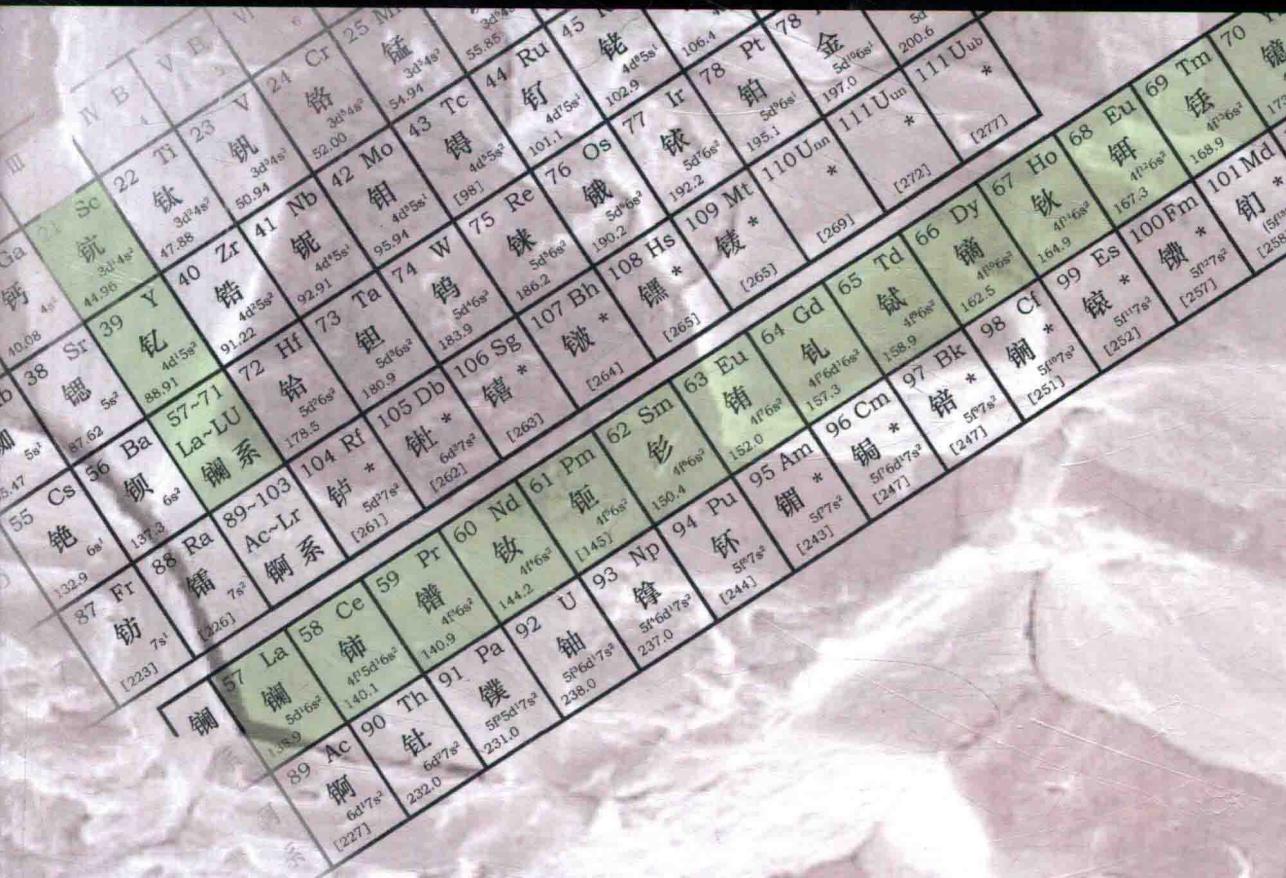


稀土矿物加工

池汝安 王淀佐 著



科 学 出 版 社

稀土矿物加工

池汝安 王淀佐 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

随着稀土应用的不断扩大,稀土已成为世界紧俏的战略资源,特别是富含中重稀土的资源。稀土资源的开发与高效利用得到了高度的关注,产生了大量的科研成果,积累了丰富的生产实践经验。《稀土矿物加工》是作者以1996年出版的《稀土选矿与提取技术》一书为基础,进行了修改和补充,新增了稀土选矿与提取的最新成果,其中包括作者课题组在国家自然科学基金和教育部创新团队资助下获得的主要创新成果。

