

武

夷

学

术

文

丛



化学研究与教学点滴

Huaxue Yanjiu Yu Jiaoxue Diandi
徐颖惠◎著

长江出版社



徐颖惠，1952年8月出生，环境工程硕士。现任福建武夷学院教授、教务处处长，南平市政协二届委员、南平市科协二届委员、南平市化学学会理事长、南平市环保学会副理事长。主要研究方向为应用化学与工业生态，发表学术论文30余篇。

武夷学术文丛

- 教苑拾英
- 教育研究文集
- 地域文化与文学
- 织春堂文集
- 化学研究与教学点滴
- 逻辑代数论文集
- 量子光学与核理论专题研究
- 朱熹理学思想及其当今价值丛论
- 文学的生产
 - 20世纪中国文学回眸
- 接受与批评
- 文学·艺术·教育
 - 武夷学院学术论文集之一
- 哲学·政治·社会
 - 武夷学院学术论文集之二
- 理工研究选粹
 - 武夷学院学术论文集之三



为了检阅自 1978 年恢复办学以来的科研成果，我院科研处和《武夷学术文丛》编委会共同编选了这套包括陈家生、吴泳、董四代、杨国学、徐颖慧、刘用麟、卢道明、程利田、周圣弘、路善全等 10 位教授、副教授的 10 本个人文集，以及从全院教师公开发表的论文中精选的近 200 篇文章编成的文、理、工科论文集各 1 卷，共计 13 册的《武夷学术文丛》，交由长江出版社公开出版。

文丛中既有在传统学科内精钻细研的杰出成果，也有利用武夷山世界双重遗产的优势资源而创建新学科的大胆求证；既有对高等教育的总结，也有对高校教学管理的探索；既有前行代学者严谨深厚的学术积累，也有学术新秀崭露头角的闪亮登场；既有发表在 SCI 和 EI 及 SSCI 等权威期刊上的论文，亦有发表在中文核心刊物上的文章。这些，都是我院目前科研水平与办学实力的展示。10 本个人文集，虽然各自涉及不同的研究领域，但每位作者显然都有明确的主攻方向，已经或正在形成自己的风格；3 本论文集因属众人的论文汇编，略显驳杂，所收论文的学术水平或许还有待提高。相信《武夷学术文丛》的出版，在总结成绩的同时，也会促进我院科研水平的加强与提高。

培育人才、发展科学、服务社会是高等教育的三大功能。一所高校，如果没有高质量的教学，就不可能培养出高质量的学生；没有高水平的科研，也不可能有高质量的教学；没有高质量的教学和高水平的科研，高效能的社会服务亦无从谈起。本着“做武夷文章，办特色大学”的理念，我院在科学研究和社会服务方面，将秉承“坚持一个方针，搭建三个平台，发挥四项作用”的方略。

即“坚持自主创新、注重特色、突出重点、加强应用、逐步推进的方针”：“利用武夷山作为‘世界自然与文化遗產地’的丰富的资源优势，搭建以‘朱子学’和‘宋明理学’为核心的‘武夷文化’研究平台，通过科研为海峡西岸经济区的文化建设服务；结合南平市支柱产业加以发展的绿色食品业、旅游业、化学化工业、机电器材业、林产加工业等产业，搭建以‘绿、旅、新’为特色的研究平台，通过科研为海峡西岸经济区绿色腹地的经济建设服务；挖掘闽北特别是武夷山革命老区所蕴涵的革命传统教育资源，搭建以‘爱国主义、集体主义、社会主义’为重点的研究平台，弘扬党的优良传统，通过科研为闽北的政治建设服务”。从而“发挥科研对教学质量的促进作用，发挥科研对学科建设的促进作用，发挥科研对师资队伍建设的促进作用，发挥科研对当地社会发展和经济建设的促进作用”。

