

稀土和西部资源 开发与利用

XITU HE XIBUZIYUAN
KAIFA YU LIYONG

孙宏伟 詹晓力 主编



 中国轻工业出版社

稀土和西部资源 开发与利用

孙宏伟 詹晓力 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

稀土和西部资源开发与利用/孙宏伟,詹晓力主编. —北京:中国轻工业出版社,2003.8

ISBN 7-5019-3958-6

I. 稀… II. ①孙…②詹… III. ①稀土矿物-资源开发-研究-西北地区 ②稀土矿物-资源开发-研究-西南地区 ③稀土矿物-资源利用-研究-西北地区 ④稀土矿物-资源利用-研究-西南地区
IV. P578

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 026410 号

责任编辑:李颖 责任终审:滕炎福 封面设计:李云飞
版式设计:刘媛 责任校对:李靖 责任监印:吴京一

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

发行电话:010-65121390

印 刷:三河市宏达印刷有限公司

经 销:各地新华书店

版 次:2003年8月第1版 2003年8月第1次印刷

开 本:850×1168 1/32 印张:10.875

字 数:280千字

书 号:ISBN 7-5019-3958-6/TQ·273

定 价:25.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

30178K4X101ZBW

中国轻工业出版社读者服务部电话:010-65241695 传真:010-85111730

序

我国西部地大物博,各种特色的矿产资源、动植物资源十分丰富,其中稀土矿产资源的储量在世界上具有举足轻重的地位。稀土资源是不可再生战略性资源,特色动植物资源是关系到西部地区生态环境与可持续发展的资源,因此,如何最有效地开发和利用西部的特色资源并实现特色资源的保护性开发和利用,是我国亟待解决的在西部开发中存在的发展与保护的一对矛盾。

经过多年的发展,我国在世界上基本主导了稀土的矿产品市场,混合稀土产品市场和单一及高纯稀土市场。目前应致力于提高现有稀土产品的附加值并由普通原料型稀土产品向高新稀土材料器件,如稀土荧光显示材料、稀土永磁材料、储氢材料、磁制冷材料、磁致伸缩材料、信息材料、尾气净化器等方面发展,扩大其在高新技术产业、国防工业、石油化工、医药等方面的应用,培养创新性青年人才,重视具有我国自有知识产权的专利。与此同时,关注环保和资源的可持续有效利用,加强科学管理,提高稀土资源的利用率,减少飞散和流失,实现西部稀土资源的保护性开发与利用。同样,西部特色动植物资源的开发与利用取得了长足的进步,但也存在不合理的利用与非理性的掠夺性开发。科学地引导与指导特色动植物资源的种养殖,充分挖掘特色动植物资源的作用与功效,合理开发、利用与保护特色动植物资源,实现西部特色动植物资源可持续发展具有十分重要的意义。国家自然科学基金委员会就有关西部特色资源的开发、利用与保护方面的课题进行了广泛的资助,取得了丰硕的优秀成果,培育了优秀的研究群体。

2001 年是国家自然科学基金委员会成立 15 周年。为展示 15 年来资助项目的优秀成果,推进自然科学成果向工业应用的转化,

由国家自然科学基金委员会化学科学部主办,包头稀土高新技术产业开发区承办的全国稀土与西部资源开发基础研究及成果推广研讨会于2001年8月13日至16日在内蒙古包头市举行。这是国家自然科学基金委员会化学科学部首次与地方政府合作召开的研讨会。研讨会上,来自全国各地的知名稀土及西部资源研究专家学者、相关企业领导90余人共同探讨了我国稀土和西部资源开发战略,交流了研究成果和经验,有助于加强我国稀土基础研究与技术创新,落实“科教兴国”和“可持续发展战略”,依托科学技术壮大综合经济实力,实现科技创新。

