无氨高活性氧化镁沉淀提取离子型稀土试验及机理研究*

郭江凤[1,2]，谢帆欣[2]，龚磊[2]，周贺鹏[1,2]，张永兵[1,2]，雷梅芬[2]，罗仙平[1]

（1.江西理工大学 宜春锂电新能源产业研究院， 江西 宜春市 336000；
2.江西理工大学 资源与环境工程学院， 江西 赣州市 341000）

摘要：离子型稀土矿铵盐沉淀提取稀土过程会导致受纳水体富营养化、水生态平衡破坏，引发周围土壤酸化板结、威胁人类健康等连锁生态问题。针对此类氨氮污染问题，以龙南某离子型稀土矿浸出液为研究对象，制备了轻烧无氨高活性氧化镁沉淀剂，研究其对稀土沉淀行为的影响；同时采用XRD、SEM、TG-DTG表征技术，对不同氧化镁体系的沉淀产物进行了系统对比分析。结果表明：所制备氧化镁反应活性显著高于工业氧化镁。采用活性氧化镁浆液作沉淀剂，在最佳沉淀条件（摩尔比为8、反应温度为90 ℃、反应时间为4 h）下可获得纯度为37.45%、沉淀率为96.17%的沉淀产物；以工业氧化镁浆液作沉淀剂时，沉淀产物纯度为32.07%，沉淀率为90.17%，均显著低于活性氧化镁体系。活性氧化镁体系的稀土混合氧化物出现明显的Y_2O_3、Dy_2O_3等衍射峰，且产物结晶性能优于工业氧化镁体系，具有表面致密光滑、轮廓清晰、颗粒均匀的特征。研究结果为离子型稀土矿绿色化学提取提供了新的理论与技术支撑。

关键词：离子型稀土；活性氧化镁；沉淀提取；无氨沉淀剂

中图分类号：TD955 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-2763(2026)05-0242-09

Experimental and Mechanism Research on Ionic Rare Earth Extraction Using Ammonia-Free High-Activity Magnesium Oxide Precipitation

Guo Jiangfeng[1,2], *Xie Fanxin*[2], *Gong Lei*[2], *Zhou Hepeng*[1,2], *Zhang Yongbing*[1,2], *Lei Meifen*[2], *Luo Xianping*[1]

(1.Yichun Lithium New Energy Industry Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Yichun, Jiangxi 336000, China;
2.School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: The precipitation extraction process of rare earths from ionic rare earth ore by ammonium salt leads to eutrophication of receiving water bodies and disruption of aquatic ecological balance. It also triggers cascading ecological issues such as soil acidification and compaction in surrounding areas, as well as threats to human health. To address this ammonia nitrogen pollution problem, the leachate from an ionic rare earth mine in Longnan was taken as the research object. A light-burned, ammonia-free, high-activity magnesium oxide precipitant was prepared, and its influence on the rare earth precipitation behavior was investigated. Meanwhile, XRD, SEM, and TG-DTG characterization techniques were employed to systematically compare and analyze the precipitation products derived from different magnesium oxide systems. The results show that the reactivity of the prepared magnesium oxide is significantly higher than that of industrial magnesium oxide. Using active magnesium oxide slurry as the precipitant under the optimal precipitation condition (molar ratio of 8, reaction temperature of 90 ℃, and reaction time of 4 h), a precipitation product with a purity of 37.45% and a precipitation rate of 96.17% can be obtained. In contrast, when industrial magnesium oxide slurry is used as the precipitant, the product purity is 32.07% and the precipitation rate is 90.17%, both of which are significantly lower than those achieved in the active magnesium oxide system. The mixed rare earth oxides from the active magnesium oxide system exhibit distinct diffraction peaks for Y_2O_3 and Dy_2O_3. Furthermore, the crystallinity of the products is superior to that of the industrial magnesium oxide system, characterized by a dense and smooth surface, clear contours, and uniform particles. The research results can provide new theoretical and technical support for the green chemical extraction of ionic rare earth ores.

Key words: Ionic rare earth, Active magnesium oxide, Precipitation extraction, Ammonia-free precipitant

---

* **收稿日期**：2025-05-06

基金项目：国家自然科学基金资助项目（52174250，U24A2096）；江西省青年井冈学者奖励计划资助项目（QNJG2020048）；江西理工大学清江青年英才支持计划资助项目（JXUSTQJBJ2020002）

作者简介：郭江凤（2000—），女，河北邯郸人，硕士研究生，主要研究方向为战略关键金属高效提取。E-mail：18331883454@163.com

通信作者：周贺鹏（1985—），男，江西吉安人，博士，教授，主要研究领域为战略矿产资源清洁高效利用。E-mail：zhp0919@163.com

0 引言

离子型稀土矿中的中重稀土是航天、军工、医疗等新兴科技产业的关键战略原材料[1-3]。稀土离子主要吸附于黏土矿物表面[4],现行主流工艺常采用硫酸铵原地浸矿、碳酸氢铵沉淀提取稀土元素[5-6]。但该工艺会产生严重的氨氮污染风险,显著制约稀土行业的可持续发展[7]。相关研究提出采用镁盐代替硫酸铵作为稀土浸出剂[8],可从源头上消除氨氮污染问题。

