

风化壳淋积型稀土矿矿石性质及稀土在各粒级上的分布

李 慧 徐志高 余军霞 张越非 池汝安*

(武汉工程大学 化工与制药学院 绿色化工过程教育部重点实验室
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室 湖北 武汉 430073)

摘 要:研究了风化壳淋积型稀土矿矿石性质及稀土在各粒级上的含量。采用热重分析、EDTA 容量法、紫外分光光度法、原子吸收分光光度法、甲醛容量法等测试手段,对矿石的多水性、吸附稀土离子的稳定性、原矿的缓冲性、吸附离子的可交换性这四大物理化学性质进行了验证,对稀土在各粒级上的含量进行了测定,为进一步合理利用该矿石资源提供理论指导。

关键词: 风化壳淋积型稀土矿; 矿石性质; 稀土; 各粒级上的含量

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0277(2012)02-0014-05

风化壳淋积型稀土矿是我国特有的稀土矿种,矿床的特征是稀土元素呈水合或羟基水合阳离子赋存于风化壳粘土矿物上,其空间分布呈规律性变化。矿石的矿物组成比较简单,含重砂很少,主要是由粘土矿物、石英砂和造岩矿物长石等组成。其中粘土矿物含量约占40%~70%,主要有埃洛石、伊利石、高岭石和极少量的蒙脱石^[1-2]。风化壳淋积型稀土矿可被视为一个颗粒无规则、大小不均匀、负载了稀土离子和非稀土杂质离子的交换体,它是一种特殊的无机物交换树脂。风化壳淋积型稀土矿矿石的物理化学性质,可归纳为四个方面:矿石的多水性、吸附稀土离子的稳定性、原矿的缓冲性和吸附离子的可交换性^[3-4]。以往对这四大物理化学性质的研究^[5]特别是对吸附离子的可交换性这一性质的研究,无具体的实验方法;采用浓度为2.5%的氯化铵和硫酸铵以质量比为7:3的复合浸取剂对稀土在各粒级上的含量的测定,尚无文献报道。

本文对风化壳淋积型稀土矿矿石四大物理化学性质及稀土在各粒级上的含量分别进行研究,有利于改进稀土回收工艺,为更加合理开采风化壳淋积

型稀土矿,进而提高稀土浸取率提供理论基础。

1 实验

1.1 实验材料

氯化铵、硫酸铵、乙二胺四乙酸二钠、抗坏血酸、磺基水杨酸、二甲酚橙、六次甲基四胺、盐酸、氨水、酚酞、甲基红、氢氧化钠、甲醛、邻苯二甲酸氢钾、氯化钠、乙酸铵、冰乙酸、铝试剂、硫酸、十二水硫酸铝钾、对硝基酚(化学纯)。

本实验所用原矿为江西定南县稀土矿。矿石主要由石英、钾长石、斜长石、高岭石、白云母等组成。原矿中约90%的稀土呈现离子状态吸附于高岭石和白云母中。

1.2 实验仪器

STA-409PC型热重分析仪、TDL-5-A型低速大容量离心机、SP-3530AA型原子吸收分光光度计、控速淋浸装置(自制)、内径50 mm玻璃交换柱、DELA 320 pH计、UV-2450型紫外分光光度计、DZF-6020型真空干燥箱、HS2060A型超声波清洗器。

* 收稿日期: 2011-06-29

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0974); 国家自然科学基金项目(50974098)

作者简介: 李 慧(1985-), 女, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 研究方向: 稀土材料。

* 通讯联系人

1.3 分析方法

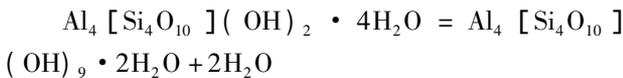
用 STA-409PC 型热重分析仪对江西定南县稀土矿进行热重分析; 稀土矿中稀土含量采用 EDTA 容量法分析^[6]; 铝含量测定: 铝在 pH 为 6.3 的溶液中, 与铝试剂生成红色络合物^[7], 再采用紫外分光光度法测定; 非稀土杂质如钾、锰、钙、镁、锌、铅、铜等采用原子吸收分光光度法测定; 铵盐含量用甲醛容量法测定^[8]。

