

# 离子型稀土矿无铵绿色浸矿剂探索研究

郭安<sup>1,2</sup>, 柯兆华<sup>1,2</sup>, 邱小英<sup>1,2</sup>, 蓝桥发<sup>1,2</sup>, 肖莉<sup>1,2</sup>

(1. 江西离子型稀土工程技术研究有限公司, 江西 赣州 341000;

2. 国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心, 江西 赣州 341000)

[摘要] 本文对南方离子型稀土矿开展了新型无铵绿色环保浸矿剂探索试验,研究了浸矿剂浓度、液固比和 pH 值对硫酸铵、硫酸镁和 SAK(一种含 K 和 Al 的复盐) 3 种浸矿剂浸矿的影响,并综合比较了该 3 种浸矿剂的浸矿效果。结果表明,RE 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出率随着浸矿剂浓度和液固比增加呈现先增后趋于平缓趋势,随着 pH 值增大而呈现递减趋势;在浸矿剂浓度 2%、液固比 0.6:1、硫酸铵和硫酸镁 pH 值 5.0、SAK pH 值 3.0 的条件下,进行稀土矿中金属浸出试验,Al 浸出率大小顺序为硫酸铵>硫酸镁>SAK;Fe、Si 和 Ca 则为 SAK>硫酸铵>硫酸镁;相比硫酸镁,硫酸铵和 SAK 浸矿速度较大,洗水用量较少。从无氨氮绿色环保、浸矿效果方面考虑,确定 SAK 为新型浸矿剂,最优浸矿工艺参数为浸矿剂浓度 2%,液固比 0.6:1, pH 值 3.0,此条件下稀土浸出率为 96.93%, Al 浸出率为 13.78%。

[关键词] 离子型稀土矿; 浸矿剂; 硫酸铵; 硫酸镁; SAK; 浸出率; 稀土

[中图分类号] TF845 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0079-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.012

离子型稀土矿是我国特有、世界罕见的矿产资源<sup>[1]</sup>,其中含有丰富的中重稀土。中重稀土价值高、储量少,广泛应用于钢铁、玻璃、陶瓷、电子等各种行业<sup>[2-3]</sup>。

目前,离子型稀土矿提取稀土的方法主要是以硫酸铵作为浸矿剂<sup>[4-6]</sup>。该方法虽然稀土回收率高,但是会产生大量氨氮废水,不经处理会给矿山和周边环境带来严重的破坏,甚至会污染地下水环境,对人类饮水安全带来巨大的危害<sup>[7-9]</sup>。

针对上述问题,国内外大量学者对离子型稀土

矿无铵绿色新型浸矿剂的开发展开了广泛研究<sup>[10-14]</sup>。Xiao 等<sup>[15]</sup>以硫酸镁作为无铵浸矿剂提取稀土,当浸出剂浓度为 0.20 mol/L 时,稀土浸出效率可达 95%,铝浸出率相比硫酸铵作为浸出剂的浸出率减少 10%。胡智等<sup>[16]</sup>发现当氯化镁和硝酸镁以摩尔比 4:6 复合浸矿时,稀土浸出率可达 95.18%。朱和玲等<sup>[17]</sup>选用氯化钙作为新型无氨氮浸矿剂,结果显示最佳工艺参数为浓度 7%、液固比 1:1、pH 值 4.6,氯化钙浸矿效果最优。

本文以南方离子型稀土矿为原料,系统开展新型无铵绿色环保浸矿剂探索试验,探索了浸矿剂浓度、液固比和 pH 值对硫酸铵、硫酸镁和 SAK(一种含 K 和 Al 的复盐) 3 种浸矿剂浸矿的影响,并综合比较该 3 种浸矿剂的浸矿效果。

## 1 试验方法

### 1.1 试验原料及试剂

试验所用离子型稀土矿来自江西定南某矿点,其离子相化学成分及离子型稀土配分情况详见表 1 和表 2。由表可知,该离子型稀土矿品位为 0.039 6%,且为中钇富铈型稀土矿。

[收稿日期] 2022-05-20 [修订日期] 2022-07-08

[录用日期] 2022-07-09 [出版日期] 2022-10-28

[作者简介] 郭安(1992—),男,汉族,江西吉安人,硕士,工程师,主要从事离子型稀土绿色提取研究工作。

[通信作者] 邱小英(1966—),女,汉族,江西赣州人,本科,高级工程师,主要从事湿法冶金方面的研究。

[基金项目] 国家重点研发计划(2019YFC0605004);赣州市科技计划重点研发项目(赣市科发[2020]60号);江西离子型稀土工程技术研究有限公司自筹项目(ZC2020-01);中国南方稀土集团有限公司横向项目(GCZX-2021-KY-YF-002)。

[引用格式] 郭安,柯兆华,邱小英,等.离子型稀土矿无铵绿色浸矿剂探索研究[J].中国有色冶金,2022,51(5):79-85.

