

# 离子型稀土矿铵盐浸出工艺条件试验

邹冠生\* 赖兴华\*

**摘 要** 从铵盐系列中优选出硝酸铵为离子型稀土矿的最佳浸矿剂. 对硝酸铵从矿中浸取稀土时的工艺条件进行了系统试验, 找出了浸取稀土的最佳工艺条件.

**关键词** 浸矿, 稀土, 硝酸铵

**中图分类号** TD925

## 0 前 言

我国南岭地区的离子型稀土矿具有分布广、储量大、放射性活度低、开采容易等特点<sup>[1]</sup>. 自七十年代初在江西南部被发现之后, 很快就在南岭大地兴起了开发离子型稀土矿的热潮.

最初是用 NaCl, 继之是用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 而后是用  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}]$  或  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}]$  作浸矿剂. 事实证明, 过多地用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  终将会造成土壤板结硬化土质变坏, 且存在着浸矿周期长, 浸矿液 PH 值较低 ( $\leq 4.5$ ) 浸出率才上升到较高等不足. 因此迫切寻找出新的浸矿剂及其浸矿新工艺.

据文献<sup>[2]</sup>报导, 离子型稀土矿中, 吸附在粘土矿物上的离子型稀土具有类似于离子交换吸附反应的物理化学特征. 离子型稀土具有稳定性和可交换性, 在无离子的中性水中不溶解, 也不水解. 但它可与电解质中的阳离子发生交换反应, 且反应是可逆的. 交换反应符合一般的离子交换反应规律. 在一定条件下离子型稀土可全部地洗提下来.

据此, 本文试图从铵盐系列中, 寻找浸出率较高的浸矿剂及其最佳浸取工艺条件.

## 1 主要仪器与原料试剂

PHS-2 型酸度计 (上海第二分析仪器厂);

722 型光栅分光光度计 (上海第三分析仪器厂);

收稿日期: 1994-01-12

\* 佛山大学化学与化工系, 佛山 528000

SX 型箱式电阻炉 (佛山电炉厂);

离子型稀土矿样及稀土氧化物标样 (丰顺县稀土开发公司);

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  CP 上海五四化学试剂厂;

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  CP 广州化学试剂厂;

$\text{NH}_4\text{Cl}$  CP 汕头市化学试剂厂;

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$  CP 广州化学试剂厂;

偶氮胂 III ( $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{S}_2\text{As}_2$ ) A·R 上海化学试剂厂。

## 2 实验部分

### 2.1 稀土标准曲线的绘制

#### 2.1.1 稀土标准溶液的配制

稀土标准储备液 (1ml 含  $200\mu\text{g RE}_2\text{O}_3$ ): 称取稀土氧化物 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) 标样 100mg, 加入盐酸 5ml 及过氧化氢数滴, 加热使之完全溶解, 冷却, 移入 500ml 量瓶, 定容, 摇匀。

稀土标准工作液 (1ml 含  $10\mu\text{g RE}_2\text{O}_3$ ): 取储备液 25ml, 移入 500ml 量瓶, 定容, 摇匀。

#### 2.1.2 标准曲线的绘制

分取含 0、10、20、30、40、……100 $\mu\text{g RE}_2\text{O}_3$  标准溶液置 25ml 比色管中, 加入 27% 氯化钾 4ml, 1% 磷酸二氢钠—5% 磺基水杨酸钠混合液 2ml, 1% 抗坏血酸—0.5% 动物胶混合液 2ml, 摇匀, 加入 0.1% 偶氮胂 III 溶液 1ml, 用水稀释到刻度, 摇匀, 在 722 型分光光度计, 以 600nm 波长, 1cm 比色皿, 用试剂空白作参比, 测量吸光度  $A^{[3]}$ , 结果如图 1 所示

