

国外稀土文选

2

全国稀土信息网
中国稀土学会情报专业委员会
一九九四年八月



编者话

本文选编的10篇文章分别选自《International Materials Reviews》、《Industrial Minerals—Special Review》杂志和'93第五次中日稀土交流会论文。其中，《稀土提取冶金学》综合介绍了稀土资源和生产状况，稀土加工处理技术以及稀土的分析和应用；其余各篇则具体介绍了澳大利亚、波兰、马来西亚、日本等国的资源加工技术。我们编译此书的主旨是向国内提供一个了解世界稀土工业的参考资料。

参加本书翻译工作的有：熊家齐、王明松、严俊玺、张涛、刘玉乐、赵建春、宋红芳、王春笋、洪梅、杨翠莲、柳景山、冀立安、胡卫红、宋锡斌、黄庆堂。本书由王明松同志负责终审，严俊玺同志参加部分审核工作，王春笋同志负责编辑出版。

由于水平有限，本书难免出现不妥之处，请读者斧正。

一九九四年八月

编者

目 录

稀土提取冶金学

1. 概 述.....	1
2. 资 源.....	2
3. 世界稀土的生产.....	9
4. 资源处理技术.....	13
5. 还原工艺.....	36
6. 稀土分析.....	66
7. 稀土的应用.....	69
8. 小 结.....	78
稀土资源以及存在的问题.....	81
用于电子工业方面的澳大利亚稀土资源.....	85
利用处理磷灰石的废物磷石膏回收稀土的无废物技术在波兰的发展.....	96
马来西亚稀土矿物加工工业综述.....	102
日本东京大学矿冶研究所对当前稀土矿物处理工艺的研究.....	107
浮选回收稀土矿物.....	114
铁存在时钪的溶剂萃取研究.....	126
二(2-乙基己基)磷酸萃取分离钪和铁.....	134
化学迁移法.....	140

稀土提取冶金学

(印度) C. K. Gupta、N. Krishnamarthy

摘要

本文提供的是对稀土提取冶金学的综合性评述,其内容包括世界稀土资源和生产;矿物加工和单一稀土分离;稀土元素的还原、精炼和高纯化;稀土材料的分析方法;以及稀土在众多应用领域中的典型介绍。世界稀土的储量是丰富的,就是下个世纪也用不完。然而自然界存在的16种稀土元素在矿石中不是等量分布的,再加之与每一稀土元素分离和回收有关的具体问题,导致每一级萃取中各稀土元素的可获得率均不相同。当利用稀土元素的不同物理性能进行稀土元素的还原和精炼时,其化学性能的极其相似性就失去了重要性。稀土金属、合金和化合物已经提纯到可以测定的极限。最后,对一种稀土而言,它的商业需求经常与它的化学可获得量不协调,本文在概括了目前可以获得的稀土提取冶金学的大量资料的同时,也阐述了这些观点。

1. 概述

“稀土”这一术语是指17个化学性质相似的一组金属元素,它包括钪、钇和镧系元素⁽¹⁾。镧系元素是原子序数从87到91的一系列元素,除钪外它们在自然界中都存在。彼此具有相似化学性质的稀土元素总是一起存在于资源矿物中,并表现成化学概念上的单一整体。各种稀土元素的发现先后经历了200多年(1788~1801年)^(2,3),此后,为进行科学研究和工业应用将稀土元素彼此分离就成为稀土技术开发中最艰巨的任务之一。在1839~1841年期间,奥桑德从二氧化铈“土”中分离出含镧、铈和铈的混合物,从氧化钇“土”中分离出含铈和铈的混合物,它标志着人们进行稀土分离研究工作的开始。在1891~1940年期间,分离各种稀土的工艺取得了显著成果,包括从可以获得的单一和混合稀土化合物的中间产品中制备众多稀土金属和合金;以及研究开发了混合稀土或单一稀土在工业中的应用。从1940到1960年的20年里,稀土在开发高效工艺方面取得的成果最多,其中最重要的是离子交换和溶剂萃取两种先进分离方法。用这些方法可生产出足够数量的纯单一稀土化合物,来满足研究还原法制各纯金属和合金以及测定其性能的需要。自1960年开始,稀土科技工作者们在研究制备较纯稀土产品、开发稀土新性能和开拓它的工业应用领域等方面中取得了很大进展。稀土商品一般是以自然存在的氧化物混合物,以及从这些混合物中生产出的产品、高纯单一金属、合金和化合物的形式存在。目前稀

土的世界年需求量约为2.5万~3万吨(以REO计)^[10]。据估计世界稀土资源异常丰富,以目前消费水平计,可满足今后几个世纪的需求。

在过去30余年里,稀土引起了学术界和工业生产领域的广泛兴趣,并且出版了大量文献^[11],举行过多种学术讨论会和一些相关会议。在这些出版的文献中有相当一部分是论述稀土提取冶金,它一直是稀土技术领域中的一个活跃分支。

本文将综合评述稀土提取冶金学。首先将论述稀土资源状况、选矿和分离工艺三个方面的内容;其次,将讨论几种重要稀土合金的提炼、精炼工艺和工业制备方法;然后,将论述分析在冶金提取稀土中的重要作用;最后则选择性地介绍稀土的应用领域——特别是一些最新的应用。在本文的结束部分,还将着重分析稀土目前的发展趋势和对未来前景的展望。