表1 稀土矿离子相化学成分表

| Table 1 Chemical compositions of rare earth ore ionic phase |         |         |         |         | %       |
|-------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 成分                                                          | REO     | Fe      | Si      | Al      | Ca      |
| 含量                                                          | 0.039 6 | 0.000 4 | 0.001 6 | 0.019 6 | 0.003 4 |

表2 稀土元素配分表

| Table 2 Rare earth elemental compositions% |                                |                                |                                 |                                |                                |                                |                                |                                |
|--------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 成分                                         | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CeO <sub>2</sub>               | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |
| 含量                                         | 27.14                          | 4.63                           | 6.62                            | 23.04                          | 4.31                           | 0.62                           | 3.72                           | 0.60                           |
| 成分                                         | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                                |
| 含量                                         | 3.32                           | 0.63                           | 1.74                            | 0.23                           | 1.56                           | 0.21                           | 21.64                          |                                |

试剂:硫酸铵、硫酸镁、SAK(一种含K和Al的复盐)、硫酸铝、JKN(一种含K和Na的复盐)和氯化钙等,试剂纯度均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验装置

试验所用浸矿装置为自制的浸矿桶,如图1所示。浸矿桶底部钻有一个5 mm大小的出水孔,出水口下端接有一段橡胶管,以便控制流速,其中浸矿桶中下部分嵌有一块筛网塑料垫板。浸矿桶具体尺寸为:顶部直径*D*为38 cm,底部直径*d*为32 cm,桶高*H*为45 cm,垫板至底部高度*h*为9 cm。

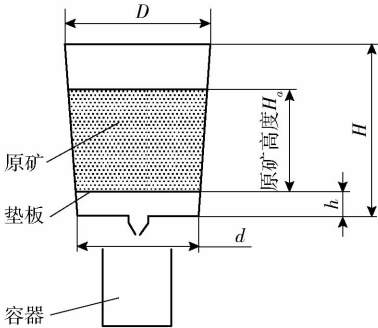


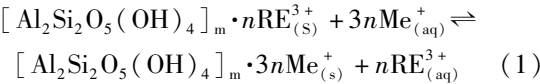
图1 浸矿装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of ore leaching device

1.3 试验原理

离子型稀土矿中的稀土离子大多是以吸附态形式存在于黏土矿中,能与比其化学性质更活泼的阳离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>等)发生离子交换反应,即具有交换状态的稀土阳离子与交换势能更大的阳离子在一定条件下发生可逆的相互交换替代反应。离子型稀土矿以高岭土[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]类

型为例,电解质阳离子以一价为例,原理反应式如式(1)所示。



上式中,s为固相,aq为水相。

1.4 试验方法

称取30 kg离子型稀土矿,均匀逐层装入浸矿装置内,装矿高度*H<sub>a</sub>*为26.5 cm。将配置好的浸矿剂从浸矿装置上端口加入,加入后待浸矿装置下端开始出液时,关闭浸矿装置下端出口,浸泡2 h,浸泡结束后打开下端出口用容器接液,每2 h收集1次。待浸矿剂流干后,加入洗水继续淋洗稀土矿,至洗液中稀土含量为0时停止试验。

为便于分析计算,稀土浸出率*η*按式(2)计算,Fe、Si、Al、Ca杂质离子浸出率*ε<sub>j</sub>*以各杂质元素浸出总和与稀土浸出总和占比表示,即按式(3)计算。

$$\eta = 1 - \frac{m_1 \times c_1}{m_0 \times c_0} \times 100\%$$

(2)

$$\varepsilon_j = \frac{\delta_j}{\theta_0} \times 100\%$$

(3)

式中:*η*代表稀土浸出率,%;*m<sub>0</sub>*和*m<sub>1</sub>*分别代表稀土原矿和稀土浸出后的质量,g;*C<sub>0</sub>*和*C<sub>1</sub>*分别代表稀土原矿和稀土浸出后的品位,%;*ε<sub>j</sub>*代表Fe、Si、Al、Ca杂质元素中任一种的浸出率,%;*δ<sub>j</sub>*代表该杂质元素浸出质量总和,g;*θ<sub>0</sub>*代表稀土浸出质量总和,g。