目前,以镁盐为浸取剂的离子型稀土矿提取工艺,常用沉淀法分离浸出液中的稀土元素[9-10]。碳酸氢铵、碳酸铵作沉淀剂虽成本低、效果好,但会产生高浓度氨氮废水;碳酸钠、碳酸氢钠易引入杂质和大量 Na^+,增加后续水处理难度[11-12];碳酸氢镁稳定性差[13]、易分解为不溶性碳酸镁。而氧化镁作沉淀剂可使稀土沉淀率超 99%,在解决氨氮污染问题的同时实现镁的高效循环[14],应用潜力很大。但现有工业氧化镁存在溶解性差、比表面积小、反应活性低等问题[15],导致稀土沉淀产物纯度降低、沉淀效率下降[16-17]。

因此,本研究以硫酸镁浸取的矿山离子型稀土矿浸出液为研究对象,以氢氧化镁为原料制备轻烧型、大比表面积、高反应活性的氧化镁,探索活性氧化镁对稀土沉淀过程的影响。同时,系统对比了活性氧化镁与传统工业氧化镁在稀土沉淀行为及产物上的差异,以期提升镁盐体系中氧化镁沉淀稀土的效果,为离子型稀土绿色高效提取提供理论与技术依据。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料及试剂

本文以龙南某离子型稀土矿山的硫酸稀土浸出液为试验原料,其稀土总量为 0.412 g/L,稀土浸出液元素配分见表 1。

表 1 稀土浸出液元素配分

Table 1 Elemental distribution of rare earth leachate %

CeO_2	Dy_2O_3	Er_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Ho_2O_3	La_2O_3	Lu_2O_3
1.02	6.07	3.55	0.03	4.59	1.24	3.06	0.36
Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	Tb_4O_7	Tm_2O_3	Y_2O_3	Yb_2O_3	
4.20	0.97	2.40	0.99	0.45	68.26	2.81	

试验所用试剂主要有氢氧化镁(工业级)、氧化镁(工业级,来自龙南某稀土矿)、稀土混合标液(100 μg/mL)、镁标液(1 000 μg/mL)、柠檬酸(分析纯)、酚酞指示剂、无水乙醇(分析纯)、盐酸(分析纯)。

1.2 试验方法

1.2.1 稀土沉淀提取试验

试验前采用 KSL-1200X 型马弗炉,通过热分解法煅烧制备不同条件下的活性氧化镁。沉淀反应以烧杯为容器,采用集热式恒温加热磁力搅拌器控制反应温度与搅拌速度。取若干份 100 mL 矿山稀土浸出液于烧杯中,加入一定量制备的活性氧化镁(或工业氧化镁),加热并搅拌反应。反应结束后静置一段时间,通过循环水式真空泵进行固液分离,沉淀物经多次洗涤后,于 80 ℃烘箱中恒温干燥。干燥后取部分沉淀产物于马弗炉 900 ℃条件下焙烧 2 h 得到氧化稀土,其余部分用于相关表征与测试。

1.2.2 表征与检测方法

为测定稀土的纯度与沉淀率,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 8000 型)测定浸出液中稀土离子与残留 Mg^{2+} 浓度。测定前,需将稀土标准溶液和镁标准溶液分别逐级稀释为 0.00 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、3.00 μg/mL、5.00 μg/mL、10.00 μg/mL 的低浓度标准溶液,用于 ICP-OES 的标准曲线测定。在特定波长下依次测定空白溶液、标准系列溶液及待测样品溶液的特征光谱强度,以标准溶液浓度(c)为横坐标、对应发射强度(I)为纵坐标,采用加权最小二乘法拟合建立 I-c 标准曲线(相关系数 $R^2>0.999$)。稀土纯度、沉淀率和残留氧化镁含量的计算公式如下:

$$E_1=\frac{C_2V_2n}{m_1}\times100\% \tag{1}$$

$$P=\frac{C_2V_2mn}{C_1V_1m_1}\times100\% \tag{2}$$

$$E_2=\frac{C_3V_2n}{m_1\times0.603}\times100\% \tag{3}$$

式中:E_1 为焙烧产物稀土纯度,%;P 为焙烧产物稀土和镁的沉淀率,%;E_2 为残留氧化镁含量,%;C_2 为焙烧产物酸溶定容稀释后的稀土浓度,g/L;C_3 为焙烧产物酸溶定容稀释后的镁离子浓度,g/L;V_1 为原始稀土溶液体积,L;V_2 为焙烧产物酸溶后定容体积,L;n 为定容后稀释倍数;m 为焙烧产物质量,g;m_1 为焙烧产物酸溶时的称取质量,g。

为表征沉淀产物的物相组成与结晶程度,采用 Rigaku UltimaⅣ型 X 射线衍射分析(XRD)进行检测。将煅烧前后的沉淀产物研磨至 200 目,称取适

量样品于玻璃样品槽中,压实并平整表面后固定于样品台。以 Cu-Kα 为辐射源,在 40 kV 电压、40 mA 电流条件下进行测试,设置扫描步长 0.02°,扫描速度 10°/min。检测结果采用 Jade 6.5 软件进行分析。

采用 Quanta 650FEG 型扫描电子显微镜(SEM)对沉淀产物的表面形貌和微观结构进行分析。将导电胶粘贴于圆形铜板,并在导电胶中间固定圆形玻片,取适量待测样品于洁净烧杯中,加入无水乙醇作为分散介质。待样品分散均匀后,用胶头滴管吸取少量样品,滴至圆形玻片表面。自然风干或低温烘干后进行 SEM 检测。

