

北京图书馆藏

N 20968

中文资料

内部资料

稀土资料汇编

GI46.4

北京市稀土推广应用会议

一九七五年十月

T 9 146.9
7

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国稀土工业从无到有、从小到大地迅速发展起来。全国许多地方利用丰富的稀土资源，制造稀土产品，使稀土产品的品种、规格已基本齐全。这些产品在国民经济各部门推广应用，获得了令人鼓舞的成果。

为了促进本市稀土生产、推广应用，我们组织了北京市科学技术情报研究所、北京大学、北京钢铁学院、北京稀土研究所等单位，将今年八月份在包头召开的“全国稀土推广应用会议”上交流的有关技术资料，整理汇编，供大家参考。

由于时间仓促，水平有限，错误难免，请批评指正。

北京市稀土推广应用会议

6x79/85



A79-192

目 录

第一部分 稀土资源、采矿、选矿、冶炼和分析

一、地质资源、采矿和选矿	
白云鄂博矿资源综合利用	1
稀土精矿生产	1
白云鄂博铁矿可选性研究	2
白云鄂博矿综合回收铁、稀土的合理流程	2
白云鄂博矿床综合回收铁、稀土、钽矿物的选矿	2
羚羊石炉渣综合利用	3
石油发酵产品作为捕收剂浮选包头矿	3
利用异羟肟酸钠优先浮选稀土	3
高炉渣物质成份的研究	3
防结矿炸药	4
二、精矿分解	
稀土精矿的回转窑硫酸焙烧	4
链盘隧道窑浓硫酸焙烧包头稀土精矿	4
包头稀土精矿球团回转窑焙烧	4
外热式回转窑浓硫酸焙烧	4
回转窑浓硫酸焙烧法分解包头稀土精矿连续化	5
碳酸钠焙烧稀硫酸浸出法分解包头稀土精矿	5
三、放射性防护和三废处理	
稀土钠复盐碱转上清液中回收 Na_2SO_4 和 NaOH	5
稀土硫酸复盐废液回收硫酸亚铁和循环使用	6
外热式回转窑废气中回收 H_2SO_4 和 HF 混酸	6
回收的混酸($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$)中提取纯氢氟酸及硫酸	6
稀土生产和应用过程中的放射性防护	6
气液胶中 α ——放射性简便监测方法	7
四、湿法冶金——萃取	
用伯胺从包头矿浓硫酸分解液中萃取分离钪和提取混合稀土	7
P 350 在硝酸体系中萃取钪	7
P 350 萃取分离钪的改进	7
镧和钙在甲基磷酸二甲庚酯萃取剂中的分配及相互间分离	8
环烷酸一步萃取分离混合稀土中氧化钪	8
用萃取法分离氧化钪	8

环烷酸萃取高纯氧化钪	8
江西龙南稀土矿提取氧化钪	9
P 204—煤油— RCI_3 — HCl 体系萃取生产氯化稀土	9
钆、镨、钆富集物中钆与镨、钆的萃取分离	9
P 204 萃取分离制取氧化钆、氧化钪	10
混合稀土中钆钪萃取分组工业生产	10
季铵盐络合交换萃取体系分离镨钆	10
N 263 萃取法分离镨钆	10
萃取法提纯钪	11
还原萃取法制取纯镨	11
萃取法生产氧化钪工艺设备	11
用示踪原子法研究镨的还原萃取	11
P 507 萃取分离钪镨 镨的性能及逆流萃取法提纯镨	12
P 507 从矿物酸溶液中萃取分离轻重稀土元素	12
独居石中稀土、钪、钍、铁、钆的分离	12
萃取法从电解渣浸出液中提取氧化钆	12
萃取计算及其应用	13
连续逆流固—液萃取塔	13
五、湿法冶金——离子交换	
升温离子交换法制备高纯氧化钪	13
回收EDTA除铜	13
六、湿法冶金——一般化学分离法	
多孔碳电极还原法提取镨	14
石墨流槽浓缩结晶生产氯化稀土结晶料	14
钪(Ⅲ)的加压空气氧化法	14
钪钪钆富集物生产氧化钪	15
七、火法冶金——热还原法	
新的稀土硅钙合金	15
碳化钙、硅热还原法制备钪基重稀土合金	15
矿热炉冶炼稀土硅铁合金	16
氧化钪富集物经镧热还原制取金属钪	16
稀土镁中间合金法还原制取重稀土金属	16
稀土精矿熔态还原法脱铁流程	16
包头富稀土渣与白云石冶炼稀土——镁——钙中间合金	16
300 K W 可控硅中频感应炉冶炼稀土合金	17
中贫矿入炉综合冶炼	17
稀土精矿高炉除铁——富渣炼合金	17
氧化钪富集物制取纯金属钪	17
八、火法冶金——熔盐电解	
熔盐电解法制取钪钪合金	18

