

国土资源部公益性行业科研专项经费项目（项目编号：201311024）

湖北省学术著作出版专项资金资助项目

稀土生产 废水处理技术

XITU SHENGCHAN FEISHUI CHULI JISHU

严春杰 罗文君 周森 等 编著



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

国土资源部公益性行业科研专项经费项目(项目编号:201311024)
湖北省学术著作出版专项资金资助项目

稀土生产废水处理技术

XITU SHENGCHAN FEISHUI CHULI JISHU

严春杰 罗文君 周 森 等编著



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

内 容 提 要

风化壳淋积型稀土矿是火成岩或火山岩风化的产物,富集于地表以下5~30m的土壤层中,是在我国发现的独有稀土矿种,其开采和冶炼过程不仅涉及到地表土方开挖、选矿和冶炼废水的处理等与环境紧密相关的问题,还涉及到稀土资源的富集回收问题。本书从风化壳淋积型稀土矿的选矿、冶炼工艺出发,阐述吸附法对选矿和冶炼废水中稀土离子富集回收的原理与技术,以及以氨氮处置和资源化为核心的废水治理技术。与此同时,介绍作者所在科研团队相关的研究成果,以飨读者。

图书在版编目(CIP)数据

稀土生产废水处理技术/严春杰等编著. —武汉:中国地质大学出版社,2016.5
ISBN 978-7-5625-3751-9

- I. ①稀…
II. ①严…
III. ①稀土元素矿床-金属矿开采-废水处理
IV. ①X753.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 099196 号

稀土生产废水处理技术

严春杰 罗文君 周 森 等编著

责任编辑:陈 琪

选题策划:张晓红

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路388号)

邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cug.edu.cn>

开本:787毫米×1092毫米 1/16

字数:224千字 印张:8.75

版次:2016年5月第1版

印次:2016年5月第1次印刷

印刷:武汉市籍缘印刷厂

印数:1—1 000册

ISBN 978-7-5625-3751-9

定价:48.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前言

稀土(rare earth)因其在军事、冶金工业、石油化工、玻璃陶瓷、新材料及农业等诸多领域中广泛且日渐深入的应用,而享有“军工金属”“工业黄金”“工业维生素”之美誉,已然成为一种极其重要的战略资源。由于在工业经济中的重要性和资源本身的稀缺性,稀土越来越受到世界各国的重视,2010年至今的短短几年内,欧盟、俄罗斯、日本、澳洲、越南均相继建立有关稀土储备与管理的政策和法规。

当今人类生存与发展的两大要素是资源和环境,稀土资源的保护与利用,涉及和牵动着地缘政治、国家地位和经济安全。美国在20世纪50年代是全球最大的稀土生产国,稀土产量占世界总产量比例曾高达81.49%(1950年)。随着20世纪80年代美国国会的环境保护政策和措施的出台,加之来自中国的价廉质优的稀土供应可以确保美国军事和工业需求,美国稀土产量占世界比例在随后的10年中降至5.5%,直至21世纪初(2003年)完全停止稀土生产。而与此同时,中国的稀土产量则逐年上升,跃居世界第一的位置。20世纪最后10年中,中国在世界稀土储量中的份额由80%锐减到43.6%^①,而21世纪的头10年中,这一数字则变为23%,中国稀土产量却占世界总产量的90%以上^②。换言之,中国以23%的稀土资源承担了世界90%以上的市场供应。这种状况,一方面使得我国稀土资源保有量锐减,另一方面中国在与世界共享稀土资源的同时,也承担了稀土选矿、冶炼工业所造成的环境破坏与污染。工业和信息化部提供的数字显示,江西赣州51家稀土企业2011年全年利润为64亿元,而国家为此提供的矿山环境恢复性治理费用则为380亿元。

我国工业稀土矿中,离子型稀土矿分布广、储量大,中重稀土含量高、配分全,且质量活度低于防护标准(一般为 $n \times 3.7 \times 10^{-2} \sim 3.7$ Bq/g),是我国独有的重要

① Rare Earths - Mineral Commodity Summaries, U. S. Geological Survey, 1990, 1994, 2001。

② 中华人民共和国国务院新闻办公室,《中国的稀土状况与政策》,2012年6月。

稀土矿源和矿种,除内蒙古包头和四川凉山外,包括江西、广东、福建、广西和云南在内的南方稀土矿山均为该类矿种。由于离子型稀土矿中稀土元素呈离子态吸附于浅地表的黏土矿物颗粒表面,采选工艺原理是离子交换,以离子交换剂为浸矿剂,这种技术路线下,一方面采收率低(不到50%),另一方面产生大量氨氮含量高的废水。稀土冶炼过程即从选矿过程采收的混合稀土中分离出单一的稀土,目前通行的工艺是串级萃取,萃取过程产生的含氨氮废水中,同样残留一定浓度的稀土离子,所以稀土的选矿和冶炼过程中面临两个共同的问题:稀土回收和含氨氮废水的处置。

获国土资源部公益性行业科研专项经费和“江西赣州稀土资源综合利用示范基地”建设经费的资助,中国地质大学(武汉)严春杰科研团队在完成“离子交换技术在稀土选冶废液中的应用研究”(项目编号:201311024)和“稀土生产废水中氨氮的达标排放及稀土回收技术与产业化”两个科研项目的过程中,针对稀土选冶废水中的稀土回收和氨氮的资源化应用,围绕新型离子交换材料的制备、氨氮的液-气分离材料制备及其工业化应用装置的设计与制造开展了系列研究,制备出相关材料,完成了其工业化应用装置的制造,并在江西赣州龙南稀土矿山和广东德庆稀土分离厂进行了应用实验,取得了良好的应用效果。本书从科普层面上,以稀土的基本知识及本研究团队的研究思路和内容脉络,重点阐述离子型稀土矿的选矿、稀土分离冶炼等生产废水的来源及其处置原理,期望借此与广大关注稀土资源及环境保护的读者交流科研心得,同时向普通读者介绍相关常识。

参与本书编撰的其他人员有李徐坚、刘晨、周奇、景录如、王洪权。感谢研究生杨恒、纪子南、陈涛、史永娟、杨丹、陈慧迪,本科生邹晨杰等人为本书的出版所付出的辛勤劳动。同时感谢赣州稀土矿业有限公司、广东德庆兴邦稀土新材料有限公司的通力合作与支持。

由于时间仓促,编著者水平有限,书中难免有错误与不妥之处,敬请读者不吝指正!