热重-微分热重分析(TG-DTG)是一种同步联用热分析技术,可表征稀土沉淀产物及其焙烧产物的热稳定性与分解特性。利用日立 STA300 型热重分析仪进行检测,升温速率设定为 10～25 ℃/min,检测温度范围设定为 25～1 000 ℃。

所制备氧化镁的活性采用柠檬酸活性法(CAA)进行检测,每个样品重复检测 3 次,取平均值。称取 0.260 g 柠檬酸溶于 20 mL 去离子水中,加入 5 滴酚酞指示剂,在恒温 30 ℃条件下,于匀速磁力搅拌下加入 0.170 g 氧化镁,同时计时,记录溶液变红的时间,时间越短,表明氧化镁的活性越好。

2 结果与讨论

2.1 活性氧化镁的制备条件优化

2.1.1 煅烧温度对氧化镁活性的影响

煅烧温度决定了氧化镁的结晶过程,包括晶核形成、晶体生长及烧结等步骤,进而影响其反应活性。本次试验固定煅烧升温速率为 25 ℃/min、保温时间为 1 h,探究不同煅烧温度对制备的氧化镁反应活性的影响。不同煅烧温度下氧化镁反应活性见表 2。

表 2 不同煅烧温度下氧化镁的活性

Table 2 Activity of magnesium oxide at different calcination temperatures

煅烧温度/℃	氧化镁活性平均值/s
300	110.5
400	74.4
500	86.5
600	128.9
700	148.9
800	149.0
900	166.5

由表 2 可知,当氢氧化镁煅烧温度为 400 ℃时,采用柠檬酸中和法(CAA)测定的反应时间为 74.4 s,显著短于高温煅烧所得氧化镁,表现出优异的化学活性,故确定 400 ℃为最佳煅烧温度。

2.1.2 升温速率对氧化镁活性的影响

升温速率决定着氢氧化镁的受热速率,进而影响热分解反应进程及产物的性能与结构。本次试验固定煅烧温度 400 ℃、保温时间 1 h,考察不同升温速率对氧化镁反应活性的影响。氧化镁反应活性结果见表 3。

表 3 不同升温速率下氧化镁的活性

Table 3 Activity of magnesium oxide at different heating rates

升温速率/(℃/min)	氧化镁活性平均值/s
5	77.2
10	74.9
15	73.2
20	72.0
25	75.3

由表 3 可知,氧化镁反应活性(反应时间越短活性越高)随升温速率的升高呈现先增大后减小的趋势。当升温速率为 20 ℃/min 时,采用柠檬酸中和法的检测反应时间为 72 s,氧化镁表现出较高的化学活性。当升温速率增至 25 ℃/min 时,氧化镁的活性显著下降。综合考虑,确定 20 ℃/min 为最佳煅烧升温速率。

2.1.3 保温时间对氧化镁活性的影响

一般来说,延长保温时间有助于氢氧化镁的充分分解,但随保温时间延长,氢氧化镁分解生成的氧化镁晶体生长更充分,反而抑制反应活性。本次试验固定氢氧化镁煅烧温度 400 ℃,升温速率 20 ℃/min,考察保温时间对其反应活性的影响,结果见表 4。

表 4 不同保温时间下氧化镁的活性

Table 4 Activity of magnesium oxide at different heat preservation time

保温时间/h	氧化镁活性平均值/s
0.5	80.0
1	72.3
2	75.7
3	79.0
4	79.3

由表 4 可知,所制备氧化镁的反应活性随保温时间的延长先升高后降低。当保温时间为 1 h 时,采用柠檬酸中和法检测的反应时间为 72.3 s,活性最高;保温时间延长至 4 h 时,检测反应时间为 79.3 s,反应活性明显降低。故确定氢氧化镁煅烧的最佳保温时间为 1 h。

同时对比了最佳条件下制备的活性氧化镁与工业氧化镁的反应活性,结果见表 5。

表 5 活性氧化镁与工业氧化镁的活性检测结果

Table 5 Activity test results of active magnesium oxide and industrial magnesium oxide

样品	氧化镁活性/s	氧化镁活性平均值/s
活性氧化镁	72.8	73.6
	74.6	
	73.4	
工业氧化镁	397.8	398.8
	399.1	
	399.5	

由表 5 可见,采用柠檬酸中和法检测,活性氧化镁的平均活性值为 73.6 s,工业氧化镁的平均活性值为 398.8 s,所制备活性氧化镁的反应活性远高于工业氧化镁。

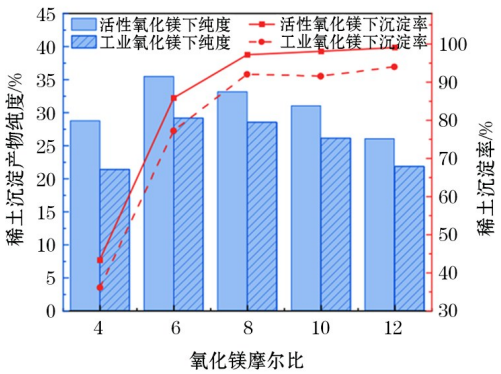
综上,以氢氧化镁($Mg(OH)_2$)为前驱体,通过热分解法制备高活性氧化镁的最佳条件为:煅烧温度 400 ℃,升温速率 20 ℃/min,保温时间 1 h,此条件下制备的氧化镁活性最高,故后续采用该条件下所制备的高活性氧化镁作稀土沉淀剂,并与工业氧化镁沉淀效果进行系统对比。