3000 A 熔盐电解制取金属铈	18
NaCl 代替 RCl、800 A 熔盐电解制取混合稀土金属	18
氯化稀土电解过程中钆对电流效率的影响	19
氟化物熔盐中电解氧化钆制取金属钆	19

九、分析

高纯氧化钨中微量镧、铈、钆和钇的氧化物的化学光谱测定	19
高纯氧化钨中镧、镨、铈、钆、钇氧化物的化学光谱测定	19
高纯氧化钆中痕量稀土杂质的发光光谱分析	20
X——射线光学荧光法测定高纯氧化钆中痕量稀土杂质	20
高纯氧化钆中稀土杂质的化学光谱测定	20
高纯稀土氧化物中微量铝的测定	20
氯化稀土中微量硝酸根的测定	20
纸层法分离和测定稀土分量	21
铁矿石中低含量稀土的测定	21
微量稀土 PMBP-HCl 萃取偶氮胂Ⅱ比色测定	21
包头铁矿中低铝的测定——乙酰丙酮萃取铬天青 S 光度法	21
偶氮胂Ⅱ光度法测定稀土氧化物	21

第二部分 稀土应用

十、稀土在球墨铸铁中的应用

稀土钒钛球铁的应用	22
钒钛生铁生产稀土钒钛球墨铸铁凸轮轴	22
稀土钒钛球铁矿车车轮	22
稀土钒钛铸铁	23
稀土镁球墨铸铁滚动轴承套	23
稀土可锻铸铁阀门	23
铜铜稀土镁球铁在 207E 柴油机主轴承盖上应用	23
货车车辆上的稀土球铁轴瓦	24
稀土球铁在工业泵上的应用	24
用于炉底板的高铝耐热球铁	24
稀土镁球铁线路金具	25
稀土在铁路机车上的应用	25
稀土在四千马力柴油机铸造曲轴上的应用	25
6500 KW 水轮机大型球铁件铸造	26
用稀土镁球墨铸铁生产中压阀门	26
稀土镁球墨铸铁在农机上的应用	26
稀土镁球墨铸铁在压缩机上的应用	26
铁素体球墨铸铁性能试验	27
用稀土镁合金生产稀土镁球墨铸铁	27
稀土合金在灰铸铁中应用	27

稀土高牌号灰铸铁和稀土铜钙铸铁	28
不用废钢的高牌号灰口铸铁	28
稀土合金在球铁中的应用	28
应用新球化剂 M6 合金的球铁	29
稀土球墨铸铁和稀土钙镁球化剂	29
低镁稀土合金包底冲入法处理球墨铸铁	29
稀土在轧辊、钢锭模中的应用	29
用示踪原子研究铁液中稀土三去向及其与耐火材料的作用	30
金属铈在纯铁中的作用	30
无镁稀土球铁宏观断口	30
用放射性同位素 ⁹¹ 研究重稀土元素在铸铁中的变化规律及其与球化的关系	31
钪基重稀土球铁	31
十一、稀土在钢中的应用	
稀土应用试验研究	32
稀土元素在钢中应用	32
稀土在冶金中的应用	32
稀土在钢中的作用	32
稀土合金使用	33
弹簧钢加稀土	33
稀土对弹簧钢疲劳性能的影响	33
农用硅锰稀土新轴承钢	34
新轴承钢	34
炉辊新材料	34
稀土炉底辊用耐热钢	34
稀土 18~8 钛不锈钢	35
稀土碳素重轨钢	35
稀土重轨钢中夹杂物的鉴定	35
稀土元素在犁铧钢中的应用	35
低淬透性齿轮钢	36
25 锰钛硼稀土钢	36
18 钼、18 钼稀土钢	36
耐海水腐蚀用钢	36
10 MnPNbRe 钢厚、中板轧制	37
高强度石油套管及氧气瓶	37
16 锰钢的夹杂物、断口和机械性能	37
改善 16 锰桥梁钢板断口质量	37
16 锰加稀土刮锭试验	38
稀土钢浇注结瘤	38
稀土钢粘水口及堵漏道	38
稀土元素控制硫化物形态、提高板横向塑性	38