本书以这一研讨会的会议论文为基础编撰成册,以期推动西部稀土资源和特色动植物资源的综合利用与开发,进一步推进自然科学成果向工业应用的转化。本书得到了国家自然科学基金委员会出版基金的资助,在此表示感谢。

编者

目 录

一、综合类.....	(1)
稀土及西部资源开发中应关注的问题	徐光宪 (1)
二、含稀土材料及稀土材料的应用.....	(8)
利用离子的不等价取代法制备稀土发光材料	
..... 苏 锵 裴治武 曾庆华 梁宏斌	
吕玉华 李成宇 王淑彬	(8)
稀土基础研究及其产业化成果.....	张洪杰 (22)
纳米氧化钇制备过程中的陶瓷膜集成技术研究	
..... 徐南平 向 柠 陈洪龄	(37)
含稀土透明树脂的合成与性能研究	
..... 王冬梅 崔占臣 杨 柏	(44)
$\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 基氧化物固溶体的制备	
..... 张 磊 白雪 刘 源 郝东升	(55)
稀土复合氧化物负热膨胀材料研究进展	
..... 邢献然 祝振奇 祁 雪 邱新平	(61)
稀土金属—氨基多羧酸配合物的结构研究及应用	
..... 王 君 刘振荣 张向东 贾卫国	(68)
稀土 PVC 稳定剂的作用机理研究	
..... 彭振博 胡 斌 苏庆德 曲锦忠	(85)

钬镧 β -二酮- α, α' -联吡啶配合物的合成及性质研究

..... 赵永亮 赵凤英 (93)

三、稀土采矿与稀土制备 (99)

含稀土磷矿石的选矿试验研究

..... 张 章 张 杰 陈肖虎 韩俊尧 (99)

贵州织金新华含稀土磷矿床稀土元素地球化学研究

..... 张 杰 张 章 陈代良 陈肖虎 (106)

稀土草酸盐沉淀过程中颗粒大小的控制

..... 高 玮 古宏晨 (115)

Cyanex 923 从氟碳铈矿中萃取铈(IV)、氟(I)的机理与

分离工艺 李德谦 (121)

无水氯化稀土的干法制备

..... 吴耀明 杜森林 杨登五 唐定骧 赵敏寿 (130)

四、稀土等催化剂 (137)

等离子体直接转化煤和甲烷制取合成燃料的产品分析

..... 王 育 李 阳 张月萍 陈静远 刘昌俊 (137)

钼酸铈超微粒子的制备及催化性能

..... 石晓波 李春根 汪德先 (145)

非均相催化一步合成碳酸二苯酯的研究

——IV 活性组分及其负载方法对催化剂性能的影响

..... 张光旭 马沛生 吴元欣 吴广文 李定或 (152)

多组分甲烷氧化偶联催化剂实验研究

..... 黄 凯 陈丰秋 詹晓力 吕德伟 (161)

计算机辅助甲烷氧化偶联催化剂设计研究

..... 黄 凯 陈丰秋 詹晓力 吕德伟 (170)

五、西部非稀土矿物的开发与利用·····	(180)
熔盐电解法生产海绵钛的回顾和新技术开发 ····· 郭胜惠 彭金辉 张世敏 范兴祥 张利波	(180)
试论我国西部盐湖镁资源的高度利用对策 ····· 向 兰 刘 峰 金永成 金 涌	(187)
西部天然气资源化工利用的分析与展望 ····· 杨伯伦 贺拥军	(197)
磷矿石湿法加工理论进展与技术进步 ····· 朱家骅 张允湘 钟本和	(210)
新型无磷洗涤剂助剂层状二硅酸钠的合成与稳定性研究 ····· 董晋湘 李晋平 徐 红 荆学珍	(221)
六、动植物资源的利用与开发·····	(231)
肉苁蓉活性成分研究及其应用 ·····	薛德钧 (231)
固定化果糖基转移酶法生产蔗果低聚糖 ····· 魏远安 姚评佳 谢庆武	(242)
松脂催化加氢反应动力学的研究 ····· 陈小鹏 王琳琳 阳承利 韦小杰 段文贵 邓 双	(254)
牛心朴子草植物农药的应用基础研究 ·····	姚宇澄等 (268)
内蒙古吉兰泰杜氏盐藻中胡萝卜素等有效成分的分离、 提纯与鉴定 ·····	索全伶 李淑清 杨 伟 (278)
苹果资源的综合开发利用 ·····	宋纪蓉 张建刚 李文哲 史红兵 黄 洁 马海霞 (286)
瓜果保鲜技术的研究 ·····	王吉德 宋启军等 (294)
新疆特有药用植物资源——阿魏 ·····	李晓瑾 刘 力 (302)

