

离子型稀土矿镁盐体系开采工艺 先进性分析

王有霖^{1*}, 钟瑞林¹, 程哲¹, 肖文刚¹, 孙东江^{2#}

¹中国南方稀土集团有限公司, 江西 赣州

²赣州稀土开采技术服务有限公司, 江西 赣州

Email: wangyoulin@21cn.com, #9090974@qq.com

收稿日期: 2020年12月11日; 录用日期: 2021年1月11日; 发布日期: 2021年1月19日

摘要

稀土是不可再生的重要战略资源, 需提高开发利用水平, 实现绿色开采。针对近几十年来硫酸铵浸出-碳酸氢铵除杂沉淀工艺引发的氨氮污染问题, 本文采用硫酸镁浸出-氧化镁富集工艺进行了稀土原地开采试验。试验结果表明, 在浸矿剂浓度为1%~3%、注液45日、顶水循环100日、浸出液pH为4~4.5的条件下实现了稀土资源高效浸取, 稀土回收率可以达到90%; 与铵盐开采体系对比, 镁盐体系在水环境、资源回收率、产品质量和经济性方面都具有一定的优势, 进一步开展镁盐体系适用性研究对提高离子型稀土开采水平具有重要意义。

关键词

离子型稀土, 氨氮污染, 镁盐体系, 铵盐体系, 资源综合利用

Analysis on the Advancement of Mining Process of Magnesium Salt System of Ion-Adsorbed-Rare-Earth Ore

Youlin Wang^{1*}, Ruilin Zhong¹, Zhe Cheng¹, Wengang Xiao¹, Dongjiang Sun^{2#}

¹China Southern Rare Earth Group CO., LTD., Ganzhou Jiangxi

²Ganzhou Rare Earth Mining Technology Service CO., LTD., Ganzhou Jiangxi

Email: wangyoulin@21cn.com, #9090974@qq.com

Received: Dec. 11th, 2020; accepted: Jan. 11th, 2021; published: Jan. 19th, 2021

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 王有霖, 钟瑞林, 程哲, 肖文刚, 孙东江. 离子型稀土矿镁盐体系开采工艺先进性分析[J]. 矿山工程, 2021, 9(1): 16-21. DOI: 10.12677/me.2021.91003

Abstract

Rare earth is an important non-renewable strategic resource, which is necessary to improve the level of development and utilization to achieve green mining. In this paper, the *in-situ* magnesium sulfate leaching-magnesium oxide enrichment process was proposed to conduct rare earth mining, which aims to abate ammonia nitrogen pollution caused by the ammonium sulfate leaching-ammonium bicarbonate precipitation and impurity removal process in recent decades. The results show that high leaching efficiency of rare earth resources is achieved. The rare earth recovery rate reaches 90% under the conditions of leaching agent concentration of 1%~3%, liquid injection for 45 days, top water circulation for 100 days, and leaching solution pH of 4~4.5. The magnesium salt system has certain advantages on water environment, resource recovery rate, product quality, and economy compared with the ammonium salt system. Further research on the applicability of the magnesium salt system is of great significance to improve the level of exploitation of ion-adsorbed-rare-earth ore.

Keywords

Ion-Absorbed-Rare-Earth, Ammonia Nitrogen Pollution, Magnesium Salt System, Ammonium Salt System, Comprehensive Utilization of Resources

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

离子型稀土矿是世界关注的重要战略资源，作为我国三大稀土生产体系之一，离子型稀土的开采已经有近五十年历史，历经了池浸 - 堆浸 - 原地浸矿开采工艺[1]。自 1986 年开发出原地浸出工艺至今，浸矿 - 沉淀体系由最初的氯化钠 - 草酸，逐步发展为硫酸铵 - 碳酸氢铵，开采技术在不断进步。

长期以来，采用铵盐体系进行稀土原地浸矿，由于硫酸铵浸矿液长时间浸泡土体，会通过毛细作用和渗透作用损坏地表植物，产生了一定的植被破坏。其次，由于浸矿剂使用量要远大于池浸和堆浸，随着水的流动和运移，残留在采空区、尾砂区的氨氮会持续渗出，对稀土矿区的水体造成了一定程度的污染，严重破坏了地下水，影响了生态系统的自我调节与修复能力[2] [3]。为实现离子型稀土绿色开采，积极探究硫酸铵浸矿后氨氮污染机理及防治或者是开发无铵浸出新体系成为当前研究的热点[4]。

本文采用硫酸镁浸矿 - 氧化镁沉淀进行了中试试验，探讨了硫酸镁 - 氧化镁和硫酸铵 - 碳酸氢铵体系在环境影响、稀土资源回收、产品质量控制和生产成本等方面的差异性，从源头上解决了氨氮污染问题，对推动硫酸镁 - 氧化镁体系在离子型稀土矿山大规模应用具有重要意义。