2.2 活性氧化镁和工业氧化镁对稀土沉淀的影响

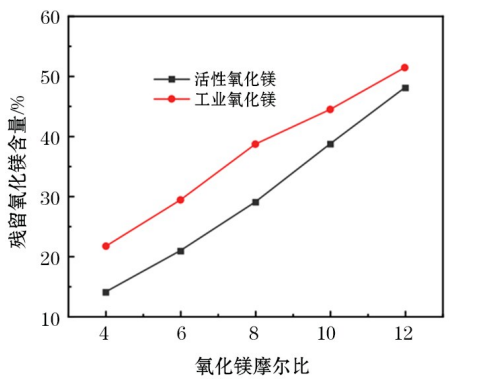
2.2.1 氧化镁摩尔比对稀土沉淀的影响

沉淀剂用量是影响稀土沉淀过程的关键因素之一,直接决定反应的完全程度和沉淀产物纯度。本次试验固定反应温度 30 ℃,反应时间 2 h,搅拌速度 300 r/min,考察氧化镁摩尔比(实际用量/理论用量,以 $n(OH^-):n(RE^{3+})$ 计)对稀土浸出液中稀土元素沉淀提取的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随氧化镁摩尔比增加,两种氧化镁体系的稀土沉淀产物纯度呈先升高后降低的趋势,沉淀率均持续上升后趋于稳定,沉淀产物中残留氧化镁含量不断升高。但相同条件下,活性氧化镁体系的稀土沉淀产物纯度与沉淀率均高于工业氧化镁体系,且沉淀物中残留氧化镁含量始终更低。当氧化镁摩尔比为 8 时,活性氧化镁体系沉淀产物纯度为 33.13%,稀土沉淀率为 97.16%,沉淀产物中残留氧化镁含量为 29.05%。当氧化镁摩尔比超过 8 时,稀土沉淀率无显著提升,纯度明显下降,沉淀产物中残留氧化镁含量持续升高。综合考虑,确定氧化镁最佳摩尔比为 8。



(a) 氧化镁摩尔比对产物纯度、沉淀率的影响



(b) 氧化镁摩尔比对产物残留氧化镁含量的影响

图 1 氧化镁摩尔比对沉淀产物的影响

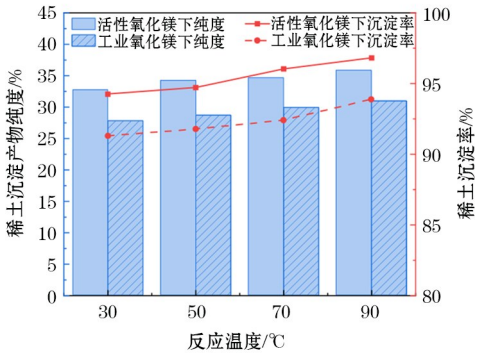
Fig.1 Effect of molar ratio of magnesium oxide on precipitation products

2.2.2 沉淀反应温度对稀土沉淀的影响

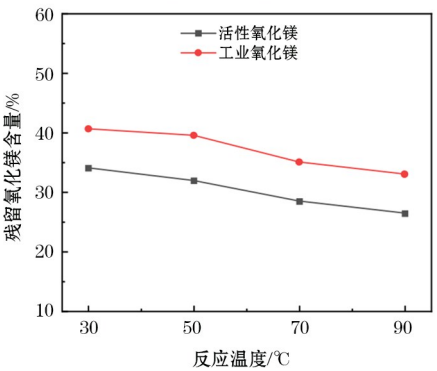
反应温度不仅会影响稀土溶液中物质的传质过程,还会影响溶液中各组分的溶解度。固定氧化镁摩尔比为 8,反应时间为 2 h,搅拌速度为 300 r/min,探究不同反应温度对稀土沉淀的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随沉淀反应温度升高,稀土产物纯度和沉淀率均有所升高,但增幅较小;沉淀产物中残留氧化镁含量降低。这表明温度升高可促进氧化镁水解,生成更多 OH^- 与稀土离子结合,加快沉淀反应进程。相同反应温度下,活性氧化镁体系的稀土沉淀效果始终优于工业氧化镁。当反应温度升高至

90 ℃时,活性氧化镁体系的沉淀产物纯度为35.82%,稀土沉淀率为96.81%,沉淀产物中残留氧化镁含量为26.43%,此时沉淀效果最佳。



(a)反应温度对产物纯度、沉淀率的影响



(b)反应温度对产物残留氧化镁含量的影响

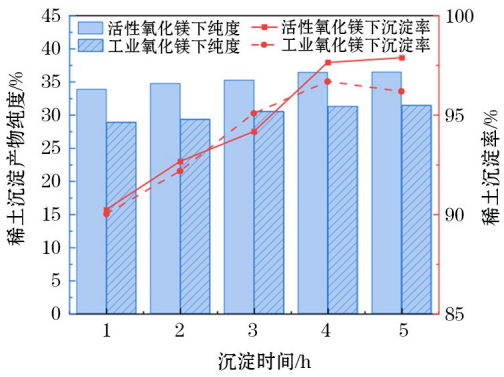
图2 反应温度对沉淀产物的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on precipitation products