16 锰稀土钢	39
稀土钢中非金属夹杂物的测定	39
稀土钢研究工作情况	39
十二、稀土在有色金属中的应用	
稀土元素在有色金属合金中的应用	40
稀土镁合金	40
ZM ₃ 合金 (Mg-Zn-Zr-RE)	40
十三、稀土在石油化工中的应用	
稀土氧化物作催化剂在合成橡胶中的应用	41
稀土化合物作非铂钨氧化催化剂	41
炼油工业用稀土分子筛催化剂	41
石油微生物发酵脱蜡付产物作萤石、稀土矿物捕收剂	42
十四、稀土在农业中的应用	
稀土元素在农业上的应用	42
十五、稀土在磨料和玻璃陶瓷工业中的应用	
耐辐射光学玻璃	43
镧系光学玻璃	43
稀土玻璃	43
“739”型抛光粉的研制和应用	44
镨钕刚玉磨料	44
多种稀土元素作陶瓷工业颜料	44
镨在陶瓷工业上的应用	45
十六、稀土作为荧光材料、激光材料和在电光源中的应用	
稀土晶体激光工作物质	45
稀土液体激光工作物质	46
稀土玻璃激光工作物质	46
激光显示物质	46
稀土元素在国产彩色显象管中的应用	46
十七、稀土永磁材料和稀土在电子工业中的应用	
钐钴永磁合金 (SmCo ₅)	47
镨钐钴永磁合金 (Pr-Sm-Co)	47
镨钴永磁合金 (PrCo ₅)	47
钕钴铜系列永磁合金	48
混合稀土钴永磁合金	48
稀土钴永磁体充磁退磁曲线测量仪	48
稀土钴永磁合金的应用	49
钐钴磁环	49
混合稀土金属代替钐	49
镨钐钴永磁合金	49
钐—钴永磁合金退磁曲线的测量	50

磁滞回线的示波显示仪.....	50
钨铈合金代替钨钍合金作阴极材料.....	50
真空接触器用触头材料.....	50
金镍钌合金.....	50
十八、稀土的其他应用	
稀土钴永磁材料在医疗上的应用（磁穴疗法）.....	51
稀土控制棒材料.....	51
钽合金中加钇.....	51

第一部分 稀土资源、采矿、 选矿、冶炼和分析

一、地质资源、采矿和选矿

白云鄂博矿资源综合利用

白云鄂博矿是包钢的原料基地。世界上罕见的富有铁、钨、稀土、萤石的大型多金属矿床。矿体中铁品位为36%，稀土氧化物品位为5~6%，钨氧化物品位为0.13%左右。萤石储量也很大。矿石中有用矿物含量高达70%，均有综合回收价值。1975年8月冶金部北京矿冶研究院根据资源特点、生产经验、科研资料及技术攻关情况，对该矿资源综合利用问题提出六点体会。

(一) 关于以铁为主综合利用的指导思想。再次重申“以铁为主，综合利用”的方针，而综合利用又应以钨和稀土为重点，附带回收氟、钍、铈、磷等元素。(二) 关于矿山加工处理的方针原则。应制定合理的产品方案及质量标准；矿石按类型分采分选；采用选冶联合流程。(三) 正确处理铁精矿品位和回收率。确保铁精矿品位55%。(四) 钨最大限度回收铁精矿。(五) 加强稀土萤石及其它有用元素的利用。全面规划，统一安排，搞好白云鄂博矿资源利用的研究。

稀土精矿生产

包钢选矿厂是处理白云鄂博铁矿的唯一选矿厂，既生产铁精矿，又生产稀土精矿和回收其它有用矿物的任务。1965年该厂投产初期，因系苏修设计，只能生产铁精矿一种产品，尾矿中稀土氧化物含量高达7%以上白白流失。

遵照毛主席“综合利用大有文章可做”的指示，在主厂房的空间位置上安装五台平面摇床，利用一、二系列浮选的尾矿生产稀土精矿。从1966到1970年，共生产含稀土氧化物为20~30%的稀土精矿890吨。1971到1974年间，共生产含稀土氧化物15~20%的浮选稀土精矿5200吨。

稀土重选车间投产后，稀土精矿生产出现了新面貌。1975年上半年共生产稀土精矿2100吨，精矿质量也有明显提高，稀土精矿含稀土氧化物>25%以上的占70%。7月分创月产稀土精矿819吨的好水平。

该厂稀土浮选仍未完成过关，稀土重选车间尚未全面投产，稀土精矿的输送、浓缩、过滤和包装系统还存在一些问题。

白云鄂博铁矿可选性研究

包钢冶金研究所于1975年7、8月份对白云鄂博铁矿东矿上盘白云岩型稀土——铈矿石进行可选性的研究。

试验作了磁选—重选方案；直接浮选方案。试验证明：白云鄂博铁矿东矿上盘白云岩型稀土——铈矿石是可选的。采用上述两个方案均能回收稀土和铁矿物，且流程简单。因稀土矿嵌布粒度较细，入选细度要求-200目量占95%。

磁选—重选方案获得 TR_2O_3 品位36.24%，回收率54.57%的指标。直接浮选稀土方案，采用 C_{5-9} 异羟肟酸钠作捕收剂，其浮选速度快，可得品位为37.04%，回收率为71.83%的稀土精矿。

白云岩型矿石中含铈量较低，仅为0.06%左右，尚未做铈的选别实验，仅在磁、重方案中进行了初步查定。在重产品中得到初步富集，回收率为46.43%。

白云鄂博矿综合回收铁、稀土的合理流程

包钢冶金研究所于1973年8月至1975年8月，主要对白云鄂博主、东矿体中贫氧化矿不同类型矿石综合回收铁和稀土的合理选矿工艺流程进行了研究。目的是为了考查异羟肟酸盐优先浮选稀土的适应性。分别进行了优先浮选稀土——铁及优先浮选稀土——萤石——铁两种选矿工艺流程的研究试验。除小型试验外，并对前者进行了连续扩大实验。此外，也对稀土精矿进行了还原焙烧——磁选脱铁的试验。

