

稀土选矿与 提取技术

池汝安 王淀佐 著

RE

科学出版社

序

我们这些以开发利用稀土为毕生努力方向的人们,有个执著的愿望,就是充分利用我国得天独厚的稀土资源,发挥其不断开发出来的优异性能,向各行各业推广稀土的应用,提高其经济效益和社会效益,为我国四个现代化的早日实现助一臂之力。

这个愿望之所以具备现实性,就在于稀土在当今社会中担当角色的重要演变。人类发现稀土虽已有 200 年的历史,但是前 150 年对稀土的认识还比较浅,只把它应用在少数几项用途,如汽灯纱罩、打火石和探照灯炭极的添加物等。直到二次世界大战之后,将离子交换和有机萃取工艺用在稀土元素分离中,才进一步研究、认识了稀土的理化性能和作用。这以后稀土的经济价值才随着用途的推广而日益受到重视。五六十年代,稀土(主要是混合稀土)在冶金、石油、化工、玻璃陶瓷,以至 70 年代在农业、皮毛染色和鞣革中的应用,都证明了稀土对这些重要行业起到了增产、优质、改性的良好作用,收到了社会效益。例如在冶金工业中的球墨、蠕墨,改变夹杂物如硫的状态,消灭其有害的作用;在石油、化工工业中的催化作用;在玻璃陶瓷工业中的消色和着色作用;在农业、轻工业中的增强基质、改善机能的作用等,都是在添加很少量的稀土(一般仅千分之几)的情况下,显著改善了作用对象的性能,带来巨大经济效益和社会效益的。

稀土作为主要材质成分走上高科技领域,是从 60 年代后期开始,至今仍方兴未艾。现在还不断发现稀土在光电能级变换、磁性能、超导性能、原子能性能等方面的作用,从而出现稀土彩色荧光粉、稀土永磁材料、稀土超导材料、稀土能源材料等用于高新技术的新材料,引起世人注目。重视稀土的战略价值,是美国、日本等经济发达国家的共识。

我国是稀土资源大国,稀土矿产资源从质到量,都具有领先世界的优势,像白云鄂博的轻稀土矿,已占世界储量的 75% 以上;80 年代又发现了四川冕宁的轻稀土资源,更是锦上添花。此外,还有微山湖和广东、广西的独居石,以及世界稀缺的重稀土——南方离子吸附型稀土等。

尤为可贵的是,我国很重视稀土的开发。早在 40 年前,即 1956 年制订 12 年科学规划时,就把包括稀土元素在内的全部周期表中的天然稀有元素的制备列为填补空白的发展目标。第二个五年计划期间(1958~1962 年),更把包括稀土在内的“占领全部有色金属领域”的任务列入计划,并胜利完成。包头钢铁公司 1959 年出铁(以白云鄂博的矿石为原料),其每年随着开采铁矿而采出的稀土,相当于全世界年用量的 10 倍以上。1960 年,经国家科委和冶金工业部批准成立了包头冶金研究所(即现在包头稀土研究院的前身),成为一个专门研究综合利用白云鄂博资源,特别是稀土和铈的开发利用的科研单位。在国家科委主持下,于 1963 年和 1965 年两次召开全国性的稀土会议,确定了白云鄂博资源综合利用的方针,并探讨了大量使用我国富产的稀土的道路。以后,在这个方针政策指引下,充分开展了稀土的应用推广工作。除在冶金、石油、化工和玻璃陶瓷等行业研究推广、应用稀土的成熟经验外,1972 年又首倡将稀土用于农业,并获得成功;随后,又将稀土用于林业、牧业、渔业和轻工业中的皮毛染色和鞣革等行业,取得实际效果。1975 年,成立了全国第一个稀土应用推广领导小组;1986 年成立了国务院稀土领导小组。上述这些都说明国家对稀土工业的重视。因此,到 80 年代后期,我国不但探明的稀土资源储量居世界第一位,在稀土的产业规模、产量、出口量方面,也都上升为世界第一位,稀土

应用量也居世界前列。国际稀土界对我国有这样好的稀土资源和受到国家长期重视的条件,是非常羡慕的。

但是,无庸讳言,我国稀土工业也受到我国总体科研水平长期滞后的影响,在稀土工业的单体企业规模、生产技术经济指标、产品品种质量,特别是基础理论研究、开发高新技术和新产品的能力方面,落后于国际先进水平和国内实际应用的要求。

可喜的是,国内不乏热心于稀土事业的科学家投身于系统地从基础做起的稀土研究工作,促进了我国稀土科研水平的提高。与我相识近半个世纪的王淀佐教授和他亲自培养的池汝安博士共同撰写的本书,正是综合他们多年研究稀土矿物的成果,系统地进行了理论分析总结的结晶。它对研究如何科学开发利用我国稀土资源,提供了详尽的材料,可供各方借鉴,是十分宝贵的。相信他们的研究成果对稀土的研究工作会起到推动作用,并祝贺他们不断取得更辉煌的学术成就。

李英

1995年10月4日

前 言

我国的稀土资源得天独厚,无论是总储量、矿床和矿物种类,还是地区分布、轻重稀土配分,都可称齐全且天然合理。开发利用好我国的稀土资源,对国民经济和科学技术的发展将产生巨大影响,这是毫无疑义的。

人类到了18世纪,才开始认识稀土元素。当时人们以为稀土矿物稀少,且提取出来的氧化物看起来像碱土(氧化钙),故而得到“稀”和“土”的名称。现代研究表明,稀土元素并不稀有,17种稀土元素中,单是钇在地壳中的丰度就比铅还要高。初步查明含有稀土的矿物有250多种,更不必考虑月球表面稀土储量是地壳中的3~10倍这个潜在的巨大资源。

从应用上来看,由于稀土元素和化合物的特有化学结构,带来一系列特殊的电学、磁学、光学、化学活性和催化的功能,因此其在高新科技领域和农业、生物学中占有重要地位。稀土的生产和应用至今还不到百年,随着开发、提取技术水平的提高和稀土化学、材料科学及其它有关科学技术的发展,稀土还将有许多今天难以预料的更有意义的开发和应用。对我国稀土资源开发利用及大力开发有关稀土的科学研究给以高度重视,这不仅具有科学依据,而且更具有远见卓识。

有了丰富的稀土资源,还必须掌握高水平的科学技术,才能充分发挥其作用。当前,我国稀土生产面临的迫切任务是把稀土的“粗”(初)应用提高到“精、尖”应用阶段。我们写这本书是试图比较系统地总结国内外稀土矿选矿和提取的研究结果和生产实践,包括作者多年的研究成果。其中值得一提的是,针对我国特有稀土资源——风化壳淋积型稀土矿所做的工作,我们想努力把同行和作者对这类矿物的提取过程所做的试验及结果加以理论化、系统化,以期对进一步开发和改进稀土的应用有所帮助。这部分的主要工作是池汝安在长期的研究与应用,包括博士学位研究和博士后研究工作的结果。

作者借此机会对支持研究工作的国家自然科学基金委员会、人事部专家司、全国博士后管理委员会、国务院稀土办公室、清华大学核能技术设计研究院及协助本书出版的中国稀土学会的《稀土》杂志编辑部等有关部门和领导表示衷心感谢!

中国地质科学院矿床所的白鸽研究员审阅了第二章并提出了宝贵的修改意见,国家计划委员会稀土办公室的红枫处长在百忙之中抽空对全书进行认真的审查,并对许多内容提出宝贵意见,在此一并表示诚挚谢意。

稀土选矿和稀土提取的研究与实践的历史不长,但发表的有关论文很多,较为零散,从这些材料中理出一本比较系统的书确实并非易事。尽管作者想力求完善,也难免存在不足之处,恳请专家和同行批评指正。

王淀佐

于北京蓟门烟树畔

1995年8月

目 录

序	i
前言	iii
第一章 概论	1
1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度	1
1.2 稀土元素的电子层结构和性质	3
1.3 稀土化合物	9
1.4 稀土分离	17
1.5 稀土应用	26
1.6 稀土元素分析	29
1.7 世界稀土资源	33
第二章 稀土矿床	38
2.1 稀土矿床的特征	38
2.2 稀土矿床成因和分类	39
2.3 内生稀土矿床	40
2.4 外生稀土矿床	54
2.5 其它伴生稀土矿床	60
2.6 国内外稀土矿床主要工业类型	61
第三章 稀土矿物	63
3.1 稀土矿物特性	63
3.2 稀土硅酸盐矿物	64
3.3 稀土氧化物矿物	68
3.4 稀土碳酸盐矿物	73
3.5 稀土氟碳酸盐矿物	74
3.6 稀土磷酸盐矿物	90
3.7 其它稀土盐矿物	91
3.8 稀土的主要工业矿物和含稀土的造岩矿物	93
3.9 稀土矿物的稀土配分	93
第四章 稀土矿浮选的选矿药剂及作用机理	97
4.1 捕收剂及其与稀土矿的作用机理	97
4.2 抑制剂及抑制机理	110
4.3 活化剂及作用机理	116
第五章 氟碳铈矿	118
5.1 氟碳铈矿的矿石性质	118
5.2 氟碳铈矿矿石的选矿实践	119
5.3 其它氟碳稀土矿选矿	134
第六章 独居石	135
6.1 独居石的砂矿床及性质	135
6.2 独居石重砂的通用分选流程	136
6.3 风化壳矿床和冲积砂矿床重砂分选	141

6.4 海滨砂矿床重砂分选独居石	144
6.5 原生多金属矿分选独居石	160
6.6 独居石的浮选和细粒独居石的回收	161
第七章 混合稀土矿选矿	165
7.1 矿石性质	165
7.2 混合稀土矿的浮选动力学	170
7.3 混合稀土矿的分选	173
7.4 氟碳铈矿和独居石的分离	189
7.5 铈矿物和钪的回收	193
第八章 风化壳淋积型稀土矿	196
8.1 风化壳淋积型稀土矿的发现及命名	196
8.2 风化壳淋积型稀土矿的矿石性质	198
8.3 矿石的稀土配分	210
8.4 浸出液中回收稀土及废液再生	217
8.5 风化壳淋积型稀土矿开发与环境保护	235
8.6 风化壳淋积型稀土矿回收稀土的新工艺研究	237
第九章 磷钇矿、含铈稀土矿和伴生稀土回收	246
9.1 磷钇矿的选矿	246
9.2 含铈稀土矿	255
9.3 伴生稀土的回收	266
第十章 钪的回收	277
10.1 概况	277
10.2 钪的分析	285
10.3 冶金渣和燃烧灰中回收钪	288
10.4 矿物加工处理液中回收钪	294
10.5 原生矿中回收钪	298
10.6 金属钪的制取及钪的应用	302
10.7 回收钪的展望	303
第十一章 稀土矿的分解及冶炼	305
11.1 稀土精矿的分解冶炼方法	305
11.2 主要稀土精矿的分解	312
11.3 其它稀土精矿的分解	321
11.4 化学法从稀土精矿中提取二氧化铈	330
附录	333
1. 稀土元素的原子量和部分化合物的化学式量	333
2. 部分稀土矿稀土配分(%)	334
3. 稀土矿物汉英词汇对照	351

第一章 概 论

1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度

1.1.1 稀土元素概念

稀土是历史遗留的名称,18 世纪得名。“稀”原指稀少,“土”是指其氧化物难溶于水的“土”性,其实稀土元素在地壳中的含量并不稀少,性质也不像土,而是一组活泼金属。

稀土元素是指周期表ⅢB族,原子序数为21的钪(Sc)、39的钇(Y)和57~71的镧(La)至镥(Lu)等的17种元素。

原子序数57至71的15种元素中,只有镧原子没有 f 电子,其余14种元素均有 f 电子。国际理论与应用化学联合会(IUPAC)在1968年统一规定把镧以后原子序数58~71的铈至镥等14种具有 f 电子的元素命名为镧系元素,把钪、钇、镧及镧系元素合在一起称为稀土元素。

镧和镧系元素:镧(La),铈(Ce),镨(Pr),钕(Nd),钷(Pm),钐(Sm),铕(Eu),钆(Gd),铽(Tb),镝(Dy),钬(Ho),铒(Er),铥(Tm),镱(Yb),镥(Lu),它们位于周期表中第6周期、原子序数为57~71的位置上。

钇和镧系元素在化学性质上极为相似,有共同的特征氧化态(Ⅲ),钇的离子(Ⅲ)半径在镧系元素铈与铒的离子(Ⅲ)半径之间,在天然矿物中,它们相互共生,具有相同的地球化学和矿物化学性质,因此,自然地把它放在一起作为稀土元素。钪和镧系元素也有共同的特征氧化态,在地壳的原生稀土矿中也发现有钪矿物伴生,例如白云鄂博稀土矿就存在钪矿物,因此把它也划入稀土元素,但由于其离子半径和稀土相差较大,其化学性质不像钇那样相似于镧系元素,再加上其极为分散,除钪钇矿和水磷钪矿外,很少见独立矿物,所以在一般生产工艺中不把钪放在稀土元素之中。

根据钇和镧系元素的化学性质、物理性质和地球化学性质的相似性和差异性,以及稀土元素在矿物中的分布和矿物处理的需要,以钆为界把它们划分为轻稀土和重稀土两组,其中轻稀土又称铈组元素,包括La,Ce,Pr,Nd(Pm),Sm,Eu;重稀土又称钇组元素,包括Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu和Y。依据稀土硫酸盐的溶解性,常常把稀土分为轻、中和重稀土三组。轻稀土为La,Ce,Pr,Nd;中稀土为Sm,Eu,Gd,Tb,Dy;重稀土为Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。

现在采用络合萃取法分离稀土工艺,得出了“四分组效应”关系,将稀土分为四组:铈组为La,Ce,Pr;钐组为Nd,Sm,Eu;铽组为Gd,Tb,Dy;铒组为Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。

61号元素Pm是放射性元素,寿命最长的同位素 ^{147}Pm 的半衰期也只有2.64年,它是铀的裂变产物,在天然矿物中是难以找到的,因此在稀土矿物处理和分离工艺中很少涉及它。

1.1.2 稀土元素的发现^[1~6]

由于稀土元素的化学性质十分相似,要分离出纯的单一稀土化合物很困难,再加上化学性质十分活泼,不容易还原为金属,所以稀土元素的发现比较晚,且发现这15个元素的历史很长。自1794年首先分离出新“土”(氧化物)时起,一直到1972年从沥青铀矿中提取稀土的最后

最早发现的稀土矿物是硅铈钇矿,于 1787 年由 C. A. Arrhenius 在瑞典斯德哥尔摩附近的 Ytterby 村发现。它是一种黑石,经 J. Gadolin 教授处理,分离出一种大约 38% 的新的“土”性氧化物,当时称为钇土,其中重稀土元素包括铈和钇元素都是由许多科学家相继从分离钇土中被发现的。

铈硅矿是最早发现的轻稀土矿物。在 1803 年, M. H. Klaproth 和 J. J. Berzelius, W. Hisinger 各自从该矿中得到另一个新“土”, 命名为铈土, 随后在铈土中经过近一个世纪许多科学家的努力, 相继发现了轻稀土。1839 年 C. G. Mosander 发现镧和铈。1885 年 C. A. Von Welsbach 发现镨和钕。1886 年 L. de Boisbaudran 从铈硅矿中也发现了钐, 但比 J. C. G. de Marignae 从硅铈矿中发现钐晚了 6 年。1901 年由 E. A. Demarcay 发现了钐和铕。最后一个元素铽是 1972 年在天然铈矿中发现的。

(a)

```
graph TD
    A[硅铈钇矿] --> B[钇土]
    B --> C[钇]
    B --> D[铈土]
    B --> E[铈土]
    D --> F[钐]
    D --> G[铈]
    E --> H[铈土]
    E --> I[铈土]
    H --> J[铈]
    H --> K[铈]
    I --> L[铈]
    I --> M[铈]
    I --> N[铈]
```

(b)

```
graph TD
    A[铈硅矿] --> B[铈土]
    B --> C[铈]
    B --> D[铈土]
    B --> E[铈土]
    D --> F[铈土]
    D --> G[铈土]
    F --> H[铈土]
    F --> I[铈土]
    H --> J[铈土]
    H --> K[铈土]
    I --> L[铈土]
    I --> M[铈土]
```

1.1.3 稀土元素在地壳中的丰度

表 1.1 稀土元素和一些常见元素在地壳中的丰度

元素	丰度(ppm) ¹⁾	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)
Ni	100	Be	6	Sc	5	Eu	1.06
Cu	100	As	5	Y	28.1	Gd	6.36
Zn	40	Ta	2.1	La	18.3	Tb	0.91

续表 1.1

元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)	元素	丰度(ppm)
Sn	40	Sb	1	Ce	46.1	Dy	4.47
Nb	24	I	0.3	Pr	5.53	Ho	1.15
Co	23	Bi	0.2	Nd	23.9	Er	2.47
Pb	16	Cd	0.15	Pm	4.5×10^{-20}	Tm	0.20
Ga	15	Ag	0.1	Sm	6.47	Yb	2.66
		Au	0.005			Lu	0.75

1)1ppm= 10^{-6} 。下同。

稀土元素在地壳中分布有以下几个特点：

(1) 稀土并不稀少，只是分散而已。稀土元素在地壳中丰度和一般常见元素相当，例如铈接近于锌，铈、钕和镧接近于钴和铅，甚至丰度较低的铈也比铈和铈丰度大。整个稀土元素在地壳中的丰度则比一些常见元素要高，例如比锌大 3 倍，比铅大 9 倍，比金大 3 万倍。

(2) 在地壳中铈组元素比钇组元素丰度要大。铈组在地壳中的含量为 101g/t，钇组为 47g/t。

(3) 稀土元素的分布不均匀，一般服从 Oddo-Harkins 规则，即原子序数为偶数的元素丰度较相邻的奇数元素的丰度大。但有些矿物例外，如风化壳淋积型稀土矿产品中镧的含量就大于相邻的原子序数为偶数的铈。

(4) 在地壳中稀土元素主要集中于岩石圈中，如在花岗岩、伟晶岩、正长岩、火山岩的岩石中富集，富稀土矿化的岩体主要是碳酸岩。

1.2 稀土元素的电子层结构和性质^[7~9]

1.2.1 稀土元素的电子层结构及其在周期表中的位置

(1) 镧系元素在周期表中的特殊地位。铈、钇、镧及镧系元素位于ⅢB族，分别是第四、五、六长周期中过渡元素系列的第一个元素。第六周期镧系元素和镧位于周期表中同一格内(如图 1.2)，性质十分相近，具有类似同位素的特殊地位，但它们又不是真正的同位素，因为原子序数是不同的。由于这种特殊地位，所以镧系元素的性质十分相近，但又不完全相同，这就造成了包括钇在内的 16 个元素彼此之间的分离很困难，只有充分利用它们之间的微小差别，才能分离它们。它们之间存在的差异很小，表现出几乎具有连续性，例如离子半径和电子能级等，这可视人们的需要而加以选择应用，这也是稀土有许多优异性能和特殊用途的主要原因之一。

(2) 稀土元素的电子层结构。表 1.2 列出了稀土元素的电子构型和原子核外电子的排布。

在稀土元素的原子电子层结构中，铈、钇、镧和镧系元素的最外层是一样的。其最外层和次外层可表示为： $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{0-1}ns^2$ ，这里 $n=4$ 时是铈； $n=5$ 时是钇； $n=6$ 时是镧和镧系元素。因此，它们和其它元素化合时，通常失去最外层的二个 s 电子和次外层的一个 $5d$ 电子，无 $5d$ 电子的镧系元素则失去 1 个 f 电子，所以正常原子价是三价。

镧系元素的内层 $4f$ 轨道开始填充电子，从镧到镱正好填满 14 个，因此，镧系元素的三价正离子的电子层结构是 $[Xe]4f^x$ ，其中 $[Xe]$ 表示惰性原子 Xe 的电子层结构， $X=0(La^{3+})$ 到 $X=14(Lu^{3+})$ 有规则地连续增加。

稀土金属的硬度不大,且随原子序数增加而加大,镧和铈与锡相似。稀土金属具有良好的延展性,而以铈、钐和镱为最好,例如铈可拉成金属丝,又可压成金属箔。

稀土金属的导电性并不良好,如以汞的导电性为1时,镧为1.6倍,铈为1.2倍,铜却为56.9倍。稀土金属之间导电性能也有较大差异,其中镧和镱较好,钐和铕最差。基本上,随着温度升高,轻稀土金属导电性能逐渐下降,而重稀土金属则略有增加。稀土元素的化合物大多数是离子键型,它们的导电性能好,可以用电解法制备稀土金属。

稀土金属及其化合物的磁性决定于钪的3d电子、钇的4d电子和镧系元素的5d及4f电子。若没有未偶合的电子,例如 Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} 和 Lu^{3+} 就显示出抗磁性;但大多数三价稀土离子和 Eu^{2+} , Sm^{2+} , 由于在4f轨道上都有未偶合的电子,它们显示出顺磁性。总的来说,钪、钇、镧、铈、镧、铈、铈都属抗磁性物质,铈(Ce^{4+})、铈、钐、钐、铈、铈(Yb^{2+})均属顺磁性物质,而钐、铈、铈、铈、铈均为铁磁性物质。

稀土离子的磁矩对原子序数作图,就看到这条曲线随着4f电子数的变化,而出现了周期性的变化,如图1.3所示。

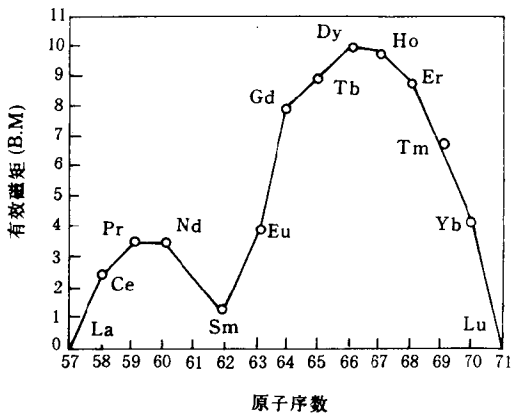


图 1.3 三价镧系离子磁矩(室温)

从图1.3上可以看出,铈组元素的顺磁性比钐组元素小得多,且有效磁矩出现两个峰,镧、钐和铈分别在峰谷。

稀土元素的常见物理性质列于表1.3。

表 1.3 稀土元素的部分物理性质

元 素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
物理性质								
原子量	44. 96	88. 905	138. 91	140. 12	140. 97	144. 34	(147)	150. 35
密度(25℃, g/cm ³)	2. 985	4. 472	6. 166	6. 773	6. 475	7. 003	7. 2	7. 536
原子体积(cm ³ /mol)		19. 86	22. 35	20. 96	21. 76	20. 60		19. 95
熔点(℃)	1538	1502	920	793	935	1024	1035	1072
熔解热(kJ/mol)		17. 57	11. 51	5. 18	6. 90	7. 15		
沸点(℃, 101325Pa)	2730	2630	3470	3468	3017	3210	3200	1670
升华热(25℃, kJ/mol)		389. 1	430. 9	466. 9		325. 5		206. 3
热中子吸收截面(b)	24. 0	1. 31	9. 3	0. 73	11. 6	46		5600
电 离 能 (RE → RE ³⁺ 25℃, kJ/mol)	4063	4087	3474	3541	3648	3715	3756	3889

续表 1.3

元 素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	
物理性质									
水 合 能 (RE ³⁺ → RE ³⁺ , 25 C, kJ/mol)			-3394	-3442	-3489	-3518	-3543	-3562	
E°REs⇌RE ³⁺ + 3e(V)	-2.0	-2.1	-2.37	-2.34	-2.35	-2.32	-2.29	-2.30	
元 素	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
物理性质									
原子量	151.95	157.25	158.94	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.47
密度(25 C, g/cm ³)	5.245	7.886	8.253	8.559	8.78	9.054	9.318	6.972	9.84
原子体积(cm ³ /mol)	28.07	19.94	19.25	19.05	18.78	18.04	18.15	24.82	17.79
熔点(°C)	826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
熔解热(kJ/mol)	8.37	8.79	9.20	15.90	12.13	19.92	17.66	7.66	
沸点(C, 101325Pa)	1430	2800	2480	2330	2490	2420	1720	1320	3000
升华热(25 C, kJ/mol)	180.3	339.8	301.2	297.9	280.0	310.2	243.9	159.8	427.6
热中子吸收截面(b)	4300	46000	46	950	65	173	127	37	112
电 离 能 (RE → RE ³⁺ , 25 C, kJ/mol)	4053	3768	3808	3916	3942	3952	4062	4211	3929
水 合 能 (RE ³⁺ → RE ³⁺ , 25 C, kJ/mol)	-3618	-3599	-3666	-3684	-3729	-3752	-3779	-3813	-3839
E°REs⇌RE ³⁺ + 3e(V)	-1.99	-2.29	-2.30	-2.29	-2.33	-2.31	-2.31	-26.22	-2.30

1.2.3 稀土元素化学性质^[10,11,12]

(1) 稀土元素的价态。稀土元素的正常氧化态是正三价, 即 $(ns)^2, (n-1)d^1$ 或者 $(4f)^1$, 但对个别稀土元素正好电离失去 2 个或者 4 个电子可使 4f 轨道呈现出或者接近于全空或半充满或全充满的稳定结构时, 它们可能出现正二价或者正四价。例如铈、镨和铽可呈现四价态, 而钐、铕和镱可出现二价态。其中四价铈和二价铕具有一定的稳定性, 可在水溶液中存在。在稀土分离时可利用它们的氧化还原特性把它们氧化或者还原形成不同的价态, 其萃取性能相差较大的特点使它们分离。稀土元素价态和 4f 电子数列于表 1.4。

表 1.4 稀土元素价态和 4f 电子数

元 素	价 态	+2	+3	+4
Sc			4f ⁰	
Y			4f ⁰	
La			4f ⁰	
Ce			4f ¹	4f ⁰
Pr			4f ²	4f ¹
Nd			4f ³	
Pm			4f ⁴	
Sm		4f ⁶	4f ⁵	
Eu		4f ⁷	4f ⁶	
Gd			4f ⁷	
Tb			4f ⁸	
Dy			4f ⁹	4f ⁷
Ho			4f ¹⁰	
Er			4f ¹¹	
Tm			4f ¹²	
Yb		4f ¹⁴	4f ¹³	
Lu			4f ¹⁴	

(2) 稀土元素原子半径、离子半径及镧系收缩。金属的原子半径,是金属晶体中两个原子的核间距的一半。除铈及镱反常外,镧系元素金属原子半径从镧($1.877 \times 10^{-10}\text{m}$)到镱($1.734 \times 10^{-10}\text{m}$)呈略有缩小的趋势,这是金属原子半径要比离子多一层的缘故。

三价稀土离子的半径,从三价钪到三价镱依次增大,这是由于电子层增多了,半径相应增加。稀土离子的半径与同价的其它金属离子相比是比较大的。例如 Al^{3+} 在 $0.55 \times 10^{-10}\text{m}$, Fe^{3+} 在 $0.671 \times 10^{-10}\text{m}$, Co^{3+} 在 $0.65 \times 10^{-10}\text{m}$, 而三价稀土离子则在 $(0.85 \sim 1.06) \times 10^{-10}\text{m}$ 之间 (Sc^{3+} 除外), 只有三价邻近元素和 Tl^{3+} 的离子半径和稀土差不多。稀土元素的原子半径及离子半径列于表 1.5。

表 1.5 稀土元素的原子及离子半径

元 素	原子及离子半径 金属原子半径($\times 10^{-10}\text{m}$)	离子半径($\times 10^{-12}\text{m}$)		
		RE^{2+}	RE^{3+}	RE^{4+}
Sc	1.641		0.68	
Y	1.801		0.88	
La	1.877		1.061	
Ce	1.824		1.034	0.92
Pr	1.828		1.013	0.90
Nd	1.821		0.995	
Pm	(1.810)		(0.979)	
Sm	1.802	1.11	0.964	
Eu	2.042	1.09	0.950	
Gd	1.802		0.938	
Tb	1.782		0.923	0.80
Dy	1.773		0.908	
Ho	1.766		0.894	
Er	1.757		0.881	
Tm	1.746	0.94	0.869	
Yb	1.940	0.93	0.858	
Lu	1.734		0.848	

在镧到镱 15 个稀土元素的离子中,电子层数都是 5 层,但半径随着原子序数增加而减少。这一现象叫做“镧系收缩”。

镧系收缩的原因是由于有效核电荷作用,在镧系元素中,原子序数加 1,就增加 1 个核电荷和一个电子,其中这个电子填充到 4f 轨道上,由于无法抵销核电荷,导致核电荷对外层的电子吸引作用更大,所以离子半径相应减小。这样原子序数越大,半径就越小,并且有规律地减少。

镧系收缩效应不但影响镧系元素的离子半径,而且也影响镧系后面几个元素 Hf^{4+} , Ta^{5+} 和 W^{6+} 的离子半径,使得铪和铪,铪和铪,铪和铪的离子半径相差不多,化学性质相近,从而造成铪和铪、铪和铪及铪和铪三对元素之间在分离上的困难。

镧系收缩的结果,三价稀土元素离子半径从 $1.061 \times 10^{-8}\text{m}(\text{La}^{3+})$ 缩小到 $0.848 \times 10^{-10}\text{m}(\text{Lu}^{3+})$, 缩小 $0.213 \times 10^{-10}\text{m}$, 平均两个相邻元素之间缩小 $0.015 \times 10^{-10}\text{m}$ 。在萃取、离子交换及化学分离等生产工艺中应用的稀土配合物,大多数都是稀土与氧结合,电价键是主要的结合力,其强弱与核间距离的平方成反比,所以,稀土离子半径的大小这个几何因素是决定稀土离子络合能力强弱的主要因素之一。稀土离子半径随原子序数增加而收缩,它的络合能力则随原子序数增加而增强,在生产上可以利用络合能力的强弱来分离稀土元素。

由于离子半径相似,晶体中的稀土离子彼此可以互相取代而呈类质同晶现象。钇的离子半径为 $0.88 \times 10^{-10} \text{m}$,和重稀土差不多,介于钪钇之间,所以常与重稀土元素共存于矿物中。铈的离子半径($0.68 \times 10^{-10} \text{m}$)相差较远,故一般不与稀土矿共存。

(3) 稀土离子的颜色。稀土元素中的钇、铈和镧的三价态是无色的,具有 $4f$ 电子镧系元素呈三价态时,全空 $4f^0$ 和全满 $4f^{14}$ 是无色的,由于 f^7 特别稳定,不易激发电子,所以 Gd^{3+} 也是无色。此外接近 f^0 和 f^1 和接近 f^{14} 的 f^{13} 的元素也是无色的。从表 1.6 可以得出下述规律性,即有 f^x 和 f^{14-x} 结构的离子,颜色都大致相似。一般来说,稀土元素变价离子都有颜色,例如 Ce^{4+} 为桔红色, Sm^{2+} 为红棕色, Eu^{2+} 为浅黄色, Yb^{2+} 为绿色。

表 1.6 稀土离子颜色

离子	未成对电子数	光谱项	颜色	光谱项	未成对电子数	离子
La^{3+}	$0(4f^0)$	$1S_0$	无	$1S_0$	$0(4f^{14})$	Lu^{3+}
Ce^{3+}	$1(4f^1)$	$2F_{5/2}$	无	$2F_{5/2}$	$1(4f^{13})$	Yb^{3+}
Pr^{3+}	$2(4f^2)$	$3H_4$	黄绿	$3H_6$	$2(4f^{12})$	Tm^{3+}
Nd^{3+}	$3(4f^3)$	$4I_{9/2}$	红	$4I_{15/2}$	$3(4f^{11})$	Er^{3+}
Pm^{3+}	$4(4f^4)$	$5I_4$	粉红/淡黄	$5I_8$	$4(4f^{10})$	Ho^{3+}
Sm^{3+}	$5(4f^5)$	$6H_{5/2}$	淡黄	$6H_{15/2}$	$5(4f^9)$	Dy^{3+}
Eu^{3+}	$6(4f^6)$	$7F_0$	浅红	$7H_5$	$6(4f^8)$	Tb^{3+}
Gd^{3+}	$7(4f^7)$	$8S_{7/2}$	无	$8S_{7/2}$	$7(4f^7)$	Gd^{3+}

(4) 稀土金属的活泼性。稀土金属的化学活泼性很强,它们的电极电势由镧的 -2.52V 增至镱的 -2.30V 。稀土在空气中的稳定性随着原子序数的增加而渐趋稳定。镧和铈在空气中很快被腐蚀,在潮湿空气中逐渐转化为白色氢氧化物。铈则先氧化成氧化铈,随即继续被氧化成二氧化铈,放出大量的热而自燃;钆和钐的作用就较缓慢。钇在空气中即使热至 900°C ,也只有表面生成氧化物。

稀土金属是强还原剂,它们的氧化物生成热(La_2O_3 为 1912kJ/mol 比氧化铝的生成热(1581.6kJ/mol)还大,因此混合稀土金属是比铝更强的还原剂,可用于有色冶金中作为良好还原剂。

稀土金属溶于盐酸、硫酸、硝酸,它难溶于浓硫酸和微溶于氢氟酸和磷酸,这是由于反应生成了难溶的氟化物和磷酸盐覆盖在金属表面,阻止它们继续作用的缘故。

(5) 稀土元素的氧化还原性质。在 1mol/L 的高氯酸、硝酸和硫酸的酸性介质中, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的标准氧化还原电位分别为 1.70V , 1.01V 和 1.44V ,这表明 Ce^{4+} 是一个强氧化剂,可用于氧化 Fe^{2+} , Sn^{2+} , I^- 和有机化合物等。所以在容量分析中,硫酸铁铈铵(摩尔盐)用作氧化剂作为滴定剂。

二价钕相对比较稳定,在隔绝空气的条件下能稳定存在。四价的镨和铽通常只能以固体状态存在,溶于酸便被还原成三价化合物,它们的氧化还原电位虽高却极不稳定。

(6) 稀土元素的酸碱性质。镧系元素的碱性是随原子序数的增大而逐渐减弱的。由于离子半径逐渐减小,对阳离子的吸引力逐渐增强,氢氧化物离解度也逐渐减小。镧的碱性最强,轻稀土金属氢氧化物的碱性比碱土金属氢氧化物的碱性稍弱,氢氧化钇的碱性介于镨钪之间。铈是碱性最弱的一个,当 pH 为 4.90 时,即开始生成氢氧化铈,它是两性,能溶于强碱。四价稀土氢氧化物的碱性较三价的氢氧化物弱,二价稀土的氢氧化物的碱性最强。

1.3 稀土化合物^[13]

1.3.1 稀土难溶化合物

稀土的难溶化合物很多,主要有氟化物、氧化物、复合氧化物、氢氧化物、碳酸盐、氟碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐和草酸盐。除草酸盐外,其它化合物都存在自然界中,组成稀土矿物。例如磷酸盐的独居石(REPO_4)和磷钇矿(YPO_4)、氟碳酸盐氟碳铈矿(CeFCO_3)。

氧化物 由于稀土的特征氧化态是正三价,因此稀土氧化物的化学式为 RE_2O_3 。它们可从煅烧草酸盐和碳酸盐及氢氧化物中得到,



这时铈是以 CeO_2 存在,镨和铽都是以四价和三价共存形式存在,分别为 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 。 CeO_2 的溶解比较困难,其它稀土氧化物能很容易地溶解在盐酸中。风化壳淋积型稀土矿选矿最后就是得到混合氧化稀土产品。通常生产的混合氧化稀土精矿呈棕褐色。

复合氧化物^[14] 复合氧化物是指和铌、钽、钼等金属形成的氧化物,例如褐钇铌矿和黑稀金矿等,它们化学式为 YNbO_4 和 $(\text{Y}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_5$ 。这些氧化物形成的矿物约有50多种,但具有工业意义的矿物仅有四种:褐钇铌矿,黑稀金矿,复稀金矿和铈铌钙钛矿。稀土可在冶炼铌、钽的生产中作为副产品回收。

氢氧化物 稀土溶液中加入氨水或氢氧化钠溶液,立即形成颗粒细小的氢氧化稀土沉淀,它是一种胶状体,必须添加絮凝剂才能使其固液分离。沉淀中 $\text{OH}^-/\text{La}^{3+}$ 的摩尔比并不是正好等于3,而是随着金属离子的不同,在2.48~2.88之间变化,这说明沉淀并非化学计量的 $\text{La}(\text{OH})_3$,而是组成不同的碱式盐,在过量碱或者长期与碱接触时才转化为 $\text{La}(\text{OH})_3$ 。稀土氢氧化物是难溶于水的,它们的溶解度见表1.7。

表 1.7 氢氧化物溶解度

$\text{RE}(\text{OH})_3$	溶解度(mol/L)	$\text{RE}(\text{OH})_3$	溶解度(mol/L)
$\text{La}(\text{OH})_3$	13.2×10^{-6}	$\text{Dy}(\text{OH})_3$	2.8×10^{-6}
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	3.1×10^{-6}	$\text{Ho}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-6}
$\text{Pr}(\text{OH})_3$	5.5×10^{-6}	$\text{Er}(\text{OH})_3$	2.1×10^{-6}
$\text{Nd}(\text{OH})_3$	5.3×10^{-6}	$\text{Tm}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-6}
$\text{Sm}(\text{OH})_3$	3.0×10^{-6}	$\text{Yb}(\text{OH})_3$	2.1×10^{-6}
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	2.7×10^{-6}	$\text{Lu}(\text{OH})_3$	1.6×10^{-6}
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	2.8×10^{-6}	$\text{Y}(\text{OH})_3$	3.1×10^{-6}
$\text{Tb}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-6}		

氟化物 稀土溶液中加入氢氟酸或氟化铵,均可获得含水氟化稀土的胶状沉淀,加热后转化为细小颗粒状的沉淀;在过量的氟离子中,可导致部分稀土形成络合物而溶解。

稀土氟化物溶解度比草酸盐溶解度小,因此用于稀土沉淀和其它杂质分离,但由于沉淀为胶体,不易过滤洗涤,因此在生产和分析中应用较少。

碳酸盐 往稀土溶液中加入碳酸氢铵、碳酸铵或者可溶性碳酸盐,就能形成碳酸稀土沉淀;碳酸稀土沉淀是胶体沉淀,同样必须加入絮凝剂,才能有效地进行固液分离。稀土碳酸盐可溶于盐酸、硝酸和硫酸。稀土碳酸盐受热分解生成氧化稀土。稀土碳酸盐溶解度很小,如表1.8所示。

表 1.8 碳酸盐在水中的溶解度

$RE_2(CO_3)_3$	溶解度(25 C, mol/L)	$RE_2(CO_3)_3$	溶解度(25 C, mol/L)
$La_2(CO_3)_3$	2.38×10^{-6}	$Gd_2(CO_3)_3$	7.4×10^{-6}
$Ce_2(CO_3)_3$	1.0×10^{-6}	$Dy_2(CO_3)_3$	6.0×10^{-6}
$Pr_2(CO_3)_3$	1.99×10^{-6}	$Y_2(CO_3)_3$	1.54×10^{-6}
$Nd_2(CO_3)_3$	3.46×10^{-6}	$Er_2(CO_3)_3$	2.10×10^{-6}
$Sm_2(CO_3)_3$	1.89×10^{-6}	$Yb_2(CO_3)_3$	5.0×10^{-6}
$Eu_2(CO_3)_3$	1.94×10^{-6}		

磷酸盐 稀土磷酸盐是重要的稀土盐类,它是矿物存在的主要形式之一,具有很大工业意义。在 pH 为 4.5 的稀土溶液中加入磷酸钠可得到稀土磷酸盐沉淀。磷酸盐在水中溶解度很小, $LaPO_4$ 的溶解度为 0.017g/L, $GdPO_4$ 的为 0.0092g/L, $LuPO_4$ 的为 0.013g/L。磷酸盐矿物属于难风化矿物,硬度大,难以磨蚀,例如海滨砂中的独居石和磷钇矿从陆地搬迁到海岸能稳定地保留下来,作为今天海滨砂重砂中的主要稀土矿物。稀土磷酸盐可用氢氧化钠溶液高温分解制得氢氧化物和磷酸钠。氢氧化稀土进一步用盐酸溶解的方法制得氯化稀土。

氟碳酸盐 它是由氟离子和碳酸根作为混合阴离子的稀土盐类,是最重要的稀土矿物,美国帕斯山稀土矿和包头稀土矿都产出。氟碳铈矿与羟肟酸和油酸的作用能力较强,因此选矿时用它们来作捕收剂捕收氟碳铈矿。

氟碳铈矿在 900℃ 灼烧后可放出 CO_2 ,形成含稀土的 REOF 化合物,帕斯山稀土矿就是利用这种方法获得 70% 以上 REO 的稀土精矿。

硅酸盐 稀土硅酸盐化合物在自然界存在的现已发现 36 种之多,但具有工业意义的矿物很少,仅有硅钇矿。但有一类稀土以离子状态吸附在铝硅酸盐粘土矿物上的风化壳淋积型稀土矿,工业意义极大,是目前主要中重稀土的来源之一。

草酸盐 虽然在自然界中没有稀土草酸盐矿物存在,但在整个稀土矿物加工、提取及分离过程中,往往要把稀土转变成草酸盐和杂质进行分离,因此它有特别重要的意义。

可用均相沉淀的方法制备稀土草酸盐,即将稀土中性溶液与草酸甲酯在回流下进行水解,沉淀出草酸盐。在工业生产上则采用草酸或者草酸铵作为稀土沉淀剂。如果稀土溶液酸度过大,草酸沉淀稀土不完全,应该用氨水调节 pH 为 2,可使稀土沉淀完全。轻稀土和钇产生正草酸盐,而重稀土则生成正草酸盐或草酸铵复盐。在含钠盐的溶液中,草酸沉淀稀土会形成草酸钠复盐,灼烧后影响混合氧化稀土纯度。

轻稀土草酸盐和草酸钇带 10 个结晶水,草酸铈和铒以后的稀土草酸盐带六个结晶水。所有的轻稀土在草酸盐溶液中都能定量地沉淀出来,草酸稀土在水中溶解度列于表 1.9。

表 1.9 草酸盐在水中溶解度

$RE_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	溶解度无水盐计(g/L)	$RE_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	溶解度无水盐计(g/L)
La	0.62	Sm	0.69
Ce	0.41	Gd	0.55
Pr	0.74	Yb	3.34
Nd	0.74		

在一定酸度下,草酸盐的溶解度随镧系原子序数的增大而增加。一般来说重稀土的溶解度

比较稀土的高,特别在碱金属存在的条件下,由于形成草酸复盐的络合物,稀土草酸盐溶解度明显增加。

稀土草酸盐可用氢氧化钠溶液一起煮沸而将它转化为氢氧化物沉淀,然后再酸溶解。

稀土草酸盐灼烧分解时,依分解温度的不同,产物差别很大,一般先脱水,生成碱式碳酸盐,最后在 800~900℃ 温度转化为氧化物。但不同稀土的草酸盐在灼烧分解时,中间产物不是都一样,如表 1.10 所示。

表 1.10 稀土草酸盐的分解过程和温度

$RE_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	分解过程和温度
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 380^\circ C \rightarrow La_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{380 \sim 550^\circ C} La_2O_2 \cdot CO_3 \xrightarrow{735 \sim 800^\circ C} La_2O_3$
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$50 \sim 360^\circ C \rightarrow CeO_2$
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$40 \sim 400^\circ C \rightarrow Pr_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{420 \sim 790^\circ C} Tb_4O_7$
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$50 \sim 445^\circ C \rightarrow Nd_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{445 \sim 735^\circ C} Nd_2O_3$
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 300^\circ C \rightarrow Sm_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{410 \sim 735^\circ C} Sm_2O_3$
$Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$60 \sim 320^\circ C \rightarrow Eu_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{320 \sim 620^\circ C} Eu_2O_3$
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 120^\circ C \rightarrow Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{120 \sim 375^\circ C} Gd_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{375 \sim 700^\circ C} Gd_2O_3$
$Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 120^\circ C \rightarrow Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{140 \sim 265^\circ C} Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ $295 \sim 415^\circ C \rightarrow Tb_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{435 \sim 600^\circ C} TbOCO_3 \xrightarrow{500 \sim 725^\circ C} Tb_4O_7$
$Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$45 \sim 140^\circ C \rightarrow Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{140 \sim 220^\circ C} Dy_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ $295 \sim 415^\circ C \rightarrow Dy_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{415 \sim 570^\circ C} Dy_2O_2CO_3 \xrightarrow{745^\circ C} Dy_2O_3$
$Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	$40 \sim 200^\circ C \rightarrow Ho_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{240 \sim 400^\circ C} Ho_2(C_2O_4)_3$ $400 \sim 575^\circ C \rightarrow Ho_2O_2CO_3 \xrightarrow{735^\circ C} Ho_2O_3$
$Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	$40 \sim 175^\circ C \rightarrow Er_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{265 \sim 395^\circ C} Er_2(C_2O_4)_3$ $395 \sim 565^\circ C \rightarrow Er_2O_2CO_3 \xrightarrow{720^\circ C} Er_2O_3$
$Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	$55 \sim 195^\circ C \rightarrow Tm_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{335 \sim 600^\circ C} Tm_2O_2CO_3 \xrightarrow{730^\circ C} Tm_2O_3$
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	$60 \sim 175^\circ C \rightarrow Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{325 \sim 600^\circ C} Yb_2O_2CO_3 \xrightarrow{730^\circ C} Yb_2O_3$
$Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	$55 \sim 190^\circ C \rightarrow Lu_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{315 \sim 715^\circ C} Lu_2O_3$
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	$45 \sim 180^\circ C \rightarrow Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{260 \sim 410^\circ C} Y_2(C_2O_4)_3$ $420 \sim 650^\circ C \rightarrow Y_2O_2CO_3 \xrightarrow{735^\circ C} Y_2O_3$

稀土草酸盐灼烧在二氧化硅器皿中进行时,生成的氧化稀土会和二氧化硅作用生成硅酸盐,因此应使用铂器皿。

1.3.2 稀土可溶盐

在稀土矿物加工和稀土分离中最重要的稀土可溶盐是氯化物,硫酸盐和硝酸盐。

氯化物 无水氯化物可用金属直接和氯气反应,或者在氯化氢气氛中对带结晶水的氯化稀土脱水及稀土氧化物在还原剂存在下直接氯化制得。第一种方法可制备高纯度的无水氯化

稀土,但反应激烈,工业上较难控制。

水合氯化物的制备则可用碳酸盐、氧化物和氢氧化物盐酸溶解制得。工业上往往则是用浓硫酸焙烧稀土矿得硫酸稀土,用 P_{204} 萃取,用盐酸反萃转型为氯化稀土制得,或者用硫酸稀土的复盐沉淀,用氢氧化钠转为稀土氢氧化物盐酸溶解制得。直接从母液中浓缩结晶得到的氯化稀土带有结晶水,从La~Eu是带7个结晶水,Gd~Lu和Y是带6个结晶水。水合氯化物直接脱水会发生水解反应形成 $REOCl$,难以得到纯净的无水氯化稀土。在稀溶液中,氯化稀土是典型的1:3电解质,这说明它是离子化合物。氯化稀土在水中溶解度列于表1.11。

表 1.11 氯化稀土在水中溶解度(25℃)

$RECl_3 \cdot 7H_2O$	溶解度(mol/kg 水)	$RECl_3 \cdot 6H_2O$	溶解度(mol/kg 水)
La	3.8944	Tb	3.5795
Ce	3.748	Dy	3.6302
Pr	3.795	Ho	3.739
Nd	3.9307	Er	3.7840
Sm	3.6414	Yb	4.0028
Eu	3.619	Lu	4.136
Gd	3.5898	Y	3.948

由于盐酸便宜易得和氯化稀土溶解度较大,因此在稀土分离时,一般选择盐酸萃取体系,所以分离厂家购进混合氧化稀土或者稀土精矿都必须将其溶解或者处理成氯化稀土料液再上分离生产线进行萃取分离。

硫酸盐 硫酸与稀土元素的氧化物、氢氧化物以及碳酸盐作用都能生成硫酸盐化合物 $RE_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$,通常对La和Ce $n=9$,而其它稀土 $n=8$,但也有 $n=3,5,6$ 的。把水合硫酸盐加热则先生成无水盐,温度升高则进一步分解为碱式盐,最后生成氧化物。无水的稀土硫酸盐是吸湿性的粉末,它可很好地溶解于水中并放热,溶解度随温度升高而减小。

水合硫酸盐在水中的溶解度一般比相应的无水盐要小,与无水盐一样它们的溶解也随温度的升高而减小。

稀土硫酸盐和碱金属离子等一价阳离子的硫酸盐,在溶液中形成复盐结晶析出,复盐通式: $xRE_2(SO_4)_3 \cdot yM_2SO_4 \cdot zH_2O$,这里 $M=Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+,NH_4^+,Tl^+$,其中 x,y,z 值随稀土和一价阳离子的不同而变化,见表1.12。

表 1.12 稀土硫酸复盐中各组分之变化(x,y,z)

M_2SO_4	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Er	Dy	Y	Sc
	1,1,2	1,1,2 1,2,2 1,2,3	1,3,1	1,1,2	1,1,2	1,1,4	1,1,2	1,1,2	1,1,0
K_2SO_4	1,3,0 1,4,0 1,5,0	1,3,0	1,3,1	1,3,2 1,4,1 1,4,2 1,5,2		1,3,0			1,3,0
$(NH_4)_2SO_4$								1,1,2	
Na_2SO_4								1,1,2	

可见,复盐的组分变化很大,它和形成复盐时溶液组成有关。随着原子序数的增加复盐的

溶解度也依次增大。温度升高溶解度减少,复盐的一价离子种类对溶解度也有影响,随 $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ 的次序溶解度降低。利用硫酸复盐的溶解度性质,可将稀土分为三类:

- (1)难溶的铈组:La,Ce,Pr,Nd,Sm。
- (2)微溶的铽组:Eu,Gd,Tb,Dy。
- (3)可溶的钇组:Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y。

稀土复盐溶解度的差异曾经用来分组稀土。在冷却的条件下使铈组析出沉淀,过滤后把母液温度升高则使溶解度下降而析出铽组,而钇组留在母液中。由于铵复盐溶解度比钠复盐大,所以也可先用铵盐使稀土铈组析出,然后再补加钠盐使铽组析出,从而达到初步分离的目的。

在以轻稀土为主的包头矿处理时,浓硫酸焙烧产物用水浸出后得到复杂的硫酸盐溶液,就是利用形成硫酸钠复盐,把稀土沉降下来,少量重稀土硫酸盐可被带下来,达到与杂质分离的目的,但硫酸复盐法不能用于以重稀土为主的焙烧浸取液稀土与杂质的分离。

稀土硫酸盐溶于浓的硫酸中生成酸式硫酸盐 $\text{M}(\text{HSO}_4)_3$,该盐随溶液中酸度加大而溶解度减少。

硝酸盐 稀土氧化物、氢氧化物及碳酸盐溶解于1:1的硝酸中,蒸发结晶就可得到水合硝酸盐。无水硝酸盐可在加压下,用稀土氧化物与四氧化二氮在150℃下反应制备。

水合硝酸盐的组成为 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 $n=3,4,5,6$ 。轻稀土的结晶水都是6。稀土硝酸盐在水中溶解度很大,在25℃时大于2mol/L,且随温度的升高而增大,见表1.13。

表 1.13 硝酸盐在水中的溶解度

La(NO ₃) ₃		Pr(NO ₃) ₃		Sm(NO ₃) ₃	
温度(℃)	溶解度(%)	温度(℃)	溶解度(%)	温度(℃)	溶解度(%)
5.3	55.3	8.3	58.8	13.6	56.4
15.8	57.9	21.3	61.0	30.3	60.2
27.7	61.0	31.9	63.2	41.1	63.4
36.3	62.6	42.5	65.9	63.8	71.4
48.6	65.3	51.3	69.9	71.2	75.0
55.4	67.6	64.7	72.2	82.8	76.8
69.9	73.4	76.4	76.1	86.9	83.4
79.9	76.6	92.8	84.0	135.0	86.3
98.4	78.8	127.0	85.0		

稀土硝酸盐的稀溶液和稀土氯化物一样都是1:3电解质,是典型的离子化合物。

稀土硝酸盐易溶于乙醇、丙酮、乙醚、无水胺及乙腈等极性溶剂中,并可用磷酸三丁酯及其它萃取剂萃取。

稀土硝酸盐与碱金属离子及铈和铵离子硝酸盐形成复盐,其通式为: $\text{M}_2\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}=\text{La,Ce,Pr,Nd}$; $\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$; $x=1(\text{Na}^+, \text{K}^+), 2(\text{K}^+, \text{Cs}^+), 4(\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+)$ 。稀土硝酸盐也可以和二价的金属离子形成复盐。其通式为 $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}=\text{La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Er}$; $\text{M}=\text{Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Mg,Cd}$ 。这些稀土复盐之间的溶解度差异较大,所以可用复盐的分级结晶法分离单个稀土元素,但重结晶次数要很多,甚至要上千次,不利于工业化生产,现在已不用了,但在稀土分离的历史上曾起过重要的作用。温度升高,复盐的溶解度加大。

稀土硝酸盐分解时放出氧和氧化氮,最后转变为氧化物。稀土硝酸盐转变为氧化物的最低

温度列表 1: 14。

表 1. 14 部分稀土硝酸盐分解成氧化物的最低温度

硝酸盐	氧化物	温度(℃)
Sc(NO ₃) ₃	Sc ₂ O ₃	510
Y(NO ₃) ₃	Y ₂ O ₃	480
La(NO ₃) ₃	La ₂ O ₃	780
Ce(NO ₃) ₃	CeO ₂	450
Pr(NO ₃) ₃	Pr ₆ O ₁₁	505
Nd(NO ₃) ₃	Nd ₂ O ₃	830
Sm(NO ₃) ₃	Sm ₂ O ₃	750

农业用稀土微肥的主要成分就是稀土硝酸盐,且是以轻稀土为主的混合稀土硝酸盐。它可溶性好,阴离子不影响植被的生长,便于植物吸收。

1. 3. 3 稀土配合物^[15]

稀土离子的配位特点 由于稀土元素(除钪和钇镧外)的大部分稀土离子都含有未充满的4f 电子,4f 电子的特性就决定了稀土离子的配位特征:(1)4f 轨道不参与成键,故配合物的键型都是离子键,极少是共价键,因此配合物中配体的几何分布将主要决定于空间要求。(2)稀土离子体积较大,配合物将要求有较高的配位数。(3)从金属离子的酸碱性出发,稀土离子属于硬酸型类,它们与硬碱的配位原子如氧、氟、氨等有较强的配位能力,而与属于弱碱的配位原子如硫、磷等的配位能力则较弱。(4)在溶液中,稀土离子与配体的反应一般是相当快的,异构现象较少,拆分稀土配合物的异构体是相对困难。

配位数 一般来说稀土元素的配位数大于 6,具有 7,8,9,10,甚至高达 12,配位数 11 的配合物较少。一些代表性的稀土配位物的配位数及几何构型列于表 1. 15。

表 1. 15 稀土配合物的配位数及几何构型

氧化态	配位数	实 例	几何构型
+2	6	EuTe, SmO, YbSe	NaCl 型
	6	YbI ₂	CaI ₂ 型
	6	SmF ₂	CaF ₂ 型
+3	3	RE[N(SiMe ₃) ₂] ₃ RE=Sc, Y, La, Lu	棱锥体
	4	Lu(C ₈ H ₉) ₄ ⁻ (阴离子是 2, 6-二甲苯)	变型四面体
	6	[RE(NCS) ₆] ₃ ³⁻ , REX ₃ ⁻ (x=Cl ⁻ , Br ⁻)	八面体
	7	Ho(C ₆ H ₅ CO CHCO C ₆ H ₅) ₃ · H ₂ O Yb(Acac) ₃ · H ₂ O (Acac-乙酰丙酮基)	单帽八面体 单帽三棱柱体
		CeF ₃ ⁻ , PrF ₃ ⁻ , NdF ₃ ⁻ , TbF ₃ ⁻	五角双锥
	8	Y(Acac) ₃ · 3H ₂ O Ho(Acac) ₃ · 4H ₂ O	正方反棱柱体 十二面体
	9	Nd(H ₂ O) ₉ ³⁺ , RE ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O (RE=Lu-Nd) RE(C ₂ O ₄)(HC ₂ O ₄) · 3H ₂ O	三帽三棱柱体 单帽三棱柱体

续表 1. 15

氧化态	配位数	实 例	几何构型
	10	$\text{H}[\text{La}(\text{EDTA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ EDTA = 乙二胺四乙酸根	双帽正方反棱柱体
		$\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$ bipy = 联吡啶	双帽十二面体
		$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{dpac}$	变形五角双锥
	11	dpac = 1, 2-二(吡啶-2-亚氨基酸)乙烷	
		$\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}$	
		L = 1. 8-萘并-16-冠-5	
+4	12	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{3-}$	二十面体
	6	Cs_2CeCl_6	八面体
	8	$\text{Ce}(\text{Acac})_4$	阿基米德反棱柱体
	10	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{opph}_3)_2$ NO_3 为双基配位	
	12	opph ₃ = 三苯基磷氧化物	
		$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	变形的二十面体

可见稀土离子配合物是多种多样的,配位数从3至12都有报道,其中配位数7,8,9和10较常见,尤其是8和9的。稀土具有高配位数的原因有两个:一是稀土有较高的正电荷,特征氧化态为正三价,从满足电中性角度来说,有利于生成高配位数的配合物;另一是稀土半径大,因为只形成离子键配合物,空间因素也有利于形成高配位数配合物。

配合物的稳定性 配合物的稳定性可用稳定常数来表征。从大量的数据中发现,稀土元素配合物稳定常数不是简单地随原子序数增加而有规律地变化。一般来说,三价轻稀土元素随原子序数递增离子半径减小,同类型配合物的稳定常数平行地递增,而重稀土元素(Ⅲ)稳定常数则依赖于配体。大致可分为三种类型:(1)随原子序数增加,同类型配合物的稳定常数递增;(2)随着原子序数增加,Gd 至 Lu 的同类型配合物几乎是不变或者变化很小;(3)随着原子序数增加,在 Dy 附近,同类型配合物先有最大值而后又下降。三种类型配合物的配体实例见表1. 16。部分稀土配合物的稳定常数见表1. 17。

表1. 16 配体类型

类 型	配 体
I	EDTA, DCTA, NTA, 羟基乙酸, 亚胺基二乙酸, α -羟基异丁酸, 吡啶二羧酸等
II	HAC, Acac, 异丁酸, HEDTA 等
III	DTPA

表1. 17 部分稀土配合物的稳定常数¹⁾

元 素	$\log K_{\text{REV}}$					
	EDTA	HEDTA	DTPA	DCTA	DPTA	NTA
Y	18.09	14.49	22.40	19.15		11.30
La	15.50	13.82	19.96	16.26	16.61	10.55
Ce	15.98	14.45	(20.09)	16.78	17.13	10.88
Pr	16.40	14.96	21.85	17.31	17.48	11.02
Nd	16.61	15.16	22.24	17.68	17.76	11.17
Sm	17.14	15.64	(22.5)	18.38	18.25	11.25

续表1.17

元 素	$\log K_{\text{REV}}$					
	EDTA	HEDTA	DTPA	DCTA	DPTA	NTA
Eu	17.35	15.62	22.84	18.62	18.38	11.33
Gd	17.37	15.44	22.91	18.77	18.53	11.36
Tb	17.93	15.55	23.01	19.50	19.02	11.50
Dy	18.30	15.51	23.21	19.69	19.48	11.62
Ho	(18.6)	15.55	23.46	(20.2)	19.77	11.75
Er	18.85	15.61	(23.3)	20.68	20.09	11.88
Tm	19.32	16.00	23.18	20.96	20.46	12.05
Yb	19.51	16.17	22.97	21.12	20.80	12.20
Lu	19.83	16.49	23.01	21.51	20.99	12.30
Pm(1)	(16.9)	(15.4)	(22.5)	(18.0)	(18.0)	

1) 括号内数据是外推的。

钐断效应在稀土配合物稳定常数($\log K_{\text{REV}}$)与原子序数的变化关系中,有一个不能忽略的现象,即所谓的“钐断效应”,它表示在每种配体所生成的稀土配合物系列中,钐附近都有一个不规则的 $\log K_{\text{REV}}$ 值。

钐断效应是指在稀土化合物性质与原子序数的对应变化关系中,在钐附近出现了不连续现象。池汝安等^[16]在风化壳淋积型稀土矿稀土产品的配分研究中也发现了钐断效应(见第八章)。

四分组效应 Peppard 等在镧系元素的液-液萃取中的分配比或分离因素的研究中提出了四分组效应。所谓四分组效应是指15个镧系元素的液-液萃取体系中以 $\log D$ (分配比)对 Z (原子序数)作图,能用四条平滑的曲线将图上标出15个点分成四组。钐介于第二和三组的交点上。四分组效应把镧系元素分成四组:

第一组:La,Ce,Pr,Nd。

第二组:Pm,Sm,Eu,Gd。

第三组:Gd,Tb,Dy,Ho。

第四组:Er,Tm,Yb,Lu。

最近的研究表明,中性、酸性磷型萃取剂,螯合萃取剂,亚砷萃取剂等对镧系元素的萃取分配比的对数值与原子序数关系中均存在四分组效应,并且该效应也反映在镧系元素配合物的其它热力学数据与原子序数的关系上。

非常有趣的是,赵振华等在研究天然稀有金属花岗岩的稀土元素配分时也发现了稀土四分组效应,并指出花岗岩的稀土元素四分组效应在熔体-流体共存体系中形成,可用于识别稀土矿化的花岗岩的重要标志。

双双效应 1964年,Fidelis 等在用萃取色层研究镧系元素分离因素时发现了“双双效应”,双双效应是指镧系元素的分离因素与原子序数的关系中分为La-Gd和Gd-Lu两组,各组中出现两个最大值和最小值。“双双效应”还存在于液-液萃取的分离因素。在配合物的稳定性等热力学性质中和存在于镧系离子(Ⅲ)的其它性质与原子序数的关系中,三价镧系的离子磁矩就存在“双双效应”。

“钐断效应”、“四分组效应”和“双双效应”,它们都是镧系元素随原子序数递变的内在规律,它们的基本含意是相通的,仅表示的方法上不同而已。

(4) 稀土配合物在矿物加工中的应用。在分选稀土矿石时,为了有效地从矿石中分离出稀

土矿物,在选择捕收剂时,就是利用稀土和捕收剂配体作用能力的大小,一般选择含氧和氮的有机酸。常见的稀土捕收剂有油酸、羟肟酸、邻苯二甲酸等,由于羟肟酸和邻苯二甲酸能和稀土矿物表面的稀土形成螯合物,其捕收能力和选择性都强于油酸。

1.4 稀土分离

稀土分离的方法主要有分步结晶法,溶剂萃取法,离子交换法和萃淋树脂法。其中分步结晶法在稀土的发现和早期稀土分离曾做出过重要的贡献,但由于步骤繁多、产品纯度不够和生产力有限,现已被后三种方法取代。

1.4.1 溶剂萃取法^[17,18,19]

目前,在稀土分离中使用的手段主要是溶剂萃取法。稀土和萃取剂形成配合物、缔合物,然后被萃取到有机相,再用酸将稀土反萃下来。由于不同的稀土和有机物形成配合物或者缔合物能力有差别,可利用这种差别经过反复多级萃取、洗涤和反萃,可实现稀土与杂质离子和稀土之间的分离。稀土萃取所用的试剂有萃取剂、稀释剂和盐析剂。

(1) 萃取剂。萃取剂是指能与被萃物(如金属离子)相结合,并使被萃物萃入有机相的试剂。在稀土分离中,萃取剂的选择主要从金属离子的萃取分离因素、分配比和萃取剂本身的物理性能来进行。常用的稀土萃取剂按其组成和结构特点可分为含氧萃取剂、磷型萃取剂、胺型萃取剂及螯合萃取剂等。

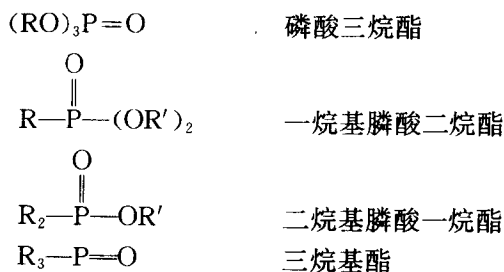
含氧萃取剂 酚、羧酸类化合物和醇、醚酮、酯类化合物均属于含氧萃取剂,但从萃取机理上分类,这是两类不同的萃取剂。

酚和羧酸类萃取剂的萃取机理是通过酚羟基和羧基的氢离子与稀土离子交换而进行的,这类萃取剂的萃取能力取决于酚羟基和羧基的氢解离能力,也就是它的酸性大小及与金属离子的结合能力,酸性越大,萃取能力越大。工业上现普遍用环烷酸除去稀土中的铁,以及用它从稀土中分离出镧、钇。因为环烷酸对镧钇的萃取能力最差。

