



◎ 主 编：徐帮学

稀土分离、制取工艺

优化设计与稀土材料应用新技术

实用手册

吉林音像出版社

稀土分离、制取工艺优化设计与 稀土材料应用新技术 实用手册

编委会

主 编：徐帮学

副主编：保德厚 史建平

编委会：李 平 徐 峰 韩 彪
王 菲 王文杰 孙 镭
李永红 张小杰 王明友
雷 荣 孟政军 梁俊茂
李德志 张建军 段福雷

前 言

稀土元素及其化合物在现代科技中占有重要地位,与其他金属相比,稀土元素非常昂贵。

我国稀土产业经过几十年的努力,目前我国稀土产业已经形成了从采矿、选矿、冶炼到应用的比较完整的工业体系。新中国成立以来,特别是改革开放 20 年来,我国稀土工业取得了飞速发展,成绩令世人所瞩目。1999 年我国稀土矿产品产量已经达到 7 万 t,稀土冶炼加工产品 5.2 万 t,占当年世界稀土总产量的 70% 以上;生产各类单一和高纯稀土产品 2 万 t。出口总量 5 万 t,出口创汇 4.6 亿美元。目前我国已能生产 400 多个品种近千个规格的稀土产品,成为世界上惟一能够大量供应各种品级、规格稀土产品的国家;成为世界最大的稀土产品供应国。我国稀土产业在世界上已处主导和支配地位,这与各位稀土科学家、企业家和广大稀土工作者的多年努力和奋斗是分不开的。

经过 40 多年和努力,我国已形成了技术力量很强的稀土科研、生产、教学专业队伍。为了开发稀土资源,我国科技人员从本世纪 50 年代起,大力开展提取工艺及化学基础的研究,如对溶液络合物、离子交换,溶剂萃取,特别是对萃取剂的合成、性质、结构以及串级萃取理论等进行了广泛深入的研究。这些研究推动了稀土分离工艺的发展,使我国稀土分离工艺处于国际先进水平。中国以大量质优价廉的稀土产品进入世界市场,一举改变了稀土的产销格局。

我国稀土应用已遍及国民经济的各个领域、数十个行业。稀土的推广应用,每年可为国家创造巨大的经济效益和社会效益。

稀土在传统产业中的应用稳步发展。如稀土在钢中应用,可大幅度提高钢的强度、韧性以及耐磨和抗氧化性能。

稀土在铸铁中应用,可以改变铸铁中石墨形态,获得优质球墨铸铁、蠕墨铸铁和高强灰铸铁。

稀土应用于铝电线、电缆中,不仅能提高铝电线、电缆的导电性,还强化了基体,提高了强度,改善了加工性能。

稀土作为玻璃的澄清剂、脱色剂和添加剂,提高光学玻璃的高折射、低色散等光学特性,广泛应用于各种透镜和高级照相机、摄像机镜头材料,尤其是高空摄影装置的镜头材料。

此外添加氧化钽、氧化镧、氧化钇等稀土材料的各种特殊陶瓷被用作各类电容器介

电材料,广泛用于电子通讯行业。

稀土是石油化工中的重要应用材料。采用稀土地硅铝盐分子筛裂化催化剂是一种高活性、高选择性和高稳定性催化剂,目前广泛用于我国石油冶炼业中。

稀土在家、牧、林业上的应用,是我国稀土科技工作者的创造。目前我国农田施用稀土面积达 5000~7000 万亩/年,每年为国家增产粮、棉、豆、油、糖等 6~8 亿 kg,直接效益为 10~15 亿元,年消费稀土 1100~1200t,成为我国稀土的重要消费市场之一。

同时,稀土在高新技术产业中的应用快速发展,带动了一批新型产业的形成。

稀土在磁性材料中的应用发展也势头凶猛。

我国不仅生产钕铁硼、钕钴的烧结磁体,还能生产粘结磁体,已成为与日本并驾齐驱的世界最大的稀土永磁生产国。

稀土在贮氢材料方面的应用正随着我国信息产业的发展而快速发展。目前我国镍氢电池生产能力已达到 1.6 亿支左右,产品质量不断提高,竞争能力逐渐增强,市场份额逐年增加。