试验表明：可获得品位为33—44%、回收率为63—77%的稀土精矿（含铁14—16%）及品位为52—62%、回收率为73—81%的铁精矿（含稀土0.66—1.53%）。证明异羟肟酸盐是稀土矿物的有效捕收剂。稀土精矿经还原焙烧——磁选脱铁后，品位可提高到45—53%，含铁量下降到4%以下。故焙烧磁选是欲获得高质量稀土精矿和综合回收铁的有效途径。

白云鄂博矿床综合回收铁、稀土、铈矿物的选矿

包钢冶金研究所对白云鄂博矿床综合回收铁、稀土、铈矿物的选矿进行了研究。曾作过：
① 优选浮选萤石——稀土——铁流程方案；② 混合浮选萤石稀土——铁及泡沫分离流程方案，指标均不理想。自羟肟酸盐与甲苯磺酸用做捕收剂后，又作了优先浮选稀土——萤石——铁流程，得含 TR_2O_3 品位40%，回收率70%的稀土粗精矿。优先浮选铁——萤石——稀土流程，得铁精矿品位60.05%，回收率73%的指标，稀土精矿品位26.25%，回收率68.77%。为了提高铁的技术经济指标，该所同北京矿冶院、包钢选厂开展了弱磁——浮选——强磁及弱磁——浮选——重选方案的小型试验。并对白云鄂博铁矿体围岩中回收铈矿物的可选性进行了研究。主矿上盘中粒萤石钠辉石型铈矿石作过两段酸处理浮选流程和一段酸处理浮选流程，均可获得含 $Nb_2O_5 > 2\%$ ，回收率 $> 70\%$ 的铈精矿，但耗酸量很大，一段流程每吨原矿耗硫酸48吨，两段流程每吨原矿耗硫酸29.44吨。

羚羊石炉渣综合利用

吉林省通化钢铁厂大栗子矿对吉林东南部鸭绿江中游沿岸的羚羊石炉渣进行综合利用扩大试验。炉渣通过酸法处理,可提取硅胶、水玻璃、铝氧、结晶氯化铝、稀土总氧化物、氧化锰粉、氧化镁粉、石膏粉、硝酸钙化肥九种国家急需产品,收率多在85%以上。硅胶经吉林化纤研究所化纤载体触媒试验鉴定,活性、空间收率及寿命均超过万余元的椰壳炭。其它如水玻璃、结晶氯化铝、石膏粉、稀土总氧化物经鉴定,质量符合要求。硝酸钙化肥产品农田试验肥效良好,具有杀虫、改良土壤等特点。以七种产品计算,每吨渣的总成本为1060元,产值为2170元,余额1110元。如将稀土总氧化物计算在内,产值可增两倍以上。但该试验所得部分产品使用鉴定分析及一些微量元素的流向回收工作尚未全面系统进行考查。

石油发酵产品作为捕收剂浮选包头矿

1975年7、8月份中国科学院北京微生物研究所提供为了石油压榨酵母溶剂提取物,包钢冶金研究所作了选矿鉴定试验。

稳定试验结果说明:06 β 、07 β 捕收剂获得铁粗精矿中:铁品位48.1~50.2%,回收率82.00~85.21%;稀土萤石粗精矿中:稀土品位15.10~15.58%,回收率90.33~94.63%;氟品位22.30~22.95%,回收率93.62~94.79%。且铁精矿中的P和F都能降到较低的含量(P0.15%,F1.5%)。试验还表明:06 β 、07 β 捕收剂浮选速度快,1~2分钟不见矿化泡沫,且泡脆、产品易消泡。

但试验光开始,对06 β 、07 β 捕收剂中的主要成分、作用机理、如何制备提取等问题以及在综合回收包头矿的选矿流程中如何应用,尚待深入研究。

利用异羟肟酸钠优先浮选稀土

包钢冶金研究所利用异羟肟酸钠优先浮选稀土,能简化稀土浮选流程和获得稀土氧化物含量30%,回收率70%左右的稀土精矿,对不同矿石的适应性也较强。

小型和连续扩大试验的研究表明:采用异羟肟酸钠直接进行稀土浮选,最适宜的浮选矿浆浓度26~30%,浮选温度30°C左右,浮选PH值7.5~9。浮选药剂应根据矿石性质作适当的用量调整,其中水玻璃和异羟肟酸钠是实现优先浮选稀土的主要药剂。