编著者

2015年6月

目 录

第一章 稀土及离子型稀土矿	(1)
第一节 稀 土	(1)
第二节 稀土元素的分类及电子层结构	(2)
第三节 稀土元素的性质	(3)
第四节 稀土的应用	(4)
第五节 稀土矿产类型	(6)
第六节 稀土资源概况	(7)
第七节 离子型稀土矿	(9)
第二章 稀土选矿、冶炼工艺及环境问题	(12)
第一节 风化壳淋积型稀土矿的浸矿	(12)
第二节 稀土的冶炼分离	(17)
第三节 稀土选矿、冶炼废水的资源环境问题	(22)
第三章 稀土废水中稀土元素的富集与回收	(30)
第一节 稀土富集回收的技术思路	(30)
第二节 树脂基离子交换材料	(30)
第三节 矿物基离子交换材料	(51)
第四节 生物质基离子交换材料	(71)

第四章	稀土选矿、冶炼废水中氨氮的去除及资源化利用	(79)
第一节	氨氮废水的处理方法	(79)
第二节	氨氮资源化利用	(84)
第三节	膜法回收 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的原理方法	(86)
第四节	膜法回收 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 效果的影响因素	(88)
第五章	稀土选矿、冶炼废水的预处理	(90)
第一节	什么是废水的预处理	(90)
第二节	废水中杂质对设备的影响	(90)
第三节	预处理的基本方法	(92)
第四节	稀土冶炼废水的预处理	(95)
第六章	稀土选矿、冶炼废水处理装置的设计与制造	(104)
第一节	稀土选矿废水处理装置的设计与制造	(104)
第二节	稀土冶炼废水处理装置的设计与制造	(111)
第七章	稀土选矿、冶炼废水处理装置的应用	(116)
第一节	赣州龙南稀土矿山矿点简介	(116)
第二节	稀土选矿废水稀土回收及氨氮处理技术方案	(117)
第三节	江西赣州龙南稀土矿山矿点工业化实验	(118)
第四节	稀土冶炼废水稀土回收及氨氮处理技术方案	(119)
第五节	广东德庆兴邦稀土冶炼废水工业化实验	(119)
第六节	处理成本估算及经济效益分析	(120)
参考文献		(122)

第一章 稀土及离子型稀土矿

第一节 稀 土

稀土(rare earth)的字面意思是“稀有的土”，是一个历史沿用名称。18 世纪末期芬兰化学家约翰·加多林(John Gadolin, 1760—1852)(图 1-1)首先发现稀土物质钇(Y)，当时认为这种元素很稀少，而且那个时代习惯把不溶于水的固体氧化物称为“土”，故有“稀土”一名。

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对稀土元素的定义，稀土元素总共 17 个，包括原子序数 57 到 71 的 15 个元素，即化学元素周期表中镧系元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)，以及与镧系 15 个元素化学性质相似的两个元素——钪(Sc)和钇(Y)。

随着科学认识的深入，后来发现稀土并不稀少，就元素丰度而言(以克拉克值计)，含量较少的铕(Eu)、铽(Tb)、钬(Ho)、铥(Tm)和镱(Yb)也超过常见金属铋(Bi)、银(Ag)、汞(Hg)的元素丰度，稀土元素在地壳中的总含量为 153g/t，大大超过了铜(100g/t)、锌(50g/t)、锡(40g/t)和铅(16g/t)(图 1-2)。



图 1-1 约翰·加多林(引自维基百科)
(Johan Gadolin, 1760—1852)

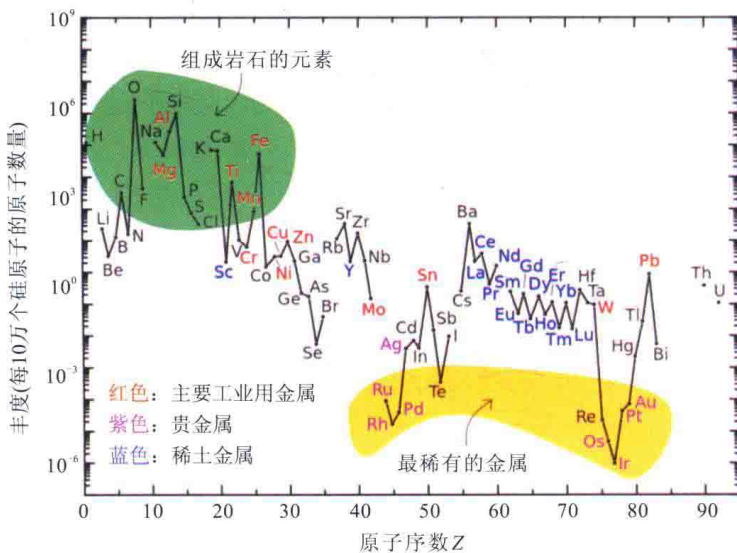


图 1-2 稀土元素与其他元素的丰度(Haxel et al, 2002)

稀土不是土,而是金属元素,因而对“稀土”的正确理解应该是“稀土金属”(rare earth metal)(陶正章,1962;徐光宪,1995)。

从 1794 年首先发现钇,到 1947 年从核反应堆裂变产物中分裂出铀,全部稀土元素的发现历时 150 年。钪和钇与其他 15 种稀土元素同属于元素周期表第 III B 族,性质十分相似。钪元素的分布较为分散,是典型的分散型元素;铀是放射性元素,在自然界中极其稀少。从产出状况而言,钪和铀与其他稀土元素在矿物中极少共生,故在稀土开采与生产中一般不包括它们。

第二节 稀土元素的分类及电子层结构

稀土元素化学性质十分相近。根据稀土矿物的形成特点和分离工艺上的要求及稀土硫酸盐的溶解度差异,将稀土元素分为两组或三组。二分法的依据是稀土矿物特性,见表 1-1。三分法又有两种分类方法,分别依据的是稀土元素硫酸复盐的溶解度和它在萃取分离中的酸度,后者的具体分类见表 1-2。