因实际生产中大多数情况下更关注的是杂质元素与稀土元素的质量占比,同时为方便衡量后端除杂工艺杂质去除程度,故杂质元素浸出率*ε<sub>j</sub>*用相对浸出率表示。

2 结果和讨论

2.1 浸矿剂遴选

以硫酸铵、硫酸镁、SAK、硫酸铝、JKN和氯化钙为浸矿剂,分别在浸矿剂浓度为2%,液固比为0.6:1(浸矿剂体积与装矿质量之比),硫酸铵、硫酸镁、JKN及氯化钙的pH值为5.0,SAK和硫酸铝的pH值为3.0的条件下进行浸矿试验,结果如图2所示。

从图2可知,硫酸铵、硫酸镁、SAK、硫酸铝、JKN和氯化钙6种浸矿剂中,硫酸铵、硫酸镁和SAK浸矿剂对稀土浸出率较高,均高于96%,显著高于其余3种。根据离子型稀土矿离子交换原理,化学性

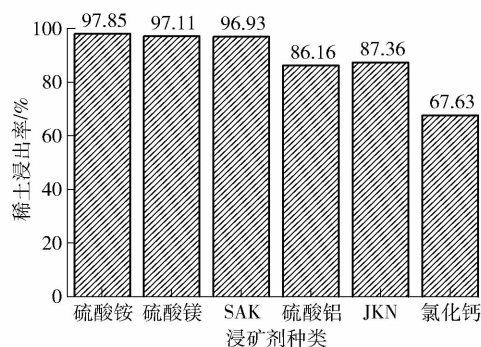


图2 浸矿剂遴选结果

Fig. 2 Selection results of ore leaching agent

质更活泼的阳离子均能将稀土离子交换下来,故6种浸矿剂均能不同程度将吸附态稀土交换下来。由于不同的阳离子扩散速度和离子交换能力具有差异,其表现出对稀土离子的浸出效果也有差异。因离子的迁移和交换都是以水合离子形式进行,且离子半径越小,其水合离子半径越大,扩散速度越小。在相同条件下,离子半径顺序为  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ , 离子交换能力顺序为  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ 。硫酸铵、硫酸镁及氯化钙3种浸矿剂在相同条件下,稀土浸出效果表现为硫酸铵>硫酸镁>氯化钙;SAK和硫酸铝2种浸矿剂,因SAK为 $\text{K}^+$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 的复合作用,且离子交换能力 $\text{K}^+ > \text{Al}^{3+}$ ,故稀土浸出率表现为SAK>硫酸铝。为保证稀土浸出效果并同时避免氨氮污染问题,选定硫酸铵、硫酸镁和SAK3种浸矿剂进行浸矿试验。

## 2.2 浸矿剂浓度对硫酸铵、硫酸镁、SAK 浸矿的影响

分别以硫酸铵、硫酸镁、SAK作为浸矿剂,液固比均为0.6:1,pH值分别为5.0、5.0和3.0,在不同浸矿剂浓度(1%,2%,3%和4%)下进行浸矿,RE和Al的浸出结果见图3,Fe、Si和Ca的浸出结果见图4。

由图3可知,硫酸铵、硫酸镁和SAK3种浸矿剂浸矿,RE和Al的浸出率随浓度变化趋势一致,均呈现先增加后趋于平缓趋势。当浸矿剂浓度由1%增加至2%时,RE和Al浸出率呈现增大趋势;当浓度超过2%时,RE和Al浸出率几乎保持不变。同时,当浸矿剂浓度相同时,Al浸出率大小次序为硫酸铵>硫酸镁>SAK。