2. 资源

除钫(原子序数为81)外,所有稀土元素在自然界中都存在。从地壳的固有丰度可以看出^[12],稀土元素的含量比许多常见金属都丰富。如图1所示,稀土元素的自然丰度差别很大,丰度最大的是铈,最小的是钪。但是,对某一种元素而言,除所估测的平均地壳丰度外,它在矿层中高集的特征和程度也都影响它在工业生产中的开采价值^[13]。稀土是弥散性元素^[14,15],不易富集且富集量很少。它们在矿物中不以单一稀土化合物的形式存在。任何一种稀土矿物都包含所有稀土元素,其中有些元素比较富集,而其它元素的浓度则极低。目前,我们知道有近200种矿物的稀土含量大于0.01wt%,它们中仅有12种矿物储量很大(如表1所示),可以作为大量提取稀土的资源。此外,约95%的稀土都存在于氟碳铈矿、独居石和磷钇矿这三种矿物中。所以这三种矿物是稀土冶金的主要矿物。

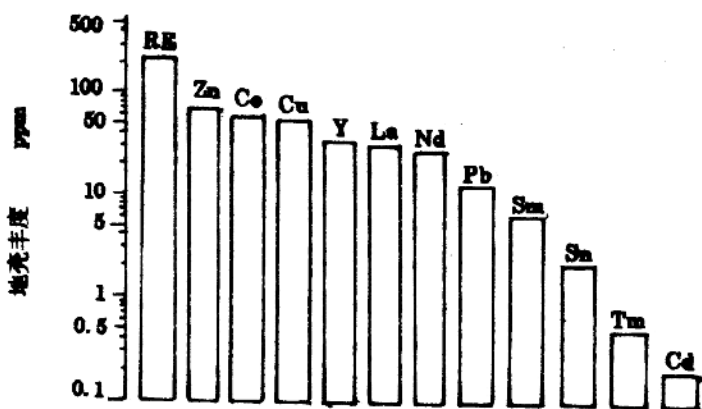


图1 稀土与一些常见金属在地壳中的丰度

表1 重要稀土矿物

矿物	成 分
氟碳铈矿	CeFCO_3
独居石	$(\text{Ce, La, Th, Y})\text{PO}_4$
磷钇矿	YPO_4
黑稀金矿	$(\text{Y, Ce, Co, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$
磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
硅铈钇矿	$\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$
铈铈钙钛矿	$(\text{Ce, Na, Ca})(\text{Ti, Nb})_2\text{O}_6$
铈 矿	$(\text{U, Th, Ce, Y, Pb})\text{O}_2$
铈铈矿	$(\text{U, Ce, Fe, Th, Y})_2\text{Ti}_2\text{O}_{12}$
菱铈钇钙矿	$\text{CaY}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
烧绿石	$(\text{Na, Ca, RE})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{F, OH})$
褐帘石	$(\text{Ca, RE, Th})_2(\text{Al, Fe, Mg}) \cdot \text{Si}_2\text{O}_{12}(\text{OH})$
钙钛矿	CaTiO_3
铈英石	$(\text{Zr, Th, Y, Ce})\text{SiO}_4$

镧系元素中的前七个元素(从镧到铈)通常被称为镧族稀土元素,或轻稀土元素;其余八种稀土元素(从钆到镥)和钷则被称为钷族稀土元素或重稀土元素。

独居石和氟碳铈矿中单一稀土元素的储量定性地反映出稀土在自然界中的相应丰度,如图2所示。中重稀土(从钆到镥)在氟碳铈矿中的含量比例比在独居石中的相应比例低得多,少于各自从地壳丰度数据中预测出的比例值。在磷钇矿中钆和一些丰度值很低的稀土则占有很大比例。氟碳铈矿和独居石在自然界中的可采率几乎相同⁽²⁰⁾,相比之下,磷钇矿的矿藏量和可采率却很低。因此,在磷钇矿中重稀土的比例较高这一点对稀土的总体可采率不会有太大影响。总之,不同的稀土,它的可采率具有本质上的差别。