我国稀土工业之所以取得如此巨大成绩,除此之外具有得天独厚的稀土资源优势以外,更重要的是与我们党和国家领导人的高度重视分不开。1992 年邓小平同志在南方视察时指出:中东有石油,中国有稀土,中国的稀土资源占世界已知储量的 80%,其地位可与中东石油相比,具有极其重要的战略意义。“一定要把稀土的事情办好,把我国稀土优势发挥出来。”小平同志的这一重要指示,从世界经济的高度指明了稀土资源的战略地位。

1999 年,江泽民在内蒙古视察工作时,对我国稀土产业的发展作了重要讲话,要求我们“搞好稀土开发应用,把资源优势转化为经济优势。”

因此,保持资源优势,加强应用基础理论研究,发展稀土高新技术产业,占领国内外两个市场,稀土资源优势为经济优势,是 21 世纪我国稀土产业发展的重要战略!

我国是稀土资源大国,目前面临着极好的发展机遇。如何使我国的稀土资源优势转化为经济优势,在未来高科技、新材料的竞争中占有一席之地,这是摆在我们面前的一个重要而又紧迫的任务。

稀土是我国的一个优势产业,只要我们能抓住机遇,找准问题,真抓实干,就一定能够在较短时间内取得新的突破,使稀土这一宝贵的财富更好地服务于社会主义现代化建设事业。

编委会

2003.10.20

目 录

第一篇 稀土总论

第一章 绪论	(3)
第一节 稀土元素概述	(3)
第二节 稀土元素发现史及稀土冶金简史	(5)
一、稀土元素发现史	(5)
二、稀土元素发展史	(7)
三、稀土工业发展史	(10)
第三节 我国稀土工业及其发展	(17)
一、中国稀土工业史略	(17)
二、1978 年以来中国稀土工业的重大进展	(20)
第二章 稀土元素及其主要化合物的性质	(26)
第一节 稀土元素电子层结构	(26)
一、稀土元素的电子层结构	(26)
二、稀土元素的原子半径和离子半径	(27)
第二节 稀土元素的物理性质	(29)
一、晶体结构	(29)
二、热学性质	(30)
三、热力学性质	(33)
四、电学性质	(34)
五、磁性能	(35)
第三节 稀土元素的化学性质	(36)
第四节 稀土元素的力学性质	(37)
一、硬度	(37)

二、强度与塑性	(39)
第五节 稀土化合物的物理化学性质	(40)
一、氧化物	(40)
二、氢氧化物	(45)
三、卤化物	(47)
四、氢化物	(56)
五、硫酸盐	(58)
六、硝酸盐	(59)
七、草酸盐	(61)
第三章 稀土矿物的组成、分类与特征	(65)
第一节 稀土矿物组成	(65)
一、稀土矿物	(65)
二、稀土的工业矿物组成及性质	(67)
第二节 稀土矿物分类	(71)
一、稀土矿物的晶体化学及其类别	(71)
二、稀土矿物分类	(72)
第三节 稀土工业矿物	(74)
一、钽铌酸盐和偏钽钽铌酸盐类矿物	(74)
二、氟碳酸盐类矿物	(87)
三、磷酸盐类矿物	(93)
四、硅酸盐类矿物	(103)
第四节 中国稀土矿物的某些矿物学特征	(113)
一、钽铌酸盐类矿物学特征	(114)
二、复碳酸盐类矿物学特征	(114)
三、氟碳酸盐类矿物学特征	(115)
四、磷酸盐和砷酸盐类矿物学特征	(115)
五、硅酸盐类矿物硅铍钇矿及兴安矿的矿物学关系	(116)
六、钛硅酸盐和锆硅酸盐类矿物学特征	(116)
第五节 中国稀土矿物成因产状	(118)
一、与花岗岩或碱性花岗岩有关的产状	(119)