高炉渣物质成份的研究

包钢中央试验室用光学鉴定,化学分析,光谱分析和X-射线粉晶分析等方法研究了高炉渣的物相组成和稀土的赋存状态,得到下述结论:(1)高炉渣中矿物相比较简单,稀土元素主要集中于一种矿物——萤石中。它是高炉渣中比重最大的一种矿物。在今后选矿中可考虑用重选法。(2)高炉渣矿物在大部分酸溶液里都可以溶解。(3)高炉渣矿物结晶互相包裹,相互穿插。若干物理方法选矿,粒度要求很细。

防结块炸药

包钢白云鄂博铁矿自1968~1969年试验成功防结块炸药的原料。对生产工艺,合理配比,性能,成本计算以及影响性能的因素,都进行了研究。

实践认为:防结块炸药具有良好的爆炸性和安全性,同时制造工艺简单,粉尘少,原料来源广,成本低,无梯,适用于各种爆破工程等特点。但目前尚存在燃剂对人体危害,凉药自动化,硝酸铵的粉碎细度等问题。

二、精矿分解

稀土精矿的回转窑硫酸焙烧

北京有色研究院近五年来在通县冶炼厂、天津冶炼厂和哈尔滨火石厂用回转窑硫酸化焙烧法处理包头稀土精矿。从精矿到硫酸钠复盐的五道工序,都达到了连续化,适应于大规模生产的需要。稀土回收率平均为90%。从精矿到氯化稀土,稀土总收率可达85%,水浸渣中含 ThO_2 为0.01%左右,比放为 $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-7}$ 居里/公斤,尚未达到排放标准。

链盘隧道窑浓硫酸焙烧包头稀土精矿

包头冶炼厂于1975年8月20日左右进行了两天链盘式隧道窑浓硫酸焙烧包头稀土精矿的试验。该试验每吨稀土精矿耗酸量由过去的1.7吨~2.0吨减少到1.05吨,65%的氟可以在拌料时回收,减少了焙烧过程中的冷却量,日处理精矿6.7吨,产品浸出率为96%。

存在问题工艺流程长,设备多,耗电量大。

包头稀土精矿球团回转窑焙烧

包钢有色一厂、包钢中央试验室对稀土精矿球团采用回转窑焙烧工艺。试验证明采用这种生产工艺可以焙烧出质量合乎要求的稀土精矿球团。当回转窑的利用系数达到1.45~1.54吨/日米³的水平时,产品质量指标是:成品率87.4~91.1%,抗压强度117~107公斤/球;转鼓指数5.9~15.3%。达到上述指标的条件是:回转窑倾角5%,转数0.58转/分(1.28米/分),焙烧温度1115~1130℃。对于含氟高、含铁低的稀土球团合适的焙烧温度1090~1140℃,对于含氟低、含铁高的稀土球团焙烧温度应为1090~1120℃。

采用回转窑焙烧稀土球团经常出现粉料粘窑现象,影响回转窑焙烧的正常与连续。

外热式回转窑浓硫酸焙烧

自1974年7月以来,包钢有色三厂采用外热式回转窑浓硫酸焙烧包头稀土精矿的工业生产试验。在焙烧过程中采取高温操作(窑头300~350℃,窑中500~550℃,窑尾700~880℃),矿石分解率在90%以上,矿酸比降到1:1。平均每吨稀土精矿消耗浓硫酸约1.1

吨,柴油按月计最低为0.14吨,窑体与窑内大螺旋没有明显腐蚀现象。冷凝系统很少发生堵塞现象。

存在问题:

1. 混料器有时堵塞;
2. 渣中钍含量超过国家标准,渣率为60~70%;
3. 窑尾气体没有回收,混酸排入下水道;
4. 分解率较低。

回转窑浓硫酸焙烧法分解包头精矿连续化

包钢有色三厂,北京有色冶金设计院,北京有色金属研究院于1975年5月至7月在哈尔滨火石厂进行包头稀土精矿硫酸焙烧,热浸,浓密,洗涤,复盐沉淀工业连续化试验。

1. 热浸:

焙烧矿平均分解率96.1%,可溶稀土浸出率高达98%,说明热料浸出效果是良好的。

2. 浓密沉降:

浓密机可处理浸出矿浆400l/h,上清液中排出80%的稀土,其中含固体渣为0.05g/l以下。

3. 四层洗涤塔洗涤效率为97%,干渣中含 R_2O_3 1~3%,渣率为57.6%。

4. 共流沉淀钠复盐回收率为97%以上。

问题是水浸渣为放射性渣,复盐废水 ThO_2 为1~20mg/l。

碳酸钠焙烧稀硫酸浸出法分解包头稀土精矿

1964年包钢冶金研究所进行了碳酸钠焙烧稀硫酸浸出法的试验研究。长春应用化学研究所,北京有色金属研究院、北京有色冶金设计院、上海跃龙化工厂、包钢冶金研究所于1966年和1970年在包钢有色二厂、三厂分别进行了扩大试验和半工业试验。两次试验结果表明,碳酸钠焙烧能很好地分解稀土品位20~40%不同类型的稀土精矿,适应性较好,稀土浸出率为90%以上。分解过程中铈同时被氧化为四价,氧化率大于90%。本流程对生产混合稀土和单一稀土都有较好的适应性,放射性元素钍能获得较好的富集,容易得到99.9%的高纯铈,三价稀土中含铈<0.5%,铈和三价稀土产品中钍含量小于0.03%的要求,铈、钍、三价稀土分离较完全,直收率分别为96%、90%。

