

离子吸附型稀土无铵开采现状

张朔¹, 秦磊^{1*}, 王观石¹, 罗嗣海^{1,2}, 李琪¹, 肖筱丰¹, 彭陈亮¹

(1. 江西理工大学 土木与测绘学院, 江西 赣州 341000;

2. 南昌大学 工程建设学院, 江西 南昌 330000)

摘要:当前离子吸附型稀土的开采以硫酸铵-碳酸氢铵体系为主, 这些铵类药剂的加入引发了一系列氨氮污染, 造成了环境问题。为响应国家号召, 实现绿色化生产, 学者们对离子吸附型稀土的无铵化开采展开了深入研究。本文概述了现有稀土无铵浸出和提取的一些成果: 溶浸过程的无铵化包括使用非铵类浸矿剂镁盐、钙盐等替代传统硫酸铵浸矿, 以及使用助浸剂和抑杂剂提高浸出效率(少铵角度); 浸出液提取过程的无铵化包括使用萃取法、离子交换法, 或是使用非铵盐沉淀法处理浸出液。最后对离子吸附型稀土的无铵开采前景进行了展望。

关键词:离子吸附型稀土; 氨氮污染; 溶浸开采; 无铵浸矿剂; 浸出液提取

中图分类号:TD865

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2023)06-0123-12

稀土是二十一世纪最重要的战略性资源之一, 不仅在传统领域应用广泛, 高新科技行业如航空、电子、军事等领域也与之息息相关^[1,2]。稀土可分为轻稀土(镧、铈、钕、镨)和中重稀土(铈、钆、铽、镱、铕等)。其中, 中重稀土主要来源于离子吸附型稀土矿中, 分布于中国南方七省一带^[3]。

原地浸取工艺相较于传统开采方法, 有着投资小、资源利用率高等优点, 现在已经逐渐取代了堆浸、池浸工艺^[4,5]。但是现有的开采技术还存在一些缺陷, 比如低渗区域浸出效果差、铵盐的使用量难以精准控制、容易造成山体滑坡等, 特别是铵盐

常常在生产中被过量加入, 造成土壤酸化、产生氨氮废水^[6-8]。相关资料显示, 赣南稀土矿山停产前每年排放工业废水超 12500 万吨^[9]。对此国务院出台了相关政策, 限制了赣南稀土行业的开采, 大部分企业不得不停工整顿。氨氮问题对于环境的影响具有长期性, 矿山废水中的氨氮含量在经过雨水、地下水稀释后仍可达 100 mg/L 以上^[10,11], 远超作物适宜生长浓度。为解决氨氮污染, 学者们认为可以站在无铵或少铵的角度改变工艺流程: 比如使用非铵类或少铵类药剂, 改变土壤性质, 提高浸出效率, 减少铵类药剂的用量; 或使用其他工艺如萃

收稿日期: 2021-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(52164008; 52364015); 江西省 03 专项及 5G 项目(20224ABC03A11); 江西省“千人计划”科技创新高端人才(jxsq2023201013); 江西省高等学校井岗学者特聘教授岗位资助(205201200003); 江西省自然科学基金项目(20212BAB211012)

作者简介: 张朔(1994-), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事离子型稀土绿色提取的研究, E-mail: 504091034@qq.com

* 通讯作者: 秦磊, 讲师, E-mail: 499342554@qq.com

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202306013

取、树脂吸附等方法提取稀土。

近年来,以有研稀土新材料股份有限公司、南昌大学、江西理工大学为代表的一些单位对离子吸附型稀土无铵开采工艺进行了研究,尝试通过其他方法替代现有的铵盐浸出体系。2020 年初,赣州稀土公司在龙南和定南两块实验田进行了硫酸镁浸出实验,验证了硫酸镁作为浸矿剂的可行性。本文建立在科研人员们的研究基础上,从溶浸开采和浸出液提取两个方面系统介绍了无铵或少铵开采稀土的现有成果,分析不足的同时对稀土的无铵生产工艺的发展进行了展望。

1 溶浸开采中的无铵化

离子吸附型稀土矿开采中常用硫酸铵作浸矿剂,大量硫酸铵会导致氨氮污染。为解决这个问题,当前有两个思路:可以使用非铵类浸矿剂代替硫酸铵浸矿,保证整个工艺流程的无铵化;通过铵类浸矿剂与助浸剂、抑杂剂的复合使用来提高浸取效率,减少浸矿剂用量来减轻氨氮问题对环境的影响。

1.1 无铵浸矿剂

现有工艺下,离子吸附型稀土的开采利用了铵与稀土的交换反应,该反应本质上是一个阳离子交换过程。在溶浸反应结束后大量铵根离子残留在土壤中,产生氨氮污染。冯宗玉^[12]指出其他金属阳离子同样具备浸矿效果,采用非铵盐浸矿,可以在一定程度上减轻氨氮问题。目前常用的无铵浸矿剂有镁盐、钙盐、铝盐、铁盐等,其反应机理如图 1 所示。

1.1.1 镁盐浸矿剂

黄小卫^[13]最早提出使用镁盐替代铵盐作浸矿剂,稀土浸出率可达到 95% 以上。王瑞祥^[14]在室内通过柱浸实验验证了这个观点,其浸出效率与 pH 值、液固体积质量比等因素有关。肖燕飞^[15]研究了硫酸镁的浸出特性,发现整个浸出过程符合收缩核模型,且高价阳离子改变了双电层厚度,使稀土离子更容易被浸出;反应温度和阳离子物质浓度会影响稀土的浸出率。王超^[16]对比了硫酸铵和硫酸

镁体系的浸出效果,结果显示硫酸镁浸取率略高于硫酸铵。实际上稀土的浸出不仅和阳离子有关,阴离子种类的不同也会影响浸出效果。硝酸镁和硫酸镁与氯化镁相比,浸出液中稀土离子浓度最高,反应时间最短^[17]。李琼^[18]研究了有机盐柠檬酸镁的浸出规律,发现浸矿剂浓度在 8 g/L 时浸出率可达 90% 以上。