二、与碱性岩有关的产状	(119)
三、与火成碳酸岩有关的产状	(119)
四、与卡岩有关的产状	(119)
五、与伟晶岩有关的产状	(120)
六、各类变质岩中的稀土矿物产状	(120)
七、热液成因的稀土矿物产状	(120)
八、沉积岩中的稀土矿物产状	(120)
九、稀土矿物的砂矿产状	(120)
十、花岗岩风化壳中的稀土矿物产状	(120)
第四章 稀土矿床的分布、特征与地质	(122)
第一节 稀土矿床分布	(122)
一、稀土矿床的地理分布	(122)
二、稀土的工业品位要求和稀土储量	(126)
三、世界稀土供需简况	(128)
第二节 稀土矿床的特征	(130)
一、重要的稀土工业矿物	(130)
二、稀土矿床伴生的有用矿产	(130)
三、稀土矿床的形成时代	(133)
四、稀土矿床类型	(134)
五、稀土的找矿与评价方法	(137)
第三节 典型稀土矿床的地质	(143)
一、中国矿床	(143)
二、国外矿床	(155)
第五章 稀土矿选矿	(170)
第一节 稀土矿选矿概述	(170)
一、选矿一般原理	(170)
二、浮游选矿一般原理	(171)
三、磁力选矿一般原理	(173)
四、电选一般原理	(175)
第二节 内生稀土矿选矿工艺	(179)

一、氟碳铈矿-独居石混合稀土矿的选矿及其分选工艺	(179)
二、氟碳铈矿选矿	(207)
三、独居石的选矿	(218)
四、硅铍钇矿的选矿	(220)
五、磷钇矿的选矿	(226)
第三节 外生稀土矿选矿工艺	(229)
一、南山海稀土矿选矿	(229)
二、雪山磷钇矿选矿	(234)
三、北海海滨砂矿精选工艺	(235)
四、海南海滨砂矿选矿	(236)
五、褐钇铌矿风化壳矿石的选矿	(240)
六、印度富海滨砂矿精选工艺	(243)
七、美国爱达荷州砂矿选矿	(244)
八、西澳砂矿公司卡佩尔(Capel)海滨砂矿选矿	(246)
九、澳大利亚西部钛公司海滨砂矿选矿	(247)
第四节 稀土精矿质量标准及其主要化学成分	(251)
一、稀土精矿质量标准	(251)
二、稀土精矿的主要化学成分	(254)
附录	(257)
第二篇 稀土的分解与分离新工艺	
第一章 稀土精矿的分解新工艺	(285)
第一节 稀土精矿分解新工艺概述	(285)
一、硫酸焙烧法处理包头稀土精矿	(285)
二、烧碱法处理包头稀土精矿	(292)
三、高温氯化法处理包头稀土精矿	(295)
四、磷钇矿的分解工艺	(298)
五、烧碱法处理独居石精矿	(300)
六、电加热碱法分解稀土精矿	(302)
七、碳酸钠焙烧法处理包头稀土精矿及其它方法	(303)

第二节 独居石精矿分解新工艺	(307)
一、烧碱液常压分解法	(307)
二、其它分解方法	(314)
第三节 氟碳铈矿精矿分解新工艺	(317)
一、HCl - NaOH 分解法	(317)
二、氧化焙烧 - 酸浸 - 制取氧化铈	(319)
三、氧化焙烧 - 酸浸 - 制取氧化铈	(321)
四、其它分解方法	(327)
第四节 混合型精矿分解新工艺	(338)
一、浓硫酸分解	(340)
二、烧碱分解法	(361)
三、其它分解方法	(379)
第五节 其它稀土矿物的分解	(388)
一、磷钇矿及含钨磷钇矿的处理	(388)
二、含稀土、铈钼、钽等氧化物矿物精矿的处理	(391)
三、从磷灰石中回收稀土	(395)
四、硅酸盐矿物的处理	(398)
第二章 稀土溶剂萃取分离新工艺	(400)
第一节 溶剂萃取简述	(400)
一、概 述	(400)
二、萃取的基本原理和影响因素	(408)
三、萃取设备	(421)
四、液膜萃取	(432)
第二节 稀土的中性磷(膦)氧萃取新工艺	(438)
一、TBP、P350 萃取机理及萃取性能	(438)
二、TBP、P ₃₅₀ 萃取分离稀土元素工艺	(462)
第三节 胺和季铵盐萃取新工艺	(466)
一、概述	(466)
二、伯胺 N1923 萃取稀土元素的性能和萃取机理	(467)

