第33卷第4期2012年8月

稀 土

Chinese Rare Earths

Vol. 33 No. 4

August 2012

风化壳淋积型稀土矿提取除杂技术现状及进展

邱廷省1 伍红强2 方夕辉1 李晓波1

- (1. 江西理工大学 资源与环境工程学院 江西 赣州 341000;
- 2. 中钢集团 马鞍山矿山研究院 安徽 马鞍山 243000)

摘 要: 在查阅大量文献资料的基础上 阐述了风化壳淋积型稀土矿除杂技术的研究现状,分析了目前风化壳淋积型稀土矿各种除杂技术的主要特点;提出了目前除杂技术中存在的一些问题;在风化壳淋积型稀土矿提取除杂技术的理论研究、开发新型的高效抑杂剂、优化工艺流程和运用采选冶联合流程等方面提出了今后的主要研究方向。

关键词: 风化壳淋积型稀土矿; 浸出液; 杂质; 除杂

中图分类号: TF803.25 文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012) 04-0081-05

风化壳淋积型稀土矿为黏土矿物,其中的稀土与其他元素共生,导致化学组成及其复杂。由于目前普遍采用的是电解质浸出稀土工艺,矿物中的铝、铁、硅、钙、铅等杂质元素不同程度的随稀土在浸取时进入浸出液,导致得到的稀土浸出液组分复杂。这些杂质元素的存在会影响下一步沉淀的产品质量,增加草酸消耗或则导致无法形成晶型碳酸稀土沉淀[1~8]。

风化壳淋积型稀土矿浸出液中主要 杂质情况

风化壳淋积型稀土矿成因是由于富含稀土矿物岩浆型花岗岩和火山岩 在湿热的气候条件下 经生物和化学作用 使稀土原生矿风化成黏土矿物。同时原岩中可风化的稀土矿物 如氟碳酸盐、硅铍钇矿等稀土矿较易风化而解离出稀土离子 并形成带羟基水合稀土离子 随淋滤水的下迁过程中被吸附在黏土矿物上 便形成了风化壳淋积型稀土矿。总的来说风化壳淋积型稀土矿的形成与南方湿热的气候、独特的地貌特征、水中含氧量以及相关微生物的存在有着密切关系。这也是稀土元素能够以离子形态富集的前提条件^[9~15]。

风化壳淋积型稀土矿中的稀土以水合阳离子或

羟基水合阳离子的形式吸附在黏土矿物上,在水中不溶解也不水解,但遵循离子交换规律,其离子交换能力大小顺序为: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+;$ $La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Nd^{3+} > Sm^{3+} > Eu^{3+} > Gd^{3+} > Tb^{3+} > Dy^{3+} > Ho^{3+} > Y^{3+} > Er^{3+} > Tm^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+}$ 。因此,风化壳淋积型稀土矿可用氯化钠或硫酸铵等无机盐类物质与其进行离子交换作用而提取稀土 16 。

风化壳淋积型稀土矿浸出液的主要杂质除了和风化壳淋积型稀土矿矿石性质有关。还与浸出工艺、操作条件和浸取剂的种类有关。表 1 为典型的风化壳淋积型稀土矿第一代工艺浸出液主要化学组分分析结果 表 2 为典型的风化壳淋积型稀土矿第二代工艺浸出液主要化学组分分析结果[17]。

从表 1 和表 2 中可以看出 ,第二代浸取工艺(硫酸铵) 得到的浸出液中也含有大量的钠、钙、镁、铅、铝等杂质 ,但与第一代浸取工艺(氯化钠) 相比 ,浸出液中含钠、钙、镁、铅含量大幅度降低 ,这些都是由于浸取剂在浸取过程中具有较高选择性 ,例如铅离子与硫酸根离子生成溶解度很小的硫酸铅沉淀 ,使得铅在浸出时就留在尾矿中 ,这些都有利于浸出液中稀土的提取[18-21]。

① 收稿日期:2011-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51164010); 江西省自然科学基金资助项目(2010GZC0048) 作者简介: 邱廷省(1962-) , 男 福建上杭人 教授 主要从事矿物加工和稀土领域的教学科研工作。

