

稀土

提取技术

黄礼煌 编著

Xitu Tiqu Jishu

冶金工业出版社

精土

提取技术

张利强 编著

From Paper to Ink

清华大学出版社

稀土提取技术

黄礼煌 编著

北 京
冶金工业出版社
2006

内 容 简 介

本书详细阐述了稀土元素化学、稀土矿物和稀土矿物浸出分解、化学沉淀法制取稀土化合物的原理和工艺,着重论述了各种稀土分离法(离子交换法、离子交换色层法、溶剂萃取法、萃取色层法和液膜法等)的基本原理、工艺和相关技术问题;简略介绍了所用的相关设备及制取稀土金属的原理和过程。结合我国矿产资源特点,除常见原生稀土矿的物理选矿及选矿精矿的化学浸出分解外,还重点阐述了我国离子型稀土矿的特点、化学选矿的基本原理及相关工艺问题。本书可供从事稀土行业科研、工程咨询、管理的工程技术人员阅读,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

稀土提取技术/黄礼煌编著. —北京:冶金工业出版社,
2006.6

ISBN 7-5024-3886-6

I. 稀… II. 黄… III. 稀土金属—有色金属冶金
IV. TF845.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 140743 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 赵树莉 美术编辑 李 心

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2006 年 6 月第 1 版, 2006 年 6 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;12.5 印张;334 千字;387 页; 1—3000 册

36.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



黄礼煌，男，教授，1937年生于江西。1955年就读于中南矿冶学院，1959年在东北工学院选矿研究班跟苏联专家进修一年，1960年大学毕业后先后在衡阳矿冶工程学院、广东矿冶学院、南方冶金学院（现江西理工大学）从事教学和化学选矿领域的科研工作。发表论文数十篇，完成了稀土提取、黄金提取及金属硫化矿低碱浮选分离等多项新工艺的技术开发和工业实验工作。这些新技术已陆续应用于工业生产，创造了较好的经济效益和社会效益。独立撰写了《化学选矿》、《金银提取技术》（第1、2版）、《稀土提取技术》，参加编写了《选矿手册》、《中国冶金百科全书·选矿》、《化学选矿》（统编教材）、《矿物化学处理》（统编教材）等。曾任中国有色金属学会选矿学委员会委员、中国黄金学会理事、《江西有色金属》编委等职。获省部级科技进步奖多项，是我国化学选矿和金属硫化矿低碱介质浮选分离新工艺的主要创始人和奠基人。

前 言

我国是稀土资源大国,目前已探明的稀土工业储量占已知世界稀土储量的 80%。我国的稀土矿产资源极其丰富,储量大、分布广、类型全、配分齐和价值高。我国的稀土工业经过 50 多年,尤其是近 40 年的发展,在科研、教学、生产和应用方面均取得了骄人的业绩,形成了一支水平较高的技术队伍。我国不仅是稀土资源大国,而且是稀土生产大国、稀土产品消费大国和稀土产品出口大国。

为了适应稀土工业发展的需要,在总结近 40 年的教学实践和科研成果的基础上,根据所掌握的现有资料,编著了《稀土提取技术》一书。

本书较详细阐述了稀土元素化学、稀土矿物原料和稀土矿物浸出分解及化学沉淀法制取稀土化合物的原理和工艺,着重论述了各种稀土分离方法(离子交换法、离子交换色层法、溶剂萃取法、萃取色层法和液膜法等)的基本原理、工艺和相关技术问题,简略介绍了所用的相关设备及制取稀土金属的原理和过程。结合我国矿产资源特点,除涉及常见原生稀土矿的物理选矿及选矿精矿的化学浸出分解外,还重点阐述了我国离子型稀土矿的特点、化学选矿的基本原理及相关工艺问题。

在本书编写过程中,参考了书后所列主要参考文献;有关专家、教授和生产厂矿还提供了许多有价值的资料和宝贵意见;冶金工业出版社也给予了大力支持。在此一并表示衷心的感谢。

由于本人水平有限,差错在所难免,恳请读者批评指正。

黄礼煌

2005年7月20日

于江西理工大学

目 录

1 稀土元素化学	1
1.1 稀土元素及其在周期表中的位置.....	1
1.2 稀土元素的电子层结构.....	3
1.3 稀土元素的物理及化学性质.....	8
1.4 稀土元素主要化合物的性质.....	13
1.4.1 稀土氧化物.....	13
1.4.2 稀土氢氧化物.....	16
1.4.3 稀土草酸盐.....	20
1.4.4 稀土碳酸盐.....	23
1.4.5 稀土硫酸盐.....	24
1.4.6 稀土氯化物.....	27
1.4.7 稀土硝酸盐.....	28
1.4.8 稀土氟化物.....	30
1.4.9 稀土磷酸盐.....	31
1.5 稀土元素络合物.....	32
1.5.1 无机配位体络合物.....	35
1.5.2 有机含氧配位体络合物.....	37
1.5.3 有机含氧及含氮配位体络合物.....	41
1.6 稀土元素的应用.....	45
2 稀土矿物原料	52
2.1 稀土元素在地壳中的分布及其赋存状态.....	52
2.2 稀土矿物.....	55
2.3 稀土矿床.....	63
2.3.1 概述.....	63