醇、醚、酮和酯类化合物均能萃取稀土和金属离子,它们的萃取机理都是由氧原子上未共用电子对与稀土配合引起的。氧原子的电子云密度是决定这类萃取剂萃取能力的一个重要因素。就萃取能力而言,一般来说,酮>醇>醚。这类萃取剂在工业上应用很少。

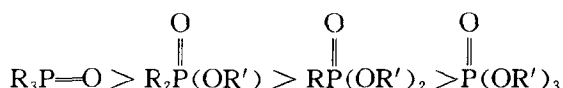
磷型萃取剂 它可分为中性萃取剂和酸性萃取剂。

中性磷型萃取剂都是烷基类和氧化膦类,它们的分子式为



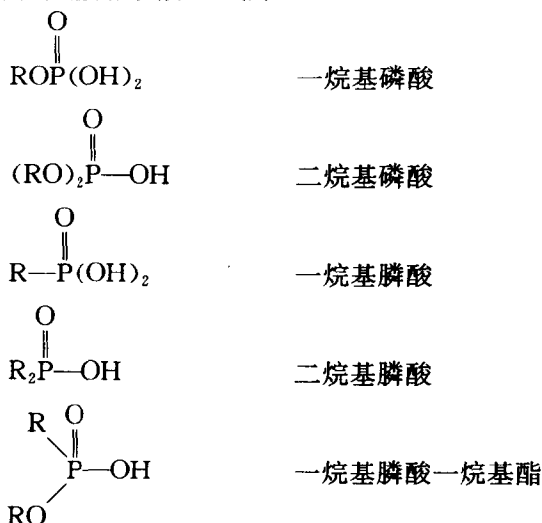
中性磷型萃取剂均含有磷酰基($\text{P}=\text{O}$),由于P与O的电负性相差甚大, $\text{P}=\text{O}$ 基有极性,电子云很大程度上偏向O,形成 $\overset{\delta+}{\text{P}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ 。氧上电子云密度越大,其萃取能力就愈强。它们的萃取

能力为



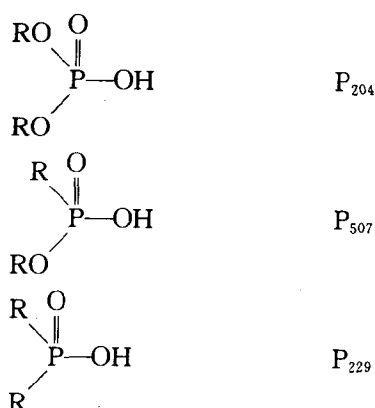
这是因为烷基具有斥电子能力,可增强 $P=O$ 键上氧的电子云密度。中性磷型萃取剂的萃取机理与醇、酮、醚和酯的相似。

酸性磷型萃取剂 它是由磷酸分子中的三个或部分羟基被烷基和烷氧基置换得到烷基磷酸、烷基麟酸和麟酸烷基酯,其分子式为



它们是弱酸,在分子中既含一个酸性的 OH 基,可按阳离子交换萃取稀土,同时还能含一个直接与金属配位的 $P=O$ 基与稀土离子配位,所以它们萃取能力特别强。虽然 $P=O$ 和 $P-O$ 都能与稀土结合,但后者的能力更强。

典型的这类萃取剂有 P_{204} , P_{507} 和 P_{229} , 它们的烷基都是 $R=2$ -乙基己基, 它们的结构式为



由于 RO-被 R-取代酸性降低,萃取能力下降,但选择性增强,对稀土的反萃也有利,其中 P_{204} 和 P_{507} 在稀土分离生产上广泛应用。

胺类萃取剂 用作萃取剂的胺类化合物有伯胺、仲胺、叔胺及季胺盐等,其分子量都要求在 250~600 之间,太低易溶于水,太高则影响萃取容量都不适宜作稀土萃取剂。

螯合萃取剂 稀土离子形成电中性的螯合物而被萃取,螯合萃取剂种类很多,但由于螯合剂价格昂贵,只在分析上应用,在工业上应用甚少。部分稀土萃取剂列于表1. 18。

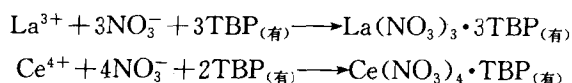
表1. 18 部分稀土萃取剂

名 称	结 构 式	代 号
甲基异丁基酮	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
环烷酸	$ \text{R}-\text{C}_5\text{H}_9-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{C}(=\text{O})\text{OH} $	
甲基膦酸二甲酯	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	P ₃₅₀
磷酸三丁酯	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} $	TBP
二(2-乙基己基)磷酸	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	P ₂₀₄ (DEHPA)
2-乙基己基膦酸单2-乙基己酯	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	P ₅₀₇ (EHEHPA)
2(1-甲基庚基)磷酸	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	P ₂₁₅
三烷基胺	$\text{N}[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]_3 \quad n=8\sim 10$	N ₂₃₅
氯化甲基三烷基膦	$[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2]_n\text{CH}_3]_3^+\text{Cl}^- \quad n=6\sim 10$	N ₂₆₃
2-羟基-5-烷基二苯甲酮肟	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{NOH})-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	N ₅₁₀
1-苯基,3-甲基,4-苯甲酰基吡唑酮-5	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	PMBP

(2) 稀释剂。指在萃取过程中不与被萃物发生化学作用,只改变有机相的物理性质的溶剂,它仅起溶剂作用,不改变有机相化学性质,故又称为惰性溶剂,实际上完全不作用的溶剂很少。在稀释剂的选择中,首先要考虑不溶于水,此外还要求萃取剂在稀释剂中能高度分散成溶液,且要求有一定溶解度,这样才能保证有机相的萃取容量;在稀土分离中常见的稀释剂是煤油或者磺化煤油。

(3) 稀土萃取机理。稀土萃取根据反应机理,可分为四类:中性配合萃取,酸性配合萃取,离子缔合萃取和协同萃取。

中性配合萃取 它的特点是萃取剂是中性的有机化合物(如 TBP, P_{350} , TOPO 等),被萃物也以中性化合物如 $La(NO_3)_3$, $Ce(NS)_3$ 等配合成中性配合物而被萃入有机相,例如 TBP 萃取硝酸镧和硝酸铈反应式如下:

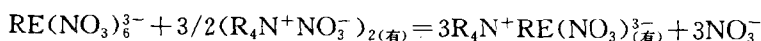


酸性配合萃取 其特点是萃取剂都是有机弱酸,它与稀土离子以离子交换的形式发生交换反应,形成螯合物被萃入有机相,例如 P_{204} 和 P_{507} 萃取稀土其反应式为

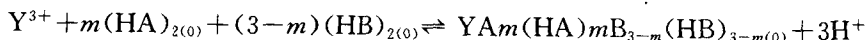


P_{204} 和 P_{507} 在煤油中形成二聚体,因此一个稀土需要6个 P_{204} 或者 P_{507} 与它配合萃入有机相。为了提高其萃取能力,工业上将 P_{204} 或者 P_{507} 的煤油用氨水皂化,皂化度一般控制在30~50%。

离子缔合萃取 被萃取物是稀土的络阴离子与质子化的萃取剂阳离子以离子对的方式结合,形成离子缔合物被萃入有机相。例如,季胺盐萃取硝酸稀土,其反应式为



协同萃取 当两种或者两种以上萃取剂的混合物萃取某一金属离子化合物时,如其分配比显著大于某一萃取剂在相同条件下单独使用时的分配比之和,这种现象称为协同效应,这种萃取体系称为协同萃取体系。如当用两种酸性磷型萃取剂萃取时,即 DEHPA $[(HA)_2]P_{204}$ 和 EHEHPA $[(HB)_2]P_{507}$ 混合萃取,其反应方程式为



协同萃取的平衡常数和分布系数 D 如下:

$$K_{m,3-m} = \frac{[YAm(HA)_mB_{3-m}(HB)_{3-m}]_{(0)}[H^+]^3}{[Y^{3+}][(HA)_2]_{(0)}^m [(HB)_2]_{(0)}^{3-m}}$$

当 $m=0,1,2,3$

$$D = \frac{3}{Z} \frac{[YAm(HA)_mB_{3-m}(HB)_{3-m}]_{(0)}}{[Y^{3+}][YCl^{2+}]}$$

$m=0$

协同萃取有时是正效应,有时是负效应,有时则会出现一个最佳值。表1.19列出了 P_{204} 和 P_{507} 协同萃取 Y(Ⅲ) 的平衡常数。

表1-19 P₂₀₄和P₅₀₇协同萃取Y(Ⅲ)的平衡常数

体 系	配 合 物	logK
P ₂₀₄ +P ₅₀₇ (HA)(HB)	Y(HA ₂) ₃	3.51
	Y(HA ₂) ₂ (HB ₂)	3.71
	Y(HA ₂) ₂ (HB ₂)	2.10
	Y(HB) ₃	1.25

(4)萃取分离的应用。萃取法在稀土分离生产中的应用主要有四个方面：稀土元素分组，混合稀土分离出单一稀土，稀土和非稀土的分离和低稀土溶液的富集。另外在稀土矿浓硫酸焙烧产物的硫酸稀土浸出液，经萃取转型为氯化稀土。应用具体实例列于表1.20。

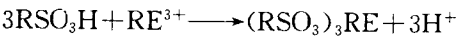
表1-20 溶剂萃取法应用稀土分离

体 系	应 用 结 果
1. RECl ₃ (1~1.2M)/HCl,pH ₄ ~4.5/P204(30%)——磺化煤油[RE(HA ₂) ₃]	稀土分组
2. RECl ₃ (0.5M,Y ₂ O ₃ 90%)/HCl,pH ₃ ~4/环烷酸(20%)——混合醇-磺化煤油	提纯钇
3. RECl ₃ (~60g/L,含Sm ₂ O ₃ (30%),Gd ₂ O ₃ (15%),Nd ₂ O ₃ (30%)/HCl(0.1N)/P ₂₀₄ (30%)——磺化煤油[RE(HA ₂) ₃]	钐-钆分离
4. RECl ₃ (REO 10g/L, Eu ₂ O ₃ 1%)/HCl,Zn(lg/L)/P ₂₀₄ (1.0M)——磺化煤油	铈与稀土的分离提取铈
5. RE(NO ₃) ₃ (0.2M)/HNO ₃ (0.6%M)/P ₅₀₇ (30%)——磺化煤油	镨与重稀土的分离提取镨
6. RECl ₃ (1M)/HCl pH ₄ ~4.5/环烷酸(20%)——磺化煤油	混合稀土中分离出镧、钇
7. RE ₂ (SO ₄) ₃ (~lg/L)/(HCl6M)/P ₂₀₄ (30%)——磺化煤油[RE(HA ₂) ₃]	浓缩富集稀土和杂质 Al ³⁺ , Fe ³⁺ 分离
8. RE ₂ (SO ₄) ₃ (~lg/L)/HCl(6M)/P ₅₀₇ (50%)——磺化煤油	浓缩富集物稀土和杂质 Al ³⁺ , Fe ³⁺ 分离

1.4.2 离子交换法

离子交换法是稀土元素分离和制备单一稀土元素的重要方法，在稀土分离的历史上曾作为主要手段。虽然溶剂萃取法具有处理量大、适应工业生产发展很快、具有取代离子交换法的趋势，但最近的高压离子交换法和离子交换色层技术仍是稀土元素分离和分析的重要手段。

(1) 离子交换反应。在离子交换中，离子交换树脂是固定相，含有稀土离子的溶液或淋洗液为流动相。离子交换反应发生在树脂和溶液之间。通过树脂上的功能基可解离出离子与溶液中电荷相同的离子进行异相交换反应



溶液中离子被吸附在树脂上，吸附在树脂上的离子也可被溶液中电荷相同的其它离子置换而解吸下来，即



因此，离子交换反应是一个可逆的平衡反应，也是非均相反应。

(2) 离子交换色层法分离稀土元素过程。在离子交换柱中先填入转过型的离子交换树脂，然后按一定速度流入混合氯化稀土溶液，让稀土和树脂上的官能团充分交换，而被吸附在树脂上。再用淋洗剂(一般含有配合剂的溶液)对树脂进行淋洗，洗下稀土离子。由于稀土离子和配合剂的配合能力不同，可有效地使稀土分离。离子交换色层可分为淋洗色层和置换色层。

淋洗色层 它主要用于稀土元素的分析上，在稀土制备上也有应用，例如用乙酸铵淋洗剂分离镨钕和高温离子交换色层分离钆。

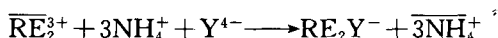
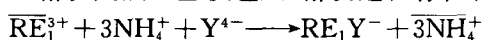
乙酸铵在水中可与稀土形成多种配合离子,如 REAc^{2+} , REAc_2^+ , REAc_3 和 REAc_4^- 等,其配合能力与稀土的原子序数的关系并没有规律,其淋洗次序为: Dy (Eu, Gd, Lu)-Er-(Tm, Sm, Yb)-Y-Nd-Pr-La, 可见轻稀土较难被淋洗下来。

醋酸铵淋洗 Pr-Nd 这两个相邻元素时, Nd 先被分离出来, 分离系数 $\alpha_{\text{Pr/Nd}} = 1.36$, 因此只要充分地吸附和解吸它们就能有效地相互分离。

醋酸铵淋洗时要生成配合物, 因此溶液中提供 Ac^- 的多少对稀土的淋出率密切相关, 一般控制较低的酸度淋洗, 有利于稀土淋出。醋酸铵价格便宜, 溶解度大, 可在高浓度下淋洗稀土缩短淋洗周期。

置换色层 这常用于制备纯稀土。其特点是先用吸附能力小于被分离元素的离子来转型, 然后将分离的元素加到树脂中再进行淋洗, 淋洗液中金属离子容易被置换吸附在树脂上的离子。这种通过置换的方法可制备很纯的单一稀土元素。

EDTA 淋洗是属于置换色层, 淋洗过程存在着下列平衡:



由于两相邻元素的稀土 EDTA 配合物稳定常数存在差异和树脂对稀土离子的吸附能力不同, 因此在柱中的任何一微小区间都存在稳定常数小的离子被稳定常数大的离子置换而重新吸附在树脂上。每交换一次, RE_1 在树脂上更加富集, 而 RE_2 在溶液中更加富集。虽然每次富集是十分微小, 但经过多次富集, RE_1 和 RE_2 就能有效地分离。

由于淋洗下来的稀土离子和 EDTA 能形成稳定的配合物, 使其经过负载有机树脂相时, 不易被树脂再次吸附, 必须用一种比稀土离子配合能力更强的阳离子预先负载在树脂上, 以使得在淋洗时, 可能发生下列反应使稀土离子重新吸附在树脂上:



这样, RE_1^{3+} 和 RE_2^{3+} 的交换反应可反复进行, 稀土离子得到分离。由于树脂上的 M^{2+} 与淋洗下来的 REY^- 的交换作用, 使 RE^{3+} 重新吸附上去, 相当于起到降低 RE^{3+} 在树脂中的迁移速度, M^{2+} 叫做延缓离子, 这种作用叫做延缓作用。

可用作延缓作用的阳离子有 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} 和 Fe^{2+} 等, 由 EDTA 形成配合离子的稳定常数而定。 Co^{2+} ($\log k_1 = 16.10$), Cd^{2+} (16.48), Zn^{2+} (16.58), 其稳定常数比轻稀土离子的稳定常数大, 因此可作为轻稀土的延缓离子。 Pb^{2+} (18.67), Ni^{2+} (18.45), Cu^{2+} (18.66) 只对轻中及部分重稀土有延缓作用。 Fe^{2+} (25.1) 是稳定常数最大的离子, 按理是最好的延缓剂, 但它易水解, 使用受到限制。实际上可用的延缓离子只有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 等, 其中 Cu^{2+} 应用最广。EDTA 是四元弱酸, 溶液中提供的配体阴离子 (Y^{4-}) 和酸度有关, 酸度越低, 越有利于 EDTA 电离出配体 (Y^{4-})。但对于金属阳离子, 酸度增加, 有利于防止金属离子水解, 提高延缓作用。所以对于不同的延缓离子, 应控制适当酸度, 在保证金属离子延缓作用充分发挥的条件下, 尽量降低酸度, 有利于稀土的分离。

1.4.3 萃淋树脂法^[20,21,22]

萃淋树脂法利用萃取柱色谱法分离稀土, 是液体色谱法的一种特殊形式。无机萃取色层是以吸附在惰性载体上的有机萃取剂作固定相, 以无机溶剂作流动相, 用以分离无机物质的色层

法。它把溶剂萃取法中萃取剂的高选择性和色层分离法的高效性结合起来,形成的一种分离新技术,特别适用稀土分离制备高纯稀土。

萃淋树脂色层法比离子交换法有较多的优越性,分离相邻稀土的选择性较高,且较少发生拖尾现象。它较溶剂法有更多的优点:萃取色层相当于级数非常高的多级萃取,故分离效率比溶剂萃取的高很多,同时避免了后者乳化作用和有机溶剂的毒性,且节省固定相。其缺点是受萃取剂在载体上容量的限制,用萃淋树脂色层分离法制备大批量高纯稀土氧化物等还存在一定的局限性。

萃淋树脂色层分离技术仅有30多年历史,但发展很快。它的建立和发展是与稀土分离密切相连的,人们经常把能否分离极难分离的相邻稀土元素作为建立新分离方法的标准,把萃淋树脂认为一种分离技术,正是由于它第一次成功地分离了稀土元素。目前萃淋树脂法已经应用于稀土的分离工业生产和稀土分析的分,制备出高纯稀土。

(1) 萃淋树脂的制备。主要有两种方法,一是合成含相应萃取功能团的螯合树脂,另一种是把萃取剂浸渍到多孔基体中制成溶剂浸渍树脂。前者方法较为复杂,螯合剂选择较少,另外萃取剂化学结合在树脂上后,萃取能力也会下降;与此相反,用溶剂浸渍树脂的方法较简单,对溶剂的萃取能力影响较少,但复用再生时有萃取剂损失,萃取能力下降,必须重新浸渣,再生处理繁琐。因此,目前在工业上应用的萃淋树脂主要是以合成树脂为主,并已经商业化,国内外都有生产。主要牌号及含萃取剂名称见表1. 21。

表1. 21 萃淋树脂的牌号及含萃取剂名称

树脂(代号)	萃 取 剂	研 制 和 生 产 单 位
CL-TBP	TBP	核工业部北京化工冶金研究院
CL-5208	烷基膦酸二丁酯	
CL-5209	烷基膦酸二(2-乙基己基酯)	
CL-PMBP	1-苯基膦酸二(2-乙基己基酯)	
CL-P ₂₀₄	二-(2-乙基己基)膦酸	
CL-P ₅₀₇	单(2-乙基己基)膦酸2-乙基己基酯	
CL-7301	三脂肪胺	
CL-TRPO	三烷基氧膦	
DF-801	TBP	宜宾大原化工厂
DF-802	N ₂₃₅	
DF-803	P ₂₀₄	
DF-804	P ₃₅₀	
DF-805	DOSO	
E182/79	D2EHPA/TOPO (4/1)	Bayer, AG (德国)
E710/80	P ₂₀₄ /TOPO (2/1)	
E934/81	P ₂₀₄ /TOPO (4/1)	
E1042/81	P ₂₀₄ /TOPO (9/1)	
E1043/81	P ₂₀₄ /TOPO (19/1)	
E888/78	P ₂₀₄ /TBP (1/1)	
OC1023	TBP	Ben-Gurion University of the Neger (以色列)
OC1026	P ₂₀₄	
OC1028	CH ₃ PO(OR) ₂	
MEA2915	甲基己基膦酸酯	
MEA2916	Alamine 26	
IL62	P ₂₀₄ /TOPO (10/1)	
IL102	P ₂₀₄ /TOPO (4/1)	

(2) 萃淋树脂的分类。萃淋树脂往往以树脂负载萃取剂的种类来进行分类。对于分离稀土的萃淋树脂,通常分为酸性有机磷萃淋树脂、中性有机磷萃淋树脂、亚砷类中性萃淋树脂及有机胺类萃淋树脂。

酸性有机磷萃淋树脂 此类树脂在稀土分离中用得最多,主要有 P_{204} , P_{507} 和 $HEH\phi P$ (2-乙基己基苯基膦酸) 合成的萃淋树脂。

P_{204} 萃淋树脂是应用最早、最普通、也较好的萃淋树脂,相邻稀土平均分离因素约为 2.9。此外 P_{507} 和 $HEH\phi P$ 也是较好的萃淋树脂,研究得较多。

(3) 萃淋树脂的应用。它在稀土分析之前的稀土分离处理和高纯稀土制备中除去稀土和其它杂质,应用最多。此外,在稀土分离工艺中, P_{507} 萃取树脂已在 Ho/Er 分离和 Tb 的提纯中应用,分别可获得高纯稀土氧化物 $Ho_2O_3 > 99.5\%$, $Er_2O_3 99.5\%$, $Tb_4O_7 99.95\%$ 。

P_{204} 萃淋树脂最成功的工作是 Alimarin 等利用 $Eu(III)$ 的可还原性,对高纯 Eu_2O_3 中痕量 Yb, Dy, Ho, Sm, La 进行测定,将样品溶液先后通过琼斯还原柱和 $HDEHP$ -聚四氟乙烯柱, $Eu(III)$ 则还原为 $Eu(II)$ 而通过柱子,三价痕量稀土留在柱上,可制得 99.9995% 的高纯度氧化铕。

Fidelis 等在 1965 年详细地研究了 $HEH\phi P$ 萃淋树脂,它的稀土平均分离因素较高,约为 3.02,且塔板高度较低,约 0.2mm,对稀土能进行全分离。0.42mol/L NH_4Cl 淋洗 $La-Ce-Pr-Nd$, 0.95mol/L NH_4Cl 淋洗 $Pm-Eu-Gd$, 而 $Tb-Dy-Ho-Er$ 和 $Tm-Yb-Lu$ 都用 7.4mol/L NH_4NO_3 分开。可见在重稀土的分离因素中,用 HNO_3 为淋洗剂较 HCl 为大, $HEH\phi P$ 萃取稀土能力强于 $HDEHP$,故所需酸度较高。

彭春霖等^[23]在 1975 年首次对 P_{507} 萃淋树脂盐酸体系分离稀土进行了研究,分离出 15 个稀土元素。 P_{507} 的稀土分离因素为 3.4,对稀土的萃取能力低于 P_{204} 和 $HDEHP$,较易反萃稀土(尤其是对重稀土),因此所用的反萃酸较低。

TBP 萃淋树脂是最常见的中性磷萃取剂萃淋树脂,它的分离因素较低,但柱效很高,萃取能力过大,反萃需高酸度,因此在稀土分离中应用不多。

有机胺类萃淋树脂研究最多的是 Aliquat-336 (甲基三癸基氯化胺,简称 N_{263}),常用它在 NH_4SCN 或 HNO_3 体系中萃取稀土,而盐酸体系是不能萃取稀土的。 $N_{263} SCN$ 体系萃取稀土是正序的,即轻稀土在重稀土前流下柱,而 $N_{263}-NO_3$ 体系萃取稀土是倒序的,即重稀土先下柱。

Stronski 用 Aliquat-336- NO_3 体系,以 $LiNO_3$ 为淋洗剂分离了 $Sm-Pr, Er-Ho, Lu-Yb$; 李玲颖等用 $N_{263}-NO_3-DTPA$ 推拉体系萃取色层法完全分离了 $Pr-Nd$ 。 N_{263} 与轻稀土配合物的倒序现象和 $DTPA$ 与轻稀土配合物的正序现象相结合,形成有推拉体系,加大了 $Pr-Nd$ 的分离因素,把一般方法只能获得分离因素小于 2 扩大到 6~7。此法已成功地用于分离高纯钕中的稀土杂质分析。合理应用推拉体系有助于稀土高效分离。

Cerrai 曾用 P_{204} 的纤维素柱分离了 $La-Ce-Nd-Gd-Tb-Tm$,其淋洗液为 0.25mol/L NH_4Cl ($La-Ce$), 0.8mol/L NH_4Cl ($Nd-Gd-Yb$), 6mol/L NH_4Cl (Tm); 此外, Pierce 等在 60℃, 以 $HClO_4$ 梯度淋洗,圆满地分离了 La 至 Gd 等稀土元素。

1.4.4 稀土分离工艺^[24,25]

目前,稀土分离主要以溶剂萃取为主、离子交换为辅设计工艺,并且遵循“萃少留多”的原

则进行切割。所谓“萃少留多”是指在稀土萃取中以萃取稀土组分中较少的稀土元素,使大部分稀土仍留在水相,这样可解决有机相的容量问题,减少有机相的负载,有利于反萃和减少反萃剂。

自从我国南方稀土矿开发以后,传统的稀土分离工艺得到了很大发展。过去稀土矿物主要是以轻稀土为主,如氟碳铈矿、独居石等,只占稀土资源比重为5%的磷钇矿是以重稀土为主。现在矿山提供的稀土精矿配分发生了很大变化,有轻稀土型、中钇富铈型、中重稀土型和重稀土型等,为此,稀土分离工艺也发生了相应变化。所用萃取剂有 P_{507} , P_{204} 和环烷酸。

La, Y 的环烷酸分配系数最小,因此对于大多数中钇的富钇的稀土料液,首先用环烷酸萃取,把 La, Y 留在溶液中分离出 La, Y。然后用盐酸反萃出有机相中的其它稀土,再用 P_{507} 萃取分组和分出单一稀土。从钕钇钆富集物中分离钕一般先用锌粉将钕(Ⅲ)还原成钕(Ⅱ),再用硫酸钡共沉淀 $EuSO_4$ 的氧化还原共沉淀法分离。目前,更先进的工艺是在闭路隔氧的还原柱中,用锌粒将 $Eu(Ⅲ)$ 还原成 $Eu(Ⅱ)$,再用 P_{507} 萃取的氧化还原萃取工艺。

几种典型的稀土分离工艺见图1.4、1.5和1.6。

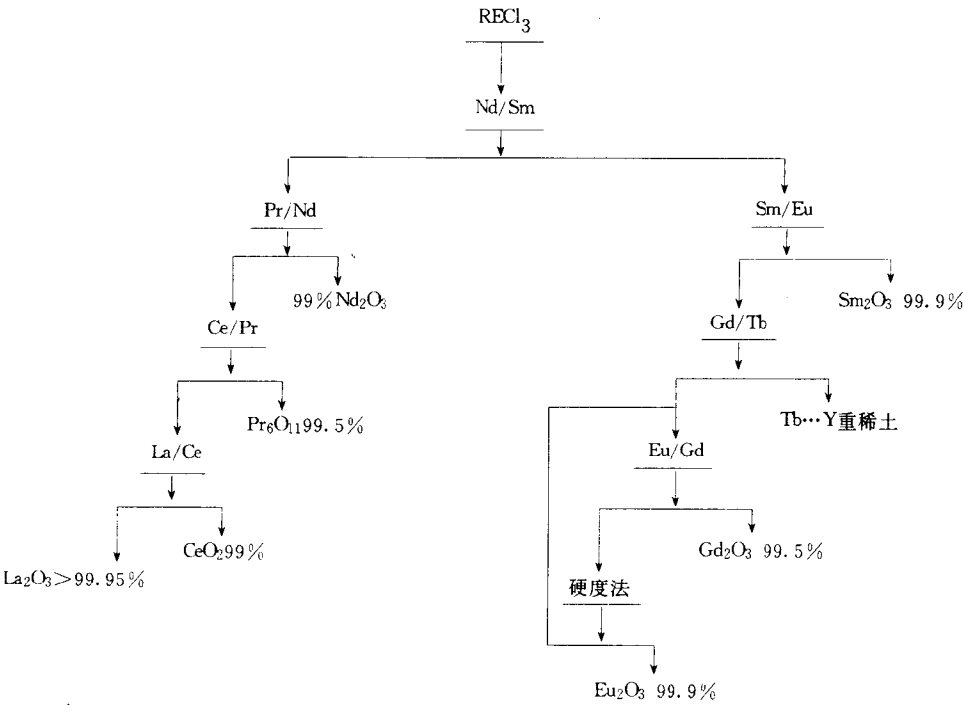


图1.4 P_{507} 萃取分离轻稀土工艺流程

应用徐光宪先生的多级串级萃取理论,设计了多出口工艺,三出口、四出口和五出口都在生产中应用。所用的级数越来越多,一般都在50级以上。据 Poirer 1980年报道法国的罗纳普朗克稀土分离厂所用的混后澄清槽超过1000级进行稀土的全分离,也是应用多出口,分离出高纯单一稀土。国内也开发了 P_{507} 一步法萃取八出口分离富钕中钇混合稀土的工艺流程,分别得到8个产品:La+Ce,Pr,Nd,Sm, Eu,Gd,Tb,Ho+Er+Tm+Yb+Lu+Y。目前,稀土分离都朝着多出口生产高纯稀土的方向发展。

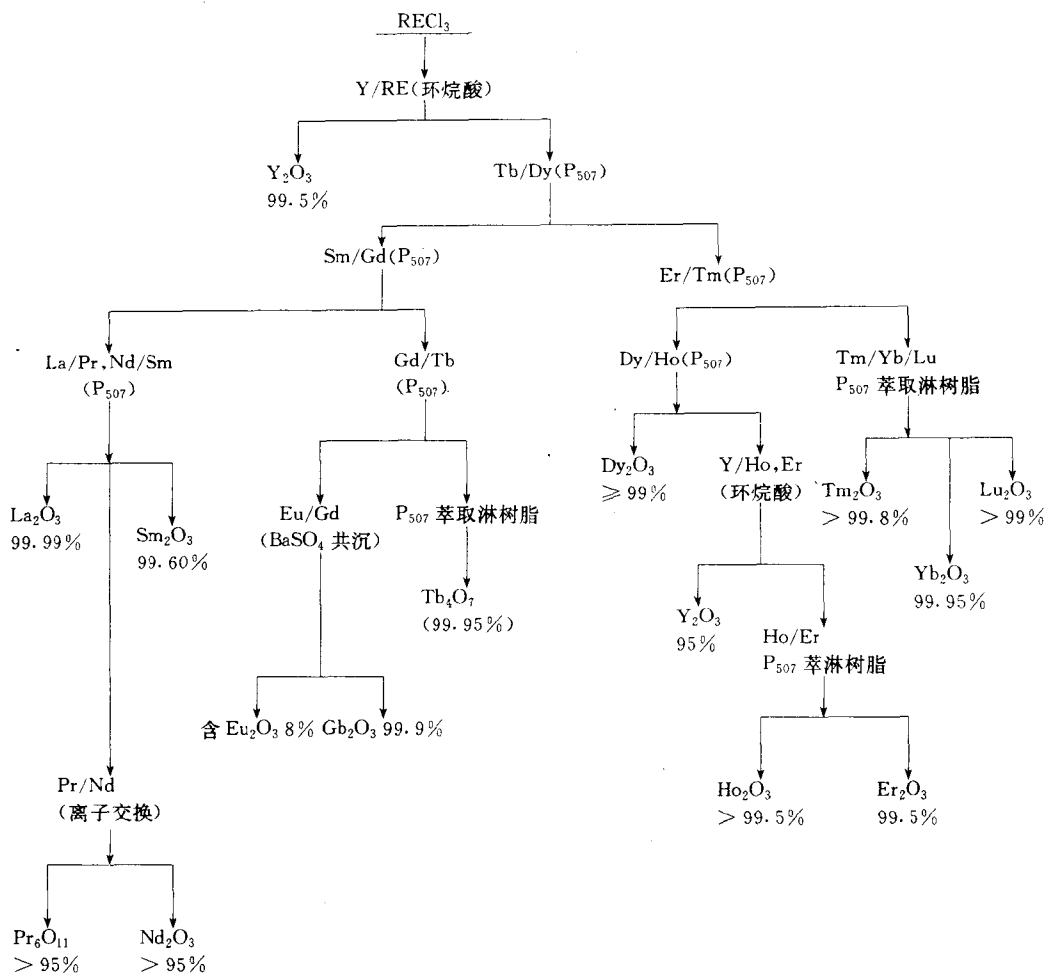


图 1.5 盐酸体系中重稀土分离流程

1.5 稀土应用^[26,27]

稀土元素的电子层结构特殊,具有独特的物理和化学性质,这就决定了它们有许多特殊的用途。

早在19世纪末和20世纪30年代,稀土就已应用于照明用的白炽灯纱罩,随后稀土用于制备打火石和以稀土氟化物作添加剂加入弧光灯的碳极芯中。

到40年代,稀土元素得到广泛的应用,主要用于抛光粉、玻璃的脱色剂和陶瓷的乳浊剂等。50年代后开发出单一稀土的应用,如镧用于光学玻璃,铈和钇应用于彩色荧光粉等。稀土应用的增长,大大刺激了稀土的生产,稀土分离工艺在这一时期有了长足的发展。

目前,稀土已在冶金、陶瓷、玻璃、石油化工、核工业、电子工业、农业及医药方面得到广泛应用。现简述如下。

(1) 冶金工业。稀土金属可作为钢铁的添加剂,起到脱硫脱氧作用,改善钢铁的性能,可作为钢的变质剂。稀土在钢铁冷却过程中形成结晶核心,使钢组织细化,作为铸铁的球化剂,提高

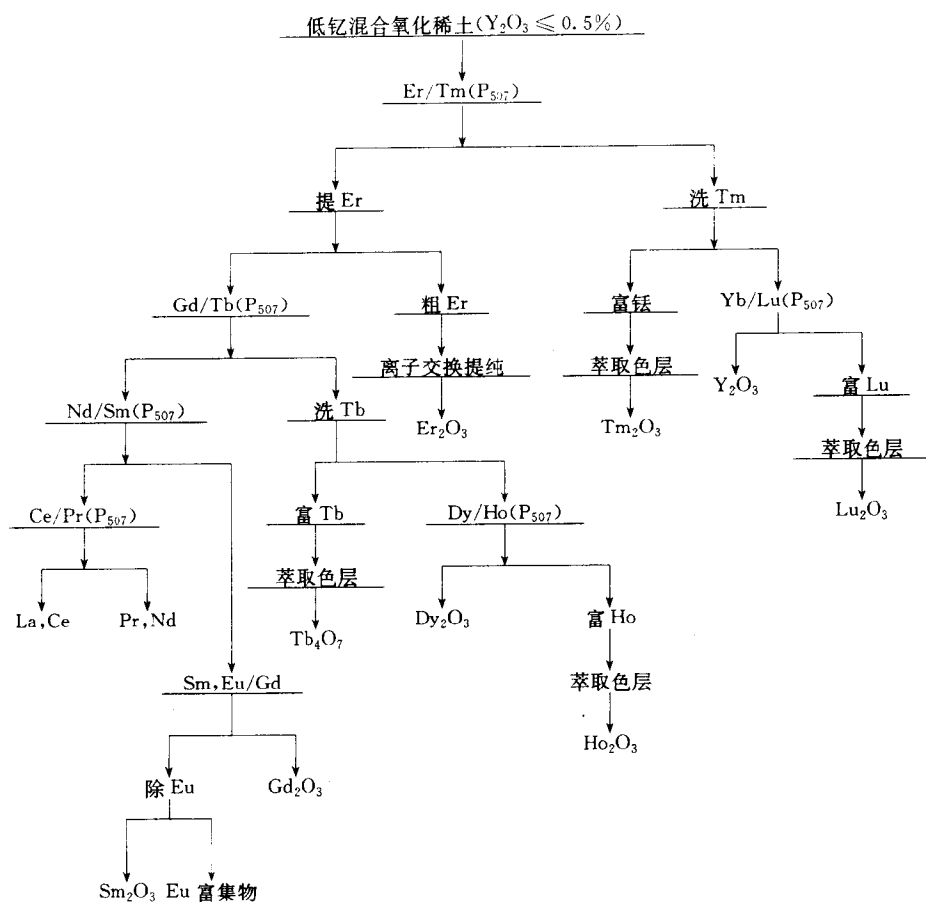


图 1.6 低钇混合稀土的分离流程

铸铁的抗拉强度和加工性能。此外，稀土金属加入钢中可改善钢铁的塑性、冲击韧性、热加工性、耐热性、抗氧化性及增加耐磨性等。

有色金属与稀土组成合金，大都有特殊的功能。稀土镁合金，提高了镁的高温强度及抗蠕变强度，用于飞机制造。稀土铝合金用作汽车发动机活塞，其热膨胀系数较小，耐热性良好。加入0.4%铈的钛合金可提高抗蠕变断裂的强度等。镍合金中加入铈、镧，电阻丝的寿命可增加2倍。总之，有色金属中加稀土，可使晶粒细化，改善加工性能和增加强度及耐磨性等。

(2) 玻璃、陶瓷工业。二氧化铈用于各种玻璃的抛光，使用范围广，效果好，是因为其硬度与玻璃相同或稍高达5.5~6.5，而且还能进行调整，再加上 CeO_2 属于球状立方晶系的晶体。二氧化铈还能作为玻璃的脱色剂，紫外线和电子射线的吸收剂，应用于电视机显象管的制造中。也可用作玻璃着色剂，作为运输信号设备，使玻璃成象清晰，光泽好。纯氧化铈的玻璃为鲜红色，含纯氧化镨的玻璃为绿色，并能随光源不同显示不同的颜色。

在陶瓷中，充分利用 CeO_2 有高效的失透作用，在失透方面1.2% CeO_2 可和6% SnO_2 相当。 CeO_2 加入低火度釉或搪瓷釉中使用效果最佳。

锆黄是上等黄色原料，可在陶瓷上着色，使陶瓷制品鲜艳。

(3) 石油化工中。由于稀土离子能稳定 X 和 Y 型沸石(分子筛)结构，应用于石油催化裂化中。例如在烷基化反应中，由甲醇或 CO 加氢合成碳氢化合物反应或者在烯烃加氢反应及石

油的重油裂解等,用稀土离子交换的沸石显示出活性。稀土氧化物不仅热稳定性好,化学稳定性好,而且机械强度也较高,故可用作催化剂载体。许多试验和工业生产表明,稀土催化剂可提高石油裂化的汽油收率和降低生产成本,已在石油炼油厂广泛应用。

稀土化合物在合成橡胶、人造纤维及其它有机合成和氨的合成中也用作催化剂。最近在汽车尾气的一氧化二氮转变为无公害的氮气中,稀土催化剂也作为首选的催化剂得到应用。

(4) 核工业。稀土用作热中子吸收体和热中子反应堆的控制材料,具有俘获截面分别高达46000b,5600b和4300b,在反应堆中得到应用。

(5) 光学材料。稀土光学玻璃可用作各种光学器件,例如照相机、显微镜、望远镜等的透镜和棱镜等,种类繁多。镧玻璃可提高玻璃的折射率和降低色散。此外,镧还能提高玻璃的化学稳定性,防止玻璃表面因水和酸而引起的表面变质效果,延长玻璃寿命,增大玻璃的硬度和提高玻璃的软化温度等。

稀土对激光也有振荡作用,因此可在以玻璃为基质的激光器中掺有 Nd^{3+} , 振荡波长为 $1.06\mu\text{m}$, 属于脉冲振荡,从而可廉价地生产光学性质均匀的大块料,适宜制作大功率振荡器。

稀土荧光粉,由于稀土的荧光色调及衰减特性多种多样,可供不同的用途选择,在300℃的高温中使用,多数的发光效率都很高等,可用作显象管中的红色荧光粉、绿色荧光粉和照明用的三基色节能灯和医疗用X射线传感器等。

(6) 电子工业。PTC 热敏电阻材料,由于 PTC 热敏电阻是用 La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} 和 Nd^{3+} 等三价元素部分置换强电介质 BaTiO_3 中的 Ba^{2+} , 由此而得半导体性质,因此稀土 PTC 热敏电阻具有高效的控制过电流的作用,是良好的热电敏电阻。

(7) 高温超导材料。由稀土钇和铜及钡合成的氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$, 可在90K 的温度下实现超导,是很有应用前景的超导材料。此外,在电子工业中稀土还能作为变阻材料,固体电解质材料,光电子器件材料等。

(8) 磁性材料。稀土金属具有较高的磁矩和有价值的磁学性质,它们与过渡金属制成合金作为磁性材料,例如 Sm-Co 磁体和 Nd-Fe-B 磁体都是很好的磁性材料,现已得到广泛应用。稀土石榴子石型铁氧体($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)也是一类重要的磁性材料,可用作制备磁泡和记忆元件,由于储存密度大,用于信息的储存。近年来稀土磁体已广泛用在计算机外围设备上。用在打字机送纸传送磁头的步进马达和点式打字机的打印头上及软盘驱动磁头装置上,它具有存取速度快的高性能,可缩短存取时间。

(9) 储氢材料。人们很早就发现,稀土金属与氢气反应生成稀土氢化物 REH_2 , 这种氢化物加热到1000℃完全分解,但加入某些第二金属形成合金后,可在较低温度下吸收和释放出氢气,可作为一种储氢材料。在 LaNi_5 合金中,其氢化物 LaNi_5H_6 中的氢密度等于氢气的1000倍,可见 LaNi_5 合金储氢能力很大。储氢材料可望作为氢的载体,实现使用无污染的氢能源。储氢材料还能用于蓄热和热泵,以及蓄电池和燃料电池,此外,还能用于氢气纯化等。

(10) 医疗方面。稀土配合物可作为火烧伤药,具有收敛愈合作用。 ^{170}Tm 则可用作 X 射线放射源。某些稀土可用作 X 射线透视的增感材料,例如铽就可做成增感玻璃,提高诊断效率。

(11) 农业应用。北京有色金属研究总院的稀土农业应用中心对稀土的农业应用做了大量的研究工作。生产实践表明,稀土硝酸盐对许多农作物都具有促进生长发育,有明显增产效果,特别是能使旱田作物像油料、瓜果、糖料、蔬菜和烟叶及粮食作物改善品质,从而提高有效成分达到增产的效果。稀土微肥在我国东北的小麦生产区已大规模推广。

1.6 稀土元素分析^[29~31]

在地质勘探和稀土矿物加工中,稀土分析的目的是为了探明和计算稀土矿石及稀土矿床的品位和储量,或是为了综合评价某些稀土矿的开发价值及稀土分选的回收率。在稀土分离生产中,稀土分析则是确定原料品位,控制提取过程和检验产品质量的重要手段。在地球化学和矿物化学中,稀土分析则是研究岩石矿物形成的主要工具之一。

稀土的定量分析主要分为两类:一是稀土总量的测定,其中还包括稀土分组含量的测定;二是单一稀土含量测定。

1.6.1 稀土总量分析

稀土总量的分析的目的是弄清被分析对象例如矿石、稀土产品含稀土的多少,以便对该对象的利用作出决策和评价,主要有三种方法:重量法、容量法和分光光度法。

(1) 重量法。它是测定高含量及常量稀土的主要方法,用合适的沉淀剂将稀土定量沉淀,再将沉淀物处理成稳定称量形式后进行称量,求得样品中稀土含量。

稀土的沉淀剂有草酸、8-羟基喹啉、氯化物及铜铁试剂等。但由于草酸相对来说较廉价易得和化学稳定性较好,习惯上都使用草酸作为沉淀剂沉淀稀土。

具体方法为:在不断搅拌下往稀土料液中加入10%草酸溶液,形成白色草酸稀土沉淀,在母液中陈化两小时,让草酸稀土长晶,然后用中速滤纸滤出稀土,用1%草酸溶液洗涤后烘干,在850~900℃下灼烧30~60min,便得到混合氧化稀土称重。

用草酸沉淀稀土时,pH 过低不利于稀土沉淀,一般用氨调节 pH=2,使稀土沉淀完全。在草酸稀土灼烧时,温度一定要达到850℃,否则氧化稀土中就可能混有碳酸稀土等,影响稀土分析的准确度。

草酸重量法是传统的稀土分析方法,其手续繁琐,分析步骤众多,但分析的准确度较高。

(2) 容量法。稀土元素的容量分析法,主要是基于配合反应和氧化还原反应。容量法简便快速,具有较高的灵敏度,被测对象稀土含量范围较宽,适用于常量分析和少量分析。

配合滴定 三价稀土离子和 EDTA(乙二胺四乙酸)容易形成1:1的配合物,且十分稳定,logK 值为15~19,稀土配合物的稳定常数彼此相差不大;在配合滴定中一般只能滴定稀土总量,不能应用混合稀土中单一稀土的测定。

酸度对 EDTA 的配位能力的影响很大,主要原因是 EDTA 为四元弱酸,其在溶液中提供与配位的离子 Y^{4-} 量随溶液中氢离子浓度而改变。 (Y^{4-}) 称为配合滴定剂 EDTA 的有效浓度,它与存在于溶液中各种形式的阳离子浓度的总和关系是

$$\alpha = \frac{(Y^{4-})}{[Y]}$$

式中, α 称为 EDTA 的酸效应系数,它表示在一定的酸度下 EDTA 的有效浓度与其各种阴离子形式的分配关系。EDTA 在不同 pH 值下的酸效应系数(用对数值表示 $\log \alpha$)见表1.22。

表1.22 EDTA 在不同 pH 下的 $\log a$ 值

pH	$\log a$	pH	$\log a$	pH	$\log a$
0.0	21.18	5.2	6.07	10.8	0.24
0.4	19.59	5.6	5.34	11.2	0.11
0.8	18.00	6.0	4.65	11.6	0.05
1.2	16.44	6.4	4.06	11.8	0.02
1.6	14.94	6.8	3.55	12.0	0.00
2.0	13.52	7.2	3.10	13.0	0.00
2.4	12.24	7.6	2.68	14.0	0.00
2.8	11.13	8.0	2.26		
3.2	10.15	8.8	1.86		
3.6	9.27	9.2	1.48		
4.0	8.44	9.6	1.10		
4.4	7.64	10.0	0.75		
4.8	6.84	10.4	0.45		

可见,酸度越高,酸效应系数越大,它对稀土离子的配合能力越弱。但反过来酸效应也有有利的一面,它能提高络合滴定的选择性。例如,利用酸效应原理,可实现 EDTA 对钪和稀土元素同时存在下的连续滴定等。

在稀土滴定中除常用的 EDTA 外,还有 HEDTA, DTPA 和 TTHA; 尤其是 DTPA 和 HEDTA 在某些方面胜过 EDTA, 可提高滴定选择性, 它们使用范围和条件列于表1.23。

表1.23 测定稀土用的四种羧络合剂

配合剂	测定项目	pH 范围	缓冲剂
EDTA	各种选矿产品中稀土总量	5.5	六次甲基四胺
HEDTA	钪存在下稀土总量的测定	5.0~5.5	六次甲基四胺
DTPA	易解石中钪与稀土的连续滴定	约5	六次甲基四胺
TTHA	光学玻璃中稀土总量测定	5.6	吡啶

常用的是 EDTA 作滴定剂,二甲酚橙作指示剂,六次甲基四胺作缓冲剂,直接用 EDTA 滴定。对于组成较复杂、含铝的稀土母液,例如风化壳淋积型稀土矿的稀土淋出液,则可用乙酸丙酮和磺基水杨酸掩蔽铝,铁的干扰用抗坏血酸掩蔽。

对于稀土含量较少的溶液,也可加入过量的 EDTA 溶液振荡反应后, pH 值调至 4~10, 以 PAN 为指示剂,用 Cu(II)标准溶液进行反滴定。

氧化-还原滴定 此法可选择测定混合稀土中的铈。加入硝酸银和过硫酸铵后加热,氧化,以邻菲罗啉或 N-邻苯氨基苯甲酸作指示剂,加入过量的硫酸亚铁铵,用 KMnO_4 标准溶液反滴定。

(3) 吸光光度法。该法具有简便、快速、灵敏度较高以及使用仪器设备较简单等特点。在稀土元素矿产开发、冶炼和稀土材料生产中,此法是解决稀土元素分析测试的重要手段之一。它在矿物加工和稀土分离中主要用于各种物料中低含量稀土元素总量的测定和某些单一稀土元

素(主要是锆、钨、钽)的测定等。

分光光度法测定原理是用稀土与有机显色剂显色,然后利用显色最大的波长,进行吸光度测定,并与标准曲线作参比,求出稀土总量。能与稀土显色的试剂很多,其部分列于表1. 24。

表1. 24 部分稀土显色剂测定稀土总量的条件

显色剂	显色条件(pH)	$\lambda_{\max}$	$Lae_{\max}^{MR}(M \times 10^3)$
偶氮胂(I)	6~9	555	24. 7
偶氮胂(II)	2. 9	655	44. 6
偶氮氯膦(III)	1. 1~1. 5	677	55
偶氮胂M	3. 5	640	86
PAN	9~9. 5	530	80(Nd)
二甲酚橙	5. 5~6. 5	550	31
氨基吡林S	2. 5	735	100
偶氮胂(IV)+二苯胍盐酸盐	3. 6~5. 5	655	117. 0

一般来说,稀土与显色剂形成配合物的摩尔吸光系数比上述特性吸收峰大得多,各稀土配合物的摩尔吸光系数几乎是一样的,而且各稀土配合物的最大吸收波长很相近,缺乏选择性,只能测定稀土总量。单一稀土的测定虽分离才能测定,但最近发展的导数分光光度法,可测定混合稀土中的一些单一元素。常见的显色剂有偶氮胂(I)、偶氮胂(II)、三溴偶氮胂(III)及偶氮氯膦(III)等,这些试剂在武汉大学和华东师范大学都有研制和生产。

(4) 从矿石中制备稀土料液。无论用重量法、容量法和分光光度法测定矿石中稀土含量,都必须使稀土进入溶液中才能进行。因此,在分析矿石中稀土元素时,试样分解这一步骤很重要的。试样溶解的好坏直接影响分析流程和分析结果的准确度。不同溶剂对矿石分解状况列于表1. 25。

在矿石岩石分析中,应用最广的是过氧化钠、氢氧化钠和氢氧化钠-过氧化钠熔融分解法。此法优点是分解较完全,熔融时间短,可在刚玉、铁、镍和银坩埚中进行。当用水浸取时,钨、锡、钼、铝、磷和硅等留在溶液中,稀土还是以渣存在,这样可使稀土和杂质分离。不熔渣用酸溶解,就可制得稀土母液。

风化壳淋积型稀土矿有些特殊。当分析其可选品位时,可用2%硫酸铵溶液淋洗矿石,直接得到淋洗交换液,就可将之用于稀土分析。

表1. 25 稀土矿物分解的较佳试剂

矿 物	硫酸分解或 硫酸氢钾熔融	氢氟酸 氢氟酸+硫酸 氢氧化钾熔融	盐 酸 盐酸+过氧 化氢溶解	磷 酸 溶 解	硝 酸 溶 解	高氯酸 溶 解	焦硫酸 钠熔融
独居石	✓			✓		✓	
氟碳铈矿	✓		✓	✓	✓		
磷钇矿	✓			✓		✓	
褐钇铈矿		✓					✓
氟碳钙铈矿	✓		✓	✓	✓		
硅铈钇矿	✓		✓			✓	

续表1.25

矿 物	硫酸分解或 硫酸氢钾熔融	氢氟酸 氢氟酸+硫酸 氢氧化钾熔融	盐 酸 盐酸+过氧化氢溶解	磷 酸 溶 解	硝 酸 溶 解	高氯酸 溶 解	焦硫酸 钠熔融
黑稀金矿	✓	✓					✓
氟铈镧矿	✓			✓			
方钍石	✓		✓	✓	✓	✓	
铈钍钙钛矿	✓						
褐帘石	✓		✓	✓		✓	
易解石	✓	✓					
铈钇矿	✓	✓		✓			✓
铈硅石	✓		✓			✓	
钇铈钽铁矿	✓	✓	✓				✓
铈铈矿	✓		✓				
钽铈石		✓					
烧绿石		✓					
铈铈钽铁矿		✓					
镧 石			✓				
复稀金矿		✓					✓
钙钇铈矿		✓	✓				
铈铈钇矿		✓					
钇铈矿				✓			
兴安石	✓	✓					✓

1.6.2 混合稀土中单一稀土的测定

由于不同的稀土元素的用途差别很大,因此需求变化也很大,分离出单一稀土的价格也相差甚大。所以,在评价一个矿山的开采价值时必须要了解混合稀土中各稀土元素的含量即稀土的配分。为此,要对混合稀土中各稀土含量进行测定,只能用光谱分析法才能完成这个任务。稀土元素的直接光谱测定,一般可满足三个九的单一稀土纯度分析要求,采用控制光谱分析可达四个九分析要求,对于五个九则要求进行化学处理、分离杂质才能进行。目前使用得较多的是ICP法和X射线荧光光谱法。

(1) ICP法(电感耦合等离子体发射光谱法)。该法是比较先进的方法之一,它是稀土元素在高温氩气氛条件下,在电感耦合等离子体中被激发成离子,发射出多条谱线。利用稀土元素之间不重合的特征灵敏谱线作为测定线,测出该谱线的强弱与已知标样的谱线进行比较,就可对每种稀土元素进行定量分析。ICP法灵敏度高,可达ppm级,工作曲线的线性范围宽,而且准确度也高。表1.26给出各稀土元素的典型发射光谱的波长和检出限量。

(2) X射线荧光光谱分析。该法是利用稀土原子的特征X射线光谱来测定各稀土的含量。稀土元素除钇以外在60kV的电压激发下不产生K线,故可利用L线,因此可根据不同稀土L线的强度,确定该稀土元素的含量;但由于各稀土元素的L线彼此相近,原子序数小的相邻元素的吸收端又重叠,因此需要校正。

表1. 26 ICP 光谱法分析稀土的检出限量

元素	光谱线(nm)	检出限($\mu\text{g/mL}$)	元素	光谱线(nm)	检出限($\mu\text{g/mL}$)
Sc	361.384	0.2	Gd	342.247	3
Y	371.030	0.4	Tb	350.917	5
La	408.672	1	Dy	353.170	2
Ce	418.660	10	Ho	345.600	1
Pr	417.939	10	Er	337.271	2
Nd	401.229	10	Tm	346.220	2
Sm	359.260	8	Yb	328.937	0.4
Eu	381.967	0.2	Lu	261.542	0.3

在测定混合氧化稀土中十五个稀土元素时,一般采用稀释(或熔融)外标法,取样品需15毫克,稀土元素测定下限为0.02%,方法的相对偏差为 $\pm 2\%$,测得各单一稀土总和一般都在98~101%范围。该法对样品的适用范围宽,无论是溶液、粉末还是固体都能分析,可以同时测定(1~10) $n\%$ 的稀土,精确度高,目前是测定混合氧化稀土中稀土配分的主要方法之一。

(3) 其它微量分析法。有原子吸收光谱法、火焰分光光度法、电化学分析法、中子活化法、荧光光度法、质谱法;它们都能用在分析稀土中单一稀土含量,但由于分析技术、分析稀土的适用范围、仪器性能及仪器价格等原因,至今尚未广泛使用。

1.7 世界稀土资源

1.7.1 世界稀土资源储量及分布^[31,32]

前已述及,稀土元素在地壳中丰度并不稀少,只是分散而已。因此,虽然稀土的绝对量很大,但就目前为止能真正成为可开采的稀土矿并不多,而且在世界上分布也极不均匀,主要集中在我国、美国、印度、前苏联、南非、马拉维、澳大利亚、加拿大、埃及等几个国家,其中我国的占有率最高,见表1.27。

表1. 27 世界稀土资源储量(单位:REO $\times 10^4\text{t}$)

国 家	储 量	占有率(%)	储量基础	占有率(%)
中国	4300	41.36	4800	42.53
前苏联	1900	18.28	2100	18.61
美国	1300	12.51	1400	12.41
澳大利亚	520	5.00	580	5.14
印度	110	1.06	130	1.15
加拿大	94	0.90	100	0.89
南非	39	0.38	40	0.35
巴西	28	0.27	31	0.27
马来西亚	3	0.03	3.5	0.03
斯里兰卡	1.2	0.01	1.3	0.01
泰国	0.1	—	0.11	—
扎伊尔	0.1	—	0.10	—
其它	2100	20.20	2100	18.61
总计	10395.4	100.00	11286.01	100.00

资料来源:Rare Earths,U.S. Bureau of Mines,Mineral Commodity Summaries, January 1994.

虽然世界上发现的稀土矿物有250多种,但就目前的生产水平,具有工业利用价值的稀土矿物只有氟碳铈矿、独居石、含稀土磷灰石、风化壳淋积型稀土矿、磷钇矿、硅钹钇矿、黑稀金矿、褐帘石等;其中氟碳铈矿和独居石是主要的稀土资源,据不完全统计,这两种矿物占稀土资源的91.62%。此外,与铀矿、磷矿、铁矿等伴生的稀土矿,诸如钛铀矿、含稀土磷灰石、钛铈铁矿等是潜在的稀土资源,其中含稀土磷灰石已在前苏联得到利用。对其它稀土矿,也正在研究它们的回收。

1.7.2 稀土主要资源国状况

(1) 中国。占稀土资源的41.36%,是一个名符其实的稀土资源大国。稀土资源极为丰富,分布也极其合理,这为中国稀土工业的发展奠定了坚实的基础。

主要稀土矿有白云鄂博稀土矿、微山稀土矿、冕宁稀土矿、江西风化壳淋积型稀土矿、湖南褐钇铈矿和漫长海岸线上的海滨砂矿,此外最近还在内蒙古发现具有回收价值的易解石型的801稀土矿。

白云鄂博稀土矿与铁共生,主要稀土矿物有氟碳铈矿和独居石,其比例为2:1,都达到了稀土回收品位,故称混合矿,稀土总储量 REO 为 $3500 \times 10^4 \text{t}$,约占世界稀土储量的38%,堪称为世界第一大稀土矿。

微山稀土矿和冕宁稀土矿以氟碳铈矿为主,伴生有重晶石等,是组成相对简单的一类易选的稀土矿。

江西风化壳淋积型稀土矿是一种新型稀土矿种,它的选冶相对较简单,且含中重稀土较高,是一类很有市场竞争力的稀土矿。

中国的海滨砂也极为丰富,在整个南海的海岸线及海南岛、台湾岛的海岸线可称为海滨砂存积的黄金海岸,有近代沉积砂矿和古砂矿,其中独居石和磷钇矿是处理海滨砂回收钛铁矿和锆英石时作为副产品加以回收。

总之中国的稀土资源储量大,矿种和稀土元素齐全,稀土品位高,矿点分布合理等。

(2) 美国。它的稀土资源约占12.50%,其稀土消费和氟碳铈矿产量几年来一直居世界第一,但最近稀土产量已退居第二位,让位于中国。美国稀土资源主要有氟碳铈矿、独居石,在选别其它矿物时,作为副产品可回收黑稀金矿、硅钹钇矿和磷钇矿等。

位于加利福尼亚的圣贝迪诺县的芒延帕斯矿,是世界上最大的单一氟碳铈矿,现隶属于美国钼公司。该矿山1949年勘探放射性矿物时发现,稀土品位为5~10%REO,储量达500万吨之多,是一大型稀土矿。

美国很早就开采独居石。现在开采的砂矿是佛罗里达州的格林科夫斯普林斯矿。矿床长约19km,宽1.2km,厚为6m,独居石较丰富。此外,北卡罗来纳州、南卡罗来纳州、佐治亚州、爱达荷州和蒙大拿州也有砂矿分布,储量也相当可观。美国还计划从迈尼维尔矿山与磁铁矿伴生的磷灰石(含稀土11%左右的磁铁矿)中回收稀土。

(3) 印度。主要矿床是砂矿。印度的独居石生产从1911年开始,最大矿床分布在喀拉拉邦、马德拉斯邦和奥里萨拉邦。有名的矿区是位于印度南部西海岸的恰瓦拉和马纳范拉库里奇称为特拉范科的大矿床,它在1911~1945年间的供矿量占世界的一半,现在仍然是重要的产地。1958年在铀、钍资源勘探中,在比哈尔邦内陆的兰契高原上发现了一个新的独居石和钛铁矿矿床,规模巨大,据说每平方英里达3500吨独居石,但目前尚未开采。

印度独居石钍含量高达8%ThO₂。在马纳范拉库里奇采的重砂独居石占5~6%，铀铁矿占65%，金红石3%，锆英石5~6%，石榴子石7~8%。

(4) 前苏联稀土储量很大，主要是伴生矿床位于科拉半岛，存在于碱性岩中的含稀土的磷灰石。前苏联的主要稀土来源就是从磷灰石矿石中回收稀土，此外，在磷灰石矿石中，还可回收的稀土矿物有铈铌钙铀矿，含稀土为29~34%。另外，在赫列比特和森内尔还有氟碳铈矿。

(5) 澳大利亚。近来，澳大利亚是独居石的生产大国，独居石是作为生产锆英石和金红石及铀铁矿的副产品加以回收。

澳大利亚的砂矿主要集中在西部地区，由联合矿物有限公司和西澳砂矿有限公司生产经营。此外新南威尔士州的矿物资源公司和昆士兰州的柯鲁宾矿物公司等也生产独居石，澳大利亚也产磷铀矿。

澳大利亚可开发利用的稀土资源，还有位于昆士兰州中亚部艾萨山的采铀的尾矿，南澳大利亚州罗克斯伯唐斯铜、铀金矿床，平均含REO0.5~0.6%（主要伴生的氟碳铈矿和磷铝铈矿）以及澳大利亚州多伯利地区的布罗克曼磷灰岩中稀有金属矿床中的重稀土资源。

(6) 加拿大。主要从铀矿中副产稀土。位于安大略省布来恩德里弗-埃利特湖地区的铀矿，主要由沥青铀矿、铀铀矿和独居石、磷铀矿组成，在湿法提铀时，可把稀土也提出来。

此外，在魁北克省的奥卡地区拥有的烧绿石矿，也是稀土的一个很大潜在资源。还有纽芬兰岛和拉布拉多省境内的斯特伦奇湖矿，也含有铀和重稀土正准备开发。

(7) 南非。是非洲地区最重要的独居石生产国。位于开普省的斯廷坎普斯克拉尔的磷灰石矿，伴生有独居石，是世界上唯一的单一脉状型独居石稀土矿。此外，在东南海岸的查兹贝的海滨砂中也有稀土，在布法罗萤石矿中也伴生有独居石和氟碳铈矿，正在计划和研究回收。

(8) 马来西亚。主要从锡矿的尾矿（又称黑砂或重砂）中回收独居石、磷铀矿和铀铀矿等稀土矿物，曾一度是世界重稀土和铀的主要来源。

(9) 埃及。从铀铁矿中回收独居石。矿床位于尼罗河三角洲地区，属于河滨砂矿，矿源由上游风化的冲积砂沉积而成，独居石储量约 20×10^4 t，由埃及黑砂公司生产经营。

(10) 巴西。巴西是稀土生产的最古老国家，1884年开始向德国输出独居石，曾一度名扬世界。巴西的独居石资源主要集中于东部沿海，从里约热内卢到北部福塔莱萨，长达约643km地区，矿床规模大，由核能和独居石联合有限公司负责采选。

近来，在米纳斯吉拉斯州的莫鲁杜费鲁发现含有钍铀铅铀矿、氟碳铈矿、褐铈石等重要稀土矿床，品位为REO4%，ThO₂1%，估计含钍35000t，稀土30t。

1.7.3 世界稀土产量

稀土生产完全受控于稀土的消费，就目前而言，稀土的供需矛盾十分突出，供大于求，已严重困扰着稀土矿开采的经济效益。只有稀土的应用局面不断拓宽，需求增大才有稀土矿开采出路。据美国矿物局统计1994年公布的年评，世界稀土产量(REOt)列于表1-28。

表1. 28 世界稀土矿物产量(单位:REOt)

年份 国家	1987	1988	1989	1992	1993
中 国	15100	29640	25220	21000	20000
美 国	16710	11533	20787	20699	20000
前苏联				8000	8000
澳大利亚	7047	6530	7400	3850	4000
巴 西	2383	2475	2475	880	800
印 度	2200	2200	2200	2750	2750
南 非				715	715
马来西亚	1618	1630	1730	435	500
泰 国	267	375	365	360	360
斯里兰卡	110	110	110	110	110
加拿大	100	100	100	100	100
扎伊尔	53	92	96	60	60

资料来源:Rare Earths,U. S. Bureau of Mines,Mineral Commodity Summaries, January 1994.