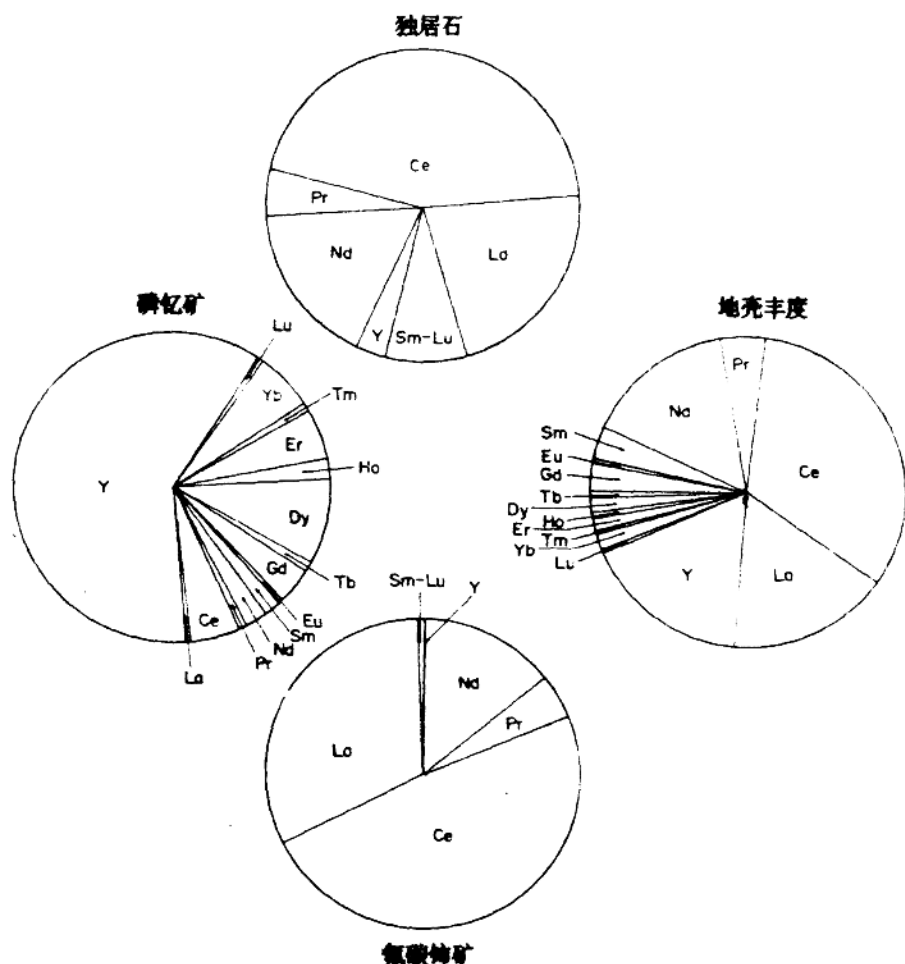


图2 主要矿物中的各稀土元素相对丰度

2.1. 独居石

独居石主要是磷酸盐和磷酸铈族(铈—铽)稀土，在许多自然界地质中都有。它属于附属矿物，存在于酸性火成岩，变质岩和某些矿脉中；由于独居石的化学性质较稳定，它又可形成砂积矿床和海滩砂床中的碎屑矿物。在少数情况下，原生的独居石矿可作为工业生产中的重要矿物，其中较为突出的是南非的范伦斯多普矿和纳布姆斯普雷特矿、美国的科罗拉多矿和中国的白云鄂博矿⁽²⁷⁾。

工业生产中，独居石主要来源于海滩砂床和河岸砂矿床。这两种矿床除含有独居石外，还含有铈

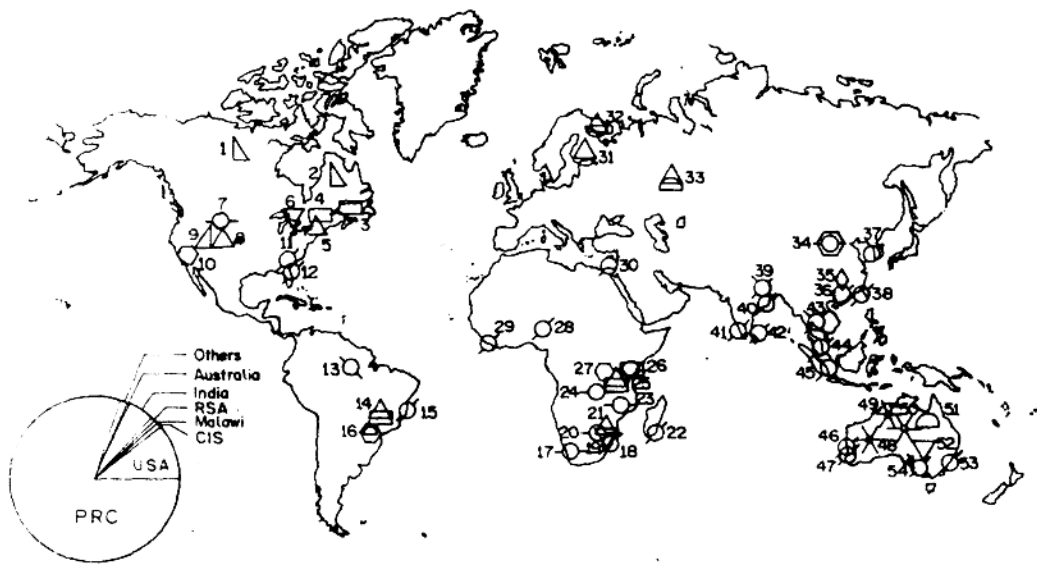
铁矿、金红石和锆英石等其它重矿物。有时独居石也同锡砂矿或金砂矿共生⁽⁶⁶⁾。在澳大利亚、巴西、印度、中国、马来西亚、南非和美国都发现了大量含重砂矿的独居石砂矿床，这些矿床及其地理位置已在图3中标注出^(66, 68)。独居石中稀土的配分^(66, 68)是随着地理位置的变化而变化的(如表2所示)。在一般情况下，从不同地理位置取得的稀土矿物样品，其混合稀土的分布是完全不同的。

表2 不同国家的独居石中稀土元素的配分(%) (以REO计)

稀土	巴西	印度	美国(佛罗里达)	东澳大利亚	西澳大利亚	中国
La	24.00	23.00	17.47	20.20	23.90	23.36
Ce	47.00	46.00	43.73	45.30	46.03	45.68
Pr	4.5	5.5	4.98	5.40	5.50	4.16
Nd	18.5	20.00	17.87	18.30	17.38	15.74
Sm	3.0	4.0	4.87	4.6	2.53	3.05
Eu	0.065	...	0.16	0.10	0.06	0.10
Gd	1	...	6.56	2.03	1.49	2.03
Tb	0.1	...	0.26	0.20	0.04	0.10
Dy	0.35	1.50	0.90	1.15	0.69	1.01
Ho	0.35	(Eu-Y)	0.11	0.05	0.05	0.10
Er	0.07	...	0.04	0.40	0.21	0.51
Tm	0.005	...	0.03	痕量	0.01	0.51
Yb	0.02	...	0.21	0.20	0.12	0.51
Lu		...	0.03	痕量	0.04	0.10
Y	1.4	...	3.18	2.10	2.41	3.05

2.2. 磷钇矿

磷钇矿象独居石一样，是正磷酸稀土钇盐，含 Y_2O_3 量高达63%，重稀土的含量比例较高(如表3所示)。该矿在花岗岩或片麻岩中占较小组分⁽⁶⁹⁾。磷钇矿在经历了与独居石类似的风化作用、迁移、富集过程后，与独居石共生在砂矿床中，但这类矿床相对较少。能够满足工业生产所需要的大量磷钇矿的矿床主要有：存在于马来西亚、印度尼西亚、泰国的锡石矿床，和存在于澳大利亚、中国的含钇