本书系统地介绍了稀土矿床和稀土矿物的形成、分类及特征以及稀土在矿石中的赋存机理,阐述了岩石在风化体系中稀土迁移、富集和配分变异的地球化学新发现。本书重点讨论各工业稀土矿物,包括氟碳铈矿、独居石、混合稀土矿、风化壳淋积型稀土矿、磷钇矿、含铌稀土矿、伴生稀土矿和伴生钪矿物的物理化学性质及分选性能,总结了国内外在稀土矿物加工、稀土提取、稀土矿物分解和冶炼的新工艺及新技术。

本书可供从事稀土生产、设计、研究和管理的工程技术人员以及高等院校有关专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土矿物加工/池汝安,王淀佐著. —北京:科学出版社,2014.6

ISBN 978-7-03-040931-7

I . ①稀… II . ①池… ②王… III . ①稀土矿物-选矿 IV . ①TD955

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 120582 号

责任编辑:韦 沁 韩 鹏 / 责任校对:鲁 素 钟 洋

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2014年6月第一次印刷 印张:32 3/4 插页:1

字数:776 600

定价:188.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)





王淀佐，1934年出生，辽宁省锦县人，1961年毕业于中南矿冶学院。王淀佐教授是著名的矿物工程学家，曾任中南工业大学校长、北京有色金属研究总院院长、中国工程院常务副院长、国际矿物加工理事会主席等。现任北京有色金属研究总院名誉院长、中南大学教授、博士生导师。王淀佐教授是中国科学院院士、中国工程院院士、美国国家工程科学院外籍院士、俄罗斯圣彼得堡工程院院士。2010年，国际矿物加工理事会在第25届澳大利亚大会上授予他有卓越科学贡献的“终身成就奖”。



池汝安，1959年生，福建省宁化县人，教授，工学博士，博士生导师，国家杰出青年科学基金获得者，国务院政府特殊津贴专家，湖北省有突出贡献的中青年专家。主要从事稀土选矿与提取技术研究。



谨以此书献给
为中国稀土事业默默奉献的同仁！

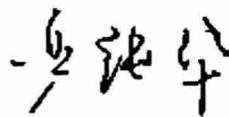
序

稀土具有独特的理化性质，在功能材料和器件中具有广泛的应用。稀土矿产资源的合理开发和高效利用是稀土科学、技术和产业可持续发展的基础。

全球目前开采的稀土矿物主要有氟碳铈矿、独居石和风化壳淋积型稀土矿等，这三类矿物约占稀土总量的 80% 以上。我国内蒙古的白云鄂博稀土矿是世界稀土总量最大的稀土矿，属于氟碳铈矿与独居石共生矿；四川的攀西稀土矿和山东的微山稀土矿是单一的氟碳铈矿，属易选稀土矿，主要产出轻稀土；风化壳淋积型稀土矿是我国独特的资源，主要分布于我国江西、广东和福建等南方七省区，具有矿点多、分布广、易开采、产品不含放射性和中重稀土配分高等特点。

欧美等国自 20 世纪上叶开始工业化开采稀土。我国稀土资源开采和利用起步较晚，但发展迅速。随着我国稀土资源开发和冶炼加工技术的快速发展，20 世纪 80 年代末我国已成为全球稀土生产和供应第一大国，而欧美等国都因开采技术、生产成本和环保等方面的问题相继停产。近年来，随着稀土在材料、能源和通讯等高新技术领域的重要性日益凸显，同时我国对稀土资源开采中的环境和生态要求愈加严苛，加之国内稀土应用量的大幅提高和相应调整出口量，欧美国家重启并迅速加强了对稀土资源的开发和利用工作。据悉，美国最大的稀土矿床 Mountain Pass 已于 2010 年年底重新开采，澳大利亚稀土矿也已在马来西亚加工生产。在稀土资源开发和利用方面，新一轮的国际竞争已经开始，如何应对这一局面，保持我国在稀土资源开采和冶炼技术上的优势，进一步完善科研、开发和产业格局，已成为我国稀土工作者的当务之急。