表 1 典型的风化壳淋积型稀土矿第一代工艺浸出液主要化学组分分析结果

Table 1 Main chemical compositions of lixivium obtained with the first generation of leaching technology from typical weathering crust ion – absorbed rare earth ores

元素	K_2O	NaCl	MgO	CaO	Al_2O_3	$\operatorname{Fe_2O_3}$
质量浓度/(mg/L)	170	47000	236.5	181.8	248	243
摩尔浓度/(mmol/L)	1.81	810.3	5.91	3.25	2.43	1.52
元素	MnO_2	PbO	ZnO	SiO_2	рН	REO
	52.0	46.7	1.58	375	3.48	1450
摩尔浓度/(mmol/L)	0.60	0.21	0.02	6.25	_	9.29

表 2 典型的风化壳淋积型稀土矿第二代工艺浸出液主要化学组分分析结果

Table 2 Main chemical compostiions of lixivium obtained with the second generation of leaching technology form typical weathering crust ion – absorbed rare earth ores

 元素	K ₂ O	Mg	Ca	Al	Fe	Mn
	156	16.80	83.3	9.1	1.73	5.95
摩尔浓度/(mmol/L)	0.8 ~ 1.5	$0.2 \sim 0.4$	0.3 ~ 0.6	4 ~ 7	$0.01 \sim 0.03$	0.03 ~ 0.05
元素	Pb	Zn	Si	pН	(NH ₄) ₂ SO ₄	REO
	5.85	0.48	11.5	4.95	4.95	2150
摩尔浓度/(mmol/L)	0.03	0.01	0.8 ~ 1.2	_	0.04	4 ~ 6

2 风化壳淋积型稀土提取除杂技术的 研究及进展

国家于 1991 年就制定了风化壳淋积型稀土矿

的稀土产品质量行业标准 YB4046—1991 和 YB4047—1991 规定了风化壳淋积型稀土矿提取制得的高钇混合稀土氧化物和富铕混合稀土氧化物产品中化学成分要求 表 3 为具体技术指标^[22]。

表 3 风化壳淋积型稀土矿产品质量国家行业标准

Table 3 National industrial standards for weathering crust ion – absorbed rare earth mineral products

标准名称	矿物名称	TREO/%	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3/\%$	$\mathrm{ThO_2}/\%$	水分含量/%
YB 4046—1991	高钇矿混合稀土氧化物	≥92	≤0.5	≤0.05	≤0.3
YB 4047—1991	富铕矿混合稀土氧化物	≥92	≤0.5	≤0.05	≤0.3

风化壳淋积型稀土矿的混合稀土氧化物产品质量标准要求稀土总量 REO 均不小于 92%; 水分含量以及 Al_2O_3 含量分别不大于 0.3% 和 0.5%; ThO₂ 含量不大于 0.05%。

按风化壳淋积型稀土矿的稀土产品质量行业标准 有很多学者对风化壳淋积型稀土矿除杂技术进行了大量深入的研究。本文将就风化壳淋积型稀土矿浸出液除杂技术、风化壳淋积型稀土矿抑杂浸出技术和风化壳淋积型稀土矿其他除杂技术的研究进展来评述风化壳淋积型稀土矿除杂技术的现状与发展。

2.1 风化壳淋积型稀土矿浸出液除杂技术的研究 及进展

毛燕红[23] 等对赣南几个不同矿山的风化壳淋积

型稀土矿浸出母液进行了除铝的实验研究,试验采用 TA 作为除铝剂。试验研究发现: 不加除铝剂,稀土沉淀率仅为77.78% 随着除铝剂用量的增加,母液中铝含量迅速降低,稀土沉淀率却明显提高,但若除铝剂用量太大,除铝时将使部分稀土损失,影响稀土回收率;同时除铝剂的加入可以节省草酸沉淀稀土过程中14%的草酸用量和提高5%的稀土沉淀率。