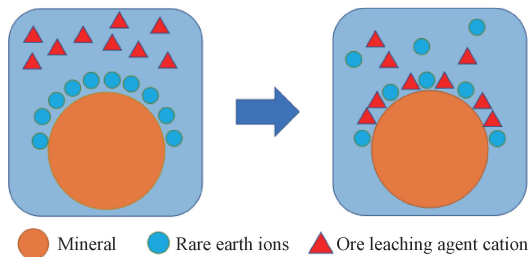


图 1 浸矿机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of leaching mechanism

综上所述,几种镁盐浸取效率都很高,在最佳浸出条件下均能达到 90% 以上的浸出率。当前对镁盐的使用和研究主要以硫酸镁为主,其他镁盐如硝酸镁价格太高,柠檬酸镁效率相对较低。2020 年初,赣南稀土矿业已经开始在龙南县对硫酸镁浸矿工艺展开试点工作。但使用镁盐浸矿普遍存在用量大、拖尾长的问题,其次过量的镁离子汇入河流会产生硬水,导致结石等疾病,因此选用镁盐时需要控制加入的量,且最好选在土壤缺镁地区实施。

1.1.2 钙盐浸矿剂

除了镁盐之外,其他非铵盐也可以作为无铵浸矿剂使用。钙作为一种活泼的碱土金属,具有较强的金属活性,易与其他物质发生反应。李士超^[19]通过柱浸实验对比了氯化钙、氯化镁、氯化铵等的浸取效果,发现氯化钙的浸出效果优于氯化镁,低于氯化铵。此外氯化钙还可以用于复合浸矿体系中,在氯化钙/硫酸镁体系下,稀土浸出率可以达到 92% 以上^[20];这种体系最大的优点是相比单独使用氯化钙,降低了杂质离子的浸出;同时由于存在钙镁离子,对土壤植物的生长起到了促进作用。

钙盐和镁盐性质相近,获取方便、价格低廉,浸

出效率在 92% 以上。现阶段可用于浸矿的钙盐只有氯化钙,而氯化钙本身极易潮解,不宜长期储存;其反应产物硫酸钙微溶,后续需增设除杂工序。浸矿结束后大量残留钙离子会造成土壤 pH 上升,土地盐碱化,抑制植物的光合作用,进而影响植物生长^[21]。

1.1.3 铝盐、铁盐浸矿剂

铝是影响稀土分离的主要因素,也是矿山分离的主要杂质。铝和钙、镁一样属于活泼金属,理论上可以作为浸矿剂使用。李永绣^[22]最早提出可以使用铝盐浸矿,将矿山废弃物中回收的硫酸铝和商用硫酸铝混合浸矿,结果显示其浸出效果和使用硫酸镁浸矿接近。王瑞祥^[14]在室内做了关于硫酸铝浸取效果的验证实验,结果表明硫酸铝的浸出率可达 92% 以上。稀土浸出率变化趋势随浸矿剂浓度先增加再降低,在质量分数为 3% 时达到浸出峰值。

陈道贵^[7]通过杯浸实验,探索了氯化铝和氯化铁作为无铵浸矿剂的可能性,随后做了柱浸实验进一步验证假设。穿透曲线显示,氯化铝和氯化铁的浸出尾液中稀土离子浓度均低于 0.1 g/L,拖尾现象不明显,反应结束后残留的杂质离子较少。

总的来说,铝盐和铁盐浸出效果良好,浸出率可达 90% 以上。矿山本身含铝,这部分铝可以用于浸矿环节中,而且氯化铝的单耗相比硫酸铵大大降低^[7]。但铝离子对环境的破坏及对人体危害程度远高于铵根离子^[23]。氯化铁容易吸潮,其溶液具有腐蚀性。铝铁杂质的回收需经过酸溶,该过程需要加入大量强酸,操作上具有一定的危险性。

1.2 助浸剂和抑杂剂

要减少氨氮污染,还可通过使用复合药剂来提高浸取效率、减少杂质离子析出,进而降低浸矿剂的用量。常用的助浸剂和抑杂剂有田菁胶、富里酸、六次甲基四铵等。

助浸剂的原理是通过添加药剂,改变反应的条件或环境来提高浸出效率,达到节约浸矿剂使用的目的,从而减少氨氮问题。田菁胶能有效改善土的渗透性质,提高了浸矿剂在土壤中扩散能

力^[24]。同常规不添加田菁胶浸取的土样相比,在最佳浸取条件下浸取率从 87% 提高到 94%,而浸矿剂用量仅为常规浸取的 67%,浸取效率大大提高^[25]。铵和稀土的反应与 pH 有关,富里酸可以调节浸出液的 pH 值,促使离子交换反应向生成物方向移动。Luo^[26]通过实验证明添加富里酸后稀土浸出率提高了 8%。

化学溶浸时矿山杂质(铁、铝等)以离子形式存在于浸出液中,在后续沉淀时会影响稀土沉淀物质量,需要专门去除。Qiu^[27]对 LG 系列抑杂效果进行研究,使用 LG-01 抑杂剂可让铝、铁的去除率达到 92%,此时稀土离子能保持 95% 以上的浸出率。杂质沉淀产生的 pH 值不同,所以可以通过调节 pH 来抑制杂质产生。许秋华^[28]根据这个原理,在浸出液中加入一定浓度 $C_6H_{12}N_6$ 缓冲液调节 pH 后,稀土浸出率最高可达 97%,铝离子浸出率大幅度下降到 2.98%。方夕辉^[29]比较了有机、无机抑铝剂的适用性:氟化铵、硫化钠等无机抑铝剂既能抑铝也抑制了稀土的浸出;使用有机抑铝剂 QWJ01 和 QWJ05,浸出液稀土离子浓度可达 1.6 g/L,铝离子浓度低于 2 mg/L。