- 抗外寄生虫兽药的构效关系研究 牛雪平 张海平 (308)
- 发挥高校科技优势,推动西部农产品加工业发展
..... 潘 见 (328)
- 加强西部特产药物资源开发,促进民族医药产业发展
..... 戴郁青 袁传勋 谢慧明 (334)

一、综 合 类

稀土及西部资源开发中应关注的问题

徐光宪

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室)

摘 要: 提出了我国稀土资源保护中亟待解决的三个问题: (1) 制止内蒙古白云鄂博西矿的乱采滥挖; (2) 包钢公司尾矿坝中稀土资源的保护问题; (3) 我国其他稀土资源的保护和有效利用问题。此外, 为了提高经济效益, 还应加强基础和应用研究, 关注产品的高附加值。

关键词: 稀土; 白云鄂博矿; 保护尾矿坝; 基础研究

Abstract: In order to protect the rare earth mineral resources in China, there are three problems which should be solved urgently: (1) To stop the disordered and unlawful open-cut mining of the West Baiyun Ebo Mine; (2) To protect the waste reservoir from the Iron ore Dressing Factory of the Baotou Iron and Steel Works from contamination. This reservoir contains more than 7 million tons of rare earth elements(REO) and is a very important new rare earth resource for the future; (3) To protect and use more effectively the rare earth mineral resources in Sichuang, Shandong and five southern provinces. In addition, we must pay more attention to fundamental and applied research on functional rare earth materials.

为了高效开发稀土及西部资源,必须加强有关的基础研究。国家自然科学基金委员会化学科学部于2001年8月13、14日在包头召开有关这方面的会议是非常及时的。我很高兴有机会参加这次会议,就稀土及西部资源开发中应关注的问题提几点粗浅的看法,请大家指正。

1 保护和节约使用内蒙古、南方五省、四川、山东的稀土资源是亟待研究的课题

1.1 制止内蒙古白云鄂博西矿被乱采滥挖的问题

我国是稀土资源大国,根据美国地质调查局2000年报道,全世界已探明稀土工业储量为6265万吨,其中中国为3600万吨。这个报道低估了俄罗斯、吉尔吉斯和非洲各国的储量。另据 Roskill International Series *The Economics of Rare Earths and Y* 的中译本《世界稀土经济》1998年版的报道:我国稀土工业储量为4300万吨,占世界总工业储量10000万吨的43%,居第一位。总储量4300万吨中,内蒙古白云鄂博矿3500万吨,占81.4%;四川300万吨,占6.98%;南方五省97万吨,占2.26%;台湾省53万吨,占1.23%;其余350万吨,占8.14%。

为了确切了解保护和节约使用稀土资源中存在的问题,我和李东英院士于2001年8月19、20日由包钢公司监事会主席胡玉林教授和内蒙古稀土集团公司总经理崔臣陪同,专程到白云鄂博矿山实地调查,受到孙树伟矿长等热情接待。