兰自淦^[24]等针对稀土生产过程中草酸用量过多的现象分析了其原因,并进行了离子吸附型稀土矿生产中节省草酸用量的工艺研究。理论上生产1吨稀土氧化稀土仅需 1.0862 吨草酸,加上草酸纯度、回收率等因素 1.3 吨草酸足够,然而实际生产却大大超过理论值,一般为 1:2.0~1;2.5,个别矿

山达到了 1: 3.0。草酸用量过多的原因是硫酸铵浸取稀土时 岩矿中其他元素也一起参与反应 .进入浸出液 ,特别是铝硅铁离子达到一定浓度时。与草酸生成 RE [Al(C_2O_4) $_3$]、RE [Fe(C_2O_4) $_3$]等可溶性复盐 ,它们消耗草酸 ,带走稀土是很惊人的。作者利用铝硅铁氢氧化物沉淀完全的 pH 值在 5.2 以内 稀土氢氧化物开始沉淀的 pH 值为 6.18 稀土碳酸盐开始沉淀的 pH 值为 5 左右的沉淀 pH 值差异 ,用氨水或碳酸氢铵调节母液 pH 值至 5 ~ 5.2 去除母液中的铝铁等杂质。研究结果显示采用该工艺生产 1 吨氧化稀土能够节省草酸 0.35 吨 ~ 0.8 吨 ,经济效益显著。

吕敦文^[25]等研究了铝对草酸法生产混合稀土氧化物的影响,通过草酸法从风化壳淋积型稀土矿的浸出液中得到混合稀土氧化物过程中杂质铝对其影响很大。找到了稀土、铝和草酸根离子间的定量关系。得到了随着铝含量的增加,要使稀土定量沉淀 必须加入过量草酸的规律。其原因则是由于草酸沉淀稀土过程中 Al^{3+} 、 RE^{3+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 离子间形成了复杂的溶解性较大的配合物所致。研究还建议为提高草酸法生产混合稀土氧化物的经济效益,须预先除去杂质铝,尤其是对含有重稀土为主的矿更有必要。

池汝安^[26]等就某复杂溶液沉淀稀土草酸用量进行了理论分析和相关试验研究。根据稀土母液中的杂质离子性质和沉淀溶解的溶液平衡理论,在浓度代替活度的条件下,分析了草酸的主要消耗。并通过试验发现,草酸用量由沉淀稀土、维持稀土沉淀完全和杂质离子络合等三部分组成,草酸真正用于稀土沉淀的实际利用率不及60%。杂质铝离子的含量越高,络合作用消耗的草酸量就越大,为减少络合耗去的草酸,可用碳酸氢铵或氨水除铝。但氨水除铝的效果比碳酸氢铵好,可提高除杂的pH值,减少稀土损失。

池汝安^[27]等针对草酸沉淀稀土过程中草酸昂贵和有毒 影响经济效益和工人健康的因素 对碳酸氢铵用于含铝溶液中分离稀土进行了理论分析研究。试验表明 直接用碳酸氢铵沉淀稀土 产品纯度仅有75%左右 ,达不到商品级92%的要求。后发现此工艺需分两步:第一步是除杂 ,第二步是沉淀稀土。并从理论上讨论了碳酸氢铵从含铝的稀土浸出液中分离出稀土条件 ,结合生产实践分析了碳酸氢铵的耗量 .确定了铝和稀土分离的最佳工艺参数。

胡平贵^[28]等对钇基重稀土碳酸盐沉淀过程中杂质铁、铝离子的共沉淀行为以及对碳酸稀土的结晶性能和结晶效果的影响进行了研究。结果表明:用碳酸氢铵沉淀稀土时,杂质铝可沉淀完全,但在上清液中仍存在微量铁。同时在碳酸稀土的陈化结晶过程中有少量铁溶出;常温下钇基重稀土碳酸盐在低配比区域的结晶活性差,而在高配比区域结晶速度较快。杂质的存在会显著影响碳酸稀土的结晶,使结晶速度明显减小,结晶产品的沉降性能变差。