2.3.2	我国稀土矿床的类型·····	64
2.3.3	国外稀土矿床的主要成因类型·····	74
2.4	稀土矿选矿·····	78
2.4.1	概述·····	78
2.4.2	原生稀土矿的物理选矿·····	79
2.4.3	次生稀土矿选矿·····	94
3	稀土矿物的浸出分解·····	113
3.1	概述·····	113
3.2	稀土酸法浸出·····	114
3.2.1	浓硫酸焙烧-水浸法·····	114
3.2.2	氧化焙烧-稀硫酸浸出法·····	121
3.2.3	盐酸浸出-碱转化-盐酸浸出法·····	122
3.2.4	浓盐酸浸出法·····	124
3.2.5	硝酸浸出法·····	124
3.2.6	氢氟酸浸出-碱转化-酸浸法·····	128
3.3	稀土碱法浸出·····	130
3.3.1	苏打焙烧-稀硫酸浸出法·····	130
3.3.2	苛性钠溶液浸出·····	136
3.3.3	苛性钠熔融法·····	142
3.4	稀土盐浸法·····	144
3.4.1	浸出方法·····	144
3.4.2	浸出剂·····	145
3.4.3	影响浸出率的主要因素·····	149
3.4.4	浸出工艺流程·····	151
3.5	稀土精矿的氯化分解·····	154
3.6	稀土浸出工艺·····	159
3.6.1	概述·····	159
3.6.2	渗滤浸出·····	159
3.6.3	搅拌浸出·····	167

4 化学沉淀法提取稀土化合物	169
4.1 概述	169
4.1.1 沉淀类型	169
4.1.2 沉淀过程	172
4.1.3 影响沉淀率的主要因素	172
4.1.4 影响沉淀物纯度的主要因素	175
4.2 草酸盐沉淀法	177
4.2.1 概述	177
4.2.2 沉淀剂	180
4.2.3 应用	183
4.3 氢氧化物沉淀法	184
4.4 碳酸盐沉淀法	187
4.4.1 沉淀剂	187
4.4.2 预处理-离子交换浓缩-碳酸氢铵沉淀工艺	188
4.4.3 预处理-碳酸氢铵直接沉淀浓缩工艺	191
4.4.4 预处理所得沉淀物的处理	192
4.4.5 预处理-沉淀浓缩-分级沉淀工艺	193
4.5 硫酸复盐沉淀法	194
4.6 氟化物沉淀法	196
4.7 选择性氧化还原法	197
4.7.1 选择性氧化法分离和富集铈	197
4.7.2 选择还原分离钐、镨、铈	200
4.8 硫化物沉淀法	202
5 离子交换法分离稀土元素	205
5.1 概述	205
5.1.1 原则流程	205
5.1.2 离子交换剂	206
5.1.3 离子交换树脂分类	208

5.1.4	离子交换树脂的物理性质	212
5.1.5	离子交换树脂的化学性质	213
5.1.6	离子交换法的应用	218
5.2	离子交换法净化富集稀土元素	219
5.3	离子交换色层法分离稀土元素	224
5.3.1	离子交换色层分离的基本原理	224
5.3.2	交换色层分离的主要影响因素	227
5.4	离子交换色层法分离稀土元素实例	241
5.4.1	离子交换柱	241
5.4.2	以醋酸铵为淋洗剂提取高纯氧化钇	242
5.4.3	以 EDTA 为淋洗剂分离镨钕	243
5.4.4	以 HEDTA 为淋洗剂提取氧化镨	245
5.5	高温高压条件下分离单一稀土元素	246
5.6	离子交换水的制备	246
6	有机溶剂萃取法分离稀土元素	251
6.1	概述	251
6.1.1	萃取过程	251
6.1.2	专用术语	253
6.2	萃取剂与萃取机理	259
6.2.1	酸性络合萃取	259
6.2.2	离子缔合萃取	267
6.2.3	中性络合萃取	271
6.2.4	协同萃取	282
6.3	萃取工艺条件的确定	288
6.3.1	错流萃取	288
6.3.2	逆流萃取	288
6.3.3	分馏萃取	289
6.4	萃取设备	308
6.4.1	概述	308