表 1-1 以矿物特性为依据的稀土分类

分类	元素
钪组(轻稀土)	镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)
铈组(重稀土)	铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铈(Y)、钪(Sc)

表 1-2 以萃取分离中酸度为依据的稀土分类

分类	元素
轻稀土	镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)
中稀土	钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)
重稀土	铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铈(Y)、钪(Sc)

各国科学界表示稀土元素的符号不尽相同。国际上常用“R”表示,德国用“RE”表示,法国用“TR”表示,俄罗斯用“P3”表示,我国多用“RE”表示。单独表示镧系元素用“Ln”(吴文远,2005;Henderson,2013)。

镧系元素的最外层电子已填充到 $6s^2$,次外层 $5s^2 5p^6$ 也已填满,5d 或空或仅有一个电子,而处于内层的 4f 电子却刚刚开始填充,从镧到镱充满共有 14 个电子,即镧系元素的最外层电子结构可以表示为 $5s^2 5p^6 5d^{(0,1)} 6s^2$ 。与钪、钇的最外层电子结构 $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ 和 $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ 相比较,结构基本相同,都是 $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{(0,1)} ns^2$,这是 17 种稀土元素化学性质十分相近的根本原因,因此,以普通化学方法很难将稀土元素分离。

稀土元素易于电离掉 ns^2 电子及 $(n-1)d^1$ 或 $4f^1$ 电子而呈正三价的离子,因而稀土不仅是金属元素,而且还是十分活泼的金属元素,活泼性仅次于碱土金属。此外,根据洪德规则(Hund's Rules),在原子或离子的电子层结构中,当同一亚层处于全空、全满或半丰满状态时比较稳定,所以 4f 亚层处于 $4f^0$ (La^{3+})、 $4f^7$ (Gd^{3+}) 和 $4f^{14}$ (Lu^{3+}) 时比较稳定。在它们左侧的元素钪和镨,最初填充时 4f 电子结合力较弱,钪趋向于形成稳定的钪结构,因而这些元素在外

界氧化剂的作用下表现出四价状态。而在左侧的元素钇、铈、镧, 4f 电子处于比较稳定的状态, 所以在外界还原剂的作用下, 参与成键的只有 6s 电子, 因此呈二价状态。稀土元素的价态, 除电子层结构原因外, 也会受到动力学和热力学因素的影响而出现其他形式的变价。

镧系元素的离子中, 电子层数都是 5 层, 但由于镧系原子核离子的最高能级中, 电子的有效电荷 Z 随原子序数的增加而增加, 电子依次填入 4f 内层, 而外层保持不变。因为 4f 电子的径向分布不可能完全屏蔽核电荷对外层电子的引力, 核电荷的增加对外层电子的引力也增大, 因而造成镧系元素原子和正三价离子半径也随之减小, 这一现象被称为镧系收缩。镧系收缩现象是导致其化合物性质变化的原因, 如镧系元素的碱性随原子序数的增加而减弱、络合物稳定性随原子序数增加而增强等(张若桦, 1987; 王中刚, 1989)。

第三节 稀土元素的性质

当今世界, 大量新技术发明均与稀土有关, 故稀土有“万能之土”之说, 这些都源于稀土金属的独特性能。

一、稀土元素的物理性能

稀土元素重要的物理特性主要体现在其光磁性能上, 除镧和镱的 4f 亚层为全空或全满外, 其余稀土元素的 4f 电子可在 7 个电子轨道间任意分布, 从而产生千变万化的能级和谱线。未充满 4f 电子层的原子或离子大约有 30 000 条可观察到的谱线, 远多于 d 层和 p 层电子未充满的原子或离子, 因此, 稀土元素可以吸收或发射从紫外至红外的各种光谱线。各类特种光学玻璃和陶瓷的制备皆是稀土特殊光学性能的应用。

镧系元素的电子层结构和 4f 轨道中未充满的电子运动特点使它具有优异的磁学性能。按照 4f 轨道电子的分布规律, 稀土元素的磁性呈现出以下特点: ①除了 La(f^0) 和 Lu(f^{14}) 外, 其他镧系元素离子(Ⅲ)都含有未成对的电子, 因此这些元素具有顺磁性, 并且离子(Ⅲ)的磁矩大于铁、钴、镍等过渡族元素。②镧系金属的磁性除主要取决于 4f 轨道中未充满的电子运动特点外, 还与金属的晶体结构有关。常温下稀土金属一般呈顺磁性, 在较低温度下, Tb、Dy、Ho、Er、Tm 等金属会由反铁磁性转变为铁磁性, Gd 由顺磁性转变为铁磁性。③稀土元素与非零磁矩的 3d 金属(Mn、Fe、Co、Ni)形成的金属化合物具有优良的磁学性能, 其中, 重要的磁性化合物有 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等(王星堂, 1989)。

二、稀土元素的化学性质

稀土元素化学活性高, 其活性按铈、钇、镧顺序递增。其中, 镧、铈和铈最活泼, 而后按镨、钕至镱顺序递减。稀土金属燃点很低, 铈为 160°C , 镨为 290°C , 钕为 270°C , 极容易同氧、氢、卤族元素、硫、氮、碳等生成稳定的化合物。稀土金属可使水分解, 能溶于无机酸, 但与碱不发生作用。稀土金属能同多种金属元素生成金属间化合物或合金。

稀土金属在室温下, 能与空气中的氧作用生成氧化物。铈生成 CeO_2 , 镨生成 Pr_6O_{11} ($4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$), 铽生成 Tb_4O_7 ($2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$), 其他则生成 RE_2O_3 型氧化物。在空气中加热至 200°C 以上时氧化速度迅速提高。

稀土金属在室温下能吸收氢, 温度升高吸收加快, 当加热到 250°C 以上时, 剧烈地吸收氢,

生成组成为 REH_x ($x=2, 3, \dots$) 的氢化合物。然而在真空条件下加热到 $1\ 000^\circ\text{C}$ 以上, 可以完全排除氢。