世界稀土生产国主要是中国、美国、澳大利亚、巴西、印度和马来西亚,其中中国和美国产量最大。自1989年后,中国已成为世界上最大的稀土生产国,取代了长期以来美国稀土生产大国的地位,是世界稀土的主要来源。

世界生产的稀土矿物的产品组分比较简单,主要有氟碳铈矿、独居石、风化壳淋积型稀土矿和磷灰石中的稀土等。稀土产品结构见表1. 29。

表1. 29 1989年世界稀土产品结构组成(单位:REOt)

产品组分 国家	氟碳铈矿	独居石	磷钇矿	风化壳矿	磷灰石稀土
中 国	18000	1000	100	6100	
美 国	26000				
巴 西		2200			
前苏联		500			1000
加拿大		1000(包括钍铈矿)			
马来西亚		3300	600		
澳大利亚		11000	20		
泰 国		1100	75		
斯里兰卡		110			
扎伊尔		55			
莫桑比克		2			
合 计	44000	20267	795	6100	1000

参考文献

- [1] T. Moller, The Chemistry of the Lanthanides, 1973, Pergamon Press.
- [2] F. H. Spedding and A. H. Daane, The Rare Earths, 1963, Wiley, New York.
- [3] P. N. Yocom, Lanthanide/Actinide Chemistry, R. F. Gould, 1967, Ed. Advances in Chemistry Series, No. 71, American Chemical Society, Washington, D. C.
- [4] James E. Huheey, Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity, 1978, Second Edition, Harper and Row Publishers, New York.
- [5] 张若华, 稀土元素化学, 1987, 天津科学出版社。
- [6] 北京师范大学等译, 高等无机化学(下册), 1980, 人民教育出版社。
- [7] H. R. Kirchmayr and C. A. Poldy, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1979, Vol. 2, 55, North-Holland Publishing Company.
- [8] 阿·依·米哈里钦科等, 成诗仪等译, 稀土金属, 1992, 全国稀土情报网。
- [9] 中山大学金属系, 稀土物理化学, 1978, 冶金工业出版社。
- [10] B. T. Kilbourn, Lanthanides and Yttrium, Ceramic Bulletin, 1986, Vol. 65, 736.
- [11] 稀土编写组, 稀土(上, 下册), 1978, 冶金工业出版社。
- [12] 三岛良绩等, 中国稀土学会编译, 稀土, 第四版, 1991。
- [13] 武汉大学化学系, 稀土元素分析化学(上, 下册), 1987, 科学出版社。
- [14] 池汝安等, 国外金属矿选矿, 1991, No. 6, 17。
- [15] 徐光宪等, 萃取化学原理, 1984, 上海科学技术出版社。
- [16] 池汝安等, 稀有金属, 1993, Vol. 13, No. 2, 95。
- [17] 徐光宪、袁承业, 稀土溶剂萃取, 1987, 科学出版社。
- [18] 马恩新等, 中国科学, 1981, No. 5, 565。
- [19] P. B. Samthi, et al., Hydrometallurgy, 1991, Vol. 27 No. 2, 169~177.
- [20] I. P. Alimarn, et al., Pure and Applied Chemistry, 1972, Vol. 31, No. 4, 493.
- [21] 关岳等, 离子交换与吸附, 1991, Vol. 6, No. 1, 60。
- [22] 李玲颖等, 分析化学, 1983, Vol. 11, No. 8, 629。
- [23] 彭春霖等, 分析化学, 1980, Vol. 8, No. 4, 318。
- [24] 付子忠, 湿法冶金, 1990, No. 2, 6。
- [25] S. Vijayan, et al., Mining Engineering, 1989, Vol. 41, No. 1, 13。
- [26] 周传典, 中国稀土学报, 1983, Vol. 1, No. 1, 1。
- [27] P. Maestro, Journal of Less Common Metals, 1985, Vol. 111, 43。
- [28] 郭伯生等, 农业中的稀土, 1990, 中国农业科学技术出版社。
- [29] 日本分析化学会編, 機器分析実験シリーズ, ICP 光分析法, 1988, 共立出版。
- [30] 金古次雄, 化学技術誌, No. 1(昭和57年4月号)。
- [31] D. E. Highley, 国外稀有金属, 1984, No. 1, 1。
- [32] F. E. Katrak et al., Rare Earths Extraction Preparation and Applications, 1989, Edited by R. G. Bautista and M. M. Wong, A Publication of TMS, 1~14。

第二章 稀 土 矿 床

2.1 稀土矿床的特征

稀土元素矿床的特征归纳起来主要有：矿石矿物组成复杂的难选性，综合利用潜力大的有用矿物多样性，稀土元素的选择性，矿石具有的放射性，矿床规模悬殊很大的不等性及矿床成因的复杂性。

(1) 矿石的难选性。绝大多数的稀土矿床所含的有用矿物和脉石矿物众多。例如，包头稀土矿床含有氟碳铈矿、独居石、萤石、磁铁矿、假象磁铁矿、重晶石、方解石、石英、长石等。它们的浮游性能、比重、磁性、导电性都很相近，这给从矿石分选出稀土矿物带来很大困难，特别是内生多金属矿床和砂矿床更是如此。

(2) 有用矿物的多样性。稀土矿床无论是内生或者外生，一般均含有多种工业矿物，综合利用潜力很大。例如海滨砂矿，不仅含独居石和磷钇矿等稀土矿物，而且往往还含有钛铁矿、金红石、锆英石、锡石及黑钨矿等。又如我国西南某氟碳铈矿，除稀土矿物氟碳铈矿外，还含有的重晶石等也达到了工业回收品位，可综合利用。

(3) 稀土元素的选择性。各种稀土矿物的稀土配分相关很大，反映在稀土元素矿床往往不是同时富集稀土元素，而使稀土元素具有明显的选择性。一般来说，铈族稀土元素主要富集在有关碱性岩类的矿床，如我国东北某含绿帘角闪岩型稀土矿床。钇族稀土元素则多富集在花岗岩型稀土矿床上，有的矿床钇元素达到 85%。但已选择的大多数大型稀土矿床都以铈族稀土为主，例如白云鄂博稀土矿床铈族稀土在 85% 以上，美国芒廷帕斯稀土矿床及冕宁牦牛坪稀土矿床等都是以铈族稀土为主。

(4) 矿石的放射性。稀土矿床所产矿石往往伴生有放射性元素钍矿物和铀矿物，故稀土矿床一般都有放射性。但也有例外，大多数风化壳淋积型稀土矿床的放射性很低。因此，除开采风化壳淋积型稀土矿床外，在其它稀土矿床的开采和矿石的分选过程中，应加强放射性的防护工作，保障工人的身体健康。

(5) 矿床规模大小悬殊的不等性。稀土元素矿床大都含 ΣREO 在万吨左右。但许多风化壳淋积型稀土矿床含 ΣREO 仅有百来吨，大的也只有千吨左右，有的甚至只有几十吨，都是小型稀土矿床。相反有的稀土矿床像白云鄂博稀土矿床和美国芒廷帕斯稀土矿床稀土储量特大。总之，稀土矿床规模悬殊很大。

(6) 矿床成因的复杂性。稀土矿床的成因十分复杂，有许多类型，不仅有内生矿床，还有变质矿床、外生矿床及复杂成因的矿床。成母岩有花岗岩、正长岩、碳酸岩、碱性和超基性岩等。具有工业意义的稀土矿床主要有白云鄂博式铁-稀土-铌矿床、芒廷帕斯含稀土氟碳酸盐的热液脉状矿床、西南牦牛坪霓石碱性花岗岩及其派生的碱性岩脉-碳酸岩脉型多金属稀土矿床、海滨砂矿床及龙南花岗岩风化壳淋积型稀土矿床，还有可综合回收稀土的沉积型含稀土磷块岩磷霞石及含铈砾岩的矿床等。

(7) 矿床稀土品位差异大。大多数稀土矿床的稀土品位都在 5% 以上，有的只有 5‰，例如

风化壳淋积型稀土矿床一般都在 0.1% 左右。这样使得有的稀土矿床例如原生矿床等评价指标曾定得很低^[1], 见表 2.1。而现今开采的内生矿床, 其矿石稀土品位多在 4% 以上。

表 2.1 原稀土矿床工业指标

矿床类型	边界品位	工业品位	可采厚度(m)	剥离厚度(m)	备 注
原生矿床(氟碳铈矿、独居石)	REO 0.5%	CeO ₂ 或 REO 1%	1~2	2	
伟晶岩和碳酸岩矿床	Y ₂ O ₃ 或 REO 0.05%	Y ₂ O ₃ 或 REO 0.05~0.1%	1~2	2	磷钇矿 硅钨钇矿
独居石砂矿和风化壳矿床	独居石 100~200g/m ³	独居石 300~500g/m ³	1	1~2	
风化壳 轻稀土型	REO 0.08%	REO >0.08%	4~8	2	作者推荐
淋积型 中钇富铈型	0.05%	>0.05%	2~3	2	
矿 床 富钇型	0.04%	>0.05%	2~3	2	
磷钇矿砂床及风化壳矿床	磷钇矿 30g/m ³	磷钇矿 50~70g/m ³	0.5~1	2	

对于稀土元素在矿床中仅作为伴生有价元素回收的矿床, 则工业指标主要以该矿床中最主要的有用元素而定, 如含稀土磷块岩对稀土即不作要求, 工业指标依磷而定。

2.2 稀土矿床成因和分类

王中刚等^[2]根据稀土矿床成因, 把稀土元素矿床划分如下类型: (1) 与花岗岩岩类有关的岩浆矿床和伟晶岩、夕卡岩矿床; (2) 与碱性、超基性岩有关的碳酸岩和磷矿床; (3) 与霞石正长岩有关的岩浆矿床、长霓岩、碳酸岩和热液碳酸盐脉; (4) 与正长岩有关的碳酸岩、磷灰岩和热液矿床; (5) 与沉积变质岩有关的成矿系列, 包括稀土元素与 Fe, Cu, B, P, Mn, Nb 等元素构成的沉积建造、含稀土元素的杂色建造和含稀土元素的变质岩; (6) 复杂成因矿床; (7) 外生作用下形成的砂矿床和风化壳矿床。

以上 7 种成因分类中, 前 4 种属于内生矿床, 第(5)种为变质矿床, 第(6)种为特殊的复杂矿床, 第(7)种为外生矿床。

我国稀土资源极为丰富, 白云鄂博式铁-稀土-铌矿床是当今世界上公认的最大稀土元素矿床, 风化壳淋积型稀土矿床是我国首次发现并开发利用的; 与花岗岩类有关的稀土元素矿床种类繁多, 另外还有许多其它类型如残积型海滨砂矿、冲积型重砂矿及伴生型稀土矿床。

我国稀土矿床特点是储量大、分布广、矿种全、类型多^[3]。

(1) 储量大。我国已探明的稀土工业储量超过世界各国工业储量的总和, 无论是轻稀土, 还是重稀土, 储量都很大, 是一个稀土资源大国。

(2) 分布广。我国各省区都有稀土矿床出露, 且都有开采价值, 南方小型的风化壳淋积型

稀土矿床更是星罗棋布,漫长的海岸线都有海滨砂。这种稀土矿床的广泛分布,为我国稀土工业合理布局奠定了坚实基础。

(3) 矿种全。已发现的绝大多数重要稀土工业矿物在我国均有产出,且多有实际意义。其中有些稀土矿物在国外没有工业意义,而在我国一些矿床中则颇具规模,例如易解石和褐钇铈矿在我国都形成了规模较大的工业矿床。

(4) 类型多。我国稀土矿床类型之多,远非任何一个国家所能相比。其中有的类型例如花岗岩型稀土矿床,具有很大特色。有些例如白云鄂博式铁-稀土-铈矿床和风化壳淋积型稀土矿床国外尚未发现。这些矿床不仅具有重大的学术价值,更主要的是有非常巨大的工业意义。

在我国稀土矿床的工业类型结构中,白云鄂博式铁-稀土-铈矿床已勘探的稀土氧化物储量占总储量的90%左右,风化壳淋积型矿床约占6.5%,稀土砂矿床占有0.5%,而碳酸岩型和热液脉状型稀土矿床的储量约占总储量的3%。

国外的主要稀土矿床是与碱性岩和碳酸岩有关的稀土元素矿床具有重要意义。例如美国的芒廷帕斯的氟碳铈矿碳酸岩拥有较大的稀土储量,印度和澳大利亚的海滨砂矿也很重要。此外,稀土元素也可作为磷矿石、铀矿石及锡矿石的伴生组分而得到回收,尤其是前苏联科拉半岛的磷灰石含 ΣREO 0.5~5%,矿石储量又大,是伴生稀土回收极有价值的矿床。最近在澳大利亚南部找到一个巨大的奥林匹克坝铜矿床,矿石中含有大量稀土,它们主要以氟碳铈矿和磷铈铝石存在。

2.3 内生稀土矿床

2.3.1 与花岗岩类有关的稀土矿床

有现实经济意义和潜在经济意义的本类型稀土矿床多与碱性花岗岩有关,特别是我国在1985年发现的冕宁牦牛坪轻稀土矿床,现已进行大规模开采。其它与碱性花岗岩有关的稀土矿床如我国兴安盟的巴尔哲矿床(801)等多富集重稀土,并与铈、钼、锆、铍等共生。南非斯金凯岩含稀土丰度不高,无独立开采价值,个别矿床稀土可作副产品回收。

(1) 与碱性花岗岩有关的牦牛坪含氟碳铈矿脉状矿床^[4,5,6]。牦牛坪稀土矿区位于扬子地台西缘的康滇台与盐源-丽江台褶带的过渡部位,矿区处于北东向展布的燕山期冕西碱长花岗岩体中段,矿区附近出露的岩浆岩有流纹岩、碱长花岗岩,以及产出它们之中的燕山期霓石碱性花岗岩的小岩株。稀土矿脉多分布在霓石碱性花岗岩中,部分延及附近的碱长花岗岩和流纹岩中。

地质构造主要为断裂构造,控岩控矿构造为哈哈断裂带,其方向为NNE延伸。矿体围岩蚀变与稀土成矿有关的有钠长石化、霓石化、萤石化、重晶石化、钠铁闪石化、方解石化。

矿体产状和规模 受哈哈断裂带控制,碱性花岗岩及其脉岩的稀土矿脉呈大脉、细脉和网脉状,产于霓石碱性花岗岩、早期碱长花岗岩和流纹岩中构成矿带。其矿带南起包子村,往北经牦牛坪至三岔河,全长10km,宽200~600m。总体走向NNE,倾向NWW,倾角65°~80°。

矿带由61个规模不一的矿体组成。单一矿体可为单一矿脉或包括其周围一定程度之细网脉带,亦可包括两种以上矿石类型较厚大矿脉及其周围之细网脉带的稀土元素富集体。矿体长几十米至千余米不等,一般在200~700m之间,厚1.85~92.03m,平均厚5~20m,倾斜延深几十米至500m。矿体在矿带中呈北东向展布的脉状、不规则脉状、平行分枝状,构成尖灭再现,

尖灭侧像雁行排列。

组成矿体的矿脉主要为碱性伟晶岩型矿脉、霓辉石型矿脉,其次为方解石碳酸岩型矿脉、正长霓辉伟晶岩型矿脉,以及重晶石、萤石、石英、正长石型矿脉。厚大的碱性伟晶岩型稀土矿脉走向长几十米至 280m 不等,倾斜延深几十米到大于 300m,厚 2~50m 左右,该类型稀土矿脉结构分带不发育。

方解石碳酸岩型矿脉呈半隐伏状,走向长约 800m,倾斜延深大于 150m,厚为 0.5~100m,倾向北西,倾角 70°左右。

牦牛坪稀土矿石,按原生含矿岩脉(矿脉)类型及矿物组合并结合所赋存围岩的岩石类型的不同分为三大类型,又细分出六个亚类,其中以重晶霓辉伟晶岩型和细网脉-浸染状霓石碱性花岗岩型稀土矿石分布范围最广、规模大,组成牦牛坪矿区主要工业矿体。

各类型矿石特征见表 2.2。

表 2.2 矿石自然类型及主要特征

矿石自然类型		矿石组 构		
按含矿岩脉类型、 矿物组合划分		按主要工业稀土 矿物组合划分	构 造	结 构
大 类	亚 类			
碱性伟 晶岩型 (I)	重晶霓辉石型稀土矿 石(I ₁)	氟碳铈矿型矿石	斑杂状构造,条带-条 纹状构造,粉末状多孔 状构造	自形-半自形晶结构, 它形晶结构,嵌晶结构
	正长霓辉石型稀土矿 石(I ₂)	氟碳铈矿型矿石	斑杂状构造,浸染状 构造,粉末状-多孔状构 造	自形-半自形晶结构、 它形晶结构,交代结构
碳酸 岩型 (II)	方解石碳酸岩型稀土 矿石(II)	硅铈铈矿-氟碳铈矿 型矿石	斑杂状构造,团块状 构造	半自形-它形晶结构, 交代结构
细网脉 (浸染)型 (III)	细网脉-浸染状霓石 碱性花岗岩型稀土矿石 (III ₁)	氟碳铈钙矿-氟碳铈 矿型矿石	细脉-浸染状构造,细 脉网脉状构造	自形晶结构、半自形- 它形晶结构
	细网脉碱长花岗岩型 稀土矿石(III ₂)	氟碳铈矿型矿石	细脉-网脉构造	自形晶结构、半自形- 它形晶结构
	细网脉流纹岩型稀土 矿石(III ₃)	氟碳铈矿型矿石	细脉-网脉构造	自形晶结构、半自形- 它形晶结构

牦牛坪稀土矿石主要有四种结构,它们的特征分述如下:

1) 自形-半自形晶结构。氟碳铈矿呈自形-半自形板状、粒状,镶嵌分布于重晶石、霓辉石、方解石等脉石矿物间。氟碳铈钙矿呈自形六方柱状、桶状,与长石、石英直边贴面接触。硅铈铈矿沿 b 轴延伸生长,呈自形短柱状,嵌布于脉石矿物间;贝塔石呈八面体自形晶粒状;稀土磷灰石呈自形六方柱状;稀土榍石呈楔形状(信封状),自形晶零星嵌布于脉石矿物间。

2) 它形晶结构。氟碳铈矿、硅铈铈矿、钍石呈它形晶粒状,星散状不均匀地分布于重晶石、

方解石、长石、石英等脉石矿物间。方铅矿、闪锌矿呈它形晶粒状,嵌布于方解石、重晶石矿物间。

3) 嵌晶结构。粗-伟晶板状的氟碳铈矿与重晶石、萤石、霓辉石相互嵌晶交生,构成相互穿插的连晶。贝塔石、磷灰石、硅铈矿嵌布于霓辉石大颗粒内。

4) 交代结构。氟碳铈矿呈不规则粒状。交代霓辉石、长石呈港湾状残体。钍石与霓辉石呈港湾交代接触,形成较普遍的交代残留、交代穿孔现象。在磷灰石蚕食交代重晶石、霓辉石。矿石中常见到氟碳铈矿受到晚期重晶石、方解石的强烈交代。

矿石的构造有斑杂状构造、细网脉-浸染状构造和粉末状(土状)-多孔状构造等三种。

1) 斑杂状构造。半自形-它形粒状、板状的氟碳铈矿集合体呈不规则斑块状,杂乱地不均匀地分布于霓辉石、重晶石、萤石等脉石矿物中,形成斑杂状集合体。硅铈矿、钍石呈斑点状,杂乱不均匀地分布于脉石矿物间。

2) 细网脉-浸染状构造。重晶霓辉石稀土小矿脉穿插于花岗岩中,规模小,延伸性差,无一定的方向性。在脉体邻旁的岩石中,零星分布有氟碳铈矿小颗粒($<2\text{mm}$),成氟碳铈矿不规则状集合体,构成细网脉-浸染状矿石集合体。

3) 粉末状(土状)-多孔状构造。原生稀土矿石经风化淋滤作用,脉石矿物霓辉石风化呈小于 0.04mm 的棕黑色土状粉末,重晶石风化淋滤呈不规则的多孔状,其间不均匀分布的氟碳铈矿亦自然解离呈碎粒。

矿石中有用组分主要是稀土,并伴生有 Ba, Sr, CaF_2 , Pb, Mo, Bi, Ag 及 Nb, U, Th 等,如表 2.3 所列。

稀土矿化不均匀,稀土氧化物(REO)在碱性伟晶岩型矿石中最为富集,一般 REO 含量 $>2\sim8\%$,最高达 51.68% ,最富矿脉 REO 平均含量高达 28.78% ;方解石碳酸岩型矿石稀土矿化中等,REO 含量一般为 $1\sim7\%$,个别高者大于 10% ;细网脉型矿石稀土矿化总体较贫,REO 含量一般为 $1\sim3\%$,少量大于 5% 。

由于各类型矿石矿物组成和量比变化较大,有益伴生组分和造岩组分的含量变化也较大,如 BaO, CaF_2 在碱性伟晶岩型矿石中较高, SrO 则富集于方解石碳酸岩型矿石, Pb, Mo, Bi, Ag 等伴生组分主要分布在成矿中心的光头山地段的碳酸岩型和碱性伟晶岩型矿石中。

矿石的稀土配分经数理统计,发现牦牛坪矿区稀土元素具以下一些特点:

1) 碱性伟晶岩和碳酸岩型稀土矿石的稀土丰度比相应的脉岩高出一个数量级以上,达 $19974\sim65341\mu\text{g/g}$,最高达 $441600\mu\text{g/g}$ 。

2) 在稀土组成特征上更富 ΣCeO_2 , 轻稀土配分($\Sigma\text{CeO}_2/\Sigma\text{REO}$)达 $97.42\sim98.74\%$,其中 $\text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ 就占稀土总量的 75% 以上, CeO_2 配分在 $46.25\sim50.56\%$,变化小, Ce_2O_3 与 REO 呈直线密切相关,相关系数(γ)高达 0.987 ,相关方程为 $\text{CeO}_2(\%) = 0.48 \text{ REO}$ 。

3) 稀土配分属 $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$ 富 ΣCe 强选择配分型,不同矿石类型的各个稀土元素配分变化不大,奇偶效应非常清楚,如图 2.1 所示;虽然各个稀土元素都有随稀土总量增高而增大的趋势,但轻稀土似乎表现更为明显。

4) LREO 与 MREO 和 HREO 的相关关系密切,呈直线负相关,相关系数分别达 -0.965 和 -0.909 ,相关方程见表 2.4。

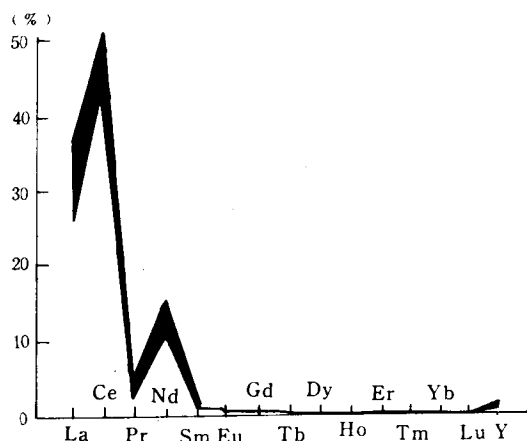


图 2.1 碱性伟晶岩型、细网脉型和碳酸岩型稀土矿石的稀土配分形式

表 2.3 牦牛坪矿区矿石化学分析结果

矿石类型	重晶霓辉伟晶岩型			方解石碳酸岩型	细网脉-浸染霓石碱性花岗岩型	混合矿石
样 品 号	I	Wn-1	Wn-2	WT-1	II	III
REO	2.81	7.96	18.32	3.86	1.25	3.70
SiO ₂	26.75	8.69	10.94		58.78	31.00
TiO ₂	0.15	0.05	0.14		0.02	0.40
Al ₂ O ₃	3.91	4.689	1.68		12.19	4.17
Fe ₂ O ₃	1.60		6.01		1.84	4.00
FeO	2.35	(3.576)	0.09		0.50	0.43
MnO	0.99	1.356	1.92		0.35	0.73
MgO	1.50	1.161	0.45		0.30	1.10
CaO	7.30	12.366	2.80		0.33	9.62
BaO	23.58	30.07	31.51	16.88	3.19	21.87
SrO		0.733	0.42	2.99		0.75
K ₂ O	1.48	0.638	0.44		3.04	1.35
Na ₂ O	1.73	0.917	0.005		4.02	1.39
P ₂ O ₅	0.68	0.39	0.04	0.38	0.37	0.55
Nb ₂ O ₅	0.40	0.008		0.018	(0.02)	0.023
F	4.53	9.4		5.997		5.50
-O=F ₂	1.91	3.967		2.525		2.32
CO ₂	2.12				0.79	4.11
S	5.49	7.60		3.39	0.82	5.33
ThO ₂	0.05	0.079		0.05	0.02	0.05
U	0.01			0.018		0.02
Pb	0.90	1.77		0.94	0.44	0.81
Mo		0.012		0.006		0.007
Bi				0.012		0.037
Ag				21.63		7.60

注: Wn-1 取自地矿部成都地矿所(1989 年); Wn-2 取自四川地质实验研究所(1989 年); WT-1 取自四川地矿局西昌实验室(1989 年); I, I, III 取自包头稀土研究院(1988 年, 1989 年)。

5) REO 与 Eu_2O_3 , Y_2O_3 的相关关系如表 2.4 所示,由表可知在不同矿石类型中有较大差别,在碱性伟晶岩型和细网脉型矿石中 REO 与 Eu_2O_3 的相关关系密切,呈直线正相关,相关系数 γ 分别达 0.840 和 0.928。REO 与 Y_2O_3 的相关程度不如 REO 与 Eu_2O_3 的密切,细网脉矿石的 $\gamma=0.708$,而碱性伟晶岩型矿石的则不相关, $\gamma>0.7$ 以上的相关方程才成立,其余者不能使用见表 2.4。

表 2.4 矿石稀土配分之间相关方程

矿石自然类型	相关稀土氧化物	相关系数(γ)	相 关 方 程
碱性伟晶岩型	LREO 与 HREO	-0.965	$Y=97.675-1.466X$
	LREO 与 MREO	-0.909	$Y=102.151-2.245X$
	REO 与 Eu_2O_3	0.840	$Y=0.0008+0.0022X$
	REO 与 Y_2O_3	0.462	$Y=0.012+0.0045X$
细网脉型	REO 与 Eu_2O_3	0.928	$Y=0.000009+0.0027X$
	REO 与 Y_2O_3	0.708	$Y=0.0009+0.0179X$
碳酸岩型	REO 与 Eu_2O_3	0.417	$Y=0.0019+0.0004X$
	REO 与 Y_2O_3	0.422	$Y=0.0105+0.0062X$

6) 在牦牛坪稀土矿石中 Eu, Y 等中重稀土的配分比国内外同类型稀土矿(如 Eu 为 0.20%)的高, Eu_2O_3 配分为 0.20~0.33%, Y_2O_3 为 0.46~1.24%。

7) 碱性伟晶岩型、细网脉型和碳酸岩型稀土矿石的 REE 球粒陨石标准化分布型式与霓石碱性花岗岩、碱性伟晶岩和碳酸岩的 REE 分布形式一致,呈左高右低很陡的轻稀土富集型斜线。值得指出的是,碳酸岩型矿石显示 Er 亏损,呈“V”字型,而碱性伟晶岩型和细网脉型矿石无此现象。

牦牛坪稀土矿床矿石自然类型总的来说可划分为碱性伟晶岩型、碳酸岩型和细网脉型三个大类,再按岩性又划分成六个亚类。各类型矿石的矿物组合既具广义碱性岩矿物组合的共性,又各具有自身的特性。

1) 碱性伟晶岩重晶霓辉石型矿石。稀土矿物以氟碳铈矿为主,还有硅铈铈矿、方铈石、褐帘石、含稀土榍石、稀土磷灰石和磷钇矿。伴生矿物有方铅矿、闪锌矿、锆石、贝塔石、铌铁矿、铅贝塔石、雄黄、雌黄、磁铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿。脉石矿物以霓辉石为主,还有镁钠铁闪石、钠闪石、黑云母、硬石膏、微斜长石、微斜条纹长石、石英、方解石、萤石、重晶石-天青石。次生矿物为孔雀石、毒重石、重晶石、绢-白云母、铅钒、白铅矿、钼铅矿、磷氯铅矿。

2) 碱性伟晶岩正长霓辉石型矿石。稀土矿物以氟碳铈矿为主,还有硅铈铈矿、褐帘石、稀土磷灰石、含稀土榍石。伴生矿物有方铅矿、烧绿石、贝塔石。脉石矿物以霓辉石和微斜长石为主,还有微斜条纹长石、石英、霓石、镁钠铁闪石、钠闪石、黑云母、方解石、白云母、萤石、重晶石-天青石。次生矿物有钼铅矿、白铅矿、孔雀石、高岭土、磷氯铅矿、黄绿铅矿、铅钒。

3) 碳酸岩方解石型矿石。稀土矿物以氟碳铈矿为主,此外还有硅铈铈矿、褐帘石、稀土磷灰石、含稀土榍石。伴生矿物有方铅矿、辉银矿、辉钼矿、辉铋矿、铀钍石、褐钨铌矿、锆石、金红石、闪锌矿。脉石矿物以方解石为主,还有霓石、霓辉石、镁钠铁闪石、钠闪石、石英长石、反条纹长石、白云石、重晶石-天青石。次生矿物有毒重石、铜蓝、白铅矿、孔雀石。

4) 细网脉-浸染霓石碱性花岗岩型矿石。稀土矿物以氟碳铈矿为主,还有硅铈铈矿、褐帘石、氟碳钙铈矿、独居石、磷钇矿、稀土磷灰石、含稀土榍石。伴生矿物有方铅矿、自然金、白钨矿、贝塔石、锆石、钽石、方钽石、铅贝塔石、黄铜矿、斑铜矿、闪锌矿、磁铁矿、黄铁矿、钛铁矿、金红石。脉石矿物以微斜长石和微斜条纹长石为主,还有石英、钠闪石、霓石、霓辉石、钠铁闪石、微纹长石、反条纹长石、黑云母、磷锆矿、方解石、萤石、重晶石-天青石。次生矿物有毒重石、高岭土、钠长石、白铅矿、钼铅矿。

5) 细网脉-碱长花岗岩型矿石。稀土矿物有氟碳铈矿、硅铈铈矿、褐帘石、独居石、磷钇矿、稀土磷灰石、方钽石、含稀土榍石。伴生矿物有方铅矿、白铅矿、锆石、贝塔石和金红石。脉石矿物有石英、微纹长石、正长石、钠长石、更长石、霓辉石、霓石、微斜长石、钠铁闪石、钠闪石、黑云母、方解石、重晶石-钼天青石。次生矿物有高岭土、绿泥石、重晶石、镁钠铁闪石、密陀僧、白铅矿、钼铅矿。

6) 细网脉-流纹岩型矿石。稀土矿物有氟碳铈矿、含稀土榍石、褐帘石。伴生矿物有磁铁矿。脉石矿物有石英、碱性长石、钠长石、微斜长石、正长石、霓辉石、钠铁闪石、黑云母。次生矿物有高岭土、绢云母。

矿脉按主要脉石矿物成分的差异,大致可分为霓辉石-重晶石脉和重晶石-方解石脉两类。脉石矿物主要是方解石、重晶石、萤石、钠辉石、石英和长石。稀土稀有元素矿物除氟碳铈矿外,还有微量的硅铈铈矿、锆石、钽石、贝塔石、褐帘石、方钽石等。此外还有少量金属矿物黄铁矿、方铅矿、闪锌矿及较多铁锰氧化物。矿脉按形态和矿石结构可分为伟晶大脉型和细晶网脉型两类。伟晶大脉的厚度一般为2~10m,最厚可达70m,长度一般为100~300m,最长700m,延伸100~300m, $REO=1.5\sim8\%$,一般在2~4%,含氟碳铈矿的网脉多沿羽状裂隙分布在大脉两侧或破碎带中,脉厚0.5~2cm,几毫米大小的板状氟碳铈矿在裂隙面上呈稠密浸染状分布。稀土元素主要以独立矿物氟碳铈矿形式产出,占总稀土量的80~90%,氟碳铈矿含 $REO=73\sim77.9\%$,其中 $L_{REO}=70\sim75\%$, $H_{REO}=0.1\sim0.3\%$, $CeO_2=32.46\sim37.16\%$, Eu_2O_3 为 $0.05\sim0.14\%$,属轻稀土强选择配分型。地表和浅部矿石受强烈风化,由原生铁锰矿物风化后形成大量褐黑色土状物,矿石泥化严重,泥化率达13~20%,矿泥稀土品位为3~6%,赋存在黑色矿泥中的稀土量占矿石稀土总量的5.89~24.81%,一般为10~15%。黑色矿泥中 Eu_2O_3 配分值为0.52~0.63%,比氟碳铈矿高出3~5倍, Y_2O_3 配分值为2.13~5.18%,比氟碳铈矿高出14~36倍。黑色矿泥中的稀土元素主要赋存于晶态和非晶态的铁锰风化物中。

该矿床品位较高,规模较大,原生矿石易采易选,黑色矿泥中的稀土也可回收利用,价值大,效益好。矿区地质平面图见图2.2。

(2) 含铈铈铈的巴尔哲(801)碱性花岗岩型稀土矿床^[7]。此矿床位于内蒙大兴安岭中段的巴尔哲稀有稀土元素矿床,呈一个钠长石化碱性花岗岩株的顶部相。由上向下依次可分五个含矿岩相带:1) 伟晶状花岗岩壳,2) 强钠长石化碱性花岗岩带,3) 弱钠长石化碱性花岗岩带,4) 微钠长石化碱性花岗岩带,5) 钠闪石碱性花岗岩原岩。由下而上呈断面渐变过渡关系。造岩矿物有钠长石、微斜长石、石英、霓石、钠闪石及微量绿泥石、星叶石。稀有稀土矿物有兴安石[它的化学式为 $(Y,Ce)BeSiO_4(OH)^{[8]}$]、锆石、铈铁矿、烧绿石、黑稀金矿、铈光榴石、独居石、氟碳铈矿、铁钽石等,以前三种矿物为主。金属矿物以锰铈铁矿较多,并含有微量方铅矿、闪锌矿、黄铜矿及氧化产物。

稀有元素矿化好坏与钠长石化强弱存在从属关系,因此,以上部强钠长石化带矿化最好,

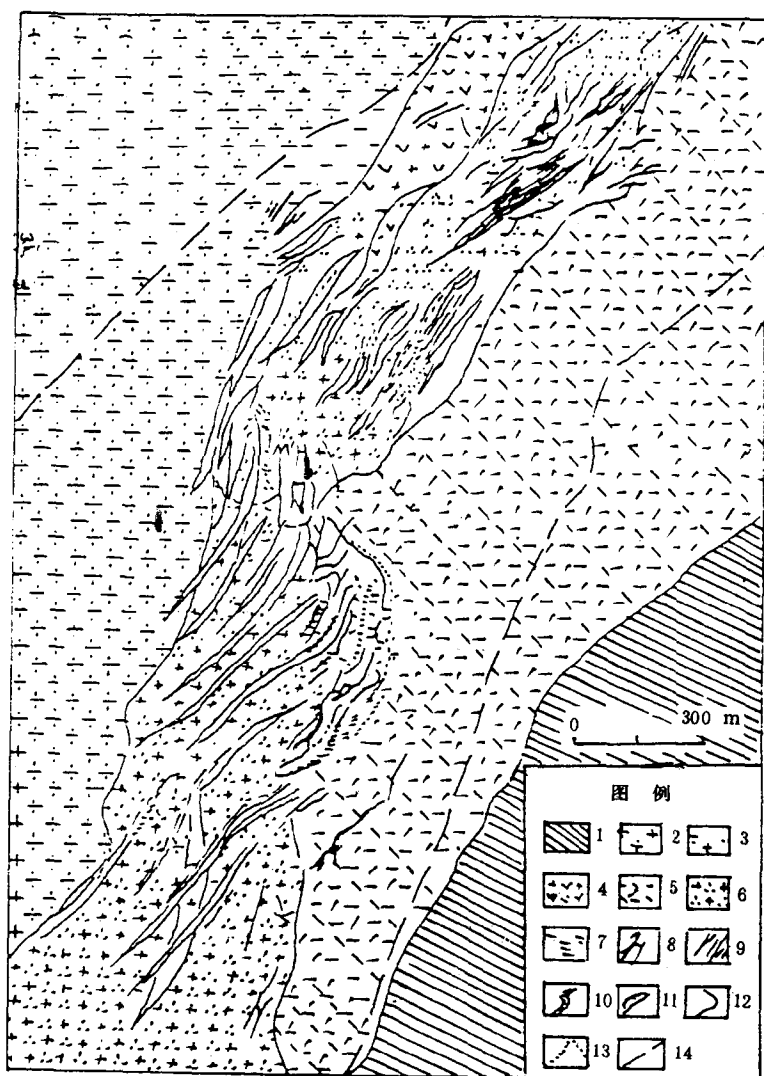


图 2.2 牦牛坪矿区地质平面图(据杨光荣等图修编)

1. 中泥盆统千枚岩、石英岩; 2. 紫红色碱长花岗岩; 3. 灰白色中粒碱长花岗岩; 4. 文象碱长花岗岩; 5. 流纹岩;
6. 霓石碱性花岗岩; 7. 侵入接触混染带; 8. 已圈定矿体; 9. 隐状矿体; 10. 碳酸岩稀土矿脉; 11. 花岗斑岩脉;
12. 侵入接触界线; 13. 渐变地质界线; 14. 断裂带

向下渐贫。 $\Sigma\text{CeO}_2 = 0.2 \sim 0.25\%$, $\Sigma\text{Y}_2\text{O}_3 = 0.3 \sim 0.5\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.06 \sim 0.3\%$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 0.005 \sim 0.015\%$, $\text{BeO} = 0.03 \sim 0.3\%$, $\text{ZrO}_2 = 0.6 \sim 2.5\%$ 。矿石呈中粒结构、块状构造, 稀有稀土矿物粒度为 $0.1 \sim 0.2\text{mm}$, 呈不规则状, 它形连晶体较普遍。矿床类型新, 以新矿物兴安石为主, 规模巨大, 长 100m , 宽 300m 。有用元素多, 开采条件好。采用选冶联合流程已取得了好的实验结果。

与巴尔哲碱性花岗岩矿化相似的岩体还见于埃及、哈萨克斯坦等国。前苏联东哈萨克斯坦的某稀土矿床, 位于两个向东倾伏的椭圆状碱性花岗岩小岩株鼻状突出部位。在岩体鼻状倾伏

端发育强烈钠长石化,在鼻状体附近的围岩-泥盆系火山岩中,沿裂隙发育有碱交代体,呈脉状向东延伸。这些碱交代带形成了较好的稀有稀土矿化,稀有稀土矿物主要有锆石、烧绿石、氟钙铀石、钍石、铌金红石等,矿石较微密,有用矿物粒度细小,矿石 Nb_2O_5 为 0.1~0.2%, ZrO_2 为 0.5~1.5%, ΣY_2O_3 为 0.3~0.5%。

(3) 南非产于古老花岗片麻岩中的含黄铜矿和独居石的矿脉^[9]。石英-独居石脉矿床(即南非的斯金凯姆普斯科拉尔的石英独居石脉矿床)具有重大的工业价值。该矿床为花岗岩类的热液矿床,产于前寒武纪花岗岩和花岗片麻岩中,由许多厚为 2.5~180cm、长为 180m、延伸约 100m 的石英脉组成。该矿的有用矿物主要有独居石、黄铜矿和磷灰石等,脉石矿物为石英和长石等。在矿脉中独居石含量介于 20~70% 之间,平均品位 REO 为 15%,REO 的储量达 $25 \times 10^4 t$ 。另外矿床中还富含黄铜矿,品位高达 5% 的铜可综合利用。该矿床年产量曾达到过 9000t,是国外很重要的独居石来源。

(4) 钨锡铌钽矿区的伴生稀土矿床^[10]。我国南方的花岗岩型钨锡铌钽矿体或脉状钨矿体附近的花岗岩围岩,都具有微量的稀土矿化,并常以重稀土矿化为主,有综合回收价值。

牛岭坳铌钽矿床是一个强烈云英岩化和钠长石化的小岩株顶部,稀有稀土矿物有黄铌钽矿、铌钽铁矿、细晶石、褐钨铌矿、氟碳钙铀矿、硅铍钨矿、磷钨矿、独居石、钍石、锡石、黑钨矿等。矿石含 Ta_2O_5 约 0.01~0.015%,含稀土总量约 0.02~0.05%,以重稀土为主。若该矿床的铌钽被利用,就可顺便回收其中的稀土矿物。

西华山钨矿岩石普遍遭钾长石化、云英岩化等蚀变作用,在钨矿脉两侧,蚀变更强烈,形成的各种交代岩普遍含稀土矿化,其稀土氧化物的含量在 0.029~0.048% 之间,花岗岩中的稀土的稀土配分,钇族稀土大于铈族稀土,见表 2.5。

表 2.5 中粒黑云母花岗岩稀土配分

元 素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
配 分 (%)	2.0	7.2	0.8	3.5	3.0	0.4	4.5	1.1	7.8	1.8	6.5	1.2	6.8	1.2	52.4
$\Sigma Ce / \Sigma Y = 1 : 4.9$															

各近脉交代岩含钇族稀土更高,其 $\Sigma Ce / \Sigma Y$ 值最高达 1 : 13.1,矿床中稀土矿物有菱氟钨钙矿、硅铍钨矿、磷钨矿、钨易解石、黑稀金矿、褐钨铌矿和少量的钨萤石与独居石等。其中前三者为主要稀土矿物,占总量的 90%。由于和钨矿共生,在采钨时一并采出,矿石组成为 20% 含钨石英脉,80% 为各类含稀土岩石。混合矿石的品位为 WO_3 0.24%,REO 0.028%。选矿过程中,先将稀土富集于毛钨精矿中,然后用浮-重-电选,使稀土和钨矿分离,从而得到各自的精矿产品。这样不仅回收了稀土,还降低了钨精矿中磷钨矿含量,降低钨矿中的磷,提高了钨精矿的质量,既经济又合理,实现了综合利用。

2.3.2 与超基性岩-碱性岩-正长岩有关的稀土矿床

这类杂岩体性质变化大,可从超基性岩-碱性岩-霞石正长岩-正长岩到碳酸岩。与这类岩石建造有关的稀土矿床主要有三种类型。

第一类是多呈环带产出的超基性碱性岩体及核部的含铌、稀土碳酸岩矿床,如加拿大的圣霍诺雷矿床、西伯利亚西南缘的碳酸岩型矿床。按侵入次序及含矿性,可将碳酸岩分为三类:首先侵入的是无矿碳酸岩;其次是富铌方解石碳酸岩;最后是富稀土的白云石碳酸岩。我国庙垭

矿区也具有类似的特征。

第二类是单一稀土碳酸岩体或岩脉,如美国芒廷帕斯矿床。

第三类是与超基性碱性岩有关的稀土磷灰石矿床,如科拉半岛的希宾岩体、我国青海上庄岩体等。

(1) 碳酸岩型铈稀土矿床。它以铈钽矿体为主,兼有稀土矿化的碳酸岩,在世界各大洲皆有分布,其成矿模式相似。现以加拿大圣霍诺矿床及我国湖北庙垭矿床为例加以介绍。

加拿大圣霍诺雷铈稀土碳酸岩型矿床位于魁北克省希库蒂米以北约 13km 处的圣劳伦斯断裂带的北西侧,碳酸岩杂岩体形似肾状,大致作北东-南西向延伸,长 4.8km,宽 3.2km,地表面积约 15.4km²,杂岩体由白云石、菱铁矿和方解石碳酸岩及磷霞等碱性岩组成。围岩为正长岩、霓辉石斜长岩、片麻岩等。碳酸岩的 K-Ar 年龄为 6.35×10^6 年。由核心向外,碳酸岩可分四种:

1) 稀土碳酸岩,分布于杂岩体核部,是一种粗粒块状白云质碳酸岩,长约 1200m,宽 800m,呈椭圆形,稀土矿物主要为氟碳铈矿和独居石,粒度为 0.01~0.08mm,常与绿泥石、赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿、闪锌矿相伴生。REO 含量为 1.5~4.5%,以铈组稀土为主。

2) 无矿碳酸岩,居核心,位于稀土碳酸岩南部并小于上者,亦为精品质白云碳酸岩。

3) 富铈白云质细粒碳酸岩,位于无矿碳酸盐之南,铈矿带沿走向延伸约 760m,宽 600m,其中由 16 个长 500m 左右、厚 20 多米的富铈矿体组成, $Nb_2O_5 > 0.5\%$, $P_2O_5 = 6.80\%$ 。磷灰石是主要副矿物,一般为 10~15%,其次是黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿、闪锌矿、重晶石、独居石、氟碳铈矿等;有工业价值的铈矿物是烧绿石,其次是铈铁矿。

4) 钙镁橄榄石碳酸岩、辉石碳酸岩、云母碳酸岩等,多为中细粒叶片状方解石质白云碳酸岩、贫稀土和铈矿化,组成碳酸岩的外环。

碳酸岩之外围为含碳酸岩条带霓霞石-磷霞石及碱性正长岩。

该矿床及探明铈矿石储量为 $2000 \times 10^4 t$,五氧化二铈平均品位为 0.69%,已于 1976 年投产。稀土矿石规模亦很大,尚未开发。

湖北庙垭碳酸岩体,属于含铈、稀土的正长岩-碳酸岩型矿床^[11],岩体长 3000m,宽 500~800m,呈纺锤状,含矿杂岩体由正长岩和碳酸岩类组成。碳酸岩有黑云母碳酸岩、方解石碳酸岩、含碳方解石碳酸岩和铁白云石碳酸岩。其中以方解石碳酸岩出露面积最大,以铈矿化为主,产出最早。白云石碳酸岩略晚,以稀土矿化为主。岩石主要矿物由方解石、铁白云石、磷灰石组成。主要副矿物有独居石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、铈铁矿和铈金红石等,矿物粒度一般在 0.1~1.5mm 范围内,独居石较细,一般在 0.02~0.06mm。矿体中铈和稀土品位最高分别为 Nb_2O_5 1.16%, REO 13.21%,平均品位为稀土 REO 0.4~1.6%, REO 13.21%,平均品位为稀土 REO 0.4~1.6%,铈为 Nb_2O_5 0.08~0.14%。由于矿床规模较大,部分矿体稀土品位较高,具有一定的工业意义。该类型碳酸岩矿体,相对富铈族稀土、贫钇族稀土, Eu 无异常。

(2) 美国芒廷帕斯稀土矿床^[12]。芒廷帕斯矿床位于美国加利福尼亚州圣贝纳迪诺区北部,该矿床系重要的氟碳铈矿矿床,矿化范围长 8~10km,宽 2.5km,可分为岩株状碳酸岩矿体、岩脉状碳酸岩矿体和稀土、钍矿化的破碎带三类;其中最大的一个碳酸岩岩体面积达 $2000m \times 800m$,矿石储量 $2500 \times 10^4 t$ 。组成第一和二类矿体的矿物(碳酸盐类矿物),平均为 60%,重晶石占 20%,稀土氟碳酸盐占 10%,石英及其它矿物约占 10%。按所含碳酸盐矿物的不同,从早期到晚期,又可分出白云石型矿石、方解石型矿石、硅化碳酸盐型矿石。

1) 白云石型矿石。这类矿石见于矿体的北端分支处及矿体边缘部位,在矿体内部者呈横切面约数米的包体产出。矿石矿物呈细粒集合体,主要由白云石及极少量独居石组成。仅个别地段富含方解石、磷灰石、磁铁矿、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、赤铁矿、重晶石、钍石、霓石、蓝石棉等。这类矿石形成最早。

2) 方解石型矿石。这类矿石分布最广,方解石含量约40~75%,重晶石约15~50%,氟碳铈矿约5~15%。矿石为由近1mm的它形方解石细粒集合体组成,其中包含有较大晶体的重晶石(横切面1cm)和细小的柱状氟碳铈矿晶体。通常沿该集合体的裂隙交代形成石英、针铁矿和晚世代的方解石和重晶石。矿石中还含少量蓝石棉、绿泥石和黑云母,含量更少的矿物有褐帘石、独居石、锆石、赤铁矿、磁铁矿、方铅矿、白钛石等,有时见到金云母及绢云母。这类矿石形成较晚。

3) 硅化碳酸盐型矿石。这类矿石见于方解石矿石的构造带中,形成最晚,与方解石型矿石的区别是含有大量石英及氟碳铈矿(氟碳铈矿含量可达60%),相应地方解石含量减少。石英充填溶洞,形成特征的梳状构造,并常形成交代重晶石。在某些地段,可见碳酸盐矿石被厚约0.5m的纯石英脉切割的现象。氟碳铈矿呈片状,有时破碎,在矿石中见有重晶石,并在晚期锶重晶石脉中见到褐帘石与石英、方铅矿的集合体。组成矿石的其它矿物有独居石、绢云母、针铁矿,以及呈黄铁矿假象的赤铁矿等。

三类矿石中的矿物形成于好几个阶段,白云石和独居石形成最早,其次是重晶石、方解石、氟碳铈矿和氟碳钙铈矿,再晚是石英、钼天青石、赤铁矿、晚世代氟碳铈矿和方解石。除上述三个矿化阶段形成矿石外,还见有菱锆矿和霞石脉。

碳酸盐矿石具带状构造,为由蓝石棉、绿泥石、黑云母等暗色矿物与重晶石等浅色矿物在矿石中相间排列而成。条带方向矿体和围岩接触带以及矿体中转折带接触带方向平行,还见到一些平行于构造破碎带的次生条带。碳酸盐岩石与围岩的接触界限明显。在片麻岩和正长岩内的矿体与围岩的接触带上沿着裂隙发育着蓝石棉、绿泥石、碳酸盐等矿物。正长石被金云母交代。由于有细脉状和细粒浸染状赤铁矿的存在,矿石具红色。在蚀变岩石中钾长石含量有所增长。

脉状碳酸岩矿体分布不如上述岩株状矿体广,按矿物成分也可分出以下几类:

- 1) 方解石白云石脉,含锶重晶石、菱铁矿、铁白云石和氟碳铈矿,有时含独居石或褐帘石。
- 2) 方解石重晶石脉,脉中有时含氟碳铈矿,有时不含,其它矿物有菱铁矿、石英、萤石、方铅矿、黄铁矿、磷灰石、蓝石棉、钼铅矿等。
- 3) 菱铁矿重晶石氟碳铈矿石英脉,其中含有铁白云石、方解石、针铁矿等。
- 4) 铁白云石重晶石脉,含氟碳铈矿、萤石、方铅矿、铜的氧化矿物。
- 5) 铁白云石萤石脉。
- 6) 石英脉。

分布最广的是第二类矿脉,但第二类矿脉中很大一部分不含氟碳铈矿。第三类矿脉意义最大,脉中菱铁矿约占50%以上,氟碳铈矿和重晶石约占30%,氟碳铈矿局部可达50%。氟碳铈矿和菱铁矿形成最早,呈分散状态存在于重晶石-方解石-石英集合体中。除上述矿物外,在各类矿脉中还见到少量氟碳钙铈矿、钍石及在岩株状碳酸岩矿体中所能见到的矿物。个别脉中曾见到硅铈石。

稀土及钍的矿化破碎带分布也较广泛。带的厚度为0.5~5m,沿走向延伸达数百米。破碎

带穿切了等色岩、正长岩、片麻岩,甚至穿切了这些岩石中的碳酸岩矿体。破碎带旁的围岩受到强烈绿泥石化和铁化,其中也穿插许多含碳酸盐、石英、蓝石棉、重晶石、赤铁矿的稠密细网脉。一些地方细脉中见到氟碳铈矿、钍石、褐帘石。矿化破碎带中氧化钍含量可达6%。

芒廷帕斯含矿碳酸岩被认为是富钾岩浆结晶分异晚期残存的富含 CO_2 , RE, Ba, F 等元素的流体结晶而成的,而岩浆早期结晶作用形成等色岩、正长岩、花岗岩和等色岩岩墙。

该矿床在成因上与紧邻矿体、侵入于前寒武纪片麻岩中的元古代等色岩-正长岩体有关,见图2.3。矿石中稀土品位为5~10%,稀土矿物以氟碳铈矿为主,其次是独居石、氟碳钙铈矿、斜铁铈矿等。该矿床规模大,矿石成分较简单、易选。除氟碳铈矿外,可顺便开采重晶石。矿石中重晶石含量20~25%。岩株状碳酸岩矿体中钍的含量达百分之几,也可作为副产品回收。至于脉状碳酸盐矿中和矿化破碎带矿石也是钍和稀土的一个来源。该矿是世界上氟碳铈矿精矿主要来源之一。

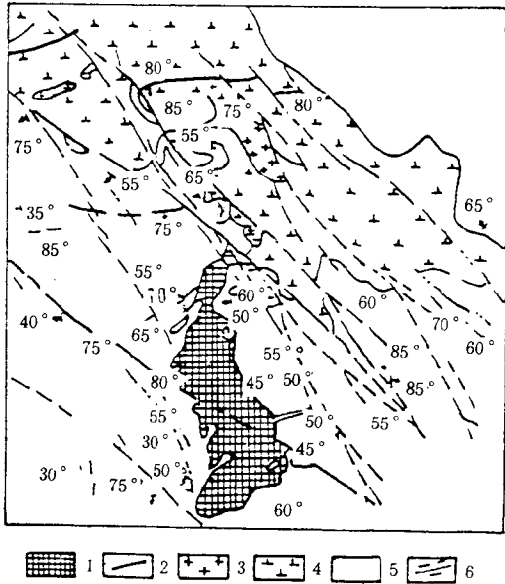


图 2.3 芒廷帕斯矿区地质图
1. 碳酸岩岩株矿体; 2. 等色岩岩墙; 3. 富钾花岗岩;
4. 正长岩-等色岩; 5. 片麻岩; 6. 断裂

据报道近来在西澳大利亚查明一碳酸岩型矿床,复合矿体中有高品位的独居石矿体,也探明平均氧化稀土含量达22.4%的矿石的稀土储量 $110 \times 10^4 \text{t}$,现正在进行开发研究。

(3) 西伯利亚富稀土碳酸岩矿床。该矿床产生于下古生时代的沉积变质及火山沉积变质岩区,矿体多位于“构造角砾岩”区,与花岗正长岩体相伴生。含稀土碳酸岩矿体呈筒状,向下延深500m无明显变化,依主要矿物不同可分成三种矿石类型^[15]:

1) 方解石型稀土矿石。构成两个大矿体,产于角砾化花岗正长岩地段内,呈浅灰色中粒集合体,主要由方解石(50~90%)和铁白云石(10~15%)组成。副矿物有独居石、氟碳铈矿、钍石、磷灰石、黄铁矿、金红石、重晶石、菱铁矿、赤铁矿、萤石、天青石、菱铈矿。矿石的稀土元素选

择铈族稀土、贫钇族稀土。

2) 菱铁矿型稀土矿石。分布最广,为致密粗粒杂色块体,主要由菱铁矿(30~60%),重晶石(10~30%)和萤石组成,其次为石英、磁铁矿、氟碳铈矿及微量黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿和辉钼矿,局部矿石放射性较强。矿石构造可分块状、带状及角砾状三种。

3) 赤铁矿型稀土矿石。产于菱铁矿矿石内,矿体构成大的矿柱。矿石结构分粗粒和细粒两种,粗粒矿石呈1~18cm的块状大小不均地分布在细粒矿石中。粗粒矿石由赤铁矿(60~80%)、重晶石(5~15%)、萤石(10~15%)、石英(5~10%)组成。细粒矿石由赤铁矿(30~50%)、萤石(15~20%)、钽天青石(20~35%)、石英(10~15%)组成,偶见黄铁矿和磁铁矿。

粗粒赤铁矿型矿石中的氟碳铈矿含量比菱铁矿型矿石中大得多,氟碳铈矿呈板状晶体和扇形,放射型集合体。

据单矿物中稀土元素含量换算,赤铁矿型矿石 $REO \approx 7\%$,菱铁矿型矿石 $REO \approx 3\%$,方解石型矿石 $REO \approx 0.5\%$ 。

(4) 加拿大雷神湖碱交代型稀土矿床。雷神湖杂岩体位于加拿大西北地区大奴湖北岸,为雷神湖正长岩。外表呈椭圆形,出露于格拉斯湖碱性花岗岩体(面积 155km^2)中央,面积 30km^2 ,可分成五个岩相:中粗粒镁橄榄石辉石正长岩,粗粒闪石正长岩,不等粒闪石正长岩,次斑状闪石正长岩,中粒闪石正长岩。在雷神湖岩体西北部发育有碱交代型稀有稀土矿化带四个。矿带走向北西,长1250m,由萤石和钠长石脉构成。F带在T带南东2km,带长300m,宽3m,由碳酸盐、萤石、钠长石构成。蚀变有钠长石化、钠闪石化、萤石化、碳酸盐化、黄铁矿化、磁铁矿化等。已知有用矿物有铈铁矿、锰钽铁矿、铀钍石、磷钇矿、氟碳铈矿、硅铍石和锆石等。

矿石品位为 $Nb_2O_5 = 0.58 \sim 3.84\%$, $\Sigma CeO_2 = 0.1 \sim 3.27\%$, $\Sigma Y_2O_3 = 0.1 \sim 8.45\%$, $ThO_2 = 0.02 \sim 10.2\%$, $U_3O_8 = 0.015 \sim 1.14\%$, $BeO_3 = 0.66\%$, $ZrO_2 = 3.5\%$, $Ta_2O_5 = 0.03\%$,规模巨大,许多金属储量都在百吨以上,很有综合利用价值。

东西伯利亚某地元古带地层中,有两个面积数平方公里的碱交代岩体,与地层产状一致,成分与碱性花岗岩相似,部分相当于花岗正长岩和石英正长岩成分,具假片麻状和条带状构造,并有似伟晶岩体、石英微斜长石脉、石英脉、钠长石脉等。交代岩的矿物主要为微斜长石、钠长石、碱性角闪石、霓石和乳白色石英和少量锂黑云母。稀有稀土矿物种类较多,有烧绿石、褐钇铈矿、磁铁矿、钇易解石、铈钇矿、氟钙钠钇石、氟铈镧矿、稀土萤石、氟碳铈矿、独居石、硅铍钇矿、锆石和钍石。矿化与东哈萨克斯坦含稀有稀土的碱性花岗岩型相似,规模更大。

2.3.3 白云鄂博式铁-稀土-铈矿床^[16]

本矿床的成因争论较多,至今尚无统一论,故以“白云鄂博式”反映这一特殊矿床类型更为合适。

白云鄂博矿床的规模巨大,其东西走向长约18km,南北宽约2~3km,形成了一个东西向的狭长矿带,稀土、铈和铁矿化范围达 48km^2 。白云鄂博矿床分为三个矿体,主矿体,东矿体和西矿体。矿体主要赋存于白云岩中,在石英岩和板岩中也有分布。铁矿化最强烈的地段形成了主东矿的两个大铁矿体及西矿的十六个中小型铁矿体。而稀土及铈矿化则遍及全区。但无论铁或铁稀土及铈的矿化均是主东矿为最富且规模最大。

矿体产于元古界白云鄂博群砂岩、板岩和碳酸盐沉积旋回的白云岩及板岩中。铁矿体中的白云岩和板岩为余岩矿化,白云岩和长石板岩全是矿石。区内分布火成岩有辉长岩、闪长岩和

花岗石等。其中黑云母花岗岩在矿区大面积产出,绝对年龄经同位素测定为 250×10^6 年,应属于海西期。海西期花岗岩和东部白云岩接触形成镁矽卡岩等,矿体蚀变强烈。目前已发现元素 71 种,矿物种类多达 120 多种以上。其中铁、铌和稀土最为重要,此外能综合回收锰、铅、锌、钛、锆、氟及磷元素等。最近有人重视回收矿石中的钨,因为有人在本矿床中发现钨的独立矿物硅铈钨石 $[\text{KBa}(\text{Al}, \text{Sc})\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_5\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_2]$,其中 Sc_2O_3 的含量大于 2.1%;此外在各矿石中含 Sc_2O_3 约在 0.006~0.015% 范围之间,并以钠辉石型铁矿石的含量最高。

根据有用矿物和脉石矿物的类型,该矿床可划分三个主要矿石类型及十一个亚类。由于不同的交代作用常伴随着不同的矿化,同时也造成了主、东矿中这些不同的矿石类型具有明显的分带性,见图 2.4。

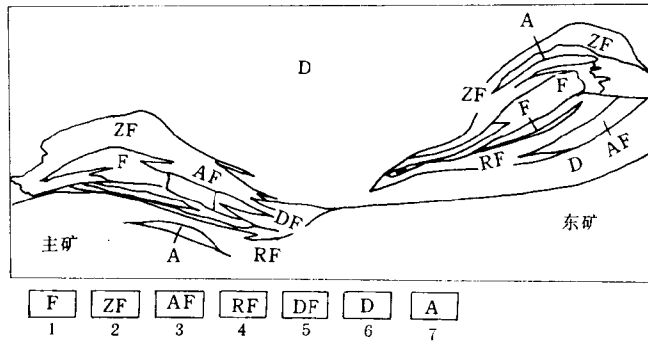


图 2.4 白云鄂博主、东矿矿石类型分布图

1. 块状铈稀土铁矿石; 2. 萤石型铈稀土铁矿石; 3. 钠辉石型铈稀土铁矿石;

4. 钠闪石型铈稀土铁矿石; 5. 白云石型铈稀土铁矿石; 6. 白云石型铈稀土矿石; 7. 钠辉石型铈稀土矿石

三个主要矿石类型为: 铈-稀土-铁矿石; 铈-稀土矿石; 铈矿石。

(1) 铈-稀土-铁矿石。该类型矿石有六个亚类: 块状铈稀土铁矿石; 萤石型铈稀土铁矿石; 钠辉石型铈稀土铁矿石; 钠闪石型铈稀土铁矿石; 白云石型铈稀土铁矿石; 黑云母型铈稀土铁矿石。

块状铈稀土铁矿石 分布于主矿和东矿的中部, 矿石为粒状结构和块状构造。主要矿物是磁铁矿和萤石, 次要矿物为钠辉石、钠闪石、金云母、独居石和氟碳铈矿等, 主要铈矿物为易解石、铈铁金红石和黄绿石等, 稀土和铈及铁的平均品位分别为 2.57%, 0.081% 和 53%。

萤石型铈稀土铁矿石 产于主矿和东矿体的近下部, 矿石呈粒状结构和条带状构造。主要矿物为萤石、赤铁矿和氟碳铈矿, 其次是磁铁矿、重晶石、白云石、石英和独居石等, 主要铈矿物是铈铁金红石、铈铁矿、黄绿石和易解石。矿石的稀土和铈及铁的品位为 REO 7.83%, Nb_2O_5 0.15%, Fe 25.5~37.5%。该矿石是本矿区稀土品位最高的矿石, 是稀土的主要来源之一。

钠辉石型铈稀土铁矿石 产于主矿和东矿体上层, 矿石呈半自型和它形晶粒状结构, 具有浸染状构造。矿石中主要矿物有钠辉石和磁铁矿, 其次是独居石、氟碳铈矿、萤石、赤铁矿、钠闪石和黄铁矿等。主要铈矿物是易解石、黄绿石和铈铁矿等。矿石的稀土、铈及铁的品位分别为 REO 0.72%, Nb_2O_5 0.15% 和 Fe 25.5~36.5%。该矿石稀土品位高, 也是稀土的主要来源之一。

钠闪石型铈稀土铁矿石 产于主矿和东矿体近上部, 西矿体也产出, 矿石的晶形结构为半自形晶粒状, 呈浸染状构造。主要矿物有钠闪石、磁铁矿、金云母和白云石, 其次为独居石、萤

石、氟碳铈矿、钠辉石、黄铁矿等。主要铌矿物为易解石、黄绿石、铌铁矿。矿石的稀土和铌及铁矿的品位分别为 REO 4.61%， Nb_2O_5 0.095% 和 Fe 20~30%。矿石的稀土品位较高。

白云石型铌稀土铁矿石 产于西矿及主东矿东部，矿石的晶体结构为自形和半自形粒状，呈浸染状构造。主要矿物为白云石和磁铁矿，次要矿物为钠闪石、金云母、萤石、黑云母、重晶石和独居石等。主要铌矿物有铌铁矿、易解石和黄绿石。矿石的稀土和铌及铁的品位分别为 REO 1~5.16%， Nb_2O_5 0.05~0.11% 和 Fe 20~30%。

黑云母型铌稀土铁矿石 产于西矿体及主矿体上部，矿石的结晶结构为粒状或鳞片状变晶，浸染状构造。主要矿物为黑云母和磁铁矿，次要矿物为钠闪石、氟碳铈矿和独居石等，主要铌矿物有铌铁矿和易解石。矿石的稀土和铌及铁的品位分别为 REO 2.61%， Nb_2O_5 0.113% 和 Fe 20~30%。

(2) 铌稀土矿石。它可分为四个亚类：白云石型铌稀土矿石、长石型铌稀土矿石、钠辉石型铌稀土矿石、云母型铌稀土矿石。这些矿石的铁含量较低，一般都小于 20%，铁矿物成为次要地位，脉石矿物含量很高。

白云石型铌稀土矿石 产于主、东和西矿体上、下盘及矿区东部。矿石晶形呈自形和半自形粒状镶嵌结构与浸染状构造。主要矿物为脉石矿物白云石，其次为独居石、磁铁矿、钠闪石、金云母和萤石等。主要铌矿物为黄绿石、铌铁矿和铌钙矿。矿石中稀土和铌的品位分别为 REO 2.5% 和 Nb_2O_5 0.084%。

长石型铌稀土矿石 整个矿区广为分布，矿石呈变余结构，板状及片状构造。主要矿物为微斜长石，其次为黑云母、钠闪石、独居石和氟碳铈矿等。主要铌矿物为铌铁矿、黄绿石、易解石和钽铁钛石。矿石中稀土和铌的品位分别为 REO 0.2%， Nb_2O_5 0.036%。