6.4.2	箱式混合澄清槽的构造及工作原理	310
6.4.3	箱式混合澄清槽的设计计算	313
6.5	稀土元素的萃取分离	318
6.5.1	稀土元素的萃取分组	318
6.5.2	P ₅₀₇ 萃取分组和萃取分离稀土元素	321
6.5.3	环烷酸萃取提钇	323
6.5.4	P ₃₅₀ 萃取提铈	326
6.5.5	N ₂₆₃ 萃取分离稀土元素	328
6.5.6	铈的萃取分离	331
6.5.7	钐钕钆的萃取分离	334
6.5.8	分馏萃取生产高纯氧化铽	336
6.5.9	萃取分离镨	337
6.5.10	萃取分离铈	338
6.5.11	萃取分离镧	338
6.5.12	萃取分离铈	339
7	萃取色层法和液膜法分离稀土元素	342
7.1	萃取色层法分离稀土元素	342
7.1.1	萃淋树脂的合成	342
7.1.2	萃取色层分离稀土元素的基本原理	344
7.1.3	萃取色层法分离的主要判据	345
7.1.4	梯度淋洗法	350
7.1.5	萃取色层分离的主要影响因素	353
7.1.6	萃取色层法的操作程序	356
7.1.7	萃取色层法的应用和优缺点	357
7.2	液膜法分离稀土元素	360
7.2.1	概述	360
7.2.2	液膜分类及液膜体系的构成	360
7.2.3	含流动载体液膜的分离机理	364
7.2.4	液膜分离稀土实践	366

7.2.5 液膜法分离稀土元素的优缺点	368
8 制取稀土金属	370
8.1 概述	370
8.2 制取稀土金属的原料化合物	371
8.3 熔融电解法制取稀土金属	372
8.3.1 稀土氯化物电解	372
8.3.2 在氟化物熔体中电解稀土氧化物	375
8.4 金属热还原法制取稀土金属	376
8.4.1 金属还原剂	376
8.4.2 金属钙还原稀土氟化物	377
8.4.3 金属锂还原稀土氯化物	378
8.4.4 中间合金法制取金属钇	378
8.4.5 还原钐、铈、镱氧化物	379
8.5 稀土金属提纯	381
8.5.1 熔盐萃取法	381
8.5.2 电泳法	383
8.5.3 真空蒸馏法	385
8.5.4 真空熔炼法	385
8.5.5 区域熔炼法	385
主要参考文献	387

1 稀土元素化学

1.1 稀土元素及其在周期表中的位置

1794 年芬兰化学家盖多林从后来被称为“硅铈矿”的矿石中发现“铈土”。由于那时的技术水平难以将它们分离为单独的元素,且习惯于将不溶于水的固体氧化物称为“土”,当时认为这些元素较稀少,因此将其称为“稀土元素”。后来发现“稀土”并不稀少,也不是土,而是典型的金属元素。

稀土元素包括原子序数从 57 到 71 的 15 个元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)及化学性质与其相似的钪(Sc)和钇(Y),共 17 个元素(表 1-1)。它们均存在于自然界,属于周期表第ⅢB 族,它们的正常原子价为 +3 价。钪、钇、镧分别是周期表第四、五、六周期中过渡元素系列的第一个元素。第六周期的镧及其以后的 14 个元素的化学性质十分相似,在周期表中位于同一格内,称为镧系元素。

表 1-1 稀土元素表

原子序数	元素名称	元素符号	原子量
21	钪	Sc	44.9559
39	钇	Y	88.9059
57	镧	La	138.905
58	铈	Ce	140.15
59	镨	Pr	140.9077
60	钕	Nd	144.24
61	钐	Pm	
62	铕	Sm	150.4

续表 1-1

原子序数	元素名称	元素符号	原子量
63	铕	Eu	151.96
64	钆	Gd	157.25
65	铽	Tb	158.9253
66	镨	Dy	162.50
67	钬	Ho	164.9303
68	铒	Er	167.26
69	铥	Tm	168.9342
70	镱	Yb	173.04
71	镱	Lu	174.97

从 1794 年发现“钇土”到 1947 年发现最后一个稀土元素铽，历经 150 多年。稀土元素的发现顺序及发现时间列于表 1-2 中。

表 1-2 稀土元素发现年序表

年 份	发现的稀土元素	年 份	发现的稀土元素
1794	钇	1885	铽、镨
1803	铈	1886	镨
1839	镧	1892	铕
1843	铒	1895	铽
1878	铽、钬	1907	镱
1879	铥、钬	1947	铽
1880	钐、钆		

稀土元素中，钐与其余 16 个稀土元素在自然界中的共生关系不大密切，其性质差别也较大。因此，也有人将其列入稀土元素之列。除钐以外的 16 个稀土元素，根据它们的化学性质及分离工艺要求，一般将其分为轻稀土、重稀土两组或轻稀土、中稀土和重稀土三组。分为两组时，以钆为界，钆以前的镧、铈、镨、铕、铥、钐、