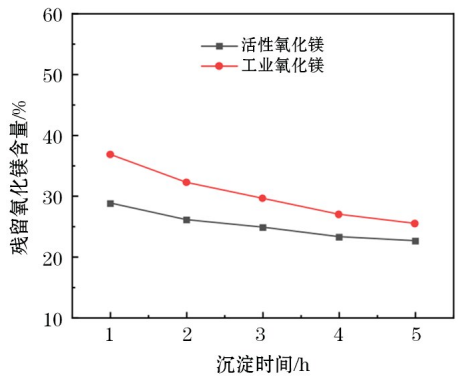
2.2.3 沉淀时间对稀土沉淀的影响

氧化镁难溶于水,其水解过程存在迟滞。因此将其作为稀土沉淀剂时,可通过延长反应时间改善沉淀效果。本次试验固定氧化镁摩尔比为8,搅拌速度300 r/min,反应温度90 ℃,探究沉淀时间对稀土沉淀的影响,结果如图3所示。

由图3可知,不同沉淀时间下,活性氧化镁体系的稀土沉淀效果优于工业氧化镁体系。随沉淀时间延长,稀土的纯度和沉淀率均略有升高,沉淀产物中残留氧化镁含量随之降低。当反应时间为1 h时,活性氧化镁体系的沉淀产物纯度为33.88%,稀土沉淀率为90.22%;当反应时间延长至4 h时,沉淀产物纯度为36.41%,稀土沉淀率为97.64%,沉淀产物中残留的氧化镁含量从28.79%下降至23.27%。反应时间继续延长,沉淀产物纯度与沉淀率均无显著提升,趋于平稳,表明反应已达到平衡。



(a)沉淀时间对产物纯度、沉淀率的影响



(b)沉淀时间对产物残留氧化镁含量的影响

图3 沉淀时间对沉淀产物的影响

Fig.3 Effect of precipitation time on precipitation products

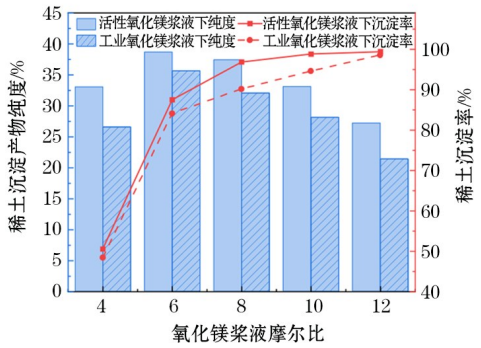
2.2.4 氧化镁浆液对稀土沉淀的影响

氧化镁在浆化处理过程中,其溶解和水解平衡会发生变化,进而影响稀土沉淀反应。本次试验固定搅拌速度为300 r/min,反应温度90 ℃,反应时间4 h,探究氧化镁以浆液方式加料对稀土沉淀的影响,结果如图4所示。

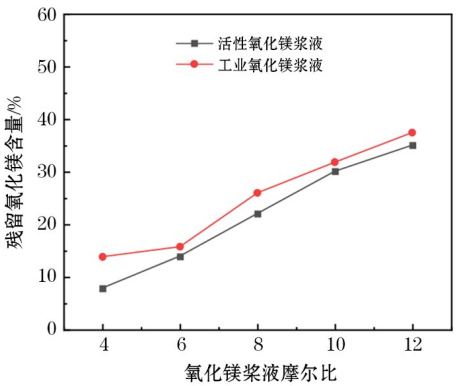
由图4可知,当加入氧化镁浆液时,稀土沉淀率随用量的增加逐渐升高,纯度呈先升高后降低的变化趋势,活性氧化镁体系效果优于工业氧化镁体系,与粉末体系下规律一致。但相同活性氧化镁用量下,浆液体系的稀土产物纯度与沉淀率均高于粉末体系。原因是氧化镁浆化后,稀土离子与氧化镁的接触面积增大,可促进沉淀反应进行。当活性氧化镁浆液摩尔比为8时,沉淀效果最佳,此时沉淀产物纯度为37.45%,沉淀率为96.17%。

综上,所制备的活性氧化镁效果显著优于工业氧化镁。最佳沉淀条件为:活性氧化镁浆液摩尔比为8,反应温度为90 ℃,反应时间为4 h,搅拌速度

为 300 r/min,此条件下该矿山稀土浸出液的沉淀效果最佳。



(a) 氧化镁浆液摩尔比对产物纯度、沉淀率的影响



(b) 氧化镁浆液摩尔比对产物残留氧化镁含量的影响

图 4 氧化镁浆液摩尔比对沉淀产物的影响

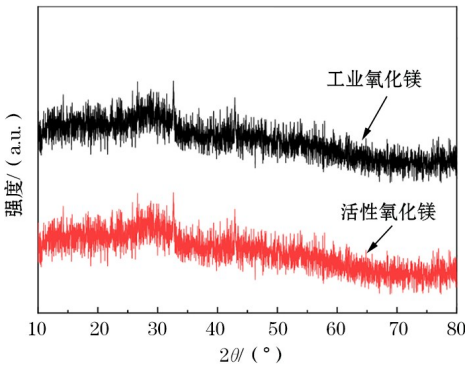
Fig.4 Effect of molar ratio of magnesium oxide slurry on precipitation products