三、放射性防护和三废处理

稀土钠复盐碱转上清液中回收 Na_2SO_4 和NaOH

包钢有色三厂、兰州大学化学系从包头稀土精矿前处理碱转上清液中回收 Na_2SO_4 和NaOH的试验。在碱上清液中加入适当的NaOH,在100°C(加热)和75~85°C(不加热)的情况下, Na_2SO_4 析出的百分率均在90%左右, Na_2SO_4 纯度为97%,产品不带结晶,水设备简单,不耗任何化工原料,但不能理想地实现碱液平衡;在冷冻温度情况下, Na_2SO_4 析

出百分率随温度的降低而升高,可得十个结晶水的 Na_2SO_4 , 能实现碱液平衡, 但需增冷冻设备; 采取自来水冷却两条回收工艺, Na_2SO_4 的总析出率为 92.7%。此法综合了前面两种工艺的优点, 排除了他们的缺点。回收 Na_2SO_4 后的母液均可进行循环使用。

此外从碱转上清液中回收 Na_2SO_4 , 北京钢铁学院和北京市通县冶炼厂, 北京市 607 厂也作了大量工作。

稀土硫酸复盐废液回收硫酸亚铁和循环使用

北京有色冶金设计院、包钢劳研所、包钢有色三厂、北京钢铁学院、北京市通县冶炼厂, 北京市 607 厂先后作了从复盐废液中回收硫酸亚铁和废液循环使用的试验。

1. 直接从复盐液中回收硫酸亚铁; 在废液中加入适量铁屑, 中和游离的 H_2SO_4 , 然后回收硫酸亚铁。酸度可由 1.5~3.9N 降至 1.2~1.5N, 同时减少了渣量, 节约了氨水。

2. 复盐废液经浓缩返回作复盐沉淀使用数次, 然后直接制取硫酸亚铁。

3. 复盐废液直接返回浸出焙烧矿数次, 然后制取硫酸亚铁。

结果表明, 各种循环液对稀土复盐质量无明显影响, 杂质含量与原复盐很近似, 洗涤后铁磷含量都很低; 复盐废液在循环中对稀土和钍的浸出率均无影响; 取得的硫酸亚铁结晶杂质含量无明显变化, 同时比放低于 3.22×10^{-3} 居里/公斤。

外热式回转窑废气中回收 H_2SO_4 和 HF 混酸

1971 年以来北京市通县冶炼厂、北京有色金属研究院从回转窑废气中回收混酸的试验, 1974 年 12 月北京钢铁学院, 包头劳研所也参加了这项工作。1975 年 4 月份以来, 又进一步对废气回收系统作了改进, 初步解决了回收系统堵塞及废气对环境污染问题, 使生产正常。试验表明排空气体中有害物质氟、二氧化硫、硫酸雾均符合国家排放标准; 车间空气中有害气体二氧化硫、硫酸雾低于国家规定标准, 氟含量为 1.05 mg/m^3 , 是由于测量时正迁焙烧料略高于国家标准 1 mg/m^3 ; 距离车间 30 米, 150 米三种有害气体均符合国家标准。

废气变成了混酸, 用处不大, 有待于今后解决。

回收的混酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$) 中提取纯氢氟酸及硫酸

北京市通县冶炼厂、北京钢铁学院于 1975 年 6 月用蒸馏法分离混酸中的氢氟酸和硫酸的试验, 表明这种方法是可行的。温度低于 110°C 时制得的氢氟酸浓度高于 40%, 最高可达 79.1%, 硫酸的浓度为 72~80%。其优点是不消耗任何化工原料, 但要增加一套蒸馏冷凝设备。

稀土生产和应用过程中的放射性防护

包钢冶金研究所十年来, 对稀土生产和应用过程中放射性进行测量, 测量范围包括粉尘浓度、外照射剂量、火法和湿法冶炼中的废水、表面污染、固体比放射性、氟气等, 并参照国家标准进行了分析, 提出了稀土生产和应用过程中放射性防护措施。这些防护措施是通、

