土离子络合生成可溶性稀土配合离子这一过程也有助于矿物中稀土的浸出。据此围绕阴离子的辅助浸取作用进行了大量研究,阴离子有如下三方面作用:

(1)浸取阴离子对稀土离子的配位助浸作用。浸取过程中当浸取阴离子对浸出的稀土离子具有络合作用时,会促进阳离子交换作用向正方向反应进行,从而在一定程度上(甚至碱性条件下)能明显提高稀土浸出率^[30]。因此,对于无机浸取体系一般采用配位能力较强的硫酸盐作为浸取剂。有机酸或有机酸盐具有强配位能力,也应用于稀土的强化浸取,其中,柠檬酸盐^[31]、水溶性的氨基多羧酸类化合物(如 EDTA)^[32]、田菁胶^[33,34]等被引入铵盐浸取液体系,在增大稀土浸取率的同时降低了铵盐的用量,减少了稀土提取工艺所造成的氨氮污染。

(2)浸取阴离子对杂质离子浸出的抑制作用。其主要体现在两方面:一是浸取阴离子(如 SO_4^{2-})与矿物中 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 等杂质离子配位沉淀从而抑制其浸出^[35,14];二是有机浸取阴离子对浸取溶液体系 pH 的缓冲作用,从而抑制了 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的浸出。其中,酒石酸^[36]、醋酸盐^[37]等小分子有机酸作为助浸剂进行稀土浸出后,其浸出母液中铝杂质含量均减

少了 90% 以上,便于后续稀土元素的分离。

(3) 浸取阴离子对矿物颗粒的影响作用。浸取过程中大量浸取液注入矿体,矿物颗粒易发生水化膨胀现象,可能引起山体滑坡^[38,39]。李慧等采用 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 为复合浸取剂,发现提高浸取液中 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 浓度能减少矿物颗粒的膨胀率,在此基础上将硫酸铵组分改为尿素,发现此复合浸取体系在稀土浸取过程中对矿物颗粒具有协同抑膨的作用^[40]。肖燕飞采用皂角苷、鼠李糖等季铵盐型表面活性剂作稀土助浸剂(0.01 mol/L~0.15 mol/L),能有效地抑制浸取过程中黏土矿物水化膨胀和矿物颗粒的迁移^[41]。

2.2 浸取方式的研究

从环保的角度出发,肖燕飞、李永绣在现有原地浸矿工艺上提出了两阶段浸矿的方法。前者建议稀土浸取时先采用无助浸剂添加的浸取液进行离子交换浸取,再采用助浸浸取剂进行配位助浸,在低浸取剂用量下实现稀土的高浸取率^[42]。后者在第一阶段浸取过程中采用低固液比的硫酸铵溶液为浸取剂,随后采用偏酸性的硫酸铵或其它阳离子浸取剂进行第二阶段浸取,从而减少 NH_4^+ 在矿物表面的吸附量,达到无铵浸取的目的^[14]。

离子交换浸取的基础上,预加热^[43]、电场力^[44]、磁场力^[45]、超声^[46]等辅助手段也应用于离子型稀土矿强化浸取研究,其主要目的是通过改变浸取过程中矿物颗粒表面物化性质(如亲水性能、渗透性能等),增强固-液界面离子间的交换、扩散过程从而提高稀土浸取率,减少浸取剂用量。

3 存在的问题及建议

3.1 存在的问题

目前对离子吸附型稀土矿浸取机理的认识建立在浸矿工艺试验研究的基础上,认为稀土的浸出过程实质上是黏土矿物中稀土离子与浸取阳离子间的离子交换反应及其与浸取阴离子间的配位作用。但上述研究一直停留在宏观层面上,在微观方面研究甚少,主要存在如下问题:

(1) 现阶段对于离子吸附型稀土在矿物上吸附形态的认识是建立在矿物化学提取的方式上^[47],采用 Langmuir、Freundlich 等温方程研究稀土离子在黏土矿物上的吸附过程^[48],从表观上描述了稀土离子在矿物上的吸附行为,但上述研究并未对矿物表面性质及稀土离子在矿物中吸附形态间的差异进行很好地分析,难以揭示出稀土浸出行为的内在机制。如对 Eu^{3+} 在不同粘土矿物上的表面配位模型计算中发现, Eu^{3+} 的吸附形式受离子强度及 pH 条件影响因素较大^[49~52]:在较低 pH 条件下, Eu^{3+} 主要与矿物表面永久性电荷位点发生离子交换吸附作用(静电吸附),其吸附作用受溶液体系离子强度影响较大;当 $\text{pH} > 5.0$ 时,除离子交换吸附作用外,矿物表面可变电荷位点对 Eu^{3+} 产生了内部配位作用(化学吸附),相较电性吸附更为稳定,其吸附/解吸过程不受离子强度的影响。随着高品位稀土资源的日益枯竭,深入了解矿物的表面特征、离子态稀土的类型及其浸取交换条件从而实现低品位、难浸离子型稀土矿的有效开发利用是现有的一个重要问题。