本书作者池汝安教授和他的导师王淀佐院士长期从事稀土选矿与提取方面的研究工作，参与并见证了风化壳淋积型稀土矿池浸、堆浸和原地浸出三代工艺的发明、发展和应用。本书是池汝安教授与王淀佐院士合著的《稀土选矿与提取技术》一书修订、补充后的版本，并更名为《稀土矿物加工》，书中增加了国内外稀土选矿与提取技术的最新进展，补充了他们近年来在该领域的重要研究成果，是稀土科学和技术领域科技人员、工程技术人员和青年学生的重要参考书。在国内外稀土资源开发研究快速发展、竞争日益激烈的今天，《稀土矿物加工》的出版适得其时且很有必要。



2013 年 9 月于燕园

前　　言

光阴似箭，岁月如梭。转眼之间，《稀土选矿与提取技术》的出版已有 17 年之久。这期间，随着稀土在高新科技领域的开发、应用和研究不断取得重大突破，稀土材料，特别是稀土永磁材料、发光材料和储氢材料等稀土功能材料，已成为拉动国民经济及国防建设持续稳定发展的重要支撑，并促进了相关产业和学科的发展与进步。随着稀土应用范围的扩大，稀土材料领域的蓬勃发展，稀土原料已成为世界紧缺资源，稀土选矿与提取技术得到了越来越多的关注。

稀土的重要性毋庸置疑，并早已被美国、西欧和日本等发达国家有关部门列为发展高新技术产业的关键元素和国家战略资源，最新开发的高科技材料中 25% 含有稀土。经过几代稀土科技工作者的努力，中国已成为稀土储量、稀土产量、稀土出口、稀土应用均居世界第一位的国家。中国稀土矿物种类齐全，有矿物型氟碳铈矿和独居石及风化壳淋积型稀土矿等稀土资源。

进入 21 世纪以来，中国稀土的开发和利用对全世界都有着深远的影响。稀土矿选矿和提取技术发展很快，使作者感到有必要更新《稀土选矿与提取技术》一书的某些内容，决定出版本书以飨读者。在原有的基础上，本书对每一章都作了适当的修改或补充。其中，对在我国有巨大贮量的氟碳铈矿的分选，新增了近几年的选矿技术和浮选药剂，并对其做了重要论述和比较；对我国所特有的风化壳淋积型稀土矿这一章节，新增内容较多，除对该矿的成矿原因、矿石中稀土及铝的赋存状态、稀土与黏土矿物的关系、稀土配分的变化规律进行了较深入的论述外，还着重介绍了稀土浸出的三代浸取工艺、理论基础和生产实践。此次修订，针对这十几年来稀土资源开发的科技进步，并结合本课题组的大量科研工作，增加相关内容，基本囊括了稀土选矿与提取的新技术、新工艺和新研究成果。

本书得以出版，要感谢科学出版社的大力支持和多方面的协助，要感谢国家自然科学基金委员会(59674021, 59725408, 50474022, 50574069, 50834006, 50974098, 51274152)、教育部“长江学者和创新团队计划”矿物处理过程强化创新团队(IRT0974)、国家自然科学基金专项基金项目(51344011)和武汉工程大学出版基金等的长期财政资助。我还要感谢课题组徐志高、肖春桥、余军霞、张越非和徐源来老师，周芳、何正艳、吴明和张臻悦博士研究生及张婷婷、詹斯维、王丽艳、张立才、阳慧芳、李琼、吴晓燕、刘哲、李娅丽、奉丽媛、陈久和李攀红等硕士研究生在本书稿修改过程中所提供的帮助。最后要特别感谢我的长期合作伙伴田君博士，我们多年来铸就的亦师亦友的深厚情谊，一直勉励着我们共同攀登稀土资源开发的科研高峰。