从已有的研究成果看，第一个平台已呈现出良好的发展势头，第二、第三个研究平台的搭建，还需要大力加强。我们提倡学术自由，不鼓励“散兵游勇”或“盲人摸象”式的乱打乱撞，反对低层次的重复研究。只有这样，我们才能在某些学术领域形成特色和优势，进而构建具有自我实力的学术高地。

值此《武夷学术文丛》出版之际，对为学院发展作出了突出贡献的历任领导和前辈学者表示衷心的感谢，对在科学研究中取得成绩并为学院升本筹建作出贡献的教职工们表示衷心的感谢，对在这套文丛的组织与选编过程中付出辛勤劳动的同志们表示衷心的感谢！

我们期待着《武夷学术文丛》第二辑、第三辑……的不断出版。

《武夷学术文丛》编委会

武夷学院科研处

2006年8月



作者的话

师专任教，主要工作就是教书。如何结合教学搞科研是许多年轻教师一直苦苦探寻的问题。21年前我就读武汉大学无机化学助教班，结业前夕，斗胆向导师讨要课题，导师指示两条：一向社会要，企业会有许多要解决的问题；二向教学要，教学过程中也有许多值得探讨的问题。依照导师临别的教诲，我把教学工作当作科研工作来做，悉心钻研，力求做好，果然发现其中有学术问题，有教法问题，有学法问题，有学科思路问题，等等。我苦思冥想，百般求解，努力探索，终有体会，先后写成了近20篇教学研究论文，同时还锤炼和提高了自己的教学科研能力。

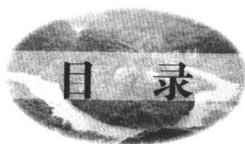
“帮别人做事，学自己的功夫”，这是到农村插队时常听长辈们说的一句话。随着与社会、企业接触机会的增多，我也有机会帮企业做些事，碰上容易和不那么容易解决的问题，每做一件，就把我带进到一个新领域，逼我学到了不少新东西，久而久之，也就学会了怎么做应用研究，怎么跟踪学科发展，逐渐加深了对学科的理解与认识，找到了科研的方向，走出了自己的科研之路。

作为师专留校任教的我，能够出这本书，除了对工作、事业执著认真的追求外，就是把别人托付的事当事，把所有的业余时间都用来做研究，用科研的精神来做好我所担负的工作。我赞同工作就是学习的观点，无论是从事教学工作、科研工作、还是管理工作；无论是熟悉的工作，还是陌生的工作，只要把它当作问题来解决，当作学问来做，都可出成果。因为它们本身就是一门

科学。本书收录了 4 篇有关化学实验教学与实验室管理的文章，就是本人在任无机化学实验教学和化学系实验室主任时做的。其中《师专化学实验教学管理体制改革的设想》一文的思想后来发展成为世界银行贷款“师范教育发展”项目的改革课题《师专二、三年制化学教育专业化学实验教学改革综合开设“大学基础化学实验”的研究》；《化学实验室建设、管理的新探索》一文的工作成果被评为校教学成果一等奖。对此书的出版，我衷心感谢学校领导的关心鼓励，感谢同事们的支持帮助。

作者写于武夷山知行学村

2006. 7



科学研究篇

第 1 章	胶态相稀土提取工艺研究	(2)
1.1	前言	(2)
1.2	文献综述	(4)
1.3	实验材料、试剂和实验方法	(18)
1.4	稀土矿泥中锰的提取与回收	(20)
1.5	脱锰矿泥的氯化焙烧研究	(30)
1.6	焙砂中稀土的浸出及回收	(39)
1.7	总结	(51)
第 2 章	十水碳酸钠处置共生系统构建及绿色技术研究 ...	(58)
2.1	综述	(58)
2.2	实验材料、设备和方法	(69)
2.3	十水碳酸钠处置共生系统的构建方案	(71)
2.4	十水碳酸钠绿色利用技术的研究	(86)
2.5	结论	(106)
第 3 章	硫铁矿烧渣资源化利用及聚合硫酸铁絮凝剂制备的研究	(112)
3.1	硫铁矿烧渣资源化利用研究进展	(112)
3.2	PFS 制备中 NaNO_2 的催化作用	(121)
3.3	Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 混盐溶液制备聚合硫酸铁的研究	(128)
3.4	聚合硫酸铁制备若干工艺问题探讨	(136)