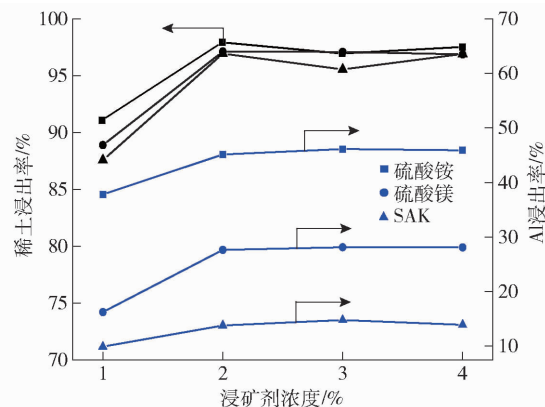


图3 浸矿剂浓度对浸矿过程中RE和Al浸出的影响

Fig. 3 Effects of ore leaching agent concentration on leaching rate of RE and Al

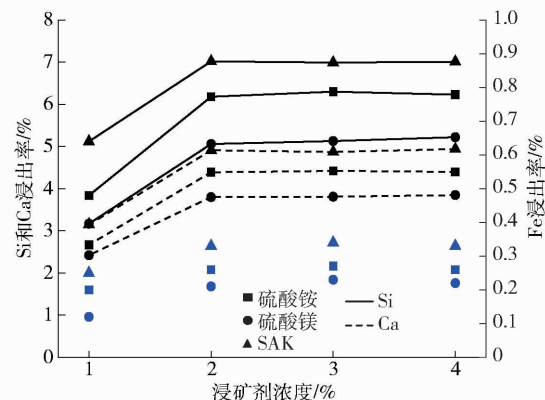


图4 浸矿剂浓度对浸矿过程中Fe、Si和Ca浸出的影响

Fig. 4 Effects of ore leaching agent concentration on leaching rate of Fe, Si and Ca

由图4可知,Fe、Si、Ca3种杂质元素浸出趋势与RE和Al浸出保持一致,呈先增加后趋于平缓趋势,当浸矿剂浓度达到2%时,Fe、Si、Ca浸出率几乎不变。当浸矿剂浓度相同时,3种浸矿剂对杂质元素浸出率大小均为 $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Fe}$ ;当浸矿剂浓度相同时,Fe、Si、Ca浸出率大小表现为 $\text{SAK} > \text{硫酸铵} > \text{硫酸镁}$ 。

由图3和图4可知,硫酸铵、硫酸镁和SAK3种浸矿剂浸矿,当浸矿剂浓度相同时,杂质元素浸出程度均表现为 $\text{Al} > \text{Si} > \text{Ca} > \text{Fe}$ 。Al和Fe、Si、Ca的浸出程度,浸矿剂表现2种不同次序,前者为硫酸铵>硫酸镁>SAK,后者为SAK>硫酸铵>硫酸镁。对

于 Al 来说,因 SAK 浸矿剂本身含  $\text{Al}^{3+}$ ,浸矿剂加入稀土矿中的 Al 容易被黏土矿物所吸附<sup>[18]</sup>,故表现为 Al 浸出率最低;对于 Fe、Si、Ca 来说,因 SAK 浸矿剂 pH 值为 3.0,比硫酸铵和硫酸镁低,此时除了浸矿剂离子,  $\text{H}^+$  也参与了离子交换,  $\text{H}^+$  同时也会与部分胶态沉积相和矿物相发生反应,会引起杂质离子的浸出,故表现为 Fe、Si、Ca 浸出最多。在相同浓度下,硫酸铵阳离子浓度较硫酸镁阳离子浓度将近高一倍,故 Al 和 Fe、Si、Ca 浸出程度均表现为硫酸铵 > 硫酸镁。

### 2.3 液固比对硫酸铵、硫酸镁、SAK 浸矿的影响

以硫酸铵、硫酸镁、SAK 作为浸矿剂,浓度均为 2%, pH 值分别为 5.0、5.0 和 3.0,在不同液固比 (0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1 和 1:1) 下进行浸矿, RE 和 Al 的浸出结果见图 5, Fe、Si 和 Ca 的浸出结果见图 6。

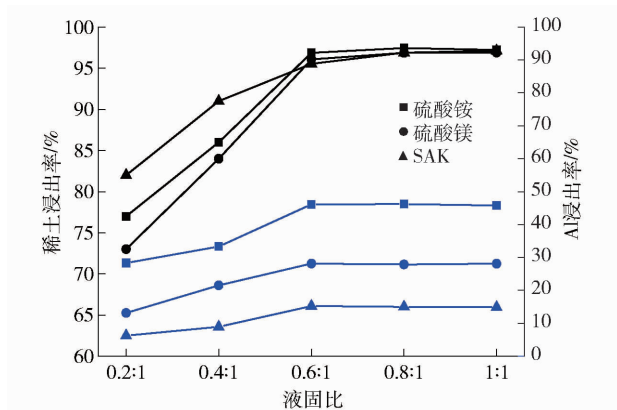


图 5 液固比对浸矿过程中 RE 和 Al 浸出的影响

Fig. 5 Effects of liquid-solid ratio on leaching rate of RE and Al

由图 5 可知,硫酸铵、硫酸镁和 SAK 三种浸矿剂浸矿,随着液固比增大,RE 和 Al 浸出率均先增加后趋于平缓。对于 SAK 浸矿剂浸矿,当液固比从 0.2:1 增大到 0.6:1 时,RE 浸出率从 82% 增加到 95.54%, Al 浸出率从 6.23% 增加到 14.98%,增幅分别达 16.5% 和 140.45%;当液固比继续增大时,RE 和 Al 浸出率几乎保持不变。同时,当液固比相同时,三种浸矿剂对 Al 浸出程度顺序为:硫酸铵 > 硫酸镁 > SAK。

