

李永绣 等编著

离子吸附型稀土资源 与绿色提取

*Ion Adsorption Rare Earth Resources
and Their Green Extraction*



化学工业出版社

++++++
 + + + + +
 + + + + +
 + + + + +
 + + + + +
 + + + + +

离子吸附型稀土资源 与绿色提取

*Ion Adsorption Rare Earth Resources
and Their Green Extraction*



李永绣 等编著

TG146.4
24



化学工业出版社
北京

本书全面系统地介绍了离子吸附型稀土矿产资源开发历史、矿床地质地球化学、采矿选矿、湿法冶金分离、环境保护和开发管理,重点阐述稀土的高效与绿色提取技术。以作者课题组几十年来的研究成果为依托,通过具体开采过程中的研究案例,阐释绿色采矿选矿与湿法冶金分离技术。

本书不仅适合于学校师生和科研单位科研人员阅读,更适合于厂矿企业技术人员和政府部门的管理人员阅读,也是各级政府的环境、工业、国土资源、科技等部门从事稀土资源开发管理的必备材料。

图书在版编目(CIP)数据

离子吸附型稀土资源与绿色提取 / 李永绣等编著.

北京: 化学工业出版社, 2014.12

ISBN 978-7-122-22382-1

I. ①离… II. ①李… III. ①稀土金属-离子吸附
②稀土金属-金属提取 IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 273394 号

责任编辑: 李晓红 傅聪智

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 宋 玮

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 22½ 彩插 4 字数 479 千字 2014 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究



彩图 1 离子吸附型稀土矿床的几个典型矿山的远景照片



彩图 2 南昌大学研究人员在龙南县稀土矿与新老矿长和技术人员的合影
从左至右：周新木，叶祥金，邱光湖，李永绣，钟志诚，何小彬



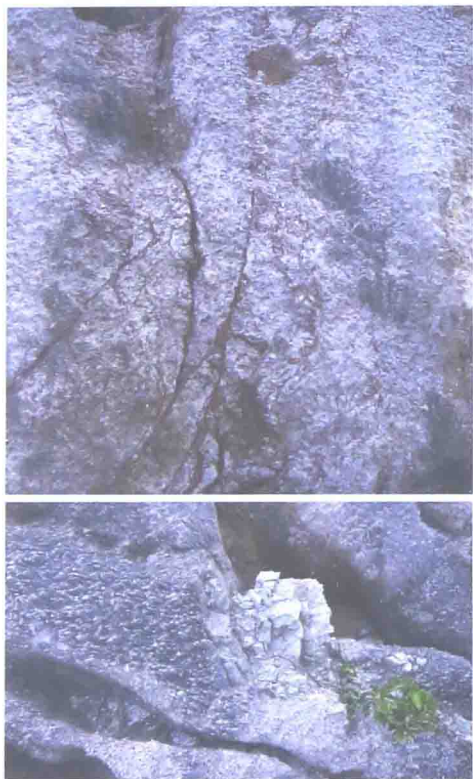
彩图 3 作者与冯天泽老师及邬元旭（第一个毕业时直接分配到稀土矿的大学生）在龙南



彩图 4 龙南稀土矿原矿长邱光湖和副矿长刘维霞与南昌大学毕业生在赣州



彩图 5 龙南县稀土矿办公楼



彩图 6 风化壳中的原岩界面和其他岩石夹带产生的不均匀性



彩图 7 风化壳边沿部分的截面照片



彩图 8 定南县风化壳剖面远景（左）及近景（右）



彩图 9 寻乌某风化壳剖面远景（左）及近景（右）



彩图 10 新的尾砂排放场景（左）与当年池浸剥离风化壳后的残矿（右）



彩图 11 堆浸生产现场照片



彩图 12 原地浸矿工程实景图

1—龙南足洞原地浸矿全景图；2—龙南足洞原地浸矿的巷道和集液沟；

3, 4—寻乌原地浸矿的注液系统和巷道



彩图 13 龙南稀土矿的老车间（左）及雨水冲刷尾砂形成的淤泥河床（右）



彩图 14 具有二次成矿功能的尾砂坝



彩图 15 安远堆浸尾矿上分别种植的湿地松、大草和桉树的效果(3年)