3.5	制备聚铁之氧化催化剂的性能评价	(142)
3.6	恒压滴液装置的简易建立	(151)
第4章	氧化淀粉及粘合剂的研制	(154)
4.1	氧化淀粉粘合剂性能改善的方法	(154)
4.2	氧化淀粉粘合剂质量波动的若干原因分析	(161)
4.3	高锰酸钾氧化法制备氧化淀粉	(166)
4.4	电解氧化法制备含羰基氧化淀粉	(171)
4.5	高锰酸钾氧化法制备淀粉胶工艺的改进	(176)
4.6	复合淀粉粘合剂的研制	(182)
4.7	氧化淀粉与聚乙烯醇并用的研究	(188)
第5章	粘胶抽丝液中元明粉的醇析回收工艺研究	(195)
5.1	引言	(195)
5.2	回收流程与实验方法	(196)
5.3	结果与讨论	(197)
5.4	结论	(201)
第6章	炭末制备火锅型炭的研究	(202)
6.1	实验材料与实验方法	(202)
6.2	结果与讨论	(203)
6.3	结论	(207)
第7章	锅炉水处理若干存在问题的分析	(208)
7.1	引言	(208)
7.2	目前锅炉水处理中存在的若干问题	(209)
7.3	可能的原因	(213)
7.4	对策	(214)

教学研究篇

第8章	《物理化学》教学研究	(218)
8.1	热力学函数偏导数关系推导中变量的选择规律	(218)

8.2	二组分体系相图中几个问题的讨论	(226)
8.3	热的图示及其应用	(230)
8.4	“纲要信号”教学法在《物理化学》教学中的应用	(235)
8.5	《物理化学》学法指导初探	(242)
8.6	化学反应速度常数 k 前系数的确定	(249)
8.7	过程的图示与途径的设计	(255)
第9章	把握内涵 搞好实施——谈活动课程的理论与实践	(262)
9.1	活动课程的内涵与特点	(262)
9.2	活动课程设置的意义	(266)
9.3	我们的实践与体会	(268)
第10章	研究性学习课程开设的若干探讨	(270)
10.1	课程开设中学生所暴露出的问题	(270)
10.2	所采取的一些对策	(272)
10.3	进一步工作的方向	(275)

实验室建设与管理篇

第11章	实验室建设与管理	(278)
11.1	师专化学实验教学管理体制改革的设想	(278)
11.2	化学实验室建设、管理的新探索	(282)
11.3	师专化学实验室管理的若干探讨	(294)
11.4	实验教学若干问题探讨	(299)



科学研究篇

第 1 章 胶态相稀土提取工艺研究

——冕宁稀土矿泥中锰、稀土的分离提取与回收研究

本章是作者在清华大学作访问学者时师从朱永贻院士的工作报告，主要内容曾以《冕宁稀土矿泥中锰与稀土分离及回收的研究》、《氯化铁焙烧回收脱锰矿泥中的稀土及其动力学》和《从稀土矿泥氯化焙烧浸取液制备晶态碳酸稀土》等三篇文章发表于《稀土》(1999.20(2): 1) 及《化工冶金》(2000.21(1): 14; 1999.20(1): 219) 杂志。本次整理时给出全文，以让读者了解一个完整过程的工作思路。