无论是熔融金属还是固体金属, 在高温下均能生成组成为 REC_2 型的碳化物和组成为 REN 型的氮化物。碳化物遇湿空气容易被水分解生成乙炔和碳氢化合物(约 $70\% C_2H_2$ 和 $20\% CH_4$)。碳化物能固溶在稀土金属中。

稀土金属与硫蒸气作用生成 RE_2S_3 、 RE_3S_4 和 RES 型硫化物(用硫化氢作用于金属氯化物亦可制得), 硫化物的特点是熔点高、化学稳定性强和耐腐蚀。

在高于 200°C 的温度下, 稀土金属均能与卤素发生剧烈反应, 主要生成 REX_3 型的三价盐, 其作用强度由氟向碘递减。而钐、铈还能生成 REX_2 型的盐, 铈生成 REX_4 型的盐, 但不稳定。除氟化物外, 所有无水卤化物都有很强的吸湿性, 水解而生成 $REOX$ 型的卤氧化物, 其强度由氯向碘递增。

稀土元素能与铍、镁、铝、镓、铟、铊、铜、银、金、锌、铬、汞、铋、铟、锡、钴、镍、铁等金属元素作用, 生成组成不同的金属间化合物。例如, 与镁生成 $REMg$ 、 $REMg_2$ 、 $REMg_4$ 等化合物(稀土金属微溶于镁中, 除 La 外, 其溶解度随原子序数增加而逐渐增大); 与铝生成 RE_3Al 、 RE_3Al_2 、 $REAl$ 、 $REAl_2$ 、 $REAl_3$ 、 $REAl_4$ 等化合物; 与钴生成 $RECO_2$ 、 $RECO_3$ 、 $RECO_4$ 、 $RECO_5$ 、 RE_2Co_{17} 、 $SmCO_5$ 等磁性化合物, 其中以 $SmCo_5$ 的磁性最强; 与镍生成 $LaNi$ 、 $LaNi_5$ 、 La_3Ni_5 等化合物; 与铜生成 YCu 、 YCu_2 、 YCu_4 、 YCu_5 、 $NdCu_5$ 、 $CeCu$ 、 $CeCu_2$ 、 $CeCu_4$ 、 $CeCu_6$ 等化合物; 与铁生成 $CeFe_3$ 、 $CeFe_2$ 、 Ce_2Fe_3 、 YFe_2 等化合物, 但镧与铁只生成低共熔体, 镧铁合金的延展性很好。稀土与碱金属及钙等均生成不互溶的体系。稀土在锆、铌、钽中溶解度很小, 一般只形成低共熔体。稀土与钨、钼不能生成化合物(苏锵, 1993; 吴文远, 2005)。

第四节 稀土的应用

稀土金属有着广泛的工业及军事用途, 是有着重要战略价值的高科技元素, 因而有“军工金属”“工业黄金”“工业维生素”之称。图 1-3 显示了稀土金属在冶金和非冶金领域中的具体应用情况。

稀土的掺杂或复合, 可以大幅度提高用于制造坦克、飞机、导弹的钢材、铝合金、镁合金、钛合金的性能, 进而带来军事科技的跃升。从一定意义上来说, 美军在冷战后几次局部战争中所显示出的压倒性优势是取决于其在金属材料领域的领先地位。

在冶金工业中, 稀土金属加入钢中, 能起到精炼、脱硫、中和低熔点有害杂质的作用, 并可以改善钢的加工性能。稀土硅铁合金、稀土硅镁合金可作为球化剂用来生产稀土球墨铸铁, 这种球墨铸铁特别适用于有特殊要求的复杂球铁件, 被广泛用于汽车、拖拉机、柴油机等机械制造业。稀土金属添加至镁、铝、铜、锌、镍等有色合金中, 可以改善合金的物理化学性能, 并提高合金室温及高温机械性能。

石油化工行业中, 添加稀土元素制成的分子筛催化剂具有活性高、选择性好、抗重金属中毒能力强的优点, 因而取代了硅酸铝催化剂用于石油催化裂化过程。在合成氨生产过程中, 用少量的硝酸稀土作助催化剂, 其处理气量比镍铝催化剂多 1.5 倍。在合成顺丁橡胶和异戊橡胶过程中, 采用环烷酸稀土-三异丁基铝型催化剂, 所获得的产品性能优良, 具有设备挂胶少、运转稳定、后处理工序短等优点。复合稀土氧化物可以用作内燃机尾气净化催化剂, 环烷酸铈