(2) 目前,离子吸附型稀土矿浸取化学过程尚未建立有效的反应模型来解释对稀土离子交换浸取的内在机制,现有浸取理论难以解释稀土浸取过程中的某些异常现象,如硫酸铵表现出对矿物中稀土离子异常优异的浸出能力,其浸出作用甚至高于硫酸铁的浸出作用。但就矿物表面对各阳离子的吸附交换能力而言,矿物对 Fe^{3+} 的交换吸附能力是远高于 NH_4^+ ,这与实际浸出结果不大相符^[29]。另外,酸性电解质浸稀土浸出率下降,这也与 H^+ 的强交换能力相违背^[53]。由于硫酸铁等高价态电解质溶液易水解,一般在酸性条件下稳定存在,有观点认为此异常现象可能与浸取液的酸度有关,认为矿物浸取体系中酸度的变化影响了黏土颗粒的表面性质,降低了稀土的浸出行为,其具体原因还有待商榷,需进一步研究。

(3) 对浸取体系中矿物颗粒表面性质的影响研究工作相对较少,甚至忽略了浸取过程中一系列物

理化学过程的根本原因——矿物表面带有电荷,这是了解离子吸附型稀土浸取反应的必要基础。在不同浸取体系中,浸取剂阴、阳离子在矿物表面不同吸附作用亦会导致矿物颗粒表面电荷性质的变化,如 SO_4^{2-} , CH_3COO^- 等,相比 Cl^- 、 NO_3^- , 矿物表面除了发生静电吸附外,还会发生比静电吸附更加稳定的专性吸附作用,减少矿物表面正电荷密度^[54],或增加矿物表面负电荷密度,增加其表面阳离子交换容量;同时,矿物电性的变化与矿物颗粒的凝聚/分散、迁移密切相关。另外,在对离子吸附型稀土矿物中 Ce^{4+} 的氧化还原浸取过程中,要求体系 $\text{pH} < 3$ ^[28]。但有研究指出,当 $\text{pH} < 3$ 时粘土矿物表面会发生溶解现象^[55],矿物组成离子会进入浸取溶液中,从而破坏矿物颗粒的组成结构,而离子吸附型稀土浸取过程中一直忽略了此方面的影响作用。

3.2 相关建议

综上所述,对于现有离子吸附型稀土矿浸取理论还需进一步研究论证,加强对浸矿过程微观反应机制的研究,在现有的理论基础上不断进行完善和补充,加强对离子吸附型稀土矿稀土浸出行为的理解:

(1) 离子吸附型稀土浸取是一个表相简单,内理较为复杂的过程,涉及到浸取阳离子/稀土离子在界面的化学行为,固液界面性质的变化等方面。对其浸取化学研究过程中,可对简化的代表性体系进行深入研究,从简单扩展到复杂,从而建立离子吸附型稀土矿浸取体系的相关反应模型。

(2) 就整个浸取体系而言,离子吸附型稀土浸取过程涉及到溶液化学理论(液-液)及界面化学理论(固-液)两方面内容,存在溶剂、溶质、矿物三者之间的相互作用。对稀土浸取体系的研究中结合这两方面的影响作用来分析稀土的浸取行为特征。

(3) 目前对浸取体系中固-液界面离子交换反应微观机制的研究和表征研究较少,随着现代光谱对界面物化性质分析的日益成熟,有必要运用现代光学的方法强化稀土矿物离子交换前后其表面相关性质的变化,及这些变化对矿物颗粒表面离子交

换反应的影响。

参考文献:

- [1] 池汝安, 田君, 罗仙平, 等. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 1-13.
Chi R A, Tian J, Luo X P, et al. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. Nonferrous Metals Science and Technology, 2012, 3(4): 1-13.
- [2] Chi R A, Tian J, Luo X P, et al. Basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores [A]. Alfantazi A M, Behnood N, Copper G, et al. Hydrometallurgy: Materials and Equipment[C]. Canada: A Publication of The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2013: 189-199.
- [3] 周晓文, 温德新, 罗仙平. 南方离子型稀土矿提取技术研究现状及展望[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(6): 81-85.
Zhou X W, Wen D X, Luo X P. The status and development trend of extraction technology of ion-absorbed rare earth in southern China[J]. Nonferrous Metals Science and Technology, 2012, 3(6): 81-85.
- [4] 田君, 唐学昆, 尹敬群, 等. 风化壳淋积型稀土矿浸取过程中基础理论研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 48-52.
Tian J, Tang X K, Yin J Q, et al. Present situation of fundamental theoretical research on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Nonferrous Metals Science and Technology, 2012, 3(4): 48-52.
- [5] Chi R A, Tian J. Weathered Crust Elution-Deposited Rare Earth Ores [M]. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [6] 曹飞, 杨大兵, 李乾坤, 等. 风化壳淋积型稀土矿浸取技术发展现状[J]. 稀土, 2016, 37(2): 129-136.
Cao F, Yang D B, Li Q K, et al. The status quo of leaching technology of weathered crust elution deposited rare earth ores[J]. Chinese Rare earths, 2016, 37(2): 129-136.

- [7] 邓国庆, 杨幼明. 离子型稀土矿开采提取工艺发展述评[J]. 稀土, 2016, 37(3): 129-133.
- Deng G Q, Yang Y M. A review of the mining technologies of ion-absorbed rare earth mineral[J]. Chinese Rare earths, 2016, 37(3): 129-133.
- [8] 杨幼明, 王莉, 肖敏, 等. 离子型稀土矿浸出过程主要物质浸出规律研究[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(3): 125-130.
- Yang Y M, Wang Li, Xiao M, et al. Study of leaching behaviors of main materials in ionic rare earth ore[J]. Nonferrous Metals Science and Technology, 2016, 7(3): 125-130.
- [9] 池汝安, 王淀佐. 稀土矿物加工[M]. 北京: 科学出版社, 2014. 298.
- Chi R A, Wang D Z. Rare Earth Minerals Processing [M]. Beijing: Science Press, 2014. 298.
- [10] Merkel B J, Planer-Friedrich B, Nordstrom D. Groundwater Geochemistry[A]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2005. 2.
- [11] Vanselow A P. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites [J]. Soil Science, 1932, 33(2): 95-114.
- [12] Vanselow A P. The utilization of the base-exchange reaction for the determination of activity coefficients in mixed electrolytes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1932, 54(4): 1307-1311.
- [13] Sposito G. The Thermodynamics of Soil Solutions[M]. Oxford: Oxford University Press, 1981.
- [14] 李永绣. 离子吸附型稀土资源与绿色提取[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- Li Y X. Ion Adsorption Rare Earth Resources and Their Green Extraction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [15] Xiao Y F, Huang L, Long Z Q, et al. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(5): 543-548.
- [16] Quigley R M, Yanful E K, Fernandez F. Ion transfer by diffusion through clayey barriers[J]. Geotechnical Practice for Waste Disposal, 1987, 3(1): 137-158.
- [17] Moldoveanu G A, Papangelakis V G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117: 71-78.
- [18] Sparks D L. Kinetics of Soil Chemical Processes[M]. Massachusetts: Academic Press, 2013.
- [19] Ogwada R A, Sparks D L. Kinetics of ion exchange on clay minerals and soil: II. Elucidation of rate-limiting steps [J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50(5): 1162-1166.
- [20] Sparks D L. Advances in Agronomy [M]. Massachusetts: Academic Press, 2004.
- [21] 李瑾婷, 涂安斌, 张越非, 等. 混合铵盐用于风化壳淋积型稀土矿浸取稀土的动力学研究[J]. 化工矿物与加工, 2009, 38(2): 19-24.
- Li Y T, Tu A B, Zhang Y F, et al. Kinetics of leaching rare earth from a weathered crust elution-deposited rare earth ore in South China with mixed ammonium salt[J]. Industrial Minerals & Processing, 2009, 38(2): 19-24.
- [22] 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.
- [23] Xiao Y F, Cheng Y Y, Feng Z Y, et al. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, (11): 3784-3790.
- [24] 贺伦燕, 王似男. 我国南方离子吸附型稀土矿[J]. 稀土, 1989, 10(1): 39-44.
- He L Y, Wang S N. Ion-absorbed rare earth in southern China[J]. Chinese Rare Earths, 1989, 10(1): 39-44.
- [25] 黄小卫, 于瀛, 赵娜, 等. 一种从离子型稀土原矿回收稀土的方法[P]. 中国, CN201010128302.9, 2010.5.
- Huang X W, Yu Y, Zhao N, et al. A method for recovering rare earth from ionic rare earth ores[P]. China: CN 201010128302.9, 2010.
- [26] 王瑞祥, 谢博毅, 余攀, 等. 离子型稀土矿浸取剂遴选及柱浸工艺优化研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(11): 1060-1064.
- Wang R X, Xie B Y, Yu P, et al. Selection of leaching