◇ 萤石 △ 磷灰石 ○ 氟磷铈矿 ◆ 氟钍型离子矿 ▲ 钍铈矿 ▲ 铀钍矿 ○ 铀钍矿
 ○ 独居石(砂矿) ○ 独居石(其它) * 多矿种 □ 烧绿石 ▽ 铈矿 ○ 铈矿

加拿大

1. 耶洛奈夫(西北边区)
 2. 谢弗维尔(魁北克)
 3. 圣奥诺雷(魁北克)
 4. 奥卡(魁北克)
 5. 埃利奥特湖(安大略)
- 美国
6. 迈尼维尔(纽约)
 7. 鲍尔曼山(怀俄明)
 8. 弗斯弗里拉(爱达荷)
 9. 贝尔峡谷(爱达荷)
 10. 芒廷帕斯(加利福尼亚)
 11. 皮都蒙特(北卡罗来纳, 南卡罗来纳)
 12. 格林科夫斯普林斯(佛罗里达)
- 巴西
13. 马普埃拉
 14. 阿拉沙
 15. 圣埃斯皮里图
 16. 莫罗·杜法罗
- 南非
17. 斯廷坎普斯弗拉特

18. 理查贝德

19. 威特沃特斯兰德
 20. 纳布姆斯普雷特
 21. 帕拉博鲁瓦
22. 马达加斯加岛
23. 坎甘昆迪士(马拉维)
 24. 欣科洛布希(扎伊尔)
 25. 潘达山(坦桑尼亚)
 26. 姆里马(肯尼亚)
 27. 卡罗纳(布隆迪)
 28. 乔斯高原(尼日利亚)
 29. 塞拉利昂
 30. 尼罗河三角洲(埃及)
 31. 福林德尔维(芬兰)
 32. 科拉半岛(独联体)
 33. 塔什尼奥沃耶山(独联体)
- 中国
34. 白云鄂博
 35. 江西
 36. 广东

37. 朝鲜

38. 台北
- 印度
39. 比哈尔
 40. 奥里萨
 41. 喀拉拉
 42. 斯里兰卡
 43. 泰国
 44. 马来西亚
 45. 印度尼西亚
- 澳大利亚
46. 埃尼亚巴
 47. 班伯里
 48. 拉弗顿
 49. 霍尔克里克
 50. 艾里斯斯普林斯
 51. 玛丽-凯瑟琳
 52. 东澳大利亚
 53. 霍舍姆

图3 世界稀土资源的地理位置

铁矿、金红石、锆英石等的重砂岩矿床^(40, 42)。除此而外，在巴西的亚马孙州的马普埃拉地区的冲积型锡矿床中也能回收大量磷钇石矿⁽⁴³⁾。

表3 矿物中稀土元素的配分(%) (以REO计)

稀土	氟碳铈矿		磷钇矿	铀渣	磷灰石	江西离子吸附型	
	加利福尼亚	中国	马来西亚	加拿大	科拉	A	B
La	32.00	27.00	0.50	0.80	25.78	1.8-5.0	31-40
Ce	49.00	50.00	5.00	3.70	46.22	0.3-1.7	3-5.5
Pr	4.40	5.00	0.70	1.00	4.00	0.7-2.2	7.7-11
Nd	13.50	15.00	2.20	4.10	14.4	5.0	26-35
Sm	0.50	1.10	1.90	4.50	1.6	3.7	4-5.5
Eu	0.10	0.20	0.20	0.20	0.5	0.12	0.4-0.6
Gd	0.30	0.40	4.00	8.50	1.5	6.8	3.5-4.0
Tb	0.01	...	1.00	1.20	0.1	1.0-1.5	0.25-0.5
Dy	0.08	...	8.70	11.20	1.02	7-8	2-3.5
Ho	0.01	...	2.10	2.60	0.10	1.7	0.4-0.6
Er	0.01	1.00	5.40	5.50	0.15	5.0	0.8-1.5
Tm	0.02	(Tb-Lu)	0.90	0.90	0.02	1.0	0.1-0.3
Yb	0.01	...	6.20	4.00	0.08	3.0-4.0	0.6
Lu	0.01	...	0.40	0.40	...	0.4	...
Y	0.10	0.30	60.80	51.40	4.40	60	9-11

2.3. 氟碳铈矿

氟碳铈矿是铈和其它稀土金属元素的氟碳酸盐，但它几乎不含钍。这种矿物以斑晶或较细的撒布粒度的形式存在于碳酸盐中。在石英矿脉和含超热萤石的矿脉中也存在该矿物⁽⁴⁴⁾。氟碳铈矿是直到1949年在美国加利福尼亚州芒廷帕斯⁽⁴⁵⁾发现了大型碳酸岩矿床后，才引起人们注意的。该矿石的成分有：60%的碳酸岩(主要是方解石)、20%的重晶石、10%的稀土氟碳酸盐和10%的其它矿物(包括

硅石)。在布隆迪(卡龙戈)也有一个较小的氟碳铈矿床(见图3)。

中国内蒙古的白云鄂博矿是世界上最大的稀土矿,主要稀土矿物氟碳铈矿和独居石作为伴生矿物共生在铁矿石中^(44, 45)。白云鄂博的三个主要矿体呈扁豆状沉积于白云灰质岩中。这种被称为黑云母矿的矿体含100多种显著共生的矿物。矿物主要成分由铁、稀土、铈和氟组成⁽⁴⁶⁾。氟碳铈矿和独居石分别占稀土矿的70%和30%。据估计白云鄂博矿层中的稀土贮量约为36吨(以REO计),约占世界稀土总贮量的80%⁽⁴⁷⁾。