2 结果与讨论

2.1 矿石的多水性

风化壳淋积型稀土矿中的埃洛石、高岭石和伊利石等粘土矿物含有吸附水、层间水和结构水, 在加热过程中发生的主要失水反应如下^[9]:

反应 1:



反应 2:



反应 3:

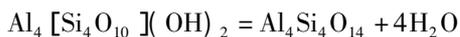


图 1 为升温速率 10℃/min, 在 N₂ 气氛下的 TG 曲线图, 测试温度为 40℃~1000℃。

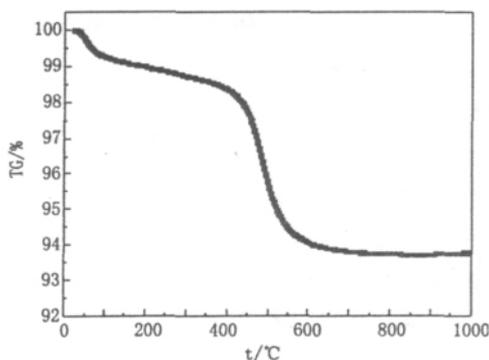


图 1 原矿的热重曲线

Fig. 1 TG curves of raw ore

由图 1 中可见, TG 曲线有 3 个失重状态: 第一次为 40℃~150℃, 质量损失约为 0.90%, 失去的为全部吸附水和部分层间水, 失去部分层间水的方程式对应于上述反应 1, 在 150℃左右吸附水完全失去; 第二次为 150℃~350℃, 质量损失约为 0.52%, 失去的为层间水和结构水, 该过程失水方程式对应于上述反应 1 和反应 2, 从导数曲线上得知, 在

200℃左右有一失重峰, 层间水的失水速率最大; 第三次为 350℃~700℃, 质量损失约为 4.77%, 为一明显的失重状态, 失去的为结构水, 失水方程式对应于上述反应 3。

2.2 吸附稀土离子的稳定性

稀土离子是一种电荷高、半径小的阳离子, 电荷半径比很大, 极容易水解, 但吸附在粘土矿物上的稀土离子具有一定的稳定性^[4]。

取烘干后的 500 g 原矿, 按液固比为 0.5:1, 在内径 50 mm 的玻璃交换柱中用 pH 值为 7 的纯水以一定流速进行淋洗实验, 测得收集的浸出液中的稀土离子浓度为零; 再往柱中加入 2.5% 的 (NH₄)₂SO₄ 溶液 250 mL, 以同一流速进行淋洗实验, 测得收集的浸出液中的稀土离子浓度为 4.878 × 10⁻³ mol/L。这表明吸附在粘土矿物上的稀土离子没有水解形成氢氧化稀土, 也表明吸附在粘土矿物上的水合羟基离子在水中既不溶解也不水解, 具有极强的化学稳定性。

2.3 原矿的缓冲性

用四分法称取 8 份 15 g, 于 105℃真空干燥箱烘干过的原矿, 按液固比 1:1, 用质量分数为 2.5% 的 (NH₄)₂SO₄ 溶液作浸取剂在不同 pH 条件下浸泡, 超声 20min 后静置过夜, 用离心机分离浸出液经处理后, 用 pH 计测得浸出液的 pH 值(表 1)。

表 1 浸取剂 pH 值对浸出液 pH 值的影响

Table 1 Effect of extractant pH on leachate pH

浸取剂 pH 值	2	3	4	5	6	7	8	9
液固比(体积)	1:1							
浸出液 pH 值	2.89	4.40	4.48	4.80	4.82	4.83	4.93	8.24