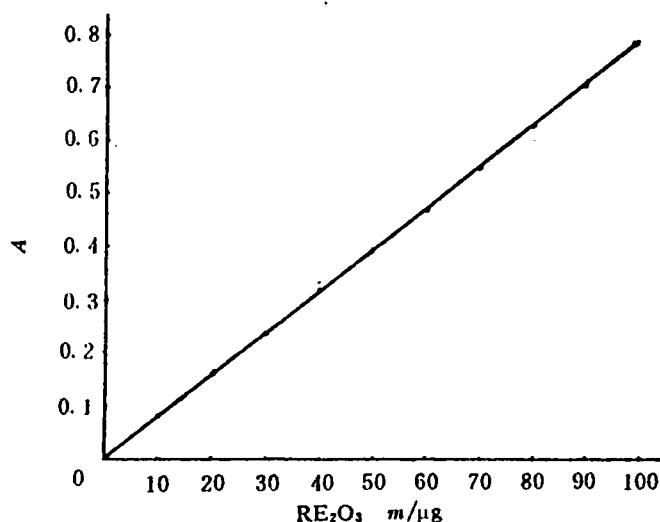


图1 稀土标准曲线

### 2.2 矿样中稀土含量的测定

#### 2.2.1 矿样试液的配制

称取矿样 1g 于刚玉坩锅中, 在电阻炉中从低温升至  $650^\circ\text{C}$  并保温 45min, 取出冷却, 加入过氧化钠 3~4g, 拌匀, 表面薄薄覆盖一层过氧化钠, 移入温度  $700^\circ\text{C}$  的电阻炉中熔融 5

~10min, 取出冷却, 放到预先盛有 5% 三乙醇胺 100ml 和 5% 的 EDTA 10ml, 乙二醇 3ml, 水杨酸 3g 的烧杯中, 加热溶解熔块, 洗出坩锅, 加入 8% 氯化镁 2ml, 加热至近沸, 加入少许纸浆, 加热至沸, 冷却过滤, 用 2% 氢氧化钠和水洗涤沉淀和烧杯, 沉淀用热的 20% 乙酸—1% 抗坏血酸混合酸溶解, 用 50ml 量瓶承接, 用水洗涤并稀至刻度、摇匀<sup>[4]</sup>. 此矿液的含矿浓度为 1g/50ml (即 1ml $\approx$ 0.02g 矿样).

### 2. 2. 2 矿样中稀土含量的测定

分取上述矿样试液 1、2、3ml 分别置于 25ml 比色管中, 以下手续同 2. 1. 2, 并平行测定稀土标准曲线, 结果如表 1

表 1 矿中稀土含量测定

编 号	矿液 V/ml	矿重 m/g	吸光度 A	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m/ $\mu$ g	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m/(%)	平均 RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m/(%)
A	1.00	0.02	0.159	20	0.100	
B	2.00	0.04	0.323	41	0.102	0.100
C	3.00	0.06	0.463	59.5	0.099	

注: (1) RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> m/ $\mu$ g——系吸光度 A 从标准曲线中查得.

$$(2) \text{RE}_2\text{O}_3 \text{ m}/(\%) = \frac{\text{RE}_2\text{O}_3 \mu\text{g} \times 10^{-6}}{\text{矿重 g}} \times 100\%;$$

(3) 本文确认矿样中氧化稀土含量为 0.100%.

### 2. 3 浸矿、试液配制与测定

称取 50g 矿样于 250ml 烧杯中, 加入 150ml 浸矿液, 浸取一定时间, 抽滤, 用 250ml 量瓶承接滤液并定容摇匀, 分取试液 0.5ml, 移入 25ml 比色管中, 以下手续按 2. 1. 2 处理, 测其吸光度 A.

### 2. 4 浸矿剂的选择

用铵盐配制成铵离子浓度 0.474mol/L (相当于 30g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L) 的溶液作为浸矿液, 浸矿 24h, 所得结果列于表 2

表 2 浸矿剂的选择

浸矿剂	浓 度 C/ (mol · L <sup>-1</sup> )	吸光度 A	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m/ $\mu$ g	测得 RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m/(%)	浸 出 率 m/(%)
NH <sub>4</sub> Cl	0.4542	0.394	51	0.051	51
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2270	0.406	52	0.052	52
NH <sub>4</sub> Ac	0.4532	0.415	53	0.053	53
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.2272	0.255	32	0.031	31
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.4535	0.414	53	0.053	53

$$\text{注: (1) 浸出率 } m/(\%) = \frac{\text{测得 RE}_2\text{O}_3 m/(\%)}{0.100\%} \times 100\%;$$

(2) 0.100%——本文 2. 2. 2 结论.

数据表明: NH<sub>4</sub>Cl、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Ac、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的浸出率都较高并几乎相当, 但从

技术经济及社会效益考虑, 选取  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  作浸矿剂较为合适.

## 2. 5 浸矿时间对浸出率的影响

以浓度为  $0.4535\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浸矿, 结果以图 2 表示.