三、伯胺 N1923 萃取分离钍和提取混合稀土	(472)
四、季铵盐 N_{263} 萃取稀土元素的性能和机理	(476)
五、季铵盐萃取分离稀土元素	(479)
第四节 稀土的环烷酸及羧酸类萃取新工艺	(480)
一、环烷酸萃取体系	(480)
二、异构酸萃取体系	(492)
第五节 稀土的酸性磷(膦)萃取新工艺	(495)
一、 P_{507} 的基本萃取参数和萃取机理	(495)
二、 P_{507} 萃取分离稀土元素	(509)
第六节 稀土的络合剂萃取新工艺	(517)
一、络合剂存在下的萃取原理	(517)
二、络合剂存在下的稀土分离	(525)
第七节 稀土的酸性络合萃取新工艺	(530)
一、 P_{204} 萃取机理和萃取性能	(530)
二、 R_{204} 萃取分离单 - 稀土元素	(550)
第三章 离子交换分离新工艺	(554)
第一节 离子交换简述	(554)
一、概述	(554)
二、离子交换树脂结构、性质及常用树脂	(556)
三、离子交换平衡	(566)
四、淋洗剂与延缓离子	(569)
五、离子交换技术的应用	(572)
第二节 离子交换法分离稀土原理	(577)
一、交换反应	(577)
二、理论塔板当量高度的测定	(579)
三、影响分离的因素	(582)
四、产品回收率与交换床直径的关系及其换算表	(583)

第四章 稀土萃淋树脂色层分离新工艺	(587)
第一节 萃淋树脂的合成及种类	(587)
一、萃淋树脂的合成	(587)
二、萃淋树脂的种类	(587)
第二节 萃淋树脂色层法分离稀土原理	(588)
一、色层过程	(588)
二、保留值	(590)
三、谱带展宽	(592)
四、分离度与分离控制	(594)
第三节 萃淋树脂分离稀土操作技术	(596)
一、装柱方法和色层柱床的尺寸	(596)
二、柱参数的测定	(597)
三、分离程序	(598)
四、稀土元素的分离	(599)
第五章 稀土沉淀与结晶分离新工艺	(604)
第一节 沉淀过程	(604)
一、沉淀过程的热力学分析	(604)
二、沉淀物的形式与陈化	(614)
三、共沉淀机理及影响共沉淀的因素	(616)
四、分步沉淀法	(620)
第二节 结晶过程	(621)
一、过饱和溶液	(621)
二、成核	(623)
三、晶体的生长	(625)
四、分步结晶法	(626)
五、结晶设备	(629)
第三节 沉淀与结晶的物理化学性质	(630)
一、某些稀有金属盐类的溶解度	(631)
二、某些金属电极反应的标准电位	(632)
第四节 稀土的分步结晶法和分步沉淀法分离	(634)

