

Factors affecting the recovery rate and product quality of the leached mother liquor

Chaopeng Wang

Guangxi Zhishan New Material Technology Co., Ltd., Qinzhou, Guangxi, 535000, China

Abstract

In the process of leaching mother liquor of ionic rare earth ore, the chemical loss of some rare earth will be caused, and some impurities and rare earth ions will jointly precipitate rare earth mineral products impurities exceed the standard. This paper studies the factors affecting the recovery and product quality of rare earth, and proposes the measures to improve the recovery and product quality of rare earth. It is pointed out that the PH value of extracted mother solution between 5.18 and 5.55 can control the ratio of the aluminum trioxide and reduce the REO loss; the PH of purified mother solution between 6.6 and 7.1 can take into account the recovery rate of rare earth precipitation and the consumption of mixed rare earth carbonate crystallization, optimize the solid-liquid separation effect, improve the firing rate of mixed rare earth carbonate, and help increase the total amount of product REO.

Keywords

ionic rare earth; Leachate; Metal impurities; Rare earth recovery rate; Product purity

影响浸出母液稀土回收率和产品质量因素

王朝鹏

广西至善新材料科技有限公司, 中国 · 广西 钦州 535000

摘 要

离子型稀土矿浸出液在精制和稀土沉淀分离时会导致部分稀土化学损失, 有一些金属杂质与稀土共同沉淀致使碳酸稀土产品杂质超标。文章研究了火山岩型离子型稀土矿浸出液在精制和稀土沉淀分离过程影响稀土损失率及产品纯度的因素并提出优化措施。指出浸出液精制pH值控制5.18~5.55既能使铁离子完全沉淀去除、控制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ 比在较低范围, 又能降低TREO沉淀损耗率; 稀土沉淀分离pH值6.6~7.1间, 可兼顾高稀土回收率和低碳酸氢铵单耗; 提高碳酸稀土结晶质量减少晶间水、改进固液分离工艺降低含液率, 能提升碳酸稀土产品烧得率和纯度。

关键词

离子型稀土; 浸出液; 杂质; 稀土回收率; 产品纯度

1 前言

火山岩型离子型稀土矿中稀土品位较北方矿物型稀土矿低, 普遍在 0.02%~0.20% 范围内。工业上通过电解质溶液中阳离子与稀土离子进行交换使稀土离子进入溶液并收集(常称浸出液)。浸出稀土离子同时, 矿体中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 等杂质离子也可能随同稀土离子一同被交换出来, 如进入产品将会使后续的元素分离工况恶化; 另外稀土离子浸出液中稀土浓度很低, 虽浓度峰值可达 0.4%~0.6%, 但通常在 0.015%~0.25% 之间, 无法做到经济运输和电解质载体(水)循环利用, 也达不到稀土萃取分离工艺经济浓度要求, 因此须在矿山利用化学沉淀分离原理对浸出液进行精制除杂和稀土沉淀分离浓缩。

第一步通过碳酸氢铵调节浸出液 PH 使铝、钙、镁、铁等杂质离子沉淀去除的过程中, 会导致部分稀土离子生成碳酸稀土沉淀到渣中; 第二步稀土沉淀分离过程, 由于在特定 PH 范围内碳酸稀土有一定溶解度, 一些稀土仍保持溶液状态存在于溶液中, 同时精制工序未沉淀去除的残余杂质离子与稀土离子一起沉淀进入产品。生产实践中, 稀土浓度小于 0.018% 的浸出液精制过程稀土元素损失大及沉淀分离出的产品中杂质含量过高, 通常不进行精制和稀土回收处理, 而是直接再调节硫酸铵浓度和 pH 值后循环用于浸矿。作者根据某火山离子型稀土矿开采选矿实践经验, 整理分析浸出液精制和沉淀分离过程中的杂质行为数据, 以期提高稀土回收率和产品纯度。