稀土产业属高附加值和高利润产业之一。我国稀土资源优势得天独厚,这为稀土矿物加工的发展和创新奠定了良好的基础。我希望这本书能为我国乃至世界的稀土资源开发起到抛砖引玉的作用。本书在编撰时,力图尽可能地反映稀土选矿与提取技术领域最新的研究进展,但由于作者水平有限,恐难尽如人意,敬请同仁们批评指正。

池汝安

于武汉南湖畔

2014年1月

目 录

序

前言

第1章 概论	1
1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度	1
1.1.1 稀土元素的概念	1
1.1.2 稀土元素的发现	2
1.1.3 稀土元素在地壳中的丰度	3
1.2 稀土元素的电子层结构和性质	3
1.2.1 稀土元素的电子层结构及其在周期表中的位置	3
1.2.2 稀土元素的物理性质	5
1.2.3 稀土元素的化学性质	7
1.3 稀土化合物	10
1.3.1 稀土难溶盐化合物	10
1.3.2 稀土可溶盐化合物	14
1.3.3 稀土配合物	18
1.4 稀土分离	21
1.4.1 溶剂萃取法	21
1.4.2 离子交换法	26
1.4.3 萃淋树脂法	28
1.4.4 稀土分离工艺	31
1.5 稀土应用	33
1.6 稀土元素分析	37
1.6.1 稀土总量分析	37
1.6.2 单一稀土的测定	41
1.7 世界稀土资源	42
1.7.1 世界稀土资源储量及分布	42
1.7.2 主要稀土资源国状况	44
1.7.3 世界稀土产量	46
第2章 稀土矿床	48
2.1 稀土矿床的特征	48
2.2 稀土矿床的分类	51
2.3 内生稀土矿床	51

2.3.1 与花岗岩有关的稀土矿床	51
2.3.2 与超基性岩-碱性岩-正长岩有关的稀土矿床	60
2.3.3 白云鄂博式铁-稀土-铌矿床	65
2.4 外生稀土矿床.....	69
2.4.1 风化壳稀土矿床	69
2.4.2 冲积砂稀土矿床	74
2.4.3 海滨砂稀土矿床	75
2.5 其他伴生稀土矿床.....	76
2.5.1 加拿大埃利奥特湖含稀土铀砾岩型矿床	76
2.5.2 澳大利亚奥林匹克坝矿床和韦尔德矿床	76
2.5.3 含稀土磷块岩矿床	77
2.5.4 含稀土伟晶岩矿床	78
2.6 国内外主要工业类型稀土矿床.....	78
2.7 国外中重稀土配分型稀土矿概况.....	79
第3章 稀土矿物	81
3.1 稀土矿物特性.....	81
3.2 稀土硅酸盐矿物.....	82
3.3 稀土氧化物矿物.....	87
3.3.1 简单稀土氧化物矿物	88
3.3.2 锆-钽-钛复杂稀土氧化物	89
3.4 稀土碳酸盐矿物.....	93
3.5 稀土氟碳酸盐矿物.....	94
3.5.1 稀土氟碳酸盐矿物分类	95
3.5.2 稀土氟碳酸盐矿物性质	97
3.6 稀土磷酸盐矿物	111
3.7 其他稀土盐矿物	113
3.8 稀土的主要工业矿物和含稀土的造岩矿物	115
3.9 稀土矿物的稀土配分	116
第4章 稀土矿浮选的选矿药剂及作用机理.....	119
4.1 捕收剂及其与稀土矿的作用机理	119
4.1.1 烷烃羧酸	120
4.1.2 烷基膦酸	122
4.1.3 羟肟酸	126
4.1.4 芳烃膦酸	130
4.1.5 芳烃羧酸	131
4.1.6 芳烃酰胺	132
4.1.7 组合药剂	134
4.2 抑制剂及其抑制机理	135