一、分步结晶法	(634)
二、分步沉淀法	(635)
第六章 稀土液膜萃取分离新工艺	(636)
第一节 液膜分离技术的基本概念及原理	(636)
第二节 影响液膜萃取传质速率的因素	(639)
第三节 乳化液膜体系的技术操作	(639)
第七章 稀土的其它分离新工艺	(641)
第一节 稀土其它分离新工艺概述	(641)
第二节 钪的氧化法分离	(642)
一、空气氧化法	(643)
二、氯气氧化法	(646)
三、高锰酸钾氧化法	(647)
四、电解氧化法	(648)
五、双氧水氧化法	(654)
六、臭氧氧化法	(655)
七、硫酸钠法	(655)
第三节 铈的还原法分离	(655)
一、锌还原 - 硫酸钡共沉淀法	(657)
二、锌还原 - 碱度法	(658)
三、锌还原 - 离子交换法	(660)
四、锌还原 - 溶剂萃取法	(661)
五、光还原 - 沉淀法	(661)
六、电解还原	(662)
第四节 钐、铈、镨的汞齐还原分离	(666)
第五节 镨、铽氧化法分离	(669)
一、试剂氧化法分离富集镨、铽	(669)
二、电解氧化法分离镨铽	(670)
三、空气氧化法分离镨铽	(670)
第六节 钪的提取新工艺	(671)
一、钪的资源	(671)

二、钪的提取	(672)
附录	(677)
第三篇 稀土的制取与提纯新工艺	
第一章 稀土卤化物的制备	(703)
第一节 无水稀土氯化物的制备	(703)
一、含水稀土氯化物的真空脱水	(704)
二、无水稀土氯化物的制备	(719)
第二章 稀土熔盐电解制取新工艺	(724)
第一节 稀土熔盐电解制取概述	(724)
一、熔盐电解概述	(724)
二、熔盐的物理化学性质	(726)
三、熔盐参比电极	(756)
四、熔盐电极过程基础	(759)
五、熔盐电解	(768)
第二节 稀土熔盐的物理化学性质	(782)
一、稀土金属、氧化物和卤化物的热化学性质	(782)
二、常用的稀土熔盐相图	(784)
三、稀土熔盐密度	(791)
四、稀土熔盐电导率	(794)
五、稀土熔盐粘度	(797)
六、稀土熔盐蒸气压	(799)
七、稀土熔盐表面张力	(800)
八、稀土熔盐系中络离子	(802)
第三节 稀土熔盐电化学	(803)
一、稀土熔盐电池	(803)
二、稀土平衡电极电位、分解电压和析出电位	(804)
三、熔盐中稀土的扩散系数	(811)
四、稀土金属的电化学当量	(815)
五、稀土电解电流效率	(816)

六、稀土熔盐电解中电极过程研究方法	(817)
第四节 稀土氯化物熔盐体系的电解	(821)
一、电极过程及影响因素	(821)
二、电解工艺、设备和产品	(824)
三、影响电流效率的主要因素	(831)
四、稀土在氯化物熔盐中的溶解	(837)
第五节 稀土氧化物在氟化物熔盐体系中的电解	(840)
一、电极过程及影响因素	(840)
二、电解工艺、设备和产品	(843)
三、稀土氯化物电解与稀土氧化物-氟化物电解制取稀土金属工艺的比较	(852)
第三章 稀金属热还原制取新工艺	(855)
第一节 金属热还原概述	(855)
一、金属热还原过程的化学热力学原理	(855)
二、金属热还原法制备稀土金属的工艺特点	(857)
第二节 钙热还原法制取稀土金属	(861)
一、钙热还原稀土氯化物	(861)
二、钙热还原稀土氯化物	(866)
第三节 锂热还原法制取稀土金属	(868)
一、锂热还原稀土氯化物化学反应及工艺的优点	(868)
二、锂热还原氯化钇工艺和设备	(868)
第四节 还原-蒸馏法制备稀土金属	(870)
一、还原-蒸馏化学反应和方法的优点	(870)
二、还原-蒸馏工艺及设备	(872)
三、还原-蒸馏产品	(874)
第五节 中间合金法制备稀土金属	(875)
一、中间合金法化学反应和工艺特点	(875)
二、中间合金法工艺和设备	(876)
三、中间合金法产品纯度	(878)
第六节 稀土金属粉末的制取	(879)