1.3 小结

综上所述,几种无铵浸矿剂的优缺点见表 1,其最大浸出率见图 2。从结果来看,几种浸矿剂的最佳浸出率都在 90% 以上,与现有硫酸铵浸矿体系相比效率略低,但在可接受范围之内。现在稀土行业正尝试推行镁盐尤其是硫酸镁,但镁盐及其复配盐的后期配套浸出液提取工艺尚不成熟,对其浸矿机理研究也不够充分。当前业内关于镁盐和铵盐的使用一直存在争议,加上镁盐存在浸矿剂用量较高的问题,未来氨氮问题是否转变成镁离子污染也是一个值得长期关注的话题。

助浸剂和抑杂剂目的在于提高浸出效率,减少杂质生成,减少浸矿剂用量。当前常用的助浸/抑杂剂本身都存在一些缺陷;另外不同地区、不同矿山的土层结构、土壤性质不尽相同,单一药剂是否具有广泛的适用性还有待实验证明。现有的抑杂

剂以除铝为主,未来可以寻求去除多种杂质离子的

药剂;其次还可以从多种药剂之间的复配性上面进

行研究,找出对浸取率提升更大、对环境的影响更小的复配型药剂。

表 1 常见无铵浸矿剂和助浸/抑杂剂的优点和不足

Table 1 Advantages and disadvantages of common ammonium-free leaching agents and leaching inhibitors			
类型	优点	不足	
镁盐	浸出效率在 90% 以上,对环境的影响小,浸出液可重复利用	浸矿剂用量大,拖尾长,后续配套除杂分离工艺和浸矿机理研究不够深入	
钙盐	浸出效率高,适量钙离子对土壤植物的生存环境有益	不宜储存,引入了微溶新杂质,目前只有氯化钙可用于浸矿,很多研究还停留在实验室阶段	
铝铁盐	浸出效果好,浸矿剂原料来源于矿山自身,单耗较低	盐类水溶液具有毒性和腐蚀性,浸矿剂返回工艺耗时长,重复利用效率低	
助浸/抑杂剂	提高浸出效率,降低浸矿剂用量,药剂来源广泛	药剂具有局限性,和不同种类浸矿剂之间的复配关系研究过少	

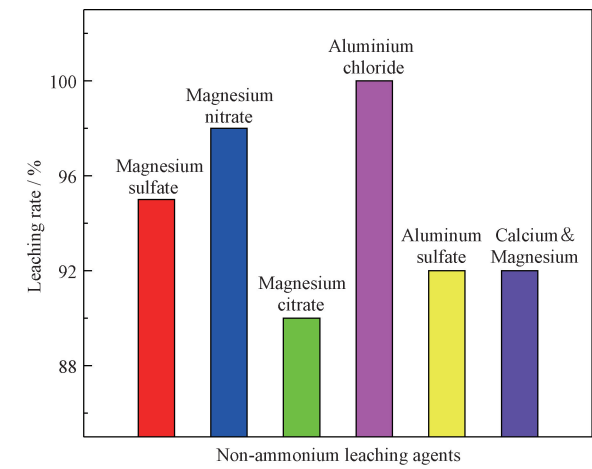


图 2 各无铵浸矿剂最佳浸取率对比
(数据来源于引用文献最高值)

Fig. 2 Comparison of optimum leaching of various ammonium-free leaching agents (data from the highest value of the cited literature)

2 浸出液提取工艺的无铵化

溶浸开采后,稀土以离子形式存在于浸出液中。此时溶液中还留有上一阶段未参与反应的 NH_4^+ 以及杂质离子,如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 等,稀土浓度较低,仅为 $0.5\text{ g/L}\sim 2.5\text{ g/L}$ 左右^[13],还需进一步富集。当前工业生产一般使用碳酸氢铵晶型沉淀

法处理稀土浸出液,这也是浸出液提取阶段产生氨氮污染的源头所在。为解决这个问题,当前研究者提出了以下解决方法:使用非铵类沉淀剂或者使用萃取、吸附等不添加沉淀剂的办法减轻氨氮污染。

2.1 萃取法

萃取法指通过在含稀土离子溶液中添加不同的萃取剂,混合后静置形成互不相溶的有机相和水相,以达到分离稀土的目的。稀土的萃取工艺历史悠久,早在 20 世纪 70 年代,徐光宪院士就提出稀土的串级萃取理论^[30,31],具有开创性的指导意义。在此基础上,科研人员优化了工艺,提出“联动萃取技术”,相比传统工艺,能让回收液中稀土浓度提高 60% 以上,并降低了 30% 污染物排放^[32,33]。目前常用的萃取剂有 P_{507} 、环烷酸、 P_{204} 、 N_{235} 等,根据萃取过程添加药剂的不同又可将萃取法分为稀土的皂化技术和非皂化技术。

2.1.1 稀土皂化技术

皂化反应指碱性物质和脂类的反应。稀土皂化技术指在萃取开始前预先用碱性药剂对 P_{507} 等酸性萃取剂进行处理,降低萃取剂的酸度,从而防止水相中的氢离子和有机相的稀土离子发生交换反应,影响萃取效果^[34]。稀土的皂化技术按添加物的不同可进一步分为钙皂化、钠皂化、镁皂化等,其流程示意图如图 3 所示。

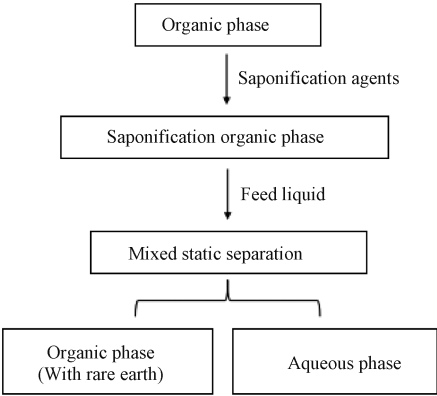


图 3 稀土皂化技术流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of rare earth saponification technical process