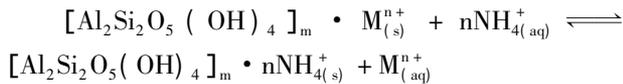
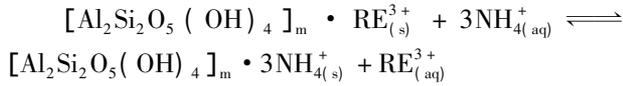
由表 1 可知, 用 pH=3~8 的浸取剂浸泡原矿, 得到的浸出液 pH 值都在 4.40~4.93 之间, 随着浸取剂 pH 值的升高, 浸出液 pH 值也相应升高, 但浸出液 pH 变化范围不大, 表明原矿对酸碱具有一定的缓冲能力; 而用 pH=2 及 pH=9 的浸取剂浸泡原矿, 得到的浸出液 pH 值分别为 2.89 及 8.24, 不在 4.40~4.93 区间范围内, 这是因为在过酸或过碱的环境下已经超出了原矿的缓冲能力。

原矿的缓冲能力可从原矿结构上得到解释, 粘土矿物的结构表面有很多的 -OH 或 -O⁻ 结构基团。这些基团的特点是, 遇碱时, -OH 结构基团可释放出 H⁺; 遇酸时, 粘土矿物表面上的 -O⁻ 结构基团可接受 H⁺。这表明粘土矿物在一定程度上具有

抗碱和抗酸的能力,即原矿具有一定的酸碱缓冲能力,使浸出液的 pH 值稳定在一定的变化范围内^[4]。

2.4 吸附离子的可交换性

风化壳淋积型稀土矿不但含有离子相稀土,还含有离子相金属杂质,也能随稀土一起被浸出,其反应方程式如下^[9]:



反应方程式中, M 表示杂质离子,如 Al^{3+} 、

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Mn^{2+} 等离子; n 表示杂质离子的价态。

在室温下(25℃),取烘干的矿样 500g 装入玻璃交换柱中,人工压紧,按淋洗液固比 0.5:1,采用 2.5%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作浸取剂进行淋洗实验,待料石露出时再按 0.24:1 的液固比加尾洗水;待上层料石露出后,再加 4%的 NaCl 溶液 200 mL;待淋出液不再流出后,用 500 mL 纯水浸泡矿渣,离心后取上层清液。取以上收集的 4 份浸矿后的溶液,分析其中的稀土、杂质离子及铵盐的含量,表 2 为浸矿后溶液中稀土及非稀土杂质组成。

表 2 浸矿后溶液中稀土及非稀土杂质组成

Table 2 Composition of rare earth and non-rare earth impurity in soaked ore solution

元素	RE^{3+}	Al^{3+}	K^+	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
浸出液含量/(mol/L)	4.88×10^{-3}	1.13×10^{-3}	3.83×10^{-4}	2.24×10^{-4}	4.67×10^{-4}	3.85×10^{-4}	4.13×10^{-4}	1.79×10^{-5}	2.65×10^{-6}
加 120 mL 尾洗水后的尾液含量/(mol/L)	4.97×10^{-4}	1.65×10^{-4}	2.34×10^{-4}	9.67×10^{-5}	1.47×10^{-4}	1.37×10^{-4}	1.25×10^{-4}	未检出	未检出
加 NaCl 后的尾液含量/(mol/L)	1.01×10^{-4}	2.91×10^{-5}	1.37×10^{-4}	5.39×10^{-5}	1.56×10^{-4}	1.15×10^{-4}	4.05×10^{-5}	未检出	未检出
加 500 mL 纯水后的上层清液含量/(mol/L)	1.23×10^{-5}	未检出	2.11×10^{-5}	未检出	1.44×10^{-4}	7.45×10^{-5}	未检出	未检出	未检出