2. 原地开采工艺简介

南方离子型稀土矿区地貌一般位于低山丘陵地带，稀土元素以离子状态吸附于山体的粘土矿物表面，山体相对高差多数在 30~120 m 之间。原地浸矿基本原理是将浸矿液(硫酸镁溶液)通过注液孔注入稀土矿体中，浸矿液在矿层孔隙中渗透流动时，镁离子与矿物中的稀土离子发生交换解吸作用，稀土离子进入溶液形成稀土母液，稀土母液沿天然基岩隔水层或人造底板而流向布置在山体下方的集液巷道和集液沟

中，一并汇集到集液池，再输送到水冶车间进行除杂、澄清，加入氧化镁沉淀，然后将稀土沉淀物压滤脱水，即得到碳酸稀土产品。原地浸矿及母液处理工艺流程见图 1。

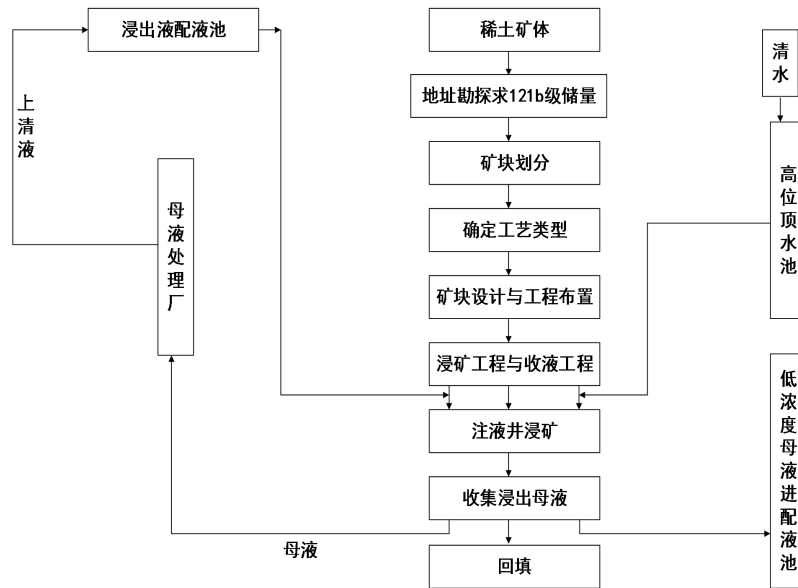


Figure 1. Process diagram of *in-situ* leaching mining
图 1. 原地浸矿工艺流程图

3. 镁盐体系中试试验

采用镁盐体系在定南岭北矿区进行了中试试验。试验开采过程中使用 1%~3% 的硫酸镁溶液作为浸矿剂，注液共经历 45 日，之后加入顶水循环 100 日(回收母液处理后，调好 pH 后注入试验矿块，不再添加硫酸镁)，一共注液约 14 万吨、收液约 12.8 万吨。工艺流程如图 1 所示。水冶车间主要包括富集、碱转和酸溶等三个工序，水冶处理工艺如图 2 所示。其中，母液富集时向富集池里加入氧化镁水浆液，控制母液 pH 值为中性(7.0~7.2)，经沉清，沉淀部分为氢氧稀土富集物[5]，上清液可转至配液池重新配液或作为顶水循环使用；碱转过程中向氢氧稀土富集物中加入氢氧化钠水溶液，搅拌均匀、沉清，上清液回收氢氧化铝，沉淀氢氧稀土转入下一步酸溶；在氢氧稀土中加盐酸，溶解后即为稀土料液产品，可直接外卖分离厂；或在料液中加入碳酸氢钠溶液，沉淀为碳酸稀土外卖。中试试验结果见表 1。

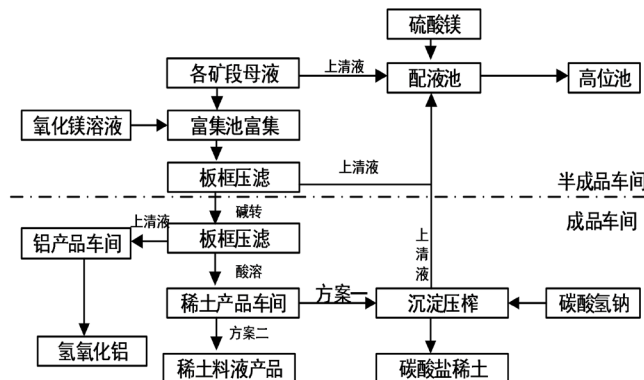


Figure 2. Process diagram of ammonium salt system hydrometallurgy workshop
图 2. 镁盐体系水冶车间工艺流程