防、洗、扫、禁、宣六个字。另外除上述措施外更重要的是改进生产工艺流程，使放射性物质回收，开展综合利用工作。

气溶胶中 α —放射性简便监测方法

1970年包钢冶金研究所对接触低水平放射性的单位中有关生产环节的放射性气溶胶进行了大量实际测量，並进行了大量试验。运用统计分布规律提出了“综合半衰期”的概念。並对实验进行了分析，总结出一个测定气溶胶中 α —放射性总浓度的简便方法，简称“一点法”。由于方法简单，快速，易于掌握，认为可以供厂矿作放射性卫生监测时参考。但此法还存在只能求出 α —放射性总浓度，不能求出氦，氡子代及长寿命放射性浓度的局限性。

四、湿法冶金——萃取

用伯胺从包头矿浓硫酸分解液中

萃取分离钍和提取混合稀土

中国科学院吉林应用化学所、兰州大学化学系在上海有机所、哈尔滨火石厂支持下，从1975年3月研究了用有机所合成的伯胺从包头矿浓硫酸分解液中萃取分离钍和提取混合稀土的工作。先用1%的伯胺萃取钍便能获得纯度为95%而回收率 $>99.9\%$ 的氧化钍，稀土中钍含量($\text{ThO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$) $<5 \times 10^{-4}\%$ ，随之用铁屑还原去钍后萃余水相中的三价铁，再用10%伯胺萃取混合稀土使其与二价杂质阳离子、磷酸根等分离，用盐酸反萃后，经环烷酸萃取一次使稀土与硫酸根分离，反萃时得到富集，这样获得的混合稀土氯化物其浓度大于200克(R_2O_3)/升， $\text{ThO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 < 5 \times 10^{-4}\%$ ， $\text{Fe}/\text{R}_2\text{O}_3 < 0.3\%$ ， $\text{SO}_4/\text{R}_2\text{O}_3 = 0.3\%$ ， $\text{P}_2\text{O}_5/\text{R}_2\text{O}_3 = 0.08\%$ ，而稀土的总收率可达95%。

P350在硝酸体系中萃取钍

北京有色冶金研究院进行了铁钍渣中萃取钍的试验。铁钍渣组成大致为 $\text{ThO}_2 5.78\%$ ， $\text{R}_2\text{O}_3 35.02\%$ ， $\text{Fe} 3.4\%$ ， $\text{P} 1.26\%$ ，溶于 HNO_3 后用P350萃取（11级洗，12级萃）可得纯度 $>99.95\%$ ，回收率 $\geq 98\%$ 的硝酸钍产品。硝酸溶解后的废渣，可返回精矿中焙烧处理。提取硝酸钍后的萃余液，可返回复盐沉淀回收稀土和少量钍，因而使整个流程封闭。每生产一公斤硝酸钍的主要化工原料费仅为8.16元。

P350萃取分离镧的改进

包头冶炼厂、包钢冶金研究所用高浓硝酸稀土料液自盐析萃取体系代替过去用 LiNO_3 或 NH_4NO_3 盐析剂的P350提镧工艺，使镧的回收率由过去的60—90%提高到99%，氧化镧的纯度仍然大于99.9%。主要工艺参数如下：料液 $\text{R}_x\text{O}_y 320$ 克/升， 1.0NHNO_3 ；有机相：

70% P350—煤油；洗液1.0N HNO₃。级数：萃取18—24级，洗涤13—17级，总级数35—38级。相比有机：料液：洗液=94：15：16至75：10：12。萃取段有机相与料液相比最小不低于6.25，最好控制在6.5~7.5，它是保证镧的纯度的必要条件，洗涤段的相比最大不宜高于6.25，在6.0左右比较适宜，否则要影响镧的回收率。

镧和钙在甲基磷酸二甲庚酯萃取剂中的分配及相互间分离

兰州大学化学系研究了P350对钙的萃取。在硝酸和盐酸体系中测定了P350萃取钙的萃合物组成为Ca(NO₃)₂·2P350和CaCl₂·2P350。在HNO₃底液中La/Ca分离系数达98。以2.144MLa(NO₃)₃和0.0108M Ca(NO₃)₂混合料经一级萃取，制备出氧化镧，其中钙含量小于0.01%。

酸度在镧钙分配比影响较大，随硝酸浓度增加而显著降低。盐酸体系则相反，随酸度增加而增加。

环烷酸一步萃取分离混合稀土中氧化钇

中国科学院吉林应用化学研究所，江西603厂，江西冶金所，南开大学，兰州大学，江西冶金学院采用环烷酸为萃取剂，从龙南矿混合稀土氧化物中一步提出氧化钇。实验条件为：有机相10% HA，10% ROH(碳₇₋₉混合醇)，80%磺化煤油，皂化pH=8.90，料液为0.36MR(NO₃)₃含Y₂O₃56%pH=5，洗液为0.3NHNO₃，相比为：料：有：洗=4：10：4，级数为：萃取段56级，洗涤段4级。Y₂O₃产品纯度>99.99%，回收率>80%。在实验室工作基础上，完成5×5cm混合萃取槽实验。