2 稀土元素及金属杂质在浸出液处理中的行为

2.1 工艺室测试

为摸清稀土及 Al、Ca、Mg、Fe、Si 等主要杂质在浸

【作者简介】王朝鹏(1972-), 男, 壮族, 中国广西河池人, 硕士, 高级工程师, 从事化工技术与生产管理研究。

出液处理过程中的去向,作者进行了浸出液(浸出剂硫酸铵,质量符合 GB/T535 要求, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 pH 和浓度在不同浸矿阶段有所不同, pH 在 2.8~4.0、浓度在 0~2.5% 范围内控制)精制除杂和沉淀分离实验,以 NH_4HCO_3 (质量符合 GB/T3559 要求)溶液作为除杂剂和沉淀剂,调节浸出液和精制液 pH 值,在不同酸度条件下进行杂质沉淀去除、稀土沉淀分离工艺测试。

2.1.1 根据浸出液沉淀去除金属杂质后得到的精制液和生成的除杂渣检测结果

①稀土元素在溶液 PH 不大于 5.18 时不生成碳酸稀土沉淀物,仍以溶液形式存在,杂质金属去除过程几乎没有导致稀土元素损失; $\text{PH} \geq 5.18$ 时,稀土离子开始与碳酸根反应生成碳酸稀土沉淀进入除杂渣导致损失,当调整逐步提高除杂 PH 时,浸出液中的离子型稀土元素生成碳酸稀土沉淀而产生的损失也逐渐增大;浸出液精制 pH 值控制在 5.18~5.55 范围时,稀土生成沉淀的化学损失可控制在不大于 5.0%;浸出液精制 pH 值控制在 5.55 以上时,稀土生成碳酸盐沉淀进入除杂渣中造成大量损失,工序经济性下降。

②浸出液在加入 NH_4HCO_3 溶液调节 pH 值后, Al_2O_3 在 pH 值为 4.9 之前就开始生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀进入渣中, pH 值越高浸出液中 Al_2O_3 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而去除的比率越高, pH 值不小于 5.18 时,精制液中 Al_2O_3 与稀土质量比率($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TREO}$)不大于 1.0%,可保证产出的碳酸稀土杂质铝含量达到标准要求的不大于 1.5% 的要求。浸出液中 Fe^{3+} 远低于 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_4^{2-} 等, pH 值在 5.18 前或几乎完全生成沉淀进入渣中。

③测试发现,浸出液中杂质 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_4^{2-} 在溶液 pH 值为 4.9~5.9 范围内不能生成碳酸盐或氢氧化物沉淀,以离子形式与稀土离子共存于溶液中无法分离。

2.1.2 精制母液的稀土沉淀分离

①精制母液 pH 值在用碳酸氢铵溶液调节到不小于 6.6 时, 99.0% 以上可生成碳酸稀土沉淀,再上调 pH 值时溶液中残余稀土量基本不再下降,浓度变化不大。

②精制母液中铝离子在稀土沉淀分离阶段, pH 值不小于 6.0 时,几乎已全部生成氢氧化铝沉淀进入到碳酸稀土产品中最后成为稀土氧化物产品主要杂质。

③精制母液残留的 Ca、Mg、Si 在稀土通过碳酸氢铵调节碱度反应生成碳酸稀土沉淀实现分离浓缩阶段(pH 范围 6.0~7.1)仍以溶液形式存在,不生成碳酸盐沉淀进入产品。但当溶液 pH 值大于 8.0 时, Ca、Mg 会生成络合沉淀,因此需要沉淀分离阶段防止局部高碱。

2.1.3 工艺测试结论

浸出液去除 Fe、Al 等的精制阶段适宜 pH 值范围为 5.18~5.55,可兼顾最终产品的纯度和有价元素的收率;稀土生成碳酸稀土沉淀而与溶液分离的适宜 pH 值范围为 6.6~7.1,可兼顾高收率和低原料单耗;在精制和稀土沉淀分离工艺条件下, Ca、Mg、Si 等几乎不生成沉淀,如提取稀土后废水不循环利用则不会影响碳酸稀土和稀土氧化物产品纯度,但如果提取稀土后废水循环利用,需要持续考察其影响。

2.2 矿山数据讨论

生产实践中,某火山岩型离子型稀土矿某矿块浸出液精制、沉淀分离数据整理如表 1、表 2、表 3 所示。

表 1 浸出液精制阶段(矿块初期浸出液),单位:微克/毫升

项目	TREO	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	pH 值	铝	钙	铁	镁	二氧化硅
浸矿液	/	4381.3	5.32	2.19	205.7	0.05	177.9	51.4
浸出液	277.5	3594.8	4.04	56.04	219.0	0.41	186.1	64.5
精制母液	265.9	3709.0	5.29	2.79	218.5	0.02	187.7	55.4
分离稀土溶液	4.5	4539.1	7.10	-0.19	211.3	-0.02	181.3	50.9
碳酸稀土产品	TREO: 90.98%			1.31%	4.13%	/	0.81%	灼烧得率 15.1%