Table 1. Pilot test results of *in-situ* exploitation of magnesium salt system**表 1.** 镁盐体系原地开采中试试验结果

矿区名称	浸矿剂 (七水硫酸镁)用量 (t/tREO)	沉淀剂 (氧化镁)用量 (t/tREO)	硫酸用量 (t/tREO)	浸出液 (pH 值)	母液平均稀 土浓度 g/L	上清液中平均 稀土浓度 g/L	稀土综合 回收率(%)
定南岭北矿区 采区 3	13.9	2	1.4	4.0~4.5	0.342	0.003	90

4. 镁盐体系与铵盐体系的差异

4.1. 环境影响

稀土矿区的自然环境对氨氮的承载能力较弱, 历史开采残留在采空区、尾砂区中的氨氮随着降水持续渗出, 已经造成矿区内地表水氨氮较高, 据龙南足洞稀土矿区小流域尾水处理站监测, 矿区出口处水体氨氮达到几十至上百 mg/L [6], 超标较大(参照《稀土工业污染物排放标准》GB 26451-2011、《污水综合排放标准》GB8978-1996 氨氮 ≤ 15 mg/L; III 类地表水氨氮 ≤ 1 mg/L)。高浓度氨氮进入水体, 会对水体生态安全造成一定威胁, 特别是对水体中的动物(如小鱼小虾)造成了较大伤害, 开采时间较长的稀土区内(如赣州足洞稀土矿区)的小流域水体里, 基本看不到野生鱼虾活动。大水量、氨氮超标的水处理难度较大, 特别是稀土矿山小流域的尾水, 存在水量不稳定、氨氮浓度不稳定、酸性水体、低 COD 等情况, 处理技术高、费用大[7]。上述氨氮水体超标问题, 已经直接影响到了矿山生产, 近几年南方离子型稀土矿山因此普遍停产, 正花费大量人力、物力、财力进行矿区环境治理。

镁盐体系全程不引入氨氮, 从根本上消除了氨氮污染源; 新增因子镁对环境影响不大。在试验矿山全程环境监测, 浸矿及回收过程中未对矿块下游的地表、地下水水质产生明显改变。目前《稀土工业污染物排放标准》GB 26451-2011、《污水综合排放标准》GB8978-1996、《地表水环境质量标准》GB3838-2002 等对硬度、TDS 等无标准。参照《地下水水质标准》(GB/T 14848-93) III 类水标准, 在试验矿块开采前后, 采场下游的地下水总硬度(最高为 115.7)、TDS(最高为 396)均未超标[8] [9], 不会造成水体硬化, 不会带来盐碱化等环境问题。

4.2. 资源综合利用

原地浸矿过程中除了高效浸取离子态稀土外, 伴生的杂质元素铝也会不同程度地进入稀土母液中。矿山生产过程中稀土母液浓度约为 0.08~1.2 g/L, 杂质铝含量约为 0.01~0.4 g/L, 采用沉淀法自母液中富集稀土的过程中往往会造成稀土的损失, 相比较而言, 镁盐体系采用的氧化镁富集沉淀法, 可避免了除杂损耗, 而且稀土产品沉淀率更高, 沉淀后的上清液中稀土含量一般为 0.003 g/l, 而铵盐体系沉淀后上清液稀土含量普遍约 0.03 g/l 对比, 相差一个数量级。显然, 采用氧化镁作为沉淀剂可以显著降低稀土的损失率。

铝作为离子型稀土重要的伴生组元, 具有一定的综合利用价值。在铵盐体系中, 铝多数是作为杂质沉淀, 一般采用填埋处理, 而镁盐体系对稀土母液中铝的处理方式提出了一个全新的“变废为宝”途径, 在后处理过程中可单独获得氢氧化铝产品。经矿山试验, 氢氧化铝产量约为 0.15~0.20 t/tREO, 不但降低了稀土开采综合成本, 而且提高了资源综合利用率。

4.3. 产品质量

在稀土萃取分离体系中, 铝会造成萃取槽内液体乳化问题, 消耗萃取剂, 降低生产效率, 增大生产成本, 故稀土分离企业要求严格控制稀土原料中的铝。铵盐体系是在酸性条件下除铝, pH 值控制较为严

格, 在除铝环节, 稀土会共沉淀, 即使矿山水冶车间操作控制较好铝含量一般也不会低于 1.5%。镁盐体系是在碱性条件下除铝, 通过碱转溶解铝, 稀土在碱性条件下全部沉淀, 铝在碱性条件下全部溶解, 在不造成稀土损失情况下, 铝和稀土可以充分分离, 镁盐体系中氢氧化稀土中氧化铝含量低于 0.3%, 与铵盐体系相比可以显著提高产品质量, 更利于后继稀土分离。