1—湿地松；2—大草；3、4—桉树



彩图 16 安远堆浸尾矿上进行生态修复种植草本植物(2013年3月种植)的效果

1, 2—2013年9月拍摄；3, 4—2014年2月拍摄；5, 6—2014年7月拍摄



彩图 17 堆浸尾矿修复效果图（摄于广东梅州大埔）



彩图 18 原地浸矿尾矿（摄于江西安远）

中国的稀土储量居世界首位,稀土矿物学研究也自然应该是我国的强项。20世纪50年代开始,以何作霖教授和索科洛夫教授领队的科研团队经过两年的野外地质工作和室内实验工作,对白云鄂博矿床稀土-铈-铁矿床的稀土矿物学进行了研究,编写出了《内蒙古白云鄂博铁-氟-稀土和稀有矿床研究总结报告》。随后,通过对白云鄂博矿床、矿物、岩石、同位素、地球化学等内容研究,1965年又提交了《包头白云鄂博矿床物质成分研究》报告,并于1974年出版了《内蒙古白云鄂博矿床物质成分、地球化学及成矿规律研究》。1978年开始,在对矿物、岩石、矿石进行研究的同时还开展了同位素地质学研究和主矿、东矿开采边坡稳定工作地质研究,先后提交了《白云鄂博矿床中同位素地质研究》和《白云鄂博矿区地质矿物、同位素地质及工程地质研究汇编》等报告。基于上述工作,1988年出版了《白云鄂博矿床地球化学》一书。该书详细讨论了矿床中的稀有元素矿物学和地球化学,提出了矿床形成的多源、多次、多成因的地球化学模式,并介绍了稳定同位素和包裹体等方面的内容。在科学出版社1995年出版的《中国稀土地质矿物学》(英文版)和1998年出版的《中国稀土矿物学》等专著中全面描述了国内产出的一百二十余种稀土矿物和七十余种铈钽矿物,阐述了白云鄂博碳酸岩火成成因的矿物化学、元素地球化学和稳定同位素的证据,指出了碳酸岩墙的时代和白云鄂博某些矿物中的流体包裹体的高盐特性,说明了白云鄂博矿广泛发育的流体是富盐和富稀土的。

与此同时,江西省地质局908地质调查大队和冶金勘探队于1969年首次在江西龙南地区发现了世界上罕见的离子吸附型重稀土矿床,这是过去国内外从未报道过的稀土矿床。因其主要分布在我国江西、广东、湖南、广西、福建等南方各省的风化壳中,又被称为南方矿或风化壳淋积型稀土矿。该矿床虽然稀土品位低,但中重稀土元素含量高,其中钇、铽等中重稀土储量尤其丰富,具有很高的应用价值,1991年国家将其列为实行保护性开采的特定矿产资源之一。

该类矿床中稀土不以独立的矿物存在,而是以离子态吸附于黏土矿物上,因此,采用电解质溶液可以将稀土离子交换下来。我国稀土工作者先后研究并提出了许多提取技术,这些技术可看成是典型的化学选矿过程。主要包括采矿、化学浸取、除杂预处理、沉淀、煅烧等工段。最早用于实际生产的技术是以氯化钠作浸矿剂,采用池浸方式浸矿,用草酸沉淀稀土,并经煅烧、洗涤、干燥等制备出稀土氧化物含量大于92%的精矿产品。而关于该类矿床的地质地球化学和稀土提取技术在20世纪七八十年代就已经开展了许多很好的工作,但由于保密问题,所以一直没有得到及时和全面的报道。

自20世纪90年代以来,陆续有一些文章发表和专著出版,但总的来讲都还不够全面和深入,也还存在一些片面和不足之处;加上这几年围绕离子吸附型稀土资源开采的效率和环保问题开展的一系列工作,人们对这一资源的认识又进了一步。因此,非常有必要重新撰写一部以离子吸附型稀土资源的形成、开采和保护为主要内容的学术专著。