张宝藏^[35]用生石灰消化制成石灰乳,同萃取剂 P₅₀₇ 混合静置后得到有机相,经检测稀土皂浓度可达 0.14 mol/L,水相稀土浓度低于 0.01 mol/L,分离效果良好。周洁英^[36]测试了几种无铵皂化剂对于赣南地区稀土的萃取情况,萃取体系为 P₅₀₇-磺化煤油,结果显示皂化效果最好的是 CaCO₃,萃取后氧化产物中稀土含量可达 99% 以上。针对钙盐溶解度太低的缺点,某企业自行研发了 CaO-NaOH 复合皂化萃取技术,用到的萃取剂为环烷酸和 P₅₀₇,具体方法是先用 CaO 和萃取剂混合进行模糊萃取,再用 NaOH 皂化过的萃取剂进行二次分离,获得稀土,采用此技术后稀土氧化物的产出平均提高了 1.8% ~ 4.2%^[37]。镁作为碱土金属,也可用于皂化反应中。黄小卫^[38]指出可采用碳酸氢镁溶液用于生产中,萃取过程中的有机相为 P₅₀₇、煤油和镁盐,反应结束后皂化值为 0.59 N。水相里含镁溶液可循环用于浸矿阶段,节约了药剂的用量,实现了稀土提取的高效化发展。

2.1.2 非皂化技术

实际生产中常用氨水或碱性盐作皂化剂,萃取结束后产生大量工业废水以及氨氮污染。为响应国家绿色生产的号召,一些学者开始研究稀土的非皂化萃取体系。非皂化技术指不添加碱性药剂预处理萃取剂,转而通过添加其他药剂来降低水相的

酸度问题。现在常用的技术有水相酸度控制技术、协同萃取机制等。

由萃取的原理可知,酸性条件下会抑制稀土的萃取,可以尝试在不添加碱式皂化剂的前提下调节水相的 pH 值,从而实现非皂化分离稀土。黄建荣^[39]提出可以加清水稀释来降低有机相的酸度,从而促使反应朝正向进行,萃取剂选用的是 P₅₀₇;最终得到的稀土产品浓度在 1.4 mol/L,符合回收要求。其化学反应式如下:

$$RE^{3+} + 3HA \rightleftharpoons REA_3 + 3H^+ \text{ (通过降低 } H^+ \text{ 浓度促使反应向右进行)}$$

这种方法没有加入氨水,不会造成氨氮问题;水作为添加剂来源广泛,不会引入新的杂质。王莉红^[40]通过探索实验,选定马来酸作为缓冲剂,设计了新型“P₅₀₇ 无皂化复合萃取系统”。和传统“P₅₀₇-煤油”体系相比,“P₅₀₇ 无皂化萃取系统”使用马来酸来交换水相中的酸,代替了其他皂化剂的作用。结果显示这种技术可以使 Nd、Eu、Tb 的饱和容量提升 10% ~ 40%。除此之外,想办法中和水相中的酸也是一种思路。Xiao^[41]在 P₅₀₇-磺化煤油体系中,加入氧化镁粉末并用离心机离心,这种方法下萃取率最高能达到 99% 以上。

协同萃取机制^[42,43]是指用两种或以上的萃取剂依照一定比例混合,形成新的萃取体系,提高萃取效率,并且可以通过调整萃取剂的组成来应对不同稀土元素的提取需求。黄小卫^[44]研究了 P₂₀₄ 和其他非皂化剂 P₅₀₇、P₂₂₉ 等混合后的萃取情况,萃取后补加硫酸、盐酸等进行反萃,最终可回收纯度为 99.99% 的稀土化合物。在此基础上,黄小卫提出了“浸萃一体化”技术:在用钙镁盐浸矿后,采用 P₅₀₇ 或 P₅₀₇-P₂₀₄ 离心萃取,相比现有工艺稀土富集液浓度提高近 500 倍,萃取后的余液可以循环用于浸矿阶段,实现了离子吸附型稀土的绿色提取。陈燕飞^[45]研究了 P₂₉₂ 与 Alamine336 两种萃取剂混合后萃取稀土的效果,稀释剂选择磺化煤油,在最优反应条件下时萃取效率可达 98% 以上,经盐酸反萃后再用去离子水清洗即可实现有机相的循环利用,在

萃取-反萃-清洗 30 次后有机相仍可保证 97% 以上的萃取率,循环性能好。

2.2 沉淀法

离子吸附型稀土矿浸出过程中,浸出液中铝的含量最高,由于其化学性质跟稀土离子相近,给后续稀土富集带来困难。当前中国离子吸附型稀土矿山分离除杂常用到晶型沉淀法,即往稀土浸出液中加入沉淀剂,根据杂质(如铝)和稀土在不同 pH 下赋存状态的不同实现分离,最后得到稀土产品^[46]。当前矿山一般使用碳酸氢铵作沉淀剂,回收稀土产物的同时也衍生了一系列氨氮问题。在此基础上,学者们测试了一些非铵类沉淀剂如钙盐、镁盐、钠盐等分离除杂的效果。

黄小卫^[13]提出可以使用碳酸氢镁或碳酸氢钙水溶液作沉淀剂,在用氧化镁处理浸出液后,加入碳酸氢镁/钙溶液沉淀除杂,回收物中氧化稀土比

例可达 92.5%。沉淀上清液可以重复用于浸矿过程,实现金属离子的循环利用。但碳酸氢镁/钙制备不易,使用时极易变性。孙东江^[47]用了氧化镁、氢氧化钠、碳酸钠三种沉淀剂,分三次加入到浸出液中,每次换药剂之前过滤,最终稀土回收率可达 95% 以上,最后一次的滤液也可用于浸矿阶段。黄金^[48]在浸出液中添加氢氧化镁进行搅拌加热进行除杂沉淀,这种方法效率较高,最佳条件下稀土沉淀率可达 98% 以上。不过其本身难溶于水,沉淀稀土的同时引入了新杂质氢氧化镁沉淀,产品质量不高。针对这个问题,秦磊^[49,50]给出了解决方法:选用钙镁氧化物作为沉淀剂,采取选矿的中矿技术思想,对浸出液分步除杂沉淀,获得较高纯度和品位的稀土产物,具体反应过程见图 4。用这种方法得到的工艺产品颗粒较大,便于后续分离。