2.4. 其它稀土资源

除以上所述的三种主要矿物外,还有其它几种比较重要的,但目前还未大规模生产的稀土矿物。位于美国爱达荷砂积层中的黑稀金矿是一种由铈、稀土、钍、铀等元素的钽铈酸盐组成的复合矿体:由于这种黑稀金矿中共生金属元素的价值和重稀土的含量都比较高,因此使得这种矿的生产非常具有吸引力⁽⁴⁸⁾。硅铈钇矿是铈和重稀土的另一个重要资源。最近,在加拿大西北边区^(49, 50)的魁北克和耶洛奈夫发现了硅铈钇矿。沥青铀矿和钍铀矿中也含有稀土,这类矿物存在于安大略省的埃利奥特湖的前寒武纪的石英砾岩^(50, 51)中(见图3)。而南非的威特沃特斯兰德⁽⁵²⁾和澳大利亚⁽⁵³⁾的德顿山中的钍铀矿则以伴生的形式存在于金矿石中。稀土矿物通常也伴生于铁矿中。美国纽约州迈尼维尔⁽⁵⁴⁾铁矿中的富磷灰石的尾矿被认为是稀土的潜在资源⁽⁵⁵⁾。美国新泽西州多佛的磁铁矿中含有磷钇矿、氟钇钙石和氟碳铈矿⁽⁵⁶⁾。另外,加拿大的魁北克省和中国的白云鄂博矿床中的硅铈钇矿也是稀土矿与铁矿共生的。独联体的科拉半岛拥有大型铈铈钇钍矿,该地将提供铈铈钇钍矿与大量回收利用铈结合在一起。褐帘石是一种稀土、钙、铁的硅酸盐类矿物,广泛分布于美国西部和世界其它许多地方的伟晶岩中。虽然这种矿中的稀土和铈的含量比较低,但它每吨的生产成本要比独居石的成本低。磷灰石和其它磷灰岩也是稀土资源的重要组成部分^(56, 57, 58, 59-62),虽然在潜在矿藏中多数稀土矿的存在量很小,但是磷灰石却类似于氟碳铈矿和独居石,贮量较大。但磷灰石不是稀土矿石,而是稀土富集物。由于稀土离子和钙离子的大小相似,因此在晶格中稀土离子可替代钙离子。磷灰石中稀土的含量差别很大,从微量到10%以上各不相同。稀土的含量和配分依赖于基质岩体的特征。富稀土的磷灰石主要产于独联体的科拉半岛和维什尼奥沃耶山^(63, 64),南非的帕拉博鲁瓦⁽⁶⁵⁾,以及美国纽约州迈尼维尔矿、加利福尼亚砂床⁽⁶⁶⁾、佛罗里达砂⁽⁶⁷⁾矿等几个地方的矿床中。从美国爱达荷州、蒙大拿州、犹他州和怀俄明州所取的磷灰岩样品中稀土的平均含量为0.16%^(68, 69)。虽然磷灰石中稀土含量少,但由于生产量大,因此也是一种重要的稀土资源。从磷酸盐中提取的稀土估计超过8吨^(69, 70)。

烧绿石是另一种稀土富集型矿物,是很有潜力的稀土资源^(71, 72)。这类矿物中,稀土替代了碱金属的位置。据悉这类大型矿床主要位于加拿大的魁北克省的圣奥诺雷和奥卡、巴西的阿拉沙以及东

非瑞夫特峡谷一带。奥卡矿中烧绿石的含量在2.5~11.8%的范围内(以REO计)。平均稀土含量近似于10%。

钙铈矿矿物中含有大量稀土,它也是一种稀土富集型矿物,在矿物中稀土替代钙的位置。钙铈矿中含各种稀土,但基本上以富集轻稀土为主,主要伴生于碱性火成岩中。锆英石含有一系列稀土元素,未来也很可能成为钪和重稀土的重要资源⁽⁶⁰⁾。最近探明了在断层周围的花岗岩,如微碱性稀土交代岩是钪和其它稀土的重要来源⁽⁶¹⁾。另外,据悉在中国江西省发现了一个贮量超过100万吨的大型吸附型离子矿。该矿的特点是钪含量低(0.3~5.5%),有些矿中钍、铀、钼含量较高,有些矿富集钪(见表3)。

如图3所示,全世界已发现了许多重要的稀土矿床,尽管从图上看来,有稀土矿床的地方很多,但是世界稀土总量的80%在中国,北美占11%,印度占5%。不同种类稀土资源在各国分布状况见图3。主要稀土矿物包括独居石、氟碳铈矿、磷钇矿和加拿大的铀矿,以及独联体的磷灰石和铈铈钙铈矿。

稀土矿物中不含有稀土元素钪,钪主要存在于铀矿中,含量约为0.1%。有些钪是作为副产品从黑钨矿中回收利用的,黑钨矿中的钪含量一般介于500~800ppm间,因此它被认为是美国的一个主要的潜在钪资源。在所有矿物中,钪百分含量高的唯一矿物是钪钇石,但这种矿物很稀少,不足以成为钪的主要资源。在铸铁和冶炼锡时从高炉出来的矿渣也是钪的来源⁽⁶²⁾。还有几种稀土元素可在铀和钍的裂变成分里找到。钷的唯一来源是核反应裂变物⁽⁶³⁾。

3. 世界稀土的生产

稀土资源的工业开采已有100余年的历史。从工业化初期到1965年,独居石一直是主要稀土资源。而后,氟碳铈矿的生产发展迅速,并逐渐取代了独居石,成为占主导地位的稀土资源。现在全球氟碳铈矿的产量已占稀土矿物总产量的62%⁽⁶⁴⁾,而60年代前它的生产还曾是一片空白。其它稀土矿物目前基本上仍处于零散生产阶段,产量所占比例也很小^(65,66)。