笔者从1982年开始随贺伦燕和冯天泽老师开展离子吸附型稀土资源的研究和

开发工作。在充分研究了该类资源的特点和基本性质的基础上,建立了离子吸附型稀土离子相稀土含量测定方法,先后完成了硫酸铵浸矿法提取混合氧化稀土、碳酸氢铵沉淀法提取稀土工艺研究。这2套技术首先在龙南县稀土矿得到工业化应用,随后在定南、信丰、赣县、兴国、万安推广应用。其中,与江西省有色冶金研究所合作完成的“硫酸铵浸矿法制取混合氧化稀土”获得江西省科技进步二等奖,并作为主要内容之一与其他单位一起以“江西稀土洗提工艺”获国家发明三等奖;“碳酸氢铵沉淀法提取稀土工艺”获江西省教委科技成果一等奖和江西省首届专利发明展览金奖。1986—1993年,我们进一步完善了原来的矿山碳酸氢铵沉淀稀土工艺,研究提出了适合于矿山应用的晶种法、饱和法和两步法碳酸稀土结晶技术,并在矿山和分离企业推广应用,完成了国家自然科学基金项目“从离子型稀土矿中交换出稀土离子的机理研究”。

1990年以后,我们根据矿山沉淀与结晶技术研究的成功经验及存在的问题,将研究范围进一步扩展到了稀土分离企业的各种单一稀土元素和富集物的沉淀结晶。从结晶机理研究着手,先后完成了碳酸稀土结晶沉淀方法和稀土产品氯离子含量控制技术的研究,掌握了碳酸稀土结晶过程的pH变化特征,提出了碳酸稀土结晶活性概念并确定了相应的结晶活性区域,为结晶过程的优化和控制提供了科学依据和技术条件;提出的碳酸稀土结晶沉淀方法不仅适合于分离厂应用,对矿山混合稀土的碳酸盐连续沉淀结晶来说也是非常合适的,这一技术成为稀土矿山和分离厂广泛使用的技术;提出的稀土产品氯离子含量控制技术解决了稀土分离厂直接从盐酸介质中用草酸和碳酸盐沉淀稀土时产品中氯离子含量普遍偏高的技术难题,并通过技术转让和企业技术骨干培训等方式在江西、江苏、内蒙古等地的稀土企业得到推广应用,用于稀土发光材料、稀土抛光材料和稀土催化材料前躯体的生产;高纯稀土产品中氯离子含量控制技术、碳酸稀土结晶沉淀方法分别获江西省技术进步奖和技术发明奖;与此同时,主持完成了省科技厅项目“新型稀土高速抛光材料生产技术与中试”、国家自然科学基金“抛光粉物性及其抛光过程中的界面相互作用”、江西省省基金项目“离子型稀土原地浸矿液中稀土离子的萃取与结晶分离”和“聚氨酯高速抛光过程中抛光粉粒子与表面的电性和化学相互作用”、江西省省工业攻关项目“高效高稳定稀土白光LED荧光转换材料制备技术”、江西省主要学科与学术带头人项目“掺杂氧化铈粒子的微结构和元素分布状态可控合成与抛光性能”等项目的研究任务,作为方向带头人参加了教育部长江学者与优秀创新团队项目“半导体照明技术”的研究;“功能导向稀土功能材料合成与性能”获江西省自然科学三等奖。

2009年以来,国家对稀土资源开发与材料制备非常重视,科技部、国家自然科学基金委对稀土资源的高效绿色提取和功能性应用的研究给予了很大的资助。我们也先后承担了科技部国家重大基础研究计划(973)、国家高技术发展计划(863)和支撑计划课题以及国家自然科学基金委面上和地区基金项目的研究任务。本书主要是结合我们三十多年来围绕离子吸附型稀土资源开发的工作积累和其他一些单位所开展的研究工作以及这几年我们根据国家对于资源开发效率和环境保护新要求在上述项目研究中取得的一些新进展和新观点来展开的。在内容安排上,以不同历史时期矿山所采用过的技术变迁为主线,重点介绍与该类资源的形成和开发相关联的科学基础和技术方案。而对于那些未曾使用的研究成果只作一般性介绍。