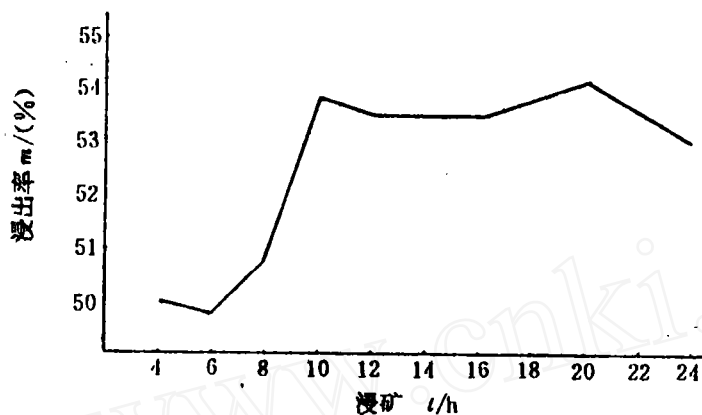


图2 时间对浸出率的影响

图 2 表明, 浸矿 10h 浸出率已达到高峰状态, 为确保浸取完全, 浸矿 12h 为妥.

## 2. 6 浸矿液浓度对浸出率的影响

配制不同浓度  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浸矿液、浸矿 12h, 结果如图 3 所示.

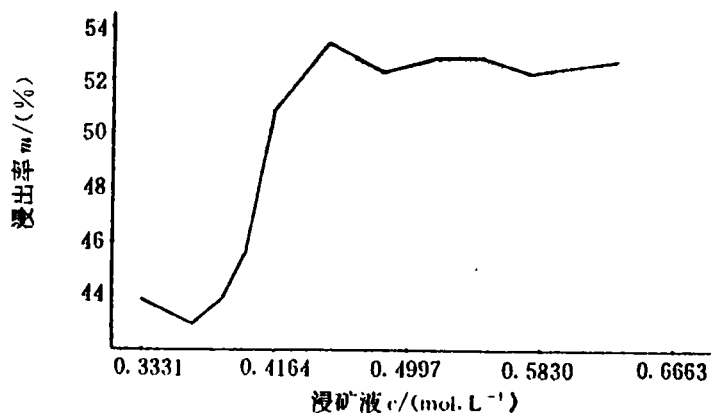


图3 浸矿液浓度对浸出率的影响

从图 3 可知, 浸矿液  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的浓度为  $0.4164\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 浸出率已达高峰状态, 为保证有足够的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{RE}^{3+}$  交换而又不造成浪费,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浓度以  $0.4497\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  即  $36\text{g/L}$  为宜.

## 2. 7 浸矿液最佳 PH 的选择

配制浓度为  $0.4497\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  浸矿液, 分取若干份, 每份 150ml, 调节为不同 PH 值、浸矿 12h, 试验结果列于表 3.

表 3 PH 值对浸出率的影响

浸矿液 PH	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
吸光度 $A$	0.390	0.393	0.403	0.413	0.415	0.417	0.415
测得 $RE_2O_3$ $m/(%)$	0.0496	0.0504	0.0518	0.0529	0.0530	0.0533	0.0530
浸出率 $m/(%)$	49.6	50.4	51.8	52.9	53.0	53.3	53.0

结果显示, 浸矿液  $PH \geq 5.5 \sim 7.0$  范围内, 浸出率便能达到较为满意的结果, 而  $PH$  越接近 7 浸出液中杂质就越少, 浸矿废水的污染程度将进一步降低, 故此, 宜选  $PH 6.0 \sim 6.5$  为好.

## 2.8 表面活性剂对浸出率的影响

向浓度为  $0.4497 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $NH_4NO_3$  浸矿液中, 加入不同的表面活性剂, 并使其在浸矿液中的浓度为  $m/(0.1\%)$ , 调  $PH 6.0 \sim 6.5$ 、浸矿 12h, 试验结果列于表 4

表 4 表面活性剂对浸出率的影响

活性剂名称	OP-10	LAS	TX-10	$K_{12}$	平平加 0	6502	肥皂	洗衣粉
吸光度 $A$	0.390	0.353	0.353	0.353	0.375	0.368	0.345	0.345
测得 $RE_2O_3$ $m/(%)$	0.050	0.045	0.045	0.045	0.048	0.047	0.044	0.044
浸出率 $m/(%)$	50	45	45	45	48	47	44	44

数据表明, 引进表面活性剂, 不但没有提高浸出率反而使浸出率不同程度有所下降, 这个结论与文献<sup>[5]</sup>中介绍的情况不同, 是否由于 0.1% 的浓度太高而活性剂呈胶团状态的缘故, 有待进一步研究.