4.2.1 水玻璃(Na_2SiO_3)	135
4.2.2 铝盐	139
4.2.3 氟硅酸钠(Na_2SiF_6)	141
4.2.4 羧甲基纤维素(CMC)	142
4.2.5 复合抑制剂	142
4.2.6 柠檬酸	143
4.3 活化剂及其作用机理	144
第5章 氟碳铈矿	145
5.1 氟碳铈矿的矿石性质	145
5.2 氟碳铈矿矿石的选矿实践	146
5.2.1 微山稀土矿	146
5.2.2 冕宁稀土矿	152
5.2.3 氟碳铈矿尾矿的综合利用	160
5.2.4 美国芒廷帕斯稀土矿	167
5.2.5 越南都巴奥氟碳铈矿	168
5.3 其他氟碳稀土矿选矿	173
第6章 独居石	174
6.1 独居石矿床及性质	174
6.1.1 独居石矿床	174
6.1.2 独居石矿床的性质	175
6.2 独居石重砂的通用分选流程	176
6.2.1 重砂通用分选流程的制定	176
6.2.2 通用分选流程	178
6.3 风化壳矿床和冲积砂矿床重砂分选	181
6.3.1 风化壳矿床重砂分选独居石	181
6.3.2 冲积砂矿床分选独居石	183
6.4 海滨砂矿床重砂分选独居石	185
6.4.1 我国海滨砂选矿实践	186
6.4.2 国外海滨砂选矿实践	200
6.5 原生多金属矿分选独居石	207
6.6 独居石的浮选和细粒独居石的回收	208
6.6.1 独居石的浮选	209
6.6.2 细粒独居石的回收	210
第7章 混合稀土矿选矿	212
7.1 矿石性质	214
7.1.1 稀土元素的赋存状况	214
7.1.2 矿石的化学组成和矿物组成	215
7.1.3 矿物粒度分析	220

7.1.4 矿石的分选性能	220
7.2 混合稀土矿的浮选动力学	221
7.2.1 理论分析浮选速率方程的模型	221
7.2.2 混合稀土矿浮选动力学模型的验证	223
7.3 混合稀土矿的分选	225
7.3.1 磨矿工艺选择	225
7.3.2 焙烧磁选-浮选工艺	227
7.3.3 磁选-浮选工艺	229
7.3.4 优先浮选-弱磁选工艺	230
7.3.5 弱磁选-浮选-强磁选工艺	231
7.3.6 浮选-选择性絮凝脱泥工艺	231
7.3.7 优先联合选矿工艺	234
7.3.8 弱磁-强磁-浮选工艺	235
7.3.9 优质稀土精矿的回收	239
7.4 氟碳铈矿和独居石的分离	246
7.4.1 氟碳铈矿和独居石的分离研究	247
7.4.2 分选工艺研究	251
7.4.3 混合矿全浮分离氟碳铈矿和独居石	253
7.5 钨、钍、钪、萤石和钾等矿产资源综合利用	255
7.5.1 钨	255
7.5.2 钍	258
7.5.3 钪	262
7.5.4 萤石	262
7.5.5 富钾板岩	263
7.5.6 主要矿物开发利用情况	265
第8章 风化壳淋积型稀土矿	266
8.1 风化壳淋积型稀土矿的发现及命名	266
8.1.1 风化壳淋积型稀土矿的发现	266
8.1.2 风化壳淋积型稀土矿的命名	267
8.2 风化壳淋积型稀土矿的矿石学	268
8.2.1 成矿原因	268
8.2.2 矿床的分布	269
8.2.3 矿石的物理性质	271
8.2.4 矿石的化学性质	273
8.2.5 矿石的矿物组成和化学分析	274
8.2.6 矿石的波谱测试和表面性质	276
8.2.7 矿石的稀土品位	281
8.2.8 矿石中稀土和铝赋存状态	284