独居石是在1885年开始产于巴西的海滨砂矿的。一年多后,美国开始从卡罗来纳海滩的砂矿中开采独居石,直至1910年。1911年印度也开始从海滨砂矿中开采独居石,随后,印度和巴西就一直是世界稀土资源的主要供应国,直到40年代后期澳大利亚和马来西亚才开始正规生产独居石。其它国家,如埃及、斯里兰卡、朝鲜、马达加斯加、印度尼西亚和加拿大的萨斯喀彻温省也都少量生产独居石。随着1948年美国开始从佛罗里达州海滨砂矿中开采钍矿物和铈石,独居石作为副产品也因此被再度生产。虽然自1950年以来美国的加利福尼亚州、科罗拉多州、佐治亚州、佛罗里达州、爱达荷州和卡罗来纳海滩都大规模生产过独居石,但是现在仅有佛罗里达州和卡罗来纳海滩的北部⁽⁶⁷⁾,以及科罗拉

多州克莱马克斯的阿马克斯矿附近的较硬岩石矿床中生产独居石。目前没有公开发表的美国独居石的生产量数据，但估计其产量在世界总产量中所占比例不大。

1960年在南非共和国的范伦斯多普发现了一个独特矿脉，它在1963-1963年的十年间⁽⁶⁶⁾一直是独居石矿的主要产地。独联体的独居石生产量可能也相当大，但没有得到确切数据⁽⁶⁸⁾。中国独居石石主要产于广东省和江西省的砂矿矿床⁽⁶⁹⁾，后作为氟碳铈矿的伴生矿产于包头白云鄂博。八十年代前中国独居石的产量并不被人所知，但近几年却增长很快^(67,70)。图4是对过去20年间世界稀土产量的概括⁽⁷²⁾。其中，在美国和中国的产量中，独居石仅占一部分。而其它国家中则基本上是独居石的产量。澳大利亚、巴西、印度的独居石产量中大部分是以副产品的形式从铁矿石、金红石和锆石的开采中回收的，而马来西亚的独居石则多是从砂矿锡石中回收得到。自1967年澳大利亚海滨砂矿成为独居石的主要产地以来，它一直主宰着世界独居石的产量，1988年其独居石的产量约占世界总产量的37%⁽⁶⁷⁾。独居石的原矿品位没有达到直接开采的水平，因此它基本上作为副产品回收的，而且产量容易受共生矿物的市场情况影响。然而，巴西开采重矿砂则主要是基于独居石比铁矿石、金红石或锆石的开采价值高⁽⁶⁸⁾的原因。过去，独居石中因含有钍而增加了开采价值⁽⁶⁷⁾，但现在有关钍放射性的安全规定影响了独居石的生产 and 销售⁽⁶⁸⁾。

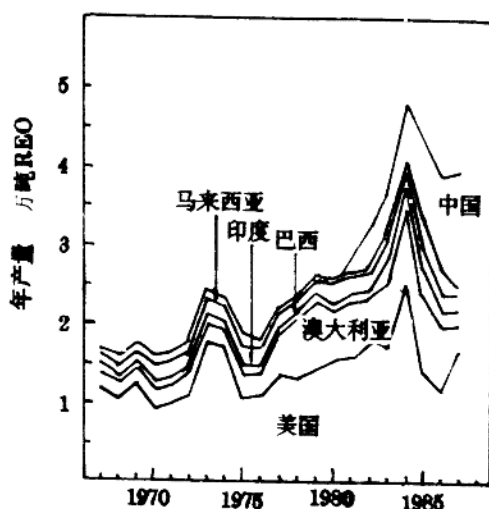


图4 世界稀土产量

氟碳铈矿作为稀土资源，问题就相对少些，它几乎不含钍。目前多数厂家都将氟碳铈矿作为主产

品开采。美国的重要产地是位于加州的芒廷帕斯矿⁽⁴⁶⁾，其原矿平均品位为70wt%REO，如此高的品位使得氟碳铈矿具备单一工业开采的价值，也是世界上唯一能仅从经营稀土中获得全部经济效益的矿床⁽⁴⁷⁾。

芒廷帕斯矿床是在50年代开始开采的，在此后的30余年中，虽然布隆迪也偶尔少量地生产氟碳铈矿，但芒廷帕斯矿床一直是氟碳铈矿的唯一资源。80年代中国开始以白云鄂博铁矿副产品的形式生产氟碳铈矿。1982年中国的生产能力约为6000吨(REO)，但1986年却异常增长到2万多吨(REO)⁽⁷⁷⁾。氟碳铈矿已是中国矿产量的重要组成部分。根据罗珀琼斯的最新报道，中国稀土矿的生产能力为2.01万吨(REO)，其中氟碳铈矿占1.4万吨，独居石占4000吨，离子型吸附矿(江西粘土)占1200吨，磷钇矿是400吨。

与独居石或氟碳铈矿相比⁽⁷⁸⁾，磷钇矿的产量不足总产量的1%。在马来西亚、泰国和中国，它基本上是在处理钨矿过程中作为副产品回收得到的。另外，澳大利亚在处理重矿砂，以及巴西在开采波汀加冲击型钨矿的过程中都能生产一些磷钇矿⁽⁴⁸⁾。

尽管独居石中重稀土的配分较小，但它仍然是重稀土的工业资源，这是因为独居石的生产规模大且其中重稀土含量比氟碳铈矿中的含量高。

除此而外，工业上还开采其它几种资源，特别是那些能生产重稀土的资源，包括爱达荷的黑稀土金矿和加拿大的硅钨钇矿⁽⁴⁹⁾。美国安大略省埃利奥特湖与尼森矿业公司的一家稀土处理厂曾在1967年至1978年间断断续续地从钨的滤液中回收钷和重稀土⁽⁴⁹⁾，并且在1986年经现代化改造后又重新投入生产。1988年他们利用这种资源生产了近100吨含 Y_2O_3 的产品⁽⁵⁰⁾。南非也从威特沃特斯兰德钨矿中回收了一定的稀土⁽⁴⁹⁾。