矿山所产稀土原矿是 15 种稀土元素都包括在一起的混合稀土。铵盐体系是在酸性条件下除杂, 在除杂过程中, 稀土会共沉, 特别是价值高的中重稀土元素(如钆铽镝钕铒镱等)较容易带损, 造成所产稀土原矿配分中重稀土含量降低, 导致产品价值下降。镁盐体系是采取氧化镁富集、碱性条件下除杂, 在水冶过程中基本无稀土元素流失, 最大限度的保留了矿体中原配分。相比铵盐体系, 钆铽镝钕铒镱等元素普遍高 15%~25% (见表 2)。

Table 2. Comparison of the distribution of rare earth products of different processes in adjacent mining areas of Dingnan Lingbei mining area (%)

表 2. 定南岭北矿区相邻采区不同工艺稀土产品配分对比表(单位: %)

采区名称	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
采区 1 (铵盐体系)	4.33	0.69	3.40	0.57	1.39
采区 2 (铵盐体系)	4.55	0.67	3.08	0.50	1.23
采区 3 (镁盐体系)	5.20	0.81	4.24	0.72	1.67

4.4. 经济成本分析

在生产效率方面, 镁盐工艺用氧化镁溶液富集母液, 沉淀为氢氧化稀土, 澄清一般为 1~2 小时; 铵盐体系用碳酸氢铵除杂, 澄清时间一般为 8~10 小时。镁盐工艺能较大的提高工作效率, 而且同样容量的处理池, 能数倍的提高母液处理能力, 增大矿山产能。

在综合成本方面, 镁盐工艺在矿山上仅建设氧化镁沉淀富集系统, 在一个大矿区建设一个成品工厂, 可以集中处理矿山的稀土富集物。相对于铵盐工艺, 镁盐工艺能节省矿山基础建设投资、减少矿山车间建设占用山林地面积、简化矿山生产流程、减少矿山作业人员, 降低综合成本。经矿山试验成本分析, 镁盐工艺比铵盐工艺综合成本下降 8.0%。

5. 结论

经矿山开采试验, 镁盐工艺体系相对于铵盐工艺体系, 有较高的环境友好度, 试验段稀土回收率可达 90%, 稀土回收率较高。在铵盐体系中, 铝作为杂质沉淀, 一般采用填埋处理, 而镁盐体系在后处理过程中可单独获得氢氧化铝产品, 提高了铝的资源综合利用率。铵盐体系是在酸性条件下除杂, 价值高的中重稀土元素(如钆铽镝钕铒镱等)较容易带损, 导致产品价值下降, 镁盐体系在碱性条件下除杂, 在水冶过程中基本无稀土元素流失, 最大限度的保留了矿体中原配分。鉴于镁盐工艺存在环境友好、稀土产品质量高, 生产成本低的特点, 建议在不同风化岩体、不同赋存状态的离子型稀土矿山上开展普适性试验, 工艺成熟后可大规模推广应用。

参考文献

- [1] Huang, X.W., Long, Z.Q., Li, H.W., Ying, W.J., Zhang, G.C. and Xue, X.X. (2005) Development of Rare Earth Hydrometallurgy Technology in China. *Journal of Rare Earths*, **23**, 1-4.
- [2] 朱和玲, 姚骥. 南方离子型稀土矿矿区氨氮废水治理工艺研究[J]. 现代矿业, 2019(6): 13-16.
- [3] 丁祥, 王建军, 况侨, 王辉涛, 张德康, 肖金花. 离子型稀土矿冶炼分离过程中的环境影响分析[J]. 矿冶, 2020,

29(2): 98-104.

- [4] 赖兰萍, 欧阳红, 伍莺, 等. 离子型稀土矿无氨浸出研究[J]. 金属矿山, 2014(10): 95-97.
- [5] 黄小卫, 于瀛, 冯宗玉, 等. 一种从离子型稀土原矿回收稀土的方法[P]. 中国专利, CN201010128302.9. 2011-09-21.
- [6] 佚名. 稀土工业污染物排放标准[C]//中国稀土学会. 稀土环保、放射防护及劳动卫生学术交流会暨稀土环保与新技术论坛. 北京: 中国环境科学出版社, 2011: 38-45.
- [7] 朱冬梅. 氨氮废水与抑杂剂复合体系溶浸离子型稀土矿的机制研究[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- [8] 国家环保总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2002.
- [9] 赵济洲. 国际《地下水质量标准》(GB/T14848-93)开始实施[J]. 油气田环境保护, 1995(2): 54.