2.3 沉淀产物及其焙烧产物表征分析

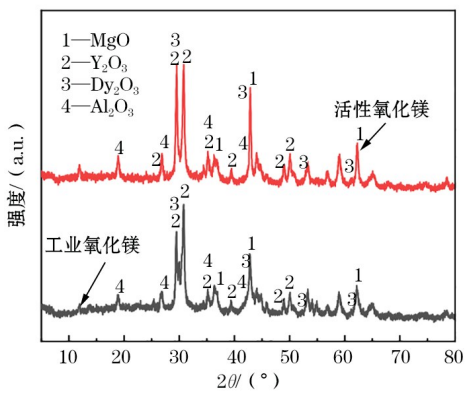
2.3.1 产物物相分析

XRD 是利用高能 X 射线束与晶体材料周期性结构相互作用,产生特征衍射图谱的物相表征技术。对活性氧化镁与工业氧化镁体系下最佳沉淀条件得到的稀土沉淀产物及其在 900 ℃条件下焙烧 2 h 的产物进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知,两种氧化镁体系的稀土沉淀产物 XRD 谱图均无明显的晶体衍射峰,呈现出典型非晶态特征。对其焙烧产物进行分析(如图 5(b)所示),发现采用活性氧化镁或工业氧化镁作为沉淀剂时,稀土沉淀产物经高温焙烧后,稀土氧化物以三氧化二钇(Y_2O_3)和三氧化二镝(Dy_2O_3)为主相,主要杂质为氧化镁和氧化铝。其中,MgO 源于其难溶解于水的特性,沉淀反应中,未完全反应的 MgO 因难溶于水残留于稀土沉淀物中,后续煅烧过程中以结晶态形式保留。Al^{3+} 因水解常数较高,相较于稀土离子优先与 OH^- 结合生成 $Al(OH)_3$ 胶体,高温脱水后转化为 Al_2O_3 杂质相。



(a) 稀土沉淀产物



(b) 焙烧产物

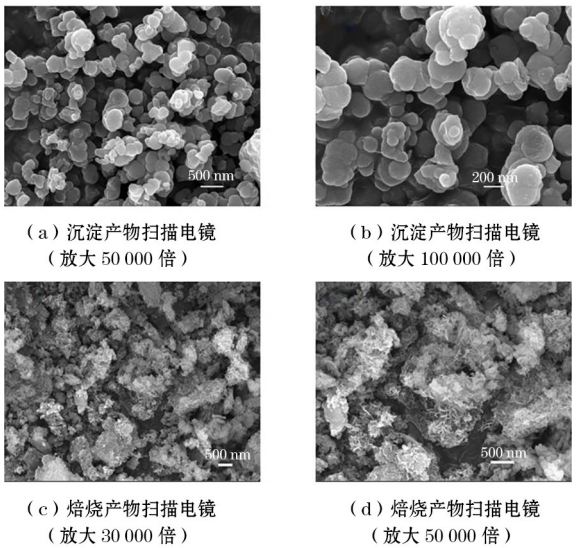
图 5 稀土沉淀产物和焙烧产物的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of rare earth precipitation products and roasted products

2.3.2 产物形貌分析

SEM 是一种基于电子光学原理的表面形貌分析技术,相较于传统光学显微镜,具有景深大、分辨率高(可达纳米级)等优势。将工业氧化镁与活性氧化镁体系在最佳沉淀条件下获得的稀土沉淀产物,及其在 900 ℃条件下焙烧 2 h 的产物进行 SEM 分析,结果分别如图 6、图 7 所示。

由图 6、图 7 可知,工业氧化镁和活性氧化镁作沉淀剂时,均能与稀土离子形成层状氢氧化稀土。相较于工业氧化镁,活性氧化镁沉淀稀土所得产物粒径更小、表面更致密光滑。稀土沉淀产物经 900 ℃恒温焙烧 2 h 后,工业氧化镁体系的稀土焙烧产物颗粒疏松分散、排列无序,絮状枝晶相互黏结形成共生体,轮廓边界不清晰,晶体发育程度较差;而活性氧化镁体系的稀土氧化物结晶度优异,结晶产物以类球状聚集体为主,轮廓清晰,颗粒均匀。

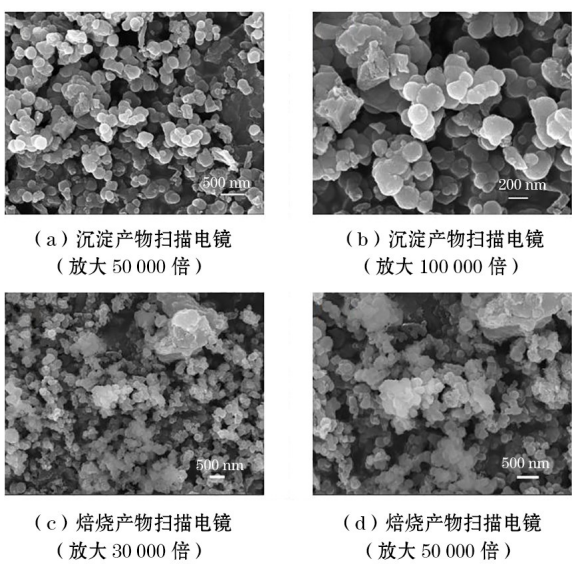


(a) 沉淀产物扫描电镜 (放大 50 000 倍)　(b) 沉淀产物扫描电镜 (放大 100 000 倍)