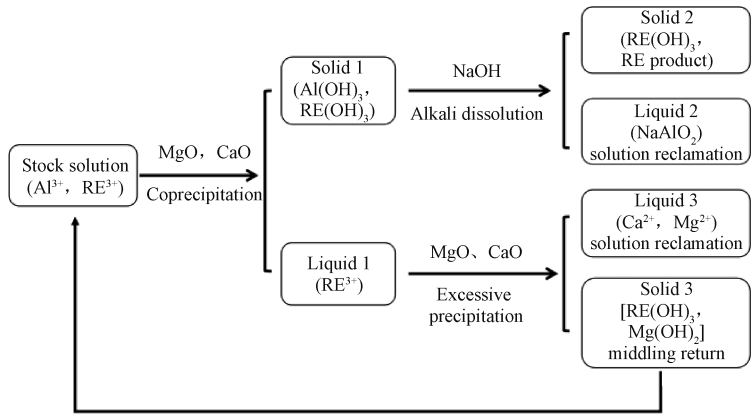


图 4 中矿返回技术流程示意图

Fig. 4 Technical flow diagram of returning of middlings

2.3 离子交换法

离子交换法是指借助一些固体交换剂(多为吸附型树脂)和溶液中某些离子发生交换反应,达到分离稀土元素的目的。反应流程包括树脂的吸附和淋洗两个阶段,常用的淋洗剂(解吸剂)有 EDTA、HEDTA、盐酸、柠檬酸等。

焦芸芬^[51]测试了氨基膦酸螯合树脂对重稀土元素铕、镱、镨的吸附能力,淋洗剂选用 EDTA,在最佳条件下几种元素的分离度可达 2.0,淋洗完毕后

树脂用去离子水多次清洗即可重复使用,对环境影响小。在完成开采工作后,矿区附近的溪水中也含有少量稀土。郭雯^[52]针对南方稀土矿附近溪水中的稀土回收问题展开了研究,实验场地为多级水箱,吸附材料为羧酸型大孔树脂,解吸液为 4.5 mol/L 盐酸。多次实验后其解吸率可达 99.5%,稀土浓度富集比最高能到 377 倍,实验用树脂经氢氧化钠处理后可循环利用,提高了资源的利用率。陈园园^[53]测试了 HD325 树脂对赣南离子型稀土浸出液的吸附

能力,结果显示,该树脂的最大吸附量为 132.15 mg/g,且反应 pH 值同最大吸附量呈反比。用盐酸作解吸剂经过脱附实验后,树脂再生率能保持在 97.58%,说明该型号树脂适合用于稀土的分离。

2.4 小结

由上所得,几种常见的无铵提取工艺优缺点如表 2 所示。萃取法效率高,但萃取剂成本高,水相在重复利用时损失较大,应加强相关工艺的研究。稀土的皂化技术对环境影响大,无皂化工艺符合绿色生产的主题,将是学者们的重点研究方向。离子

交换法分离效果好,但其对树脂种类要求高,工艺流程长,提取效率低,推广上存在一定困难,将来需继续寻找吸附性能好、价格合理、分离效果好的新型树脂。综合看来,沉淀法未来前景最好,因为工艺不需要产生大变动,改动最大的只是沉淀剂的种类和反应条件,技术及工业设备革新成本较低,推广难度小;除此之外沉淀法已经被广大企业所接受,现阶段应该重点研究新型非铵沉淀剂及其反应机理,或是多种沉淀剂间的复配工艺,提高提取效率。

表 2 无铵提取工艺优缺点		
Table 2 Advantages and disadvantages of ammonium-free extraction process		
提取方法	优点	不足
萃取法	提取效率高,工艺纯熟,萃取液通常可循环利用	皂化工艺需要加入过量强酸强碱,对环境以及操作设备都不算友好,另外部分皂化剂性质不稳定,不易保存,非皂化工艺会带来新杂质,后期需设立分离工序
沉淀法	应用广泛,革新成本低,提取效果好	沉淀过程对 pH 值精度要求高,反应时间较长
离子交换法	绿色环保,树脂大多可重复使用	流程慢,效率低对树脂种类要求高,更多情况下用于低浓度稀土离子的回收

3 结语

稀土在各个领域的重要地位使其备受关注,而现有离子吸附型稀土的开采工艺大多以硫酸铵-碳酸氢铵体系为主,工艺流程结束后给环境带来了很大的压力。为响应国家绿色生产号召,离子吸附型稀土的开采技术正朝着清洁化方向迈进。目前中国科研工作者们在离子吸附型稀土的绿色提取方面取得了一定的研究成果,但仍然存在许多不足,笔者对离子型稀土的无铵开采提出了以下几点建议。

1. 溶浸阶段的无铵化包括使用非铵类浸取剂浸矿或是使用助浸/抑杂剂提高浸矿效率。前者需要进一步寻找其他对环境影响小、浸出效率高的盐;其次应针对各种盐的优缺点,加强对多种无铵浸矿剂的复配性研究,争取实现“1+1>2”的浸出效果;后者需加大对其他类型添加剂的探索性研究,推进稀土浸出的清洁化、高效化发展。最后要加强

浸出动力学、双电层理论方面的研究,探寻浸矿剂浓度、颗粒形态、反应机理对整个反应的影响,找出最佳的反应条件,提高效率。

2. 关于浸出液提取阶段的无铵化的研究大多还停留在实验室阶段,若要作用于现场还需进一步完善。推进萃取剂的工业化生产,沉淀技术的智能化分离;增配更多的配套机械化智能化设备,研发新型分离工艺,提高分离效率,缩短操作流程,提高稀土母液的富集度都是未来研究的重点方向。

3. 完善环境相关的法律法规,建立科学合理的环境评估体系。针对尚未开采、正在开采、开采完毕的离子吸附型稀土矿山采用不同的评估标准,定期监督,实时更新评价。对相应违法行为严肃处理,绝不姑息。

4. 在传统资源石油与煤炭愈显疲态的今天,离子吸附型稀土的存在为一众高新科技行业提供了有力的资源支撑。但随着离子吸附型稀土回收过

程衍生的氨氮污染问题愈发严重,其无铵化研究已经提上日程,刻不容缓。离子吸附型稀土开采时应该建立“标准化、数字化、绿色化”理念,最大程度提高生产效率、规范生产流程、降低对环境的影响,真正做到“既要金山银山,也要绿水青山”。