- agent and optimization of column leaching process of ion-absorbed rare earth deposits [J]. *Chinese J Rare Metals*. 2015, 39(11): 1060-1064.
- [27] Xiao Y, Lai F G, Huang L, et al. Reduction leaching of rare earth from ion-adsorption type rare earths ore: II. Compound leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 173: 1-8.
- [28] Xiao Y F, Feng Z Y, Hu G H, et al. 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.
- [29] 陈启仁, 雷捷, 崔国际. 离子吸附型稀土矿特征及其提取工艺的研究 [J]. *矿产综合利用*, 1980, (1): 48-55.
- Chen Q R, Lei J, Cui G J. The characteristic and extraction technology of ion-adsorption type rare earths ore [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1980, (1): 48-55.
- [30] Wang L, Liao C F, Yang Y M, et al. Effects of organic acids on the leaching process of ion-adsorption type rare earth ore [J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(12): 1233-1238.
- [31] 李琼, 何正艳, 张臻悦, 等. 柠檬酸盐配位浸出风化壳淋积型稀土矿回收稀土的研究 [J]. *稀土*, 2015, 36(1): 18-22.
- Li Q, He Z Y, Zhang Z Y, et al. Studies on coordination leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ore with citrate [J]. *Chinese Rare earths*, 2015, 36(1): 18-22.
- [32] 肖燕飞, 黄莉, 徐志峰. 一种用于离子型稀土矿浸矿的助浸剂及其浸矿方法 [P]. 中国: CN 201510653387. 5, 2015.
- Xiao Y F, Huang L, Xu Z F. A leaching agent and method for recovering rare earth from ionic rare earth ores [P]. China: CN 201510653387. 5, 2015.
- [33] 唐学昆, 田君, 尹敬群, 等. 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, et al. Research on aid-leaching rare earth from low-grade weathered crust elution-deposited rare earth ore with sesbania gum [J]. *Nonferrous Metals Science and Technology*, 2013, 4(2): 85-89.
- [34] Tian J, Yin J Q, Tang X K, et al. Enhanced leaching process of a low-grade weathered crust elution-deposited rare earth ore with carboxymethyl sesbania gum [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 139(3): 124-131.
- [35] 方夕辉, 朱冬梅, 邱廷省, 等. 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 S, et al. 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 Technology*, 2012, 3(3): 51-55.
- [36] Qiu T S, Fang X H, Wu H Q, et al. 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.
- [37] 池汝安, 李琼, 徐志高, 等. 抑铝浸出风化壳淋积型稀土矿的方法 [P]. 中国: CN 201310516223. 9, 2013.
- Chi R A, Li Q, Xu Z G, et al. A method for recovering weathered crust elution-deposited rare earth ores with aluminum controlled [P]. China: CN 201310516223. 9, 2013.
- [38] 罗嗣海, 袁磊, 王观石, 等. 浸矿对离子型稀土矿强度影响的试验研究 [J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(3): 58-61.
- Luo S H, Yuan L, Wang G S, et al. The effect of leaching on the strength of ion-adsorption rare earth ore [J]. *Nonferrous Metals Science and Technology*, 2013, 4(3): 58-61.
- [39] 饶睿, 李明才, 张树标, 等. 离子型稀土原地浸矿采场滑坡特征及防控试验研究 [J]. *稀土*, 2016, 37(6): 26-31.
- Rao R, Li M C, Zhang S B, et al. Experimental study on landslide features and countermeasures of in-situ leaching stope of ion-type rare earth mines [J]. *Chinese*