除独居石外，独联体还从铈钨钇矿和磷灰石中回收稀土⁽⁵¹⁾。芬兰的一个工厂曾较早的从科拉磷灰石中回收稀土副产品^(49, 52)。从技术角度讲，在磷酸生产过程中，从磷灰石中回收稀土是可行的，人们已对该工艺进行了大量的研究。哈斯金和帕斯特⁽⁵³⁾发现目前在磷酸盐的生产过程中被丢弃的稀土已超过当今世界对其的需求量。由于磷酸盐化肥的需求量很恒定，因此磷灰石也可能成为稀土的稳定资源。1986年美国从磷酸盐中回收了1000多吨独居石⁽⁵⁴⁾。在此之前，美国人亚当斯和斯塔茨⁽⁵⁵⁾曾在《美国矿物研究》上撰文，估计含钇矿的开采量约有4000吨。

按照哈斯金和帕斯特的理论⁽⁵³⁾，在处理钨钇矿提取钨的工艺过程中可生产大量副产品轻稀土。

过去美国、巴西、印度、澳大利亚和中国一直是稀土矿物的主要供应国，但是赫德里克⁽⁵⁶⁾曾预言未来稀土资源主要来自中国、美国和印度。澳大利亚和巴西的稀土储量正迅速减少，而且由于环境因素的制约已不能继续开采。尽管世界稀土储量约有4000万吨(以REO计)，但理论上这些储量中各种单一稀土元素的可获得量却有很大不同。图5为赫德里克计算的，在不计开采、选矿、冶炼等过

程中的任何损失情况下的世界稀土储量中可开采的理论值。他认为其中一半是氟碳酸铈矿，另一半是独居石。

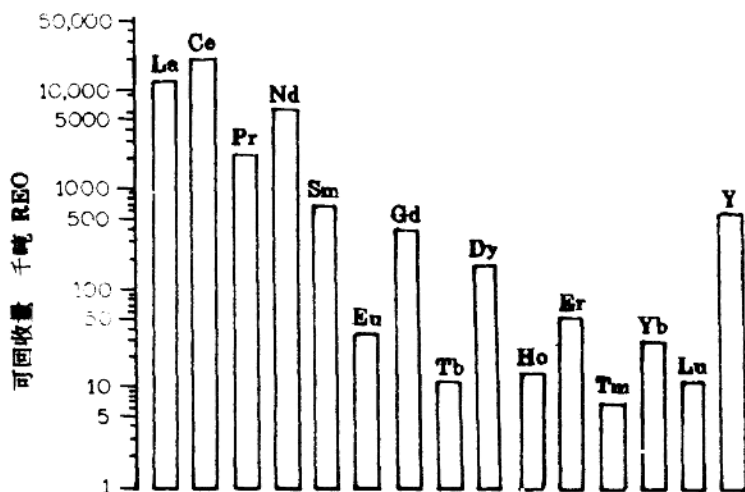


图5 世界稀土储量中理论上可回收的单一稀土

图6展示的是未来长期稀土的可获得量。鉴于西方国家1985年的稀土累积产量达到63.5万吨(REO)，美国矿物局预测的2000年的累积需求量为81万吨(REO)，稀土资源显然是极为充足的。目前已发现的但尚未开采的稀土储量如此大，不禁使人联想到稀土的未知储量可能还很大⁽¹²⁾。但现在仍存在的问题是由于独居石和氟碳酸铈矿中各种稀土元素的配分不同，导致了它们的可获得率不同。

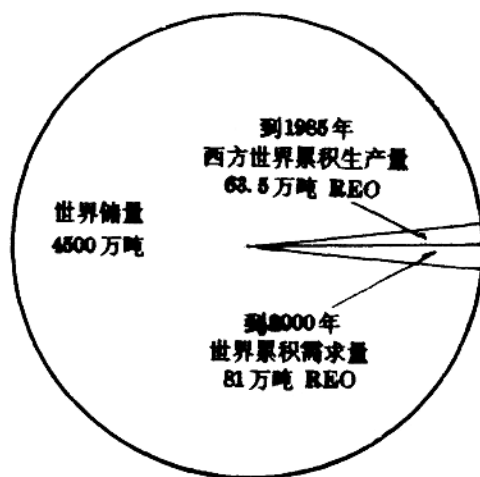


图6 对近期世界稀土可开采量的预测

4. 资源处理技术

4.1. 物理选矿

4.1.1. 独居石和磷钇矿

在砂矿床中，主要矿物是钛铁矿、金红石、锆石和石英，独居石以少量伴生在硅线石、石榴石和钛铁矿中，偶尔还有一些痕量矿物如锡石、铬铁矿、铬尖晶石、斜锆石和辰砂，也有一些天然金属金和铂。从矿物学角度讲，砂矿资源变化相当大，其化学成分随产地而定^(38, 40)。因此，选矿工艺流程也各不相同，但选矿是分离已经破碎了的矿物，其物理性质很相似，因此，其原则流程仍有共同之处。图7所示为选矿工艺原则流程图⁽³⁷⁾。