注: (1) TREO 精制损失率 4.18%、分离残余率 1.69%,除杂精制后 $\text{Al}/\text{TREO}=1.05\%$ 。
(2) 钙、镁杂质为产品附着水带入。
(3) 稀土、金属杂质、硅含量均以氧化物形式计。

表 2 浸出液精制阶段(矿块后期浸出液),单位:微克/毫升

项目	TREO	pH 值	铝	钙	镁
浸出液	193.2	4.48	61.29	559.0	364.9
精制母液	175.5	5.85	5.07	661.1	396.1
分离稀土溶液	2.6	7.33	0.00	540.2	355.6
碳酸稀土产品	总量 90.0%	烧得率 17.8%	1.99%	3.19%	0.46%

注: (1) TREO 精制损失率 9.16%、分离残余率 1.48%,除杂精制后 $\text{Al}/\text{TREO}=2.89\%$ 。
(2) 稀土、金属杂质、硅含量均以氧化物形式计。

表 3 精制的产生废渣中稀土和铝含量

项目	TREO	Al ₂ O ₃	固含率	备注
渣浆 (固液混合物)	0.97%	3.22%	27.9%	/
固体渣(无水分)	3.76%	12.53%	100%	105℃烘到恒重
洗涤固体渣 (无水分)	3.23	10.51	100%	纯净水洗涤后 105℃烘到恒重

通过以上表 1、表 2、表 3 数据分析：

①实践中，浸出液除杂精制阶段 pH 值调到 5.29 时，TREO 沉淀损失率 4.18%，可控在 < 5.0% 的期望值内；pH 值调到 5.85 时，TREO 沉淀损失率高达 9.16%，损失超预期，经济上不可接受，稀土沉淀损失趋势与工艺室测试趋势一致。②浸出液 TREO≥200ppm 情况下，纯化精制指标较易把握，精制指标也较好，TREO 沉淀损失低；浸出液 TREO < 200ppm 情况下，精制指标较难把握，TREO 沉淀损失大，典型的，表 2 中纯化精制 pH 值高至 5.85 才使 Al₂O₃/TREO 值降至 2.89%，但 TREO 损失率已高达 9.16%，这一状况将同时导致稀土回收率低、碳酸稀土产品铝超标。③表 1、表 2 发现，浸出液中钙、镁、硅等在精制和稀土沉淀分离阶段几乎不形成碳酸盐或氢氧化物沉淀析出，仍留在液相中随着沉淀分离稀土后的溶液继续调配成浸矿液不断循环利用而不断累积浓度升高，最终以附带水形式进入产品，在后续碳酸稀土灼烧生成氧化稀土时留在产品中影响产品纯度。④表 3 中列出的在浸出液除杂精制过程产生的固体渣浆中的 TREO 和 Al₂O₃ 含量低于工艺室测试除杂渣，原因是出液除杂精制过程加入黄土（主要化学成分为二氧化硅、三氧化二铝）作为加速沉降助剂原因所致。⑤除杂后的稀土精制母液在 pH 值 7.15 左右进行沉淀分离浓缩后，分离稀土后的溶液 TREO 残余率可控制小于 1.1%，与工艺室测试规律一致。⑥参照 GB/T28882《离子型稀土矿碳酸稀土》，由表 1、表 2 发现，产出的混合碳酸稀土产品 TREO 小于 92.0%，烧得率小于 25%，不达标，需要分析原因和工艺优化。