由图 6 可知,同一种浸矿剂下,Fe、Si、Ca 杂质元素浸出率均随着液固比增大而呈现先增大后基本趋于不变的趋势,当液固比增大到 0.6:1 时,Fe、Si、

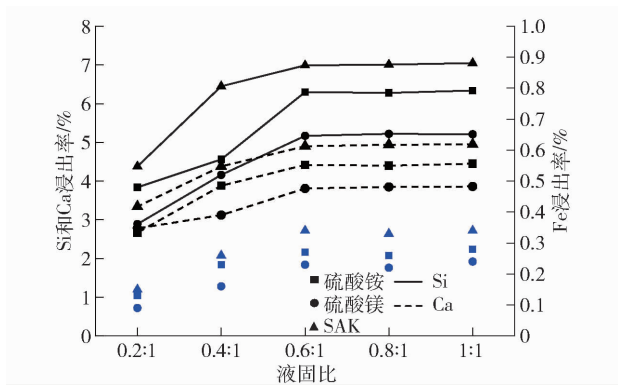


图 6 液固比对浸矿过程中 Fe、Si 和 Ca 浸出的影响

Fig. 6 Effects of liquid-solid ratio on leaching rate of Fe, Si and Ca

Ca 杂质元素浸出率开始趋于稳定。同一液固比、同一种浸矿剂下,杂质元素浸出程度由大到小依次为 Si、Ca、Fe。同一液固比下,对于相同的杂质元素浸出影响程度为:SAK > 硫酸铵 > 硫酸镁。

液固比越大,与原矿离子相稀土和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素进行离子交换的阳离子越多,离子交换反应越容易进行,且进行越彻底,RE 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出率越高;但当液固比增大到一定程度,浸矿剂中参与离子交换的阳离子已经达到饱和后,再增大液固比,RE 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出率也不会提高。

### 2.4 pH 值对硫酸铵、硫酸镁、SAK 浸矿的影响

图 7 为以硫酸铵作为浸矿剂,在浓度 2%、液固比 0.6:1 的条件下,考察不同 pH 值 (4.5、5.0 和 5.5) 下进行浸矿的结果。结果表明,RE 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出率随着 pH 值增大整体呈现递减趋势。pH 值降低,浸出率得到提升,这是由于黏土矿物处于弱酸环境下,浸矿剂中  $\text{H}^+$  增加,促进了稀土离子交换正向进行,提高了离子交换的反应效率。同时由图 7 可以发现, pH 值为 5.0 时的 RE 浸出率相较于 pH 值为 4.5 时差别不大,均高于 96%,为保证稀土浸出率,同时又减少 Al 等杂质的浸出,选择浸矿剂 pH 值为 5.0 较适宜。

以硫酸镁作为浸矿剂,在浓度 2%、液固比 0.6:1 条件下,考察不同 pH 值 (4.5、5.0 和 5.5) 下 RE 和杂质元素 Fe、Si、Al、Ca 浸出结果如图 8 所示。REO 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出规律与硫酸铵 (图 7) 保持一致,均随着 pH 值增大而整体呈现递减趋势,在保

证稀土浸出的情况下,同时又减少 Al 等杂质的浸出, pH 值为 5.0 最佳。另需注意的是,硫酸镁浸矿相比于硫酸铵浸矿,能大幅抑制 Al 的浸出,比如在 pH 值为 4.5 的情况下,硫酸铵和硫酸镁浸矿 Al 浸出率分别为 51.78% 和 34.64%,减幅可达 33.1%。