1.1 前言

四川冕宁稀土矿是 1986 年发现和评价的我国第二大稀土矿，主要工业矿物为氟碳铈矿。其不仅含有丰富的轻稀土，而且铈、钇等中重稀土含量也比国内外同类矿床高，还有可供综合利用的 Ba、Sr、Ca、F、Pb 等伴生元素。该矿床由于强烈风化，生成约占矿石总量 20% 的褐黑色土状物，为稀土元素的次生富集体，稀土含量占矿床稀土总量的 6.75% ~ 19.49%。同时黑色土状物中 Eu、Y 等中重稀土的含量又高于氟碳铈矿，矿石中约有 46.84% 的 Eu_2O_3 和 60.20% 的 Y_2O_3 富集于该土状物中^{[1],[2]}。黑色土状物由于高度风化，绝大部分粒度小于 320 目，达粘土级，REO 含量 2.06% ~ 6.67%，都在工业品位以上^[2]，是宝贵的稀土资源，特别是富中重稀土的新资源。但由于其稀土元素赋存形式特殊^{[1],[3]}，人们对稀土元素在该矿物中的赋存形式及其与载体矿物的结合强度，矿物的理化和矿物学性质认识尚欠足够，以致这种

新型稀土资源至今尚未得到开发利用。同时，矿泥的堆存还可能对周边环境和下游水域产生潜在的危害^[4]。因此，对冕宁稀土矿泥资源综合回收利用的研究就十分有必要和有意义，无论是对矿泥本身的经济价值，环保影响，还是对稀土元素这种赋存形态的继续认识。本工作作为国家自然科学基金资助项目“胶态相稀土提取工艺研究”及国家杰出青年科学基金资助项目“胶态相稀土赋存状态及其提取工艺研究”的一部分，试图在已有的工作基础上对冕宁稀土中稀土元素的提取作进一步的探索。

1.2 文献综述

1.2.1 具有工业开采价值的稀土矿物类型

自 1987 年 C. A. Arrhenius 首次发现稀土矿物至今, 被发现的稀土矿物已达 250 多种^[5]。按稀土元素在矿物中的赋存形态可将其分成四种类型^{[5],[6],[7]}: ①独立的矿物性, 如氟碳铈矿, 独居石等。稀土元素以离子化合物形态参加矿物晶格, 构成矿物不可缺少的部分。②以类质同晶置换的形式分散于造岩矿物中, 如磷灰石、钛铀矿等。置换的规律大体上遵循元素周期表中的对角线法则。如稀土与钙的置换, 普遍发生于含钙的矿物中。③离子吸附型稀土矿。如我国江西的龙南矿和寻乌矿等。这是 20 世纪 70 年代初在我国江西首先发现的一种新稀土矿^{[8],[9]}, 稀土元素以离子吸附形式存在于某些矿物的表面或层间, 其载体矿物主要是各种粘土矿物, 如蒙脱石、埃洛石、伊利石、高岭石等^{[10],[11]}。④呈不溶性的氧化物或氢氧化物胶体附着相。这是 1986 年在我国四川省冕宁县牦牛坪大型氟碳铈矿矿床黑色土状风化物中发现的至今还没有完全定论的一种新的赋存形态^{[1],[5],[12]~[15]}。它不仅在我国属首例, 在国外也仅越南有所报道, 但未见研究^{[12],[13]}。

冕宁稀土矿黑色土状风化物是一种松散的集合体, 充填密度 $1.1 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 粒度小于 320 目的占 83%, 多数粒度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 部分小于 $1 \mu\text{m}$ 。它由 11.5% 体积矿物相和 88.5% 体积的非晶质体组成。非晶质体由 Si—Al 氧化物和 Mn—Fe 氧化物两部分构成, 后者的体积占 65.6%, 为稀土及铅的载体矿物, 表 1-1 是其电子探针分析结果。

表 1-1 Mn—Fe 非晶质体电子探针成分组成

组成	REO	MnO ₂	FeO ₃	PbO	Al ₂ O ₃	BaO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
含量(%)	13.6	32.06	12.08	17.83	4.32	2.17	1.49	0.79	12.50