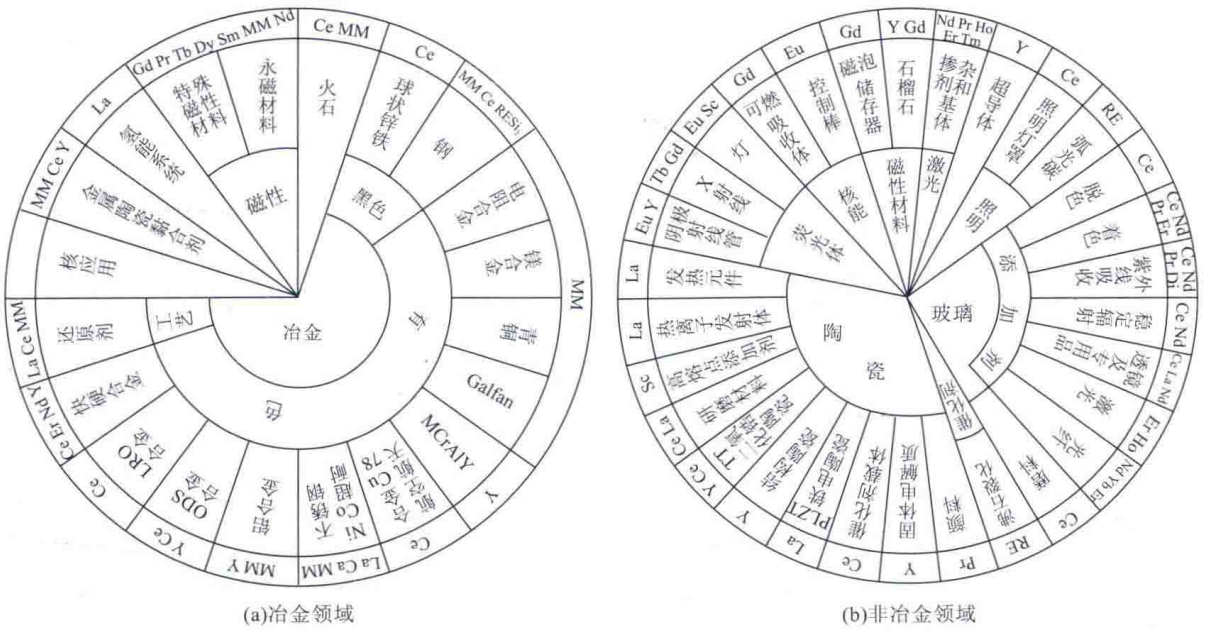


图 1-3 稀土金属在冶金和非冶金领域中的具体应用

(引自 Gupta et al, 1992)

还可用作油漆催干剂等。

在玻璃陶瓷应用方面，稀土氧化物或经过加工处理的稀土精矿，可作为抛光粉广泛用于光学玻璃、眼镜片、显像管、示波管、平板玻璃、塑料及金属餐具的抛光。在熔制玻璃过程中，可利用二氧化铈对铁的强氧化作用，降低玻璃中的铁含量，以达到脱除玻璃中绿色的目的；添加稀土氧化物可以制得不同用途的光学玻璃和特种玻璃，其中包括能通过红外线、吸收紫外线的玻璃，耐酸及耐热的玻璃，防 X 射线的玻璃等。在陶釉和瓷釉中添加稀土，可以减轻釉的碎裂性，并能使制品呈现不同的颜色和光泽，这是目前陶瓷工业中广泛采用的一种工艺。

稀土金属在新材料开发中也扮演着重要的角色，稀土钴及钕铁硼永磁材料具有高剩磁、高矫顽力和高磁能积性。稀土永磁微电机被广泛用于电子及航天工业；纯稀土氧化物和三氧化二铁化合而成的石榴石型铁氧体单晶及多晶，可用于微波与电子工业；用高纯氧化钕制作的钕铝石榴石和钕玻璃，可作为固体激光材料；稀土六硼化物可用于制作电子发射的阴极材料；镧镍金属是 20 世纪 70 年代发展起来的储氢材料；铬酸镧是高温热电材料；当前世界各国采用钡钕铜氧元素改进的钡基氧化物制作的超导材料，可在液氮温区获得超导体，使超导材料的研制取得突破性进展。此外，稀土还广泛用于照明光源、投影电视荧光粉、增感屏荧光粉、三基色荧光粉、复印灯粉。在轻纺工业中，稀土氯化物广泛用于鞣制毛皮、皮毛染色、毛线染色及地毯染色等方面。

农业方面的应用研究结果表明，稀土元素可以提高植物的叶绿素含量，增强光合作用，促进根系发育，增加根系对养分的吸收。稀土能促进种子萌发，提高种子发芽率，促进幼苗生长，还具有使某些作物增强抗病、抗寒、抗旱的能力，向田间作物施用微量的硝酸稀土，可使产量增加 5%~10%，使用适当浓度稀土元素能促进植物对养分的吸收、转化和利用。用稀土拌种的玉米比不用稀土拌种的玉米出苗、拔节早 1~2 天，株高增加 0.2m，早熟 3~5 天，而且籽粒饱满，增产 14%。大豆用稀土拌种，出苗提早 1 天，单株结荚数增加 14.8~26.6 个，3 粒荚数增

多,增产 14.5%~20.0%。喷施稀土可使苹果和柑橘果实的维生素 C 含量、总糖含量、糖酸比均有所提高,促进果实着色和早熟,并可抑制储藏过程中呼吸强度,降低腐烂率(张长鑫,1997; Pang et al,2002)。

第五节 稀土矿产类型

在目前已发现的 250 多种稀土矿物和含稀土元素的矿物中,适合现今选冶条件的工业矿物仅有 10 余种(大致分为 3 类)。

(1)含铈族稀土(镧、铈、铈)的矿物:氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、氟碳铈钙矿、氟碳钡铈矿和独居石。

(2)富钇及钆的矿物:硅铍钇矿、铈钇矿、黑稀金矿。

(3)含钇族稀土(钇、铈、铈、铈等)的矿物:磷钇矿、氟碳钙钇矿、钇易解石、褐钇铈矿、黑稀金矿。

我国各类稀土矿床中,主要的稀土矿物有 20 多种,表 1-3 为我国稀土矿床中主要稀土矿物。

表 1-3 我国稀土矿床中主要稀土矿物*

分类	矿物名称	化学分子式	$w(\text{RE}_2\text{O}_3)(\%)$	
			分析值	理论值
碳酸盐、氟碳酸盐	氟碳铈矿	$\text{Ce}[(\text{CO}_3)\text{F}]$	74.89	74.77
	氟碳钙铈矿 ^b	$\text{Ce}_2\text{Ca}[(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$	60.30~63.30	60.89
	氟碳钡铈矿 ^b	$\text{Ba}(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	47.31~52.19	51.55
	直氟碳钙钇矿 ^a	$(\text{Y},\text{Dy})[\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{F}]$	35.35	—
	黄河矿 ^b	$\text{Ba}(\text{Ce},\text{La},\text{Nd})(\text{CO}_3)_2\text{F}$	35.40~39.71	39.39
	镧石	$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	54.65	54.21
	碳钙铈矿 ^c	$\text{Ce}(\text{Ca},\text{Sr})[(\text{CO}_3)_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	48.72	—
	碳铈钠石 ^b	$(\text{Sr},\text{RE},\text{Ba})(\text{Ca},\text{Na})(\text{CO}_3)_2$	21.98	—
磷酸盐	独居石	$(\text{Ce},\text{La})[\text{PO}_4]$	65.13	69.73
	磷钇矿	$\text{Y}[(\text{PO}_4)]$	61.02	61.40
	水磷铈石	$\text{Ce}[(\text{PO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	63.68	64.88
氧化矿	褐钇铈矿	$\text{Y}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$	39.94	—
	易解石	$(\text{Ce},\text{Th},\text{Y})(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_5$	29.36	—
	黑稀金矿	$(\text{Y},\text{U})(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_5$	20.82	—
	铈铈钙钇矿	$(\text{Na},\text{Ce},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$	28.71	—