钠辉石型铌稀土矿石 多见于主矿上盘及东矿下盘，矿石的晶形结构为柱粒状和放射状，在矿体中呈浸染状及块状构造。主要矿物为钠辉石和钠长石，其次为萤石、氟碳铈矿、独居石、钠闪石和磁铁矿等。主要铌矿物为易解石、黄绿石和铌铁矿。矿石中的稀土和铌品位分别为 REO 0.85%， Nb_2O_5 0.282%。

云母型铌稀土矿石 产于主矿上盘及西矿部分矿体边缘，矿石的结晶为鳞片变晶结构，在矿体中呈板状构造。黑云母和金云母为主要矿物，其次是钠闪石、钠长石、白云母和独居石等。主要铌矿物是铌铁矿、易解石、黄绿石和钽铁钛石。矿石的稀土和铌品位分别为 REO 1.31%， Nb_2O_5 0.081%。

(3) 铌矿石。它属于金云母透辉石型铌矿石，产于东部接触带，晶形为粒状和片状结构，在矿体中呈浸染状和条带状构造。主要矿物为透辉石和金云母，其次为磷硅钙铈矿、磷灰石和长石等。主要铌矿物为黄绿石。矿石的稀土和铌品位分别 REO 0.34%， Nb_2O_5 0.15%。

全矿区的稀土品位以主矿和东矿为最高。主矿平均含 REO 6.19%，东矿平均含 REO 5.71%。在主矿和东矿体的十种类型稀土矿石中以萤石型品位最高，其次为钠辉石型及钠闪石型矿石。这三类矿石占主、东矿体内稀土总量约 95% 左右。在铁矿体近矿围岩中，以白云石型铌稀土矿石价值最高，该类矿石平均含 REO 2.5%，且远景储量巨大，而其它类型矿石因储量有限，工业意义较小。

在主要类型矿石中，稀土元素约 90% 以上形成独立的稀土矿物。该矿区发现的稀土矿物有氟碳铈矿、独居石、氟碳钙铈矿、氟碳铈钽矿和黄河矿等近 20 种，但最主要为氟碳铈矿及独居石，它们所含稀土约占矿床内稀土总量的 85% 以上。矿石中稀土配分强烈选择铈族稀土。

ΣCeO_2 约占稀土总量的 97%, Eu_2O_3 约占 0.3%, 而钇组稀土中 Y_2O_3 占 0.4%, 其它含量均甚微。

在主矿体和东矿体中的各类矿石, 氟碳铈矿的含量大于独居石, 而在铁矿围岩, 尤其是纵贯矿区东西的白云石型铈稀土矿石, 则独居石含量较大。两种矿物在矿石中主要与萤石、白云石、重晶石、钠辉石、钠闪石、赤铁矿、磁铁矿及磷灰石等矿物共生。它们的粒度在萤石条带中多为 0.01~0.02mm, 在钠辉石型矿石中也只有 0.07~0.1mm 范围, 粒度很细。

综上所述, 本矿床是一种成因特殊、规模极大、有用组分极丰富、工业意义非常巨大的矿床, 只是由于稀土和稀有金属矿物嵌布粒度极细, 矿石成分复杂, 确实属于一种工业利用困难的难选矿石。但经过广大选矿工作者的多年努力及联合攻关, 白云鄂博矿的综合利用已取得了很大的进展。另外, 由于矿石氟碳铈矿和独居石两者都达到了工业回收的品位, 因此选矿工作者更习惯于把白云鄂博命名为混合稀土矿, 以便和其它稀土矿区分。

我国元古代地层中, 与白云鄂博矿床类似的含稀土建造分布较广, 但稀土品位一般只在 0.5% 左右, 规模也小, 如福建松政的磷铁铈稀土矿床, 云南迤纳厂、鹅头厂、笔架山含铈、稀土铜铁矿床, 四川孝家河含铈稀土矿床, 辽宁含稀土的硼铁建造, 甘肃含磷铈稀土的大理岩矿层。这些矿床和矿化点的共同特征是: 时代都为古代, 含矿层呈层状, 似层状, 与围岩产状一致, 有铈、稀土和磷异常, 多与碳酸盐岩层相伴, 经研究多为海底火山沉积建造。澳大利亚的特大型奥林匹克坝稀土矿床与白云鄂博稀土矿床也有若干相似之处。

2.4 外生稀土矿床

2.4.1 风化壳稀土矿床

(1) 风化壳淋积型稀土矿床^[17]。这是我国发现的一种新型稀土矿床, 是由富含稀土矿物的花岗岩和火山岩, 在亚热带温暖湿润的气候条件下, 经化学和物理风化作用, 原岩风化形成粘土矿物, 诸如埃洛石(多水高岭石)和高岭石等, 同时解离出稀土和阳离子。这些离子以水合阳离子的形式吸附在粘土矿物上使稀土富集成矿。

风化壳淋积型稀土矿广泛分布在我国南岭一带, 可以形成大规模的矿床, 并具有很重要的经济价值。下面就该类型矿床的特性介绍如下:

1) 风化壳淋积型稀土矿床的成矿母岩。成矿母岩的形成时代以燕山期为主, 特别是燕山早期, 其次是华力西-印支期和加里东期(花岗岩)。岩相从深成-浅成-超浅成-喷出岩均有^[18]。岩石结构从中粗粒(似斑状)、细粒、隐晶质皆有。岩性包括黑云母花岗岩、白云母花岗岩、花岗斑岩、流纹岩和凝灰岩等。在风化过程中, 母岩具有钠长石化、白云母化和萤石化等自变质现象。在这些岩石中, 它们的稀土副矿物组成各不相同, 多数含有较易风化的稀土元素矿物, 如直氟碳钙铈矿、氟碳钙铈矿、氟碳钡铈矿、硅铈钇矿、砷钇矿、褐帘石、稀土榍石及磷灰石等。

白鸽^[19]认为花岗岩中稀土元素副矿物和含稀土元素副矿物若是易风化的氟碳酸盐或硅酸盐矿物, 则有利于形成风化壳淋积型稀土矿。陶克捷^[20]也认为风化壳淋积型稀土矿稀土元素的来源主要是母岩副矿物, 而造岩矿物很少, 并得出硅铈钇矿^[21]和褐帘石是重要的稀土提供矿物。

2) 风化壳淋积型稀土矿床产出的地质地理背景。最近中国地质科学院矿床地质研究所科研人员, 通过大量研究和系统总结首次提出^[22], 内生作用中稀土元素的分馏方式不同是造成

稀土矿床配分类型多种多样的重要原因,指出与分离结晶和热重力扩散作用有关的高度演化的晚期花岗岩岩浆形成富重稀土矿床厚岩的重要物质基础,论证了南桥石英正长岩以钾质交代为主的混合岩化作用导致富铈轻稀土矿形成的新观点。

3) 矿物形成和规模特征^[23]。风化壳淋积型稀土矿床的形态和规模,严格受含矿岩体的风化壳发育、分布、保存及剥蚀冲刷程度等因素的控制,形成多姿多态的风化壳矿体。

矿体的平面分布形态,常见有阔叶状、放射状、蠕虫状和不规则状等,形态各异,多呈面型分布,少数呈线状分布。矿体垂直部面形态多呈新月状,花边状见图 2.5。底板界线曲率均小于顶界线曲率,即矿体底板起伏变化相对比顶界小。

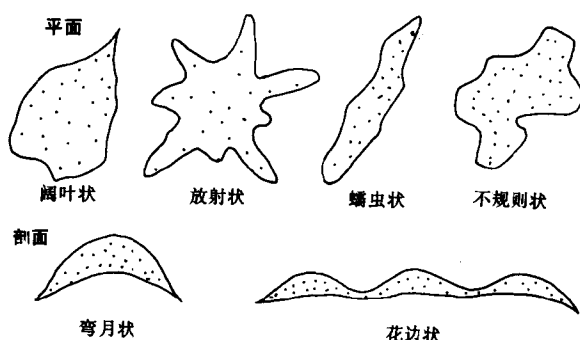


图 2.5 风化壳淋积型稀土矿体剖面 and 平面形态示意图

矿体产状受地形控制,一般由山顶,山脊向山脚倾斜,产状平缓。丘陵和低山地区矿体厚度以山顶和山脊处最大,沿山顶和山脚变薄,甚至消失,倾角在 $10^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 左右,中低山地区矿体最大厚度部位常常在山腰,而不在山顶,其倾角可达 $30^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 。

矿体规模一般由于河流、冲沟的冲刷破坏和切割作用,在任一矿床中,很少见到连续的矿体组成,而是分割成许多形成各异的呈面形分布矿体。单个矿体分布面积从小于一平方公里到数平方公里,一般都在 $1 \sim 2 \text{ km}^2$ 。

4) 含矿风化壳的剖面变化^[24]。随着风化作用不断从地表向深部延伸,岩石的风化程度从地表向下,表现为由强到弱,直至未风化原岩,使含矿岩石风化壳呈现出壳层结构特征,自上而下可分为:残坡积层→全风化层→半风化层→原岩。各层之间呈渐变关系,但又各具特色,可根据各层的宏观标志进行划分。

残坡积层 由亚砂土、亚粘土、腐植质及少量岩屑组成,其中粘土占 $50 \sim 70\%$,完全不保留原岩结构,含 Fe^{3+} 较高,常呈棕红色。一般厚在 $0.11 \sim 1 \text{ m}$,地表植被发育,顶部常有腐植层,该层离子相稀土含量低。

全风化层 由强烈风化岩石组成,其中含有大量粘土矿物和风化残留矿物石英和长石。大体还保留原岩结构假象,质地疏松,稍加抖动即成松散砂土。该层厚一般为 $5 \sim 10 \text{ m}$,最厚可达 30 m 以上。与半风化层没有十分明显界限,是淋积型稀土矿的主要矿石层。

半风化层 含矿岩风化不完全,不彻底,其粘土含量较少,岩石呈灰白和黄白色砂状,常见长石和云母等风化矿物残留体,明显保持原岩结构,用锤轻击即散。与风化层和原岩增多呈渐变关系,厚度一般 $2 \sim 3 \text{ m}$,极少超过 5 m ,该层的上部也可以组成品位较低的淋积型稀土矿体。

基岩 半风化层底下未风化的原岩,其岩石结构和成分不发生变化。一般研究风化壳的稀

土来源就可取基岩进行矿物分离,寻找可风化的稀土副矿物和含稀土副矿物,可得出有代表性的结论。

5) 矿石矿物成分。原岩中易风化的铝硅酸盐矿物,绝大多数已变成粘土矿物,难风化的造岩矿物和副矿物被保存下来。由于不同矿床的矿石原岩属不同岩类,其矿石矿物成分在很大程度上受原岩矿物组成的制约,故各矿床矿物成分有很大差别。主要有三类矿物组成:粘土类矿物,主要有高岭石、埃洛石、伊利石及三水铝石等,其含量在 20~60%;风化壳残留造岩矿物(主要有石英、微斜长石,其次是云母、角闪石等),其含量可达 30~50%,残留稀土矿物和副矿物主要有磷钇矿、独居石、褐钇铈矿、锆石、铈铁矿、磁铁矿、锡石和黑钨矿等,种类繁多,含量很少;新生稀土矿物,有方钍石、水磷铈矿,水镧矿及磷铈矿等,含量也很少。

6) 稀土的赋存形式。在风化壳淋积型稀土矿的矿石中,稀土元素的赋存状态是多相的,离子吸附相,单矿物相和类质同相及微固体分散相,各相稀土含量见表 2.6。

表 2.6 三个风化壳稀土矿稀土赋存状况

赋存状态	矿物	A 矿(701 矿)			B 矿(河岭矿)			C 矿(长岭矿)		
		矿物含量(%)	品位	分布率	矿物含量(%)	品位	分布率	矿物含量(%)	品位	分布率
离子相	高岭石类矿物	31.30	0.304	83.93	48.81	0.198	91.06	27.70	0.0415	23.91
	云母类矿物	4.02	0.117	4.39	1.61	0.029	0.22	4.78	0.436	4.71
	磁铁矿				3.0	0.0433	0.66			
	小 计			88.32			91.94			28.64
矿物相	磷钇矿	0.008	62.40	4.67				0.02754	60.20	37.68
	独居石				0.0091	65.13	2.98			
	氟碳铈矿				0.0095	74.77	3.53			
	褐钇铈矿			2.16				0.01719	67.06	26.16
	小 计			6.83			6.50			63.24
类质同相或固体分散相	高岭石类矿物	31.30	0.0082	2.40				27.70	0.0065	4.09
	云母类矿物	4.02	0.0185	0.69	1.61	0.0393	0.32	4.78	0.0116	1.25
	钾长石	22.13	0.0034	0.70	17.00	0.0046	0.39	26.63	0.00107	0.64
	石 英	41.69	0.0027	1.06	34.00	0.005	0.85	39.32	0.00175	1.54
	锆英石	微	0.605	微						
	小 计		0.107	4.85			1.56			7.52
	合 计			100.00			100.00			100.00

701 矿和河岭矿稀土主要赋存在离子相中,分别占 88.32%和 91.94%,长岭矿中的稀土则主要集中在矿物相,占 63.24%。

根据矿石中的稀土赋存状态的不同,可将风化壳稀土矿石分为风化壳混合矿石和单一风化壳离子相稀土矿石两类。

风化壳混合矿石 这类风化壳中稀土元素矿物,常出现有未风化的褐钇铈矿、独居石、磷钇矿、钍石等。而离子相被吸附在粘土矿物上,这类矿床可以采用综合回收矿物相稀土和离子相稀土,也可单独采离子相稀土,最好的工艺是综合回收。

单一离子相稀土矿 矿体中易风化的氟碳钙钇矿和氟碳钙铈矿等氟碳酸盐类矿物及硅酸盐矿物如硅铍钇矿几乎风化殆尽,难风化的矿物如独居石、磷钇矿偶见。离子相稀土品位一般在 0.05~0.2%之间,约占全相稀土品位的 85~95%,是典型的风化壳淋积型稀土矿,也是主要工业稀土矿床之一。

7) 稀土配分。风化壳淋积型稀土矿床依稀土配分可分为三种类型的矿床:重稀土风化壳淋积型稀土矿床,轻稀土风化壳淋积型稀土矿床和中钇富铈稀土风化壳淋积型稀土矿床。

就花岗岩而言,不同类型的岩类,其风化壳中离子相稀土的配分差别很大,见表 2.7。

表 2.7 几种典型花岗岩风化壳离子相稀土配分

元 素	白云母花岗岩	黑云母花岗岩			花岗斑岩	二云母花岗岩
La ₂ O ₃	2.10	20.0	8.45	27.36	29.84	13.09
CeO ₂	<1.00	1.34	1.09	3.07	7.18	1.30
Pr ₆ O ₁₁	1.10	5.52	1.88	5.78	7.41	4.87
Nd ₂ O ₃	5.10	26.00	7.36	18.66	30.18	13.44
Sm ₂ O ₃	3.20	4.50	2.55	4.28	6.32	4.04
Eu ₂ O ₃	<0.30	1.10	0.20	<0.3	0.51	0.23
∑CeO ₂	12.80	58.48	21.53	59.39	81.44	36.97
Gd ₂ O ₃	5.69	4.54	6.75	4.37	4.21	5.05
Tb ₄ O ₇	1.13	0.56	1.36	0.70	0.46	1.17
Dy ₂ O ₃	7.48	4.08	8.60	4.00	1.77	7.07
Ho ₂ O ₃	1.60	<0.30	1.40	0.51	0.27	1.07
Er ₂ O ₃	4.26	2.19	4.22	2.26	0.88	3.07
Tm ₂ O ₃	0.60	<0.30	1.16	0.32	0.13	1.47
Yb ₂ O ₃	3.34	1.40	4.10	1.97	0.62	1.98
Lu ₂ O ₃	0.47	<0.30	0.69	<0.30	0.13	0.47
Y ₂ O ₃	62.90	25.89	49.88	26.36	10.07	41.68
∑Y ₂ O ₃	87.47	39.57	78.46	40.79	18.54	63.03
矿床类型	富钇重稀土矿	中钇轻稀土矿	中钇重稀土矿	中钇轻稀土矿	轻稀土矿	无选择稀土矿

不同产地的风化壳淋积型稀土矿的离子相稀土配分相差甚大。例如,龙南稀土矿以重稀土为主,∑Y₂O₃>75%,它是典型的重稀土风化壳淋积型稀土矿床;寻乌稀土矿则以轻稀土为主,∑CeO₂>80%,它是典型的轻稀土风化壳淋积型稀土矿床,但大多数稀土都是富铈中钇稀土矿床或者接近于这种类型。

风化壳淋积型稀土矿床由于分布广,矿点多,采选容易,含中重稀土高,是极为重要的工业稀土矿床。

(2) 风化壳残积型稀土矿床。这种风化壳矿床的特点是,原岩风化后,稀土仍以矿物的形式赋存在风化壳土壤中,一般用重选、磁选和电选等联合流程就能回收它们。

在肯尼亚的蒙巴萨西南 80km 的姆利马丘,稀土矿物富集在宽广的覆盖在高度风化碳酸岩之上的残余土壤中,以土状隐晶质独居石存在和重晶石、磷钼铅石和烧绿石伴生。稀土品位在 REO 5%左右,储量估计有 6×10⁶t。

在巴西米纳斯吉拉斯州的某地风化很深的碳酸岩残余土壤中,烧绿石和磷灰石形成不相连的稀土矿物型风化壳矿床。稀土元素赋存在土状的独居石和磷铝锆石中,总储量估计有 $REO\ 12\times 10^4t$ 。

美国的波科斯德卡尔达斯高原的某碱性岩风化深度达 100m,其中有磁铁矿网状脉穿过。在该脉附近稀土元素和 Th 特别富集,局部富集带矿石品位为 $REO\ 4\%$ 和 $ThO_2\ 1\%$,估计 REO 储量在 1×10^6t 以上,深度不超过 15m,稀土元素赋存于褐帘石和其风化产物氟碳铈矿中。

我国里松褐钇铈矿床是开采多年的矿物型风化壳稀土矿床,稀土元素是作回收钽铈的副产品^[25]。该矿床的特点是品位低,成分复杂且波动大,有用矿物嵌布不均,污染严重。稀土和钽铈主要富集在粗粒黑云母花岗岩的岩相带中。花岗岩中含矿的基岩经过各种营力作用而风化呈松散矿岩,仍残留在基岩上部或稍作短距离搬运,层次没有明显分界线,但风化程度因受地形条件及营力作用不同而变化很大,位于山坡和溪流边,由于冲刷、切割作用其残留矿体很薄,而山顶的矿岩经风化后仍留下来保持其原状,故厚度较大,矿床的风化壳平均厚度 5.22m。有用矿物为褐钇铈矿、独居石、锆英石和钛铁矿。主要造岩矿物为石英、长石、黑云母,其总量占 95% 以上。伴生有用矿物主要有褐帘石、金红石、电气石、锡石、磁铁矿、黄铁矿、褐铁矿、榍石、钙铬石榴子石及伊利石等粘土矿物。

矿石中稀土元素含量 0.07~0.08%,赋存在褐钇矿和独居石中,占 14.23%,作为副产品回收具有一定的工业意义。

2.4.2 冲积砂稀土砂床^[26]

冲积砂矿床是岩石或矿石,包括已经形成的砂矿破碎物被河流搬运到适当地方,按粒度比重经水力作用分选和沉积而形成。冲积砂矿床往往有明显的层次,一般自上而下可以分出下列各层:

- 土壤层: 富含腐植质和植物残余物
- 泥炭层: 是覆盖在砂矿上的砂,粘土和有机质的沉积物
- 小砂砾层: 其中含些重矿物
- 粗砂砾层: 为主要含矿层位于基岩上
- 基岩: 砂矿的基底

由于冲积砂矿床是流水作用形成的,因此流速变化是造成砂矿物集中的重要原因。最有利于砂矿沉积的地区是河流的中游及中上游。

形成冲积砂矿床的必要条件为:上游含有稀土矿化的原岩(特别是其上风化壳发育);湿热多雨的气候条件;冲沟、河谷等有利的构造地形;地表的丰富水流等。通常宜于砂矿堆积的地方有:河流流速变缓部位,如河道弯曲的内侧;主流和支流汇合的近侧下方,如图 2.6 所示。

在河流前方有障碍,例如大石块、大树干等阻挡的地方,由峡谷到开阔地方如沙洲地方的外侧、河床坡度改变之处,由于河流地形变化,形成涡流影响流速的改变,也有利于重矿物聚集。

冲积砂矿床细分,还可以分为河床砂矿床、河谷砂矿床和阶地砂矿床。

这类矿床的特点是矿石品位不稳定,围岩界限难以确定,矿层变化也较大。但该类型矿床有用矿物多,开采方便,选矿容易,规模较小,十分适应乡镇企业开采。

冲积砂矿床的主要稀土矿物为独居石和磷钇矿,但位于桂、湘和川西一带的含褐钇铈矿花

岗岩地区则发育着褐钇铌矿砂矿。埃及的尼罗河岸也有大量的冲积砂矿床,稀土矿物主要有独居石,其它伴生矿物有锆石、钛铁矿等。

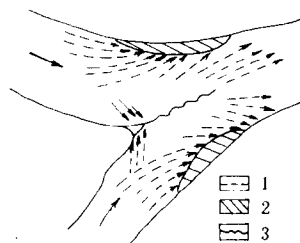


图 2.6 支流和主流汇合处所形成的砂矿

1. 汇合后流向; 2. 砂矿; 3. 最大流速带

2.4.3 海滨砂稀土砂矿床

海滨砂矿床是由海水的波浪及岸流的作用,使重砂矿物在海滨浪击地带富集形成。成矿物质主要是由河流搬运来的陆源碎屑,也有由海岸附近的岩石和矿床经海浪的侵蚀冲刷得来,局部地方还可以借风力搬运。

海滨砂矿床常分布在河口附近或离河口不远的地方。河流带来的重矿物,由岸流的搬运使之沿海岸分布,在拍岸浪的作用下它们被推到海滩,然后经回流和底流又带走其中轻的和细的物质。由此往复的作用,就可以产生极好的分选效果,重矿物得到充分富集。

海滨砂矿床多呈狭长的带状,沿海岸分布,绵延数十公里,有时可达百余公里。含矿层厚度由岸向海逐渐变薄,很少超过 1m,但也有几米厚的海滨砂矿床。

有些较老的海滨砂矿因海岸上升,就成了海滨阶地砂矿床;如果海岸下降则成为海滨埋藏矿床。近代的海滨砂矿床大致位于海平面附近。

海滨砂矿床一般重矿物很集中,含量可达 80%,重砂颗粒小,圆度高,直径很少超过 3mm,含矿层和不含矿层交替产出,平铺于地表,最富的矿体常位于涨潮线和退潮线之间的滨砂带。

海滨砂矿是具有工业意义的主要现代砂矿,主要矿物有钛铁矿、磁铁矿、金红石、锆英石、石英砂、锡石、黄金、黑钨矿及稀土矿物。稀土矿物主要是独居石和磷钇矿。独居石含量为重矿物的 5~10%,砂矿的 0.1%,所占比重并不大,但独居石和磷钇矿作为其它重矿物如钛铁矿、锆石和金等回收时的副产品产出,经济意义还是很大。

海滨砂矿广泛分布在世界各沿海岸国家,主要产地有巴西、印度、澳大利亚和中国。此外,新西兰、南非、几内亚、科特迪瓦、纳米比亚、坦桑尼亚、塞内加尔等都有产出。

巴西海滨砂矿主要分布在巴伊亚州的里约热内卢卡纳维里拉沿海,重矿物的组成主要是独居石、白钛矿及锆石,埃斯比利多桑多的独居石储量 33000t。

印度南部海岸含有大量的海滨砂,重矿物含量很高,且富含独居石,例如在马纳范拉库利奇砂矿中重矿物占 80%,独居石含量 5%;在略拉拉邦砂矿中重矿物占 75%左右,独居石占重矿物的 1~2%。两个矿生产的产品主要有钛铁矿和少量锆英石、金红石和硅线石。

澳大利亚海滨砂矿主要分布在西海岸珀思以北的半德兰地区。砂矿的主要矿物为钛铁矿、独居石、金红石、白钛矿和锆石。澳大利亚的海滨砂的独居石产量很大,在世界上占有很高地位。

中国海滨砂矿床主要分布在中国南部海岸和台湾东北海岸及海南岛海岸,主要以钛铁矿为主,副产独居石、磷钇矿和锆石。最著名的这类矿床有南山海海滨砂矿和沙老钛矿。

海滨砂矿床有一个共同特点,就是易采选,并可综合回收其它矿物,是稀土矿物独居石和磷钇矿的主要来源之一,具有很大的经济价值。

2.5 其它伴生稀土矿床

2.5.1 加拿大埃利奥特湖含稀土铀砾岩型矿床

它属于钛铀矿-晶质铀矿-钍沥青铀矿砾岩变质砂砾矿床,矿石中含有钛铀矿、晶质铀矿、钍沥青铀矿、独居石、锆石和金。有价元素有铀、钍、金和稀土元素。加拿大、南非和巴西都产,是钇族稀土极重要来源,可在湿法提铀和金时副产稀土。

稀土主要赋存于钛铀矿中,稀土平均品位为 $0.027\sim 1.8\%$ 。由于这种矿床储量极大,有用组分贵重,回收工艺也比较简单,故具有重大的工业意义,在加拿大已开采多年。

2.5.2 含稀土的奥林匹克坝矿床

澳大利亚南部的奥林匹克坝稀土-铜-铀-金-铁矿床规模较大,矿床面积为20多平方公里,矿化垂直厚度为几十至几百米,矿床至少含有 $2\times 10^9\text{t}$ 矿石。矿层同存在中元古奥林匹克坝的单一矿屑岩、多矿屑岩和富铁沉积角砾岩中,其中Cu的平均品位 1.6% , U_3O_8 为 0.006% ,Au为 0.6g/L ,稀土REO为 $0.24\sim 0.45\%$ 。

稀土元素矿物主要是氟碳铈矿和磷铈铝矿,它们的颗粒很细,存在于角砾岩的基质中,常与绢云母、赤铁矿和萤石伴生。

该矿床Cu、Au和U等有价值元素都很高,稀土元素可作为采选它们的副产品回收,具有很大的工业价值。

2.5.3 含稀土磷块岩矿床

在磷块岩中常有稀土元素,Sc,U,V,Zr,Sr,I和Se等诸元素富集。稀土在磷块岩中含量为 0.08% 。在磷矿石中未发现稀土元素独立矿物,稀土是以类质同象进入细小的磷灰石晶格中,其稀土平均组成以钍族稀土占优势,但也有少量磷块石钇族稀土含量高。

云南某磷矿石含REO $0.00\sim 0.11\%$,其中钇占稀土总量的 $1/3$ 。新华磷矿中REO为 $0.0n\sim 0.n\%$,其中钇族稀土占 $45\sim 50\%$,钇占 $35\sim 40\%$,稀土配分为 La_2O_3 15.88% , CeO_2 17.12% , Pr_6O_{11} 3.79% , Nd_2O_3 14.17% , Sm_2O_3 2.67% , Eu_2O_3 0.77% , Gd_2O_3 2.98% , Tb_4O_7 0.4% , Dy_2O_3 2.36% , Ho_2O_3 0.50% , Er_2O_3 1.29% , Tm_2O_3 0.34% , Yb_2O_3 0.78% , Lu_2O_3 0.16% , Y_2O_3 36.79% 。这两个磷矿氧化钇含量很高。

2.5.4 含稀土伟晶岩矿床

含稀土伟晶岩是人类最早开发利用稀土元素的矿床之一,因其矿物粒度大,易为人们发现。中国也早在50年代后期就辽宁、内蒙古含稀土矿物的伟晶岩进行过研究(现已发现有含易解石伟晶岩),江西有含磷钇矿伟晶岩等。但这些稀土矿物在伟晶岩中分布不均,伟晶岩的稀土平均品位很低,规模很小,无单独开采价值,有时只在采云母、长石或石英过程中顺便回收些大晶体的稀土矿物。

2.6 国内外稀土矿床主要工业类型

国内外稀土矿床主要工业类型分别列于表 2.8 和 2.9。

表 2.8 中国稀土矿床主要工业类型

工业矿床类型	工业价值	主要稀土矿物	产 地
1. 白云鄂博式铁稀土铈矿床	规模巨大,品位高,为最重要工业类型	氟碳铈矿,独居石	内蒙古
2. 石英、重晶石碳酸盐脉状矿床	小至大型,品位高,重要工业意义	氟碳铈矿	鲁、川
3. 海滨砂矿	规模较大,易采选,是较重要工业类型	独居石,磷钇矿	粤、琼、桂
4. 花岗岩、火山岩风化壳淋积型稀土矿床	稀土品位低,规模有大、中、小,易采选,适合地方开采	轻稀土元素,中钇富铈元素,重稀土元素	赣、粤、湘、闽、桂、滇
5. 稀有稀土金属矿床	规模较大,可采选,有一定工业意义,尚未开采	兴安石,独居石	内蒙古
6. 风化壳残积型稀土矿床	规模较大,品位低,易采选,曾开采过	褐钇铈矿,磷钇矿,独居石	赣、粤、湘、川
7. 冲积砂稀土矿床	规模小,易采选,适合地方开采	独居石 褐钇铈矿	湘、桂、川
8. 含稀土磷矿石矿床	选磷矿石时应加以回收,矿床规模有大、中、小三种	稀土磷灰石	滇、湘、鄂、桂

表 2.9 国外稀土矿床主要工业类型

工业矿床类型	工业价值	主要稀土矿物	产 地
1. 氟碳铈矿的重晶石-碳酸岩矿床	规模大,品位高,易采选,是重要工业矿床	氟碳铈矿	美国芒廷帕斯
2. 海滨砂矿床	规模大,品位高,易采选,极重要工业矿床	独居石	印度、澳大利亚、巴西、美国
3. 冲积砂矿床	规模小,易采选	独居石、磷钇矿、黑稀金矿	美国、巴西、马来西亚
4. 石英-独居石脉矿床	规模中等,矿床含铜高,经济意义大	独居石	南非
5. 磷灰石-霞石岩矿床	规模巨大磷矿伴生回收稀土	磷灰石	前苏联、科拉半岛
6. 钛铈矿-晶质铈矿钽沥青铈矿砾岩矿床	重要铈的稀土伴生矿工业意义较大	黑稀金矿	加拿大、南非、巴西
7. 含氟碳铈矿的重晶石石英脉矿床	规模中等,易采选,工业意义较大	氟碳铈矿	布隆迪
8. 磷钇矿-锡伴生矿床	选锡矿时伴生回收稀土,工业意义较大	磷钇矿	马来西亚

参考文献

- [1] 稀土编写组编, 稀土, 冶金工业出版社, 1978, 88~118。
- [2] 王中刚等, 稀土元素地球化学, 1989, 科学出版社, 343~363。
- [3] 秦国翰, 稀土, 1980, No. 2, 66。
- [4] 施泽民, 稀土, 1992, Vol. 13, No. 3, 1。
- [5] 蒋明全, 矿床地质, 1992, Vol. 11, No. 4, 7。
- [6] 施泽民, 牯牛坪稀土矿床稀土元素的赋存状态及综合利用研究报告, 1990。
- [7] 白 鸽, 地质科学院矿床地质研究所所刊, 1980, Vol. 1, No. 1, 10。
- [8] 丁孝石等, 岩矿测试, 1984, Vol. 3, No. 1, 12。
- [9] 亨德森, 稀土元素地球化学, 1989, 地质出版社。
- [10] 孙延绵等, 全国稀有元素地质会议论文集, 第一集, 1974, 地质出版社。
- [11] 李 石, 地球化学, 1980, No. 4, 10。
- [12] 白 鸽, 矿床地质所所刊, 1985, No. 1, 13。
- [13] 地质情报所编, 国外矿产资源概况, 1980。
- [14] 山东地质二队, 全国稀有元素地质会议论文集, 第一集, 1974, 地质出版社。
- [15] 白 鸽, 稀土, 1980, No. 1, 48。
- [16] 白 鸽, 矿床地质所所刊, 1987, No. 1, 3。
- [17] 胡淙声等, 江西地质, 1988, No. 1, 3。
- [18] 温佩琴等, 福建地质科技情报, 1987, No. 2, 1。
- [19] 白 鸽, 全国风化壳淋积型稀土矿会议论文集, 1992, 赣州, 11。
- [20] 陶克捷, 全国风化壳淋积型稀土矿会议论文集, 1992, 赣州, 24。
- [21] 陶克捷, 中国稀土学会第二届学术会论文集, 第一分册, 中国稀土学会编, 1990, 21。
- [22] 中国地质矿产年鉴编辑部编, 中国地质矿产年鉴 1990, 1991, 地质出版社, 39。
- [23] 王启荣, 全国风化壳淋积型稀土矿会议论文集, 1992, 31, 赣州。
- [24] 池汝安, 稀土, 1984, No. 4, 49。
- [25] 游明辉, 有色金属, 1980, No. 1, 13。
- [26] 袁见齐等, 矿床学, 1985, 地质出版社, 194~195。

第三章 稀土矿物

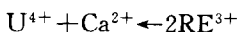
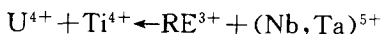
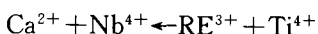
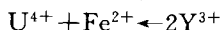
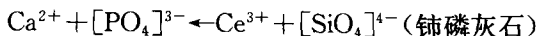
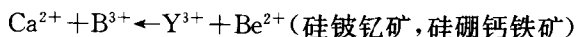
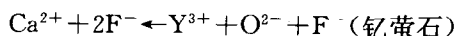
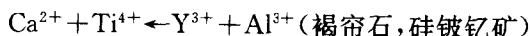
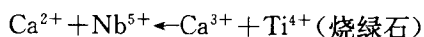
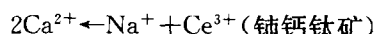
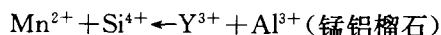
目前,已知的稀土元素矿物多达 250 多种^[1,2]。它们可分为稀土元素的独立矿物和副矿物^[3]。所谓稀土元素独立矿物是指稀土元素作为主要的或者基本含量的矿物,在矿物的化学组成中,稀土元素有一定的位置,稀土含量大小不等,诸如氟碳铈矿和独居石等。稀土元素副矿物则是指一些非稀土元素矿物,由于类质同象置换,使得这些矿物中稀土含量大于 5%,例如榍石,它们也属于稀土矿物,其中有的仍有工业利用价值。另外,在一些造岩矿物中,稀土元素常作痕量元素掺入,产生众多且复杂的含稀土极少的矿物,有时可以把它认为是非稀土矿物范畴。

3.1 稀土矿物特性

稀土元素矿物特征主要有以下五点:

(1) 赋存形式多^[3]。稀土元素在地壳中主要以四种形式存在:①呈独立的矿物相,例如氟碳铈矿等。②以类质同象进入矿物中,包括锆石、石榴子石等副矿物和长石、云母等造岩矿物。③呈不溶的氧化物或氢氧化物胶体附着相,例如 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。④呈可交换的水合阳离子形式被粘土矿物吸附,例如,中国江西的龙南矿和寻乌矿。

(2) 类质同象置换活跃。稀土元素矿物很多,除了它的赋存形式多外,更主要是稀土元素与相邻的元素 Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th 等在成矿过程中容易发生类质同象置换,稀土元素进入某些矿物,其可能置换方式是



此外,“内潜同晶”作用在稀土矿物中比较发育。例如在一些稀土矿物中,虽然稀土元素含量不高,但 16 个稀土元素之间都有严格的比例,就是内潜同晶作用的结果。

(3) 伴生产出。由于各种稀土元素的原子结构与晶体化学性质十分相似,因此,在自然界发现的稀土矿物中,它们都是伴生产出。一般情况下,在各类岩石矿物中,只要发现稀土元素,其它成员也一定存在,尚未发现单一稀土元素的稀土矿物。

(4) 具有放射性。由于类质同象取代的结果,放射性元素铀、钍会进入稀土矿物结晶构造中,使得大部分稀土矿物都具有放射性,有的稀土矿物中铀、钍含量很高,放射性极强。

(5) 成盐矿物的阴离子多,稀土元素是典型的亲氧元素或亲石元素。在自然界中很少有硫酸盐和尚未见的硫化矿,多呈氧化物,硅酸盐,碳酸盐,氟碳酸盐,磷酸盐,氟化物,砷酸盐,钒酸盐等。此外,还有碳-磷,碳-硅等复合盐稀土矿。另有一类很特殊的准稀土矿物,稀土离子以水合阳离子吸附在粘土矿物上称为吸附稀土的粘土矿物。

3.2 稀土硅酸盐矿物

稀土硅酸盐是最多的一种稀土矿物盐类,它有 53 种。若把吸附稀土的粘土矿物这一准稀土矿物即龙南矿和寻乌矿加在内,有 55 种矿物,见表 3.1。

表 3.1 稀土硅酸盐矿物

矿物名称	英文名称	化学式	REO(%)
氟硅钙钠石	Agrellite	$\text{Na}_x\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$	3.8
褐帘石	Allanite	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	18~29
钇褐帘石	Allanite-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	10.3~10.8
硅碱钙钇石	Ashcroftite	$\text{KNaCaY}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
铈硅磷灰石	Britholite	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	54.5~60.5
钇硅磷灰石	Britholite-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	54.4~57.2
硅铈铈矿	Buszite	$(\text{Ce}, \text{Er}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_7(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{28}$	70.0~72.5
碳酸钙钇石	Caysichite	$(\text{Y}, \text{Ca})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36.2
钙钇铈硼硅矿	Cakybeborosilite	$\text{CaYBaBSi}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	
钙硅铈钇矿	Calciogadolinite	$\text{CaYFe}^{3+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	
硅铈石	Cerite	$(\text{Ce}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_7(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{28}$	70.0~72.5
硅铈铈铁矿	Chevkinite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	38~44
硼酸钇钙石	Hellandite	$(\text{Ca}, \text{Y})_6(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_4\text{B}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	35~40
硅铈铈钇矿	Ilmaussite	$\text{Ba}_2\text{Na}_4\text{Ce}, \text{Fe}^{3+}, \text{Nb}_2\text{Si}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10.6
羟硅钇石	Iimoraite	$\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_3$	66
伊拉克石	Iraqite	$(\text{K}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Ca}, \text{Na}, \text{La})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	15.1
硅铈铈钇石	Joaquinite	$\text{Ba}_2\text{NaCe}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH}, \text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	11~12
碳硅铈钙石	Kainosite	$\text{Ca}_2(\text{Ce}, \text{Y})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	
水硅铈钇铈石	Karnasurite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}, \text{P})_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16~18

续表 3.1

矿物名称	英文名称	化学式	REO(%)
硅铈石	Keiviyite	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	76.4
硅铈铈钠石	Laplandite	$\text{Na}_4\text{CeTiPSi}_7\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	16.8
龙南矿 ^[4]	Longnanite	$(\text{Y}^{3+}, \dots)[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
黑稀土矿	Melanocerite	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{Si}, \text{B})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	43.5
硅碱钇石	Monteregianite	$(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Y}, \text{Ca})_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	12
层硅铈钇矿	Mosandrite	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Ti}(\text{SiO}_4)_2\text{F}$	22
硅铈铈钇石	Nordite	$(\text{La}, \text{Ce})(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Na}_2(\text{Na}, \text{Mn}) \cdot (\text{Zn}, \text{Mg})\text{Si}_6\text{O}_{17}$	20~21
氟硼硅铈钠石	Okanoganite	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ca})_{12}\text{Si}_6\text{B}_2\text{O}_{27}\text{F}_{14}$	64.8
铂硅铈铈铁矿	Perrierite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2$ $(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	40.1
磷硅铈钠石	Phosinaite	$\text{H}_2\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)$	13
氟硅铈矿	Rowlandite	$\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{F}, \text{OH})$	57.1
磷硅铝铈钙石	Saryarkte	$\text{Ca}(\text{Y}, \text{Th})\text{Al}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4, \text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11
硅铈稀土矿	Semenovite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Na})_{10\sim 12}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Si}, \text{Be})_{20} \cdot (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{48}$	19
硅铈钠石	Snzhinite	$\text{Na}_3\text{CeSi}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21
菱硼硅铈矿	Stillwellite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})\text{BSiO}_5$	59.4
铈硅铈铈矿	Strontio-chevkinite	$[\text{Sr}_2(\text{La}, \text{Ce})_{1.5}\text{Ca}_{0.5}]_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ $\cdot \text{TiZr}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	
塔吉克石	Tadzhikite	$\text{Ca}_3(\text{Ce}, \text{Y})_2(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$	
硅铈石	Talenite	$(\text{Y}, \text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$	49.2~51.7
汤硅铈石	Tombaithite	$\text{Y}_4(\text{Si}, \text{H}_4)_4\text{O}_{12-x}(\text{OH})_{4+2x}$	
红铈石	Thalenite	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$	57.1~66.3
钍石	Thorite	ThSiO_4	<7.18
钍脂铅铈矿	Thorogummite	$(\text{U}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{Pb})_3\text{SiO}_4\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<5.2
钪铈石	Thortveitite	$(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$	<18
榍石	Titanite	CaTiSiO_5	<12
羟硅铈矿	Toernebohmite	$(\text{Ce}, \text{La})_3\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$	62.3
宁静石	Tranquillityite	$\text{Fe}_8^{3+}(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$	<5.5
硼硅铈矿	Tritomite-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Fe}^{2+})_5(\text{Si}, \text{B}, \text{Al})_3 \cdot (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$	28~50
硼硅铈矿	Tritomite	$(\text{Ca}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})_5(\text{Si}, \text{B})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$	42~45

续表 3.1

矿物名称	英文名称	化学式	REO(%)
羟硅铝钇石	Vyuntspakhite	$(Yb, Y)_4Al_2AlSi_5O_{18}(OH)_5$	44.5
羟硅铝镱石	Vyuntspakhite(Yb)	$Y_4Al_2AlSi_5O_{18}(OH)_5$	49
兴安矿	Xinganite	$(Y, Yb)BeSiO_4(OH)$	
镱兴安矿	Xinganite-(Yb)	$(Yb, Y)BeSiO_4(OH)$	
寻乌矿	Xunwuite	$(Ce^{3+}, La^{3+} \cdots)[Al_4Si_4O_{10} \cdot (OH)_8] \cdot 4H_2O$	
氟硅钪钇石	Yftisite	$(Y, Dy, Er)_4(Ti, Sn)O(SiO_4)_2(F, OH)_6$	40
硅钪钇矿	Yttrialite	$(Y, Th, U)_2[Si_2O_7]$	49.30~51.70
锆石	Zircon	$ZrSiO_4$	<17.7

在稀土硅酸盐矿物中,我国出产 22 种,其中兴安矿、龙南矿及寻乌矿是在我国首次发现,前者在内蒙古发现,后者则在江西的寻乌和龙南。

稀土硅酸盐矿物,其组成和稀土含量变化很大。有的稀土含量高达 76.4%,例如钪钇石,有的则很少不到 5.5%。稀土配分有的强烈选择铈,有的则选择钇,更有趣的是有的则选择镱,但大部分则是任意配分型。比较有特点的稀土矿物分述如下。

(1) 硅钪石-钪钇石。它们的晶体结构几乎相同,都是产于伟晶岩中,硅钪石是具有富 Fe 和富 Th 的变种,常与褐钇铈矿、硅钪钪矿、褐帘石及硫铁矿等共生。

几种硅钪石的稀土组成都是以钪为最大值。钪钇石常与黑稀金矿、铈铁金红石、独居石和黑云母共生。钪钇石是含钪较高的少数几个独立钪矿物之一。

(2) 硅镱石-羟硅铝镱矿。博罗丁(1983)在前苏联科拉半岛的天河石伟晶岩中发现了硅镱石,稀土总量 REO 为 76.4%,其中 Yb_2O_3 的含量占稀土元素总量的 72%,相反 Y_2O_3 只有 1.3%,这在内生作用中稀土如此奇特的分异现象十分罕见。另外的一个富镱的稀土矿——羟硅铝镱矿,也是富镱,并且也产于该天河伟晶岩中。造成这种现象的原因尚不清楚,有待进一步研究。

(3) 红钪石-羟硅钪石。在结构上与钪钇石类似,也产于花岗伟晶岩中,在科罗拉多发现的红钪石晶体包在褐帘石中并一起被萤石交代。

羟硅钪石产于日本的石芙微斜长石伟晶岩中,是由红钪矿蚀变而形成的,矿物中 REO 含量达 66%,并强烈选择 Y。

(4) 锆石-钪石。稀土在锆石中呈类质同象形式存在,即发生 $Y+P \rightarrow Zr+Si$,除个别产在碱性岩中的锆石外,大都以重稀土为主。在酸性岩中,它对 Yb, Lu 的分配系数要比 Ce, La 大百倍以上。

锆石是在酸性和碱性岩中广泛分布的矿物,在碳酸岩中和热液的沸石脉、碳酸盐脉及萤石脉中都有产出。在伟晶岩中锆石常与稀有元素矿物如铈钽铁矿、褐钇铈矿、褐帘石、钪石,独居石等密切共生。由于锆石物理化学性质稳定,难以风化,故在砂矿中广泛分布,有时可富集成矿。

钪石中往往含有一定量稀土元素,并以 ΣCe 为主,也报道说在伟晶岩中发现钪石 REO 达

20%，且主要为重稀土，表明钽石中稀土配分也是任意选择型。

(5) 宁静石。这是由于太空技术的发展，人们在月球上采到的矿石，它呈薄板状晶体在月球的玄武岩中发现，其中 REO 含量较低，仅有 5.5%。

(6) 榍石。榍石是一种分布极广的含稀土副矿物，常常在片岩和片麻岩等变质岩中见到。此外，还发现了榍石的变种——钇榍石，氧化稀土含量 $(Y, Ce)_2O_3$ 12%。在榍石的结晶中，Ca 为 7 次配位，Ca-O 间距离为 2.28~2.65nm，相应比磷灰石中 Ca-O 距离小，因此榍石对重稀土分配系数要比磷灰石大，Fleischer 对不同产状的榍石进行研究，得出轻稀土含量是随碱性伟晶岩、碱性岩、辉长石和辉石岩到花岗闪长岩，花岗岩和花岗伟晶岩顺序逐渐减小，而重稀土包括钇的含量则随之增大。

在闪长岩中榍石主要与长石、霞石、纯钠辉石、锆石及磷灰石伴生。在矽卡岩中与透辉石、石榴子石、绿帘石、绿泥石及磁铁矿共生。

(7) 钇磷灰石-铈硅磷灰石。它们是一对端元矿物，铈硅磷灰石比较常见。据张建洪等报道钇硅磷灰石为乳白、玫瑰色，密度 4.35，二轴晶正光性，单斜晶系。

钇硅磷灰石是具有近似磷灰石型结构的 Y, Ca 和 RE 硅酸盐矿物 $(Y, Ca)_5[(SiO_4)_3](OH, F)$ ，曾在日本及前苏联等地发现，我国于 1978 年在河南信阳灵山岩体强烈硅化带中也发现了这种矿物^[5]。

钇硅磷灰石，具有油脂光泽，颗粒大小为 0.15~0.40mm，很少完整晶形，矿物性脆，呈贝壳状断口，具有电磁性，伴生稀有金属矿物、褐钇铈矿、铈钇矿、锆石、榍石、褐帘石和磷钇矿等。

(8) 褐帘石-钇褐帘石。褐帘石是任意配分型的矿物，一般可根据稀土在该矿石构造中的位置有效地反映矿物结晶时介质的稀土组成。但最近 Brooks 对北爱尔兰墨岩中褐帘石对玻璃基质的稀土元素分配系数研究后认为，该矿物是选择轻稀土的。在 1980 年，Exley 对不同岩石进行研究，发现了褐帘石稀土组成有变异现象。实际上，它们是绿帘石矿物的一个富铈或富钇的端元矿物，其化学成分上受 $Ca^{2+} + Al^{3+} \rightarrow RE^{3+} + Fe^{2+}$ ，这一对偶离子所控制，它们是花岗岩、花岗闪长岩、二长岩、正长岩及碳酸岩中的特征副矿物，在与之有关的伟晶岩、夕卡岩中也有产出，此外还见于火山岩中。它是易风化的稀土矿物，解离出的稀土离子是风化壳淋积型稀土矿中离子相稀土的主要来源之一，特别是对轻稀土型风化壳淋积型稀土矿。

(9) 硅铈钇矿-硅铈铈矿。在表生条件的作用下，这两个矿物都不稳定，在内蒙古伟晶岩中发现硅铈钇矿风化成红色的高岭土及水碳钙钇矿，在西华山地区硅铈钇矿在后期热液蚀变作用下变为直氟碳钇钙矿。

陶克捷(1990)认为江西稀土矿的形成是由原岩中硅铈钇矿随原岩风化时释放出稀土离子被吸附在粘土矿物上，因此，原岩中的硅铈钇矿的多少是形成这种矿条件之一。

硅铈钇矿类矿物是任意配分型矿物，其另一个端元矿物是硅铈铈矿。前者主要产于酸性岩及其有关岩石中，而在碱性岩系中则以选择 ΣCe 的硅铈铈矿产出。

(10) 龙南矿-寻乌矿。这类矿物属于吸附型稀土矿物，是一个相对稳定且在电解质溶液通过时，稀土会发生流动的特殊稀土矿物。稀土配分是任意选择型，其中龙南矿选择 ΣY ，寻乌矿则选择 ΣCe ，它们互为端元矿物。自 1969 年首次在龙南发现这种矿后，相继在广东、福建、广西、湖南和云南等地发现，它们的配分变化很大，多数出现亏铈，呈中重稀土高的特殊稀土配分类型。

3.3 稀土氧化物矿物

稀土氧化物矿物的种数仅次于稀土硅酸盐矿物,约有 50 种,可分为两个亚类即简单氧化物和铈、钽铌酸盐的复杂氧化物矿物。它们有些具有工业应用价值,但都是作为采选其它矿物的副产品被回收。例如褐钇铌矿、钽铀矿等,前者是在采选铈钽矿时被回收,后者则在开采铀矿时得到回收。在这些复杂氧化物矿物中,几乎都富含 Nb, Ta 和 Ti, Zr 等金属。它们列于表 3.2。

表 3.2 稀土氧化物矿物

矿物名称	英文名称	化学式	REO(%)
易解石	Aeschnite	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	25~29
铈易解石	Aeschnite-(Nd)	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	30.1~39.8
钇易解石	Aeschnite-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	21.4~36.5
贝塔石	Betafite	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH})$	1~2.7
钽铀矿	Brannerite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$	11.6
方铈石	Cerianite	$(\text{Ce}^{4+}, \text{Th})\text{O}_2$	84.5
铈烧绿石	Ceropyrochlore	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	
铈钨华	Cerotungstite	$\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$	24.1
铈铁铈矿	Crichtonite	$(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn})_{21}\text{O}_{36}$	20.7
镧铈铁铈矿	Davidite	$(\text{La}, \text{Ce})(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{20}(\text{O}, \text{OH})_{38}$	6.7~17
黑稀金矿	Euxenite	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	30
铈钙矿	Fersmite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6$	4.0~15.9
褐钇铌矿	Fergusonite	YNbO_4	36~42
β -褐钇铌矿	Fergusonite-beta	$\beta\text{-YNbO}_4$	35.2
褐铈铌矿	Fergusonite-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{NbO}_4$	46.9
β -褐铈铌矿	Fergusonite-beta-(Ce)	$\beta\text{-(Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{NbO}_4$	48.5
褐铈铌矿	Fergusonite-(Nd)	$(\text{Nd}, \text{Ce})\text{NbO}_4$	57.4
β -褐铈铌矿	Fergusonite-beta-(Nd)	$(\text{Nd}, \text{Ce})\text{NbO}_4$	55.0
黄钇钽矿	Formanite	YTao_4	33.0
黑铝钙石	Hibonite	$(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Mg})_{12}\text{O}_{19}$	3.5
铁铈钇铌矿	Ishikawaite	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	
钽稀金矿	Kobeite	$(\text{Y}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	
铈铈钙铈矿	Loparite	$(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	28.7~34.6
钽铈钙矿	Loveringite	$(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{Mg})_{21}\text{O}_{36}$	6
钽铈钽矿	Loranskite	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})\text{ZrTaO}_6$	

续表 3.2

矿物名称	英文名称	化学式	REO(%)
钛铈钠矿	Murataite	$(\text{Na}, \text{Y})_4(\text{Zn}, \text{Fe})_3^{2+}(\text{Ti}, \text{Nb})_6\text{O}_{16}(\text{F}, \text{OH})_4$	21.6
铌易解石	Niobo-aeschynite	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	31
铌铈易解石	Niobo-aeschynite-(Nd)	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	26.0~37.5
铌钛铈矿	Niotineodite	$(\text{Nd}, \text{Ce})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	39.2
铌铈钇钙矿	Polymignite	$(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Zr})\text{O}_4$	13
复稀金矿	Polycrase	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	
铅烧绿石	Plumbopyrochlore	$(\text{Pb}, \text{Y}, \text{U}, \text{Ca})_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	5
烧绿石	Pyrochlore	$(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	0.7~4.8
铌钇矿	Samarskite	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Pb})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Sn})_2\text{O}_6$	14.4~23.0
铈铈贝塔石	Schettelignite	$(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Sb}, \text{Mn})_2(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{W})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})$	6
方钍石	Thorianite	$(\text{Th}, \text{U}, \text{RE})\text{O}_2$	0.27~8.1
钽铌易解石	Tantalaeschynite-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	
钽黑稀金矿	Tanteuxenite	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	24.7~25.9
铈易解石	Uranoeschynite	$(\text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Y}, \text{Ca})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	15.81~17.48
铈烧绿石	Uranpyrochlore	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	2.4
铈细晶石	Uranmicrolite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	
铈铌钇矿	Uransamarskite	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	
维铈钙矿	Vigezzite	$(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	
铌贝塔石	Yttrobetafite	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH})$	9.1~16.6
铌细晶石	Yttromicrolite	$(\text{Y}, \text{Ca})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{OH})$	18.42
钛铌钍矿	Yttrocrasite	$(\text{Y}, \text{Th})(\text{Ca}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	28
铌铈烧绿石	Yttrpyrochlore	$(\text{Y}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{U})_{1-2}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$	10.8~12.8
铌钨华	Yttrotungstite	$\text{YW}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$	20.7
铌钽铁矿	Yttrotantalite	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe})^{3+}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$	16.9~18.4
铁铈钍矿	Zirkelite	$(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_7$	2.5

在氧化物矿物中,我国产有23种。其中有6种是首次在我国发现,并且都是在白云鄂博矿区,这六种矿物是褐铈铌矿、 β -褐铈铌矿、褐铈铌矿、 β -褐铈铌矿、铈易解石和铈钛铈矿。

3.3.1 简单稀土氧化物矿物

(1) 方铈石。在碱性介质中,四价铈十分稳定,因此可形成稳定的二氧化铈-方铈石矿。它主要产于碱性岩、碳酸岩及某些稀土元素矿床中,它可由氟碳铈矿蚀变而成。例如白云鄂博矿床中的方铈石。由于四价铈的离子半径和电价与其它三价稀土离子相差较大,导致对 Ce^{4+} 的置换很有限,因此,该矿极为富铈,其它稀土元素极低的特征, $\text{Ce}/\text{La} \approx 16$ 。但也有其它稀土含量很高的方铈石,例如,白云鄂博矿区产的方铈石,其它稀土元素 $\Sigma(\text{La}, \text{Nd}, \dots)_2\text{O}_3$ 含量在

37.41~45.52 的范围内。在风化壳淋积型稀土矿中,也发现有不少的方钨石,它是由花岗岩和火山岩等岩石中的含铈副矿物风化产生的,三价铈很容易被氧化成 CeO_2 ,形成新生的稀土矿物方钨石。

(2) 铈钨华-钇钨华。它们是一对端元矿物,表明稀土钨华中,稀土配分是任意型。钇钨华产于马来西亚锡矿床,铈钨华在乌干达及卢旺达钨矿床中作为次生矿物产出。在我国的钨矿中也有产出。

(3) 铈铌钙钛矿。它是钛、铌、钽和稀土的复合矿物。是钠、钙和稀土的钛铌酸盐。矿物的组成变化较小,主要是铈组稀土,铈铌钙钛矿在矿石中含量在 3~6% 之间,共生的矿物有霓石 $NaFe(Si_2O_6)$,霞石 $Na[AlSi_3O_8]$ 和长石 $[K,Na][AlSi_3O_8]$ 。霓石含量为 10~20%,而霞石和长石的含量 60~70%,杂质磷灰石是前苏联铈组稀土的主要原料。

3.3.2 铌-钽-钛复杂稀土氧化物

铌-钽-钛复杂稀土氧化物是极其复杂的一类矿物^[6]。本类矿物主要是稀土元素,铌、钽的原料在自然界分布较广,有些矿物具有工业意义。

矿物的化学通式为:

$A_mB_nX_p$

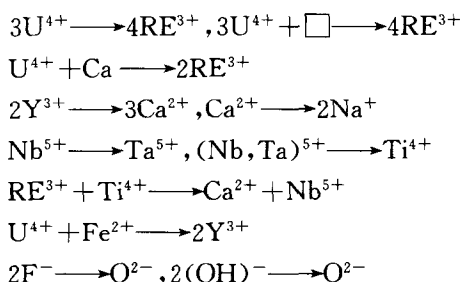
其中, $A=Ca^{2+}, Na^+, RE^{3+}, U^{4+}, Th^{4+}, Fe^{2+}$;
 $B=Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}$;
 $X=O^{2-}, OH^-, F^-$ 。

根据三组原子间的比值,本类矿物可分为三种类型,共五族矿物,其分类见表 3.3。

表 3.3 铌-钽-钛复杂稀土氧化物矿物分类

化合物类型	晶 系	族	亚 族	化学成分特点	代 表 矿 物
$A_2B_2X_7$	等轴	烧绿石族	烧绿石亚族	$Nb+Ta>2Ti$ $Nb>Ta$	烧绿石 钇烧绿石
			细晶石亚族	$Nb+Ta>2Ti$	细晶石
			贝塔石亚族	$Ta\geq Nb$	贝塔石
				$2Ti\geq Nb+Ta$	钇贝塔石
ABX_4	四方	褐钇铌矿族		$Nb>Ta$ $Ta>Nb$	褐钇铌矿 黄钇钽矿
AB_2X_6	斜方	黑稀金矿族		$Nb, Ta>Ti$ $Ti>Nb, Ta$	黑稀金矿 复稀金矿
		易解石族		$Nb>>Ta$ $Ti>>Ta$	易解石 钇-易解石
	单斜	铌钇矿族		$Nb>>Ti$	铌钇矿
				$Nb>Ta$	

在 A 组阳离子和 B 组阴离子中广泛存在着完全的和不完全的,等价的或者异价类质同象取代:



错综复杂的置换关系,使得本类矿物的化学成分极其复杂,各族矿物之间和各矿物种之间的稀土含量差别都较大,不同产状的同一种矿物的稀土含量变化也大。铈在本类矿物中的价态除了+3价外,还有+4价。

矿物的晶体结构有4种类型,即配位型、链状型、层状型和架状型。

配位型结构:烧绿石族矿物,褐钇铌矿族矿物。

链状型结构:铌钇矿族矿物。

层状型结构:黑稀金矿族矿物。

架状型结构:易解石族矿物。

本类矿物主要产于花岗岩、花岗伟晶岩、碱性岩、碱性伟晶岩、碳酸岩和砂卡岩中,是高温条件下的产物,常与锆石、钽石、榍石、独居石、磷灰石、石榴子石、磁铁矿、铌铁矿、钽铁矿、钙钛矿、霓石、绿柱石、锂云母、锂辉石、电气石及锡石等共生。褐钇铌矿、黑稀金矿、复稀金矿、铌钇矿等也常见于砂矿中。

(1) 烧绿石族 $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{1-n} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 。

本族矿物化学成分复杂,矿物种类繁多。1977年国际矿物学会确定按Nb, Ta, Ti的原子数比值将其划分为烧绿石亚族,细晶石亚族和贝塔石亚族等3个亚族。图3.1是三种矿物亚族化学成分图解。

1) 烧绿石亚族。根据矿物中稀土和铀含量定出各矿物种,如铈烧绿石,铅烧绿石,铀烧绿石及钇铀烧绿石。

烧绿石往往和氟钙铌钽伴生。产于霞石正长岩类及碱性正长岩中的烧绿石, Ca及Ti的含量高,并富集铈族稀土。此外,烧绿石亚族矿物有另外一个特点,即稀土含量低。例如,铀烧绿石, $\Sigma\text{REO} < 4.8\%$ 。

2) 细晶石亚族。主要有细晶石和铀细晶石,它的铀含量偏高可区别于烧绿石,与钽铌铁矿、曲晶石、磷钇矿、锡石、黄玉、萤石、钽辉石、磷铝石、绿柱石及钽钼铁矿共生,产于花岗伟晶岩中的钠长石-锂云母化带中。

3) 贝塔石亚族。主要有贝塔石,钇贝塔石,钨铋贝塔石三种,其中贝塔石中稀土 $\Sigma\text{REO} < 4.0\%$,其铀和钽含量偏高,铀可达 $\text{UO}_2 12.00 \sim 28.00\%$,钽(TiO_2) $11.75 \sim 35.05\%$ 。主要产于花岗伟晶岩中,与褐钇铌矿、易解石、铀易解石、黑稀金矿、曲晶石、磷钇矿、褐帘石、钽铁矿、磁

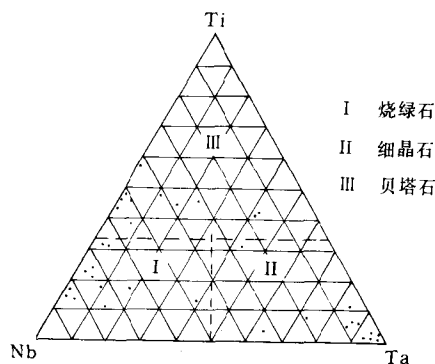


图 3.1 烧绿石族矿物化学成分图解

烧绿石亚族: $\text{Nb} + \text{Ta} > 2\text{Ti}, \text{Nb} > \text{Ta}$;

细晶石亚族: $\text{Nb} + \text{Ta} > 2\text{Ti}, \text{Ta} \geq \text{Nb}$;

贝塔石亚族: $2\text{Ti} \geq \text{Nb} + \text{Ta}$

铁矿、金红石、绿柱石、电气石、黑云母及角闪石共生。

(2) 褐钇铈矿族。本族矿物是从稀土元素和铈或钽为主要组分的复杂氧化物,化学式通式为 ABO_4 , 其中 A 组分别以 Y, Ce 及 Nd 为主, 因此, 就有褐钇铈矿、褐钪铈矿和褐钹铈矿、 β -褐钪铈矿、 β -褐钇铈矿、黄钇钽矿等六种矿物。晶体结构有两个晶系, 即四方晶系和单斜晶系。除褐钇铈矿和 β -褐钇铈矿外, 其它四种矿物都是首次在我国的白云鄂博矿区发现, 尤其是褐钹铈矿发现, 表明这类矿物中的 ΣCe 与 ΣY 是一个连续类质同象系列。

褐钇铈矿是以副矿物形式产于某些黑云母花岗岩中, 与石英、微斜长石、磷钇矿、独居石、锆石、黑云母、钛铁矿、榍石及褐帘石、电气石、石榴子石等共生。

褐钇铈矿和黄钇钽矿都属于难风化物, 当原岩风化时解离出单体, 往往随水迁移形成重砂。但也有原地不动或者短距离搬运的褐钇铈矿作为主要可回收矿物的风化壳矿床。例如我国的中南某风化壳残一坡积型褐钇铈矿。此外, 褐钇铈矿也产于海滨砂中。

(3) 黑稀金矿族。本族矿物是以稀土元素、铌、钽为主要成分的复杂氧化物, 属于 AB_2X_6 型, 其成员包括黑稀金矿、复稀金矿和铌钙矿等三个矿物种。其中黑稀金矿和复稀金矿是类质同象系列, 其化学组成基本相同, 区别在于黑稀金矿中 $(Nb, Ta)_2O_5 > TiO_2$, 复稀金矿中则相反, $TiO_2 > (Nb, Ta)_2O_5$, 两种矿物化学组成列于表 3.4。

表 3.4 黑稀金矿和复稀金矿的化学成分

成 分	黑 稀 金 矿	复 稀 金 矿
ΣY_2O_3	14.00~27.32	21.74~28.74
ΣCe_2O_3	0.44~13.83	1.55~1.97
ThO_2	0.57~5.09	1.64~7.69
$UO_2 + UO_3$	1.96~14.40	0~13.2
Nb_2O_5	20.59~33.70	15.50~28.56
Ta_2O_5	痕量~12.00	痕量~2.90
TiO_2	11.73~26.71	25.72~34.41
H_2O	2.23~4.13	1.42~4.04