新流程特点是：工艺简单，体系无毒性，所用化学试剂便宜，可以较大幅度降低生产成本。

用萃取法分离氧化钇

北京有色冶金研究院用龙南矿稀土氧化物为原料，首先用N263自盐析萃取体系在Er/Tm之间分组，然后用环烷酸萃取使Y₂O₃和重稀土分离，总级数为90级。Y₂O₃产品纯度>99.99%，钇的回收率96—97.9%。工艺有下述优点：(1)环烷酸价格低廉，来源充沛；(2)用混合醇煤油代替重溶剂做稀释剂；(3)不用盐析剂；(4)产品纯度和回收率较高，合乎萤光级要求。

环烷酸萃取高纯氧化钇

北京大学化学系在小型试验的基础上于1974年进行了环烷酸萃取制取高纯氧化钇的扩大试验，有机相采用12%环烷酸，10%辛醇，78%磺化煤油为萃取剂，经34级萃取，5级洗涤，可以把99%的氧化钇中的轻重稀土杂质一次分离出去，使Y₂O₃的稀土纯度达99.999%。用该流程生产出来的氧化钇，在北京化工厂进行了萤光亮度试验，在掺杂适当的情况下，硫酸钇钷的亮度达到了日本同类产品亮度的指标。

对环烷酸萃取稀土的反应，反应平衡常数，萃合物的组成，分离系数，辛醇的影响和杂质的走向进行了初步研究。

环烷酸的浓度可以提高到22%，辛醇20%，煤油58%，这样可使产量提高，成本降低。

江西龙南稀土矿提取氧化钇

南昌硬质合金厂、北京有色金属研究院、长沙有色冶金设计院、江西冶金研究所、九江有色金属冶炼厂进行了从江西龙南稀土矿中提取氧化钇的扩大试验。第一部分为从N263萃取Er-Tm分组部分及第二为环烷酸提纯氧化钇部分。试验表明用龙南矿混合稀土氧化物作原料，经盐酸溶解、牛胶、单宁脱硅、草酸沉淀净化、硝酸溶解，再经双氧水除铈 $R(NO_3)_3/N_{263}$ -200#溶剂汽油-混合醇体系萃取Er-Tm分组，用分组后的硝酸稀土液作原料 $R(NO_3)_3/HNO_3$ /环烷酸-200#溶剂汽油-混合醇体系提纯获得总收率为78~86%，质量大于四个九的氧化钇产品，此产品制得红色荧光粉，经鉴定其亮度与日本进口红粉相当。工艺优点，不用盐析剂，不用重溶剂，不用硫酸氢铵，提纯不同转体系。

为了进行多种工艺流程比较，准备补充进行龙南稀土氧化物经盐酸溶解，环烷酸把稀土净化，带稀土的环烷酸有机进料，环烷酸两步提钇工艺的扩大试验。

P204-煤油- RCI_3 -HCl体系萃取生产氯化稀土

P204-煤油- RCI_3 -HCl体系萃取分组时，利用P204在不同酸度下和稀土元素的络合能力不同，控制一定的酸度使其具有一定的萃取率和反萃取率，而将混合稀土分成轻、中、重三部分，其中轻稀土氯化物直接浓缩结晶制得氯化稀土，中、重稀土部分经浓缩去酸，加液碱调PH值沉淀过滤除铁，再用碳酸钠沉淀成碳酸盐，作为提取单一稀土氧化物的原料，整个过程不必转换体系，分离手段简单，效果较好。

钐、铕、钆富集物中钐与铕、钆的萃取分离

包钢冶金研究所和包钢有色三厂以Sm、Eu、Gd富集物为压料，在盐酸体系中用P204直接萃取分离Sm和Eu、Gd，实验分单级和串级两部分。

在单级实验中以相比1:1的条件下对不同酸度的料液进行萃取，同时对于稀土浓度和相比的改变对萃取分离的影响以及洗涤液酸变时Sm、Eu分离的影响和铕的反萃分离等工艺条件进行了实验。在单级实验基础上，根据单级实验结果和专题对萃取分离的要求指标。进行了两次串级模拟实验，实验结果表明，Sm和Eu、Gd可以通过16级萃取和16级洗涤从Sm和Eu、Gd富集物中直接分离出纯度 $>99\%$ 收率96%~99%的 Sm_2O_3 ，并同时得到含 $Sm_2O_3 < 1\%$ 的Eu、Gd富集物。Eu、Gd富集物中，Eu的含量可富集3倍。实验测定了P204萃取分离，Eu、Sm和Gd、Eu的分离系数为 $\beta_{Eu/Sm} 2.2 \sim 2.3$ ， $\beta_{Gd/Eu} 1.2 \sim 1.3$ ，对有机相中，Eu和Gd的及萃分离尚待进一步研究。

P204萃取分离制取氧化钐、氧化钆

包钢冶金研究所，1973年研究了直接用P204从钐钆富集物中萃取 $>99\%$ 的 Sm_2O_3 和96%的 Gd_2O_3 。