续表 1-3

分类	矿物名称	化学分子式	$w(\text{RE}_2\text{O}_3)(\%)$	
			分析值	理论值
硅酸盐	褐帘石	$(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	23.12	—
	硅铈钨矿	$\text{Ce}_4\text{Fe}_3\text{Ti}_3[(\text{Si}_2\text{O}_7)]_2\text{O}_8$	46.24	—
	硅铈钨矿	$\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2$	51.51	55.40
	羟硅铈钙矿	$\text{Ce}_3\text{Ca}_2[(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3](\text{F}, \text{OH})$	61.9	61.00
	绿层硅铈钨矿	$\text{CeNa}_2\text{CaTi}[\text{Si}_4\text{O}_{15}\text{F}_3]$	18.55	—
	羟硅铈钨矿	$(\sum \text{Ce}, \sum \text{Y})_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	54.58	—

* 数据来源:尹明、李家熙,2011:a,b,c 参考《稀有金属矿产地质勘查规范》(DZ/T 0203—2002)。

国外的稀土岩浆矿床主要是碱性-超基性系列,工业意义最大的稀土矿床均为与碱性系列的岩石或碱性、次碱性花岗岩有关的热液矿床,未发现工业意义极大的沉积变质-热液交代型铈-稀土-铁矿床,次生矿床则为规模巨大的综合砂矿。我国稀土岩浆岩矿床主要为花岗岩类,与碱性、次碱性花岗岩有关的热液矿床不发育,次生矿床主要是以独居石和磷钨矿为主的海滨砂矿,各种类型的离子型稀土矿床在我国具有重大的工业意义。

第六节 稀土资源概况

稀土元素在地壳中丰度不低,绝对量很大,但在地球表层(地表以下 16km 内)的存在比较分散,这势必带来选矿的困难。到目前为止,真正可开采的稀土矿并不多,从此意义上来讲,稀土矿仍然是稀有的矿产资源,而且稀土矿在世界范围内分布极不均匀,主要集中在中国、美国、印度、俄罗斯、南非、澳大利亚、加拿大、埃及等几个国家。中国稀土资源储量占比曾经为全球最高,但近 20 年来随着大量的开采和生产,资源大国优势已不复存在。

中国目前处于敞开大门不计成本地向世界供应稀土的状态。意大利稀土问题研究专家德古拉伯爵在其文章中称:中国稀土在世界的比例,不久前说的是 85% 以上,但是当前中国的实际稀土量已经不足世界的 30%。美国、俄罗斯以及一些自身拥有稀土资源的欧洲国家均从中国进口稀土。日本已经囤积的稀土足够它们国内使用 100~300 年。20 世纪末至 21 世纪初,稀土资源拥有国在世界稀土储量中的占比变化情况见图 1-4。亚洲国家除中国外,印度和马来西亚也有少量稀土资源。

中国主要稀土矿有白云鄂博稀土矿、山东微山稀土矿、冕宁稀土矿、江西风化壳淋积型稀土矿、湖南褐钨铋矿和漫长海岸线上的海滨砂矿等。白云鄂博稀土矿与铁共生,主要稀土矿物有氟碳铈矿和独居石,其比例为 3:1,都达到了稀土回收品位,故称混合矿,稀土总储量 REO 为 3 500 万 t,曾约占世界储量的 38%,为大规模稀土矿。微山稀土矿和冕宁稀土矿以氟碳铈矿为主,伴生有重晶石等,是组成相对简单的一类易选的稀土矿。江西风化壳淋积型稀土矿是一种新型稀土矿种,它的选冶相对比较简单,且含中重稀土较高,是一类极具潜力的稀土矿种。

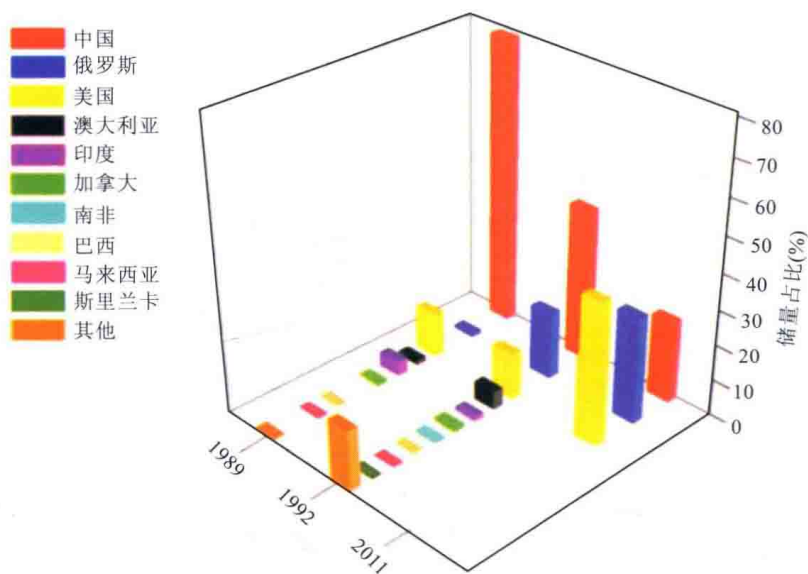


图 1-4 全球稀土资源拥有国家稀土储量的占比变化
(数据来源: Hedrick, 2010; 中华人民共和国国务院办公厅, 2012)

海滨砂分布在整个南海海岸线及海南岛、台湾岛海岸,有近代沉积砂矿和古砂矿两种。从海滨砂中回收钛铁矿和锆英石时,所产生的副产品独居石和磷钇矿可作为稀土矿源加以回收。简而言之,中国稀土资源储量大,矿种和稀土元素齐全,稀土品位高。