白云鄂博矿是以铁、稀土、铌为主的多元共生矿。矿区内有五个矿体,其中主要的有三个:主矿、东矿和西矿。主矿和东矿有探明矿石6亿吨,平均品位含铁约34%,稀土约5%,占地3平方公里,现由包钢公司开采,每年向国家缴纳开采费1500万元(每平方米5元)。西矿比较分散,有探明矿石8亿吨,占地42平方公里,是将来包钢开采的储备矿。因为包钢公司未缴纳这42平方公里的开采费(每年2.1亿元),所以包钢的保卫人员无权管理西矿。

这是我国矿山管理工作中的漏洞。

一般到白云鄂博矿参观考察的同志,只看主矿和东矿,不去道路难行的西矿。我们特地要求去看西矿,发现西矿被当地牧民和无业人员打炮乱采滥挖的情况非常严重,非法采矿点有六七处,还有非法加工设备 6 套,路上有不少卡车在运矿石,国家资源被破坏的情况令人痛心。回到包头后,向包头市委胡忠书记做了汇报,希望他设法解决这个问题。胡忠书记答应采取措施来解决。

2001 年 9 月 10 日我有幸见到李岚清副总理,向他汇报了白云鄂博西矿稀土资源被乱采滥挖的问题。李岚清副总理非常重视,指示我给他写一份报告。我在写报告前与李东英院士及包头市委胡忠书记电话联系。胡书记立即请曹征海副市长于 9 月 14 日到白云区召开现场办公会议,采取了六条措施,坚决打击违法采矿,保护国家资源。

所以这一问题目前已得到解决,但每年还需检查。

1.2 包钢公司尾矿坝中稀土资源的保护问题

包钢 2000 年产铁 392 万吨,需铁矿约 1000 万吨。目前每年开采白云鄂博主矿和东矿共约 800 万吨,其余缺口约 200 万吨,由收购河北省地方矿山精矿粉来补足。每年开采的 800 万吨矿中,稀土平均品位为 5%~6%,含稀土约 40~50 万吨(REO),2000 年包头稀土产品实际生产 4.06 万吨(REO),所以稀土利用率不到 10%,90%以上的稀土进入包钢选矿尾矿坝和炼铁高炉渣。富稀土高炉渣中含稀土高的可达 4%,大部分废弃。

白云鄂博主矿和东矿共有已探明稀土铁矿 6 亿吨,自包钢建厂以来,已开采 2.2 亿吨,尚余 3.8 亿吨。由于多年来铁矿的大量开采,尾矿坝存量已超过 1 亿吨,其中稀土含量达 7%(因为铁被选入铁精矿,所以稀土含量比原矿增加)。实际上这是我们留给子孙后代的一个新的稀土矿,我们一定要千方百计保护好。第一,不让它飞散(因为是 200 目的细粉)或流失;第二,不让它的稀土含量被其他杂质所稀释,给我们的子孙后代从尾矿坝中提取稀土造成

困难。为此我建议:在国家自然科学基金委员会立一个项目《包头稀土尾矿坝的调查,分析测定,分区,保护措施和将来开采冶炼方案的研究》,估计需要的经费不多,而对维护我国的稀土资源大国的地位是十分重要的。

包头白云鄂博稀土矿工业贮量 3500 万吨,现已开采 2.2 亿吨矿石,含稀土 1100 万吨,尚余 2400 万吨,以现在每年 40~50 万吨的速度开采,55 年就用完。现在为了炼钢的需要,又不能少开采,这是十分严重的问题,所以加大收购河北省地方矿山精矿粉或从澳大利亚进口铁矿,以减少白云鄂博稀土铁矿的开采量,是要研究的问题。这样做对包钢生产成本和 2 万矿山职工生活的影响及其解决方案,也应研究解决。这个问题和稀土尾矿坝的保护如果解决不好,则在半世纪后我国就要从稀土资源大国变为资源小国。

1.3 我国其他稀土资源的保护和有效利用问题

我国南方五省 2000 年生产稀土矿产品 1.95 万吨(REO),由于滥采滥开,资源的浪费远远大于产量。四川稀土资源的保护和有效利用也存在问题。计划和严纯华教授一起去四川实地调查研究后,再向国家自然科学基金委员会化学科学部作汇报。