李秀芬^[29]等研究了硫化钠从稀土矿淋出液中除重金属离子,从稀土浸出液中加入硫化钠后各重金属离子的行为和硫的还原性等方面论述了利用硫化钠除去重金属离子的理论依据。通过试验表明硫化钠的用量越大,溶液 pH 值越高,产物的硫化物沉淀就越多,除杂的效果也就越好,但是当硫化钠用量超过 0.4 mL 时,去除率几乎不再变化,而稀土的损失率均为 0。

2.2 风化壳淋积型稀土矿抑杂浸出技术的研究及 进展

李斯加^[30] 等对南方某类稀土矿的抑杂浸出进行了研究 通过在浸出过程中加入添加剂来控制杂质浸出的方法 ,而得到的浸出液无须再净化就可以直接用碳酸氢铵进行沉淀。试验结果显示: 采用添加剂的方法对我国南方某稀土矿进行浸出 ,能够有效的抑制杂质的浸出 ,对主要的浸出工艺指标无明显影响 ,并且采用此试验方法能够提高稀土 5% ~ 15% 的回收率。

欧阳克氙^[31]等研究了南方稀土矿抑铝浸出,通过在浸矿剂中加入抑制铝浸出的添加剂,抑制浸矿过程中铝的浸出。采用条件试验对抑铝浸出进行优化、试验结果表明:对于南方某稀土矿,在浸矿剂中加入0.05%的抑铝剂 HZA ,控制浸矿剂溶液 pH 值为5.5 时,所得浸出液中铝的含量减少56.85%,而稀土浸出率几乎不损失。从而实现了稀土与非稀土杂质铝在浸出过程中的有效分离。

姚慧琴^[32]等对用复合浸出剂浸取风化壳淋积型稀土矿中的稀土进行了研究,试验中采用氯化铵和硫酸铵混合浸取剂。试验结果表明:新型复合浸出剂浸取稀土的浸出率高于单一浸取剂,能够减少某些非稀土杂质元素的浸出,起到了很好的抑杂作用。浸取后的浸出剂经提纯后能反复使用,而且这种新的复合稀土浸出剂来源广、价格便宜、不污染环境,有实际推广应用价值。

2.3 风化壳淋积型稀土矿其他除杂技术的研究及 进展

赵治华^[33]等研究了离心沉降法去除稀土溶液中的杂质铝和铁、利用稀土和铁、铝沉淀的 pH 值不同,首先通过调节 pH 值实现杂质铁、铝的沉淀,后采用离心沉降设备实现稀土和杂质铁、铝的分离。试验通过溶液 pH 值、离心时间和离心转速等条件试验来确定去除杂质铁、铝的最佳条件。试验最终得到铁、铝去除率分别大于 95% 和 90%,稀土回收率几乎不受损失。

文献^[34]等对用液膜萃取从稀土浸出液中提取稀土的技术进行了研究,分析了低品位稀土矿模拟渗浸液中稀土的富集及其与杂质铝的分离状况,采用新型液膜分离技术提取试样中的稀土,得出了优化的液膜分离体系。同时探讨了在该液膜体系提取稀土过程中铝离子的迁移情况和低压交流电破乳的可行性。试验最终以 P₂₀₄为流动载体、兰—113 为表面活性剂、磺化煤油为膜溶剂、HCl 为内相解吸剂制成的液膜,对稀土提取效果最好,且杂质铝留在膜外相,没有进入内相稀土富液,达到稀土与铝的完全分离。

张瑞华^[35]研究了用液膜从稀土浸出液中分离非稀土杂质,探讨了用乳状液膜从浸出的稀土液中提取稀土的可能性,研究了流动载体、料液类型、无机盐、表面活性剂、水乳比、NaAc 缓冲剂和膜回用等对乳状液膜提取稀土中浓缩和分离非稀土杂质(Ca、Mg、Zn、Fe、Pb、Al、Cu、Na)的影响,确定了适宜的工艺条件:硫酸铵浸出液做原料;加无机盐硫酸铵做抑钙剂;液膜配方为P₅₀₇—中胺185—煤油—HCl;水乳比小于13.3;每升浸出液中加4g固体NaAc做pH缓冲剂。试验结果表明:采用该技术稀土提取率达85%~97%、富集液中稀土的浓度达40g/L~90g/L、稀土氧化物的纯度达99%以上;比较了乳状液膜法和现行行业法所得稀土氧化物的分析结果发现乳状液膜法可以显著地提供产品质量。