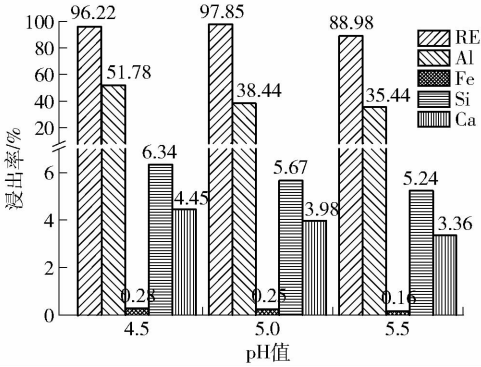


图 7 pH 值对硫酸铵浸矿的影响

Fig.7 Effects of pH value on ammonium sulfate leaching

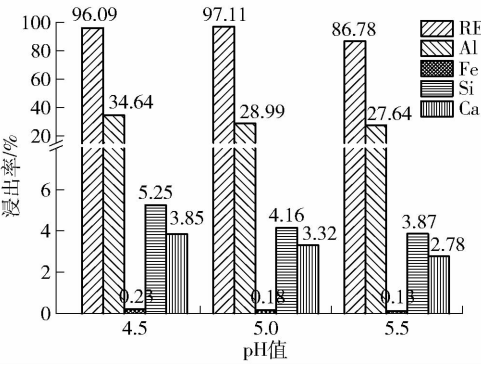


图 8 pH 值对硫酸镁浸矿的影响

Fig.8 Effects of pH value on magnesium sulfate leaching

SAK 作为浸矿剂时,因其本身含有 Al,在 pH 值 3.3 左右会发生水解,故浸矿剂 pH 值选定为 3.0。在 SAK 浓度 2%、液固比 0.6:1 条件下进行浸矿,结果如表 3 所示。RE 浸出率达 96.93%,杂质元素 Fe、Si、Al、Ca 浸出率分别为 0.34%、7.05%、13.78% 和 4.95%。

表 3 SAK 浸矿剂在 pH = 3.0 情况下浸矿结果  
Table 3 Ore leaching results of SAK leaching agent under pH = 3.0

| 浸出成分  | RE    | Fe   | Si   | Al    | Ca   |
|-------|-------|------|------|-------|------|
| 浸出率/% | 96.93 | 0.34 | 7.05 | 13.78 | 4.95 |

比较图 7、图 8 和表 3 可知,Al 浸出率由大到小次序为:硫酸铵>硫酸镁>SAK;Fe、Si 和 Ca 元素浸出率由大到小次序为:SAK>硫酸铵>硫酸镁。

pH 值越低,氢离子越多,氢离子不仅能与原矿中 RE 和杂质元素离子相态发生离子交换,也能与部分胶态沉积相和矿物相发生反应,故表现出 RE 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出率增大。故 pH 值不宜选择过低,应能保证稀土的浸出,又能减少杂质元素的浸出。

2.5 硫酸铵、硫酸镁、SAK 浸矿效果

图 9 为以硫酸铵、硫酸镁、SAK 作为浸矿剂,在浸矿剂浓度为 2%,液固比为 0.6:1, pH 值分别为 5.0、5.0 和 3.0 情况下,绘制浸矿试验的稀土穿透曲线。由图 9 可知,硫酸铵和 SAK 浸矿剂的穿透曲线峰表现高而尖,硫酸镁浸矿剂曲线峰则表现为矮而平。硫酸铵和 SAK 作为浸矿剂时,浸出峰值分别为 1.887 g/L 和 1.834 g/L,均在浸出时间 4 h 处出现,而硫酸镁浸矿剂稀土浸出峰值在浸出时间 8 h 处出现,为 0.890 g/L。硫酸铵和 SAK 浸矿剂稀土浸出峰远高于硫酸镁,表明硫酸铵和 SAK 作为浸矿剂时稀土浸出速率远高于硫酸镁浸矿剂;硫酸铵和 SAK 浸矿剂高峰出现早且浸矿速度快不拖尾,表明硫酸铵和 SAK 浸矿剂渗透性强,与离子型稀土交换程度和速率均比硫酸镁高,浸矿过程中浸矿剂晾干后加入的洗水量也相应减少,更节约洗水。从浸矿效果分析来看,硫酸铵和 SAK 浸矿剂要优于硫酸镁浸矿剂。

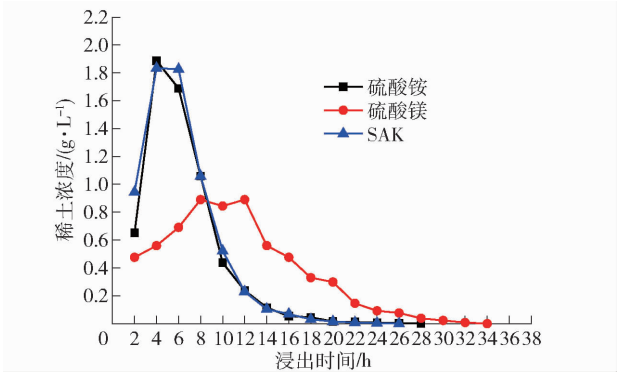


图 9 硫酸铵、硫酸镁和 SAK 浸矿的穿透曲线  
Fig.9 Penetration curves of ore leaching with ammonium sulfate, magnesium sulfate and SAK