我国其他金属矿山资源,例如钨矿的破坏浪费也十分严重。因此我建议:对于每一个重要的国家金属矿产资源要建立档案,由专门的单位和人员负责。档案要记明何年何月的探明量,开采量,利用率,尾矿中金属含量和存放形式,将来回收的可能性,资源的现存量 and 可用年限等。

2 为了提高经济效益,应关注产品的高附加值

要落实江泽民主席的指示,把稀土的资源优势转化为经济优势,我认为应该占领稀土的六个世界市场。第一步战略目标是占领前三个市场,即稀土的矿产品市场,混合稀土产品市场和单一及高纯稀土市场。第二步战略目标是占领后三个市场,即稀土高技

术材料市场,含有稀土材料的器件和机电产品市场以及稀土应用市场。改革开放以来,我国稀土科技和生产,取得了令人瞩目的成就,已经实现了第一步战略目标。

2.1 实现了第一步战略目标

我国地质工作者做了大量的探矿和研究工作,发现了世界最大的包头白云鄂博稀土矿,20世纪70年代初,首次发现世界罕见的离子吸附型重稀土矿,使我国成为世界闻名的稀土贮量最大,品种最全的资源大国。长沙矿冶研究院余永富院士以及包钢和包头稀土研究院的选矿专家经过多年的研究,提出世界先进的高品位包头矿选矿法,使我国稀土年产量由1979年的1500吨,增加到2000年的65000吨,占当年全世界稀土精矿产量的70%以上,从而在稀土的第一市场——矿产品市场,超过美国而领先世界。

中国科学院上海冶金所邹元曦院士等提出我国首倡的稀土硅铁合金生产工艺,发展了球墨铸铁技术。北京有色金属研究总院张国诚院士等提出世界先进的稀土冶炼工艺,使稀土的第二市场——混合稀土产品市场领先世界。

稀土的第三市场是单一和高纯稀土产品市场。北京大学提出世界先进的稀土串级萃取理论,开发了计算机仿真一次性放大技术软件,又和北京有色金属研究总院、包头稀土研究院、中国科学院长春应用化学研究所、各大稀土分离厂等共同提出了许多世界先进的轻中稀土和重稀土的分离流程,使我国单一稀土的年产量由1980年的20吨增加到2000年的32000吨,20年增加到1600倍。2000年我国稀土总出口48930吨,创汇52475万美元,其中单一和高纯稀土出口30000吨,创汇44900万美元,占中国稀土创汇总额的85.5%,占全世界单一和高纯稀土出口总额的80%以上(数据引自《稀土市场》,2001年7期)。由于中国大量质优价廉的单一和高纯稀土产品进入世界市场,使日本的稀土分离厂停产,美国的稀土分离厂部分停产,世界最大的法国稀土分离厂减产,被国际稀土界惊呼为“中国冲击(China Impact)”,这说明我们已经实现