2.4 风化壳淋积型稀土矿除杂技术的绿色工艺现 状与发展

绿色工艺与技术已经成为当前相关科学研究的 热点和重要科技的前沿,绿色工艺的实质就是研究 清洁工艺,实现清洁生产,节约能源和资源,提高效 率,从而实现改善环境,使有限资源能够得到可持续 型发展。

尹敬群[36]等和喻庆话[37]等人为了能够彻底解

决有毒草酸作为沉淀剂的问题,研究和开发了风化 壳淋积型稀土矿浸出液晶型碳酸稀土的沉淀工艺, 该工艺后续的母液中仅含有碳酸氢铵,可以作为一 种化肥进行再利用,从而实现了风化壳淋积型稀土 矿沉淀除杂之后的稀土母液的无毒化,为风化壳淋 积型稀土矿除杂技术的绿色工艺发展奠定了基础。

然而,目前还没有学者就风化壳淋积型稀土矿除杂过程中新引进的抑杂剂所带来的环境保护问题做出相关研究,还需要相关科技工作者对其进行深入的研究,从而最终实现风化壳淋积型稀土矿除杂的绿色工艺与技术。

3 结语

风化壳淋积型稀土矿除杂技术的研究一直是选矿工作者比较关注的话题。主要是因为风化壳淋积型稀土矿浸出液高效、清洁的除杂还需要进一步的深入研究。从以上的评述中我们可以看出,风化壳淋积型稀土矿除杂技术取得了一些可喜的进步,但也存在着很多的不足。在风化壳淋积型稀土矿除杂技术的理论研究、开发新型和环保的高效抑杂剂、优化工艺流程和运用采选冶联合流程等方面的研究将是今后风化壳淋积型稀土矿除杂技术发展的方向。

参考文献:

- [1] 田君, 尹敬群, 欧阳克氙. 从风化壳淋积型稀土矿高柱效浸出液中溶剂萃取氯化稀土的研究[J]. 湿法冶金, 1998 (2):45-49.
- [2] 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.
- [3] 池汝安, 王淀佐. 稀土选矿与提取技术 [M]. 北京: 科学出版牡,1995.221-274.
- [4] 李秀芬,池汝安.稀土矿淋出液除杂工艺的研究[J]. 矿产综合利用,1997,(2):10.
- [5] 田君,尹敬群,欧阳克氙,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.
- [6] 徐光宪. 稀土(上册)(第二版 [M]. 北京: 冶金工业出版社 1,1995. 3-28; 133-814.
- [7] 田君 ,尹敬群. 重稀土矿浸出液草酸沉淀的研究[J]. 湿法冶金 ,1996 ,(2):16.
- [8] 田君 卢盛良 尹敬群. 我国南方某稀土矿浸出动力学研究[J]. 化工冶金 1995 16(4):354.
- [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 2006.5-6.
- [10] 伍红强, 尹艳芬, 方夕辉. 风化壳淋积型稀土矿开采及分离技术的现状与发展[J]. 有色金属科学与工