此外, 还含 Fe, Ca, Mg, Mn, Pb, Al, Sn 和 Si 等杂质。

黑稀金矿和复稀金矿常见于花岗伟晶岩, 或者作为副矿物产于花岗岩及蚀变花岗岩和砂矿中, 与独居石、磷钇矿、锆英石、褐帘石、褐钇铈矿和铌钇矿、钛铁矿及硅铍钇矿伴生。

黑稀金矿是重要的铀资源, 稀土作为副产品回收, 在加拿大埃利奥特湖(Elliot lake)区的丹尼森矿山公司和 SM 钇公司等厂矿已开始从铀矿(黑稀金矿)加工中副产稀土, 并且主要产重稀土。

(4) 铌钇矿族。本族矿物是以钇族稀土元素、铌、钽为主要成分的复杂氧化物, 属 AB_2X_6 型, 其化学成分特点是 $Nb > Ti, Nb > Ta$ 。铌钇矿及其变种通常都含铀。主要有铌钇矿, 铀铌钇矿及铁铀铌钇矿。

铌钇矿化学组成为: ΣY_2O_3 13.44~22.76%, ΣCe_2O_3 0.25~4.24%, Nb_2O_5 23.87~55.13%, Ta_2O_5 11.2~27.88%, $UO_2 + UO_3$ 7.91~14.43%, ThO_2 0~5.72%, TiO_2 0~4.57%, FeO 0.66~12.11%, Fe_2O_3 0~8.68%, H_2O 0.53~4.62%。此外, 还含 Zr, Sn, Si, Ca, Pb, Mn, Mg 等杂质。

在冲积砂矿中的铈钇矿晶体呈柱状、板状,集合体呈散染粒状。常见于花岗伟晶岩的铈钇矿,其共生矿物有磷钇矿,独居石,榍石,锆石,褐钇铈矿,黑稀金矿,烧绿石,石榴子石,黄玉,电气石,绿柱石,金红石,磁铁矿和褐帘石等,也存在于海滨砂中。

(5) 易解石族。本族矿物是以稀土元素,钛铈为主要成分的复杂氧化物,属于 AB_2X_6 型。A 可以为 RE, Th, U, Ca, Fe^{2+} , Mn, Pb, B 可以为 Ti, Nb, Ta, Fe^{3+} , Zr, Sn, U, 是一个大家族。但与稀土有关的易解石主要有易解石、铈易解石、铈易解石、铈易解石、钽铈易解石、钽铈易解石等 7 种。其中钽易解石和钽铈易解石是在我国白云鄂博矿区首次发现。易解石中所含的稀土元素主要以轻稀土为主。

易解石的原名希腊文是“羞耻”之意,意思即当时还没有找到分析这种矿物的办法,中译名为易解石,这种矿物至今仅有百余年的历史。

易解石主要产于黑云母及二云母型花岗伟晶岩中。在黑云母花岗伟晶岩中与独居石、钾微斜长石、天河石黑云母、石英、磁铁矿共生,在二云母花岗伟晶岩中与独居石、铁钽石、绿柱石、贝塔石、钛铁金红石、微斜长石、黑云母、白云母、石英、黄玉、黑色电气石、榍石及萤石等共生。

稀土易解石在白云鄂博矿石中十分常见^[7],分布极广,矿物化学组成中含稀土量多,尤以铈、钽、钆相对于其它稀土矿物富集,因此该矿区的易解石矿物,具有独特的潜在经济价值和科学研究的理论意义。

3.4 稀土碳酸盐矿物

稀土碳酸盐矿物有 20 种,其中有三种矿物还含有 PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} 等阴离子,它们是大青山矿、碳硅钽铈钠石和碳硅钽钆钠石。稀土碳酸矿物见表 3.5。

表 3.5 稀土碳酸盐矿物

矿物名称	英文名称	化 学 式	REO(%)
碳铈钼石	Ancylite	$SrCe(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$	46.3~49.0
黄碳铈钠石	Burbankite	$(Na, Ca, Sr, Ba, Ce)_6(CO_3)_5$	9.5~15.1
碳钙钼石	Calcioancylite	$(Ca, Sr)Ce(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$	
水碳铈钼石	Calkinsite	$(Ce, La)_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$	54.4
碳铈钠石	Carbocernaite	$(Ca, Ce, Na, Sr)(CO_3)$	22.0~26.1
大青山矿	Daqingshanite	$(Sr, Ca, Ba)_3(Ce, La)(PO_4)(CO_3)_3$	20.7
碳钇铈石	Donnayite	$Sr_3NaCaY(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$	15.38
碳铈钙钼石	Ewaldite	$Ba(Ce, Y, Na, Ca)(CO_3)_2$	7.7
黄菱钼铈矿	Khanneshite	$(Na, Ca)_3(Ba, Sr, RE, Ca)_3(CO_3)_5$	8.4~8.7
碳钼石	Lanthanite	$(La, Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	53.9
碳铈石	Lanthanite-(Ce)	$(Ce, La)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	54.4
碳钆石	Lanthanite-(Nd)	$(Nd, La)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	54
水碳钇石	Lakkaite	$(Y, Ca)_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$	
碳钇钼石	Sahanalite	$(Mg, Fe^{2+})Ce_2(CO_3)_4$	59.2

续表 3.5

矿物名称	英文名称	化 学 式	REO(%)
碳铜铅钙石	Schuilingite	$Pb_3Ca_6Cu_2(CO_3)_8(OH)_6 \cdot 6H_2O$	25.5
水碳钇铈矿	Bijvoetite	$(Y, Dy, Gd, Tb)_2U_4C_4O_{23} \sim 14H_2O$	
水碳钙钇石	Tengerite	$CaY_3(CO_3)_4(OH)_3 \cdot 3H_2O$	50
碳硅铈铈钠石	Tundrite	$Na_3(Ce, La)_4(Ti, Nb)_2(SiO_4)_2(CO_3)_3O_4 \cdot (OH) \cdot 2H_2O$	49.9
碳硅铈铈钠石	Tundrite-(Nd)	$Na_3(Nd, La)_4(Ti, Nb)_2(SiO_4)_2(CO_3)_3O_4 \cdot (OH) \cdot 2H_2O$	48.8

(1) 碳铜石-碳铈石-碳铈石。它们都有相同的晶体结构,分别称铜石、铈石和铈石,在稀土配分中强烈选择轻稀土,属于表生矿物,是氟碳铈矿等矿物风化产生的,并以薄膜状形式覆盖于氟碳铈矿及褐帘石的表面。

(2) 黄碳铈钠石-黄菱铈铈矿-水碳铜铈石。前两种矿物是稀土在矿物中置换了钙,其含量变化在2~20%之间。黄碳铈钠石产于等色岩中的碳酸盐脉内,与碳铈铈矿共生。黄菱铈铈矿是近年来新发现的。黄碳铈钠石的蚀变产物是碳铜石和水碳铜铈石,后者使稀土元素在矿物中富集了7倍,但稀土组成没有改变,都是选择 ΣCe 。

(3) 大青山矿。由任英忱等(1982)在白云鄂博矿床西矿体白云石型铈稀土铁矿石中首次发现,它与碳铈石、黄铁矿、金云母、独居石、白云石等共生,矿物选择轻稀土,以铈为最高。

(4) 碳硅铈钠石-碳硅铈铈钠石-碳铜铅钙石。三个矿物都选择轻稀土,后两个矿物则以铈为最高,其中碳硅铈铈钠石的铈含量达稀土总量的45%。碳铜铅钙石不含铈。

(5) 碳铈钠石。产于白云石-方解石碳酸岩脉,钠长石-黑云母-方解石碳酸岩脉,矿物富轻稀土,有时钆的含量很高。白云鄂博发现的碳铈钠石是与白云石等矿物共生, ΣREO 为21.98%,而且铈的含量大于钙。

3.5 稀土氟碳酸盐矿物

稀土氟碳酸盐矿是以氟碳铈矿为基本单元,与钡和钙元素的碳酸盐按比例组成的一系列稀土矿物^[7]。其中氟碳铈矿最为重要,它不仅是稀土氟碳酸盐系列矿物的母体,更主要的是其工业意义最大,且分布也最广的稀土矿物。

由钡和钙元素的碳酸盐与氟碳铈矿组成的复合盐类矿物,多数是些稀有矿物,有的则是十分罕见的矿物,因此矿物学意义极大。目前仅发现钡稀土氟碳酸盐矿物系列和钙稀土氟碳酸盐矿物系列,至于铈氟碳酸系列,暂时没有发现,今后则有可能。

钡的稀土氟碳酸盐矿物系列是氟碳酸铈和碳酸钡形成的复碳酸盐矿物,两者以各种整数比配合形成一系列矿物。

同样,钙的稀土氟碳酸盐矿物系列,则是氟碳酸盐稀土和碳酸钙形成的复碳酸盐矿物,两者亦以各种整数比相配而形成了一系列矿物。

稀土氟碳酸类矿物有一共同特点,阳离子总数与 CO_3^{2-} 根总数相等, M^{3+} 进入,则有 F^- 起电价补偿作用。稀土进入,占有固定位置,引入 F^- 以补偿电价平衡。稀土也可与Sr, Ba 置换,如在碳铈钠石中,电价补偿则以Na代替Ca,形成 $(Sr, RE, Ba)(Ca, Na)(CO_3)_2$ 矿物。

3.5.1 稀土氟碳酸盐分类

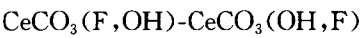
稀土氟碳酸盐矿物, 又称氟碳铈矿族^[8,9]。在这个家族里, 目前已知有 17 种矿物, 列于表 3.6。

表 3.6 稀土氟碳酸盐矿物

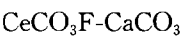
矿物名称	英文名称	化学式	RE ₂ O ₃ (%)
氟碳铈矿	Bastnaesite	(Ce,La)(CO ₃)F	57.0~76.8
氟碳镧矿	Bastnaesite-(La)	(La,Ce)(CO ₃)F	
氟碳铈矿	Bastnaesite-(Nd)	(Nd,Ce)(CO ₃)F	
氟碳钇矿	Bastnaesite-(Y)	(Y,Ce)(CO ₃)F	
氟碳铈钡矿	Cebaite	(Ba ₃ Ce ₂)(CO ₃) ₅ F ₂	31~32
氟碳钇钡矿	Cebaite-(Nd)	(Nd,Ce) ₂ Ba ₃ (CO ₃) ₅ F ₂	31.8
氟碳钡铈矿	Cordylite	Ba(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	49.4
黄河矿	Huangheite	(Ce,La)Ba(CO ₃) ₂ F	37~40
羟碳铈矿	Hydroxyl-bastnaesite	(Ce,La)(CO ₃)(OH,F)	
氟碳钙铈矿	Parisite	(Ce,La) ₂ Ca(GO ₃) ₃ F ₂	54.6~62.9
氟碳钙钇矿	Parisite-(Nd)	(Nd,Ce) ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	
伦琴石	Rontgenite	Ca ₂ (Ce,La) ₃ Ca(CO ₃) ₅ F ₃	
直氟碳钙铈矿	Synchysite	(Ce,La)Ca(CO ₃) ₂ F	51.8~52.2
直氟碳钙钇矿	Synchysite-(Nd)	(Nd,La)Ca(CO ₃) ₂ F	
直氟碳钙钇矿	Synchysite-(Y)	(Y,Ce)Ca(CO ₃) ₂ F	
水氟碳钙钍铈矿	Thorbastnaesite	Th(Ca,Ce)(CO ₃) ₂ F ₂ ·3H ₂ O	7.5
中华铈矿	Zhonghuacerite	(Ce,La)Ba ₂ (CO ₃) ₃ F	24

稀土氟碳酸盐矿物家族里的 17 个矿物, 可细分为三个亚族。

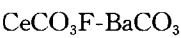
(1) 氟碳铈矿-羟碳铈矿:



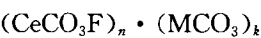
(2) 氟碳铈矿-碳酸钙:



(3) 氟碳铈矿-毒重石:



第(2)和(3)亚族的矿物化学通式为



式中, $n=0,1,2,3$, $k=0,1,2,3$, $M=Ca, Ba$ 组合的矿物见表 3.7。

表 3.7 氟碳铈矿-MCO₃ 系列矿物

n : k	(CeCO ₃ F) _n · (MCO ₃) _k	
	M=Ca	M=Ba
1 : 0	氟碳铈矿: CeCO ₃ F	氟碳铈矿: CeCO ₃ F
1 : 1	直氟碳铈钙矿: CeCa(CO ₃) ₂ F	黄河矿: CeBa(CO ₃) ₂ F
2 : 1	氟碳钙铈矿: Ce ₂ Ca(CO ₃) ₃ F ₂	氟碳钡铈矿: Ce ₂ Ba(CO ₃) ₂ F ₂
3 : 2	伦琴石: Ce ₃ Ca ₂ (CO ₃) ₅ F ₃	Ce ₃ Ba ₂ (CO ₃) ₅ F ₃
2 : 3	氟碳铈钙矿: Ce ₂ Ca ₃ (CO ₃) ₅ F ₂	氟碳铈钡矿: Ce ₂ Ba ₃ (CO ₃) ₅ F ₂
1 : 2	CeCa ₂ (CO ₃) ₃ F	中华铈矿: CeBa ₂ (CO ₃) ₃ F
0 : 1	碳酸钙: CaCO ₃	毒重石: BaCO ₃

可见, 氟碳铈矿与碳酸钙和毒重石可组成一系列稀土矿物, 这些矿物在白云鄂博矿区都有发现。钙稀土氟碳酸盐矿物系列和钡稀土氟碳酸盐矿物系列的矿物化学组成分别列于表 3.8 和表 3.9 中。

在两个系列矿物中, 可分解的 CO₂ 化学组成的含量变化有点特殊。在钙系列中, 从氟碳铈矿到球霰石 CaCO₃, 矿石中可分解的二氧化碳含量变化较大, 从 20.17% 升到 44.00%, 而钡系列中, 从氟碳铈矿到毒重石 BaCO₃, 矿石中可分解的二氧化碳变化很小, $\sigma < 3\%$ 。

钡系列氟碳酸盐矿物为米黄色或蜂蜡黄色, 玻璃光泽或油脂光泽, 相对密度 4~5, 莫氏硬度 4~5。差热分析显示一般碳酸盐矿物特征。

表 3.8 钙稀土氟碳酸盐矿物化学组成(理论重量%)

矿 物	Ca	REO	CO ₂	F	总计	-O=F ₂	CeCO ₃ F : CaCO ₃
氟碳铈矿		74.77	20.17	8.73	103.67	3.67	1 : 0
氟碳钙铈矿	10.44	60.89	24.58	7.07	102.98	2.98	2 : 1
化琴石	13.12	57.24	25.77	6.63	102.76	2.76	3 : 2
直氟碳钙铈矿	17.62	51.25	27.67	5.97	102.51	2.51	1 : 1
球霰石 CaCO ₃	56.00		44.00		100.00		0 : 1

表 3.9 钡稀土氟碳酸盐矿物化学组成(理论重量%)

矿 物	BaO	REO	CO ₂	F	总计	-O=F ₂	CeCO ₃ F : CaCO ₃
氟碳铈矿		74.77	20.17	8.73	103.67	3.67	1 : 0
氟碳钙铈矿	24.09	51.53	20.81	6.16	102.59	2.59	2 : 1
黄河矿	36.84	39.39	21.13	4.56	101.92	1.92	1 : 1
氟碳铈钡矿	44.65	31.86	21.36	3.68	101.55	1.55	2 : 3
中华铈矿	49.91	26.71	21.48	3.28	101.38	1.38	1 : 2
毒重石	77.75		22.25				0 : 1

钡和钙系列氟碳酸盐矿物的红外光谱上有明显的碳酸根原子范围的振动频率, 波数在 1400cm⁻¹ 的高频振动属于碳酸根的 C—O 伸缩振动, 又称价键振动。波数在 800cm⁻¹ 的低频振动则属于碳酸根 C—O 的弯曲振动或称变形振动。这两处最为显著, 而系列中矿物红外光谱的

微细变化,也都反映了矿物组份和结构的变化规律。

在氟碳铈矿中,稀土元素的位置处于 11 次的高配位上,因此,氟碳铈矿族稀土主要选择轻稀土。但最近发现了两对端元矿物:

氟碳铈矿-氟碳钇矿;

直氟碳钙铈矿-直氟碳钙钇矿。

它们改变了人们传统看法,表明氟碳铈矿族也能选择重稀土。

钙系列氟碳铈矿为球霏石型结构。矿物化学组成中的稀土配分特征为:

(1) 氟碳铈矿为奇稀土富集,但稀土越轻越富。

(2) 氟碳铈矿虽为奇稀土富集,但稀土富集最大的是镨而不是镧。

(3) 存在选择钇的氟碳钙钇矿,除钇外,重稀土相对富集,铈负异常明显,显示出它和本系列富铈稀土矿物的不同。

钡系列氟碳铈矿,化学式为 $Ba_{n+a}Ce_n(CO_3)_{2n+1}F_n$ 。其晶体结构具有超结构,真正晶胞很大。这些矿物的稀土配分特点为:

(1) 富含轻稀土,其中以 La, Ce, Pr, Nd 占绝对优势。

(2) 稀土富集符合地球化学偶数法则,原子序数为偶数的轻稀土,相对含量较相邻的奇数者高。

(3) 稀土越轻越富集,但奇数稀土富集的倍数,较下一偶数稀土富集的倍数为大,这种现象称之为轻稀土偶前奇数稀土富集,完全受晶体化学规律所支配。

(4) 矿物中的铕无异常。

氟碳铈矿与毒重石组成的系列矿物,目前只产于碱性和碳酸岩有关的岩石中。氟碳铈矿同碳酸钙组成的系列矿物,它们不仅产于花岗岩、碱性花岗岩、碱性岩和碳酸岩中,而且还作为其它矿物,例如硅铍钇矿及褐帘石等蚀变或风化矿物产出。

3.5.2 稀土氟碳酸矿物性质

(1) 氟碳铈矿。

1) 氟碳铈矿晶体特性。它属于六方晶系,其晶体结构见图 3.2。白云鄂博产的氟碳铈矿颗粒细小,一般颗粒直径在 $n \times 10^{-4}m$ 到 $n \times 10^{-3}m$ 。但在钠辉石型矿石中氟碳铈矿颗粒稍大,直径达 $n \times 10^{-2}m$,晚期脉中,有 $10^{-2}m$ 左右的大颗粒板状氟碳铈矿晶体。牦牛坪产的氟碳铈矿,晶体多平行 $\{0001\}$ 发育呈自形一半自形板状,其余呈它形粒状,偶见沿 c 轴方向发育呈长柱状或短柱状。其颗粒较大^[10],普遍大于 $10^{-4}m$,一般大于 $n \times 10^{-3}m$,相当一部分为 $5 \times 10^{-3}m$,最大者为长 $5 \times 10^{-1}m$,宽 $1.5 \times 10^{-1}m$,厚 $1 \times 10^{-1}m$ 的板状单晶,属于巨晶,实属世界罕见。矿物之间嵌布形态一般较简单,解离度较好, $7.6 \times 10^{-6}m$ 的解离度达到 97%。

2) 氟碳铈矿颜色以黄色为主,有蜡黄、米黄、浅黄

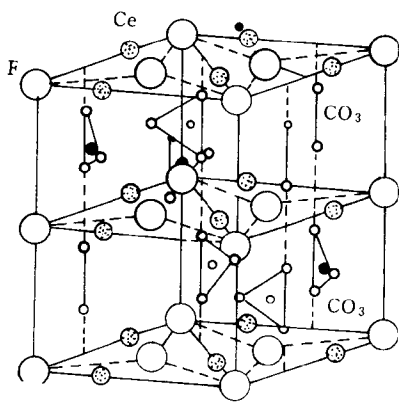


图 3.2 氟碳铈矿晶体结构

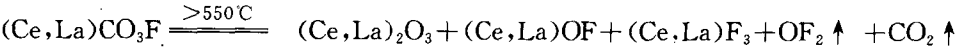
和淡褐黄等色,具玻璃光泽、油脂光泽。牦牛坪产的氟碳铈矿,有的因部分风化,其光泽变淡,条痕无色-淡黄白色,性脆,参差状断口。

3) 氟碳铈矿的硬度及磁性摩氏硬度约 4.5,理论相对密度为 4.99g/cm³。牦牛坪矿产的氟碳铈矿硬度偏低在 4~4.5,实测密度 4.909~5.051。它的电磁性较独居石稍小,属于弱电磁性矿物。

4) 氟碳铈矿的热分解行为的差热分析表明,在 500℃左右二氧化碳逸出,矿物晶格破坏。

氟碳铈矿经 550℃高温灼烧两个小时后,双目镜下颜色加深呈深黄色,透明度大大降低,油脂光泽被土状光泽代替,稍加压力颗粒迅速沿〔0001〕解理裂开呈薄板,最后松散呈粉末。

氟碳铈矿物灼烧分解发生下列反应:



氟碳铈矿几乎完全分解,形成稀土氧化物、稀土氟氧化物、含氟的氧化物、稀土氟化物及二氧化碳,但固体产物主要是稀土氧化物。其中矿物中的二氧化碳全部逸出,部分 F 也逸出。由于热分解造成的相变和二氧化碳逸出原因,氟碳铈矿的氧化物含量由原来的 76.85~77.05% 提高到 84.60~84.76%,REO 增长率为 10%,表 3.10 是牦牛坪矿区所产的两种矿石类型灼烧的结果。这与氟碳铈矿的热重分析结果相符。美国帕斯矿选矿厂也利用这种方法来提高产品的稀土品位。

表 3.10 氟碳铈矿灼烧前后 REO 变化

矿石类型	灼烧条件		REO(%)		REO 增加率(%)
	时间(h)	温度(℃)	灼烧前	灼烧后	
碱性伟晶岩型	2	550	76.85	84.60	10.08
方解石碳酸岩型	2	550	77.05	84.76	10.01

5) 氟碳铈矿的化学组成。它为氟碳酸盐稀土,产地不同的氟碳铈矿略有差别,就稀土而论都是选择轻稀土,其中铈、镧和钕最为富集,矿物化学的全分析列于表 3.11。

表 3.11 氟碳铈矿化学全分析(wt%)

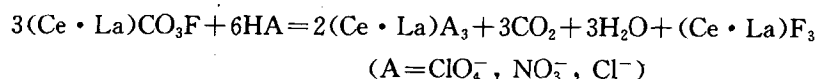
产地矿石类型	牦牛坪碱性伟晶岩型	方解石碳酸岩	白云鄂博钠辉石型矿石	微山	竹山方解石碳酸岩	科拉半岛	芒廷帕斯方解石型矿石	布隆迪碳酸岩型矿石	科罗拉多
SiO ₂	0.25	2.35		0.13					
TiO ₂	0.00	0.00							
ThO ₂	0.24	0.20	1.34	0.674	0.49	0.50		0.02	0.22
Fe ₂ O ₃	0.03	0.06	0.25	0.08					
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.02					
REO	77.66	74.40	74.24	71.04	76.80	70.85	69.17	69.43	74.00
CeO ₂	47.12	47.10			30.95				
CaO	0.56	2.47	0.17	1.87	0.14	0.40	0.70	0.78	
MgO	0.00	0.00							

续表 3.11

产地矿 石类型	牦牛坪 碱性伟 晶岩型	方解石 碳酸岩	白云鄂博 钠辉石 型矿石	微 山	竹山方 解石碳 酸岩	科拉半岛	芒廷帕斯 方解石型 矿石	布隆迪 碳酸岩 型矿石	科罗拉多
BaO	0.00	0.00	0.30						
SrO	0.06	0.06	0.06			0.70	2.20	0.04	
K ₂ O	0.03	0.03	0.19	0.006					
Na ₂ O	0.02	0.02	0.66	0.02					
CO ₂	16.40	14.90	22.12	18.99	14.16	19.70	18.31	14.62	20.03
P ₂ O ₅	0.03	0.24	0.15	0.42					
Nb ₂ O ₅	0.007	0.007							
S	0.015	0.057							
H ₂ O ⁺	0.25	0.50		2.52		5.07	0.22		0.08
H ₂ O ⁻	0.024	0.01							
F	6.40	5.90	9.67	7.23	9.45	1.15	6.88	6.26	7.83
-O=F ₂	2.69	2.48	4.11	3.04	4.97	0.50	2.90	2.63	3.30
其它						2.49	5.50	6.26	
合计	99.29	98.72	101.14	99.96	97.06	100.36	100.08	94.78	98.86
密度	5.042	4.909				4.745	4.94		

我国产的氟碳铈矿,氧化稀土 REO 明显偏高,CO₂ 含量偏低,其中牦牛坪产的氟碳铈矿稀土含量最高,产于碱性伟晶岩型的氟碳铈矿 REO 含量均高出理论值(74.77%),原因是风化导致。白云鄂博产氟碳铈矿 ThO₂ 放射性含量最高,牦牛坪矿区的氟碳铈矿的 ThO₂ 放射性含量最低。

6) 氟碳铈矿的化学行为。它在各种无机酸中都能溶解,特别是在过氯酸中最容易溶解,30%的过氯酸中溶解度最大。相比之下,硝酸中的溶解度就小得多,盐酸中的溶解度就更小。无机酸对氟碳铈矿溶解实际上是类似于碳酸盐在酸中的溶解反应,所不同的是生成物有氟化稀土,其化学反应为

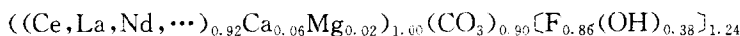
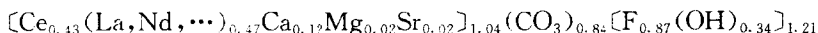
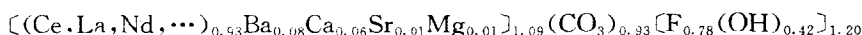
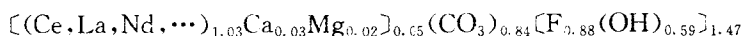


氟碳铈矿与独居石共生的矿样,可先加热到 800℃,1h,然后再用稀盐酸(10%)溶解,在水浴上经过半小时,即可将经过热处理后的氟碳铈矿完全溶解,而独居石几乎不溶解,从而达到该两矿物分离的目的。这种独居石与氟碳铈矿的分离方法仅实用于实验室两矿物的分离,但因成本太高不适用于工业生产。

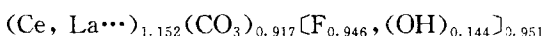
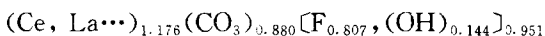
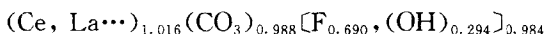
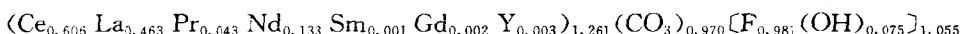
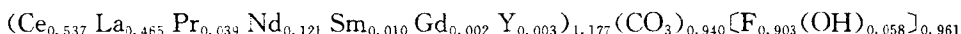
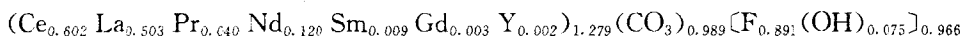
氟碳铈矿在盐酸中的溶解能力,较之其它钙稀土氟碳酸盐矿物或钡稀土氟碳酸盐矿物为小。这也许是因为当钙和钡取代了部分稀土离子时,导致了矿物晶格稳定程度的降低。

7) 氟碳铈矿的晶体化学。它的晶体化学式比较复杂,不同矿床或同一矿床不同类型的矿石所产的氟碳铈矿都有差别。对所分析的样品进行计算后,得出的矿物晶体几个化学式。

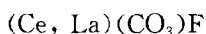
白云鄂博矿区产的氟碳铈矿:



牦牛坪矿区产的氟碳铈矿:



它们都接近于氟碳铈矿理论化学式



氟碳铈矿的晶体化学式,也可以看出牦牛坪所产的氟碳铈矿含稀土较高,有部分风化的稀土氧化物杂夹在矿物晶体中。

8) 氟碳铈矿的共生行为。与它共生的矿物比较少。共生的稀土矿物有独居石、易解石和系列钙钡氟碳酸稀土盐类矿物、铈硅石、磷灰石和褐钨铀矿等,其中白云鄂博矿床中共生的独居石和易解石都具有工业回收价值,特别是独居石工业意义更大。共生的其它有用矿物,主要有氧化铁矿(赤铁矿)、重晶石、萤石、石英等。脉石矿物则有方解石、霓辉石、黑云母、钠辉石,钠闪石等硅酸盐矿物。

9) 氟碳铈矿光学性质。白云鄂博产的氟碳铈矿在偏光显微镜下薄片无色透明,或呈黄色,多色性弱,突起高。折光率 $N_e = 1.798 \sim 1.812$, $N_o = 1.712 \sim 1.723$,干涉色高,一轴晶,正光性。牦牛坪产氟碳铈矿在薄片呈无色,少数呈褐黄色,柱面切面平行消光,正延性,高级白干涉色,一轴晶正光性,实测折光率 $N_o = 1.719 \sim 1.731$ 。

10) 氟碳铈矿稀土配分。根据现有的研究资料,世界上的任何一个矿区,包括白云鄂博、牦牛坪、微山、美国芒廷帕斯、布隆迪的迪隆戈等矿区的氟碳铈矿均属于铈氟碳铈矿,也就是说其中稀土的配分多为 $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$,个别可能为 $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La}$,前者稀土中铈量占一半,镧的配分值大于铈,铈:镧:钕的比值约为 $5:3:1$ 或 $5:2.5:1.5$ 。后者稀土中铈配分值不到一半,钕的配分值大于镧。至于镧氟碳铈矿、钕氟碳铈矿、钇氟碳铈矿等类似于氟碳铈矿,其工业意义极小只有矿物学研究意义。据报道,即便研究多年矿物学工作较为详细的白云鄂博矿区也尚未发现上述三种稀土矿物。

产地不同的氟碳铈矿,虽然在配分值上有些差别,但就整体而言,都是选择轻稀土配分型, ΣCeO_2 都在 98% 以上。特别是铈的配分值最高,多数大于 40%,见表 3.12。因此,单一稀土矿物且品位高的氟碳铈矿精矿是生产铈富集物和铈抛光粉的极好原料。

表 3.12 氟碳铈矿(Ce>La>Nd)的稀土配分(%)

产地矿型	白云鄂博		竹山	微山	牦牛坪		芒廷帕斯
	钠辉石	条带状			方解石	伟晶岩	
La ₂ O ₃	23.3	25.18	33.85	35.46	32.33	40.27	34
CeO ₂	49.5	52.28	48.98	47.76	48.42	46.34	50
Pr ₆ O ₁₁	5.6	5.80	4.49	3.95	4.93	3.16	4
Nd ₂ O ₃	18.0	14.77	10.44	10.90	11.80	9.00	11
Sm ₂ O ₃	1.7	1.08	0.85	0.79	1.23	0.71	0.5
Eu ₂ O ₃	0.2	0.21	0.37	0.13	0.16	0.07	0.1
Gd ₂ O ₃	0.9	0.31	0.16	0.20	0.53	0.20	0.2
Tb ₄ O ₇	0.1	0.21	0.18	0.01	0.14	0.04	—
Dy ₂ O ₃	0.3	—	0.10	—	0.11	0.05	—
Ho ₂ O ₃	—	—	0.08	—	0.03	0.01	—
Er ₂ O ₃	—	—	0.02	—	0.04	0.03	—
Tm ₂ O ₃	—	—	0.04	—	0.02	0.00	—
Yb ₂ O ₃	—	—	0.04	0.03	0.02	0.01	—
Lu ₂ O ₃	—	—	0.16	—	0.00	0.00	—
Y ₂ O ₃	0.4	0.16	0.24	0.76	0.26	0.10	—
ΣCeO ₂	99.2	99.32	98.87	98.99	98.40	99.75	99.9
ΣY ₂ O ₃	0.90	0.68	1.02	1.00	1.60	0.24	—
$\frac{\Sigma CeO_2}{\Sigma Y_2O_3}$	110.2	146.1	96.9	99.0	61.5	226	—
ΣREO	100.0	100.00	100.00	99.99	100.16	99.5	99.9
LREO	96.4	98.03	97.76	98.07	97.48	98.77	99
MREO	2.9	1.81	1.74	1.13	2.06	1.02	0.8
HREO	0.7	0.16	0.50	0.79	0.52	0.16	0.1
ΣTSE	—	0.42	0.83	0.14	0.28	0.13	—

稀土配分与氟碳铈矿赋存的矿石类型有关。例如在白云鄂博矿区,赋存于钠辉石型矿石中的氟碳铈矿就比赋存于条带状矿石中的氟碳铈矿 La₂O₃ 和 CeO₂ 的配分值分别低 2% 左右,反过来后者 Nd₂O₃ 配分值则高 2~9%。牦牛坪矿区、碳酸岩型矿石中的氟碳铈矿比碱性伟晶岩型矿石中的氟碳铈矿中重稀土配分值高,ΣCeO₂/ΣY₂O₃ 的比值为 3.67, Eu₂O₃ 的配分值也高 0.09%。

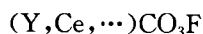
矿床的风化作用对氟碳铈矿稀土配分有影响。例如牦牛坪矿区由于风化作用,导致不同风化程度的氟碳铈矿其配分差异较大,见表 3.13。一般风化的氟碳铈矿中重稀土配分比半风化的大,未风化的则最低。以 Y₂O₃ 计从未风化矿石到风化配分差值 δ=0.3~0.6%,表明矿石风化过程中,有利于中重稀土富集。

表 3.13 牦牛坪矿区不同风化程度氟碳铈矿稀土配分(%)

矿石类型 风化程度	方解石碳酸岩型			重晶萤辉伟晶岩型					
	未风化	半风化	风化	未风化	半风化	风化	未风化	半风化	风化
La ₂ O ₃	39.82	38.88	33.06	40.10	39.17	37.79	39.85	39.74	39.55
CeO ₂	46.04	46.68	49.16	46.34	46.30	46.79	45.59	45.95	46.46
Pr ₆ O ₁₁	3.59	3.66	4.32	3.52	3.62	3.81	3.08	2.98	2.98
Nd ₂ O ₃	9.41	9.61	11.88	9.00	9.78	10.37	10.17	10.04	9.72
Sm ₂ O ₃	0.60	0.61	0.77	0.57	0.61	0.65	0.67	0.65	0.65
Eu ₂ O ₃	0.08	0.09	0.12	0.07	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
Gd ₂ O ₃	0.19	0.20	0.32	0.16	0.18	0.22	0.27	0.27	0.28
Tb ₄ O ₇	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03	0.02
Dy ₂ O ₃	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07
Ho ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Er ₂ O ₃	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.07	0.07	0.07
Tm ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Yb ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Lu ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	0.11	0.12	0.17	0.09	0.10	0.12	0.09	0.09	0.09
ΣCeO ₂	99.73	98.83	99.63	99.76	99.74	99.72	99.72	99.72	99.73
ΣY ₂ O ₃	0.26	0.28	0.37	0.24	0.28	0.30	0.30	0.30	0.29
$\frac{\Sigma CeO_2}{\Sigma Y_2O_3}$	383.6	353.0	269.3	415.7	356.2	332.4	332.4	332.4	343.9
LREO	98.86	97.93	98.42	98.96	98.87	98.76	98.69	98.71	98.71
MREO	0.93	0.96	1.27	0.86	0.93	1.02	1.06	1.04	1.04
HREO	0.20	0.22	0.31	0.18	0.22	0.24	0.27	0.27	0.27
ΣREO	99.99	99.11	100.00	100.00	100.02	100.02	100.02	100.02	100.02
ΣTSE	0.16	0.17	0.18	0.15	0.15	0.13	0.17	0.17	0.22
ΣREO (wt%)	74.11	73.45	72.45	72.90	73.38	71.68	70.54	70.58	60.62

注:由湖北地质实验研究所(ICP)分析(1990~1991年)。

11) 氟碳铈钨矿(氟碳钨矿)。它与氟碳铈矿为端元矿物,稀土配分值为 $Y_2O_3 > CeO_2$, 其化学式为



除了稀土配分以钇为主外,其它性质与氟碳铈矿相似。

(2) 氟碳钙铈矿。

氟碳钙铈矿是氟碳铈矿与碳酸钙按 1:1 组成的钙系列氟碳铈矿之一,其矿物的稀土含量较高,REO 54.6~62.9%,也是发现比较多研究比较完善的稀土氟碳酸盐矿物。

1) 氟碳钙铈矿的结晶形态,属于六方晶系。白云鄂博产的晶体为六方柱状或粒状,致密块状,晶体大者可达数厘米。牦牛坪矿区发现的氟碳钙铈矿晶体则多为桶状、柱状、塔状、矛状等,少数为半自形或它形粒状。晶体形貌最大特点是垂直柱面发育密集排列的晶面横放,有的甚至

使晶面呈台阶状、宝塔状。这些晶面横纹是曲张角不同的一系列正负菱面体生长形成的,正负菱面体同时出现构成貌似锥形晶体。粒度 0.02~0.05mm,一般在 0.15~0.25mm。湖北庙垭碳酸岩矿石中的氟碳钙铈矿^[11],晶体为六方锥单形及桶状,有时由六方双锥和六方柱组成聚晶,粒径一般为 0.02~0.08mm,粒度较粗。

2) 氟碳钙铈矿的物理性质与光学性质。三个产地的氟碳钙铈矿的有关性质列于表 3.14。

表 3.14 氟碳钙铈矿的物理性质和光学性质

产 地	颜 色	光 泽 面	相对密度	硬 度	光 学 性	Ne	No
白云鄂博	黄褐色,红褐色	玻璃—油脂	4.2~4.5	4.2~4.6	一轴晶正光性	1.755	1.670
牦牛坪	淡黄,蜡黄,黄色	玻璃—油脂	4.14		一轴晶正光性	1.7666	1.6705
湖北庙垭	蜡黄,黄褐,淡红	玻璃	4.25				

可见,氟碳钙铈矿以黄色为主,具有玻璃或油脂光泽,密度在 4.1~4.5 之间,光学性质为一轴晶正光性。

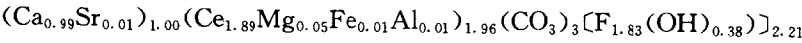
3) 氟碳钙铈矿的溶解性能。在强的无机酸,例如盐酸、硝酸和硫酸中很容易溶解,且比氟碳铈矿更易溶解。例如有人做过这样的试验,用 50ml10%盐酸溶解重约 0.05~0.1g 纯矿物,半小时后,氟碳钙铈矿可溶解 96.2%,而氟碳铈矿只溶解 20.8%,显然前者比后者更易在盐酸中溶解。

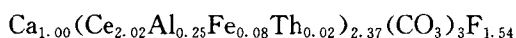
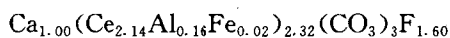
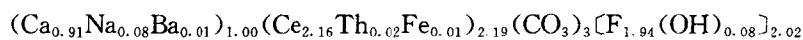
4) 氟碳钙铈矿的化学组成。该矿物的理论化学组成为 CaO10.44%,REO 60.89%,而实际样品分析结果见表 3.15,它们都十分接近理论值。

表 3.15 氟碳钙铈矿的化学组成(%)

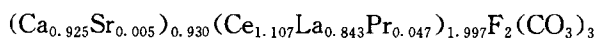
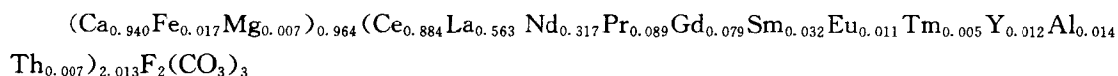
产 地	理 论		白云鄂博矿区		牦牛坪矿区	美国蒙塔那	乌克兰
REO	60.89	61.98	60.30	60.00	62.50	54.60	56.28
CaO	10.44	8.92	10.59	9.81	9.57	10.98	12.78
TiO ₂			0.06	0.03			
ThO ₂		1.10	0.24	0.34	0.21		
Al ₂ O ₃			0.75	0.13			
Fe ₂ O ₃		0.18	0.42	0.23		0.80	0.80
MnO		0.09	0.06	0.01			
MgO		痕迹	0.66	0.05			
(Ba,Sr)O		0.16	0.25		0.10		
K ₂ O		痕迹		0.002			
Na ₂ O		0.46		0.001		0.88	0.16
CO ₂	24.58	23.11	33.67	24.58	24.58	22.93	22.16
F	7.07	6.47	6.72	7.07	7.07	5.90	5.74
H ₂ O ⁺		0.11					
H ₂ O ⁻		0.16	0.04			0.26	0.52
不溶物						6.13	1.98
-O=F ₂	2.98	2.73	2.62	2.98	2.98	2.48	2.41
合计	100.00	100.01	99.69	99.27	101.05	100.00	98.01

5) 氟碳钙铈矿晶体化学式。根据测得数据进行化学计算得出氟碳钙铈矿的晶体化学式。
白云鄂博矿区:

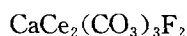




牦牛坪矿区:



以上结果都接近于氟碳铈矿的标准化化学式



6) 氟碳钙铈矿的产状及共生矿物。在白云鄂博矿区氟碳钙铈矿是分布较广的稀土矿物之一,多形成氟化阶段。产于主矿钠辉石型矿石中,与钠辉石、重晶石、易解石、碳酸盐、钠闪石等矿物共生,产于主矿条带状矿石中碳酸盐晚期脉中,往往与钠辉石、方解石和氟碳铈矿等矿物共生。在牦牛坪矿区仅发现在细网脉——浸染霓石碱性花岗岩型矿石中有微量产出,实为霓石碱性花岗岩的副矿物,多与氟碳铈矿共生,呈细微粒状自形-半自形晶星点状嵌布于石英、长石颗粒间,或被其包裹。

7) 稀土配分。氟碳钙铈矿的稀土配分为以铈为主,且以铈的配分值最高,其次为钆、镧、镨、钕等。实际上,还存在有与钆配分值最高的新奇氟碳钙铈矿——钆,根据矿物命名原则,应命名为钆氟碳钙铈矿。白云鄂博矿区产的钆氟碳钙铈矿的晶粒较大,有如斑晶,共生矿物有钠辉石、钠闪石、重晶石、磁铁矿和方解石等。这两种稀土矿的稀土配分值见表 3.16。

表 3.16 氟碳钙铈矿与钆氟碳钙铈矿稀土配分(%)

REO	氟碳钙铈矿				钆氟碳钙铈矿	
	白云鄂博矿区		牦牛坪矿区		白云鄂博矿区	
La ₂ O ₃	15.78	19.31	30.63	28.45	9.47	8.89
CeO ₂	45.58	44.88	48.54	44.97	37.20	36.70
Pr ₆ O ₁₁	8.00	5.80	4.61	4.58	8.02	7.62
Nd ₂ O ₃	24.64	23.13	13.53	14.50	39.34	40.44
Sm ₂ O ₃	2.00	2.05	1.15	1.77	4.19	4.59
Eu ₂ O ₃	0.29	0.38	0.24	0.60	0.39	0.38
Gd ₂ O ₃	0.57	0.58	0.51	4.44	0.88	0.97
Tb ₄ O ₇	0.30	0.20	0.80			
Dy ₂ O ₃	0.20	0.88	0.14		0.30	0.19
Ho ₂ O ₃			0.03			
Er ₂ O ₃	0.18	1.06	0.09			
Tm ₂ O ₃	0.75		0.02	0.29		
Yb ₂ O ₃	0.11	0.87	0.01			0.19
Lu ₂ O ₃		0.19				
Y ₂ O ₃	1.79	0.64	0.43	0.40	0.21	0.32
ΣCeO ₂	96.29	95.55	98.70	94.88	98.61	98.62
ΣY ₂ O ₃	3.90	4.42	1.31	5.13	1.39	1.67
ΣTSE			0.37	0.53		

8) 氟碳钙钷矿。又称新奇钙钷矿,是一个富钷的氟碳钙钷矿,该矿物见于我国青海铅锌矿的氧化带中。它与氟碳钷矿是一对端元矿物,其晶体结构见图 3.3。

(3) 钡系列氟碳钷矿。

钡系列氟碳钷矿有氟碳钡钷矿、黄河矿、氟碳钷钡矿和中华钷矿等四种主要矿物,它们在白云鄂博矿区都有产出。

1) 氟碳钡钷矿 $[\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ 三方晶系,柱状或粒状,半自形。矿物的颜色为淡黄、黄色、透明、玻璃光泽,相对密度 4.20~4.49,摩氏硬度 4~4.5,弱电磁性。

已知的氟碳钡钷矿的化学组成见表 3.17。氟碳钡钷矿易溶于各种无机酸中,并有二氧化碳逸出。

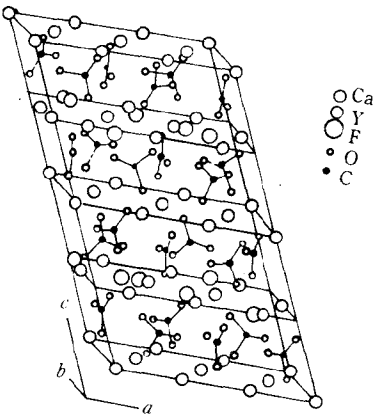


图 3.3 氟碳钙钷矿(doverite)的晶体结构图

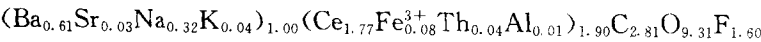
表 3.17 氟碳钡钷矿化学全分析结果(wt%)

化学组分	理论组分	白云鄂博 (西矿)	白云鄂博 (主矿)	格陵兰 (Klink, 1901)	加拿大, 圣赫莱山 (Chen & Chao, 1975)
Na ₂ O			1.79		
K ₂ O			0.37		
BaO	24.09	24.13	16.73	17.30	22.54
SrO		0.15	0.47		0.58
CaO		3.41		1.91	0.66
MgO		1.01			
FeO				1.43	
Al ₂ O ₃			0.07		
Fe ₂ O ₃		0.87	1.16		
CeO ₂		21.81	52.19	23.72	35.83
(La, Pr, Nd, ...) ₂ O ₃	51.53	25.50		25.67	15.41 ¹⁾
ThO ₂		0.19	1.89	0.30	0.26
CO ₂	20.80	19.97	22.17	23.47	20.97
H ₂ O ⁺		0.58		0.80	
F	6.16	3.60	5.46	4.87	4.75
-O=F ₂	2.59	1.51	2.30	2.05	2.00
总 计	100.00	99.71	100.00	100.00 ²⁾	99.08 ³⁾

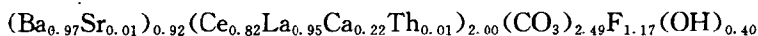
1) La₂O₃;
2) 包括不溶物 2.58;
3) 包括 Yb₂O₃0.08。

氟碳钡钷矿晶体化学式:

白云鄂博主矿产的氟碳钡钷矿:



白云鄂博西矿产的氟碳钡钷矿:



简化后近于 $\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$

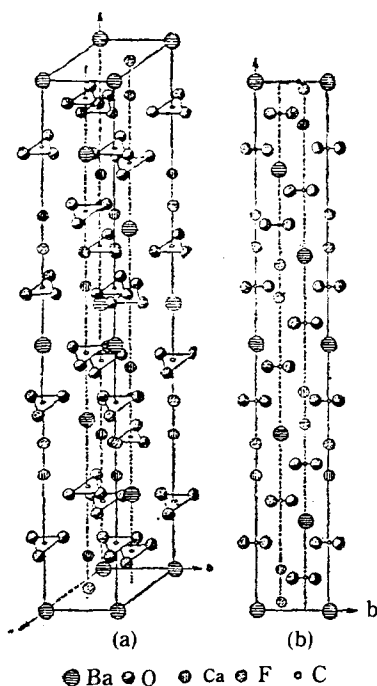


图 3.4 黄河矿晶体结构图

氟碳钡铈矿中主要选择铈族稀土,以铈为最多,依次为镧、铈、镨、钆等,氟碳钡铈矿的矿物化学式应为: $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ 或 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ 。

氟碳钡铈矿产于热液交代的白云岩中,或钠辉石型矿石中,共生矿物为钠辉石、钠闪石、萤石、重晶石、氟碳钙铈矿等。

2) 黄河矿。是在我国白云鄂博矿区首次发现的新稀土矿物 $[\text{Ba}(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{CO}_3)_2\text{F}]$ 。属于三方晶系,晶体板状。粒状集合体。矿物晶体结构^[12,13]见图 3.4。

黄河矿颜色为蜂蜡黄或浅黄绿色,透明至半透明,玻璃光泽或油脂光泽,断口很不平坦,解理(0001)发育,莫氏硬度约 4.7,相对密度 4.67~4.51。荧光灯下显红黄色。

加热至 600~680℃时矿物结构分解破坏,矿物差热曲线上的吸热谷为 480℃,680℃和 800℃,其中最大吸热谷是在 680℃,属于碳酸根分解放出二氧化碳。根据减量曲线来看,后二者相当于 CeFCO_3 和 BaCO_3 分解温度。

黄河矿矿物的红外光谱曲线,反映了碳酸盐矿物的特征,同时也反映了黄河矿的特征。1380~1500 cm^{-1} 的振动为伸缩振动,870 cm^{-1} ,880 cm^{-1} 的振动为弯曲振动。

黄河矿易溶于强无机酸如盐酸、过氯酸、硝酸或硫酸等中。例如,比氟碳铈矿更易溶解,与氟碳钙铈矿、氟碳铈钡矿的溶解情况大致相同。

黄河矿的化学组成见表 3.18,并以钡、铈和钙等大体为 1 计算出的晶体化学式依次为:

表 3.18 白云鄂博黄河矿物化学分析结果 (wt%)

化学组分	理论组分	2 号	3 号	4 号 ³⁾
Na_2O			0.40	1.13
K_2O			痕迹	0.35
CaO		0.35	0.67	
SrO		0.38	0.20	1.23
BaO	36.84	35.12	38.16	33.52
MgO		0.55	痕迹	0.20
MnO		—	0.08	—
FeO				0.40
Al_2O_3		0.81		0.25
Fe_2O_3		0.06	痕迹	
REO	39.39 ¹⁾	39.71	36.81	37.41
ThO_2		0.51	痕迹	0.31 P_2O_5
CO_2	21.13	20.01	19.81	21.70

续表 3. 18

化学组分	理论组分	2 号	3 号	4 号 ³⁾
H ₂ O ⁺			0. 45	
H ₂ O ⁻		0. 19	0. 15	—
F	4. 56	4. 22	4. 25	4. 46
—O=F ₂	1. 92	1. 77	1. 79	1. 87
总 计	100. 00	100. 45 ²⁾	99. 74	100. 00

1)CeO₂; 2)加 SiO₂ 0. 31; 3)矿物不纯。

黄河矿二号: (Ba_{0. 96}Ca_{0. 03}Sr_{0. 01})_{1. 00}(Ce_{1. 01}Al_{0. 06}Mg_{0. 05})_{1. 12}C_{1. 90}O_{6. 50}F_{0. 93}

黄河矿三号: (Ba_{0. 90}Na_{0. 05}Ca_{0. 04}Sr_{0. 01})_{1. 00}(Ce_{0. 81}Th_{0. 01}Mn_{0. 01})_{0. 84}C_{1. 63}O_{5. 61}F_{0. 81}(OH)_{0. 24}

黄河矿四号: (Ba_{0. 80}Na_{0. 13}Sr_{0. 04}K_{0. 03})_{1. 00}(Ce_{0. 83}P_{0. 03}Mg_{0. 02}Th_{0. 01}Al_{0. 02})_{0. 02}C_{1. 80}O_{5. 89}F_{0. 86}

近于 BaCe(CO₃)₂F。

黄河矿的稀土中主要为铈族稀土,铈为最多,其余依次为镧、钕、镨、钐等。

黄河矿的矿物化学式应为 Ba(Ce,La,Nd)(CO₃)₂F。

黄河矿多见于钠辉石型矿石中,共生矿物有氟碳铈钠矿、重晶石、钠辉石、铁白云石、方解石以及混浊土黄色的磷灰石。根据矿物共生组合分析,黄河矿是在氟、二氧化碳、钠等十分活跃的条件下形成的,且成矿溶液中聚集着大量的稀土和碱土等元素。

3) 氟碳铈钡矿[Ba₃Ce₂(CO₃)₅F₂]。氟碳铈钡矿^[14,15]为单斜晶系,呈粒状或板状,大小不一,小者直径数微米,大者达 2mm。矿物晶体结构具有超结构。

矿物为桔黄色、蜂蜡黄色或带绿的米黄色。玻璃光泽或油脂光泽,一组解理{301}不完全,断口不平坦。实测相对密度 4. 46~4. 64g/cm³。摩氏硬度 4. 5~5. 0,条痕(粉末色),为深浅橙黄色或带绿的灰色。比重瓶法测得矿物相对密度:一号氟碳铈钡矿 4. 66,二号氟碳铈钡矿 4. 31,三号氟碳铈钡矿 4. 44g/cm³。

矿物加热到 700℃ 出现较大吸热效应,这是碳酸盐分解放出二氧化碳,近于 800℃ 又一次较弱的吸热效应,也许是碳酸钡的最终分解所致。

氟碳铈钡矿的红外光谱图,在波数 850~900cm⁻¹和 1400cm⁻¹左右的有较强吸收峰,反映了一般碳酸盐特征。

氟碳铈钡矿为钡的稀土氟碳酸盐,少量的钙和锶能置换钡,稀土可为少量钍置换,氟可为少量氢氧根置换。矿物的化学全分析结果列于表 3. 19。

表 3. 19 白云鄂博氟碳铈钡矿化学全分析结果

化学组分	理论成分	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
K ₂ O		0. 37	0. 35	0. 39	—	—
Na ₂ O		0. 28	1. 25	0. 80	—	—
CaO		0. 29	0. 34	0. 24	1. 10	1. 40
SrO		0. 62	0. 23	0. 29	0. 34	0. 41
BaO	44. 65	40. 10	42. 26	41. 38	40. 94	
MgO		—	1. 10	0. 17	0. 31	0. 22

续表 3.19

化学组分	理论成分	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
Fe ₂ O ₃		0.42	0.31	0.01	0.16	0.09
Al ₂ O ₃		0.03	0.06	0.07	1.05	0.89
CeO ₂						
REO		29.03	28.24	28.47	16.25	16.49
TbO ₂		0.71	0.54	0.67	0.15	0.14
SiO ₂		—	—	—	0.51	0.26
P ₂ O ₅		0.07	—	0.62	—	—
CO ₂	21.36	23.43	24.57	23.75	20.54	20.22
F	3.68	3.81	5.15	3.89	3.36	3.47
H ₂ O ⁺		—	—	—	1.01	0.70
—O=F ₂	1.55	1.60	2.16	1.63	1.39	1.42
总 计	100.00	100.74	100.00	100.00	99.44	99.60

对矿物化学全分析进行计算,其计算后的氟碳铈钡矿晶体化学式如下:

一号氟碳铈钡矿: $(\text{Ba}_{2.73}\text{Sr}_{0.06}\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.09}\text{K}_{0.07})_{3.00}(\text{RE}_{1.71}\text{Fe}_{0.05}^{3+}\text{Th}_{0.03}\text{P}_{0.01})_{1.80}\text{C}_{5.15}\text{O}_{15.95}\text{F}_{1.94}$

二号氟碳铈钡矿: $(\text{Ba}_{2.47}\text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.38}\text{K}_{0.07})_{3.00}(\text{RE}_{1.63}\text{Fe}_{0.04}^{3+}\text{Th}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{1.70}\text{C}_{5.23}\text{O}_{15.88}\text{F}_{2.56}$

三号氟碳铈钡矿: $(\text{Ba}_{2.53}\text{Sr}_{0.03}\text{Ca}_{0.13}\text{Na}_{0.24}\text{K}_{0.07})_{3.00}(\text{RE}_{1.66}\text{Th}_{0.02}\text{P}_{0.08}\text{Al}_{0.01})_{1.70}\text{C}_{4.96}\text{O}_{15.66}\text{F}_{1.88}$

它们的矿物理论化学式为: $\text{BaRE}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$

其中 RE 为混合稀土。

若要表示矿物的稀土配分特征,氟碳铈钡矿的正确分子式应为: $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$ 。

白云鄂博氟碳铈钡矿中的稀土以铈族稀土占绝对优势,其中以铈、镧、钕三者最富,含量铈 > 镧 > 钕,比例关系为铈:镧:钕近于 5:3:1。氟碳铈钡矿在白云鄂博矿区是分布较广的氟碳稀土矿之一,主要与钠辉石、萤石、重晶石、方解石和白云石等矿物共生。

4) 中华铈矿 $[\text{Ba}_2(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{CO}_3)_3\text{F}]$ 。它属于三方晶系,细粒状集合体,颗粒微米大小,往往与氟碳铈钡矿成连晶。

颜色浅淡黄色,玻璃或油脂光泽,相对密度 4.20~4.40(比重瓶法测定)。其硬度相当于摩氏硬度 4.6 左右。

矿物易溶于盐酸、硫酸、硝酸或过氯酸中。

中华铈矿的理论化学组成(wt%)为 BaO : 49.91; CeO_2 : 26.71; CO_2 : 21.48; F : 3.28。总计 101.38, $-\text{O}=\text{F}_2$ 为 1.38,简化为 $\text{Ba}_2\text{RE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ 。

中华铈矿的稀土配分以轻稀土为主,其中 CeO_2 为 51.76%,是含量最高的稀土元素。

在白云鄂博矿区中华铈矿与氟碳铈钡矿共生密切,还与铁白云石、金云母、钠闪石、磁铁矿和石英等矿物共生。

5) 钡系列氟碳铈矿稀土配分。钡系列氟碳铈矿是强烈选择轻稀土元素,其中 CeO_2 的配分值都在 45% 以上(除钕氟碳铈钡矿外),部分钡系列氟碳铈矿稀土配分见表 3.20。

表 3.20 部分钡系列氟碳铈矿稀土配分(%)

矿 名	黄河矿		中华铈矿	钹氟碳铈钡矿
La ₂ O ₃	23.40	14.71	20.52	8.55
CeO ₂	47.87	47.52	51.72	39.90
Pr ₆ O ₁₁	6.02	8.76	6.54	8.40
Nd ₂ O ₃	18.41	25.82	18.45	38.27
Sm ₂ O ₃	1.35	1.80	1.65	3.49
Eu ₂ O ₃	0.19	0.28	0.097	0.029
Gd ₂ O ₃	1.12	0.45	0.38	0.77
Tb ₄ O ₇		0.19		0.10
Dy ₂ O ₃	0.19	0.12	0.29	
Ho ₂ O ₃	0.38			
Er ₂ O ₃	0.38	0.08		
Tm ₂ O ₃				
Yb ₂ O ₃	0.47	0.01		
Lu ₂ O ₃	0.20			
Y ₂ O ₃		0.28	0.32	0.21
ΣREO	100.00	100.00	100.00	100.00
ΣY ₂ O ₃	2.76	1.11	1.00	1.1
ΣCeO ₂	97.24	98.89	99.00	98.9
$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$	35.2	89.1	99.0	89.9

矿 名	氟碳铈钡矿		氟碳钡铈矿		
			1	2	3
La ₂ O ₃	30.98	31.51	18.94	19.37	29.49
CeO ₂	48.03	46.51	53.02	46.46	45.34
Pr ₆ O ₁₁	5.18	4.84	6.43	7.03	5.45
Nd ₂ O ₃	12.28	15.28	18.82	23.51	14.70
Sm ₂ O ₃	1.31	0.68	1.86	2.26	3.00
Eu ₂ O ₃	0.23	0.10	0.34	0.36	0.10
Gd ₂ O ₃	0.41	0.67	0.58	0.52	1.93
Tb ₄ O ₇	0.27			0.18	
Dy ₂ O ₃	0.17	0.096			
Ho ₂ O ₃					
Er ₂ O ₃	0.11				
Tm ₂ O ₃	0.09				
Yb ₂ O ₃	0.02		其它 0.02		
Lu ₂ O ₃					
Y ₂ O ₃	0.93	0.32		0.31	
ΣREO	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00
ΣY ₂ O ₃	2.00	1.1	0.60	1.01	
ΣCeO ₂	98.00	98.9	99.40	98.98	100.00
$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$	49.0	89.9	165.7		98.98

3.6 稀土磷酸盐矿物

稀土磷酸盐矿物共有 17 种,其中独居石和磷钇矿都是重要的工业稀土矿物。此外,磷灰石作为磷矿分选的副产品也得到了充分的回收和利用,尤其在前苏联和东欧国家。

我国的磷酸盐稀土矿物主要有四种,它们是独居石、磷钇矿、磷灰石和磷钙钍石等。磷酸盐矿物列于表 3.21。

表 3.21 磷酸盐矿物

矿物名称	英文名称	化学式	REO(%)
磷灰石	Apatite	$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$	
铈铈磷灰石	Belovite	$(\text{Sr}, \text{La}, \text{Na}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	21~24
磷钙钍石	Brabantite	$\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$	
水磷钙钍石	Brockite	$(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8
硅钍独居石	Cheralite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$	3~28
水磷钇矿	Churchite	$\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51
磷铈铝石	Florencite	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	17.6~31.7
磷钕铝石	Florencite-(Nd)	$(\text{Nd}, \text{Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	
水磷钕铝石	Koivinite	$(\text{Y}, \text{La}, \text{Ce})\text{Al}_5[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
稀土磷铀矿	Lermontovite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
独居石	Monazite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$	43.2~70.9
镧独居石	Monazite-(La)	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{PO}_4$	
钕独居石	Monazite-(Nd)	$(\text{Nd}, \text{Ce})\text{PO}_4$	
水磷铀矿	Ningyoite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\sim 2\text{H}_2\text{O}$	
磷钍石	Smirnovskite	$(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{OH})[(\text{P}, \text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{F}, \text{OH})_4]$	
水磷铈矿	Rhabdophane	$(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
水磷镧矿	Rhabdophane-(La)	$(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
磷铈钠石	Vitusite	$\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{PO}_4)_2$	40
磷钇矿	Xenotime	YPO_4	57.8~67.8

(1) 独居石。独居石的通式为 $[\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th}]\text{PO}_4$,又称磷铈镧矿。其典型矿物化学组成 CeO_2 34.99%, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 34.74%和 P_2O_5 30.27%。选择轻稀土,主要以铈为主,也存在以镧和钕为主的独居石。独居石是分布最广的一种稀土矿物,在中酸性岩、碱性岩及衍生的伟晶岩和热液产物中,以及在碳酸盐、变质岩,矽卡岩,甚至在沉积岩中都有产出。

独居石和磷钙钍石有相同构造。它们都含有放射性元素钍,后者钍含量可高达31.5%。实际上磷钙钍石中是独居石的Ce被 $\text{Th} + \text{Ca}$ 置换得到,已发现在自然界中存在独居石-富钍独居石-磷钙钍石这样一个连续类质同象系列化合物。

独居石作为稀土副矿物产于花岗岩,正长岩、片麻岩及花岗伟晶岩中,后者可有大的晶体出现,与锆石、磷钇矿、磷灰石、铌铁矿等伴生。

独居石是难以风化的矿物,从花岗岩或者伟晶岩等原岩中解离出的独居石矿粒,可随水迁移形成重砂,因此大多数重砂中独居石含量都很高。大部分独居石都是作为重砂选钛铁矿和金红石的副产品产出,具有很大的工业意义。

(2) 磷钇矿。磷钇矿(YPO_4)和锆石(ZrSO_4)具有相同的结晶构造。此外在自然界中还发现和它们同构造的稀土矿物有砷钇矿(YAsO_4)和钒钇矿(YVO_4),它们组成一个很有趣的系列 $\text{PO}_4\text{-YAsO}_4\text{-YVO}_4$ 。但最常见的是磷钇矿,它在酸性及碱性岩中,在伟晶岩及阿尔卑斯型脉中均产出,是生产重稀土的主要原料之一。砷钇矿见于花岗岩及酸性火山岩的风化壳中,钒钇矿产于花岗伟晶岩中。

(3) 磷灰石-锶铈磷灰石。磷灰石有一族的矿物,其化学式可用 $\text{A}_5[\text{XO}_4]_3\text{Z}$ 表示,其中A为二价阳离子 Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} ,也可有 RE^{3+} , Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 等混入物,X为P,As和V, $[\text{PO}_4]$ 常被 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{SO}_4]$ 代替,Z为附加阴离子 F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} 和 CO_3^{2-} 等。属于本族的主要矿物有磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ 、磷氯铅矿 $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ 、砷铅矿 $\text{Pb}_5[\text{AsO}_4]_3\text{Cl}$ 和钒铅矿 $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$,它们都有与磷灰石相同的晶体结构。典型磷灰石的化学组成 $\text{CaO } 54.58\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 41.36\%$, $\text{F } 1.23\%$, $\text{Cl } 2.27\%$, $\text{H}_2\text{O } 0.56\%$,按成分特点命名的异种有氟磷灰石(常称磷灰石)、氯磷灰石、羟磷灰石、碳磷灰石、硫硅磷灰石和铁铅磷灰石等。