在自然风化条件下, 从围岩风化解离的稀土离子通过水解—

吸附机理与载体表面形成络合物，逐而转化为凝胶态表面沉淀而吸附^{[12],[15]}。

在上述四类矿物中目前已形成工业开采价值的仅为①、③两种^{[5],[12]}，主要有氟碳铈矿、独居石、磷钇矿和风化壳淋积型稀土矿等。如内蒙古白云鄂博铁泥矿稀土矿床的氟碳铈矿和独居石，山东微山稀土矿和四川冕宁稀土矿的氟碳铈矿，江西和广东的风化壳淋积型稀土矿等。

四川冕宁稀土矿黑色土状风化物目前虽然暂时属于弃置状态（在选矿过程中以矿泥形式产出），但其储量大，稀土含量高，同时还含有多种易被回收利用的有价元素，如 Pb、Mn 等，因而是一种综合利用价值很高的新赋存状态的稀土资源^[16]。

1.2.2 矿物中稀土元素的提取工艺

除高品位、低磷的单一氟碳铈矿可直接入炉冶炼稀土合金外，大部分稀土矿物都必须将稀土元素提取出来，才能投入使用。从矿物中提取稀土元素的工艺要根据矿物的基本物理化学性质，矿物的组成和目标产品的要求来确定，一般包括三个阶段：精矿的分解，化合物的分离和净化，目标产品的制备。如氟碳铈矿先后就依不同目标产品而开发了十多种冶炼工艺^[17]。图 1-1 为美国钼公司芒廷帕斯化学处理厂所用的氧化焙烧——盐酸浸出法流程。其以氧化焙烧法使氟碳铈矿精矿分解， RECO_3F 在焙烧过程中分解成 REO ， REF_3 和 CeO_2 ，然后用盐酸浸出，选择性地溶解 REO ，实现铈与其他稀土的粗分离，得到少铈的 RECl_3 溶液，后者经除杂净化，萃取分组，最后得到单一稀土铈和富镧稀土富集物。早期，其以氧化铈和富镧氢氧化物为目标产品，铈因无市场需求而被当作废渣堆存，后来铈被广泛运用后又开发了浓 H_2SO_4 分解法从铈富集物中回收稀土^{[17],[18]}。

图 1-2 为北京有色金属研究总院最近提出的氧化焙烧萃取法冶炼氟碳铈矿的流程，其摒弃了硼酸抑氟的旧方法，采用了新的萃取体系而较好地解决了萃取过程中生成固相氟化稀土的干扰^[17]。