- 程 2010 1(2):73-76.
- [11] 林传仙,郑作平. 风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的 实验研究[J]. 地球化学,1994,23(2):189-198.
- [13] 杨岳清,胡淙声,罗展明.离子吸附型稀土矿床成矿 地质特征与找矿方向[J].中国地质科学院矿床地质 研究所分刊,1981 2(1):102-118.
- [14] 杨主明. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中黏土矿物的研究[J]. 地质科学 ,1987 (1):70-80.
- [15] 霍明远. 中国南岭风化壳型稀土资源分布特征 [J]. 自然资源学报, 1992, 7(1):64-69.
- [16] 黄礼煌. 稀土提取技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.68-73.
- [17] 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 2006.185-187.
- [18] 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.
- [19] 张祖海. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床 [J]. 地质 找矿论丛 ,1990 ,5(1):57.
- [20] 王江伟. 淋积型稀土矿发现与成因命名过程 [J]. 稀土信息 ,1991 (12):7.
- [21] 包志伟. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究 [J]. 地球化学 [1992 21(2):166.
- [22] 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 2006.260-263.
- [23] 毛燕红 涨长庚 吴南萍 ,等. 离子吸附型稀土矿的除铝研究[J]. 上海金属(有色分册) ,1993 ,14(3):16-
- [24] 兰自淦 段友桃. 离子吸附型稀土矿生产中节省草酸 用量的工艺[J]. 稀土 ,1990 (1):61-64.

- [25] 吕敦文 涨永祺 陈耀文 等. 铝对草酸法生产混合稀土氧化物的影响 [J]. 广东工学院学报 ,1990 ,7(4): 37-42.
- [26] 池汝安 汪淀佐. 某复杂溶液沉淀稀土草酸用量分析 及试验研究[J]. 稀土 ,1992 ,13(4):11-14;10.
- [27] 池汝安 李秀芬 徐景明 等. 碳酸氢铵用于含铝溶液中分离稀土的理论分析研究 [J]. 矿产综合利用, 1993 (4):39-42.
- [28] 胡平贵,焦晓燕,何小彬,等.碳酸氢铵沉淀钇基重稀土时共存铁、铝杂质离子的行为研究[J].稀土,2000 21(5):1-4.
- [29] 李秀芬. 硫化钠从稀土矿淋出液中除重金属离子 [J]. 矿产综合利用 2000 (3):46-47.
- [30] 李斯加 喻庆华 陈一波 等. 南方某类稀土矿的抑杂 浸出 [J]. 稀土 ,1996 ,17(2): 29-34.
- [31] 欧阳克氙 烧国华 姚慧琴 ,等. 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.
- [32] 姚慧琴 欧阳克氙 烧国华. 用复合浸出剂浸取风化 克淋积型稀土矿中的稀土研究 [J]. 江西科学 2005, 23(6):721-723;726.
- [33] 赵治华 桑晓云 张文斌 等. 离心沉降法去除稀土溶液中杂质铝和铁[J]. 稀土 2007 28(6):95-97.
- [34] 文献 喻庆华,马荣骏. 用液膜萃取从稀土浸出液中提取稀土的研究[J]. 矿冶工程,1997,17(3):47-50.
- [35] 张瑞华. 用液膜法从稀土浸出液中分离非稀土杂质 [J]. 江西有色金属 2000,14(3):23-26.
- [36] 尹敬群 "卢盛良. 用风化壳淋积型稀土矿控速淋浸浸 出液制备晶形碳酸稀土 [J]. 湿法冶金 ,1995 ,(4):9-
- [37] 喻庆华 李先柏. 晶型碳酸稀土的形成及其影响因素 [J]. 中国稀土学报 ,1993 ,11(2):171-173.

The Current Situation and Trends of the Technology for Impurity Removal of Weathering Crust Ion – absorbed Type Rare Earth Ores

QIU Ting-sheng¹ ,WU Hong-qiang² ,FANG Xi-hui¹ ,LI Xiao-bo¹

- (1. Faculty of Resource and Environmental Engineering Jiangxi University of Science and Technology Ganzhou 341000 China;
- 2. Maanshan Institute of Mining Research Sino Steel Group Maanshan 243000 China)

Abstract: On the basis of reviewing extensive literatures the paper described the current situation of the technology for impurity removal of weathering crust ion – absorbed type rare earth ores analyzed the main features of the technology and proposed some problems existed in the process. Finally the main future research directions were indicated on the theory research of the impurity removal technology the development of new effective suppression agents for impurities the optimization of process the use of a combined flowsheet of mining beneficiation and smelting and so on.

Key words: weathering crust ion - absorbed type rare earth ores; lixivium; impurity; impurity removal