参考文献:

- [1] 李童斐,夏庆霖,汪新庆,刘岳,常力恒,冷帅. 中国稀土矿资源成矿地质特征与资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 95-106.
Li T F, Xia Q L, Wang X Q, Liu Y, Chang L H, Leng S. Metallogenic geological characteristics and mineral resource potential of rare earth element resources in China [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 95-106.
- [2] 张博,宁阳坤,曹飞,杨卉芄. 世界稀土资源现状[J]. 矿产综合利用, 2018, (4): 7-12.
Zhang B, Ning Y K, Cao F, Yang H P. Current situation of worldwide rare earth resources[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, (4): 7-12.
- [3] Bern C R, Yesavage T, Foley N K. Ion-adsorption REEs in regolith of the Liberty Hill pluton, South Carolina, USA: An effect of hydrothermal alteration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 172: 29-40.
- [4] 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, 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.
- [5] 邓振乡,秦磊,王观石,罗嗣海,彭陈亮. 离子型稀土矿山氨氮污染及其治理研究进展[J]. 稀土, 2019, 40(2): 120-129.
Deng Z X, Qin L, Wang G S, Luo S H, Peng C L. Ammonia nitrogen pollution and progress in its treatment of ionic rare earth mines[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(2): 120-129.
- [6] 宋晨曦,秦磊,胡世丽,王观石,邓振乡,彭陈亮,齐晋. 离子型稀土尾矿除铵效果对比[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 969-976.
Song C X, Qin L, Hu S L, Wang G S, Deng Z X, Peng C L, Qi J. Comparison of ammonium removal effect in ionic type rare earth tailings[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 969-976.
- [7] 陈道贵. 离子型稀土矿无铵化浸取剂实验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(2): 89-92.
Chen D G. Experimental study on ammonium-free leaching reagent for ion-type rare earth ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(2): 89-92.
- [8] 郭钟群,赵奎,金解放,王观石,朱易春. 离子型稀土矿环境风险评估及污染治理研究进展[J]. 稀土, 2019, 40(3): 115-126.
Guo Z Q, Zhao K, Jin J F, Wang G S, Zhu Y C. Reviews on environmental assessment and pollution prevention of ion adsorption type rare earth ores[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(3): 115-126.
- [9] 丁宝根,周明,赵玉. 赣南稀土资源开发现状、环境影响及治理策略[J]. 东华理工大学学报(社会科学版), 2017, 36(4): 322-325.
Ding B G, Zhou M, Zhao Y. The present situation, environmental impact and governance policies of rare earth development in south of Jiangxi[J]. Journal of East China Institute of Technology (Social Science), 2017, 36(4): 322-325.
- [10] 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.
- [11] 彭燕,何国金,张兆明,江威,欧阳志云,王桂周. 赣南稀土矿开发区生态环境遥感动态监测与评估[J]. 生态学报, 2016, 36(6): 1676-1685.
Peng Y, He G J, Zhang Z M, Jiang W, Ouyang Z Y, Wang G Z. Eco-environmental dynamic monitoring and assessment of rare earth mining area in Southern Ganzhou using remote sensing[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(6): 1676-1685.
- [12] 冯宗玉,黄小卫,王猛,张国成. 典型稀土资源提取分离过程的绿色化学进展及趋势[J]. 稀有金属, 2017, 41(5): 604-612.
Feng Z Y, Huang X W, Wang M, Zhang G C. Progress