在浅海沉积矿床中,磷灰石多为胶磷灰石(常称胶磷矿),与粘土矿物、石英、绢云母、海绿石、黄铁矿及方解石等共生。

在磷灰石结构中,钙有9配位和7配位的两个晶格位置,因此稀土置换钙时,可以容纳从La到Lu各个稀土元素,是一个任意配分型的含稀土元素矿物。

磷灰石中或多或少存在稀土元素。Fleischer(1983)对747个磷灰石稀土组成分析表明,稀土含量比较稳定,一般都在千分之几,但有的高达12%。磷灰石中的稀土已成为重要的稀土资源,它往往在生产磷肥时副产稀土,其提取工艺已很成熟,是前苏联稀土来源主要渠道之一。

磷灰石是一种很普遍的矿物,广泛分布在火成岩,变质岩和沉积岩中。锶铈磷灰石的结构和磷灰石相同,其中Sr,Na及RE置换了钙。

(4) 磷铈铝石-磷钹铝石。它们都是磷钙铝石的一个成员,其中Ca的位置被稀土置换,矿物强烈选择轻稀土,常见于花岗伟晶岩、碳酸岩及石英母片岩中,一般Ce占最高峰,也有钹含量最高的磷钹铝石。

(5) 水磷铈矿-水磷镧矿-水磷钇矿。水磷铈矿和水磷钇矿都是典型的表生矿物。前者往往由氟碳铈矿,铈硅磷灰石,磷硅稀土矿等稀土元素矿物风化而成,矿物强烈选择轻稀土。水磷钇矿是选择重稀土,产于褐铁矿矿石中及碱性岩块的风化壳中。

水磷镧矿也是在含稀土元素副矿物的岩石风化过程中产生的。在风化壳淋积型稀土矿中,常常能发现它们,这三种矿物都是次生稀土矿物。

3.7 其它稀土盐矿物

其它稀土盐矿物,包括氟化物(5种)、硫酸盐(2种)、硼酸盐(2种)、钒酸盐(2种)、砷酸盐(5种),共有16种稀土矿物见表3.22。这些矿物有一个共同的特点,即工业经济价值不大,仅有矿物学研究的意义。

表 3.22 其它稀土盐矿物

盐 类	矿物名称	英文名称	化 学 式	REO(%)
氟化物	氟铈矿	Fluocerite	$(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$	83.2
	氟镧矿	Fluocerite-(La)	$(\text{La}, \text{Ce})\text{F}_3$	82.6
	钇萤石	Fluorite-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ca})\text{F}_2$	<17
	氟钙钠钇石	Gagarinite	$\text{NaCaY}(\text{F}, \text{Cl})_6$	54.0~56.8
	氟钇钙矿	Tveitite	$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2-x}, (x=0.33)$	
硫酸盐	水氟钙钇矾	Chukhrovite	$\text{Ca}_3(\text{Y}, \text{Ce})\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	18
	水氟钙铈矾	Chukhrovite-(Ce)	$\text{Ca}_3(\text{Ce}, \text{Y})\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{F}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
钒酸盐	钒钇矿	Wakefieldite	YVO_4	
	钒铅铈矿	Kusuite	$(\text{Ce}^{3+}; \text{Pb}^{2+}, \text{Pb}^{4+})\text{VO}_4$	
硼酸盐	硼铈钙石	Braitschite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_7(\text{Ce}, \text{La})_2\text{B}_{22}\text{O}_{43} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20
	硼硅钡钇矿	Cappelenite	$(\text{Ba}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{Y}, \text{La})_6\text{B}_6\text{Si}_3(\text{O}, \text{OH})_{27}$	56.8
砷酸盐	砷钇铜石	Agardite	$(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9
	砷钇矿	Chernovite	YAsO_4	52.0~54.2
	三水砷铝铜石	Goudeyite	$(\text{Al}, \text{Y})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.4
	砷铈铝矾	Kemmlitzite	$\text{SrAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	<12
	羟砷钇锰矿	Retzian	$\text{Mn}_2\text{Y}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$	10.3

(1) 氟铈矿及氟镧矿。氟铈矿是稀土伟晶岩中常见的矿物,也见于浅色花岗岩及碱性花岗岩正长岩等有关气成热液及热液产物中,也在萤石及钇萤石中呈包裹体产出,常部分地蚀变为氟碳铈矿。氟碳铈矿强烈地选择铈,氟镧铈矿则以镧为最高峰,它们都是稀土含量很高的稀土矿物。

(2) 萤石(铈萤石、钇萤石)。在萤石的结构中,钙离子和稀土离子半径相近,且Ca处于8配位数位置,往往出现类质同象;可被轻稀土和重稀土任意置换,因此存在铈萤石和钇萤石。一般来说萤石中稀土元素含量很少,偶见有高达13.7%的钇及14.1%铈的报道。

萤石(CaF_2),又称氟石,由于稀土取代了部分钙离子形成含稀土的氟石,在阴极射线照射下会发生萤光(Eu为蓝色,Yb,Sm为绿色),正因为这样,氟石被称作萤石。

(3) 水氟钙钇矾-水氟钙铈矾。这是一对分别以钇和铈为主的水氟钙稀土矾的端元矿物,产于哈萨克斯坦Mo-W矿床和氧化带中,与高岭石、石膏、萤石、铅矾和钙铝氟石共生,矿物属于任意配分型。

稀土硫酸盐实属罕见,这两个矿物的发现填补了稀土硫酸矿物的空白。值得注意的是,它们仍然是氟离子和硫酸根与铝和稀土形成的复盐,类似于矾盐。

(4) 钒酸盐。钒酸盐共有两个矿物,一个钒钇矿,它类似于磷钇矿,都是选择钇。另一个是钒铅铈矿,稀土配分选择轻稀土,与赤铜矿、钒铅矿、钒铜钨矿及透闪石共生,发现于扎伊尔KuSu矿床的氧化带。

(5) 硼酸盐。硼铈钙石是以呈结核状在美国犹他州某硬石岩层中发现,是一个任意配分型的稀土矿物。

硼硅钡钇矿最早在挪威的霞石正长伟晶岩,后来在哈萨克斯坦的石英长石脉交代岩中发

现。

(6) 磷酸盐。磷酸盐共有 5 种矿物。磷钇矿的晶体结构类似于磷钼矿,我国首次在龙南风化壳淋积型稀土矿中发现。羟磷钇锰矿产于瑞典白云岩中,与锰铁矿共生,是一种稀土矿物。磷铋铅钒产于石英斑岩风化后形成的高岭土矿床中,与锆石、磷灰石、独居石、金红石和锐铁矿共生,矿物强烈选择 ΣCe ,并以铋为主。磷钇铜石与磷铜铋矿类似,只是其中 Bi 的位置由 Y 和 Ca 取代了,产于摩洛哥铜矿床的氧化带表生矿物,与孔雀石、赤铜矿、黄铜矿、自然铜和石英共生,具有任意配分型的稀土组成特征。三水铋磷铜石是一个次生铜矿物,沿褐铁矿裂隙表面产出。

3.8 稀土的主要工业矿物和含稀土的造岩矿物

(1) 主要工业稀土矿物。虽然稀土矿物有 250 多种,但能在工业上利用的矿物只有十几种:氟碳铈矿、独居石、磷钇矿、风化壳淋积型稀土矿、褐钇铌矿、磷灰石、氟碳钙铈矿、氟碳钙钇矿、硅铍钇矿、铌钇矿、黑稀金矿、复稀金矿、钇易解石、铈易解石、铈铌钙钛矿、榍石。其中前四种是主要工业矿物。

中国的白云鄂博铁铌稀土矿床有点特殊,所产的稀土矿物有氟碳铈矿和独居石,两种矿物都已达到工业利用要求,因此称为混合稀土矿。单一的氟碳铈矿,主要产于美国的芒廷帕斯稀土矿和我国的微山稀土矿及冕宁稀土矿。独居石产于海滨砂,而风化壳淋积型稀土矿主要产于我国南方的江西和广东等省。此外,马来西亚的锡矿床盛产磷钇矿,它是重稀土的主要来源之一。

(2) 含稀土元素的造岩矿物。造岩矿物中的稀土含量大都在 0.2% 以下,含量并不高,但由于造岩矿物在岩石中占有较大的比例,因此它们的稀土组成特征仍然对岩石有重要的影响。有些造岩矿物,如黑云母,对稀土元素没有明显的选择性,它的稀土组成往往与岩石一致。长石中 δ_{Eu} 值的变化反映了岩石成因及形成时氧化还原环境。

1) 长石。长石是重要的造岩矿物之一,它包括钾长石、斜长石和钠长石等。它们的稀土含量在 8~100ppm 之间,而且酸性岩中的长石比基性岩的稀土含量高。花岗岩和伟晶岩等岩石强烈风化后,钾长石、斜长石和钠长石蚀变成埃洛石、高岭石、伊利石等粘土矿物,成为风化壳淋积型稀土矿中稀土离子吸附的载体矿物,使原岩中稀土副矿物和含稀土副矿物及造岩矿物风化解离出的稀土离子得以富集成矿。

2) 黑云母。黑云母也是岩石中稀土含量较高的造岩矿物之一。例如在苏州的花岗岩中,黑云母中的稀土约占全岩稀土含量的 24%,高达 1800ppm,美国加利福尼亚岩基的浅色花岗岩中黑云母稀土含量为 1300ppm。王中刚等认为,黑云母的稀土组成最能代表全岩的稀土组成,但 δ_{Eu} 从 0.5 到 12.9 变化范围较大。已有资料表明,碱性岩及碳酸岩中黑云母的稀土元素分布曲线 δ_{Eu} 为正异常,相反,花岗岩及混合花岗岩中出现 δ_{Eu} 负异常。

3.9 稀土矿物的稀土配分

稀土元素矿物中的稀土配分,不仅是地球化学家感兴趣的问题,也是矿物学家和冶金学家十分关注的问题,它往往在很大程度上决定着该矿物工业利用的价值和前景。

根据矿物中所含稀土元素的不同情况,1974 年 Goldschmidt 和 Thomassen 曾将矿物中的

稀土配分类型划分为表 3. 23。

表 3. 23 Goldschmidt 等矿物稀土配分类型划分

类 型	亚 类	特 征
完全配分型	磷灰石型	ΣCe 含量稍大于 ΣY 。含有相当量的从 Ce 到 Yb 的偶数元素, 且含量关系为 $Ce \geq Nd \geq Sm \geq Gd \geq Dy \geq Er \geq Yb$
	钇萤石型	ΣY 较高, 且偶数稀土元素的含量彼此相近
选择配分型	富 ΣCe 型	独居石型 富含 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, 其中, $Ce \geq Nd \geq Sm \geq Gd$ 褐帘石型 富含 La, Ce, Pr, Nd, 例如褐帘石
	富 ΣY 型	淡化硅钇矿, 含 Dy 较高, 例如硅铈钇矿及钛铈钇酸盐矿等
	钪钇石型	以富含 Yb 为特征, 例如钪钇石和钪榴石
	磷钇矿型	其特征 ΣCe 含量很低, 例如磷钇矿

谢苗诺夫从结晶化学的观点出发, 对矿物中的稀土配分类型重新作了划分列于表 3. 24。

表 3. 24 谢苗诺夫对矿物的稀土配分类型划分

类 型	亚 类	特 征
富 ΣCe 的选择配分型	强选择 选 择	ΣCe 占绝对优势, ΣY 很低, 例如氟碳铈矿 以 ΣCe 为主要, ΣY 较前类稍高些, 例如独居石
富 Gd 与 Dy 选择配分型 富 ΣY 的选择配分型		ΣY 含量大于 ΣCe , 且 Gd 或 Dy 为最高值, 例如铈钇矿 ΣY 含量大于 ΣCe , Yb 或 Dy 为最高值, 例如磷钇矿, 褐钇钇矿, 黑稀 金矿, 淡红硅钇矿等
复杂配分型		矿物对稀土配分选择性较弱, 例如褐帘石, 易解石, 烧绿石, 铈硅磷 灰石等

近年来一些端元矿物的发现, 使人们改变了过去 ΣCe 和 ΣY 在矿物中置换限度的认识, 表明大多数矿物都可以认为是任意配分型。典型的端元矿物有: 硅铈钇矿-硅铈钇矿; 铈钨华-钇钨华; 铈磷灰石-钇磷灰石, 硼硅铈矿-硼硅钇矿、褐钇钇矿-褐钇钇矿, 氟碳铈矿-氟碳钇矿等。

稀土配分的变化类型从富 ΣCe 的选择配分型→完全配型→富 ΣY 的选择配分型是一个连续的变化过程, 见图 3. 5。出现这种变化的原因是矿物中阳离子的配位数与稀土配分密切相关, 见表 3. 25。

表 3. 25 阳离子配位与稀土配分类型

配 位 数	配 分 类 型	矿 物
11, 12	富 ΣCe 强选择配分型	铈铈钙钇矿等
10	富 ΣCe 选择配分型	独居石等
7, 8, 9	完全配分型	磷灰石, 钇萤石
6	富 ΣY 的选择配分型	褐钇钇矿

显然, 中心阳离子的高配位数适宜选择 ΣCe , 低配位数选择 ΣY , 中等配位数为任意选择配分型。此外, 矿物中稀土配分选择和矿物的成因和化学组成及矿物的晶体构造等都有关系, 只有进行综合分析, 才能得出合理的结论。

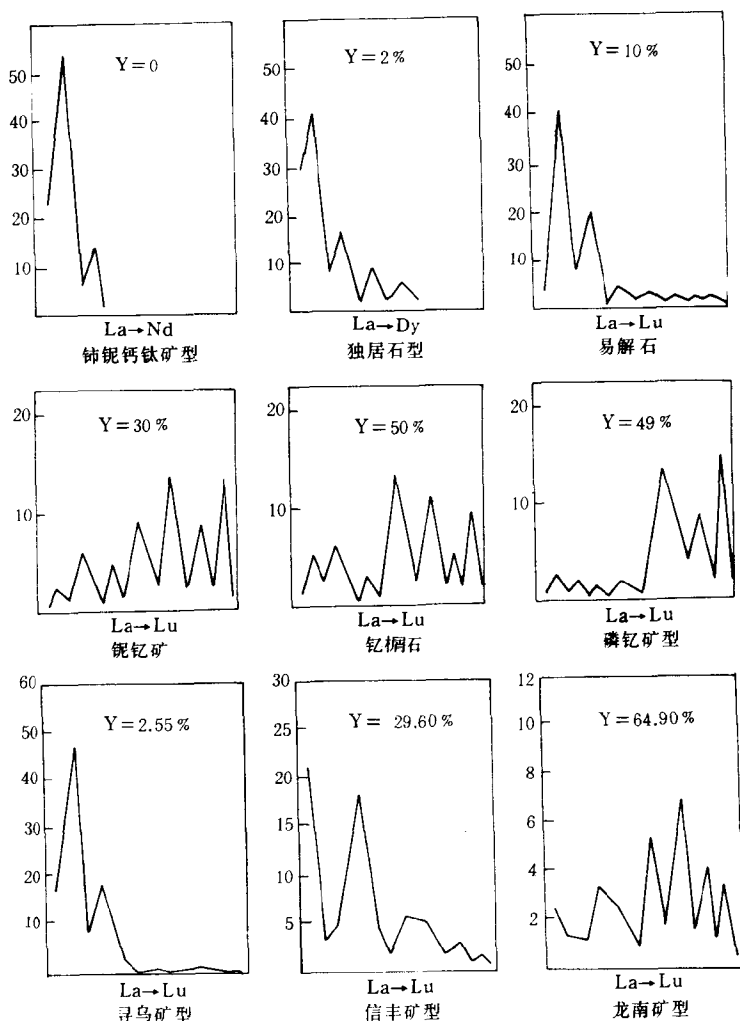


图 3.5 稀土矿物中稀土配分类型及其变化系列

参考文献

- [1] 陈德潜、陈刚, 实用稀土元素地球化学, 1990, 冶金工业出版社, 18~35。
- [2] 王中刚等. 稀土元素地球化学, 1989, 科学出版社, 45~75。
- [3] 池汝安、王淀佐, 稀土矿物加工, 全国稀土情报网, 1994, 包头, 76~99。
- [4] 池汝安, 离子吸附型稀土矿物学及稀土提取理论与工艺研究, 中南工业大学博士论文, 1991, 长沙, 22。
- [5] 张建洪等, 矿物学报, 1987, Vol. 8, No. 1, 19; 1992, Vol. 12, No. 2, 131。
- [6] 王德荫等, 铀矿物学, 第三版, 1986, 原子能出版社, 236~253。
- [7] 张培善、陶克捷, 白云鄂博矿物学, 1986, 科学出版社, 19~119。
- [8] 稀土编写组, 稀土, 1978, 冶金工业出版社, 53~86。
- [9] 樊汉节、李方华, 物理学报, 1982, Vol. 13, No. 5, 680。
- [10] 施洋民、李小喻, 四川省冕宁县牦牛坪稀土矿床稀土元素的赋存状况及综合利用研究, 1992, 四川省地矿局, 37~70。

- [11] 白鸽、袁忠信, 碳酸岩地质及其矿产, 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 总第 13 号, 1985, 地质出版社, 179~180。
- [12] 千金子、傅平秋、孔佑华等, 物理学报, 1982, Vol. 13, No. 5, 577。
- [13] 李方华、樊汉节、杨大字等, 物理学报, 1982, Vol. 13, No. 5, 570。
- [14] 张培善、陶克捷, 地质科学, 1983, No. 4, 409。
- [15] 李方华、樊汉节, 物理学报, 1982, Vol. 31, No. 9, 1026。
- [16] 王纪虞等, 龙南县稀土矿矿史, 1987, 16。

第四章 稀土矿浮选的选矿药剂及作用机理

矿石依主要有用矿物是否硫化物或非硫化物而初分为硫化矿和氧化矿。硫化矿的浮选捕收剂主要是含硫的有机化合物,例如黄药和双黄药等。氧化矿则主要用含配位氧及氮的有机化合物作为浮选捕收剂。

稀土矿无论是氟碳铈矿还是独居石都是典型的氧化矿。在稀土矿的矿石中,除了长石、云母等脉石矿物外,主要与氧化矿和钽、钙的碳酸盐,硫酸盐和氟化物等盐类矿物共生,这些盐类矿物主要是重晶石、萤石、方解石等,由于它们可浮性相近,因此,浮游选矿法从组成复杂的矿石中分选出稀土矿,所用到的选矿药剂较多,有捕收剂,抑制剂和活化剂等。它们的合理选择及组合,就能使稀土矿与伴生的钙钽盐矿物及长石云母等脉石矿物有效分离,分选出合格的稀土矿供火法冶金。

4.1 捕收剂及其与稀土矿的作用机理

为了更好地使稀土矿与伴生矿物及脉石矿物分离,寻找高效选择性的捕收剂是主要的途径之一。捕收剂的活性基原子与矿物表面作用主要以化学吸附为主。根据化学上的软硬酸碱理论^[1],“软亲软,硬亲硬,软硬结合不稳定”的原则,稀土矿矿物晶格表面的稀土元素以正三价形式存在,属于典型的硬酸,它与电子结构上带电子的硬碱氧和氮作用稳定,因此含配位氧和氮的有机化合物是稀土矿的良好捕收剂。

自稀土矿于1954年美国开采分选以来,已先后使用和研究过的捕收剂近30种,归纳起来分类主要可分为7类^[2]。烷烃羧酸类(含氧化石蜡皂)、烷基膦酸脂类、羟肟酸类、芳烃膦酸类、芳烃羧酸类、芳烃酰胺类及其组合用药见表4.1。

表 4.1 氟碳铈矿浮选的主要捕收剂

类 别	活性基	配合形式	代 表	选择性	使用范围
烷基羧酸类	羧酸根	单齿	油酸、油酸钠	较差	工业应用
烷基膦酸类	磷酸基	双齿	烷基磷酸酯	好	科 研
羟肟酸类	羟肟基	螯环(双齿)	$H_{205}, C_8 \sim C_6$ 羟肟酸	好	工业应用
芳烃膦酸类	磷酸基	双齿	苯乙烯磷酸	较好	科 研
芳烃羧酸类	羧酸根	螯环(双齿)	邻苯二甲酸	很好	工业试用
芳烃酰胺类	多活性基	螯环(多齿)	N-羟基邻苯二甲酰亚胺	好	科 研
组合用药类	多活性基 协同作用	多齿	$H_{205} + AM$	好	科 研

4.1.1 烷烃羧酸

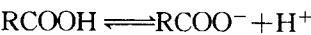
烷烃羧酸主要包括油酸、油酸钠和氧化石蜡皂等^[3,4]。油酸类化合物是非硫化矿的良好捕收剂,尤其是对钙和钡盐类,比如浮选萤石和重晶石等。在纯矿物浮选中,它对矿物的浮游顺序为:萤石>独居石>重晶石>方解石>氟碳铈矿>铁矿物>硅酸盐矿物。由于萤石、重晶石和氟碳铈矿都属于易浮矿物,因此只能寻找抑制剂,选择性地浮选出氟碳铈矿。

烷烃羧酸又称脂肪酸,浮选使用的脂肪酸,性能较好的都是由天然植物,动物油脂经皂化加工制成的。油脂皂化后,产品是饱和酸和不饱和酸的混合物^[5]。在国外,此类药剂商品编号有 AeroPromofo-700, Reagent-700 等。

浮选用的所谓油酸,并非含油酸一种成分,是指同时含有亚油酸、亚麻酸及其它酸类的混合物,分子的含碳量为 C₁₀~C₂₀。

一般浮选捕收剂用脂肪酸,溶解度都很小,见表 4.2。其钠皂的溶解度较大,但浓度升高至一定值时,形成胶团溶液。

烷基羧酸是弱电解质,在水中的电离为



其中月桂酸 C₁₂H₂₃COOH 和油酸 C₁₇H₃₃COOH 的酸电离常数 K_a 分别为 5.12×10⁻⁶ 和 1×10⁻⁶。

表 4.2 烷基羧酸(脂肪酸)的溶解度 (g/100 g 水)

酸 名	溶解度		酸 名	溶解度	
	20℃时	60℃		20℃时	60℃
癸酸(C ₁₀)	0.015	0.027	十五酸(C ₁₅)	0.0012	0.0020
十一酸(C ₁₁)	0.0039	0.015	棕榈酸(C ₁₆)	0.00072	0.0012
月桂酸(C ₁₂)	0.0035	0.0087	十七酸(C ₁₇)	0.00042	0.00081
十三酸(C ₁₃)	0.0033	0.0054	硬脂酸(C ₁₈)	0.00029	0.00050
豆蔻酸(C ₁₄)	0.0020	0.0034			

目前,选矿用脂肪酸主要是来源问题。因为各种油脂多为动物原料等农副产品,产量有限,用途很广,不能满足选矿工业发展的需求。因此,用工业品为原料制造脂肪酸是重要的方向,现在主要有两个途径:

- (1) 用石油产品为原料,特别是用石油蜡为原料,合成饱和脂肪酸,即所谓氧化石蜡皂。
- (2) 用纸浆废液为原料,制造以不饱和酸为主的塔尔油。

在稀土选矿中应用过的烷烃脂肪酸主要是油酸及氧化石蜡皂,塔尔油用得很少,因此这里仅介绍氧化石蜡皂。

所谓氧化石蜡皂,是以石油蜡为原料,经氧化加工后又经皂化处理所得的产品。石油蜡是石油原料经加工提炼时,得出的烃类,是熔点较高部分的产品。通常生产氧化石蜡皂用的蜡,熔点在 40~50℃左右。

在各种人工合成脂肪酸的反应中,氧化石蜡的方法反应较简单,并且石蜡来源较广,价格

较便宜,在工业上广泛使用。

较常使用的生产方法是高锰酸钾氧化法,其工艺路线如图 4.1 所示。

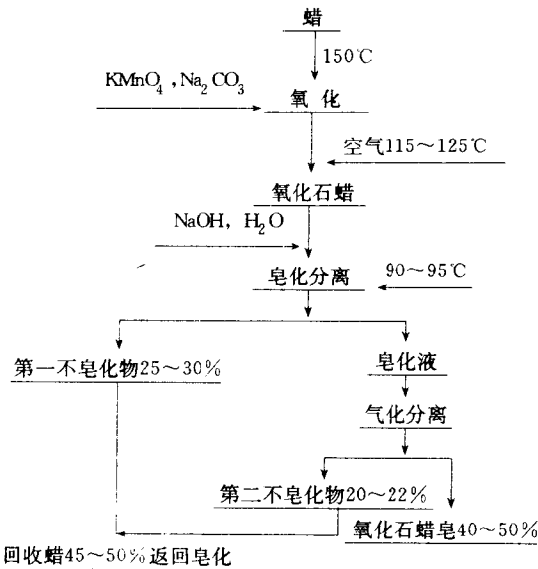


图4.1 氧化石蜡皂生产的原则工艺流程

主要生产条件：

- (1) 氧化。开始用较高的温度进行激发,并加入一定量的 KMnO_4 和 Na_2CO_3 催化反应。然后在 150°C 下通空气,至酸值达一定值时为止(例如酸值到 70 左右),产率可在 95% 左右。
- (2) 皂化分离。将氧化石蜡皂的溶液送入皂化釜中,加入 NaOH ,温度 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 皂化后,加水稀释分离,得出第一不皂化物(上层),产率约为 25~30%,主要成分是醛、酮及未反应的蜡。
- (3) 气化分离。将皂液置于气化炉中(可用管式炉),温度为 $360\sim 400^\circ\text{C}$,分出第二不皂化物,产率为 20% 左右,主要成分是醇类,最后得到较纯的氧化石蜡皂,其产品质量随生产条件及原料性质不同而有差异,举例列于表 4.3。

表 4.3 氧化石蜡皂的组成

产 品	总脂肪酸值(%)	脂酸酸含量(%)	水分(%)	碱量(%)
氧化石蜡皂(液)	50~55	27~30	33~37	0.2~0.5
氧化石蜡皂(固)	60~70	56~60	12~17	—

氧化石蜡皂除用于浮选氟碳铈矿作捕收剂外,更多的是用于红铁矿的浮选。

油酸和氧化石蜡皂在浮选氟碳铈矿时,其基本性能相近,捕收能力也相同。油酸和氧化石蜡皂作捕收剂使氟碳铈矿与萤石、重晶石和方解石的浮选分离是在加氢氧化钠 $\text{pH}=11\sim 11.5$ 的强碱性介质中进行的。浮选出萤石和部分重晶石和方解石,调整剂有水玻璃、明矾、糊精及某些纤维素等。当浮选萤石完毕后,再调整 $\text{pH}=8\sim 9$,加入氟硅酸钠活化稀土矿物,提高稀土矿物的相对浮游能力。

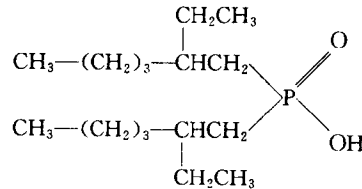
浮选所要求的 pH 值很严。例如在优先浮选萤石时, $\text{pH}>11.5$,稀土和萤石等矿物均受

到不同程度的抑制,萤石和重晶石浮选不尽,势必贫化稀土浮选的精矿品位。当 $\text{pH} > 11$ 时,对稀土矿物的抑制能力减弱,导致稀土矿物在萤石浮选作业的损失增加,这样就降低了稀土精矿浮选的回收率,所以用油酸作捕收剂,虽然成功地应用浮选稀土,但由于浮选的选择性差,条件苛刻,回收率偏低及精矿品位不高。尽管如此,由于油酸便宜,目前仍有稀土矿山继续使用,不过已逐步被新的捕收剂羧酸类取代了。

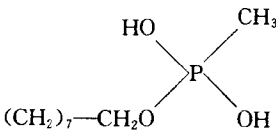
4.1.2 烷基磷酸

烷基磷酸和烷基磷酸酯是重要的有机磷酸萃取剂,在稀土萃取分离中广泛应用的有 P_{204} 和 P_{507} ,此外 P_{350} , P_{538} , P_{227} 和 P_{215} 的萃取性能也很好,它们的分子结构式见表1.18。

P_{227} 是二(2-乙基己基)磷酸,其结构式为



P_{538} 是磷酸单烷基酯,其结构式为



这些烷基磷酸酯和烷基磷酸和稀土的配位能力很强,据此推测这些有机磷酸和有机磷酸酯作为稀土矿物浮选捕收剂应该是有效的。周高云和罗家珂^[6]等用 P_{538} 作捕收剂浮选氟碳铈矿得到了满意结果。

P_{538} 是二元弱酸,其电离常数为 $\text{p}K_{a1}=3.80$, $\text{p}K_{a2}=9.23$ 。在 pH 大于4.5时,它们基本上都解离为阴离子。从浮选结果可知(见图4.2), pH 大于4.0时才表现出良好的可浮性,因此可以推测 P_{538} 是以化学吸附形式吸附于矿物表面上的。

进一步证明 P_{538} 与氟碳铈矿的作用机理可用红外光谱和光电子能谱。

(1) 红外光谱。氟碳铈矿, P_{538} , $\text{P}_{538}\text{-La}$ 及氟碳铈矿吸附 P_{538} 的红外光谱见图4.3。从单烷基磷酸酯的红外光谱谱图可知,在 $2960\sim 2850\text{cm}^{-1}$, 1460cm^{-1} , 1380cm^{-1} , 720cm^{-1} 有强至中等的烷基吸收峰,在 $1200\sim 1180\text{cm}^{-1}$ 有 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰,在 1050cm^{-1} 有 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰。

从 $\text{P}_{538}\text{-La}$ 盐的红外光谱谱图中可看到明显的各烷基吸收峰, $\gamma_{\text{P}=\text{O}}$ 吸收峰发生了偏移,移至 1150cm^{-1} 。红外光谱中的 $-\text{P}=\text{O}$ 吸收峰向低波数移动是 $-\text{P}=\text{O}$ 参与金属离子络合的特征^[7]。由此可知, $\text{P}_{538}\text{-La}$ 盐可能是一种螯合物。从药剂 P_{538} 与氟碳铈矿作用后的红外光谱谱峰可以看出,其谱图同 P_{538} 盐谱图基本相似。

$-\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰都发生了向低波数的移动。因此,可以推测 P_{538} 是以化学吸附形式而通过螯合

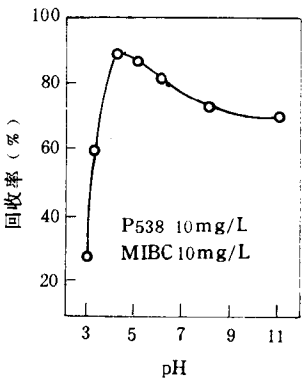


图4.2 P_{538} 浮选氟碳铈矿回收率与 pH 的关系

方式固定于两种稀土矿物表面上。

(2) 光电子能谱(ESCA)。它不但能检测出元素的化学环境的变化,而且还能利用 X 射线光电子谱峰强度的积分值求得吸附分子或表面原子的浓度。

用光电子能谱测定了氟碳铈矿中铈的结合能值为 835.60eV, 经 P_{538} 处理后氟碳铈矿中的铈结合能为 836.00eV。同时也得到了氟碳铈矿经 P_{538} 处理前后的表面原子浓度,见表 4.4。通过计算求得的各原子浓度比值列于表 4.5。

经 P_{538} 处理后的氟碳铈矿的光电子能谱测定结果表明了氟碳铈矿中的铈结合能发生了变化,氟碳铈矿中的铈结合能值升高 0.4eV。很显然,单烷基磷酸与氟碳铈矿表面的稀土离子发生了作用,使其结合能发生了位移,即铈的化学环境发生了变化。也就是说,单烷基磷酸酯是通过化学吸附或反应附着于矿物表面。

从 ESCA 所测定的矿物表面原子浓度可以说明,单烷基磷酸酯在氟碳铈矿表面的吸附量的大小。从表 4.5 可知,经 P_{538} 处理后的氟碳铈矿,矿物表面的原子浓度比值 C/RE, O/RE, P/RE 都有升高。这表明单烷基磷酸酯已吸附在氟碳铈矿上,从而导致它们浮游。

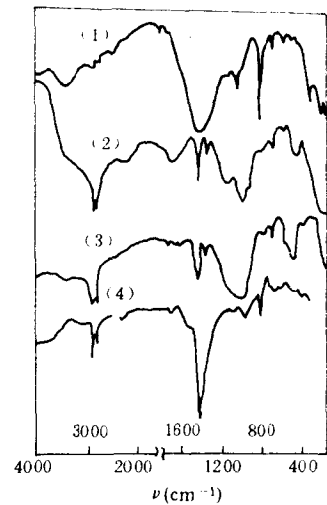


图 4.3 试样的红外光谱图
(1) 氟碳铈矿; (2) P_{538} ;
(3) P_{538} -La; (4) P_{538} -氟碳铈矿

表 4.4 氟碳铈矿浮选前后表面原子浓度 (%)

元素	C	La	Ce	O	F	P	La+Ce
氟碳铈矿	34.82	2.86	3.40	53.51	5.40	—	6.26
P_{538} -氟碳铈矿	52.00	1.97	2.02	38.52	2.89	2.60	3.99

表 4.5 氟碳铈矿浮选前后表面原子浓度比

原子浓度比	C/RE	O/RE	F/RE	P/RE
氟碳铈矿	5.56	8.55	0.863	—
P_{538} -氟碳铈矿	13.03	9.65	0.724	0.65

(3) 单烷基磷酸酯浮选机理。氟碳铈矿是微溶矿物,部分解离的铈和铈离子在水中水解。Fuerstenau 等曾根据 Base 和 Messmer^[8] 的数据绘制了 La^{3+} 和 Ce^{3+} 在水溶液中的水解平衡图^[9],见图 4.4。在 pH 小于 6 时,铈和铈基本上以自由离子存在,它们的羟基络合物很少;当 pH 大于 6 时,各种形式的铈和铈羟基络合物逐渐占主要部分。

单烷基磷酸酯在 pH 大于 3.80 时大部分解离一个氢离子,而在 pH 大于 9.23 时另一个氢才大部分解离。因此在 pH 小于 6 时,单烷基磷酸酯主要以离子状态与矿物表面上的铈、铈离子或其酸根络离子作用吸附于矿物表面。当 pH 大于 6 时,铈、铈羟基络合物增多,它们可重新吸附于矿物表面形成活化中心,单烷基磷酸酯此时可能主要是与矿物表面的羟基络合物作用

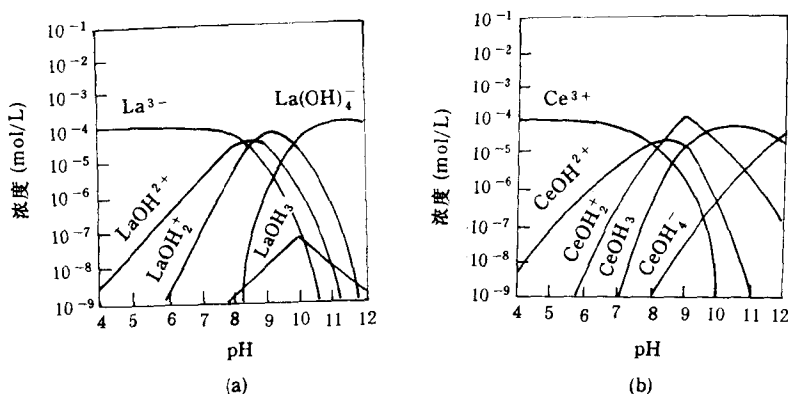


图 4.4 La^{3+} (a) 和 Ce^{3+} (b) 的水解组分对数

吸附于矿物表面的。

单烷基磷酸酯是在解离后以化学吸附或化学反应与矿物表面的活性中心作用形成螯合物,从而固着于矿物表面。由于单烷基磷酸酯之间常存在氢键,单烷基磷酸酯的络合物也常因氢键以聚合物形式存在,因此单烷基磷酸酯在矿物表面也可能以氢键互相联系。当 pH 小于 6 时,单烷基磷酸酯以离子状态与矿物表面镧、铈为主的离子或其酸根络离子发生作用;当 pH 大于 6 时,单烷基磷酸酯可能主要以离子状态与矿物表面的羟基络合物发生作用。

PO_4 是四面体结构,当它以 $-\text{OP}(\text{OH})^-$ 反应基团与矿物表面金属离子或其络离子作用时,可形成四元环螯合物。烷基和羟基朝外,烷基使矿物疏水, $-\text{OH}$ 基可能通过氢键与另一个分子的烷氧基的氧相连接,从而使捕收剂牢固地吸附于稀土矿物表面,使其疏水浮游。当它以 $-\text{OPO}_3^{3-}$ 反应基团与矿物表面金属离子或羟基络合物作用时,有可能形成二元螯环,则形成更稳定的螯合物,而疏水基朝外使矿物疏水浮游。

4.1.3 羟肟酸

羟肟酸类捕收剂是 80 年代发展起来的一种较新型的捕收剂,也是一种典型的螯合捕收剂。它的工业应用使稀土矿物浮选有了长足的进展。

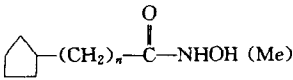
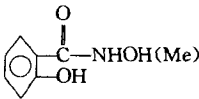
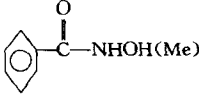
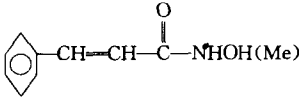
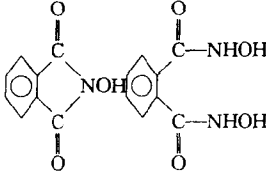
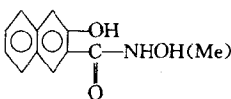
羟肟酸依所带烷基的不同可分为三类:烷基羟肟酸、环烷基羟肟酸及芳基羟肟酸见表 4.6。

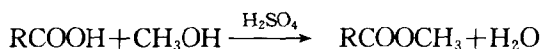
羟肟酸的酸性很低,比醋酸还小($K_a=1.8 \times 10^{-5}$)。例如己基羟肟酸 $K_a=2.3 \times 10^{-10}$,辛基羟肟酸 $K_a=2.0 \times 10^{-10}$,烷基羟肟酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONHOH}$ ($n=3 \sim 7$) $K_a=2.2 \times 10^{-10}$,邻羟基苯基羟肟酸 $K_a=4.0 \times 10^{-8}$,苯基羟肟酸 $K_a=1.3 \times 10^{-9}$ 。

表 4.6 羟肟酸系列捕收剂^[10,11]

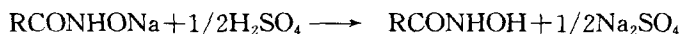
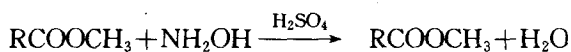
类型	名称	分子式	备注
烷烃	烷基羟肟酸 塔尔油羟肟酸	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHOH}(\text{Me})$ $\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHOH}(\text{Me})$	$n=3 \sim 7$ Me= NH_4^+ , K^+ , Na^+ X: 油酸 亚油酸 高级脂肪酸 Me 同上

续表 4.6

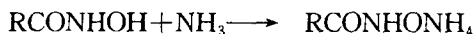
类型	名 称	分 子 式	备 注
环烷烃	环烷基羟肟酸 (环羟酸)		$n=1-6$ Me= NH_4^+ , K^+ , Na^+
芳 烃	邻羟基苯甲羟肟酸 (水杨羟肟酸)		Me= NH_4^+ , K^+ , Na^+
	苯羟肟酸		Me= NH_4^+ , K^+ , Na^+
	苯乙烯羟肟酸		Me= NH_4^+ , K^+ , Na^+
	邻苯二羟肟酸 (N-羟基邻苯二酰亚胺 802)		
	邻羟基萘甲羟肟酸(H ₂₀₅)		Me= NH_4^+ , K^+ , Na^+

羟肟酸类捕收剂合成^[12]:(1) $\text{C}_5\sim_9$ 烷基羟肟酸。一般分三步进行,先甲酯化反应

然后进行异羟肟酸合成:



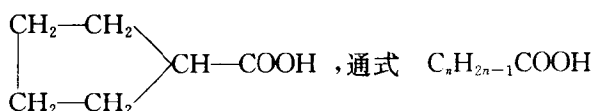
成盐(胺盐)反应



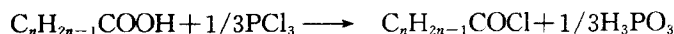
异羟肟酸在高于 85°C 的温度下会发生 Lossen 重排反应即热分解反应,在实际生产中很少在 85°C 以上,因而可以认为异羟肟酸选择性和捕收能力的变坏是由于异羟肟酸水解结果。

用不同脂肪酸合成的异羟肟酸浮选稀土发现,酸价在 420 左右为最好,选择效果最佳。进一步证明,酸价高、低碳链的脂酸酸多,选择性好。

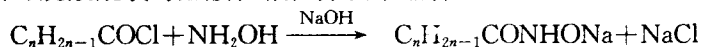
(2) N-羟基环烷酸酰胺。用石油副产品环烷酸为原料合成,环烷酸是含五元环的弱酸化合物,其最简分子式是



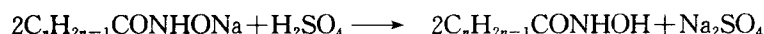
环烷酸是在炼油过程中,用碱洗去酸性物质时,以碱渣形式被分离出来,经硫酸酸化,再经皂化脱去中性油而得。N-环烷酸合成两步,先制备环烷酸酰氯



然后环烷酸酰氯与羟胺在碱性介质中缩合。



用 H_2SO_4 酸化制得 N-环烷酸羟胺

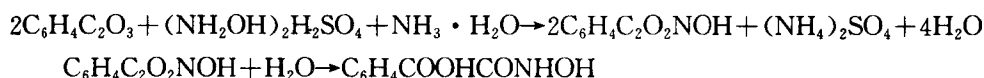


N-羟基环烷酸是在环烷酸酰氯化后在弱酸性介质中与羟胺缩合而成,因此它是羟胺的羧基衍生物,具有酰胺和肟的双重特性,它的分子量较大,酸性比 $\text{C}_5 \sim \text{C}_9$ 异羟肟酸的酸性弱,在水中溶解度低,不易水解而变质,便于贮存。

(3) 芳基异羟肟酸。在烷基酸中引入苯环,可改善烷异羟肟酸的捕收性能及稳定性,酸性也有所增加,水溶性也会加大。这是因为芳香基类异羟肟酸分子中含有苯环或萘环,苯环和萘环上的碳原子是 sp^2 杂化成键,形成共轭体系的电子结构。例如 H_{205} 就有一个 Π_{15}^8 的离域 Π 键,加大了配体对稀土离子的授电子能力,使得捕收稀土矿物后的螯合物更加稳定,有利于稀土的捕收。

若在苯环上再引入一个羟基,制成邻羟基苯甲异羟肟酸,该药剂的熔点为 $155 \sim 170^\circ\text{C}$,其钾盐为片状透明结晶,无臭无毒,易溶于水,用它作捕收剂,只用水玻璃作调整剂就可从含 REO 为 28.90% 的稀土试料中,获得含 REO 61.46% 的稀土高品位精矿。

在苯环上引入二个基团,采用苯酐为原料,羟胺化一步合成邻羧基苯羟肟酸,其反应式如下:



采用该药剂,可从含 REO 31.81% 的稀土粗精矿中,用单一浮选方案获得高纯的稀土精矿,其品位含 REO 73.93%,收率 45.14%。

在苯异羟肟酸活性基团的邻位分别引入羟基($-\text{OH}$),羧基($-\text{COOH}$)和羟肟基($-\text{CONHOH}$),成为邻羟基苯异羟肟酸、邻羟基苯羟肟酸、苯二异羟肟酸。由于引入第二个官能团,改变了苯异羟肟酸的电子结构,从而使新形成的异羟肟酸表现出不同的捕收能力,见表 4.7。

表 4.7 四种芳香异羟肟酸浮选稀土指标

捕收剂	品位(%)			回收率(%)		
	Fe	REO	F	Fe	REO	F
苯异羟肟酸	11.74	52.33	8.37	30.42	80.05	34.87
邻羟基苯异羟肟酸	8.60	57.76	8.37	23.75	93.55	37.11
邻羧基苯异羟肟酸	5.57	48.02	13.10	77.71	83.96	62.49
苯二异羟肟酸	6.58	39.04	12.76	25.07	87.06	79.52

可见,在苯环邻位上引进羟基,羧基和羟肟基都能改变苯异羟肟酸的捕收能力,提高它们的回收率和选择性。

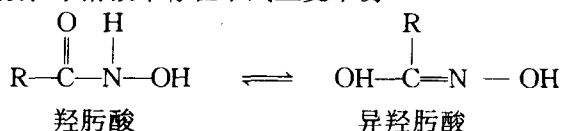
羟肟酸的作用机理主要有 M. C. Fueratanau 及其同事与 Jammes 等人的两种学说。

(1) M. C. Fueratanau 及其同事们提出了羟基配合物的假说^[13],指出最佳活化浮选的 pH 值与金属离子-羟基配合物生成最大的 pH 值相一致。在溶液中阳离子水解成各种氢氧化物,然后这些氢氧化物再吸附在界面上并促使捕收剂的吸附,起活化作用的主要形式——羟基配合物。S. Raghavan 和 D. W. Fuerstenau 则假设了一种羟肟酸分子参加反应的吸附——表面反应联合机理^[14]。在捕收剂的 pK_a 附近,存在着中性羟肟酸分子和化学吸附的羟肟酸阴离子共吸附,形成稳定的金属螯合物。并推断浮选回收率和羟肟酸吸附最大值,完全是由于这些离子分子的吸附,增大了表面羟肟酸的活性。D. W. Fuerstenau 及其同事们进一步假设了羟肟酸盐在矿物表面上的吸附有三种机理:化学吸附、表面反应吸附和表面反应,并设计了微溶矿物和化学键合药剂之间相互作用的模型。

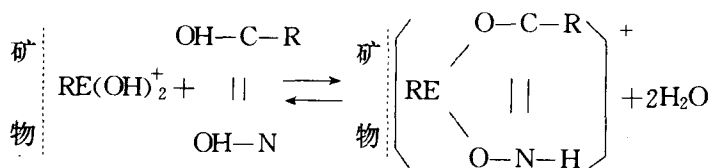
(2) Jammes 等人的矿物表面溶度积假说认为,金属氢氧化物表面的溶度积小于它在溶液中的溶度积,在矿物表面将比在溶液中优先发生氢氧化物沉淀。浮选回收率显著增大的 pH 值,应该是对应于金属氧化物在矿物表面沉淀生成的 pH 值。同时提出,金属氢氧化物表面沉淀是金属离子在氧化矿物表面吸附并起浮选活化作用的有效组分,并导致了表面的两个氧原子与金属离子键合(螯合作用)。同时,其矿物表面应逐渐体现出金属氢氧化物固体的某些行为。例如,金属氢氧化物表面生成沉淀后,氧化矿表面的电动行为完全类似于氢氧化物固体的电动行为。进一步证实了金属离子在氧化物/水解表面吸附及其对浮选产生活化作用的有效组分是金属氢氧化物表面沉淀。

两种假说都承认形成螯合物是捕收稀土矿物的关键,说明两个理论所得出机理有共同之处,因此,这里我们暂且不说谁是谁非。

羟肟酸在水溶液中存在下式互变平衡:



当它与稀土作用时,是以异羟肟酸的形式。在浮选中,异羟肟酸与矿物的作用机理被认为是,阴离子异羟肟酸根离子捕收剂可通过吸附矿物表面水解的阳离子。在溶液中阳离子水解成各种羟基络合物,然后重新吸附在矿物表面,从而有助于捕收剂的吸附。因此,表面 $\text{RE}(\text{OH})_2^+$ 离子与异羟肟酸盐阴离子和异羟肟酸中性分子的反应可表示如下:



稀土矿物就是以这种形式被吸附捕收。

一般选用的羟肟酸类捕收剂有 $\text{C}_5 \sim \text{C}_9$ 羟肟酸铵、环烷基羟肟酸铵和邻羟基萘甲羟肟酸 (H_{205})。它们羟基的链长不一,浮选捕收矿物的选择性有差别,因而选择稀土的效果也差别很大。

三种羟膦酸捕收剂对同种矿石浮选稀土进行比较,结果见表 4.8。

表 4.8 三种羟膦酸类捕收剂浮选指标

捕收剂	产 品	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
C ₅ ~C ₉ 羟膦酸铵	稀土精矿	10.63	64.95	37.30
	稀土次精矿	16.43	30.24	28.66
	稀土精矿	10.34	62.01	37.03
环烷基羟膦酸铵	稀土次精矿	16.72	32.57	31.44
	稀土精矿	15.76	64.99	59.24
	稀土次精矿	10.18	40.32	23.74

显然,H₂₀₅的选别效果比 C₅~C₉ 羟膦酸铵及环烷基羟膦酸铵好。这是由于它的疏水基呈多环结构,疏水性能加大,导致捕收能力有所提高,从而有利于提高回收率和精矿品位。

最近,又推出一种新型的羟膦酸类捕收剂 H₈₉₄,用它对我国西南某氟碳铈矿进行浮选。试验表明,采用铝盐做抑制剂,102 号起泡剂组合,H₈₉₄捕收剂能在弱酸性介质中浮选,获得高品位稀土精矿。

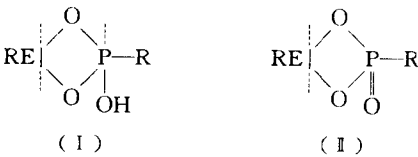
H₈₉₄是一种多极性基的羟膦酸类捕收剂^[15],对氟碳铈矿具有选择性的捕收作用,该药剂的使用,可改变以往其它药剂浮选时,流程长和药剂多的缺点,同时因其来源广、价格低,可降低稀土选矿的生产成本。

4.1.4 芳烃膦酸

芳烃膦酸类捕收剂已研究过 8 个之多,但浮选性能研究得较详细的是苯乙烯膦酸^[16]。

苯乙烯膦酸的价格较低,无毒和性能稳定,是使用便利的选矿药剂。它广泛应用于锡石、钛铁矿的浮选,在浮选钨和铌钽时也得到了应用。

苯乙烯膦酸浮选氟碳铈矿显现出较强的选择性,这与它的结构特点有关。苯乙烯膦酸的亲水基不是直链烷烃,而是芳香烃。它的亲水基的中心原子是磷而不是碳,因而苯乙烯膦酸的油水平衡关系和矿物表面的吸附化学式都有其自身的特异性。它们与矿物表面稀土的作用可形成两种化合物。



从化学结构看,苯乙烯膦酸分子中存在着共轭体系,形成离域大 π 键,使解离出的苯乙烯膦酸负离子安定性增加,相应化学活性降低,浮游的选择性得到改善。

用苯乙烯膦酸作捕收剂,煤油作为辅助捕收剂,硫酸调节 pH,在 5.6~7.0 的弱酸性介质中,采用一粗二精的开路流程,小型试验可直接从我国华东某氟碳铈矿选出品位为 60% 的合格精矿,回收率为 48.36%。此外,还得到品位为 20.03% 的中矿,这一工作不仅拓宽了稀土捕收剂的选择,而且扩大了苯乙烯膦酸的应用范围。

4.1.5 芳烃羧酸

用于稀土矿物浮选的芳烃羧酸类捕收剂主要是邻苯二甲酸^[17]。它是带一个苯环的二元羧

酸 $K_{a1}=1.1\sim 10^{-3}$, $K_{a2}=3.9\times 10^{-6}$, 它的酸性比羧酸强。邻苯二甲酸与油酸相比, 对氟碳酸盐稀土矿物具有选择性和捕收能力更强, 药剂性能稳定和价廉等优点, 是继美国芒廷帕斯氟碳铈矿用油酸浮选, 包头矿用羧酸类浮选后所发明的一类新型有效的芳香族捕收剂。

邻苯二甲酸和油酸都是羧酸类捕收剂, 前者一个苯环上有两个羧基均可吸附在矿物表面, 形成螯合环, 所以它捕收能力强, 但苯环的疏水能力只相当于 $C_3\sim C_4$ 的烷基, 所以它的疏水能力弱, 需煤油作为捕收剂的溶剂, 起到辅助作用, 并需添加起泡剂, 而油酸的非极性基是 17 个碳烃基, 疏水基的疏水能力强, 但它只有一个羧基, 捕收能力相对较弱, 使得两种捕收剂在用量上相近。

邻苯二甲酸浮选氟碳铈矿的 pH 值为 5 最好, 这时邻苯二甲酸主要是以邻苯二甲酸根离子存在, 而与矿物表面作用的离子是邻苯二甲酸根离子, pH 值再下降则主要是邻苯二甲酸分子, 这样降低了它们的作用能力。

邻苯二甲酸是一种片状结晶, 微溶于水, 这样给药剂配制带来困难, 同时也增加了药剂消耗。后改为铵盐和钠盐解决了这个问题, 铵盐较钠盐好, 因为铵根离子对氟碳铈矿的浮选有一定的活化作用。

在对华东某稀土矿进行浮选时发现, 随着温度的升高, 精矿品位随之提高, 但回收率下降, 然而降低的幅度比精矿上升的幅度要小得多。因此, 可采用粗选时温度为 30°C 左右的常温浮选, 精选时适当加温对获得高纯稀土精矿是有益的。

当用油酸作捕收剂时, 矿泥对浮选回收率影响不大, 但对邻苯二甲酸则捕收能力有重大的影响, 不脱泥的矿石浮选其精矿品位和回收率远低于脱泥矿石。这个问题可从两种捕收剂的疏水基团的碳链长度上找到原因。因为油酸的非极性基是十七碳的长链烃基, 具有很强的疏水性, 它能形成牢固的水化层极薄的高浓度疏水性矿化泡沫, 致使泡沫亲水性矿泥量少, 邻苯二甲酸则相反, 致使预先脱泥与不脱泥的选别结果有重大差异。

用邻苯二甲酸对某氟碳铈矿浮选, 获得了稀土品位为 69.55%REO, 矿物纯度为 98.75% 的纯稀土精矿, 对原矿的稀土回收率达 64.47%, 技术经济指标远优于其它捕收剂。此外, 邻苯二甲酸来源广、无毒、性质稳定, 确是一种较理想的氟碳铈矿的捕收剂。

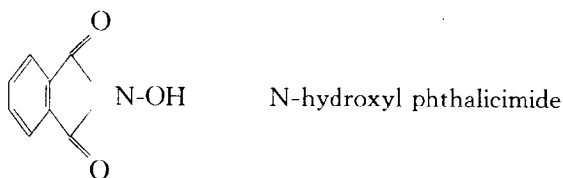
邻苯二甲酸作为氟碳铈矿捕收剂的发现, 另一个重要的作用是用于混合矿精矿的分选, 实现了氟碳铈矿与独居石的分离。

氟碳铈矿和独居石是选矿性质十分相近的两种主要工业稀土矿物, 在分选时, 往往同时被选出, 组成混合稀土矿。

用明矾作独居石的抑制剂, 邻苯二甲酸作氟碳铈矿浮选捕收剂, 在弱酸性介质中可使氟碳铈矿和独居石分离。

4.1.6 芳烃酰胺

芳烃酰胺类捕收剂用于稀土矿物浮选的主要是 N-羟基邻苯二甲酰亚胺, 它的结构式为



N-羟基邻苯二甲酰亚胺有三个活性基,它们是两个C=O和一个N—O—,因此它能和氟碳铈矿的矿物表面上的稀土离子形成螯合物。

(1) 浮选作用机理^[18]。氟碳铈矿与N-羟基邻苯二甲酰亚胺作用前后的 ζ -电位与pH值的关系如图4.5所示。

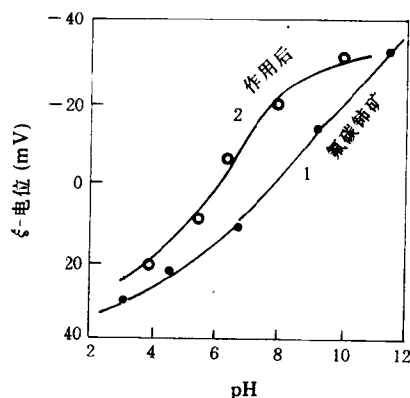
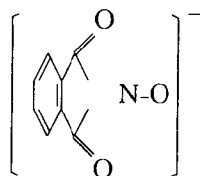


图4.5 氟碳铈矿浮选的pH与 ζ -电位的关系

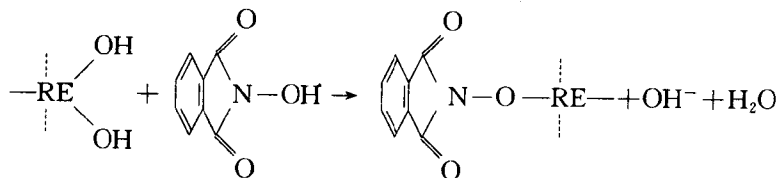
氟碳铈矿与N-羟基邻苯二甲酰亚胺作用后的 ζ -电位与作用前水中的 ζ -电位相比,在N-羟基邻苯二甲酰亚胺溶液中,氟碳铈矿的 ζ -电位整体向负值方向移动,零电点也由pH8移至pH6.2。说明氟碳铈矿表面吸附离子带负电荷的N-羟基邻苯二甲酰亚胺离子捕收剂在矿



物表面以离子形式吸附有两种可能,即可能是化学吸附,也可能是由静电吸引力产生的物理吸附。阴离子捕收剂N-羟基邻苯二甲酰亚胺在大于零电点的pH区域,

仍能吸附于带负电的氟碳铈矿表面且使其表面电荷变的更负。由此可见,N-羟基邻苯二甲酰亚胺阴离子不是靠静电吸引力在氟碳铈矿表面上吸附,而是进入了氟碳铈矿双电层的紧密层,发生了化学吸附作用。

从N-羟基邻苯二甲酰亚胺离子可知,捕收稀土矿物的活性原子是三个氧原子,而不是氮原子。N-羟基邻苯二甲酰亚胺在氟碳铈矿表面发生的化学吸附模式为



N-羟基邻苯二甲酰亚胺及其在氟碳铈矿表面吸附前后的红外光谱(图4.6)也充分证实了这一点。N-羟基邻苯二甲酰亚胺的活性基团的特征吸收峰位于 1700cm^{-1} 和 1800cm^{-1} 附近,氟碳铈矿的特征吸收峰位于 $1550\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 和 $950\sim 800\text{cm}^{-1}$ 附近,与N-羟基邻苯二甲酰亚胺作用过的氟碳铈矿的红外光谱图上,N-羟基邻苯二甲酰亚胺的特征吸收峰向低波数位移至 $1600\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 处,并与氟碳铈矿的特征峰合并成一个强而宽的吸收带,说明N-羟基邻苯二甲酰亚胺在氟碳铈矿表面发生了强烈的化学吸附作用,生成了 $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{O}-\text{RE}(\text{III})-\text{O}$ 双五元环表面螯合物。

(2) 浮选试验。在不同pH值条件下,N-羟基邻苯二甲酰亚胺对氟碳铈矿的浮选效果如图4.7(a)所示。当pH为7~8时,浮选效率最高。图4.7(b)为不同N-羟基邻苯二甲酰亚胺用量对氟碳铈矿浮选性能的影响,可以看出,用量达到 2000g/t 左右时,浮选综合效果最佳。

在浮选规律研究的基础上,采用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 2100\text{g/t}$, $\text{NH}_4\text{Cl } 1000\text{g/t}$,ADTM 110g/t 与N-羟基邻苯二甲酰亚胺 1950g/t 组合剂制度进行氟碳铈矿浮选分离试验。结果表明,N-羟基邻苯二甲酰亚胺对氟碳铈矿具有良好的浮选选择性。用一次粗选和一次精选可获得含 $\text{REO} 71.31\%$

(矿物纯度为 94%),回收率为 86.03% 的氟碳铈矿精矿。

4.1.7 组合用药

早在 1945 年就有人开始进行捕收剂的组合作用的实验。药剂的组合使用是利用不同药剂对矿物作用的差别,通过协调来提高对矿石中某种矿物的选择性捕收而达到分离目的。

我国选矿科技工作者对组合用药进行了大量的研究工作^[19],实践表明羟肟酸类捕收剂 H₂₀₅,虽然是良好的捕收剂,但价格昂贵,用量偏大,使得生产成本偏高。为了保证稀土选矿指标,减少 H₂₀₅ 用量,研究出 H₂₀₅+AN 组合药剂浮选稀土矿物,可大幅度减少 H₂₀₅ 用量从而降低生产成本。

抑制剂和起泡剂等辅助选矿药剂的合理组合使用,也不同程度地优化了用药制度,提高了稀土选矿指标和降低生产成本。例如在稀土和萤石等矿物的分选时,要使用硅酸钠作抑制剂,但单独使用硅酸钠不仅抑制效果较差,而且用量偏大。若采用硅酸钠加 CMC 或硅酸钠加明矾两种抑制剂,它们都有协同抑制作用,强烈地抑制萤石,提高稀土精

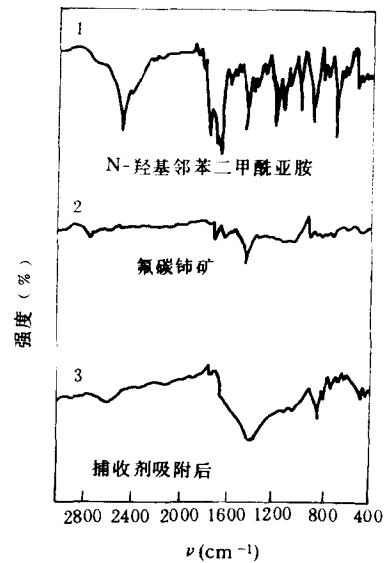


图 4.6 N-羟基邻苯二甲酰亚胺在氟碳铈矿上吸收的红外光谱

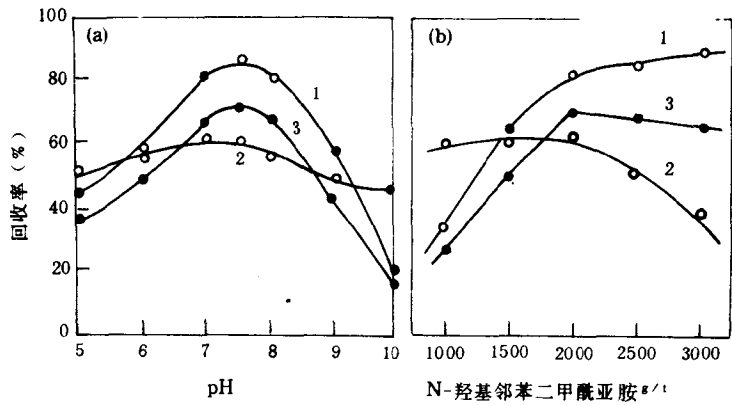


图 4.7 N-羟基邻苯二甲酰亚胺对氟碳铈矿浮选性能的影响

矿的品位。当然,组合用药不是简单的混合,有些药剂组合后,可能出现负作用。实际上组合用药的作用,不仅与药剂本身性质有关,而且与浮选的化学环境也十分相关。因此,选择组合药剂时应加以注意。

W-4 捕收剂是新近由包头稀土研究院开发的一种新的氟碳铈矿捕收剂^[20],具有较高的选择性,且药剂用量少、价格低廉,少量铝盐就能有效地抑制重晶石,萤石等伴生矿物。

W-4 捕收剂是具有双活性官能团的螯合捕收剂,其活性基能与矿物表面金属离子形成具有稳定双环金属螯合环。由于矿浆中 RE^{3+} 受电子能力大于 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} ,形成螯合物的稳定性强弱顺序为 $\text{RE}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$,所以捕收剂的活性基易与 RE^{3+} 形成稳定的金属螯合物,使氟碳铈矿与含 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的矿物能有效分离。

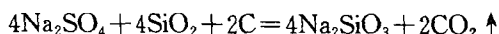
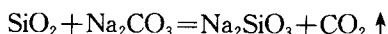
4.2 抑制剂及抑制机理

浮选氟碳铈矿的抑制剂主要有水玻璃、明矾(硫酸钾铝)、羧甲基纤维素(CMC)和柠檬酸等^[21]。除柠檬酸外,它们都是在浮选氟碳铈矿时,抑制伴生矿物萤石、重晶石、方解石和脉石矿物长石,石英等。而柠檬酸则用于氟碳铈矿和独居石浮选分离时抑制氟碳铈矿。

4.2.1 水玻璃(Na_2SiO_3)

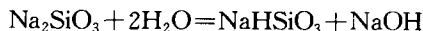
水玻璃是一种无机胶体,是氧化矿浮选的常用抑制剂,它对石英和硅酸盐矿物有良好的抑制作用。当用脂肪酸作捕收剂,浮选萤石和白钨矿常常作为选择性的抑制剂。在氟碳铈矿选矿中,选用水玻璃调制 $\text{pH}=11\sim 12$,优先浮选出萤石、方解石和重晶石,然后再用酸调节 $\text{pH}=5$,浮选氟碳铈矿。