印度的稀土主要为砂矿,其独居石开采从 1911 年开始,最大矿床分布在喀拉拉邦、马德拉斯邦和奥里萨拉邦。位于南部西海岸的恰瓦拉和马纳范拉库里奇,即有名的特拉范科大矿床,它在 1911—1945 年间的供矿量占世界的一半,现在仍然是重要的稀土地。1958 年勘探铀、钍资源时,在比哈尔邦内陆的兰契高原上还发现了一个新的独居石和钛铁矿矿床,规模巨大。印度独居石钍(ThO_2)含量高达 8%。在马纳范拉库里奇开采的重砂独居石占 5%~6%,钛铁矿占 65%,金红石占 3%,锆英石占 5%~6%,石榴石占 7%~8%。马来西亚主要从锡矿的尾矿中回收独居石、磷钇矿和铈钇矿等稀土矿物,曾一度是世界重稀土和钇的主要来源。

整个美洲都蕴藏着稀土资源。由于 20 世纪末至 21 世纪初采取了资源保护政策,美国稀土资源占比目前跃居世界首位,主要有氟碳铈矿、独居石及在选别其他矿物时作为副产品回收的黑稀金矿、硅钨钇矿和磷钇矿。位于加利福尼亚的圣贝迪诺县的芒廷帕斯矿,是世界上最大的单一氟碳铈矿。该矿山 1949 年勘探放射性矿物时被发现,稀土品位为 5%~10% REO,储量达 500 万 t 之多,是一大型稀土矿。美国开采独居石较早,20 世纪末还在开采的砂矿是佛罗里达州的格林科夫斯普林斯矿,矿床长约 19km,宽 1.2km,厚 6m,独居石较为丰富。此外,北卡罗来纳州、南卡罗来纳州、佐治亚州、爱达荷州和蒙大拿州也有砂矿分布,储量也相当可观。南美大国巴西是世界稀土生产的最古老国家,1884 年开始向德国输出独居石,曾一度名扬世界。巴西的独居石资源主要集中于东部长达约 643km 的沿海地区,从里约热内卢到北部福塔莱萨,矿床规模很大。北美的加拿大铀矿中富产稀土,是其主要稀土来源。位于安大略省布莱恩德里弗-埃利特湖地区的铀矿,主要由沥青铀矿、钍铀矿和独居石及磷钇矿组成,在湿法提铀时,可把稀土提取出来。魁北克省奥卡地区的烧绿石矿,也有很丰富的潜在稀土资源。纽芬兰岛和拉布拉多省境内的斯特伦奇湖矿,也含有钇和重稀土。全球稀土矿产分布如图 1-5 所示。

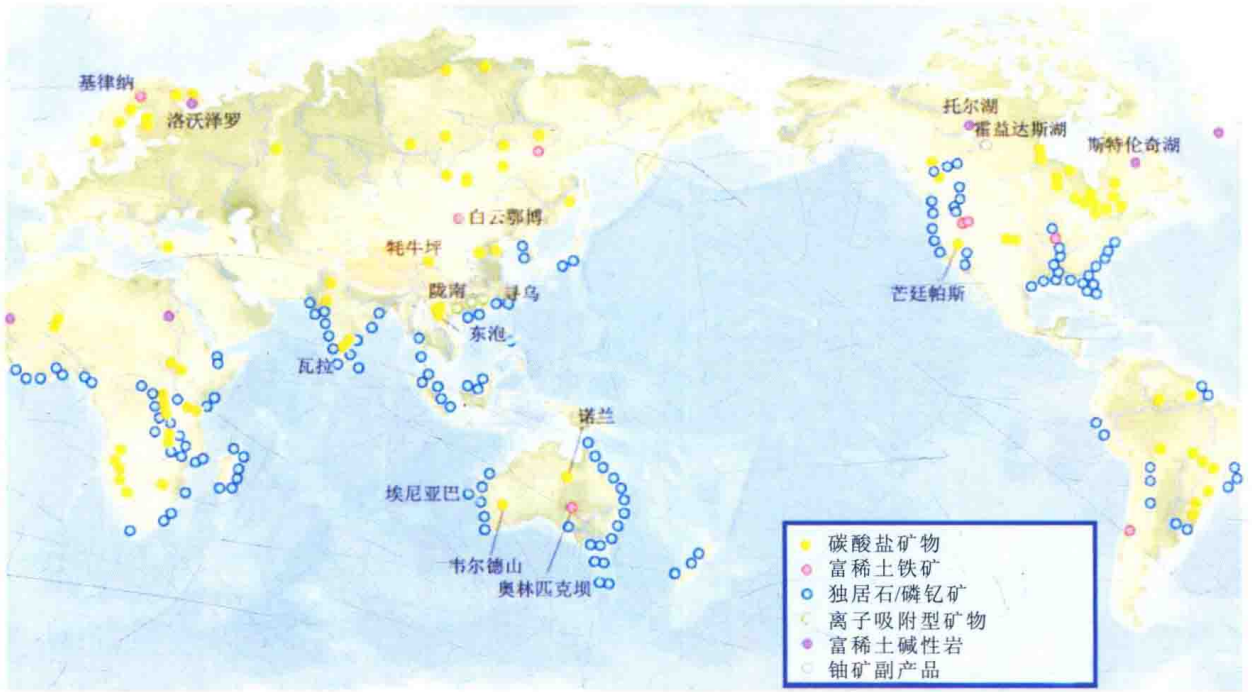


图 1-5 全球稀土矿产分布

俄罗斯及前独联体其他国家的稀土储量很大,主要是伴生矿床,位于科拉半岛,存在于碱性岩中含稀土的磷灰石。主要稀土来源就是从磷灰石矿石中进行回收,此外,在磷灰石矿石中,还可回收的稀土矿物有铈铋钙钛矿,含稀土量为 29%~34%。在赫列比特和森内尔还存在氟碳铈矿。

澳大利亚是独居石的生产大国,独居石是作为生产锆英石和金红石及钛铁矿的副产品加以回收的。砂矿主要集中在西部地区。澳大利亚也产磷钇矿。可开发利用的稀土资源还有位于昆士兰州中部艾萨山的采铀尾矿,南澳大利亚州罗克斯伯唐斯铜、铀金矿床。