了第一步战略目标,占领了稀土的前三个世界市场。

2.2 实现第二步战略目标的挑战和机遇

我国实现了第一步战略目标的同时,在稀土高科技领域和稀土应用方面也取得了很大的进展,详见国家计委稀土办编的《稀土信息》和以李东英院士为首的国家计委稀土专家组的调研报告汇编。但总的说来,我们尚未占领稀土的后三个市场,即第四市场:稀土高新技术材料市场,例如稀土永磁材料、荧光材料、储氢材料、激光晶体、超导材料、磁致冷材料、磁致伸缩材料等,世界市场有几十亿美元,而中国所占份额不到 10%。第五市场:含有稀土材料的器件和机电产品的市场,例如计算机中的音圈马达,稀土镍氢二次电池,稀土电机,稀土电动汽车,医用核磁共振显像仪,信息存贮稀土屏,稀土节能灯,电视和计算机显示屏荧光粉,以及汽车尾气净化剂等,以上各种含稀土高技术器件和机电产品的世界市场有几百亿美元,中国所占份额很小。第六市场:稀土应用市场,稀土在高新技术产业、国防工业、钢铁和有色金属、玻璃陶瓷、石油化工、农业、轻纺和皮革工业等方面的应用。中国在稀土应用方面取得国际领先的成果,也得到了重大的经济效益和社会效益。1994 年我国消费稀土 1.1 万吨,成本不到 10 亿元,而产生的直接经济效益高达 145 亿元,社会效益 118 亿元。就世界范围来说,前三个市场的总产值不超过 10 亿美元,但后三个市场的总产值超过 1000 亿美元。所以有人说,稀土是四两拨千斤。稀土原料的产值虽然不高,但它的直接经济效益和间接社会效益却很大。

为了占领稀土的后三个市场,并取得有中国知识产权的专利技术,我们必须大力开展稀土科学的基础研究和应用基础研究。2001 年 4 月国家科技部高新技术及产业化司召开包头稀土产业发展规划专家论证会,对稀土分离和环保,稀土磁性材料,发光材料,储氢材料,汽车尾气净化催化剂等的研究开发和生产作了部署。科技部的国家重点基础研究发展规划(973 项目)也已把《稀土功能材料的基础研究》列入第一批批准的 15 个项目之一,由北

京大学,中国科学院物理研究所,长春应化所,长春物理研究所,北京工业大学,北京有色金属研究总院等单位共同承担,并已开始启动。《稀土功能材料的基础研究》项目的指导思想是:立足于创新性的基础研究,研究稀土特有的 4f 电子的运动规律和镧系理论,探索研究具有我国知识产权的新型稀土光,电,磁功能材料,并将研究成果尽快转化为生产力。此外,国家“九五”攻关计划,国家科技部S-863 计划,国家计委在北京有色金属研究总院和中国科学院三环公司建立了二个国家稀土工程研究中心,又在包头稀土研究院再建了一个国家稀土工程研究中心,这三个工程研究中心都在大力开展稀土研究和开发工作。

二、含稀土材料及稀土材料的应用

利用离子的不等价取代法制备稀土发光材料

苏锵^{1,2*} 裴治武¹ 曾庆华¹ 梁宏斌¹ 吕玉华¹ 李成宇¹ 王淑彬¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理实验室, 长春 130022;

2. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 化学与化工学院稀土与光电子

材料研究中心, 广州 510275)

摘 要: 利用离子的不等价取代法是产生带电子的空位或陷阱等缺陷的简便方法。可利用缺陷制备长余辉发光材料或在空气下制备掺低价稀土的发光材料。(1) 当三价的稀土离子(Sm, Eu, Tm, Yb)不等价取代含有四面体硼酸根或磷酸根的碱土硼酸盐或磷酸盐中的二价碱土离子时, 产生带电子的空位。即使在空气中高温下合成时, 利用这些电子也可使掺入的上述三价稀土离子还原成二价。例如, 在高温空气下可制得作为防伪荧光灯用的 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和作为测量高压的光学传感器用的 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ 等掺低价稀土离子的发光材料, 从而首次提出了安全、简便的在空气下制备掺二价稀土离子发光材料的方法, 而不必利用氢气等不安全的还原性气体。(2) 当三价的稀土离子(Dy, Nd, Ho, Er)不等价取代掺有 Eu^{2+} 的碱土铝酸盐中的二价碱土离子时, 产生深度合适的陷阱, 使俘获在陷阱中的电子或空穴缓慢地传递给激活离子 Eu^{2+} , 从而制得长余辉的稀土发光材料。

关键词: 稀土; 发光材料; 还原; 长余辉材料

* 通讯联系人; 电话: (020)84111038; Email: cessuq@zsu.edu.cn