在几十年的科学研究和技术推广应用过程中,我们形成了“最简单的技术就是最先进的技术”的基本观点。因此,在撰写风格上,也更加强调简洁实用原则,使一般的读者和技术人员也能理解和掌握所述技术的关键和方法,真正达到为国内外读者提供一部能够客观真实反映该类资源开发历史、矿床地质地球化学、采矿选矿、湿法冶金分离、环境保护和开发管理等相关内容的集学术性、技术性和科普性于一体的学术专著的基本目标。

全书共分8章。第1章主要介绍该类矿床的发现与开发概况;第2章和第3章主要介绍与该类矿床形成相关的基础科学内容;第4章是离子吸附型稀土矿床及稀土元素分异规律,与该类资源的形成机理和特点相关;第5章和第6章是本书的重点,分别讨论离子吸附型稀土的浸取以及从浸出液中提取稀土的技术,属于湿法冶金专业范畴;第7章离子吸附型稀土矿山三废处理技术,是绿色矿山建设必须要解决的问题;第8章对近期需要开展的工作和需要解决的一些科学和技术问题进行了讨论和展望。本书的内容大纲和撰写要求首先由李永绣提出,经过多次组会讨论确定后由本实验室的老师和研究生分别就相关内容进行撰写工作。本书的素材收集、材料整理、实验数据补充和图形制作由本实验室的研究生完成,他们是侯潇、谢爱玲、周晨(第2章和第3章)、孙园园(第4章)、张丽(第5章)、王悦(第6章)、宋丽莎和蔡水冬(第7章)。在此基础上,再由李永绣负责前言、第1~3、6、8章,许秋华负责第4章,周新木负责第5章,周雪珍负责第7章的撰写和修改。最后由李永绣完成统稿修改,最终定稿。

本书中包括一些新的研究内容和新的研究结果,这些内容的研究得到多个项目或课题的资助,包括国家科技部支撑计划课题“离子吸附型稀土资源高效提取与稀土材料绿色制备技术”(2012BAE01B02)、科技部973项目“稀土资源高效利用和绿色分离的科学基础”(2012CBA01204)、国家自然科学基金面上项目“风化壳中稀土元素三维空间分布及注入液体流动方向的基础研究”(51274123)和国家自然科学基金地区基金项目“稀土介导的NO形成、捕获与显色识别机制及其生物学意义”(21161014)。

在本书编著和出版过程中,还得到了本行业相关的老专家和企业技术人员的帮助,在此一并表示感谢!由于笔者水平所限,书中可能存在一些不足甚至错误,恳请读者能够及时指出,以便我们改进和完善。

李永绣
2014年11月

第1章 离子吸附型稀土矿床的发现与开发**1**

1.1 离子吸附型稀土矿床的发现	1
1.2 稀土元素及其主要矿物	3
1.3 世界稀土资源分布	7
1.4 中国稀土矿物资源的主要产地	9
1.5 稀土矿物的主要选矿方法	12
1.6 离子吸附型稀土矿床组成、特点与提取原理的早期认识	13
1.7 离子吸附型稀土的开发历程	18
1.8 对离子吸附型稀土开发的认识问题	20
1.8.1 分布、储量与开采年限问题	20
1.8.2 离子吸附型稀土矿床的命名问题	21
1.8.3 离子吸附型稀土提取效率问题	22
1.8.4 离子吸附型稀土开发的环境影响和功过问题	23
1.8.5 稀土开采技术的先进性问题	23
1.8.6 离子吸附型稀土矿床开发的管理问题	23
1.9 离子吸附型稀土资源的特点及新认识	24
参考文献	25

第2章 风化壳与黏土矿物**27**

2.1 风化壳	27
2.1.1 风化壳的概念	27
2.1.2 风化作用	28
2.1.3 岩石的风化及影响因素	32
2.1.4 造岩矿物和岩石在风化过程中的稳定性	33
2.2 风化壳的形成	34
2.2.1 风化壳形成的阶段	34
2.2.2 风化壳形成的影响因素	37
2.3 风化壳的分类与特征	38
2.3.1 花岗岩风化壳	39
2.3.2 火山岩风化壳	42
2.3.3 碳酸盐岩风化壳	45
2.3.4 其他风化壳类型	49
2.4 黏土矿物	51