南非共和国是非洲地区最重要的独居石生产国。位于开普省的斯廷坎普斯克拉尔的磷灰石矿,伴生有独居石,是世界上唯一单一脉状型独居石稀土矿。东南海岸查兹贝的海滨砂中含有稀土,在布法罗萤石矿中也伴生独居石和氟碳铈矿,均为该国计划和研究回收的稀土资源。埃及则从钛铁矿中回收独居石。矿床位于尼罗河三角洲地区,属于河滨砂矿,矿源由上游风化的冲积砂沉积而成,独居石储量约 20 万 t。

第七节 离子型稀土矿

从矿床成因角度,离子型稀土矿称为风化壳淋积型稀土矿(池汝安等,2006)。地壳表层富含稀土矿物的岩浆型花岗岩和火山岩,经风化作用而形成风化壳,其主要矿物成分为高岭石、埃洛石、蒙脱石和水云母,原岩中的稀土矿物,如氟碳酸盐、硅铍钇矿等在风化作用中解离出稀土离子,而解离出的稀土离子以水合稀土离子或稀土羟基水合离子的形式吸附在黏土颗粒之上(此过程可由图 1-6 示意),从而形成风化壳淋积型稀土矿床。

离子型稀土矿实际上是吸附了稀土离子的黏土颗粒聚集体,因而这种矿源分布于距离地

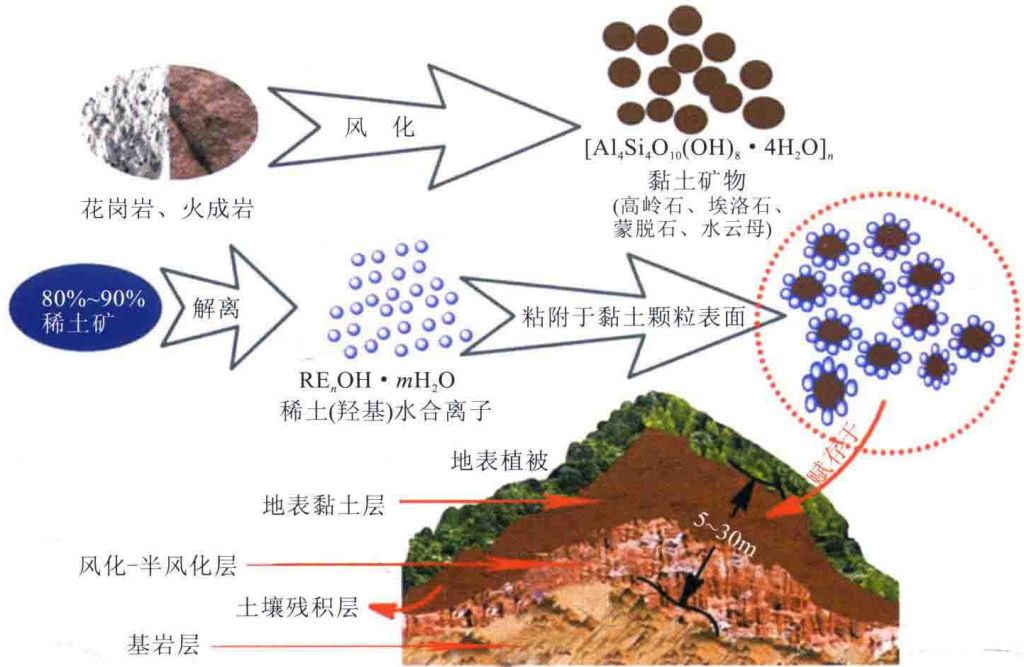


图 1-6 离子型稀土矿的形成、富集与赋存

表 5~30m 的土壤层和风化壳残积层,这就决定了这种矿种的选矿矿料是广布于地表的土壤层和风化壳残积层,这也是离子型稀土矿开采过程中对地表植被及地表环境破坏和污染严重的根本原因。风化壳淋积型稀土矿中,稀土元素的赋存状态是吸附于黏土颗粒上的稀土离子,它另外的名称是“离子吸附性稀土矿”或“离子型稀土矿”。风化壳淋积型稀土矿形成的关键因素,除原岩性质外便是风化地质作用,而风化作用则与环境条件密切相关。我国江南湿热的古气候使得含稀土矿物的原岩风化作用强烈,这一地域性地质作用条件决定了离子型稀土矿的分布区域。图 1-7 为我国南方诸省离子型稀土矿的储量占比。

就世界范围而言,离子吸附型稀土矿是我国独特的中重稀土资源,主要分布在我国以江西为代表的长江以南的 6 个省,其中,江西赣州离子型稀土资源总量占全国离子型稀土矿藏总量的 32.4%,开采量占全国同类矿藏开采总量的 50%,江西省离子型稀土资源总量占全国离子型稀土矿藏总量的 36%。2008 年国内探明的离子型稀土矿共计 805 万 t,其中,江西省资源量约为 283 万 t,居全国第一位,并且 90% 分布在赣州。

离子型稀土矿中,稀土离子的载体黏土矿物颗粒的主要物质成分是铝硅酸盐,矿物类别以高岭石、埃洛石、蒙脱石和水云母为主。这些矿物颗粒之所以能够吸附稀土离子于其上,主要归结为两个原因:一是这些铝硅酸盐质颗粒表面存在大量的表面羟基(以硅羟基为主),在水中羟基氢解离后,颗粒表面带负电荷,可以吸附稀土离子;二是矿物在风化破碎过程中,晶格边缘化学键不平衡,可引起少量阳离子交换,如高岭石及埃洛石。埃洛石即含 95% 高岭土的含水硅酸盐,类似高岭石的离子交换效应也同样存在,而蒙脱石晶体片层间除水分子外,环境水中所携带的稀土离子亦会充填于其间,并可与蒙脱石结构中的阳离子发生交换。不同矿物成分对稀土离子的交换能力不一样,一般而言,黏土颗粒中矿物的离子交换能力顺序如下:蒙脱石 > 埃洛石 > 伊利石 > 高岭石。