## 2.9 搅拌对浸出率的影响

以浓度为  $0.4497 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $NH_4NO_3$  作浸矿液, 调  $PH 6.0 \sim 6.5$ , 用电磁搅拌器调转速为 100 转/min, 搅拌浸矿 12h, 试验结果列于表 5

表 5 搅拌对浸出率的影响

浸矿方式	静		置		搅		拌
编 号	1	2	3	4	5	6	
吸光度 $A$	0.407	0.416	0.413	0.453	0.463	0.452	
测得 $RE_2O_3$ $m/(%)$	0.052	0.053	0.053	0.058	0.059	0.058	
浸出率 $m/(%)$	52	53	53	58	59	58	
平均浸出率 $m/(%)$		52.7			58.3		

表 5 显示, 搅拌使浸矿液中的  $NH_4^+$  和矿物中被吸附在粘土矿物表面的  $RE^{+3}$  更充分地接触和交换, 把浸出率提高了 5% 左右. 这一结论与 [6] 的介绍是一致的.

## 3 结 论

### 3.1 现矿山硫酸铵浸矿工艺与本试验硝酸铵浸矿工艺的主要技术经济参数列于表 6

表6 主要技术经济参数比较

项 目	现矿山* 硫酸铵浸矿工艺	本试验 硝酸铵浸矿工艺
浸矿剂单价 (元·kg <sup>-1</sup> )	10.40	9.36
浸矿液浓度 $C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.2270—0.2649	0.4497
浸矿液 PH	4.5—5.5	6.0—6.5
浸矿时间 $t/\text{h}$	24—58	12 (加搅拌)
浸出率 $m/(\%)$	50 左右	58 左右

注: \* 系丰顺县埔寨稀土矿

表6和本试验表明,硝酸铵是铵盐系列作浸矿剂的最佳选择,本试验硝酸铵浸矿工艺较现矿山硫酸铵浸矿工艺具有生产成本较低,周期较短的明显效益和降低对土壤的不良影响。

3.2 浸出率跟浸矿剂的种类、浸矿液的浓度及其PH值、浸矿时间及搅拌等条件有关。

选用硝酸铵作浸矿剂浸取离子型稀土矿时的浓度以  $0.4497 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PH6.0~6.5为宜,搅拌浸取12h为度。

3.3 笔者对浸矿后的硫酸铵浸矿液用沉淀法提取混合稀土的工艺条件作过试验<sup>[7]</sup>,该工艺条件是否适合本文的硝酸铵浸矿液有待进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] 贺伦燕. 我国南方离子吸附型稀土矿. 稀土, 1989, (1): 39
- [2] 贺伦燕. 我国南方离子吸附型稀土矿. 稀土, 1989, (1): 41
- [3] 武汉大学化学系编著. 稀有元素分析化学. 下册. 北京: 北京科学出版社, 1983, 721
- [4] 武汉大学化学系编著. 稀有元素分析化学. 下册. 北京: 北京科学出版社, 1983, 720
- [5] 蒋厚义等. 提高从离子型稀土矿中提取稀土的研究. 稀土, 1988, (4): 13
- [6] 贺伦燕. 离子吸附型重稀土矿中稀土离子的交换性能和影响因素. 江西大学学报, 1988, (3): 81
- [7] 邹冠生, 赖兴华等. 沉淀法提取混合稀土的工艺条件试验. 佛山大学学报, 1992, 10 (2): 68~73

## A Technological Condition Experiment of Seperating Lon Rare-Earth Mineral with Amine Salt as an Infusion

Zou Guansheng\* Lai Xinghua\*

**Abstract** This paper discussed the optimum seeking for ammonium nitrate as the best infusion of ion rare-earth minerals from the amine salt series, and made systematic experiments in the technological conditions which helped to sepearate rare-earth from minerals by using the ammonium nitrate as infusion and obtained best technological conditions of seperating rare-earth.

**Keywords** infusion, rare-earth, ammonium nitrate

\* Department of Chemistry & Chemical Engineering, Foshan University, Foshan, 528000