- Rare earths, 2016, 37(6): 26-31.
- [40] 李慧, 张臻悦, 徐志高, 等. 风化壳淋积型稀土矿中黏土矿物防膨剂的选择[A]. 2012 中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会论文集[C]. 2012.
- Li H, Zhang Z Y, Xu Z G, et al. The choice of anti-swelling agent for clay mineals of the weathered crust elution-deposited rare earth ore[A]. Collected papers of the comprehensive utilization and environmental protection of rare earth resources in China[C]. 2012.
- [41] 肖燕飞, 黄莉, 徐志峰. 一种应用于离子型稀土矿浸矿过程的助浸剂及其浸矿方法[P]. 中国: CN 201510653042.X, 2015.
- Xiao Y F, Huang L, Xu Z F. A leaching agent and method applied in the leching process of rare earth from ionic rare earth ores[P]. China: CN 201510653042.X, 2015.
- [42] 肖燕飞, 黄莉, 徐志峰. 一种离子吸附型稀土矿的浸矿方法[P]. 中国: CN 201510652747.X, 2015.
- Xiao Y F, Huang L, Xu Z F. A method for recovering ion-adsorption type rare earth ores [P]. China: CN 201510652747.X, 2015.
- [43] Moldoveanu G A, Papangelakis V G. Effects of thermal pre-treatment and ore dryness on the recovery of lanthanides from ion-adsorption clays[J]. Hydrometallurgy, 2015, 158: 180-185.
- [44] 左恒, 王贻明, 江怀春, 等. 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, et al. 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.
- [45] 邱廷省, 罗仙平, 方夕辉, 等. 风化壳淋积型稀土矿磁场强化浸出工艺[J]. 矿产综合利用, 2002, (5): 14-16.
- Qiu T S, Luo X P, Fang X H, et al. A new technology intensified by magnetic field for leaching of granitoid wreathing crust strain amass-type rare earth ores[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002, (5): 14-16.
- [46] 胡珊玲, 林燕, 余建平. 超声波强化浸取离子型稀土矿中稀土[J]. 冶金分析, 2012, 32(11): 22-25.
- Hu S L, Lin Y, Yu J P. Strengthened leaching of rare earths in ionic rare earth ore by ultrasonic[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(11): 22-25.
- [47] 池汝安, 徐景明, 何培炯, 等. 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质研究[J]. 地球化学, 1995, 24(3): 261-269.
- Chi R A, Xu J M, He P J, et al. REE geochemistry of granitoid weathering crust and properties of ores in southern China[J]. Geochimica, 1995, 24(3): 261-269.
- [48] 李永绣, 况小东, 何小彬, 等. 天然高岭石类粘土矿物对 Sc^{3+} 、 Th^{4+} 的吸附[J]. 稀土, 1996, 17(6): 19-22.
- Li Y X, Kuang X D, He X B, et al. Adsorption of Sc^{3+} , Th^{4+} by natural kalinite clay mineral[J]. Chinese Rare earths, 1996, 17(6): 19-22.
- [49] Schnurr A, Marsac R, Rabung T, et al. Sorption of Cm (III) and Eu (III) onto clay minerals under saline conditions: Batch adsorption, laser-fluorescence spectroscopy and modeling[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 151:192-202.
- [50] M H Bradbury, B Baeyens. Sorption of Eu on Na-and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(13): 2325-2334.
- [51] M H Bradbury, B Baeyens, H Geckeis, et al. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modelling [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(23): 5403-5412.
- [52] Guo Z J, Jiang X, Shi K L, et al. Eu (III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 339(1): 126-133.
- [53] 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 Ore [M]. Beijing: Science Press, 2006.

[54] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low molecular weight organic anions on surface charge of variable charge soils [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 264 (2) : 322-326.

[55] Malmström M, Banwart S. Biotite dissolution at 25 °C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1997, 61 (14) : 2779-2799.

Research Status on Leach Chemistry of Ion-adsorption Type Rare Earth Ore

WANG Li, LAN Qiao-fa, LI Liu, YANG You-ming, LIAO Chun-fa *

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract:High efficiency and green have been focus in the exploitation research of ion-adsorption type rare earth ore for more than forty years, and thus great achievements have been made in the improvement of leaching technology. Now the leaching theory is mainly based on cation exchange and anion coordination of leaching agents and the research on mechanism of chemical leaching is relatively few due to the complexity and diversity of the ores. In this paper we review the research status and existing problems in aspect of leach chemistry in the leaching process of ion-adsorption type rare earth ore, then the future research directions are presented on the basis above.

Key words:ion-adsorption type rare earth ore; leach chemical; rare earth extraction; research status