- and trend of green chemistry in extraction and separation of typical rare earth resources[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(5): 604-612.
- [13] 黄小卫,于瀛,冯宗玉,赵娜. 一种从离子型稀土原矿回收稀土的方法[P]. 中国:CN102190325A,2011-09-21.
- Huang X W, Yu Y, Feng Z Y, Zhao N. Method for recovering rare earth from ionic type rare earth crude ore: [P]. China:CN102190325A,2011-09-21.
- [14] 王瑞祥,谢博毅,余攀,张兆雪,毛继勇,熊家春. 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, Zhang Z X, Mao J Y, Xiong J C. Selection of leaching agent and optimization of column leaching process of ion-absorbed rare earth deposits[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(11):1060-1064.
- [15] Xiao Y F, Chen Y Y, Feng Z Y, Huang X W, Huang L, Long Z Q, Cui D L. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3784-3790.
- [16] 王超,王莉,李柳,魏庭民,黄金,杨幼明. 不同品位离子吸附型稀土矿 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ 浸矿实验[J]. 稀土, 2018, 39(1): 67-74.
- Wang C, Wang L, Li L, Wei T M, Huang J, Yang Y. Experiments on leaching of different grades of ion type rare earth ores with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ [J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(1): 67-74.
- [17] 陈卓,张臻悦,孙宇杰,张涵,刘茁,池汝安. 镁盐浸取风化壳淋积型稀土矿浸出过程动力学研究[J]. 金属矿山, 2018,(8): 84-91.
- Chen Z, Zhang Z Y, Sun N J, Zhang H, Liu Z, Chi R. Leaching kinetics of weathered crust elution-deposited rare earth ore with magnesium salt[J]. Metal Mine, 2018,(8): 84-91.
- [18] 李琼,何正艳,张臻悦,张婷婷,钟诚斌,池汝安. 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, Zhang T T, Zhong C B, Chi R. Studies on coordination leaching of weathered crust elution-deposited rare earth ore with citrate[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(1): 18-22.
- [19] 李士超,王晓军,邹远刚,黄广黎,聂亚林. 浸矿剂阳离子活性与稀土浸出特性关系研究[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(3): 104-108.
- Li S C, Wang X J, Zou Y G, Huang G L, Nie Y L. Study on the relationship between cationic activity of leaching agent and leaching characteristics of rare earth [J]. Mining Research and Development, 2019, 39(3): 104-108.
- [20] 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.
- [21] 李贺,连海峰,刘世琦,于新会,孙亚丽,郭会平. 镉胁迫对大蒜苗生理特性的影响及施钙的缓解效应[J]. 应用生态学报,2015,26(4):1193-1198.
- Li H, Lian H F, Liu S Q, Yu X H, Sun Y L, Guo H P. Effect of cadmium stress on physiologic-al characteristics of garlic seedlings and the alleviation effects of exogenous calcium[J]. Chinese Journal of Applied Ecology,2015,26(4):1193-1198.
- [22] 李永绣,杨丽芬,李翠翠,许秋华,张丽,王悦,周新木,周雪珍,刘艳珠,李静. 一种以硫酸铝为浸取剂的离子吸附型稀土高效绿色提取方法[P]. 中国:CN106367622A,2017-02-01.
- Li Y X, Yang L F, Li C C, Xu Q H, Zhang L, Wang Y, Zhou X M, Zhou X Z, Liu Y Z, Li J. High-efficient and green ion-absorbed-type rear earth extraction method by adopting aluminum sulfate as leaching agent [P]. China:CN106367622A,2017-02-01.
- [23] 汪纯,黄宇. 地表水处理工艺与残留铝含量的研究[J]. 化工设计通讯,2019,45(6):133-134.
- Wang C, Huang Y. Study on surface water treatment process and residual aluminum content [J]. Chemical Engineering Design Communications,2019,45(6):133-134.
- [24] 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.
- [25] 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]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2013, 4(2): 85-89.
- [26] Luo X P, Feng B, Wang P C, Zhou H P, Chen X M. The effect of fulvic acid on the leaching of a weathered rare-earth ore[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(6): 2405-2407.
- [27] 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.
- [28] 许秋华, 杨丽芬, 张丽, 李翠翠, 王大山, 周新木, 周雪珍, 李永绣. 基于浸取 pH 依赖性的离子吸附型稀土分类及高效浸取方法[J]. 无机化学学报, 2018, 34(1): 112-122.
- Xu Q H, Yang L F, Zhang L, Li C C, Wang D S, Zhou X M, Zhou X Z, Li Y X. Classification and high efficient leaching of ion adsorption rare earth based on its pH dependence [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 34(1): 112-122.
- [29] 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 S, Wu H Q. Impurities inhibited leaching of the leach liquor of the weathered crust elution-deposited rare earth ore by adding aluminum inhibitor[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2012, 3(3): 51-55.
- [30] 邓佐国, 徐廷华. 离子型稀土萃取分离工艺技术现状及发展方向[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 20-23, 30.
- Deng Z G, Xu T H. Present situation and development direction of ionic rare earth extraction and separation technology [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2012, 3(4): 20-23, 30.
- [31] 廖春生, 程福祥, 吴声, 严纯华. 串级萃取理论的发展历程及最新进展[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(1): 1-8.
- Liao C S, Cheng F X, Wu S, Yan C H. Review and recent progresses on theory of countercurrent extraction [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(1): 1-8.
- [32] 王彩英, 王士智, 李平. 稀土萃取分离工艺的改进与废水循环利用研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(5): 7-10.
- Wang C Y, Wang S Z, Li P. Study on process improvement and cyclic utilization of wastewater during rare earth extraction separation[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(5): 7-10.
- [33] 赵治华, 姜晓丽, 胡刚, 郑健, 李俊林, 王新宇. 白云鄂博稀土矿联动萃取分离流程的经济技术指标比较[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(1): 70-76.
- Zhao Z H, Jiang X L, Hu G, Zheng J, Li J L, Wang X Y. Economic technological indexes comparison of hyper-linked separation process for Baiyunebo rare earth mine [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(1): 70-76.
- [34] 赵治华, 姜晓丽, 胡刚. HEH[EHP]酸性络合萃取剂固体皂化性能研究[J]. 稀土, 2016, 37(6): 90-94.
- Zhao Z H, Jiang X L, Hu G. Study on saponification of P507 (HEH/EHP) with solid saponifiers [J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(6): 90-94.
- [35] 张宝藏. 石灰乳连续皂化制备酸性磷/膦萃取剂稀土皂的方法及装置[P]. 中国: CN101392323, 2009-03-25.
- Zhang B Z. Method and device for continuously preparing acidic phosphor/phosphine extractant rare earth soap by lime milk [P]. China: CN101392323, 2009-03-25.
- [36] 周洁英, 陈冬英, 杨新华, 赖兰萍, 吴新根. 稀土萃取有机相的无氨连续皂化试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(1): 43-45, 49.
- Zhou J Y, Chen D Y, Yang X H, Lai L P, Wu X G. Ammonia-free continuous saponification of organic phase in rare earths extraction [J]. Hydrometallurgy of China,