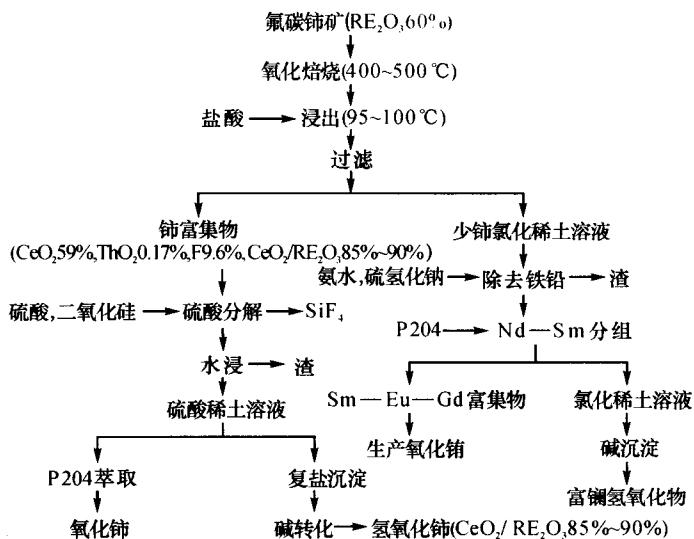


图 1-1 氧化焙烧—盐酸浸出法流程

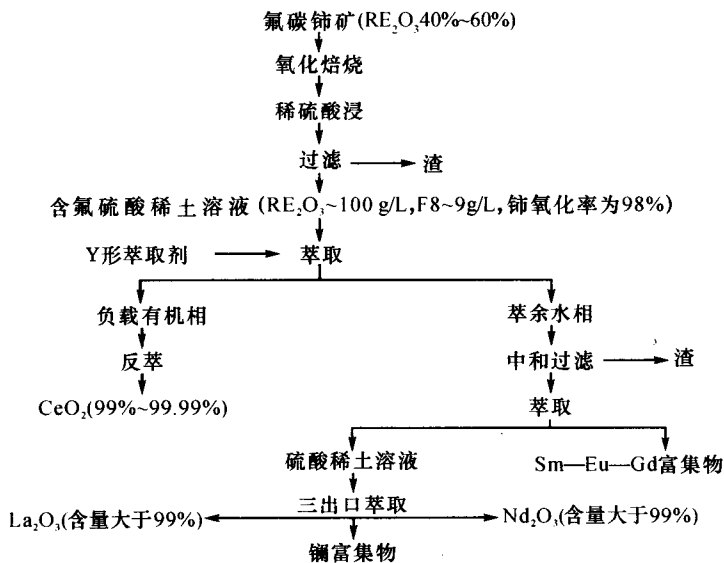


图 1-2 氧化焙烧—萃取法冶炼氟碳铈矿流程

图 1-3 为德国戈尔兹米物公司的加碳氯化法冶炼氟碳铈矿工艺流程^[18]。它通过高温加碳氯化的方法来分解氟碳铈矿精矿，利用反应过程中所生成的氯化产物挥发性的不同而实现稀土与其他伴生元素的预分离。为解决氟碳铈矿氟含量高，氯化过程中部分稀土转化为难溶于水的氟化稀土的问题，该公司引进了“氟交换剂”如 SiO_2 等，通过生成挥发性 SiF_4 来脱氟。

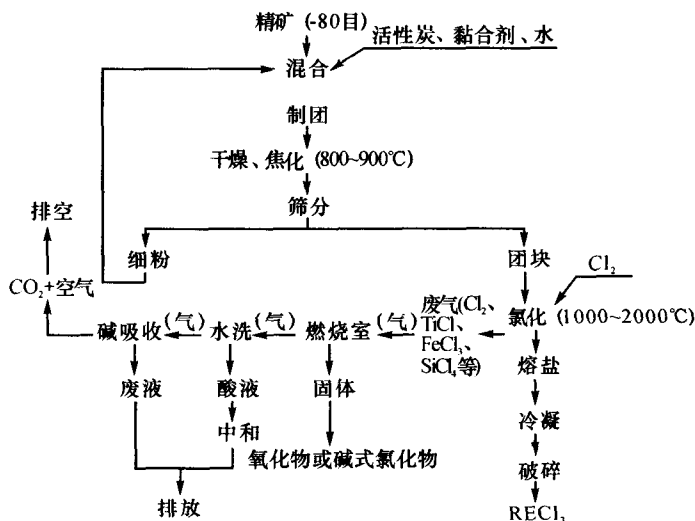


图 1-3 加碳氯化工艺工艺流程

对风化淋积型稀土矿，由于其 90% 的稀土以离子状态吸附在高岭土等硅铝酸盐载体矿上，故用一定浓度的电解质溶液就可把稀土离子交换下来而进入溶液^[9]。

图 1-4 给出了两种提取稀土工艺，一是浸矿后溶液以草酸沉淀稀土，灼烧草酸盐后得混合稀土氧化物产品；另一种是浸矿后的溶液进行萃取分组，再以草酸沉淀，灼烧得各富集物的氧化物^[6]。对该矿物中稀土元素的提取，先后取得了多个方面的重大改进。首先是淋洗剂。为改善氯化钠浸淋对稀土产品纯度的影