(c) 焙烧产物扫描电镜 (放大 30 000 倍)　(d) 焙烧产物扫描电镜 (放大 50 000 倍)

图 6　工业氧化镁体系稀土产物 SEM 图

Fig.6　SEM images of rare earth products from the industrial magnesia system



(a) 沉淀产物扫描电镜 (放大 50 000 倍)　(b) 沉淀产物扫描电镜 (放大 100 000 倍)

(c) 焙烧产物扫描电镜 (放大 30 000 倍)　(d) 焙烧产物扫描电镜 (放大 50 000 倍)

图 7　活性氧化镁体系稀土沉淀产物 SEM 图

Fig.7　SEM images of rare earth precipitation products from the active magnesia system

2.3.3　产物热重-差热分析

TG-DTG 是热重分析和微分热重分析的联用技术,通过在程序控温条件下连续测量样品质量随温度或时间的变化(TG 曲线),并同步计算质量变化速率(DTG 曲线),从而获得材料热稳定性与分解特性的全面信息。将工业氧化镁与活性氧化镁体系最佳沉淀条件下获得的稀土沉淀产物进行 TG-DTG 分析,结果如图 8、图 9 所示。

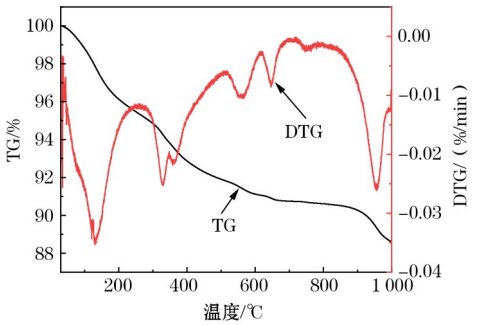


图 8　工业氧化镁体系稀土沉淀产物 TG-DTG 曲线

Fig.8　TG-DTG curves of rare earth precipitation products from industrial magnesium oxide system

由图 8 可知,在 131.2 ℃时,工业氧化镁体系沉淀产物 DTG 曲线出现明显的吸热峰,总质量损失约 14%,推测为稀土沉淀物层间游离水的脱除。在 329.9～693.7 ℃区间内,总质量损失约为 5%,推测为羟基脱除,即氢氧化稀土转化为氧化稀土的过程。在 1 000 ℃时出现了吸热峰,总质量损失约为 2%,推测为硫酸根的分解。

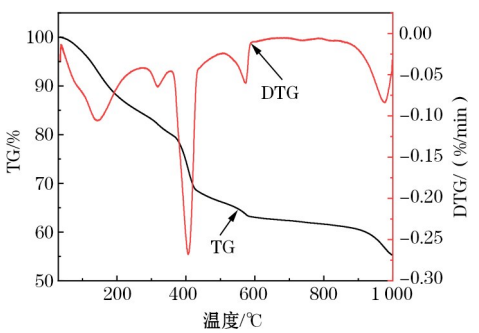


图 9　活性氧化镁体系稀土沉淀产物 TG-DTG 曲线

Fig.9　G-DTG curves of rare earth precipitation products from active magnesium oxide system

由图 9 可知,活性氧化镁体系下稀土沉淀物在 30～250 ℃范围内失重显著;142 ℃时,DTG 曲线出现明显的吸热峰,推测为表面物理吸附水和层间游离水的脱除,总质量损失约为 15%。317.7 ℃时,推测为结晶水的脱除。407.2 ℃时,DTG 曲线出现明显吸热峰,推测为氢氧化稀土中羟基的脱离。880.2～1 000 ℃区间内,稀土沉淀物再次失重,总质量损失约为 2%,推测为沉淀物中硫酸根的高温分解。与工业氧化镁体系相比,该体系产物失重更显著,分解更完全,稀土产物纯度更高。

3　结论

(1) 以氢氧化镁为前驱体,通过热分解法制备

氧化镁，最佳制备条件为：煅烧温度 400 ℃，升温速率 20 ℃/min，保温时间为 1 h，此条件下制备的氧化镁活性显著高于工业氧化镁。分别采用活性氧化镁和工业氧化镁对矿山实际稀土浸出液进行沉淀提取，最佳沉淀条件下（在活性氧化镁浆料摩尔比为 8、反应温度 90 ℃、反应时间 4 h），活性氧化镁体系可获得纯度 37.45%，沉淀率 96.17%的沉淀产物；工业氧化镁体系沉淀剂效果较差，产物纯度为 32.07%，沉淀率仅为 90.17%。

（2）两种氧化镁体系的稀土沉淀产物均属于无定型物质，其 900 ℃条件下焙烧 2 h 后的焙烧产物均以三氧化二钇（Y_2O_3）和三氧化二镝（Dy_2O_3）为主相，主要杂质为氧化镁和氧化铝。但活性氧化镁体系的稀土沉淀产物相较于工业氧化镁体系，失重更明显，分解得更完全、粒径更小、纯度更高。二者焙烧产物相比，工业氧化镁体系下晶体发育不完全、排列杂乱；活性氧化镁体系结晶产物以类球状聚集体为主，颗粒均匀，晶体发育良好。

本研究虽已验证活性氧化镁在稀土沉淀中的高效性，但其配套的镁循环体系仍需进一步优化。针对沉淀后液中镁的回收与再利用，后续将继续探索其回收工艺，并开展循环可行性与经济性评估，进一步夯实“氧化镁沉淀-镁循环”技术的可持续性。

参考文献(References)：

[1] 黄小卫，庄卫东，李红卫，等.稀土功能材料研究开发现状和发展趋势[J].稀有金属，2004(4)：711-715.
Huang Xiaowei, Zhuang Weidong, Li Hongwei, et al. Status and trend of research & development of rare earth functional materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004(4):711-715.