铈等 7 个元素为轻稀土元素,或称为铈组稀土元素;钆及钆以后的铽、镝、钬、铪、铥、镱和镱等 9 个稀土元素称为重稀土元素或称为镱组稀土元素。分为三组时的标准不一,如按稀土硫酸复盐溶解度的大小可分为:(1) 难溶性的铈组稀土元素或轻稀土元素:镧、铈、镨、钕、钐;(2) 微溶性的铽组稀土元素或中稀土元素:铈、钆、铽、镝;(3) 可溶性的镱组稀土元素或重稀土元素:钬、铪、铥、镱、镱、镱。如用 P_{204} 萃取可在钕/钐间分组,然后增加酸度再在钐/铽间分组,分为镧、铈、镨、钕为轻稀土元素,钐、铈、钆为中稀土元素,铽、镝、钬、铪、铥、镱、镱为重稀土元素。如用 N_{263} 硝酸盐体系萃取可在铪/铥之间分组,使铪以前的所有镧系元素和镱分离,镧至铪的所有镧系元素萃入有机相,铥、铥、镱、镱及少量铪留在水相中。

1.2 稀土元素的电子层结构

稀土元素的原子和其他元素的原子一样,由原子核和核外电子组成,核外电子绕核不断运动,原子核带正电,电子带负电。核外的各个电子的状态不同,核外电子根据能级高低而分层排列,电子层数由内向外一般用 $K、L、M、N、\dots$ 或 $1、2、3、4、\dots$ 表示, K 层电子离核最近,其他各层($L、M、\dots$)离核的距离逐渐增大。同一层中电子的能量和运动形式也有差别,即电子云的形状有差别。因此,每层电子又可分为若干亚层。 K 层只有一个亚层(s 亚层),称 $1s$ 能级; L 层有两个亚层($s、p$),称 $2s、2p$ 能级; M 层有三个亚层($s、p、d$),称为 $3s、3p、3d$ 能级; N 层有四个亚层($s、p、d、f$),称为 $4s、4p、4d、4f$ 能级,依此类推。亚层又称轨道,同一层中各亚层的电子能量(E)按 $s < p < d < f$ 的顺序增大。电子云不仅有一定的形状,而且还沿一定方向在核外空间伸展,即具有一定的轨道。 s 电子云呈球形,没有方向性问题,即只有一个轨道。 p 电子云有三个不同的伸展方向(即 $x、y、z$ 轴方向),即具有三个轨道。 d 电子云有五种轨道, f 电子云有七种轨道。因此, $s、p、d、f$ 电子亚层分别有 1、3、5、7 个轨道。从上可知,每个电子层中的轨

道数为电子层数的平方(n^2)。核外电子不仅绕核运动,且电子本身也绕其轴旋转(称自旋),电子自旋有顺时针和逆时针两个方向,常用向上箭头 $\uparrow$ (顺时针)和向下箭头 $\downarrow$ (逆时针)表示。

原子核外电子的排列一般遵循下列规律:

(1) 最低能量原理:核外电子总是尽量先排布在能级最低的轨道上,然后依次排布到能级较高的轨道上。核外电子能级高低近似地如图 1-1 所示。图中每条短线代表一个轨道,由下至上各轨道能级依次增高。从图 1-1 可知,各层电子轨道的能量有交错,如 $3d > 4s$, $4d > 5s$, $4f > 6s$ 等。按最低能量原理,电子排入轨道的顺序为: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$ 。

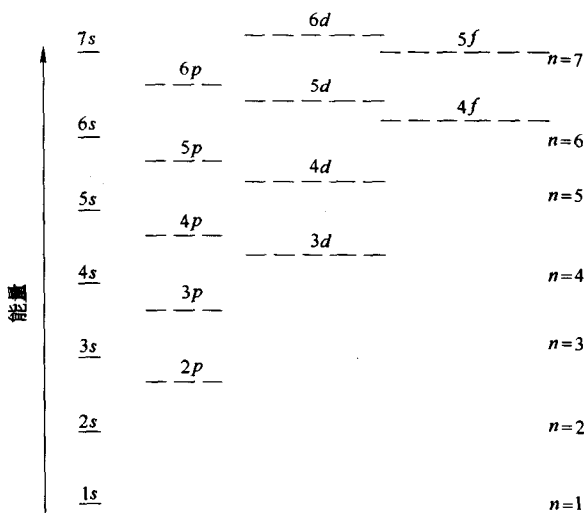


图 1-1 电子轨道能级示意图

(2) 不相容原理:同一原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子,此规律称不相容原理(即保里原理)。因此,每个轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。