2.4.1 黏土矿物的形成	52
2.4.2 黏土矿物的类型	53
2.4.3 黏土矿物的结构特点	55
2.4.4 风化壳中黏土矿物的分布	58
2.4.5 黏土矿物的性质与用途	58
参考文献	61

第3章 离子吸附型黏土

63

3.1 黏土吸附金属离子的原因	63
3.2 评价和研究黏土吸附特征的基本方法	66
3.2.1 吸附等温线	66
3.2.2 固液表面吸附热力学	68
3.2.3 固-液吸附动力学	69
3.2.4 吸附势和解吸势理论	70
3.3 黏土矿物吸附稀土离子的结果举例	72
3.3.1 土壤和风化壳中的黏土对金属离子的吸附及其差异	72
3.3.2 改性黏土矿物	74
3.3.3 吸附等温线特征与吸附势理论的相关性	81
3.4 风化壳中的离子吸附型黏土	85
3.4.1 风化壳中的稀土离子吸附型黏土	86
3.4.2 风化壳中的铝离子吸附型黏土	88
3.4.3 风化壳中铀离子吸附型黏土	91
3.5 土壤中的离子吸附型黏土	93
参考文献	96

第4章 离子吸附型稀土矿床的形成及稀土分异规律

98

4.1 离子吸附型稀土矿床形成的内生条件	98
4.1.1 离子吸附型稀土矿床成矿母岩的时代规律	99
4.1.2 风化壳与成矿母岩的继承关系	100
4.2 离子吸附型稀土矿床形成的外生条件	105
4.2.1 常量金属离子在离子吸附型稀土矿床形成过程中的迁移	106
4.2.2 稀土元素在离子吸附型稀土矿床形成过程中的迁移	107
4.3 风化壳中稀土元素的富集和分异规律	109
4.3.1 稀土离子与黏土矿物的相互作用	109
4.3.2 稀土离子的富集	110
4.3.3 稀土元素配分及分异	113
4.4 稀土离子在离子吸附型稀土矿床中的分异规律	116
4.4.1 垂直方向的分异	116

4.4.2	水平方向的分异	119
4.4.3	颗粒之间的分异	121
4.4.4	浸取方法之间的分异	122
4.4.5	时间性	122
4.5	风化壳的不均匀性	123
4.5.1	成矿母岩的不均匀性	123
4.5.2	风化产物的分层性	125
4.5.3	风化矿物的差异性	125
4.5.4	矿物颗粒大小的不均匀性	126
4.5.5	介质酸度的不均匀性	128
4.5.6	生物或有机质含量分布的不均匀性	130
4.5.7	水渗透性的不均匀性	131
4.6	稀土分异作为物质与水迁移方向研究的探针作用	134
4.6.1	基于分异规律的水流方向分析依据	135
4.6.2	基于尾矿中铈和稀土残留量分析结果的水流方向判定依据	136
4.6.3	在原地浸矿中的应用意义	137
4.7	我国离子吸附型稀土资源分布及特征	137
4.7.1	离子吸附型稀土矿床及其分布	137
4.7.2	分类方法	138
4.7.3	各地稀土资源及其特征	140
	参考文献	154

第5章 离子吸附型稀土的浸取

159

5.1	离子吸附型稀土浸取的化学基础	159
5.2	离子吸附型稀土的浸取平衡及热力学	163
5.2.1	柱层浸取	164
5.2.2	平衡浸取与交换反应机理	172
5.2.3	平衡浸取时浸取剂浓度和浸取平衡 pH 值的关系	175
5.3	离子吸附型稀土的浸取动力学	176
5.3.1	浸取动力学模型	177
5.3.2	稀土浸取过程及速度方程	179
5.4	浸取剂对矿物颗粒特征及稀土浸取率的影响	182
5.4.1	盐浓度和类型对稀土浸出量和矿物悬浮性的影响	182
5.4.2	水溶液酸度对稀土浸出量和矿物悬浮性的影响	183
5.4.3	2%硫酸铵溶液的起始酸度对稀土浸出量和矿物悬浮性的影响	183
5.4.4	田菁胶改性对稀土浸出量的影响	184
5.4.5	矿石含水量	185
5.4.6	矿石产地	186
5.4.7	控速淋洗	186