一、概述	(879)
二、氢化-脱氢法制取稀土金属粉末	(880)
第四章 稀土中间合金制取新工艺	(885)
第一节 热还原法制取稀土中间合金概述	(885)
第二节 硅热还原法制取稀土硅铁合金的原理	(886)
一、硅热还原法制取稀土硅铁合金的反应热力学	(886)
二、硅热还原法制取稀土硅铁合金的反应机理	(893)
第三节 硅热还原法制取稀土硅铁合金的工艺	(895)
一、原料制备	(895)
二、冶炼设备与维护	(916)
三、生产工艺	(920)
四、硅热还原法制取稀土硅铁合金工艺的趋向	(927)
第四节 金属或碳热还原法制取稀土中间合金	(929)
一、铝及硅铝还原法	(929)
二、钙及碳化钙还原法	(935)
三、碳热还原法	(938)
四、稀土中间合金的粉化及防治措施	(949)
第五章 稀土金属提纯新工艺	(954)
第一节 真空熔炼法提纯稀土金属	(955)
第二节 真空蒸馏法提纯稀土金属	(956)
一、基本原理	(956)
二、真空蒸馏法提纯稀土金属	(959)
第三节 电迁移法提纯稀土金属	(965)
一、电迁移法基本原理	(966)
二、电迁移法提纯的设备	(967)
第四节 区域熔炼提纯稀土金属	(968)
第五节 熔盐电解精炼稀土金属	(970)
一、钇的电解精炼	(970)
二、钆的电解精炼	(971)
第六节 稀土单晶的制备	(971)

附录	(973)
第四篇 稀土的生产与环境保护	
第一章 稀土金属的加工	(995)
第一节 概述	(995)
一、稀土金属加工的方法	(995)
二、稀土金属加工的发展	(995)
第二节 稀土金属的晶体结构与机械性能	(996)
一、稀土金属的晶体结构	(996)
二、稀土金属的机械性能	(999)
第三节 稀土金属的加工方法	(1012)
一、挤压	(1012)
二、轧制	(1016)
三、拉伸	(1017)
四、热处理	(1018)
第四节 稀土金属的加工产品及生产工艺	(1020)
一、稀土金属的加工产品与用途	(1020)
二、稀土金属的加工特点与原则工艺流程	(1021)
三、稀土金属加工工艺实例	(1023)
第二章 稀土的成分分析	(1026)
第一节 稀土冶金中的化学分析方法	(1026)
一、稀土矿物原料的化学分析方法	(1026)
二、稀土冶金中间产品的分析方法	(1030)
第二节 X 射线荧光光谱法分析稀土元素	(1034)
第三章 稀土生产中的职业卫生	(1042)
第一节 稀土毒性和卫生标准	(1042)
一、稀土的生产环境与卫生概述	(1042)
二、稀土的毒性	(1047)
三、稀土的职业危害和预防对策	(1052)
四、稀土的卫生标准	(1056)

第二节 稀土生产中的放射防护	(1057)
一、概述	(1057)
二、放射防护标准	(1058)
三、放射防护监测	(1061)
四、天然辐射源产生的照射	(1063)
五、稀土生产中的放射性分布	(1067)
六、稀土生产场所及环境的放射性水平	(1071)
第三节 稀土生产中的职业卫生	(1074)
一、概述	(1074)
二、稀土生产中职业卫生	(1075)
三、稀土生产企业的厂址选择、总图布置与厂房建筑的卫生要求	(1077)
四、稀土生产中的卫生防护措施	(1079)
第四章 稀土生产中的环境保护	(1085)
第一节 废渣的处置	(1085)
一、废渣的来源及种类	(1085)
二、废渣的特点	(1086)
三、废渣处置的卫生标准	(1086)
四、废渣的处置方法	(1087)
第二节 废水的处理	(1089)
一、废水的来源及种类	(1089)
二、废水排放的卫生标准	(1089)
三、废水处理方法及要求	(1090)
四、不同废水的处理	(1091)
第三节 废气的净化	(1095)
一、废气的来源及种类	(1095)
二、废气排放的卫生标准	(1095)
三、含尘废气的净化	(1097)
四、有害废气的净化	(1099)
附录	(1102)