(1) 水玻璃的制备。水玻璃的工业制法,是将石英砂 SiO_2 与纯碱(Na_2CO_3)或石英砂与硫酸钠及木炭(或煤粉)共同熔融制得,反应温度在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$,一般配料比是 $1\text{molNa}_2\text{O}$ 配制 3molSiO_2 。反应时间视反应物多少而定,一般在 $3\sim 4\text{h}$,发生下列反应:

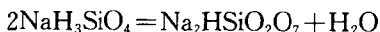


反应完毕后得玻璃状产物,由于含有铁盐等杂质,常显灰色或绿色。浮选厂用的水玻璃一般都将反应所得的玻璃状物用水或蒸汽处理,使之溶解成粘稠状液体,装于铁桶中运到浮选厂使用。

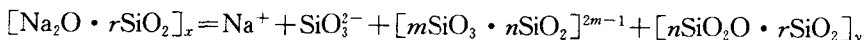
(2) 水玻璃的性质。水玻璃是强碱弱酸盐溶于水时电离成 Na^+ 离子和 SiO_3^{2-} 的酸根离子。水玻璃溶解过程中发生强烈的水解作用,使水溶液呈碱性,水解方程式:



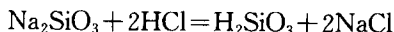
水解所形成的 NaHSiO_3 很容易聚合成 $\text{Na}_2\text{HSi}_4\text{O}_7$ 。



溶液越稀,聚二硅酸盐生成越多,并可进一步形成多聚硅酸盐。水玻璃溶解反应通式为^[22]



此外水玻璃也可水解成 $\text{Si}(\text{OH})_4$



H_2SiO_3 在水中溶解度很小,但所产生的 H_2SiO_3 并不立即沉淀,而是暂存在于溶液中,经过一段时间后,则发生絮凝作用,这是因为起初生成的 H_2SiO_3 是单分子,可溶于水,这些单分子 H_2SiO_3 在不同条件下进行不同速度的聚合,渐渐生成多分子聚合物,三分子聚合物和最后形成完全不溶解的多分子聚合物。

浮选用的水玻璃为粘稠状液体, SiO_2 和 Na_2O 的数量之比一般为 2.4。在水玻璃中 SiO_2 与 Na_2O 的比值称为模数,水玻璃“模数”越小,越易溶于水,但抑制能力差。“模数”越大,抑制能力越高,但溶解度越小,越难溶于水中。因此,一般浮选厂用的水玻璃的“模数”以 2.2 左右为宜。

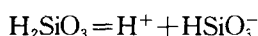
由于水玻璃的“模数”是可变的,故水玻璃的分子式用 Na_2SiO_3 表示是不确切的,应用

$\text{Na}_2\text{O}r\text{SiO}_2$ 表示更为合适, r 代表水玻璃的模数。

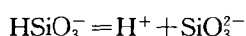
尽管许多资料表明, 水玻璃的抑制作用随其模数增大而增强。但任俊等对模数为 2.31 和 2.87 两种工业 Na_2SiO_3 进行对比试验, 结果见图 4.8。显然, 只要控制两种硅酸钠在各自适宜用量范围内, 均可获得较好的分离效果。

在稀土与萤石等矿物的浮选分离中, 对于同种矿石, 硅酸钠的模数越大, 用量越少, 稀土回收率越高^[23]。当稀土品位为 45%, 模数为 2.87 的硅酸钠比 2.31 模数的用量可减少 20%, 稀土回收率可提高 3%。

(3) pH 值对 Na_2SiO_3 作用的影响。水玻璃在溶液中存在下列平衡:



$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HSiO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SiO}_3] = 3.72 \times 10^{-10}$$



$$K_2 = [\text{H}^+][\text{SiO}_3^{2-}]/[\text{HSiO}_3^-] = 2.75 \times 10^{-13}$$

硅酸钠溶液是复杂的聚合胶体-分子-离子体系, 溶液体系中含有 OH^- , Na^+ , SiO_2^{2-} , HSiO_3^{2-} , H_2SiO_3 以及胶核和包围胶核的分子及离子所组成的胶团。

Na_2SiO_3 水解生成 H_2SiO_3 , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} 大部分形成了 $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 胶体粒子, 它们聚合后形成更复杂的胶粒。

根据电离常数的平衡式计算, 绘制出 Na_2SiO_3 溶液的 ψ -pH 图如图 4.9^[24] 所示。

Na_2SiO_3 溶液的组分受 pH 控制。pH < 8 未解离的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 在溶液中占优势, pH = 10 时溶液中 Na_2SiO_3 存在主要形式是 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, 从 pH > 13 开始溶液中 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 占优势。

用品位 β 和回收率 ϵ 表示 pH 对 Na_2SiO_3 抑制作用的影响, 见图 4.10。

浮选介质 pH 增大, Na_2SiO_3 对萤石抑制作用增强, pH < 8 对稀土矿物有活化作用, pH > 9.5 稀土矿物受到强烈的抑制。因此, 选择 pH = 9 ~ 9.5 稀土与萤石等矿物浮选分离达到最佳效果。

比较图 4.9 和图 4.10 可知, 最佳分离 pH 对应于 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 形成的 pH。所以, 可以认为, 在浮选分离中 Na_2SiO_3 起抑制作用的有效组分为 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 。

温度对 Na_2SiO_3 抑制作用也有影响, 浮选温度升高, Na_2SiO_3 的解离速度加快, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 浓度增大, 有利于对萤石的抑制; 但温度升高, 分子运动加剧, 不利于 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 在萤石矿物表面的吸附, 阻碍了与萤石作用。其结果是部分萤石和稀土矿物一起浮出, 影响稀土矿物品位。这样, 浮选温度升高, 对于硅酸钠抑制萤石的作用有两种。前者有利于抑制, 后者不利于抑制。但由于后者作用更强烈, 因此升高温度对 Na_2SiO_3 的抑制作用不利, 甚至会使 Na_2SiO_3 选择性抑制作用受到破坏, 稀土品位显著下降, 氟的回收率增加。

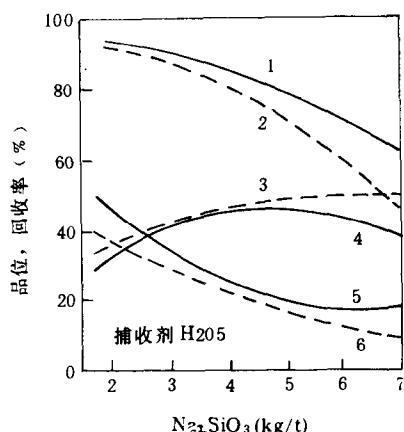


图 4.8 硅酸钠模数对浮选的影响
—模数 2.31, - - -模数 2.87; 1, 2, $\epsilon\text{RE}_2\text{O}_3$, 3, 4, $\beta\text{RE}_2\text{O}_3$, 5, 6, ϵF

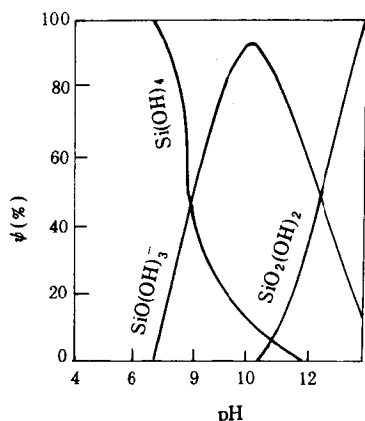


图 4.9 Na_2SiO_3 组分的 ψ -pH

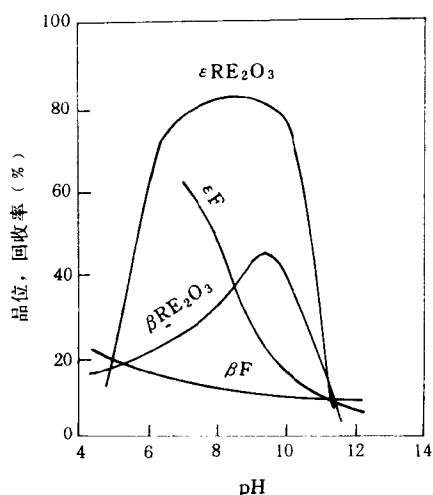


图 4.10 Na_2SiO_3 抑制作用与 pH 的关系

(4) 水玻璃的抑制作用机理。一般认为水玻璃抑制作用是由 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ (HSiO_3^-) 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ (H_2SiO_3) 引起的,这两种物质能吸附矿物表面,它们又有很强的吸水性,吸附在矿物表面后,使得该矿物亲水而起抑制作用。另一方面,各种矿物表面吸附 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的能力是不相同的。吸附得牢固的易受抑制,吸附不牢固或者不吸附的则不易受抑制或者不受抑制。因此,利用水玻璃作抑制剂可以分选不少矿物。如 $\text{pH}=7$ 以上时,油酸钠用量为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。水玻璃用量为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,纯白钨矿能完全浮选。这表明在这种条件下,硅酸根比油酸根在白钨矿表面吸附能力更弱,白钨矿不受抑制。

此外也有人认为,除 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 外,多聚硅酸根离子和胶态的 SiO_2 也是起抑制作用的极为有效组分。

水玻璃用量将影响矿物表面的流动电位见图 4.11。

显而易见,吸附一定量硅酸胶体的方解石、白云石、磷灰石和重晶石的矿物表面带负电荷,而且硅酸胶体亲水,从而受到抑制。

4.2.2 铝盐

用于稀土浮选抑制的铝盐有氯化铝、硫酸铝和硫酸钾铝(明矾),但用得最多的铝盐抑制剂是明矾。

为了从重选稀土粗精矿中获得高品位的稀土精矿,必须解决氟碳铈矿与重晶石等伴生矿物浮选分离问题,铝盐对重晶石等伴生矿物具有较强的抑制作用,广泛用氧化矿浮选时抑制重晶石和方解石等钡钙盐矿物。

(1) 明矾的抑制机理。在矿浆中,明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 可以电离成 Al^{3+} , AlO_2^- , K^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} 可进一步水解,分别生成 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。另外, Al^{3+} 可与六个水分子结合形成 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。从图 4.12 可知,当矿浆 $\text{pH}=4.5 \sim 6$ 时,以 Al^{3+} 为主。

从混合稀土精矿中优先浮选氟碳铈矿,即氟碳铈矿与独居石分离。当矿浆中加入明矾后,独居石表面上的 PO_4^{3-} 将优先吸附 Al^{3+} ,形成亲水性薄膜而被抑制。若明矾用量过大, Al^{3+} 将

与 CO_3^{2-} 及 F^- 发生反应, 氟碳铈矿被抑制。

从单一稀土矿中优先浮选氟碳铈矿, 即氟碳铈矿与重晶石、萤石、方解石分离。明矾加入矿浆后, 电离的 Al^{3+} 优选与重晶石表面的 SO_4^{2-} 结合, 使重晶石被抑制。萤石与方解石等含钙矿物表面的 Ca^{2+} 将首先与明矾水解后的 AlO_2^- 及 SO_4^{2-} 结合, 从而抑制了萤石与方解石。明矾用量过多, 氟碳铈矿也会受到部分抑制。

(2) 明矾抑制试验。采用明矾铝盐作为重晶石等伴生矿物的抑制剂进行试验, 明矾的用量对稀土矿物的可浮性影响见图 4.13。

铝盐的用量在 0.32kg/t 左右时浮选效果最佳。因此, 适量的铝盐可作为重晶石等伴生矿物的抑制剂, 其用量对抑制效果影响很大, 大于 0.32kg/t 时对氟碳铈矿有抑制作用。

用羟肟酸作捕收剂时, 在弱酸性介质中进行浮选。 $\text{pH} \approx 5$ 时, 少量铝盐电离出的 Al^{3+} , 优先被重晶

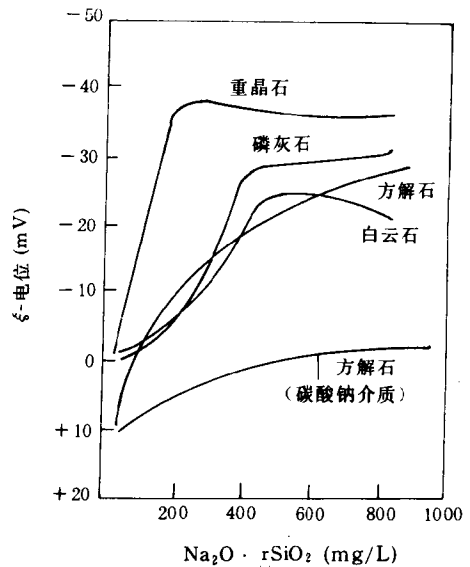


图 4.11 硅酸钠对矿物 ξ -电位影响

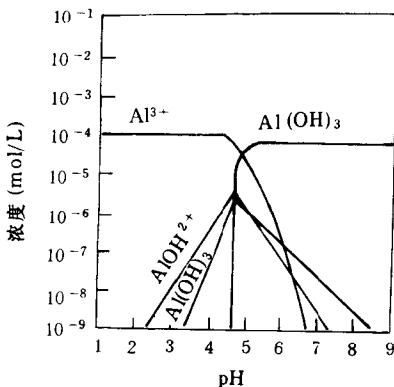


图 4.12 Al^{3+} 水解组分的浓度对数

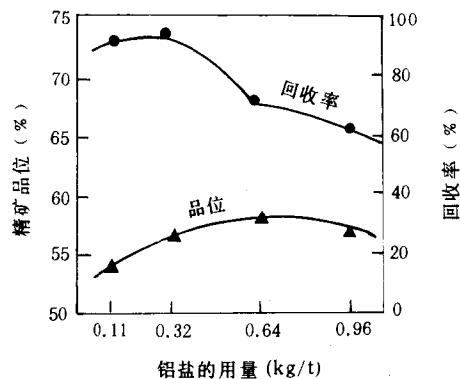


图 4.13 铝盐用量与氟碳铈矿可浮性关系
(捕收剂 H_{894})

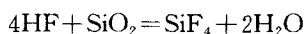
石表面的 SO_4^{2-} 吸附, 形成一层亲水性的薄膜而被抑制。所以, 铝盐是重晶石的良好抑制剂。

氟碳铈矿与独居石浮选分离采用邻苯二甲酸其阴离子邻苯二甲酸根离子与 Ce^{3+} , La^{3+} 等可形成化学吸附, 使氟碳铈矿得到浮游, 当矿浆中含有适量的铝盐时, 独居石表面上的 PO_4^{3-} 将优选吸附 Al^{3+} 或 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形成一层亲水性薄膜, 有效地抑制了独居石, 从而使氟碳铈矿和独居石能浮选分离。

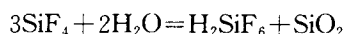
4.2.3 氟硅酸钠(Na_2SiF_6)

氟硅酸钠是用得较广的抑制剂, 常用于抑制石英、长石及其它硅酸盐矿物。

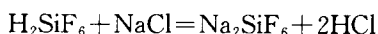
氟硅酸钠是磷肥生产, 特别是普通过磷酸钙和重过磷酸钙生产中的重要副产品。实际生产是磷酸或硫酸分解磷矿时, 逸出的氟化氢与磷矿中的二氧化硅反应



四氟化硅与水作用



氟硅酸与食盐水反应



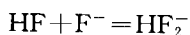
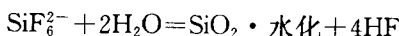
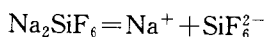
将含 24~26% 氯化钠饱和食盐水和磷肥车间送来的氟硅酸钠结晶, 结晶由槽底放出, 进离心机分离后, 所得湿氟硅酸钠结晶送入湿料贮斗, 用螺旋加料机送到气流干燥管, 用燃烧室送来的热空气进行干燥。然后经旋风分离器袋式过滤器分出粉尘后, 气体用排风机抽送到大气中, 产品进入成品贮斗。

氟硅酸钠呈白色结晶或结晶性粉末。微溶于水, 不溶于醇, 有强烈的毒性。

氟硅酸钠的抑制机理有多种看法。其中之一认为 Na_2SiF_6 的抑制作用, 是由于 Na_2SiF_6 在水中电离生成 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 离子, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 再水解生成 SiO_2 胶体, 悬浮在矿浆中, 这有利胶体吸附在表面而引起矿物亲水受到抑制。另一种论点认为 Na_2SiF_6 在溶液中电离的 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 离子水解生成 HF , HF 溶解霞石, 由于霞石的溶解而生成游离的 H_2SiO_3 , H_2SiO_3 吸附在霞石表面形成胶束, 这种胶束延伸到水相, 进一步延伸到吸附在霞石表面的捕收剂的烃基, 阻止霞石和长石一类矿物浮游, 使其受到抑制。还有人认为 Na_2SiF_6 的有效作用是在于优先从脉石矿物(主要是石英, 长石, 萤石)的表面的不解吸脂肪酸, 而吸附在钨锰矿, 氟碳铈矿表面的油酸不被吸或解吸得很少, 因此这些矿物能选择性地被捕收。在此暂且不说何种机理正确, 关键的是 Na_2SiF_6 是一种良好的脉石矿物长石、石英及伴生矿物萤石、赤铁矿抑制剂。

用环烷甲酸皂浮选菱铁矿时, 分别用 Na_2SiF_6 , Na_2SiO_3 , NaF , NH_4F 作为石英的抑制剂, 试验结果表明, 以 Na_2SiF_6 的抑制效果最好。用烷基硫酸钠、烷基磺酸钠浮选锡石时, 亦用 Na_2SiF_6 抑制石英、电气石、赤铁矿等脉石。

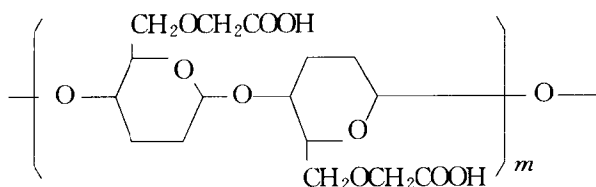
在使用氧化石蜡皂作捕收剂浮选稀土矿物时, 加入氟硅酸钠 $\text{pH}=8\sim9$ 的弱酸性介质氟硅酸钠在溶液中按下式解离:



由于水化的 SiO_2 呈硅酸盐吸附在脉石矿物上, 阻止了脉石矿物的浮游, 使它们得到强烈抑制, 相对提高了稀土矿物的浮游能力。

4.2.4 羧甲基纤维素(CMC)

纤维素分子中的伯醇基与一氯醋酸缩合成醚链, 即伯醇基的 H 原子被羧甲基取代, 即成为羧甲基纤维素, 简称 CMC。其结构式为



式中, m 是正整数, 称聚合度。 m 的数值表示羧甲基纤维素分子的大小, 一般来说聚合度 350~700, 分子量在 $5.7 \times 10^4 \sim 11 \times 10^4$ 。

浮选用的羧甲基纤维素是钠, 钾或铵盐, 无臭无味的白色固体。

羧甲基纤维素的抑制机理, 红外光谱研究证实, 羧甲基纤维素的羧基阴离子与矿物晶格表面的阳离子发生静电吸引, 羧甲基纤维素分子中的羧基与水通过氢键而形成水膜, 这种因异性电而发生的静电引力可以转而形成化学键的程序, 故在一定程度上发生化学吸附。也有人认为, 羧甲基纤维在水介质中不完全电离成为羧甲基纤维素阴离子, 而是呈分子胶速絮团状态, 这种胶束是带负电的, 容易与带正电性的矿物发生静电吸引, 因而矿物被吸附到胶束内而受到抑制。这样它被应用于浮选氟碳铈矿时, 可作为脉石矿物的有效抑制剂。

4.2.5 复合抑制剂

复合抑制机理就是利用两种或两种以上抑制剂在同一浮选体系, 相互协同作用达到强化抑制的目的, 便于有用矿物与脉石矿物及伴生矿物之间的分离, 提高有用矿物的品位。在浮选氟碳铈矿时, 常用的复合抑制剂有水玻璃, 氟硅酸钠, 明矾等组合药剂。在早期的包头矿物分选就采用优先浮选萤石-稀土-铁工艺。除氢氧化钠调整 pH 值外, 还采用复合抑制剂, 浮选结果见表 4.9。

表 4.9 优先浮选萤石-稀土-铁药剂组合试验

复合抑制剂		浮选剂	原矿品位(%)	稀土精矿	
浮选萤石	浮选稀土			品位(%)	回收率(%)
水玻璃、糊精、烤胶	氟硅酸钠、水玻璃	石蜡皂	5.00	40.26	57.51
水玻璃、明矾	氟硅酸钠、水玻璃	石蜡皂	9.82	33.00	47.76
水玻璃、明矾	氟硅酸钠、水玻璃	石蜡皂	6.04	24.48	42.48

从表 4.9 可知, 在氧化石蜡皂作捕收剂回收稀土时, 采用复合抑制剂能得到较好的工业指标。

最近的羟肟酸作为氟碳铈矿捕收剂时, 同样用到复合抑制剂。例如用 H_{205} 捕收剂, 水玻璃和明矾混合使用能有效地抑制萤石等矿物, 从而获得较高品位的稀土精矿见表 4.10。

表 4.10 H_{205} 捕收剂复合和单一抑制剂浮选试验结果

抑制剂	产品名称	产率(%)	品位(%)		回收率(%)	
			REO	F	REO	F
水玻璃	稀土精矿	13.63	62.30	7.81	58.55	4.85
	中矿	10.86	24.89	18.49	18.62	9.19
	稀土粗精矿	24.49	45.69	12.54	77.17	14.04
	尾矿	75.51	4.39	24.88	22.83	85.93
	给矿	100.00	14.50	21.86	100.00	100.00

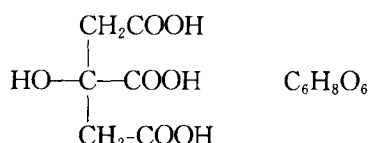
续表 4.10

抑制剂	产品名称	产率(%)	品位(%)		回收率(%)	
			REO	F	REO	F
水玻璃 加明矾	稀土精矿	16.44	62.48	7.47	69.11	5.62
	中矿	11.54	17.82	16.79	13.86	8.86
	稀土粗精矿	27.98	44.07	11.33	82.97	14.48
	尾矿	72.02	3.51	25.99	17.03	85.52
	给矿	100.00	14.86	21.89	100.00	100.00

水玻璃加 CMC 的复合抑制剂也用于氟碳铈矿的浮选,它们也能起到协同抑制作用,强化了对萤石等杂质矿物的抑制,有利于提高氟碳铈矿产品的纯度。

4.2.6 柠檬酸

柠檬酸是一个三元弱酸,其结构式为



三级酸电离常数分别为 $K_{a1}=7.4\times 10^{-4}$, $K_{a2}=1.7\times 10^{-5}$, $K_{a3}=4.0\times 10^{-7}$, 是比醋酸还强的有机弱酸,可和许多金属阳离子形成配合物。

柠檬酸抑制机理的早期研究认为柠檬酸与矿物晶格中的阳离子具有较强的配合能力,并能在矿物表面形成螯合物,增加其亲水性而使矿物受到抑制。H. Schubert 等人^[25]在研究萤石与重晶石浮选分离过程中柠檬酸的作用时指出:柠檬酸是以化学吸附形式吸附于被抑制的矿物表面,且形成亲水性的螯合物,阻碍了捕收剂的吸附而使其受到抑制。

罗家珂等^[26]在研究用烷基膦酸酯作捕收剂,浮选分离氟碳铈矿和独居石时,所得结果表明,柠檬酸改变了氟碳铈矿和独居石在不同 pH 溶液中的溶解特性。矿物溶解能力越大,矿物表面失去的活性中心则越多,矿物的可浮性则越差。由于柠檬酸溶解氟碳铈矿的能力比独居石大,导致氟碳铈矿受到抑制,可浮性明显降低,从而达到了氟碳铈矿与独居石的分离。

4.3 活化剂及作用机理

常用于氟碳铈矿浮选的活化剂有氟硅酸钠,它不仅是抑制剂,也是稀土矿物活化剂。它在浮选中起的作用依体系 pH 值而定。当用油酸优先浮选萤石时,为保证稀土不被浮出,一般采用硅酸钠抑制方法,在 $\text{pH}>12$ 的条件下浮选。浮去萤石后的矿石,直接用羟肟酸浮选稀土矿时,由于稀土矿物仍属于抑制状态,回收率很低。因此,应清除稀土矿物表面的硅酸钠,活化稀土矿物氟碳铈矿,则采用氟硅酸钠,让水解产生的酸来提高 pH 值和 HF 溶解稀土矿物表面的硅酸钠,除去水化膜,使氟碳铈矿活化,羟肟酸能顺利地捕收,提高稀土回收率。

参 考 文 献

[1] K. F. Purcell and J. C. Katz, Inorganic Chemistry, 1977, W. B. Saunders Company.

- [2] 池汝安、王淀佐, 有色矿冶, 1992, No. 6, 16。
- [3] 向井滋、今西信之等, 矿产综合利用, 1985, No. 3, 71。
- [4] 稀土编写组, 稀土, 冶金工业出版社, 北京, 1978, 127~145。
- [5] 王淀佐, 浮选剂作用原理及应用, 冶金工业出版社, 1994, 288~291。
- [6] 周高云、罗家珂, 中国稀土学报, 1990, Vol. 8, No. 3, 261。
- [7] 徐光宪、袁承业, 稀土的溶剂萃取, 1987, 科学出版社。
- [8] C. F. Base and R. E. Messmer, The Hydrolysis of Cation, 1976, John Wiley and Sons, New York.
- [9] F. D. W. Pradip, 11 Reagents Miner Indu., 1984, London, 161。
- [10] 王正舜, 矿山, 1992, Vol. 8, No. 2, 40。
- [11] Описание Изобретения (前苏联专利), No. 135841, No. 234270, No. 871831。
- [12] 黄林旋、吴祥林, 稀土, 1985, No. 3, 1。
- [13] M. C. Fuerstenau, et al., Hydroxamate VS. Fatty Acid Floccation of Iron Oxide, Trans. Am. Inst. Engrs., 1970, No. 247, 69。
- [14] S. Raghavon and D. W. Fuerstenau. Trans. Inst. Min. Metall Sect. C., 1984, 161。
- [15] 汪中、车丽萍, 有色金属(选矿部分), 1992, No. 1, 23。
- [16] 张泾生、见百熙, 矿冶工程, 1981, No. 2, 26。
- [17] 兰玉成、徐雪芳等, 稀土, 1983, No. 4, 27。
- [18] 任俊, 金属学报, 1993, Vol. 29, No. 6, B241。
- [19] 任俊, 矿产综合利用, 1991, No. 3, 21。
- [20] 汪中、车丽萍, 稀土, 1991, No. 4, 42。
- [21] 朱玉霜、朱建光, 浮选药剂的化学原理, 中南工业大学, 1987, 252~262。
- [22] Fuerstenau M. C. et. al. Trans AIME, 1968, Vol. 241, No. 3, 319。
- [23] 任俊、王文梅, 稀有金属, 1991, Vol. 15, No. 3, 170。
- [24] 王淀佐、胡岳华, 浮选溶液化学, 湖南科学技术出版社, 1988, 23。
- [25] Schuberth. XIth IMPC, 1977, Meeting 7-paper 1。
- [26] 罗家珂、周高云, 中国稀土学会第三届学术年会会议论文, 中国稀土学会, 第一分册, 1994, 133~138。

第五章 氟碳铈矿

氟碳铈矿是贮量最大的稀土矿物之一,其工业意义极为重要,是稀土的主要来源。矿物的化学式 CeCO_3F ,是由氟离子和碳酸根离子组合的复合阴离子稀土盐,含氧化稀土高达 67~73%。它是轻稀土元素为主的矿物,其中铈和镧的含量占 70~90%。

著名和工业意义极大的氟碳铈矿矿床有美国的芒廷帕斯稀土矿床,我国包头的白云鄂博铁-稀土-铌多金属矿床,华东的 WS 稀土矿和西南 MN 稀土矿。这些稀土矿除包头矿外都是单一的氟碳铈矿。包头矿是以氟碳铈矿为主并含独居石的混合稀土矿,其矿石的分选在第七章讨论。本章主要论述单一氟碳铈矿矿石的分选。

5.1 氟碳铈矿的矿石性质

氟碳铈矿的矿石性质已做了许多研究,虽然产地和地质上成因不同,矿石的性质有所差别,但它们仍有自己的共性。矿石化学组成比较简单,伴生矿物以钙钡矿物为主,嵌布粒度变化大,矿石泥化严重及氟碳铈矿易选等^[1]。

(1) 矿石化学组成简单。氟碳铈矿矿石的化学组成相对于其它类型的稀土矿石简单得多,主要含有稀土、氟、钡、钙和铈等,其中具有工业回收的元素有稀土、氟和钡。

(2) 伴生矿物少。矿石中主要伴生矿物是以钙、钡矿物为主的重晶石和方解石及萤石,其中重晶石和萤石可综合利用。例如冕宁稀土矿中重晶石含量高达 25.80%,具有很高的回收价值。

(3) 嵌布粒度变化大。在矿石中有的氟碳铈矿是以星点状、长带状、串珠状细粒嵌布,例如包头稀土矿;有的则以板状、柱状、浸染状嵌布,嵌布粒度较粗,诸如微山稀土矿。

(4) 矿石容易风化。有些稀土矿床遭受强烈风化,地表及近地表矿石中的霓辉石及少量钠铁闪石,黑云母等铁镁质矿物绝大部分风化成褐黑色土状物,稀土矿物氟碳铈矿也风化分解,形成次生稀土富集物,矿石泥化严重。例如冕宁稀土矿石的泥化率高达 13.31~20.35%,越南的都巴奥稀土矿也是风化严重,影响矿石分选。

(5) 稀土主要以氟碳铈矿产出。尽管矿石中除氟碳铈矿外,还有其它稀土矿物,如硅铈铈矿、氟碳钙铈矿、方铈矿、易解石、褐帘石、独居石、稀土榍石、贝塔石、稀土磷灰石、磷钇矿、铈钇矿等,但含量很少,甚至有的矿物含量极微,大部分的其它稀土矿物构不成工业意义,只有矿物学研究价值。因此,稀土主要以氟碳铈矿赋存,占稀土矿物的 80%以上,且稀土占有率也很高。例如冕宁稀土矿的矿石,氟碳铈矿占矿物 80~97%以上,稀土占有率 92%以上。

(6) 氟碳铈矿矿石易选。与其它稀土矿石相比,单一氟碳铈矿的稀土矿石较容易分选。只要掌握好氟碳铈矿与钙钡矿物的分选,就能获得合格精矿。其生产上一般采用浮选,选择高选择性的捕收剂和合适抑制剂,就能实现氟碳铈矿与钙钡矿物的分离^[2]。此外,通过重选,重-浮流程,磁-浮流程也能有效地从矿石中分选出氟碳铈矿。

5.2 氟碳铈矿矿石的选矿实践

以氟碳铈矿为主的单一稀土矿床不少,但工业意义很大的主要有美国芒廷帕斯稀土矿和我国的华东 WS 稀土矿及 MN 稀土矿,下面分别加以讨论。

5.2.1 WS 稀土矿^[3]

(1) 矿石性质。华东 WS 稀土矿产于碱性正长岩,片磨岩等各种后期岩浆岩,以脉状产出。组成矿脉的矿物有氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、铈磷灰石、少量独居石、钠铁闪石,其次为黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿、方铅矿、闪锌矿、磁铁矿和钙钛矿等。脉石矿物有碳酸盐、重晶石、石英、萤石及少量白云母等。其中主要稀土矿物为氟碳铈矿,呈浅黄色、浅黄绿色、蜡黄色及红褐色。半自形板状,柱状及砗形粒状,与重晶石、方解石、霓辉石、长石、石英、萤石等矿物连生,属于易解离类型矿石。例如,当磨矿细度为 75%, -0.074mm 时,稀土矿物单体解离度为 89.41%,稀土矿物的嵌布粒度 98% 在 $+0.044\text{mm}$ 范围,脉石矿物的嵌布粒度主要在 0.5mm 范围内。

在矿床地表所产生的矿石,主要为疏松土状,浸染状构造。其由风化的氟碳酸盐稀土矿物、赤-褐铁矿、软硬锰矿、粘土、石英及重晶石等矿物组成。

WS 稀土矿的矿石稀土品位较低,分散量大,矿泥和伴生易浮矿物多。主要伴生矿物量及稀土元素平衡计算如表 5.1 所示。

表 5.1 主要矿物及稀土元素平衡计算

矿物名称	稀土矿物	褐铁矿	重晶石	长石	石英	云母	磁铁矿	其它	合计
矿物量(%)	6.93	18.22	35.69	4.53	21.29	12.29	0.50	0.73	100.00
REO(%)	70.00	0.45	0.05	0.30	0.05	0.05	—	—	—
金属量(%)	4.85	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	—	—	4.98
占有率(%)	97.39	1.65	0.36	0.36	0.21	0.12	—	—	100.00

矿石的组成较复杂,多元素分析见表 5.2。

表 5.2 矿石的多元素分析

元 素	REO	BaSO ₄	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	TFe	SiO ₂
含量(%)	4.85	35.69	0.15	0.34	0.26	9.25	29.65
元 素	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
含量(%)	0.36	0.42	5.52	4.87	1.36	1.44	2.13

稀土元素主要赋存于氟碳铈矿和氟碳钙铈矿,共占稀土总量的 80.09%。独居石等其它稀土矿物占 17.30%,在脉石矿物中的分散量为 2.61%。氟碳铈矿和氟碳钙铈矿含氧化稀土分别为 77.80% 和 66.78%,含矿综合平均为 70.43%。

原矿含大量胶质矿泥, $-17\mu\text{m}$ 含量矿粒在 10% 以上,它给分选带来一些困难。

(2) 矿石的可选性。众所周知,氟碳酸盐稀土矿物与硅酸盐矿物的分离比较容易,但与重晶石、褐铁矿的分离是比较困难的,因为它们有相近的比重和浮游度,而且在 WS 稀土矿石中共生密切。由于褐铁矿高度风化成矿泥,致使稀土矿物与褐铁矿的分离更加困难。

若采用重-浮流程可以提高稀土精矿的品位,也可以避免矿泥对浮选的干扰和降低浮选药剂的消耗,但该选矿工艺比较复杂,增加了重选工序,不利于工业生产。

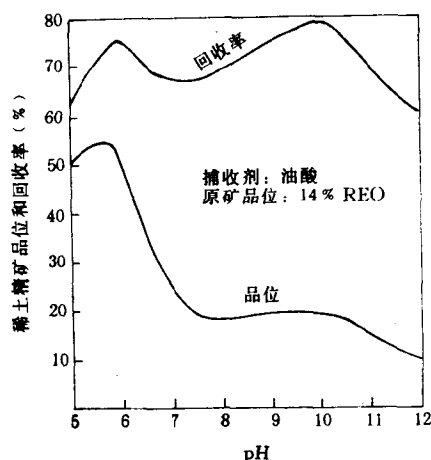


图 5.1 pH 值对稀土矿物浮选的影响

WS 稀土矿的选别试验进行了许多研究，分别使用过油酸、802、804 和邻苯二甲酸作捕收剂。当用油酸作捕收剂，pH 对稀土矿物浮选的影响见图 5.1。

图 5.1 中稀土回收率出现双高峰。在 pH=10 时稀土矿物浮选最好，但精矿品位低；pH=6 时，重晶石和碳酸盐矿物受到抑制，稀土精矿品位与回收率均较高。

(3) 重晶石的回收。重晶石是重要的钡盐矿物，也是重要的无机化工原料，广泛应用于涂料，化工和电子工业。WS 稀土矿的矿石中重晶石含量达 35.69%，具有很大的回收价值，应综合加以利用。

稀土浮选尾矿中重晶石含量由浮选给矿时的 39.17% 富集到 44.43% (BaSO_4)，占有率为 92.34%。

重晶石属于易浮矿物，从稀土浮选尾矿中直接浮选重晶石，用氢氧化钠作为调整剂，使矿浆 pH 值控制在 11，用水玻璃抑制硅酸盐矿物和铁矿物等，用氧化石蜡皂做捕收剂。粗选的泡沫产品经三次精选，获得重晶石精矿，品位为 95.57% (BaSO_4)，回收率为 68.36%。

(4) 浮选工艺。WS 氟碳铈矿浮选的原则工艺流程见图 5.2，可回收稀土精矿和重晶石精矿。稀土浮选采用混合捕收剂（油酸：煤油=1：1~2），用硫酸调 pH=5.5~6 进行浮选。重晶石浮选在 pH=11，用氧化石蜡皂作捕收剂进行浮选。

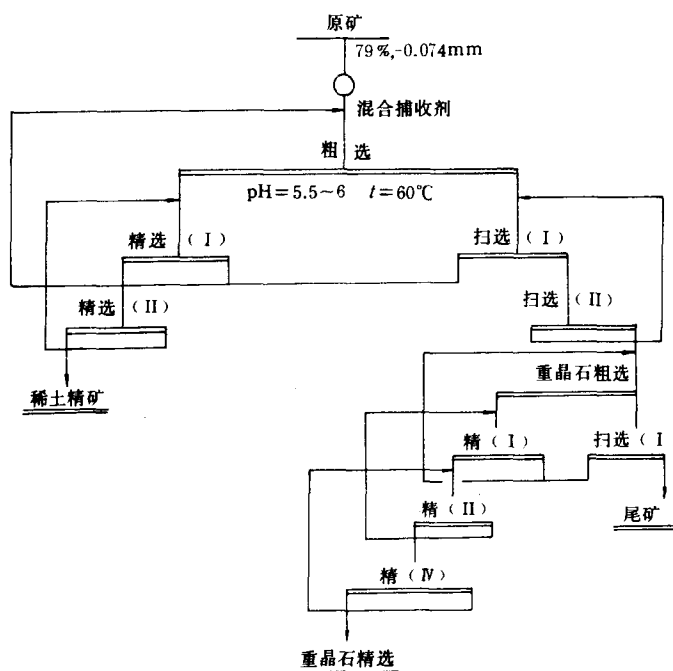


图 5.2 WS 稀土矿推荐的原则工艺流程

曾兴兰等^[4]对 WS 稀土矿的浮选也做了大量的工作。采用 WS 稀土矿的深部矿石，原矿稀

土品位 REO3~7%，重晶石约 25%，碳酸盐 20%，石英、长石 30% 左右。磨矿细度 75%，-200 目，稀土单体解离度 92%。筛析结果表明：92% 的稀土分布在 -160 目粒度中，其中 -360 目级别中的稀土占 51%，稀土在各粒级中的分布规律对浮选有利。针对矿物自然可浮性和比重差，拟定了反浮选-浮选-重选流程。首先在强碱性矿浆中用 NaOH, L₁₀₁, Na₂SiO₃ 组合药剂浮选重晶石，槽内矿浆再用 L₃₀₀ 浮选稀土矿物，为确保稀土回收率，部分碳酸盐矿物同时进入稀土粗选中，最后用摇床精选获得 REO≥68% 的优质稀土精矿和 REO≥30% 的中品位稀土精矿，稀土总回收率 77~84%，重晶石经 3~4 次精选可获得含 BaSO₄ 92~95%，回收率 61~68% 的精矿，选矿流程见图 5.3。浮选结果列于表 5.3 和表 5.4 中。反浮选-浮选-重选流程，适合处理含重晶石高的矿石。其优点是能顺便回收重晶石。稀土精矿产品可随市场需求调整品种。精选作业摇床一分二，获得高品位精矿和中品位精矿，生产容易控制，摇床用于精选，克服了摇床占地面积大和金属回收率低的缺点。

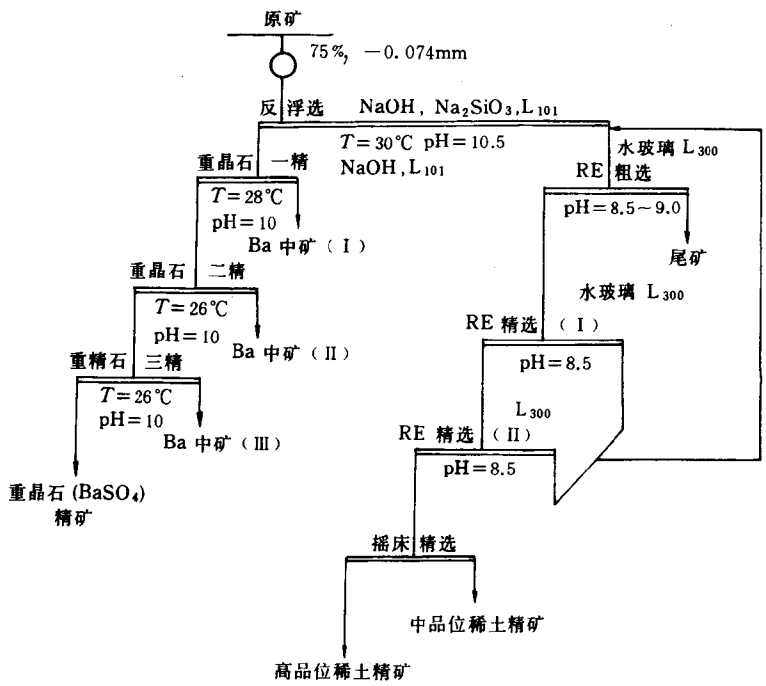


图 5.3 WS 矿反浮选-浮选-重选工艺流程图

表 5.3 反浮选-浮选-重选工艺指标¹⁾

产 品	高品位精矿		中品位精矿		矿 泥		尾 矿		反浮泡沫	
	A 矿	B 矿	A 矿	B 矿	A 矿	B 矿	A 矿	B 矿	A 矿	B 矿
γ%	4.577	2.36	9.023	4.70	2.23	1.36	75.53	63.69	13.87	27.89
β%	68.49	68.67	30.08	31.53	6.00	3.70	1.09	0.41	1.85	0.99
ε%	44.09	43.92	38.18	40.16	1.88	1.36	16.06	1.43	5.00	7.48

1) 原矿中是 A 矿品位 REO5.00%，B 矿品位 REO7.84%。

表 5.4 重晶石(BaSO₄)浮选指标

产 品	技 术 指 标				
	γ%	βREO%	βBaSO ₄ %	εREO%	εBaSO ₄ %
精 矿	16.99	0.02	92.98	0.04	68.57
中 矿 3	1.70	1.08	66.31	0.24	4.90
中 矿 2	5.38	1.58	64.80	1.11	15.15
中 矿 1	6.84	5.13	27.89	4.60	8.17
尾 矿	69.09	10.35	1.07	94.01	3.21
原 矿	100.00	7.63	23.04	100.00	100.00
精 矿	15.06	0.02	94.78	0.18	61.42
中 矿 2	6.27	0.93	75.72	0.77	20.43
中 矿 1	7.25	3.73	41.67	3.41	13.00
尾 矿	71.42	9.82	1.71	95.63	5.15
原 矿	100.00	7.33	23.28	100.00	100.00

采用同样的矿石,也进行了全浮选的工艺流程研究,使用高效捕收剂是由李芳积等自己合成的新型芳烃羧胺酸,代号 L₁₀₂,配合适量的水玻璃和起泡剂,在弱碱性(pH=8.0~8.5)的矿浆介质中,优先浮选氟碳铈镧矿。原矿经一次粗选,四次精选。四次精选的中矿 1、中矿 2、中矿 3 和中矿 4 合并,得到中品位精矿,含 REO32~34%,四次精选后的精矿稀土品位 REO 为 67~68%。稀土总回收率可达到 90%以上,处理 1t 原矿的药剂总用量为 3.1~3.5kg/t。全浮选指标列于表 5.5。全浮选流程的特点是能得到高稀土回收率和高品位精矿,但没有考虑回收重晶石。

表 5.5 WS 矿全浮选流程工艺指标(%)

产 品	原矿 αREO	高品位精矿			中品位精矿			尾 矿		
		γ	βREO	εREO	γ	βREO	εREO	γ	βREO	εREO
C-1	6.06	5.43	68.48	61.39	5.08	34.83	29.20	89.49	0.64	9.41
C-2	6.00	5.16	67.52	58.17	6.69	32.88	36.66	88.15	0.35	5.17
C-3	6.18	5.42	67.41	59.06	5.20	35.77	30.10	89.38	0.75	10.84
平均	6.08	5.34	67.81	59.58	5.65	34.34	31.93	89.01	0.58	8.49

最近,用邻苯二甲酸在 pH=5 的常温下,对 WS 氟碳铈矿的选择性捕收,获得了含 REO69.55%,纯度为 98.75%,稀土回收率为 64.47%的高纯氟碳铈矿精矿。该矿目前采用全浮流程回收稀土精矿,并建成了日处理 1t 精矿的湿法冶炼车间,可生产各种品级含 REO 大于 30~70%的稀土精矿和氯化稀土等。

5.2.2 MN 稀土矿^[5]

我国西南 MN 稀土矿是近年来新发现的大型氟碳铈矿,它不仅含有丰富的稀土元素,而且还含有可综合利用的伴生元素 Ba,Pb,Bi 和 Ag 等。整个矿体氧化深度达 70~150m 左右,氧化带中伟晶岩型矿石和霓辉石稀土矿细脉为全风化状,原生结构的构造基本破坏,仅局部残留。对该矿的开发利用已做了许多研究,现能生产出合格的稀土精矿。

(1) 矿物的自然组合类型及特征^[6]。矿床中矿物的自然组合类型主要有四种:霓辉石-重

晶石-黑云母-氟碳铈矿,这种类型组合的特征是矿物晶体粗大,氟碳铈矿是粗晶板状与造岩矿物互相嵌生,或其本身呈一种板状晶簇。霓辉石和重晶石都已经风化,霓辉石只保留空洞,空洞中全是铁、锰质黑色氧化物,重晶石呈骸晶被保留下来,这种共生组合的矿石具有很大的工业价值。

1) 霓辉石-重晶石-萤石-氟碳铈矿。这种类型的特点是萤石含量高,颜色呈紫色,淡绿色,且呈细粒状或柱状集合体。淡绿色萤石的稀土含量比紫色萤石高,少量萤石颗粒与氟碳铈矿连生。

2) 霓辉石-萤石-方解石-黑云母-氟碳铈矿。霓辉石风化作用不明显,黑云母嵌布在霓辉石晶体之间,霓辉石自形晶体完好,呈短柱状,黑绿色或深黑绿色。萤石和方解石互相嵌生,氟碳铈矿呈薄板状或不规则状产出。

3) 萤石-黑云母-氟碳铈矿。呈细小的脉状体出现在碱性花岗岩的节理裂缝中,它们三者的大致比例是 3 : 4 : 3。

(2) 矿石性质。矿石风化严重,霓辉石多已风化为褐黑色土状粉末,氟碳铈矿风化弱已成碎片,结晶粒度较粗。矿石中发现的矿物有 20 多种,它们是方铅矿、辉钼矿、黄铁矿、彩铅铅矿、褐铁矿、针铁矿、磁铁矿、钠铁闪石、石英和长石等。其中主要矿物种类含量是氟碳铈矿为 4.57%,方铅矿 0.81%,萤石 10.01%,钠铁闪石 10.32%,长石和石英之和为 20.52%,重晶石 33.44%,霓辉石 7.38%,方解石 4.39%,褐铁矿 3.45%,黑云母 3.07%,磷灰石 1.15%,其它 0.84%,总计 99.68%。

该矿的主要稀土矿物是氟碳铈矿,其次含极少量的氟碳钙铈矿。其矿石的多元素分析列于表 5.6。

表 5.6 MN 稀土矿的多元素分析结果

元 素	REO	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	BaO	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O
含量(%)	3.70	4.00	0.43	31.00	21.97	9.62	4.17	1.39
元 素	Na ₂ O	MgO	Pb	MnO	P ₂ O ₅	F	S	CO ₂
含量(%)	1.35	1.10	0.81	0.73	0.55	5.50	5.33	4.11
元 素	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	SrO	ThO ₂	U	Mo	Bi	Ag
含量(%)	0.40	0.023	0.75	0.05	0.02	0.007	0.037	7.6g/t

矿石的差热分析表明,原矿中含有一定数量的粘土矿物蒙脱石和针铁矿及水云母等,可吸附一些稀土元素,高的矿样吸附稀土可达 0.2%左右,吸附稀土含量较高。

(3) 稀土在各粒级中分布。矿石碎后,经筛分分级,测出各种粒级中稀土含量见表 5.7。

B 号矿体小于 38μm 粒级的产率为 50.58%,稀土金属占有率 49.61%。A 号矿体小于 30μm 粒级的产率为 58.25%,稀土金属占有率为 56.62%。两种矿体的矿石细粒矿泥都占一半以上,这部分细粒矿泥会造成分选困难,对提高选别指标不利。因此,必须采用相应的措施脱泥排除干扰。

(4) 矿石脱泥。矿泥对分选的影响很大,对 1 号矿体的原矿脱泥与不脱泥进行浮选,比较结果列于表 5.8。

表 5.7 矿石碎后各粒级的稀土组成

粒 级 (mm)	A 号矿体矿石			B 号矿体矿石		
	产率 (%)	品位 REO (%)	占有率 (%)	产率 (%)	品位 REO (%)	占有率 (%)
+0.076	7.47	1.99	5.36	19.71	3.34	17.15
-0.076~+0.045	13.04	3.01	14.45	22.86	4.40	26.13
-0.045~+0.0385	9.03	3.27	10.62	6.85	3.89	7.01
-0.0385~+0.030	12.21	3.01	12.25	7.58	4.60	9.09
-0.030	58.25	2.70	56.62	43.00	3.64	40.52
-0.030~+0.025				3.82	9.26	9.09
-0.025~+0.020				3.29	4.65	3.90
-0.020~+0.015				3.16	3.89	3.12
-0.015				32.73	2.86	24.41
合 计	100.00	2.78	100.00	100.00	3.85	100.00

表 5.8 A 号矿体原矿脱泥浮选对比

脱泥方式	产品名称	产率(%)	品位,REO(%)	回收率(%)
不脱泥 直接浮选	粗精矿	21.04	10.20	74.46
	尾 矿	78.96	0.93	25.54
	原 矿	100.00	2.88	100.00
预先脱泥 浮 选	粗精矿	4.85	41.86	70.73
	尾 矿	70.34	0.43	10.45
	矿 泥	24.81	2.18	18.82
	原 矿	100.00	2.87	100.00
	浮选粗精矿	2.85	62.13	65.10
重选-浮选	浮选尾矿	30.61	1.08	12.15
	摇床尾矿	66.64	0.93	22.75
	原 矿	100.00	2.72	100.00

原矿脱泥再浮选,品位会明显增高,脱泥的方式有两种,都已做过较深入的研究。

- 1) 预先脱泥。采用一般的脱泥方法在浮选之前先用水洗,然后沉降除泥。
- 2) 重选脱泥。在摇床上处理,进行脱泥,同时抛去了一部分轻矿物,使稀土得到富集,比用一般脱泥方法更好、脱泥量更大、分选效果更佳。不同脱泥方式药剂用量对比见表 5.9。

表 5.9 不同脱泥方式最终结果

矿 体	方案	药剂用量(kg/t)	产率(%)	品位,REO(%)	回收率(%)
A 号	预先脱泥-浮选	13.8	1.75	66.29	40.85
	重选-浮选	4.58	2.12	68.24	53.63
B 号	预先脱泥-浮选	14.94	3.70	67.00	66.84
	重选-浮选	2.14	3.75	69.07	66.92

重选-浮选工艺,由于脱泥更彻底,药剂用量明显低于预先脱泥-浮选工艺,且稀土精矿品

位也有增加。因此,MN 稀土矿在选矿生产中主要是要防止矿石泥化,并且要求在选矿生产中增加脱泥工艺,最大限度地采用好脱泥设备,以排除矿泥的干扰。

(5) 选矿工艺。MN 稀土矿进行了两种方式的选矿研究,即重选-浮选流程和预先脱泥-浮选流程。

1) 重选-浮选 流程。将原矿磨至 92%, -0.074mm ,用摇床甩掉矿泥和部分轻的脉石矿物,再用碳酸钠和水玻璃做调整剂及抑制剂,异羟肟酸钠作捕收剂浮选稀土,经一次粗选,两次精选获得稀土精矿和稀土次精矿两种产品。其分选工艺流程见图 5.4。

2) 预先脱泥-浮选流程。同样将原矿磨至 90%, -0.074mm ,水洗脱去部分矿泥,用水玻璃做抑制剂,碳酸钠作调整剂,异羟肟酸钠作捕收剂,二次精选得到稀土精矿和稀土次精矿,其工艺流程见图 5.5。两种流程选别指标都能达到要求。相比之下,重选-浮选工艺流程较为理想,选别指标更好。

但由于重选-浮选联合工艺流程较长,在矿区仅有一家选矿厂采用。目前其它四家选矿厂

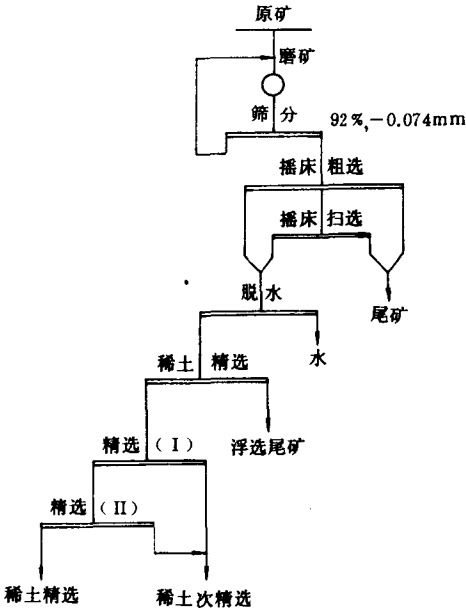


图 5.4 MN 矿重选-浮选原则工艺流程

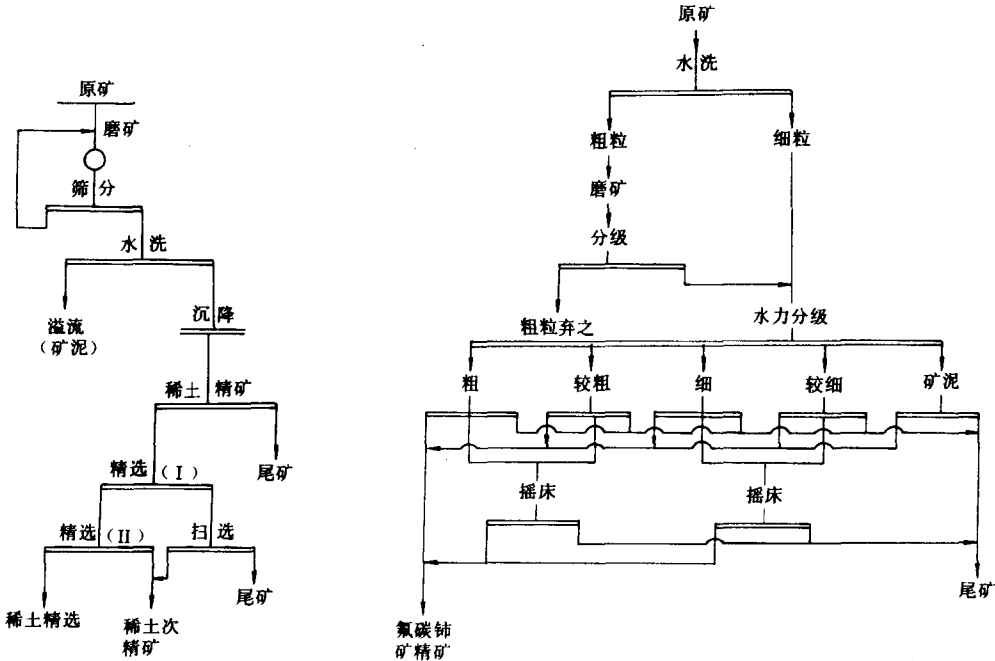


图 5.5 MN 稀土矿预选脱泥-浮选原则工艺流程

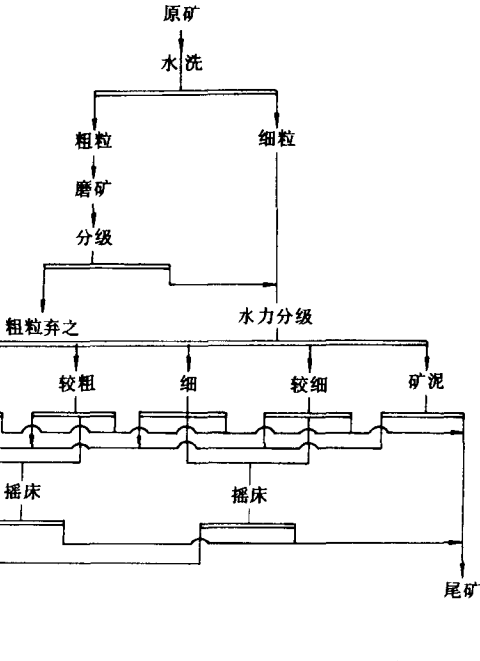


图 5.6 MN 稀土矿采选厂分选工艺流程

则主要采用多级摇床重选。例如 MN 稀土矿采选厂的分选工艺流程见图 5.6。

在矿石磨矿工艺中,为防止氟碳铈矿过磨泥化,原矿在入磨之前先用水筛洗涤矿泥和筛出细颗粒矿石物料。然后与磨矿得到细粒物料混合,不很严格地进行水力分级,分成粗粒、较粗粒、细粒、更细粒及矿泥五个部分分别进行摇床重选。其中粗粒和较粗粒的摇床中矿合并,细粒和更细粒的摇床中矿合并后再进行二次摇床扫选,所得精矿与各粒级摇床精矿混合得到氟碳铈矿精矿,含 REO 为 30~50%,供冶金生产稀土合金用。生产实践表明,由于氟碳铈矿晶体硬度小且脆性大,在磨矿中很容易过磨,造成矿石泥化,影响重选效果。因此,防止矿石过磨是获得高稀土回收率的关键。

用新药剂 L₁₀₂ 做捕收剂,也进行了重选-浮选作业。矿石磨至 62%, -0.074mm, 刻槽摇床预选,除去粗粒轻矿物和部分矿泥,获得含 7~13% 的稀土粗产品,经浓缩后用 L₁₀₂, 水玻璃组合药剂浮选氟碳铈矿。重选只充当了预选作业,稀土的作业回收率为 78.05%。浮选作业包括一次粗选,得到含 REO 60.29%,作业回收率 86.32%。对原矿回收率 67.37% 的稀土精矿,精矿经精选一次可获 REO ≥ 66% 的优质稀土精矿,见表 5.10。浮选作业的药剂总耗量 3.2kg/t 给矿,相当于处理 1t 原矿耗药量 1.1kg/t。

表 5.10 MN 矿重选-浮选技术指标(%)

作 业	产品名称	RE 产率		RE 回收率		品位 REO
		作 业	原 矿	作 业	原 矿	
重 选 作 业	稀土精矿		30.13		78.05	12.51
	尾 矿		69.87		21.95	1.52
	原 矿		100.00		100.00	4.83
浮 选 作 业	高品位稀土精矿	15.37	4.63	81.76	63.81	66.56
	中 矿	2.54	0.77	4.56	3.56	22.45
	综合稀土精矿	17.91	5.40	86.32	67.37	60.29
	尾 矿	82.09	24.73	13.68	10.68	2.09
	给 矿	100.00	30.13	100.00	78.05	12.51

(6) 重晶石的回收。MN 稀土矿床中,各类矿石均含大量的钡,其绝大部分呈重晶石(BaSO₄)和锶重晶石(Sr, BaSO₄)产出,矿床氧化带中含有少量的毒重石,其余呈类质同象赋存于钡天青石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和萤石等矿物中。

原矿中重晶石含量在 21.51~33.15%,具有很高的综合回收价值。在重选-浮选流程中,将摇床中矿和稀土浮选尾矿作为回收重晶石的给矿,加调整剂在 pH=13,浮选温度 30℃,矿浆浓度 30%,加入捕收剂油酸,经一次粗选就可以得到重晶石精矿品位 95.06%,回收率 25.93%的结果。在预先脱泥-浮选流程中,浮选稀土的尾矿中经一次脱泥加入调整剂和油酸捕收剂,经一次粗选和两次精选可得重晶石精矿品位 95.48%,回收率 29.11%的结果,两种流程方案都可获得合格的重晶石精矿。

(7) 矿泥中稀土的回收。MN 稀土矿的其中三家选矿厂,它们分别从不同地段开采的风化矿石重选后的黑色矿泥,稀土含量在 2.06~6.67%,都在工业品位(REO=2%)以上,特别某一选矿厂的黑色矿泥含量高达 6.67%,已属富矿石。

黑色矿泥中的稀土主要赋存在 Mn-Fe 非晶质载体上,这是一种含水的非晶质胶态体。虽然黑色土状物大都在 0.38μm 粒度以下,达粘土级,但并不是稀土以离子吸附相赋存在细粒级矿泥上,而是以胶态的形式赋存。

在矿石中约有 46.84% 的 Eu_2O_3 和 62.20% 的 Y_2O_3 赋存于黑色矿泥中,因此黑色矿泥是中、重稀土 Eu,Y 主要富集体。

选矿过程中,稀土元素的流向和分配有一定的规律性,原矿和各种选矿产品的稀土配分列于表 5.11。

表 5.11 原矿及选矿产品的稀土配分(%)

产 品	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Y_2O_3
原 矿	38.47	47.68	3.58	9.15	0.64	<0.1	<0.1	0.15
矿 泥	31.60	41.14	4.64	14.60	2.10	0.40	1.02	3.06
尾 矿	38.26	47.38	3.77	9.56	0.63	<0.1	<0.1	<0.1
粗精矿	38.46	48.11	3.23	9.18	0.61	<0.1	<0.1	<0.1
纯精矿	36.60	47.67	3.41	9.36	0.59	<0.1	<0.1	<0.1

可见,稀土精矿中 Eu_2O_3 配分很低,仅 0.07%,比原矿的 0.093% 还低,而矿泥中 Eu_2O_3 配分竟高达 0.40%,比稀土精矿高出 4.71 倍, Y_2O_3 配分也高达 3.06%,比稀土精矿高出 30 倍以上,上述数据也充分说明选矿的矿泥是 Eu,Y 的富集体。

黑色风化物是含矿碱性伟晶岩风化而成的富稀土黑色松散土状集合体,粉末颗粒为粘土级,它对伴生矿物的污染,使氧化矿石呈棕黑色,它是选矿矿泥的主要来源。

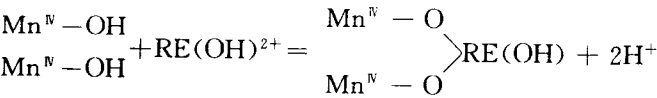
在冕宁稀土矿,稀土在矿石中赋存主要有两种形式。矿物相,如氟碳铈矿和硅铈铈矿等。胶态沉积相,稀土氢氧化物胶体的形式沉积在风化的铁-锰非晶质氧化物黑色风化物矿泥上,也是一种较特殊稀土富集体,是一种具有工业利用价值,属于新发现稀土赋存形式的新资源,这是本矿最大的特点之一。

在黑色风化物矿泥中稀土的赋存机理比较复杂,我们认为是氢氧化物胶体在 Fe-Mn 氧化物表面沉积,简称为胶体沉积相。

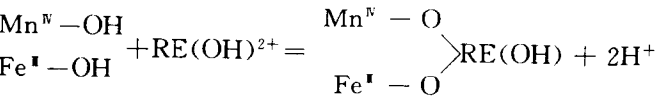
从稀土离子的半径来看,混合稀土元素的离子半径在 0.088nm~0.106nm,都大于 Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径分别为 0.082,0.065,0.054,0.076 和 0.064nm,因而稀土离子以同晶置换方式替代结构中的锰离子,几乎不可能发生。因此,稀土元素赋存在 Fe-Mn 氧化物表面是稀土离子与铁-锰氧化物表面上的羟基生成表面络合物。

由于铅的 Pb^{2+} 和 Pb^{4+} 的离子半径为 0.120nm 和 0.084nm,因此,赋存在 Fe-Mn 氧化物上的铅,也是形成表面桥氧络合物。

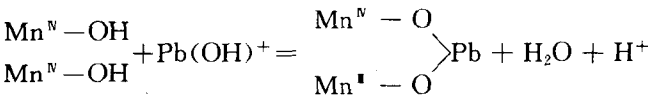
在天然风化条件下,地下水值 pH 值显弱酸性,pH 值在 $6 < \text{pH} < 7.0$ 范围。风化产生的锰和铁都是无定形的氢氧化物,然后脱水聚合形成表面带羟基的非晶形 Fe-Mn 氧化物,是一个高聚合度的无机大分子。在同样的 pH 值条件下,风化解离的稀土离子主要以 $\text{RE}(\text{OH})^{2+}$ 形式迁移,它们很容易与表面带羟基 Fe-Mn 高聚合度的无机大分子作用,发生沉积吸附反应^[8]:



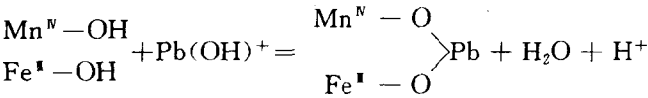
或



铅则发生氧桥反应



或



它们是一个离子的水解-吸附机理和离子与表面形成表面配合物机理共存的反应。

通过岩石风化后产生氢氧化锰和氢氧化铁脱水聚合形成表面带羟基的无机高分子铁锰氧化物,再与 $\text{RE}(\text{OH})_2^+$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 成桥或配位反应就形成了带稀土和铅的 Fe-Mn 氧化物黑色风化物。由于负载稀土和铅的基体是无定形非晶聚合体 Fe-Mn 氧化物,使得带稀土的黑色风化物为非晶质的无机高分子。