3 结论

针对硫酸铵浸出离子型稀土矿产生大量氨氮废

水的问题,本文选择新型无铵绿色环保浸矿剂硫酸镁、SAK 与传统浸矿剂硫酸铵进行了探索对比试验,考察了浸矿剂浓度、液固比和 pH 值对 3 种浸矿剂浸矿效果的影响,得到以下结论。

1) 硫酸铵、硫酸镁和 SAK 三种浸矿剂稀土浸出率较高,均高于 96%。

2) REO 和 Fe、Si、Al、Ca 杂质元素浸出率随着浸矿剂浓度和液固比的增加呈现先增后趋于平缓趋势,随着 pH 值增大呈现递减趋势。

3) 在浸矿剂浓度 2%、液固比 0.6:1、硫酸铵和硫酸镁的 pH 值 5.0、SAK 的 pH 值 3.0 的条件下进行浸矿,Al 浸出率大小顺序为硫酸铵 > 硫酸镁 > SAK,Fe、Si 和 Ca 浸出率大小顺序为 SAK > 硫酸铵 > 硫酸镁。

4) 硫酸铵和 SAK 浸矿速度比硫酸镁快,洗水用量也比硫酸镁大幅减少。

5) 从无氨氮绿色环保、浸矿效果方面选定 SAK 为新型浸矿剂,最优浸矿工艺参数为浸矿剂浓度 2%、液固比 0.6:1、pH 值 3.0,此条件下稀土浸出率为 96.93%,Al 浸出率为 13.78%。

#### [参考文献]

[1] 张博,宁阳坤,曹飞,等. 世界稀土资源现状[J]. 矿产综合利用,2018(4):7-12.  
ZHANG Bo, NING Yangkun, CAO Fei, et al. Current situation of worldwide rare earth resources [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4):7-12.

[2] BALARAM V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact [J]. Geoscience Frontiers, 2019, 10(4):1285-1303.

[3] 张丹琳. 当前稀土资源现状与供需形势分析[J]. 国土资源情报, 2020(5):37-41.  
ZHANG Danlin. Current situation and supply-demand analysis of rare earth resources [J]. Land and Resources Information, 2020(5):37-41.

[4] 李永绣,周新木,刘艳珠,等. 离子吸附型稀土高效提取和分离技术进展[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(3):257-264.  
LI Yongxiu, ZHOU Xinmu, LIU Yanzhu, et al. Development of high efficiency extraction and separation technologies of rare earths from ion-adsorbed type deposit [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012, 30(3):257-264.

[5] 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 Ru'an, LIU Xuemei. 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.

[6] 张婷婷,张臻悦,徐志高,等. 混合铵盐浸出风化壳淋积型稀土矿中稀土的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(8):30-

33.  
ZHANG Tingting, ZHANG Zhenyue, XU Zhigao, et al. Study of leaching of rare earth from weathered crust elution deposited rare earth ores with mixed ammonium salt [J]. Nonferrous Metals ( Extractive Metallurgy), 2014(8):30-33.

[7] 刘斯文,黄园英,朱晓华,等. 离子型稀土采矿对矿山及周边水土环境的影响[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(6):25-32.  
LIU Siwen, HUANG Yuanying, ZHU Xiaohua, et al. Environmental effects of ion-adsorbed type rare earth extraction on the water and soil in mining area and its peripheral areas [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(6):25-32.

[8] 郭敏,吴海陆,罗子声. 离子吸附型稀土矿产地生态环境分析及治理方案[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(2):218-231.  
GUO Min, WU Hailu, LUO Zisheng. Ecological environment analysis and treatment scheme of ion adsorption rare earth ore mineral area [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2021, 39(2):218-231.

[9] 张诚,张启军,黄彬. 离子型稀土矿开采污染防治[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(6):46-49.  
ZHANG Cheng, ZHANG Qijun, HUANG Bin. Contamination prevention and control for Ion-adsorbed rare earth deposit mining [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2021, 37(6):46-49.

[10] 肖燕飞,黄小卫,冯宗玉,等. 离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展[J]. 稀土, 2015, 36(3):109-115.  
XIAO Yanfei, HUANG Xiaowei, FENG Zongyu, et al. Progress in the green extraction technology for rare earth from ion-adsorption type rare earths ore [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(3):109-115.

[11] 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 Ruixiang, XIE Boyi, YU Pan, et al. Selection of leaching agent and optimization of column leaching process of ion-adsorbed rare earth deposits [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(11):1060-1064.

[12] 吴晓燕,周芳,徐源来,等. 风化壳淋积型稀土矿稀土浸取剂的研究进展与展望[J]. 稀土, 2021, 42(3):109-118.  
WU Xiaoyan, ZHOU Fang, XU Yuanlai, et al. Research progress on the rare earth leaching agents of weathered crust elution-deposited rare earth ore [J]. Chinese Rare Earths, 2021, 42(3):109-118.