8.2.9 钷的行为	285
8.3 风化壳淋积型稀土矿中稀土的吸附	286
8.3.1 稀土在黏土矿物中的吸附与富集	286
8.3.2 黏土矿物的吸附特点	286
8.3.3 黏土矿物的膨胀性	287
8.4 风化壳淋积型稀土矿矿石的稀土配分	288
8.4.1 各稀土配分之间的关系	288
8.4.2 稀土矿稀土配分分类	289
8.4.3 稀土配分随矿体深度的变化规律	290
8.4.4 重稀土矿的形成	291
8.4.5 稀土配分的相关性分析	293
8.4.6 离子相稀土配分的四大效应	294
8.4.7 稀土配分计算混合稀土化合物的化学式量	295
8.5 风化壳淋积型稀土矿的稀土浸出理论基础	298
8.5.1 浸出化学基础	298
8.5.2 浸出水动力学	298
8.5.3 浸出动力学	299
8.5.4 浸取传质过程	300
8.6 风化壳淋积型稀土矿稀土浸出工艺	301
8.6.1 第一代浸出工艺	301
8.6.2 第二代浸出工艺	301
8.6.3 第三代浸出工艺	303
8.6.4 浸出工艺的发展趋势	311
8.7 浸出液中提取稀土工艺	312
8.7.1 风化壳淋积型稀土矿浸出液的净化	312
8.7.2 草酸沉淀稀土工艺	315
8.7.3 碳酸氢铵沉淀稀土工艺	324
8.8 风化壳淋积型稀土矿的绿色工艺发展	331
8.8.1 浸取工艺的选择	331
8.8.2 污染物的迁移富集	331
8.8.3 尾矿的综合治理	331
8.8.4 植被恢复与土地复垦	333
8.8.5 山体滑坡的预防	334
8.8.6 提取工艺绿色化学发展趋势	335
第9章 磷钇矿、含铌稀土矿和伴生稀土矿回收	337
9.1 磷钇矿的选矿	337
9.1.1 磷钇矿的浮选性能	337
9.1.2 磷钇矿选矿工艺	341

9.1.3 液-液萃取法回收微细粒磷钇矿	345
9.2 含铌稀土矿	349
9.2.1 褐钇铌矿	349
9.2.2 黑稀金矿和复稀金矿	354
9.2.3 钇铌钙钛矿	358
9.2.4 易解石	359
9.3 伴生稀土的回收	363
9.3.1 稀有金属矿石中的稀土回收	363
9.3.2 钒钛磁铁矿中稀土的回收	368
9.3.3 磷矿石中稀土的回收	372
第 10 章 锆的回收	378
10.1 概况	378
10.1.1 锆的发现	378
10.1.2 锆的地球化学	378
10.1.3 锆的资源	380
10.1.4 锆的化学性质及萃取机理	382
10.1.5 锆的富集、净化和精提	386
10.2 锆的分析	390
10.2.1 定性分析	390
10.2.2 定量分析	390
10.3 冶金渣和燃烧灰中回收锆	394
10.3.1 钨冶金渣中回收锆	394
10.3.2 炼锡渣中回收锆	396
10.3.3 炼钛渣中回收锆	396
10.3.4 铝土矿生产氧化铝中回收锆	396
10.3.5 炼铁渣中回收锆	397
10.3.6 煤炭灰中回收锆	397
10.3.7 磷灰石和非金属矿中回收锆	399
10.3.8 稀有金属矿石中回收锆	399
10.3.9 氯化烟尘中回收锆	399
10.4 矿物加工处理液中回收锆	400
10.4.1 钨原料处理液中回收锆	400
10.4.2 钨矿石处理液中回收锆	401
10.4.3 提钍液中回收锆	401
10.4.4 钛白粉水解母液中回收锆	401
10.5 原生矿中回收锆	404
10.5.1 白云鄂博铁-铌-稀土矿中回收锆	404
10.5.2 白云鄂博尾矿中回收锆	406