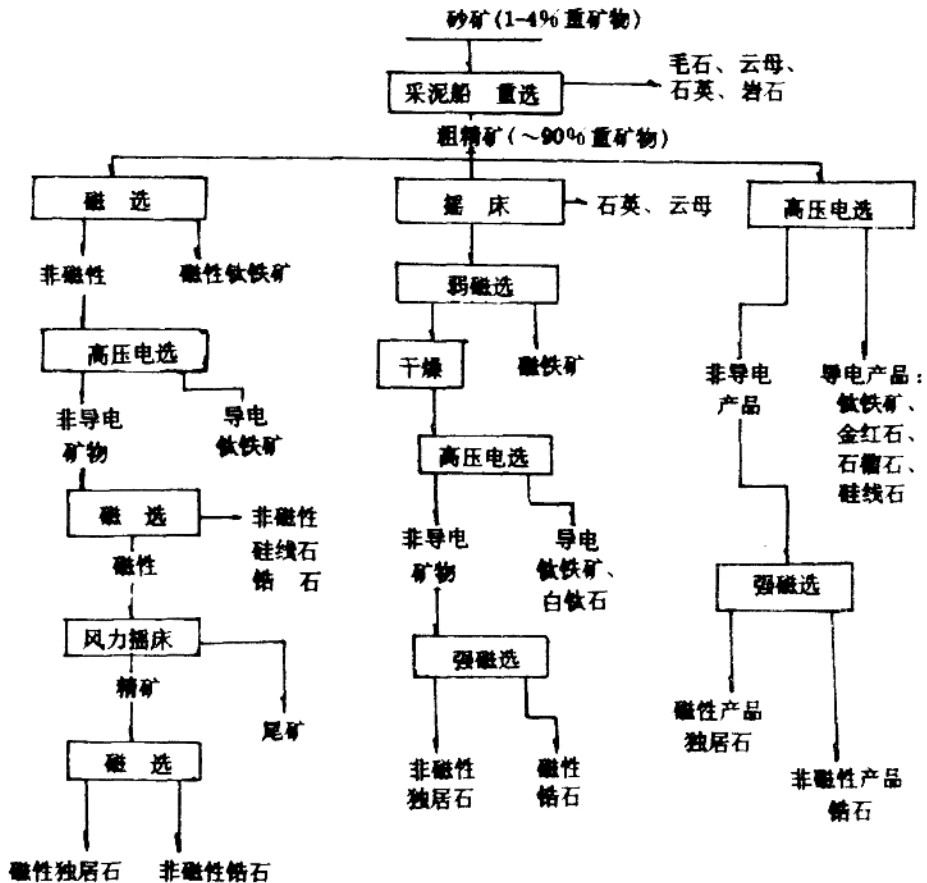


图7 砂矿物物理选矿工艺流程

最高的重砂矿是印度的马纳瓦拉库瑞支砂矿，重矿物含量达70~80%，独居石含量为0.7~1%。这些资源通常不需经过重选。世界上大多数矿床如印度的奥里萨砂矿（重矿物含量为20%，独居石含量为0.4%），都需在矿物分离之前进行重矿物的富集，例如，重矿物含量为2~5%的贫矿须先经圆锥选矿机富集到含重矿物20~30%，再经螺旋选矿机富集到80%以上。

在充分富集的基础上，再根据各种共生矿物的磁性、比重和表面电位的差异实现了矿物间的分离（参. 27. 22. 74-78）。在砂矿中，独居石比重最大，而磁性从强到弱的排序依次是钛铁矿、石榴石、磷钇矿和独居石。静电分选时，钛铁矿和金红石是导电矿物，其余则是非导电矿物。磷钇矿的磁性比独居石强，在磁选时与钛铁矿一起富集。磷钇矿的导电性差，可用静电选与钛铁矿分离。若有白钨石，则会给独居石和钛铁矿的分离造成一定困难。在600℃下还原焙烧⁽⁷⁷⁾，可使白钨石中的赤铁矿还原成磁铁矿而易于分选。

图8所示⁽⁷⁷⁾为泰国回收磷钇矿，同时作为副产品回收金红石、锆石和石榴石的选矿工艺流程图。根据矿物的比重，经摇床得出三种产品；再经静电分选，圆锥磁选和交叉皮带磁选作业；最后，经摇床得到独居石、磷钇矿和金红石三种新产品。

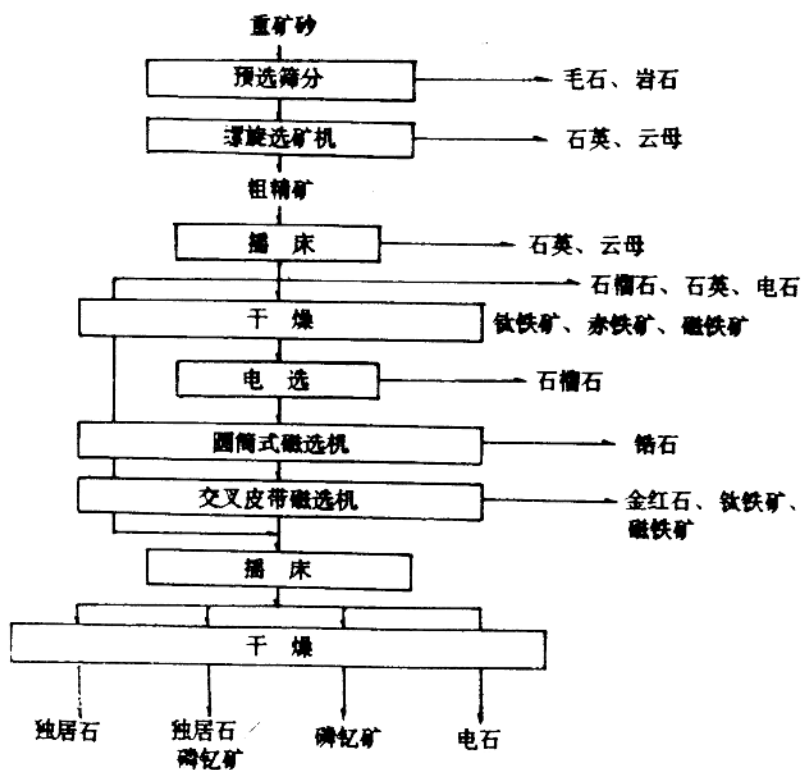


图8 泰国重矿砂选矿工艺流程