[2] 周贺鹏，谢帆欣，张永兵，等.离子型稀土矿地球化学特征与物性研究[J].稀有金属，2022，46(1)：78-86.
Zhou Hepeng, Xie Fanxin, Zhang Yongbing, et al. Geochemical characteristics and physical properties of ion adsorption type rare earth ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(1):78-86.

[3] 何宏平，杨武斌.我国稀土资源现状和评价[J].大地构造与成矿学，2022，46(5)：829-841.
He Hongping, Yang Wubin. REE mineral resources in China: review and perspective [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2022, 46(5):829-841.

[4] 梁国兴，池汝安，朱国才.风化型稀土矿的矿石性质研究[J].稀土，1997(5)：7-11.
Liang Guoxing, Chi Ru'an, Zhu Guocai. Study on ore property of weathering-type rare earth minerals[J]. Chinese Rare Earths, 1997(5):7-11.

[5] 柯兆华，邱小英，郭安，等.离子型稀土矿原地浸矿影响因素研究[J].稀有金属与硬质合金，2021，49(4)：1-5.
Ke Zhaohua, Qiu Xiaoying, Guo An, et al. Study on influencing factors of in-situ leaching of ionic rare earth ore [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(4):1-5.

[6] 黄高原，廖思源，黄雄新，等.离子型稀土矿原地浸矿效率影响因素研究[J].世界有色金属，2024(17)：190-192.
Huang Gaoyuan, Liao Siyuan, Huang Xiongxin, et al. Research on the influencing factors of in-situ leaching efficiency of ionic rare earth ores [J]. World Nonferrous Metals, 2024(17):190-192.

[7] Zhou Hepeng, Xie Fanxin, He Kunzhong, et al. Significantly enhance the removal of aluminum from yttrium rich rare earth lixivium by using decyl glucoside as precipitant[J]. Minerals Engineering, 2023, 195:108044.

[8] 肖燕飞.离子吸附型稀土矿镁盐体系绿色高效浸取技术研究[D].沈阳：东北大学，2015.
Xiao Yanfei. Study on the green and efficient leaching technology for ion-adsorption type rare earths ore with magnesium salt system [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

[9] 贺强，赖安邦，高国华，等.碳酸钠沉淀制备晶型碳酸镧的研究[J].稀土，2020，41(6)：18-27.
He Qiang, Lai Anbang, Gao Guohua, et al. Preparation of crystalline lanthanum carbonate by sodium carbonate precipitation[J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(6):18-27.

[10] 刘磊，许国华，彭婧，等.用碳酸钠沉淀法制备少钕碳酸稀土试验研究[J].湿法冶金，2023，42(2)：178-184.
Liu Lei, Xu Guohua, Peng Jing, et al. Preparation of rare earth carbonate with less neodymium by sodium carbonate precipitation[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(2): 178-184.

[11] Zhou Hepeng, Guo Jiangfeng, Zhu Guangjie, et al. Highly efficient preparation of crystalline yttrium carbonate in sodium carbonate system: formation and growth mechanism [J]. Journal of Rare Earths, 2025, 43(7):1492-1501.

[12] 杨志强，兰石琨，包新军.改进的碳铵沉淀法中氧化钇粉体尺寸及形貌的调控研究[J].人工晶体学报，2019，48(8)：1565-1570.
Yang Zhiqiang, Lan Shikun, Bao Xinjun. Size and morphology control of Y_2O_3 powders by improved ammonium bicarbonate precipitation method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(8):1565-1570.

[13] Yan Yannan, Xu Yang, Huang Xiaowei, et al. Process optimization of neodymium chloride solutions precipitated by magnesium bicarbonate[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(4):437-442.

[14] 张臻悦，席银龙，李丹，等.镁盐稀土浸出液稀土沉淀过程[J].有色金属（冶炼部分），2022(5)：45-50.

Zhang Zhenyue, Xi Yinlong, Li Dan, et al. Precipitation process of magnesium salt rare earth leaching solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(5):45-50.

[15] 孟祥龙.低浓度硫酸稀土浸液无氨沉淀富集技术及过程控制[D].北京:北京有色金属研究总院,2017.
Meng Xianglong. No-ammonia precipitation enrichment technology and process control of low concentration rare earth sulfate leaching solution [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals,2017.

[16] Li Huang, Gao Guohua, Wu Ran, et al. Non-ammonia enrichment of rare earth by magnesium oxide from rare earth leaching liquor in magnesium salt system[J]. Journal of Rare Earths,2019,37(8):886-894.

[17] 姜双诚,周元芬,龙飞,等.轻质氧化镁的制备,表征与活性研究[J].化学研究与应用,2019,31(12):2130-2135.
Jiang Shuangcheng, Zhou Yuanfen, Long Fei, et al. Study on the preparation, characterization and activity oflight magnesium oxide[J]. Chemical Research and Application, 2019,31(12):2130-2135.