[13] 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 Daogui. Experimental study on ammonium-free leaching reagent for ion-type rare earth ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(2):89-92.

[14] 张启军,王旭,任锋. 离子型稀土矿山无铵绿色开采对植物和土壤微生物的影响[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(3):74-77.  
ZHANG Qijun, WANG Xu, REN Feng. Influence of ammonium-free mining of Ion-adsorbed rare earth mines on plants and soil microbes [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(3):74-77.

[15] XIAO Y F, CHEN Y Y, FENG Z Y, et al. Leaching characteris-

- tics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11):3784–3790.
- [16] 胡智, 张臻悦, 池汝安, 等. 复合镁盐浸取风化壳淋积型稀土矿过程强化研究[J]. 金属矿山, 2020(3):95–101.
- HU Zhi, ZHANG Zhenyue, CHI Ru'an, et al. Enhancement of the leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore with composite magnesium salt [J]. Metal Mine, 2020 (3):95–101.
- [17] 朱和玲, 张新光. 离子型稀土矿氯化钙浸矿模拟与参数优化研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2021, 73(3):124–128.
- ZHU Heling, ZHANG Xinguang. Simulation and parameter optimization of  $\text{CaCl}_2$  leaching of ion-type rare earth ore [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2021, 73(3):124–128.
- [18] YANG L F, LI C C, WANG D S, et al. Leaching ion adsorption rare earth by aluminum sulfate for increasing efficiency and lowering the environmental impact [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(4):429–436.

## Study on green and ammonium-free leaching agent for ion-absorbed rare earth ore

GUO An<sup>1,2</sup>, KE Zhao-hua<sup>1,2</sup>, QIU Xiao-ying<sup>1,2</sup>, LAN Qiao-fa<sup>1,2</sup>, XIAO Li<sup>1,2</sup>

(1. Jiangxi Ionic Rare Earth Engineering Research Co., Ltd., Ganzhou 341000, China;

2. National Engineering Research Center for Ionic Rare Earth, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** In this work, the green and ammonium-free leaching agents for ion-absorbed rare earth ore in southern China were explored. The effects of leaching agent concentration, liquid-solid ratio and pH value on rare earth leaching by ammonium sulfate, magnesium sulfate and SAK (a complex salt of aluminum and potassium) were investigated, and the leaching effects were compared among these three leaching agents. The results showed that the leaching efficiency of rare earth and impurities including Fe, Si, Al and Ca increased and then became flat with the increase of the leaching agent concentration or liquid-solid ratio, and decreased with the increase of the pH value. Under the leaching conditions (leaching agent concentration of 2%, liquid-solid ratio of 0.6:1, pH value of 5.0 for ammonium sulfate and magnesium sulfate, and pH value of 3.0 for SAK). The leaching efficiency of impurity Al followed the order of ammonium sulfate > magnesium sulfate > SAK, and the leaching efficiency of Fe, Si, and Ca was in the order of SAK > ammonium sulfate > magnesium sulfate. At the same time, the leaching velocity of ammonium sulfate and SAK were significantly higher than that of magnesium sulfate, the volume of washing water dropped sharply comparing with magnesium sulfate. And SAK was determined as the new kind of leaching agent based on environmental protection and leaching effect. The optimal leaching behavior with SAK can be obtained at the leaching agent concentration of 2%, liquid-solid ratio of 0.6:1, as well as pH value of 3.0, with corresponding leaching efficiency of RE and impurity Al of 96.93% and 13.78%, respectively.

**Key words:** ion-absorbed rare earth ore; ore leaching agent; ammonium sulfate; magnesium sulfate; SAK; leaching efficiency; rare earth elements

(上接第 78 页)

technology has been widely used in the extraction of various mineral resources due to its advantages of low cost, low pollution, and simple operation. However, due to the slow leaching rate, its practical application has been seriously affected. Therefore, this paper discussed the enhancement effect of the applied electric field on bioleaching, and the effect of the applied electric field on the extracellular electron transfer, cell permeability and community of microbial cells was taken as an example to analyze the mechanism of the enhanced microbial leaching by the applied electric field. Finally, the influence of the applied electric field on the metal dissolution rate, solute and the seepage capacity of microorganisms during the leaching process was analyzed. The methods to improve the bioleaching efficiency from the perspective of electrochemical strengthening were proposed, which can be of reference for future research in this field.

**Key words:** electric field; bioleaching; extracellular electron transfer; seepage; microbe; metal leaching