10.5.3 选钛尾矿中回收钪	407
10.5.4 风化壳淋积型稀土矿中回收钪	410
10.6 金属钪的制备及应用	411
10.6.1 金属钪的制备	411
10.6.2 钪的应用	412
10.7 回收钪的展望	413
第 11 章 稀土矿的分解及冶炼	414
11.1 稀土精矿的分解冶炼方法	414
11.1.1 酸法	414
11.1.2 碱法	416
11.1.3 氯化法	418
11.1.4 酸法、碱法及氯化法比较	424
11.2 主要稀土精矿的分解	424
11.2.1 氟碳铈矿分解	425
11.2.2 独居石分解	437
11.2.3 混合稀土矿分解	442
11.3 其他稀土精矿的分解	449
11.3.1 磷钇矿和含钨磷钇矿	449
11.3.2 褐钇铌矿和易解石	450
11.3.3 钇铌钙钛矿	452
11.3.4 硅铍钇矿和褐帘石	455
11.3.5 风化壳淋积型稀土矿	455
11.3.6 直氟碳钙钇矿	456
11.3.7 兴安石	457
11.3.8 磷灰石	458
11.4 化学法从稀土精矿中提取二氧化铈	461
11.4.1 精矿氧化焙烧化学法提铈	461
11.4.2 纯碱焙烧氟碳铈矿还原浸出提铈	462
参考文献	467
附录	483
附录 1 稀土元素的原子量和部分化合物的化学式量	483
附录 2 部分稀土矿稀土配分/%	484
附录 3 稀土矿物汉英词汇对照	499

第1章 概 论

1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度

1.1.1 稀土元素的概念

稀土是历史遗留名称,得名于18世纪。“稀”原指稀少,“土”是指其氧化物难溶于水的“土”性,其实稀土元素在地壳中的含量并不稀少,性质也不像土,而是一组活泼金属。

稀土元素是指周期表ⅢB族中,原子序数为21的钪(Sc)、39的钇(Y)和57~71的镧(La)至镥(Lu)的共17个元素。

原子序数57至71的15种元素中,只有镧原子没有f电子,其余14种元素均有f电子。国际理论与应用化学联合会(IUPAC)在1968年统一规定把镧及其以后的14种具有f电子的元素命名为镧系元素,把钪(Sc)、钇(Y)及镧系元素总称为稀土元素。

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),镥(Lu),它们位于周期表中第六周期,原子序数为57~71的位置上。

钇和镧系元素在化学性质上极为相似,有共同的特征氧化态(Ⅲ),钇的离子(Ⅲ)半径在镧系元素钬与铒的离子(Ⅲ)半径之间,在天然矿物中,它们相互共生,具有相同的地球化学和矿物化学性质,因此,自然地把它们放在一起作为稀土元素。钪和镧系元素也有共同的特征氧化态,在地壳的原生稀土矿中也发现有钪矿物伴生,例如白云鄂博稀土矿就存在钪矿物,因此把它划入稀土元素,但由于其离子半径和稀土相差较大,其化学性质不及钇相似于镧系元素,再加上它极为分散,除钪钇矿和水磷钪矿外,很少见独立矿物,所以在一般生产工艺中不把钪放在稀土元素之中。61号元素Pm是放射性元素,寿命最长的同位素¹⁴⁷Pm的半衰期也只有2.64年,它是铀的裂变产物,在天然矿物中是难以找到的,因此在稀土矿物处理和分离工艺中涉及很少(Chen and Borming, 1998)。

因此,除去钪和镨外,剩下的15种稀土元素根据钇和镧系元素的化学性质、物理性质和地球化学性质的相似性和差异性以及稀土元素在矿物中的分布和矿物处理过程中的需要,以钆为界把它们划分为轻稀土和重稀土两组,其中轻稀土又称铈组元素,包括La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu;重稀土又称钇组元素,包括Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu和Y。另外,依据稀土硫酸盐的溶解性,常常把稀土分为轻、中和重稀土3组。轻稀土为La,Ce,Pr,Nd;中稀土为Sm,Eu,Gd,Tb,Dy;重稀土为Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。

现代采用络合萃取法分离稀土工艺,得出了“四分组效应”关系,将稀土分为四组:铈组为La,Ce,Pr;钐组为Nd,Sm,Eu;铽组为Gd,Tb,Dy;铒组为Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。