3 提高稀土浸出液纯化精制和沉淀分离过程稀土回收率和混合碳酸稀土纯度措施

3.1 精制过程 TREO 损失率高和稀土碳酸盐 Al₂O₃ 超标

纯化精制过程实践中，不同工人及方式将浸出液通过 NH₄HCO₃ 调节到一定 pH 值，但 TREO 沉淀损失率不完全一致，说明操作过程中细节（如 NH₄HCO₃ 溶液浓度、局部的浓度差、时间快慢等）的不一致，混合离子型稀土各元素与 HCO₃⁻ 离子的反应程度各不一样。根据反应机理和测试，Al³⁺ 在 PH 在不小于 4.6 环境中就可以生成 Al(OH)₃ 沉淀，pH 值达到 5.2 时基本完全沉淀，而实践中 TREO 在 PH≥5.18 时才开始生成沉淀；另外，在 PH≥5.2 时，由于溶液中 RE³⁺ 浓度远大于 Al³⁺ 浓度，RE³⁺ 存在浓度优先反应生成碳酸盐沉淀造成有价元素损失，由于 OH⁻ 不足致使 Al³⁺ 不能完全反应。据此猜测，浸出液纯化精制过程造成 TREO

沉淀损失的主要因素为溶液中局部碳酸氢铵浓度过高 PH 大于 5.2 导致。优化措施：①如果除杂剂制备系统的容量允许，尽量降低 NH₄HCO₃ 的浓度，生产上适宜的浓度常为 2.5%~5.0%；② NH₄HCO₃ 溶液的添加方式由定点局域管式添加改为全面均匀的喷雾或雾化添加；③精制过程加强浸出液池内搅拌，增强杂质和除杂剂扩散，减小池内物质浓度差。

3.2 稀土碳酸盐产品烧得率低、纯度低

经统计分析，其碳酸盐产品总量偏低非因为在沉淀过程中钙、镁、硅的沉淀造成，而是稀土碳酸盐在沉淀分离后的陈化过程稀土碳酸盐结晶不佳，晶格内、晶间水过多，同时浸出液中钙、镁、硅和硫酸根浓度过高；②陈化后的稀土碳酸盐产品固液分离不充分，含液率偏高。以上原因共同作用使产品经过灼烧（碳酸盐转氧化物），液相中全部钙、硅、硫酸根和部分镁失水后残留在产品中。解决办法：①优化沉淀与陈化，制备晶型稀土碳酸盐，减少晶间水和晶格水；②通过优化压滤设备参数如提高进料和压榨压力、优化洗涤和吹干系统等，或选择更先进适用的固液分离设备（如卧式螺旋离心机等），提高分离效果，降低稀土碳酸盐含液率；③降低 / 排出循环浸矿液系统累积的钙镁硅等离子。

4 总结和展望

①稀土矿浸出液适宜纯化精制 pH 值范围 5.18~5.55，此范围既可使 Fe³⁺ 生成沉淀渣除去、控制 Al₂O₃/TREO 比值在要求范围内，最大限度降低 TREO 沉淀损失率。如制备系统容积允许，尽量降低 NH₄HCO₃ 的浓度，控制在 2.5%~5.0% 为佳；NH₄HCO₃ 液添加方式由定点局域管式添加改为全面均匀的喷雾式添加；精制过程中加强浸出液池搅拌，增强杂质和除杂剂扩散，减小池内浓度差。②纯化精制后的稀土浸出液沉淀分离稀土的 pH 值范围为 6.6~7.1，可兼顾较高的稀土回收率和经济的用于沉淀稀土的碳酸氢铵单耗。③优化沉淀与陈化技术，制备晶型稀土碳酸盐，减少晶间水和晶格水；优化固液分离设备参数和洗涤和吹干系统等，或选择更适用、更先进的固液分离设备，可降低稀土碳酸盐含液率；定期排出浸矿液循环系统中累积的钙镁硅等离子可提高稀土碳酸盐的纯度。

参考文献

[1] 原伟泉,匡敬忠,胡海洋,等.离子型稀土浸出过程杂质形成与去除研究进展[J].金属矿山,2024(07):119-128.

[2] 周芳,黄素华,冯健,等.风化淋积型稀土矿铵盐浸出过程中稀土离子和铝离子分布规律研究[J].中国有色金属学报,2022,32(1):195-205.

[3] 贺伦燕.碳酸稀土晶粒状沉淀制取工艺研究[J].稀有金属与硬质合金,1993(4):18-21.

[4] 冯宇川,潘有理,施朝英,等.沉淀除杂法提高稀土纯度的研究[J].江西科技师范学院学报,2006(04):115-117.

[5] 柳松,马荣骏,李先柏.晶型稀土碳酸盐的制备及其在提取稀土中的应用[J].稀有金属与硬质合金,1995(01):24-27.