- 2015, 34(1): 43-45,49.
- [37] 雷金勇. 稀土矿萃取分离过程皂化工艺改造工程[J]. 资源节约与环保, 2015,(2): 62.
- Lei J Y. Saponification process reconstruction project of rare earth ore extraction and separation process[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2015,(2): 62.
- [38] 黄小卫,龙志奇,彭新林,李红卫,杨桂林,崔大立,王春梅,赵娜,王良士,于瀛. 碳酸氢镁或/和碳酸氢钙水溶液在金属萃取分离提纯过程中的应用[P]. 中国:CN101970700A,2011-02-09.
- Huang X W, Long Z Q, Peng X L, Li H W, Yang G L, Cui D L, Wang C M, Zhao N, Wang L S, Yu Y. Application of aqueous solution of magnesium bicarbonate and/or calcium bicarbonate in the process of extraction separation and purification of metals [P]. China: CN101970700A,2011-02-09.
- [39] 黄建荣. 一种无皂化萃取分离稀土的工艺方法[P]. 中国:CN101709392A,2010-05-19.
- Huang J R. Process method for extracting and separating rear earth without saponification [P]. China: CN101709392A,2010-05-19.
- [40] 王莉红. P507-非皂化缓冲萃取体系稀土分离技术研究[D]. 赣州:江西理工大学,2016.
- Wang L H. Research on the Rare-earth Separation Technology in the Buffer Extraction System of P507-Nonsaponification[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2016.
- [41] Xiao Y F, Long Z Q, Huang X W, Feng Z Y, Cui D L, Wang L S. Study on non-saponification extraction process for rare earth separation[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(5): 512-516.
- [42] 孙启,杨丽梅,黄松涛,徐政,李岩,胡祎罕娜. 协同萃取机制的研究现状及展望[J]. 稀有金属, 2016, 40(11): 1177-1187.
- Sun Q, Yang L M, Huang S T, Xu Z, Li Y, Hu Y. Research and prospect on synergistic solvent extraction mechanism[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(11): 1177-1187.
- [43] Zhao J M, Shen X Y, Deng F L, Wang F C, Wu Y, Liu H Z. Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 78(3): 345-351.
- [44] 黄小卫,李建宁,彭新林,龙志奇,朱兆武,崔大立,赵娜,刘营,李红卫,张国成. 一种非皂化磷类混合萃取剂萃取分离稀土元素的工艺[P]. 中国:CN1804063, 2006-07-19.
- Huang X W, Li J N, Peng X L, Long Z Q, Zhu Z W, Cui D L, Zhao N, Liu Y, Li H W, Zhang G C. Process for extracting rare earth element by non-saponifiable phosphorous mixing extractant [P]. China: CN1804063,2006-07-19.
- [45] 陈燕飞,季尚军,常宏涛,巫剑,钟琦,吴玉春,郭峰,狄宁. P292 与 Alamine336 协同萃取稀土元素的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018,(6):45-47,55.
- Chen Y F, Ji S J, Chang H T, Wu J, Zhong Q, Wu Y C, Guo F, Di N. Study on synergistic extraction of rare earth elements with P292 and alamine336[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) 2018, (6): 45-47, 55.
- [46] 罗仙平,翁存建,徐晶,马沛龙,唐学昆,池汝安. 离子型稀土矿开发技术研究进展及发展方向[J]. 金属矿山,2014,(6):83-90.
- Luo X P, Weng C J, Xu J, Ma P L, Tang X K, Chi R A. Research progress on and development trend of exploitation technique of ion-absorbed type rare earth ore[J]. Metal Mine,2014,(6):83-90.
- [47] 孙东江,王志勇. 南方稀土矿浸出母液沉淀法回收稀土的工艺[P]. 中国:CN105506287A,2016-04-20.
- Sun D J, Wang Z Y. Process for recycling rare earth from Southern rare earth ore through leached mother liquor precipitation method [P]. China: CN105506287A, 2016-04-20.
- [48] 黄金. 氢氧化镁沉淀离子型稀土浸出液试验研究[J]. 世界有色金属,2018,(15):242-243.
- Huang J. Experimental study on precipitation of ionic rare earth leaching solution by magnesium hydroxide [J]. World Nonferrous Metals,2018, (15):242-243.
- [49] 秦磊,王观石,彭陈亮,邓振乡. 分步除杂沉淀回收无铵稀土母液中稀土的方法[P]. 中国:CN108893607B, 2018-11-27.

Qin L, Wang G S, Peng C L, Deng Z X. Method for recovering rare earth in ammonium-free rare earth mother liquor by impurity removal, precipitation and recovery step by step [P]. China;CN108893607B,2018-11-27.

[50] 秦磊,王观石,彭陈亮,邓振乡. 精准除杂分步沉淀回收无铵稀土母液中稀土的方法[P]. 中国:CN109022835B,2018-12-18.

Qin L, Wang G S, Peng C L, Deng Z X. Method for recovering rare earth from rare earth mother liquor by means of accurate purification and fractional precipitation [P]. China;CN109022835B, 2018-12-18.

[51] 焦芸芬,何小林,廖春发,姜平国. 氨基膦酸螯合树脂离子交换色层法分离重稀土的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012,(12):29-32.

Jiao Y F, He X L, Liao C F, Jiang P G. Study on separation of heavy rare earth by ion exchange chromatography with amino methylene phosphonic acid resin[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2012,(12):29-32.

[52] 郭雯,罗章林. 离子型稀土矿区溪流水中稀土的回收[J]. 科技与创新,2017,(10):12-14.

Guo W, Luo Z L. Recovery of rare earth from stream water in ion-type rare earth mining area[J]. Science and Technology & Innovation,2017,(10):12-14.

[53] 陈园园. 离子交换法从离子型稀土矿山尾液中回收稀土工艺及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学,2014.

Chen Y Y. Process and Mechanism of Ion-exchange Method on Recovery of Rare Earth from Discharge Liquid of Ionic Type Rare Earth Mines[D]. Ganzhou:Jiangxi University of Science and Technology, 2014.

Current of Ammonia-free Mining of Ion-adsorption Type Rare Earth Ores

ZHANG Shuo¹, QIN Lei^{1*}, WANG Guan-shi¹, LUO Si-hai^{1,2}, LI Qi¹,
XIAO You-feng¹, PENG Chen-liang¹

(1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;
2. School of Infrastructure Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: At present, the mining of ion-adsorption type rare earth ores is mainly based on ammonium sulfate and ammonium bicarbonate system. The addition of these ammonium agents has caused a series of ammonia nitrogen pollution and caused long-term environmental problems. In response to the government requirements to realize green production, scholars have carried out in-depth researches on the non-ammonium mining of ionic rare earth ores. In this paper, some achievements of ammonia-free leaching and extraction of rare earths are summarized. Ammonia-free leaching of rare earths in the leaching process includes the substitution of non-ammonium leaching agents such as magnesium salt and calcium salt for traditional ammonium sulfate leaching. The leaching-aid and miscellaneous-inhibitor are used to improve the leaching efficiency in order to reduce the amount of ammonium. The non-ammoniation of leachate during the extraction process includes the use of extraction, ion exchange, and the treatment of the leachate by non-ammonium precipitation. Finally, the prospect of ammonia-free mining of ionic rare earth ores is prospected.

Key words: ion rare earth ore; ammonia nitrogen pollution; leaching mining; non-ammonium leaching agents; extraction with leachate