由表 2 可知,随着浸矿溶液的不断加入,收集液中稀土及杂质离子的含量不断减小。浸矿后溶液中稀土及杂质离子含量大小为: $\text{RE}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ 。含量越高,表明可交换性阳离子数量越多,粘土矿物对其吸附能力越大。风化壳淋积型稀土矿中可交换性阳离子主要是 RE^{3+} 和 Al^{3+} ,其次为 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等,这说明粘土矿物吸附活性中心主要被选择系数较大的稀土离子和铝离子占据,其他离子所占比例很小,这是由于粘土矿物对稀土离子和铝离子吸附能力强。吸附能力越大,表明吸附选择性越大。可见,在浸取稀土的同时控制非稀土杂质的含量,有助于提高浸出液的质量。

表 3 为稀土及铵盐在浸取过程中的分布情况。加入 25 g/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作浸取剂,铵根离子与矿石中的稀土离子及杂质离子进行交换,将稀土离子和杂质离子淋洗下来;加入 120 mL 尾洗水的目的是将未参与交换反应的硫酸铵淋洗下来,同时将已被

交换下来吸附在矿石表面或空隙中,但还没来得及进入流动相中的稀土离子和杂质离子淋洗下来;加入 NaCl 溶液,一方面可将残留在矿中未参与交换反应的铵根离子淋洗下来,另一方面可将参与交换反应的铵根离子淋洗下来,这是因为铵离子半径大于钠离子半径,而价数相同、离子半径越大的阳离子被交换的可能性越大,因此参与交换反应的铵离子能被钠离子交换下来;最后用 500 mL 纯水浸泡矿渣,离心后取上层清液分析其中的各离子含量,此时各离子含量极少或接近于零。由表 3 可看出,浸矿后的溶液中硫酸铵量占投入总量的 99.95%,残留在尾矿中的占 0.05%,含量极少,这表明尾矿中几乎无残留的硫酸铵,这部分铵根离子可能吸附在矿石表面或孔隙中,也可能残留在固相中。由此可见,浸取过程中硫酸铵加入量较大,而实际参加交换反应的量却很少。因此,进一步完善风化壳淋积型稀土矿的浸矿工艺,降低浸取过程中药剂耗量,降低成本等是今后应努力的方向。

表 3 稀土及铵盐在浸取过程中的分布情况

Table 3 Distribution of rare earth and ammonium salt in leaching process

溶液名称	浸取剂	尾洗水	NaCl	纯水	浸出液	加 120 mL 尾洗水后的尾液	加 NaCl 后的尾液	加 500 mL 纯水后的上层清液
体积 / mL	250.00	120.00	20.00	500.00	96.90	109.75	188.50	500.00
RE ³⁺ / (mol/L)	0	0	0	0	4.88 × 10 ⁻³	4.97 × 10 ⁻⁴	1.01 × 10 ⁻⁴	1.27 × 10 ⁻⁵
(NH ₄) ₂ SO ₄ / (g/L)	25.000	0	0	0	21.717	23.224	7.882	0.216
(NH ₄) ₂ SO ₄ / g	6.250	0	0	0	2.104	2.549	1.486	0.108
占硫酸铵投入总量 / %	100.00	0	0	0	33.67	40.78	23.77	1.73

2.5 稀土在各粒级上的含量

用四分法称取经真空干燥箱烘干过的稀土原矿 500 g, 筛分为五个自然粒级, 表 4 为稀土矿各粒级所占重量比。

表 4 稀土矿各粒级所占重量比

Table 4 Weight ratio in various grain - size of rare earth ore

粒级	+20 目	-20~+60 目	-60~+100 目	-100~+140 目	-140 目
重量 / g	146.9556	148.2537	70.3881	33.9496	100.4530
重量比 / %	29.39	29.65	14.08	6.79	20.09

取一定量烘干后的各粒级原矿, 在室温下 (25℃), 装入内径 50 mm 玻璃交换柱中, 人工压紧, 按淋洗液固比 0.5:1, 用浓度为 2.5% 的氯化铵和硫酸铵以质量比为 7:3 的混合铵盐作浸取剂, 以同一流速分别进行淋洗实验, 表 5 为稀土矿各粒级淋洗实验结果。

表 5 稀土矿各粒级淋洗实验结果

Table 5 Result of drip washing in various grain - size of rare earth ore

粒级	+20 目	-20~+60 目	-60~+100 目	-100~+140 目	-140 目
取样量 / g	400	400	400	400	400
重量比 / %	41.41	26.10	14.77	4.22	13.50
淋出液 REO 重量 / ×10 ⁻² g	14.148	23.804	52.074	82.211	119.362
REO 的含量 / %	14.89	15.79	19.55	8.82	40.95

从表 5 可知, 矿石粒度对稀土浸出率影响较大, 稀土浸出率随矿石粒径的增加而降低。各粒级的稀土含量有所差别, 粒级越细 REO 的质量分数越高, 几乎 41% 的稀土赋存于重量比为 13.50% 的 -140

目粒级中。这是因为粒级越细, 黏土矿物的含量越高, 比表面积越大, 吸附活性中心就越多, 吸附的稀土离子越多。

3 结论

1. 风化壳淋积型稀土矿在 40℃ ~ 700℃ 可脱去吸附水、层间水和结构水, 矿石具有多水性。稀土矿中的稀土离子在水中既不溶解也不水解, 有极强的化学稳定性。

2. 以 pH = 3 ~ 8 的浸取剂浸泡原矿, 得到的浸出液 pH 值变化范围不大, 表明原矿对酸碱具有一定的缓冲能力。

3. 吸附在黏土矿物活性中心上的稀土离子和杂质离子都遵循离子交换规律, 具有离子可交换性, 这是该矿石可供工业利用的理论基础。

4. 测定出稀土在各粒级上的含量, 粒级越细, 稀土含量越高, 几乎 41% 的稀土赋存于重量比为 13.50% 的 140 目粒级中。

参考文献:

- [1] 田君, 尹敬群, 欧阳克氩, 等. 风化壳淋积型稀土矿提取工艺绿色化学内涵与发展 [J]. 稀土, 2006, 27 (1): 70-72; 102.
- [2] 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.
- [3] Chi Ruan, Tian Jun, Li Zhongjun, et al. Existing state and partitioning of rare earth on weathered ores [J]. Journal of rare earths, 2005, 23 (6): 756-759.
- [4] 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.
- [5] 梁国兴, 池汝安, 朱国才. 风化型稀土矿的矿石性质研究 [J]. 稀土, 1997, 18 (5): 5-9.
- [6] 包头稀土研究院. 稀土分析手册 [M], 包头: 中国稀土学会, 1995. 19-137.

- [7] MT/T373 - 2005 煤矿水中铝离子的测定方法 [S]. 2006 - 07 - 01. 法 [S]. 2000 - 07 - 31.
- [8] GB/T3600 - 2000, 肥料中氨态氮含量的测定(甲醛 [9] 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. 52-53; 126.

Study on Ore Properties of the Weathered Crust Elution - deposited Rare Earth Ore and Rare Earth Contents in Various Grain - size

LI Hui , XU Zhi-gao , YU Jun-xia , ZHANG Yue-fei , CHI Ru-an

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education , School of Chemical Engineering & Pharmacy , Wuhan Institute of Technology , Wuhan 430073 , China)

Abstract: The ore properties of the weathered crust elution - deposited rare earth ore and rare earth contents in various grain - size are studied. The TGA , EDTA volumetric method , UV spectrophotometry , atomic absorption spectrophotometry and formaldehyde volumetric method are chosen to verify the four physical and chemical properties of the weathered crust elution - deposited rare earth ore as follows , the ore with many kinds of water , the stability of absorbing rare earth ions , the buffer of raw ore and the exchangeability of ions adsorbed. And with the measurement of rare earth contents in various grain - size , a theoretic guidance in the rational utilization of this ore resource is provided.

Key words: weathered crust elution - deposited rare earth ore; property of the ore; rare earth; contents in various grain - size