黑色风化物是由矿物相和非晶质体组成。其中非晶质体有两种类型,即 Si-Al 型非晶质体和 Mn-Fe 型非晶质体。前者不含稀土,后者含稀土和铅,且稀土在 Mn-Fe 非晶体颗粒中分布均匀。Mn-Fe 非晶质体是稀土的主要载体。黑色风化物的组成颗粒一般在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 范围内。黑色风化物集合体的体积比为:结晶矿物相占 11.5%,Si-Al 非晶质体占 23%,Mn-Fe 非晶质体占 65.6%。可见,非晶质体占 88.6%,其中 Mn-Fe 非晶质体与稀土有关^[9]。

Mn-Fe 非晶体的电子探针微区定量分析,主要化学组成列于表 5.12。

表 5.12 Mn-Fe 非晶质体电子探针成分分析¹⁾(%)

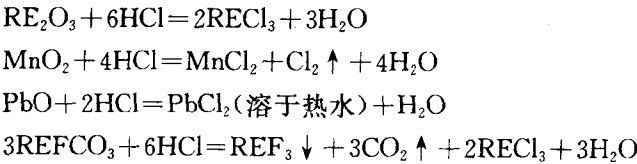
$\sum \text{REO}$	MnO_2	Fe_2O_3	PbO	Al_2O_3	Cr_2O_3	BaO	SiO_2	$\text{H}_2\text{O}^{2)}$	合计
13.60	32.06	12.08	17.83	4.32	1.49	2.17	0.79	12.50	96.84

- 1) 据杨光明等(1994)。
2) 样品不烘干含水 12.50%,烘干含水 6.1%(湖北省岩矿测试所)。

Mn-Fe 非晶质体中稀土,锰和铅含量很高。但由于在 Mn-Fe 非晶质体上的稀土赋存状态特殊,常规的浮选,磁选和电选及重选无法富集回收,必须用化学方法提取。

黑色风化物稀土的配分列于表 5.13。

当酸加入原矿泥黑色风化物,在加热搅拌下,非晶相的胶态金属氧化物分解^[9,10],诸如稀土氧化物,铁-锰氧化物和氧化铅等,同时未风化的极细粒氟碳铈矿也要发生反应放出二氧化碳。因此,整个体系发生的主要化学反应如下:



从上面的反应可知,胶态相的稀土理论上可以完全溶解下来,但以氟碳铈矿矿物相赋存的稀土则因部分转化为稀土氟化物沉淀,这部分稀土用直接酸浸法难以回收。

采用 5% 盐酸搅拌浸泡矿泥 24 小时,稀土浸出率为 76%,其中 Eu_2O_3 浸出率为 91%。浸出液可用草酸沉淀回收稀土,或用氨水调节 pH 值除去杂质,再用 P_{204} 萃取回收稀土^[12]。

表 5.13 黑色风化物的稀土含量(wt%)及配分(%)

组 分	含 量	配 分	晶质体(矿物相)		非晶体	
			含 量	配 分	含 量	配 分
La ₂ O ₃	3.177	27.46	4.255	31.39	2.231	22.15
CeO ₂	5.579	48.22	7.112	52.46	4.783	47.48
Pr ₆ O ₁₁	0.477	4.12	0.448	3.30	0.573	5.69
Nd ₂ O ₃	1.790	15.47	1.419	10.47	1.802	17.89
Sm ₂ O ₃	0.217	1.88	0.152	1.12	0.242	2.40
Eu ₂ O ₃	0.043	0.37	0.022	0.16	0.053	0.53
Gd ₂ O ₃	0.097	0.84	0.065	0.48	0.112	1.11
Tb ₄ O ₇	0.009	0.08	0.006	0.04	0.0182	0.18
Dy ₂ O ₃	0.034	0.27	0.013	0.10	0.0585	0.58
Ho ₂ O ₃	0.007	0.06	0.003	0.02	0.0086	0.09
Er ₂ O ₃	0.013	0.11	0.005	0.04	0.0183	0.18
Tm ₂ O ₃	0.002	0.02	0.0006	0.004	0.004	0.04
Yb ₂ O ₃	0.013	0.11	0.004	0.03	0.0173	0.17
Lu ₂ O ₃	0.001	0.01	0.0005	0.004	0.0033	0.03
Y ₂ O ₃	0.112	0.97	0.052	0.38	0.149	1.48
ΣREO	11.571	100.01	13.557	100.00	10.073	100.00
矿物含量(wt%)	100.00		32.03		67.97	
REO 占有率(%)	100.00		38.81		61.19	
Eu ₂ O ₃ 占有率(%)	100.00		16.36		83.64	
REO 平衡系数(%)		100.00			96.70	
Eu ₂ O ₃ 平衡系数(%)		100.00			100.16	

MN 稀土矿的某些选矿厂的矿泥,在加热 70℃条件下,用 3.5%盐酸浸泡 2h,滤出母液,用草酸沉淀稀土,得到 REO 含量 30.3~44.4%的稀土氧化物,稀土回收率为 75%。虽然产品纯度不高。但浸出时间短,盐酸耗量低,流程周期短,便于推广,REO 回收率高,可获得富铕稀土氧化物产品。今后要进一步改进除杂工艺,就可提高稀土氧化物产品的纯度。目前,正在研究酸浸矿泥,回收稀土的原则工艺流程见图 5.7。

5.2.3 美国芒廷帕斯稀土矿^[12,13,14]

芒廷帕斯稀土矿位于美国加利福尼亚州的圣贝纳迪诺(San Bernardino)县境内,是重要的氟碳铈矿稀土矿床之一。于 1949 年发现,1951 年归钼公司所有,并开始小批量生产。1954 年正式生产,浮选厂精矿年生产能力 4077t。分别进行过四次生产能力的扩大,到 1980 年该厂精矿生产能力扩大到 4×10⁴t。据美国矿业局公布,芒廷帕斯稀土矿已探明储量达 36.5×10⁴t 氧化稀土,是世界第二大稀土矿。

(1) 矿石性质。帕斯山稀土矿为侵入火成碳酸盐岩矿体,矿石中稀土矿物主要以氟碳铈矿为主。矿石的组成为氟碳铈矿约 12%,其它矿物有方解石 40%,重晶石 25%,菱铝矿 10%,石

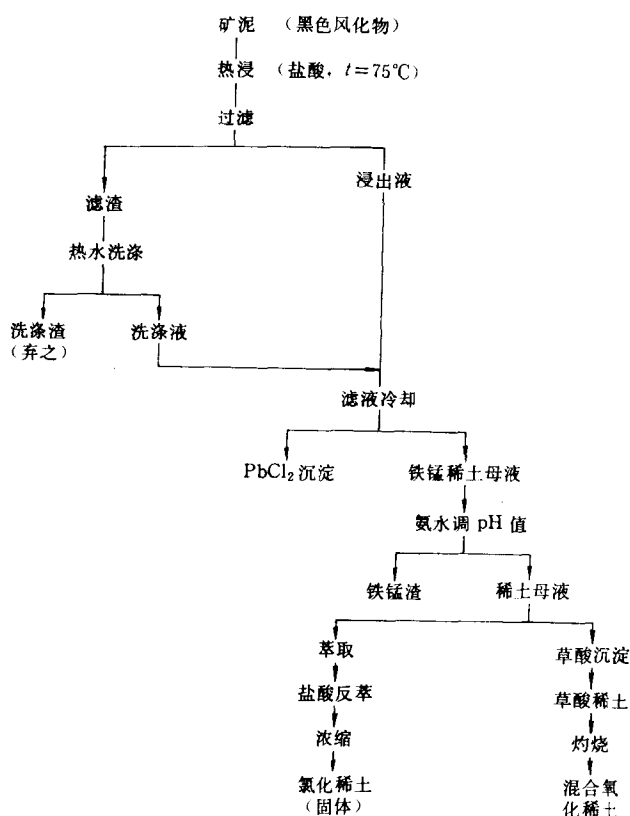


图 5.7 黑色风化物矿泥回收稀土的原则工艺流程

英 8%，此外还有少量磷灰石、方铅矿、赤铁矿、独居石、滑石和金云母等。

(2) 磨矿工艺。原矿进入了一个破碎回路，该回路包括两个独立的系统。首先通过一个 $0.76 \times 1.07\text{m}$ 腭式破碎机破碎到粒度为 -10cm ，用一个筛孔为 1.6cm 的振协筛将筛上产品返回到 1.37m 的第二段圆锥破碎机，筛下产品送到贮矿仓。另一个破碎回路，利用一台 $1.17 \times 1.37\text{m}$ 冲击式破碎机生产 -1.3cm 的物料，筛上产品送到腭式破碎机回路，筛下产品送到磨矿-浮选车间，用一台 $3.66 \times 4.88\text{m}$ 球磨机磨矿，磨到浮选所要求的粒度 -100 目。该闭路磨矿系统借助一台 $1.83 \times 3.05\text{m}$ 棒磨机和一台 $2.75 \times 1.52\text{m}$ 球磨机配套作为备用。该厂所用的分级设备为 25.4cm 和 50.8cm 的水力漩流器。

(3) 浮选工艺。 -100 目占 80% 的磨矿产品，在粗选之前，经过六段不同的搅拌处理。搅拌是在直径 1.83m 、高 2.74m 的槽中进行的，用蒸汽鼓泡通入矿浆。第一段加入碳酸钠 $2.5 \sim 3.3\text{kg/t}$ 和氟硅酸钠 0.4kg/t 与矿浆混匀，再用蒸汽调浆。第三段在有蒸汽的情况下，添加木素磺酸铵 $2.5 \sim 3.3\text{kg/t}$ 。四、五和六段分别加蒸汽和蒸馏过的塔尔油 C-30 (0.3kg/t) 以及蒸汽调浆，这时矿浆的 pH 值在 3.8 左右。30~35% 的矿浆用泵打入容积为 1.7m^3 的加拉格尔 (Gallagher) 浮选槽浮选。得到含 REO 30% 的稀土粗精矿，然后在矿浆浓度为 50% 的条件下进一步经四次精选，从浮选回路中获得平均品位为 60~63% REO 的稀土精矿，总回收率为 65~70%。除了第一次精选尾矿进入扫选作业外，其它精选尾矿在精选回路中再循环，扫选后的精

矿在精选回路中再循环。扫选后的精矿再磨并送回到精选尾矿中,浮选厂尾矿平均含 1%~2% REO。

浮选的稀土精矿用 10% HCl 浸出碳酸盐矿物,浸渣浓缩,过滤烘干,经 900℃ 焙烧除去氟碳铈矿中的 CO₂,得含稀土氧化物大于 90% 的稀土产品,稀土回收率 75%。

(4) 分选工艺流程。美国芒廷帕斯氟碳铈矿回收工艺的原则流程见图 5.8。

5.2.4 越南都巴奥氟碳铈矿

都巴奥(Dong Pao)氟碳铈矿矿床位于越南最北部的莱州区内。主矿体稀土矿石中的氧化稀土含量为 5%~14%。氟碳铈矿主要与萤石共生。该矿床与我国四川某稀土矿相似,矿石风化强烈,矿物分解流失严重。因此,使得矿石难以处理。早在 60~70 年代,前苏联和中国就对 Dong Pao 矿床的矿样进行了地质和选矿工艺试验。80 年代,在民主德国专家的参与下,开始了新的试验,已生产出氟碳铈矿和钻井用的重晶石精矿。

(1) 矿床的地质简况。都巴奥稀土矿床位于 Phangsipang 背斜构造和 Da 河向斜构造之间的交界处。两种构造间的边缘为构造接触,明显地受到延及深部的断层影响。陆生碳酸盐沉积层的发育为该矿床的特点,矿化边缘几乎全部由动物化石群覆盖的下部壳质石灰岩构成。

含大量萤石、重晶石的碳酸岩脉和稀土矿化的形成与正长岩和粗面岩在空间或成因上有密切联系,矿物呈浸染发育,矿化为多相作用的结果,所形成的带状构造矿体。矿体构造复杂,从其表面构造形态来看,多呈岩株状和等轴状。

风化作用导致矿体剧烈表生蚀变,总体上所有矿物尽管形状各异都受到蚀变的影响。经过风化,作为基质成分的颗粒很细的稀土矿物显得不稳定,对风化矿石的总的土状外貌起了决定性作用。在土状风化矿石中,稀土含量较高,可以找到较大颗粒的板状重晶石和等轴状萤石的残留体。随着深度的增加,风化程度大都逐渐下降。原矿石基本上是由相同的矿化物稀土、重晶石和萤石构成,还有一定数量的方解石。

(2) 矿石特性。都巴奥稀土矿床的矿石赋存于碳酸岩中,呈似层状分布于地表带,且不同程度地受到强烈风化。主要稀土矿物为氟碳铈矿,其次是其它稀土氟碳酸盐。此外还有方铈矿。伴生矿物主要为重晶石和萤石。矿石中还含有大量的石英、氧化铁和锰矿物,以及少量方解石。在小范围内出现的未风化矿石中含有较多的方解石。

迄今为止,勘探获得的稀土矿石约有 110 万吨。矿石分为三种类型:第一,强烈风化,氟碳

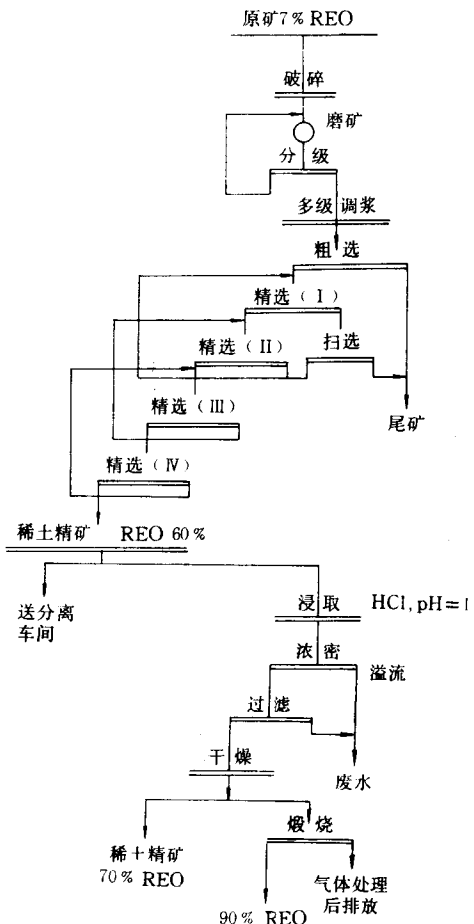


图 5.8 美国芒廷帕斯氟碳铈矿分选处理原则工艺流程

铈矿含量丰富;第二,风化,氟碳铈矿含量较低,萤石含量也低;第三,风化,氟碳铈矿含量低,萤石含量丰富。其中在已探矿床的主矿体中第一类矿石就占 2/3 的稀土总量。三种类型矿石的品位列于表 5.14。

表 5.14 三种类型矿石的品位

项目(%)	矿石类型	一	二	三
REO		13.9	5.0	5.8
萤石		22.8	6.1	29.9
重晶石		42.5	57.8	42.4
占矿石储量的百分率		39.5	31.8	28.7

从选矿的角度来看,矿石具有的两种特性特别重要。第一,由于风化作用使得主要有用组分与细泥组分之间存在明显的相关关系,并伴有非晶态稀土矿物存在。第二,氟碳铈矿主要与萤石共生,由于氟碳铈矿与萤石两者的可浮性相似,因此,它们的分选比较困难。

矿石中的矿物粒度分布特征见表 5.15。

表 5.15 都巴奥稀土矿粒度分布及品位

粒度范围 (mm)	分布率(%)				品位(%)		
	产率	REO	重晶石	萤石	REO	重晶石	萤石
<0.015	16.8	43.9	7.5	4.1	35.7	22.3	3.9
0.015~0.032	7.4	8.0	7.3	5.1	14.7	48.8	11.2
0.032~0.063	5.7	5.4	5.3	4.3	12.5	48.6	12.7
0.063~0.1	9.1	9.7	10.2	7.3	13.9	58.3	13.4
0.1~0.315	11.1	10.9	11.4	10.9	12.9	53.4	16.5
0.315~0.5	6.5	6.0	6.5	8.4	12.1	51.7	21.6
0.5~1.0	12.2	7.7	12.2	17.4	8.3	51.9	23.9
1.0~2.0	12.4	4.8	14.8	18.0	5.1	62.0	14.4
2.0	18.8	3.6	24.8	24.5	2.6	68.1	21.8
	100.0	100.0	100.0	100.0	13.1	51.9	16.8

由表 5.15 可见,小于 15 μ m 粒级组分氧化稀土含量高达 35%,而这一组分稀土分布率则大于 40%,表明细粒级中稀土含量很高。

(3) 氟碳铈矿的分选.G. Merker 等^[15]给出了都巴奥稀土矿加工工艺过程及半工业实验流程图 5.9。

整个工艺流程为原矿首先在筛孔为 40mm 的筛上湿筛,筛上的粗粒物料再进行手选。筛下物料与手选精矿混合后进入淋洗滚筒,使氟碳铈矿解离出来。因此,滞留时间和矿浆密度需要保持一定值,半工业试验结果表明最佳滞留时间为 40min,最佳矿浆密度为 1550kg/m³。

物料淋洗后再通过一个筛孔为 2.5mm 的转动筛,小于 2.5mm 的组分选进一个由逆流分级机和螺旋分级机组成的分级系统,溢流部分通过一个恒压箱送到水力漩流器中。逆流分级机的沉砂则输送到螺旋分级机中,作为扫选,分选出残留其中的细粒组分。螺旋分级机的溢流加入一定量的淋洗水后又循环到旋转筛。

前两段的水力漩流器的溢流作为合格产品,筛分粒度为 0.15mm。溢流产品泵入浓密机之

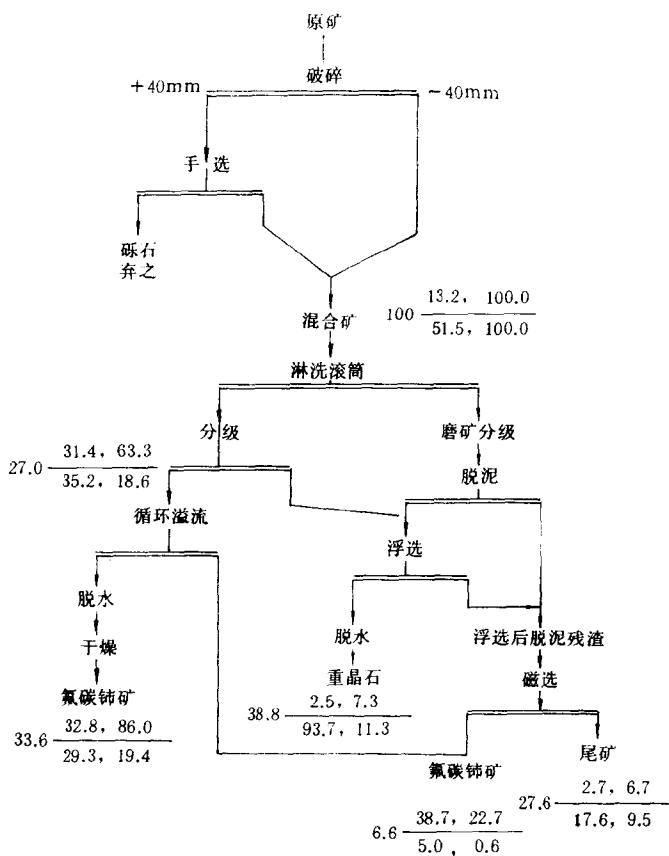


图 5.9 都巴奥稀土矿分选的原则工艺流程

前,在该产品中添加一定絮凝剂有助于细颗粒团聚。浓密机的矿浆通过过滤机脱水后残余水的含量为 25%。浓密机的溢流与过滤作业排出的水可循环使用。

过滤机形成滤饼可以通过一个转动干燥机来实现干燥,其干燥产品中稀土氧化物的含量为 31%,稀土回收率达到 63%。精矿的化学组成见表 5.16。

表 5.16 氟碳铈矿混合精矿的化学组成(%)

REO	BaSO ₄	CaF ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	U	Th	Cu	Pb	Zn	Nb
32.8	29.3	7.5	4.6	6.0	3.3	0.04	0.04	0.02	0.33	0.27	0.07

(4) 重晶石的分选。淋洗后的残余物包括筛上粗颗粒组分(>2.5mm),螺旋分级机的粗砂组分(0.1~2.5mm)和第三段水力旋流器的沉砂,即细砂组分(0.015~0.1mm),这三种组分可用来生产钻井品级的重晶石。

在进入浮选作业前,砾石和粗砂组分混合给入球磨机将物料磨至-0.16mm。螺旋分级机的溢流脱泥后加入第三段旋流器的细砂部分在进入粗选作业前,物料泵入调浆槽中,矿浆浓度调至 1.42kg/m³。浮选的药剂制度为 FAS 糊精 0.5kg/t,硅酸钠 0.75kg/t,木素磺酸钠 0.1kg/t,煤油 1kg/t,矿浆 pH 值调至 9~9.5 条件下粗选,尾矿再进行扫选,粗选泡沫产品进行二次精选,得到重晶石经热处理除去吸附的浮选药剂,得到含重晶石 94%,氟碳铈矿和萤石各占

3%的重晶石精矿。

5.3 其它氟碳稀土矿选矿

具有工业回收价值的其它氟碳稀土矿有菱氟钇钙矿^[16],其分子式为 $(Y,Ce)FCO_3 \cdot CaCO_3$,这是比较少见的氟碳稀土矿,它是以重稀土为主,其中 Y_2O_3 占稀土总量的30~50%,是前苏联获得钇族稀土的主要资源之一。

矿石中的伴生稀土矿物有稀土的氟碳酸盐、磷酸盐、氟化物及硅酸盐、氟碳铈矿、磷钇矿、钷萤石、曲晶石及铁钇石。脉石矿物有石英、长石、绿泥石,绢云母为3~42%,方解石为0.02~8%,萤石为0.2~4%,矿物组成和含量变化很大。

由于矿石中稀土含量低(0.2~0.5%),菱氟钇钙矿呈微粒浸染于造岩矿物中,矿石中含有另外浮游性不同的稀土矿物,脉石的成分变化无常。稀土矿物与萤石、方解石的浮选性相近,并且萤石与稀土矿共生紧密,所有这一切都使稀土矿石的选矿成分非常复杂。

选矿的工艺流程包括磨矿,重选,细磨至100%为粒级-0.074mm,首先浮选分离黄铁矿和方铅矿等硫化物矿,然后稀土浮选。稀土粗精矿蒸吹,得到的稀土精矿二次精选。工艺中最复杂的是稀土的精选,因为菱氟钇钙矿的浮选性能与氟碳铈矿相似,与萤石和方解石的浮游性相一致。因此,分离它们的关键是要找到合适的捕收剂和抑制剂。捕收剂曾用过油酸,后来改用选择性更高的药剂NM-50,即 C_{7-9} 烷基羟膦酸捕收剂,也用其它一些药剂,包括膦酸烷基的衍生物。

在碳酸钠和水玻璃存在情况下,用NM-50进行粗选,然后在硫化钠存在下蒸吹粗精矿,使方解石和其它污染稀土精矿的矿物表面解吸下捕收剂,蒸吹后再进行精选,这样可获含6%左右REO的稀土精矿,稀土回收率60~70%。

参考文献

- [1] 池汝安、王淀佐,国外金属矿选矿,1991, No. 12, 13。
- [2] 向井滋、今西信之等,矿产综合利用,1985, No. 3, 71。
- [3] 稀土编写组,稀土,冶金工业出版社,1978, 127~145。
- [4] 曾兴兰等,全国稀土资源开发利用学术交流会议论文集,1993, 西昌, 21。
- [5] 田俊德,稀有金属,1991, Vol. 5, No. 6, 463。
- [6] 施泽民,稀土,1992, Vol. 13, No. 3, 1。
- [7] 池汝安等,矿产综合利用,1995, No. 1, 34。
- [8] 杨光明等,中国稀土学会第三届学术年会论文集,第1分册,1994, 包头, 109~113。
- [9] 池汝安等,有色金属(选矿部分),1995, No. 1, 1。
- [10] 池汝安等,稀有金属与硬质合金,1994, No. 2, 64。
- [11] 施泽民、李小喻,四川省冕宁县牦牛坪稀土矿床稀土元素的赋存状态及综合利用研究,1992, 四川地矿局, 成都, 1~2。
- [12] D. W. Fuerstenau, et al., 国外稀有金属, 1983, No. 9, 1。
- [13] F. F. Aplan, Rare Earth Extraction Preparation and Applications, Edited by R. G. Bautista and M. M. Wong, A Publication of TMS. US. 1989, 15~34。
- [14] N. L. Johnson, Rare earth Concentration at Molybdenum Corporation of America, Decd Trefoil, 1966, Vol. 30, No. 4, 4~16。
- [15] G. Merker 等, 国外金属矿选矿, 1993, Vol. 30, No. 5, 23。
- [16] 阿·依·米哈里里钦科等著,成诗议等译,稀土金属,全国稀土情报网,1992, 30~31。

第六章 独居石

独居石是重要的稀土矿物之一,也是最早工业利用的稀土矿。它广泛分布在世界各地,澳大利亚、巴西、印度和我国都是重要的独居石生产大国。

独居石主要以砂矿形式赋存,尤其以海滨砂型重砂矿为主。因此独居石选矿实质上是重砂中有用矿物的回收。

从重砂矿中分选出独居石,通常采用重选、磁选、浮选、电选和化选,是一个工艺流程复杂、环节众多的矿物分离。但大多数独居石砂矿的精选以磁选和重选为主。它所用的设备主要是磁选机、摇床、溜槽及螺旋选矿机。分选的结果往往副产两种以上的其它矿物,诸如钛铁矿、锆英石、锡石及钨矿等。有时独居石反被作为海滨砂回收锆英石、钛铁矿的副产品加以综合利用。

独居石的冶炼技术比较成熟,以独居石为原料,可生产出氯化稀土、硝酸钍、重铀酸铵以及副产品磷酸。

6.1 独居石的砂矿床及性质

独居石的矿床类型较多,有外生矿床和内生矿床。不同类型的矿床或不同产地所产的矿石组成不一,变化较大。

6.1.1 独居石的砂矿床^[1]

独居石的矿床以砂矿为主,属于外生矿床。此外,我国的包头白云鄂博矿和南非的独居石矿则属于内生矿床。下面重点谈一谈独居石砂矿床的形成。

独居石砂矿的形成比较复杂。它是由原生矿床经各种营力作用的风化破坏、水力运输和沉积作用而生成的。矿床中除了稀土外,还有化学稳定性的有用矿物,如金、铂、锡、钨、钛、锆、钽、铌、金刚石等矿物。砂矿矿床按其生成的特征可分为风化壳矿、坡积砂矿、冲积砂矿和海滨砂矿。

(1) 风化壳砂矿(残积砂矿)。它是留在原生矿位置上的砂矿。其组成、形状和粒度都和原生矿结构差不多,矿砂的晶体完整,尚有一些棱角存在,连生体也较少。

(2) 坡积砂矿。它是在水力的作用下,移到离原生地不远的山坡上的砂矿,这种砂矿的粒度较粗,晶体仍较为完整,尚有一些棱角存在,连生体也较少。

(3) 冲积砂矿。它被河水冲到离原生地较远的地方,在山间盆地、河滩等沉积下来的矿物。这种矿粒度很细,晶体残缺不全,多数成圆滑状,而连生体已基本不存在,此种矿较容易分选可获得较高品位的精矿。

(4) 海滨砂矿。它是由陆地风化的矿经河水搬运到海中,经海潮冲击到岸边和风力作用富集在海滨的砂矿,其矿粒很细,晶体残缺厉害,多数呈圆滑状,无连生体存在,该类型是分选最容易的砂矿,且能得到高品位的各种精矿。

以上4种砂矿是独居石的主要赋存的矿体,其中海滨砂矿特别重要,经济意义最大。

6.1.2 独居石砂矿的性质

独居石砂矿的主要性质归纳如下：

(1) 独居石砂矿主要存在于风化壳、冲积砂和海滨的锆英石砂或石英砂中，成散粒状，故称独居石砂矿，它在砂中的含量一般在0.1%左右。

(2) 独居石是稀土的磷酸盐，其化学式为 $REPO_4$ ，它含有15种稀土元素，但以轻稀土为主，稀土氧化物含量为50~68%。

(3) 独居石中含有钍和铀，其中 ThO_2 含量约占5~10%， U_3O_8 占0.2~0.6%，另外还含有少量镭。由于钍、铀和镭是放射性物质，所以独居石具有放射性，属于放射性矿物。在矿物中稀土与钍铀含量成负相关，稀土越高，钍铀含量则越低，反之亦然。

(4) 独居石为单斜晶系。在砂矿中的独居石晶形成板状，少数为柱状或锥状，晶面粗糙不平，砂粒为圆颗粒状。颜色由浅至深多种多样，有橙黄、黄、黄绿、黄棕或红褐色，颜色越深，稀土含量越高。它具有油脂和玻璃光泽，质脆易碎。

(5) 独居石砂矿组成复杂，含有2~4%磷钇矿的稀土矿物。主要伴生矿物有钛铁矿、磁铁矿、石榴子石、锆英石、石英和云母等。这些矿物的物理性质列于表6.1，它们是选择分离工艺的主要依据。

表 6.1 独居石砂矿中主要矿物的物理性质

矿 物	颜 色	比磁化系数 (cm^3/g) $\times 10^{-6}$	密 度 (g/cm^3)	硬 度 (莫氏)	形 状	比导 电度	分选 电位(V)	整 流 性
磁铁矿	褐色	8000	4.9~5.2	5.5~6.5	粒	2.78	7800	全
钛铁矿	铁黑色	1800~3997	5.5~6.0	5.5~6.0	粒	2.51	7050	全
石榴子石	玻璃红	63	3.52	8	菱形	6.48	18000	全
独居石	淡黄至褐色	14	4.9~5.5	5~5.5	粒	2.34	6552	全
锆英石	无色,紫色	0.19	4.68~4.7	7.5	粒	4.18	11700	负
石 英	无 色	0~10	2.7~2.8	7	粉状	3.57~5.3	8890	负
云 母	黑 色	40	1~2	1~1.5	片	1.73	14820	全

6.2 独居石重砂的通用分选流程^[2]

对于不同的矿石，必须采用不同的分选流程，而这个流程的确定必须从矿石的矿物组成和矿石性质及实际工作出发，才能合理又经济地制定分选工艺流程。在大多数情况下，砂矿有许多共性，因此在不可能很快地制定出某一矿石的合理流程时，有必要采用一个通用分选流程，以便尽快地了解该矿石的分选性能和矿石的可选性。

通过许多重砂矿分选的基础试验和生产实践归纳出风化壳矿床和砂矿重矿物分选的通用工艺流程。

6.2.1 重砂通用分选流程的制定

矿物之间的分选主要利用矿石中矿物之间一些物理性质的差异,诸如比重、磁性、电性、可浮性等差异来制定工艺流程进行分选。这种差异越大,越易分选。如果差异很小,则矿物之间的分离也就困难越大。在一定条件下,这种可选性相近似的不利因素也可以转化为有利因素。重砂的通用分选流程就是依据某些矿物可选性相近似的特点制定出来的。

在大多数风化壳矿床与砂矿床中,矿石的矿物组成几乎是相同的(见表 6.2),只是含量上有所差别而已。

表 6.2 砂矿床和风化壳矿床组成和含量

类 型	工业矿物		伴 生 矿 物				
	编号	名 称	编号	多量	编号	少量	微 量
砂 矿 床	1	褐钨铈矿	11	长石	14	磁铁矿	石榴子石
	2	独居石	12	石英	15	赤-褐铁矿	软-硬锰矿
	3	磷钇矿	13	云母	16	电气石	黄玉
	4	铈铁矿			17	绿帘石	绿泥石
	5	锆英石			26	白钨矿	磷灰石
	6	钛铁矿					榍 石
	7	金红石					褐帘石
	8	尖铁矿					黑-复稀金矿
	9	白钛石					铈铁金红石
	10	锡 石					钍 石
风 化 壳 矿 床	2	独居石	11	长石	15	赤-褐铁矿	铈铁金红石,黑-复稀金矿
	3	磷钇矿	12	石英	16	电气石	萤石,褐钨铈矿
	21	铈钽铁矿	13	云母	18	软-硬锰矿	硫化物,钍石,磷灰石
	25	细晶石	26	粘土矿物	19	石榴子石	易解石,硅铈钨矿,钛铁矿
	5	锆英石			20	黄 玉	锡石,锰钽矿
	1	褐钨铈矿			22	黑钨矿	绿帘石,绿柱石
					23	黄铁矿	金红石,尖铁矿
					24	毒 砂	

从表 6.2 可以看到砂矿床比风化壳矿床在矿物种类上更多,前者复杂,后者简单。它们的主要工业矿物和伴生矿物种类也不同。对于同一类型矿床,它们的伴生矿物都一样,只在工业矿物上有区别。虽然两类矿床的矿石所含的矿物种类众多,但大多数都以微量存在,几乎不太影响重砂选矿后得到独居石等精矿的质量。主要脉石矿物都是长石、石英、云母和粘土矿物。由于成因上的差异,很少有一矿床含有 6 个以上可回收的工业矿物,这就为制定重砂的通用分选流程创造了有利条件。

(1) 重砂中主要矿物的密度和磁性。用矿物的密度和磁性将风化壳矿床和砂矿床中主要的 20 余种矿物进行分类,可划分为Ⅰ~Ⅶ类,见图 6.1。在图中盐酸能溶解的矿物和可粒浮的矿物做了标记。显然,不同类型的矿其矿物组成虽有很大差别,但利用重选、磁选和电选就基本上可达到分选的目的。实际上由于长石、石英和云母的密度较小,在大多数情况下用重选就能排除 97% 以上的脉石矿物而获得粗精矿。再利用不同磁场强度的电磁选,必要情况下辅以简

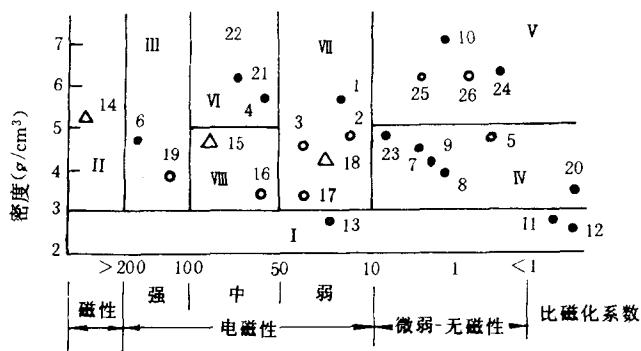


图 6.1 主要矿物组合按密度、磁性分类图

● 矿物代号(见表 6.1); △ 盐酸可溶矿物; ○ 可浮矿物

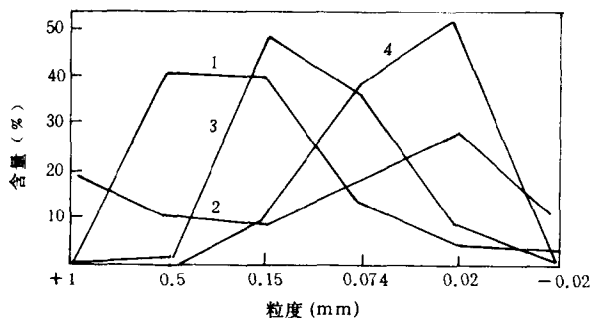


图 6.2 矿石粒度特性曲线图

1. 砂矿原矿(-1mm); 2. 风化壳原矿(-2mm);
3. 砂矿主要工业矿物; 4. 风化壳主要矿物

单的酸处理或粒浮,也都可以达到精选富集的目的。

(2) 矿石粒度。由图 6.2 可知,无论砂矿还是风化壳矿,原矿中粒度在+1mm 和-0.02mm 的单体都不含有用矿物,因此可分级弃之,这样使有用矿物得到了很大的富集。实际上,对于大多数砂矿其有用矿物都集中在 0.5~0.074mm 之间,相对说来,风化壳矿床其有用矿物则较细,90% 以上的稀土和稀有矿物都集中在 0.15~0.02mm 之间,利用这一粒度特征,可采用两个分级标准分别处理两类不同矿床的矿石,基本上不会影响矿物分选的回收率。

(3) 解离程度。对于砂矿而言,不论内陆砂矿还是海滨砂矿,由于长期搬运磨蚀,各种营力的结果,自然碎裂,使得分离解离度较高,一般不存在人工解离的问题。对于风化壳矿床,稀土和稀有矿物自然解离度虽然也较高,但一般都要人工解离。将原矿磨至 0.15mm,有用矿物的回收率就可以达到 90% 以上。对于风化程度差,半风化或未风化的原岩,采用 0.25mm 和 0.15mm 磨矿也可以基本达到解离目的。

6.2.2 通用分选流程

依据上述不同类型矿床的主要矿物可选性的共性,分别制定了砂矿床和风化壳矿床的通

用分选流程,见图 6.3 和图 6.4。

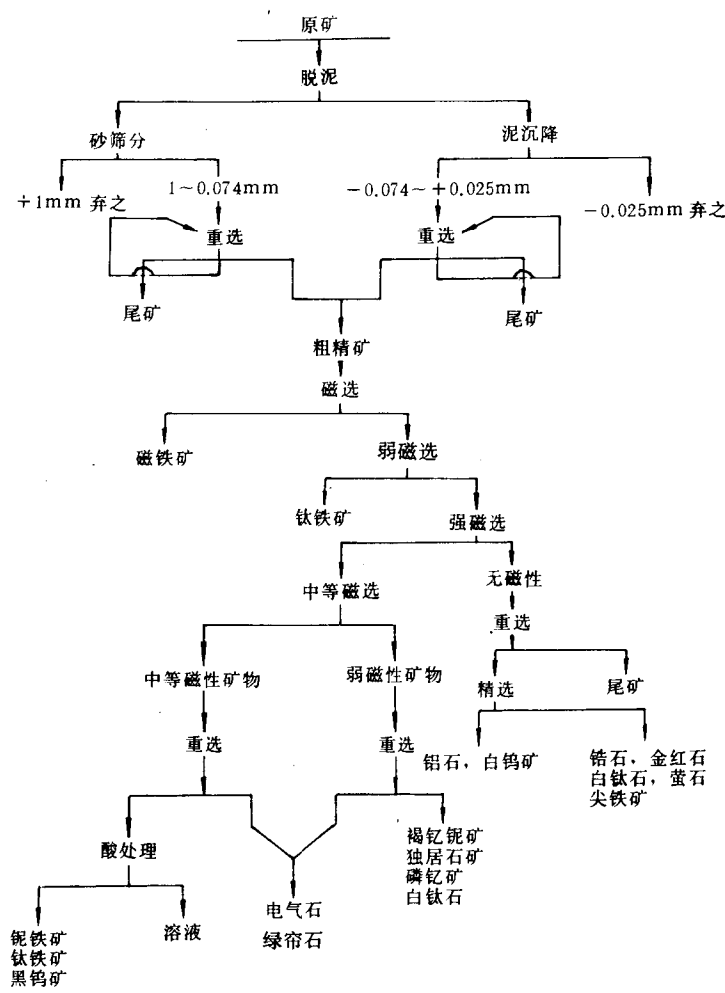
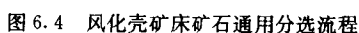


图 6.3 砂矿床矿石通用分选流程

两种矿床分选矿物的通用流程相比,风化壳矿床比砂矿床流程复杂多了。

在砂矿床工艺流程中,主要用了磁选和重选,辅以酸溶,在整个流程中第一步是除去+1mm和-0.025mm 以下的砾石和矿泥,然后对分离出来的+1mm 和-0.025mm 粒级矿物再进行一次陶洗重选分级,把混入的+1mm 和-0.025mm 粒级的矿物和矿泥以及轻矿物彻底清除干净。得到粗精矿重砂。首先对粗精矿进行磁选除去磁铁矿,弱磁选分出钛铁矿。剩下的矿物进行强磁选,这时稀土矿物褐钨铌矿、独居石和磷钨矿等进入磁性产品,锆石进入非磁性产品。对磁性矿物进行上述三种稀土矿的降低磁场强度分选,稀土矿物成为弱磁性矿物与其它矿物分离。得到的弱磁性矿物再重选,稀土矿物和部分白钛石成为重砂矿物而被分选出来,进一步处理就能得到独居石、磷钨矿和褐钨铌矿。

风化壳矿床工艺流程。同样第一步抛弃+0.5mm 和+0.02mm 的粗粒矿物和矿泥,随后重选除去比重轻的石英、长石、云母等轻矿物。然后辅以酸处理,再进行粗精矿的精选。在粗精矿的精选中,同样利用磁选和重选分离各种矿物,最后得到 6 组矿物,分别为绿帘石、电气石;



对于具体的某一矿石,可根据矿石组成的不同,适当调整分选环节,简化流程。例如以稀土矿物褐钇铈矿、独居石、磷钇矿为主的砂矿床,按砂矿通用流程处理后,它们都富集于弱电磁性的重砂部分,对此部分加上一个浮选程序获得褐钇铈矿,再用磁选分离出独居石和磷钇矿就能达到分别富集的目的。同样以细晶石、锆石为主的风化壳矿床,经通用流程处理后,细晶石和锆石均归属于无磁性重部分,再加以精选,就可以将它们分离出来。

6.3 风化壳矿床和冲积砂矿床重砂分选

风化壳矿床和冲积砂矿床的重砂,往往含有独居石和其它有用矿物,但独居石往往作为铌钽矿物回收的副产品,其独居石产量所占总产量的比重很小,作为商品独居石意义不是很大,因此仅举两个例子做简单介绍。

6.3.1 风化壳矿床重砂分选独居石

风化壳矿床矿石的矿物组成复杂,基本上保持原生岩石的成分特点。其中比重小易遭受物理化学破坏的矿物,仍有相当数量存在,工业矿物和伴生有益矿物的品位都较低。矿物的自然分选程度差,颗粒不匀,粗细不一,某些极细颗粒,连生体和包裹体仍存在,金属分散量大,这类型矿床的重砂样品分离和提高品位均较困难。

某花岗岩风化壳矿床,是铌钽矿为主,富含 RE,Be,W,Mo 等多种稀有稀土元素矿物,成因上属岩浆分异矿床。岩体分带明显,不同相带矿化特征和强度不同。

矿石的物质成分和特性。原矿成分复杂,主要稀有稀土元素矿物有铌钽铁矿、细晶石及钽钽铁矿、铀细晶石、锡易解石、铌铁金红石、磷钇矿、独居石和锆石,伴生矿物有锡石、黑钨矿、白钨矿、锐铁矿、金红石、钛铁矿、白钛石、赤-褐铁矿、软-硬锰矿、黄铁矿、辉钼矿、磁铁矿。主要脉石矿物为石英、长石、云母及少量的石榴子石、黄玉、萤石、电气石和绿帘石等。原矿稀土稀有金属含量及矿物成分列于表 6.3 和表 6.4。

表 6.3 主要稀有元素含量(g/t)

元 素	RE	ΣCe	ΣY	Nb	Ta	(Zr,hf)	Ti	Rb	Li	Cs	W	Sn	Be	Mo
含量(g/t)	136	85	39	66	103	80	200	705	9	32	151	120	83	40

表 6.4 主要矿物含量(%)

矿 物	含量	矿 物	含量	矿 物	含量	矿 物	含量	矿 物	含量
独居石	0.0013	钽钽铁矿	0.0120	赤-褐铁矿	0.0063	石榴子石	0.0040	石英	20.0000
锆 石	0.0020	细晶石	0.0053	锰矿物	0.0165	长石	76.9526	云母	3.00

可见,该矿的工业矿物仅有钽钽铁矿(120g/t)和细晶石(53g/t)两种。可综合回收锆石(20g/t)和独居石(13g/t)。

该矿的稀土矿物是独居石,呈不规则圆粒状,个别为斜方板状晶体。黄绿、黄白等色。密度 5.01。弱磁性。不溶于盐酸。化学分析结果为:REO67.70%,CeO₂ 为 57.70%。稀土配分除镧、铈外,钕和钐有最大值。

原矿虽属全风化,但稀有稀土金属矿钽钽矿和独居石并未全部以单体存在。试验证明,+0.02mm 含矿包裹体约占 20%左右,因此有必要进行磨矿。磨矿后进行选别可提高 6~10%左右的回收率。

矿物粒度分析,主要分布于 0.5~0.037mm 范围内,小于 0.037mm 的矿物产率占 22%。

主要工业矿物的 98% 以上集中分布于 0.15~0.037mm 范围内,在 +0.25mm 粒级和 -0.018mm 粒级均未发现单体钽铌和稀土矿物。但 +0.15mm 的占有率达 20%,这表明粗粒级中存在有用矿物包裹体应考虑磨矿回收。

选矿工艺流程,首先从粒级考虑,根据有用矿物主要集中在 -0.5mm~+0.02mm,可用水筛除去 +0.5mm 的矿物和沉降除去 -0.02mm。然后根据有用矿物钽铌铁矿和细晶石、锆石、独居石和磷钇矿与脉石矿物密度差别较大,可采用重选法为粗选主要手段以排出大量长石、石英等脉石矿物。摇床摇出砂粗精矿用酸处理得粗精矿,再用不同场强的磁选分选出除去石榴子石和未除尽的长石、石英等脉石矿物,最后得到钽铌铁矿、细晶石、锆石和独居石精矿,在这风化壳矿床中独居石是作为副产品加以回收,其工艺流程见图 6.5。

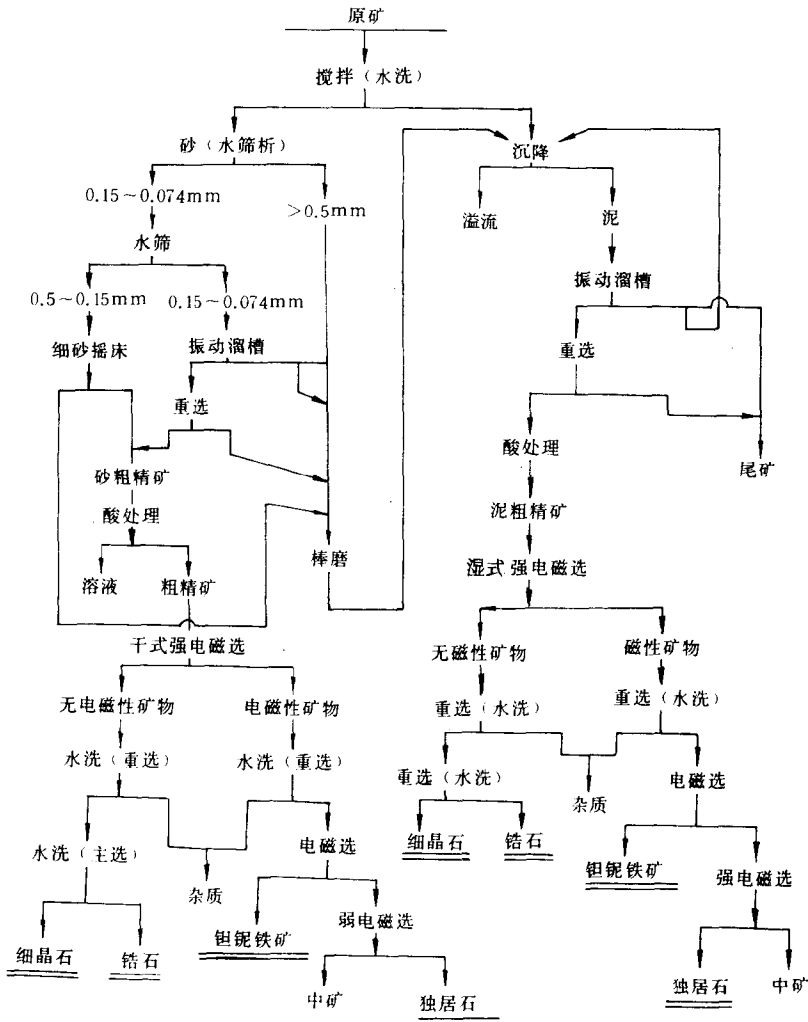


图 6.5 风化壳矿床分选独居石

6.3.2 冲积砂矿床独居石

冲积砂矿要比风化壳矿床(残积砂矿)的矿物组成简单,富集程度和自然解离度较高,矿物

粒度粗,变化范围窄。因此这类矿床的重砂分选相应比风化壳矿床容易。

我国某冲积砂矿床是以铌铁矿为主,伴有锡石、独居石和钛铁矿等多种稀有金属矿物的河流冲积阶地砂矿床,主要含矿层是在砂砾层及含粘土砂砾层等。

(1) 原矿的物质组成。—1mm 矿粒的原矿矿物组成比较复杂,含矿物种类较多。主要工业矿物为铌铁矿,其含量为 248(g/t),主要伴生矿物为锆石(718g/t)。主要脉石矿物为长石、石英和云母,其含量约 97% 以上。此外尚有磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、电气石、黑钨矿、黄玉、黄铁矿和绿帘石等 30 几种矿物。

主要稀土矿物为独居石,为褐红、黄白等色,成形较好的圆形颗粒,油脂光泽。粒度一般为 0.5~0.1mm,弱电磁性。用油酸作捕收剂,粒浮性能好,化学分析结果, ΣCe 为 63.67%, $\Sigma\text{Y}_2\text{O}_3$ 为 1.8%, ThO_2 为 8.51%, P_2O_5 为 26.69%。

(2) 矿物粒度分析。原矿粒度分析特性曲线见图 6.6。可见,在+0.75mm 的矿石中未发现主要有用矿物,仅有少量的褐铁矿和赤铁矿。铌铁矿、独居石、锡石、铁钽石和锆石等主要集中分布在—0.3~+0.074mm 的范围之间。矿石中绝大多数工业矿物呈单体存在,单体占有率几乎接近于 100%。该矿的选矿工艺主要也是采用重选和磁选,分粗选和精选两段组成。

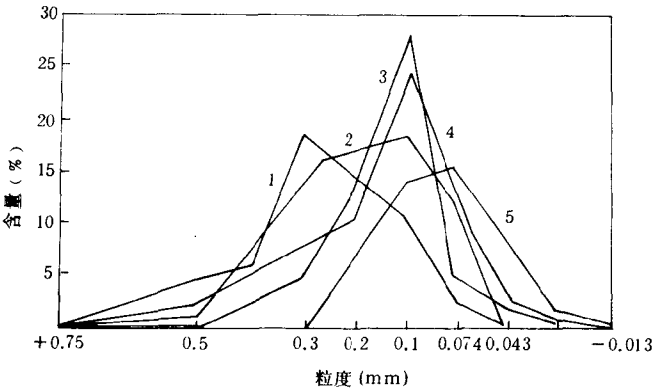


图 6.6 原矿主要工业矿物粒度特性曲线

1. 锡石,2. 钛铁矿,3. 独居石,4. 铌铁矿,5. 锆石

1) 粗选。原矿沉降脱泥,弃之—0.025mm 的矿泥,+0.025mm 的原矿再经圆筒筛分级,弃掉+1mm 无矿的粗粒砂砾石后,剩下—1~+0.025mm 的产品不再分级,直接进跳汰机重选,即获得粗精矿,工艺流程如图 6.7,粗精矿的有用矿物组成列于表 6.5。

表 6.5 粗精矿组成

矿 物	独居石	锆石	铌铁矿	锡石	铁钽石	钛铁矿
含量(%)	2.26	6.80	4.71	1.13	0.54	71.86

2) 精选。重选得到的粗精矿除含 87.3% 的有用矿物外,尚有 22.7% 的脉石矿物和其它矿物。它们是石英、长石、褐铁矿、黄玉、磁铁矿、赤铁矿、褐钇铌矿、石榴子石、绿帘石、绿泥石、白钛石和黑云母等矿物。必须进一步分选才能得到有用矿物的各自精矿。粗精矿先经磁选后,分出磁铁矿,再弱磁选分出钛铁矿,又强磁选,分出无磁性矿物锆石和锡石。稀土矿物集中在经焙烧后再磁选几道,分别分出铌铁精矿、杂质矿物和独居石矿物。它分布于弱磁性部分,其中该粗

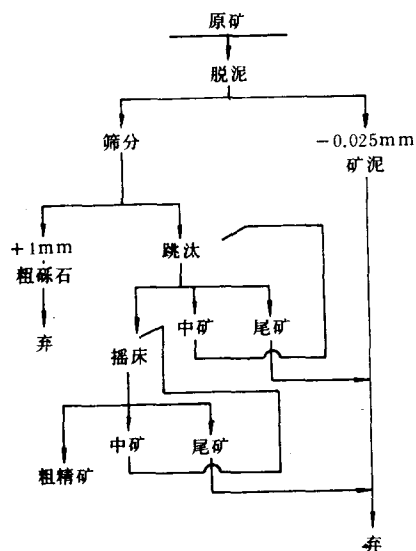


图 6.7 粗选工艺流程

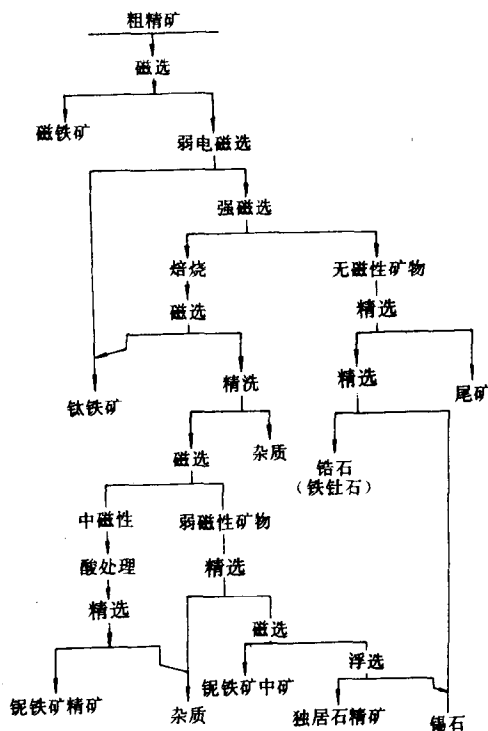


图 6.8 某重砂粗精矿的分选流程

独居石矿尚混有铌铁矿、磁性锡石、锆石和褐钨铌矿等,对此适当调整电流,经反复电磁选分出铌铁矿后,再通过浮选法排出褐钨铌矿。浮选是在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 水温的条件下,用碳酸钠调整 pH 值为 9 左右,用油酸作捕收剂,可获得较高纯度的独居石精矿,回收率在 90% 以上。其工艺流程见图 6.8。

6.4 海滨砂矿床重砂分选独居石^[3,4]

海滨砂是稀土矿物独居石和磷钇矿的主要来源。其独居石年产量近 $2\times 10^4\text{t}$, 占世界稀土总产量的 30~40%, 主要产于澳大利亚、印度、巴西和我国等。其中澳大利亚海滨砂资源特别丰富, 品位高、规模大, 产量占世界总产量的 60% 左右, 是主要的生产国, 其生产工艺和设备比较先进。

海滨砂主要是风化壳矿床的风化矿石经河水冲刷带到大海, 再由海浪和风力的作用, 逐步天然分化、破碎和分级富集而成, 它具有以下特点:

(1) 矿物组成复杂有用矿物多。海滨砂中主要矿物为钛铁矿和锆英石, 还伴生有独居石、磷钇矿、金红石、锐铁矿、白钛石、黑钨矿和锡石及其它贵重金属等多种有用矿物。

(2) 采矿工艺简单。海滨砂矿松散含铌少, 覆盖层薄或没有, 可用水枪、采砂船、铲运机、斗轮机等设备开采, 不需剥离和爆破, 采矿工艺简单, 成本低廉。

(3) 不需破碎和磨矿。海滨砂在成矿过程中有用矿物与脉石矿物经天然作用已达单体解离状态, 其粒度一般为 -1mm , 呈连生体状态很少。因此入选前不需破碎和磨矿, 只需剔除卵

石渣与筛分分级。

(4) 矿石可选性好。海滨砂矿的矿石粒度均匀,含泥量少,有用矿物与脉石矿物有明显的密度差与粒度差。一般用重选就可达到粗选的目的。而且可采用处理能力大,分选效果好的圆锥选矿机和螺旋溜槽做粗选设备,可剔除大量的脉石矿物,所得的粗精矿虽然要进一步精选,但其量不大,再用重选、电选或浮选处理,就可得到较好的技术经济指标。

(5) 产品质量好。海滨砂矿的产品因纯度高,杂质少,可降低深加工的生产成本,深受用户欢迎,高质量的海滨砂矿型独居石及其它有用矿物具有很强的市场竞争力。

(6) 海滨砂矿类型多。海滨砂矿的分类是以砂矿中可回收的含量最高的矿物来命名。例如某海滨砂矿可回收矿物以钛铁矿为主,则叫钛铁矿型。一般可分为三种:钛铁矿型、锆矿型和独居石型。不言而喻,某矿型就是以回收某矿为主。

6.4.1 我国海滨砂选矿实践^[5~7]

我国海滨砂矿资源丰富,北起辽东半岛,南至广西沿海的漫长海岸线,除江苏和浙江两省的岩岸和泥岸外,大部分地区拥有海滨砂矿。此外,海南省和台湾省等岛屿的海岸线也富含海滨砂。从海滨砂分选独居石在我国的生产历史很长,积累了许多丰富的经验。据不完全统计有近20个矿点在开发,三种类型的海滨砂都有,其选矿工艺的设计思路基本上按重砂的通用分选流程,辅以浮选和电选及酸处理等手段,获得符合冶金要求的独居石和磷钇矿等稀土矿物,以及锆石和钛铁矿等。

(1) ZN 海滨砂矿。该矿属于独居石型海滨砂矿,原矿含 REO0.086%,ZrO₂0.095%,TiO₂0.19%,主要稀土矿物是独居石和磷钇矿。其它重矿物有锆英石、金红石、钛铁矿、白钛矿以及少量锡石和黄金等。脉石矿物主要是石英,其次是长石和云母等。有用矿物在各粒级的含量及有价金属平衡见表 6.6 和表 6.7。

表 6.6 ZN 独居石型海滨砂有用矿物各粒级的分配状况

粒级(mm)	产率 (%)	独居石		磷钇矿		钛铁矿		锆英石		金红石及 其它矿物	
		含量 (%)	占有率 (%)	含量 (%)	占有率 (%)	含量 (%)	占有率 (%)	含量 (%)	占有率 (%)	含量 (%)	占有率 (%)
+0.421	36.86										
0.421~+0.301	14.78	0.0013	0.247	0.0078	6.101	0.034	2.46			0.022	0.95
0.301~+0.25	12.54	0.0042	0.781	0.0183	12.231	0.053	3.27			0.0073	2.60
0.25~+0.162	23.86	0.0067	2.35	0.0044	6.536	0.046	5.53			0.0047	3.16
0.162~+0.130	11.67	0.0304	5.20	0.0146	9.09	0.0865	4.95	0.015	1.64	0.0336	11.13
0.130~+0.100	3.22	0.106	4.95	0.362	5.998	0.831	13.08	0.0471	1.41	0.149	13.55
0.100~+0.087	1.68	0.583	14.28	0.189	16.892	2.547	21.06	0.75	11.75	0.613	29.35
0.087~+0.066	0.74	3.824	41.50	0.624	24.632	11.243	41.00	5.878	40.65	1.311	27.52
-0.066	4.65	0.449	30.67	0.0769	19.03	0.378	8.60	1.023	44.45	0.860	11.35
合 计	100.00	0.0683	100.00	0.01874	100.00	0.203	100.00	0.107	100.00	0.0351	100.00

表 6.7 ZN 独居石型海滨砂有价金属矿物的分配平衡

矿 物	含量 (%)	含 量 (%)			金属分配率(%)		
		REO	ZrO ₂	TiO ₂	REO	ZrO ₂	TiO ₂
独居石	0.0683	63.00	痕 量	<0.05	50.00	—	0.18
磷钇矿	0.0188	59.40	痕 量	0.32	13.023	—	0.32
锆英石	0.107	0.36	64.00	0.88	0.447	72.084	0.47
钛铁矿	0.203	0.091	0.0016	44.80	0.215	0.003	49.90
金红石,锐铁矿	0.0352	—	—	85.00	—	—	15.80
白钛石	0.0608	—	—	69.60	—	—	23.30
电气石	0.0892	0.14	0.0043	1.12	0.145	0.041	0.53
石英,长石	85.60	0.028	0.028	—	27.87	25.23	—
云 母	6.70	0.089	0.029	1.87	6.93	2.045	6.80
其 它	—	—	—	—	1.37	0.597	2.70
原 矿	100.00	0.086	0.095	0.19	100.00	100.00	100.00

根据表 6.6 和 6.7 的数据可知,矿物单体粒度较细,有价金属主要集中在 0.087~0.66mm 的粒级范围内,其中独居石占 41.50%。此外,可以得到理论选矿结果为:综合稀土精矿品位为 REO62%,回收率 63%,锆英石精矿品位 ZrO₂64%,回收率 72%,综合钛铁矿品位 TiO₂54%,回收率 86%。其选矿工艺分为粗选和精选。

1) 粗选。原矿通过水冲筛,筛上产品+6mm 作为尾矿弃之,-6mm 经分配槽分成两部分,粗粒级进跳汰机分选,细粒级转入水力分级箱,并分别进摇床得到粗精矿。另一部分极细粒级通过倾斜浓密箱,除去矿泥,再经水力分级,最后进入摇床得到粗精矿,其分选流程见图 6.9。

2) 精选。将粗精矿的重矿砂经重-磁-电-浮联合流程进行精选分离,其工艺流程见图 6.10,分选结果列于表 6.8。

表 6.8 某海滨砂粗精矿精选结果

矿 物	独居石	磷钇矿	锆英石	钛铁矿	金红石
有用组分	REO+ThO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	TiO ₂
含量(%)	57.8	30.69	64.11	48.32	81.21
回收率(%)	75.3				

(2) NSH 海滨砂稀土矿。该矿位于广东省阳江县境内,是一个大型海滨砂矿。主要有用矿物为独居石和磷钇矿,伴生矿物有锆英石、金红石、钛铁矿和白钛石等,矿物粒度+20 目占总量的 85%,-0.074mm 占 4.65%,开采条件较好。

矿区由 4 个矿体组成,最大矿体东西长 9km,平均宽 1.4km,矿体自上而下分三层。

1) 中细粒砂层。分布广且覆盖整个矿体,矿层厚度一般稳定在 8~12m,是主要的工业含矿层,约 80%的矿赋存在这一层。

2) 砂土、砂质粘土及粘土层。局部分布,厚度不超过 5m,含矿少。

3) 粗砂层或砂砾层。局部分布,厚度不超过 5m,含砂少,基本不含矿。

该矿的矿石矿物组成及含量见表 6.9,原矿多元素分析见表 6.10。

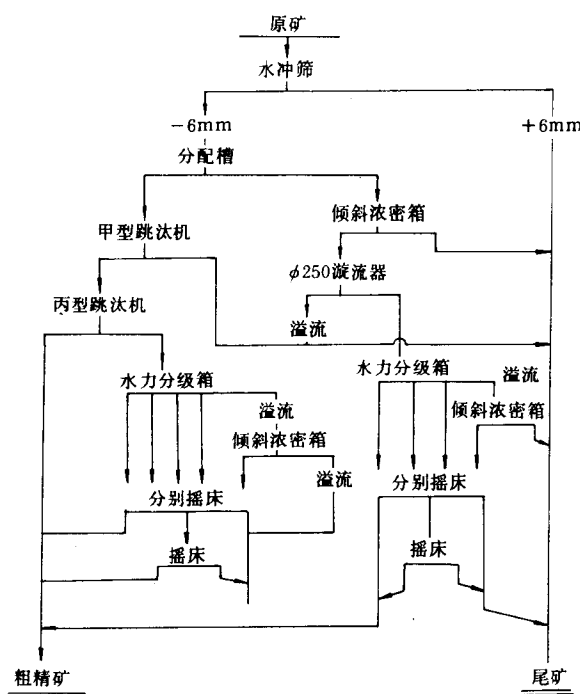


图 6.9 某海滨砂矿粗选工艺流程

表 6.9 矿物组成含量表

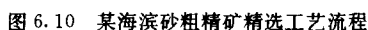
有用矿物				脉石矿物			
矿物	含量(%)	矿物	含量(%)	矿物	含量(%)	矿物	含量(%)
独居石	0.0516	金红石	0.028	白钛矿	0.073	黄玉、十字石	0.6758
磷钇矿	0.0107	钛铁矿	0.1722	电气石	0.1663		
锆英石	0.1355	磁铁矿	0.0044	石英、长石、云母	98.88		

表 6.10 原矿多元素分析

元素和化合物	REO	Zr(Hf)O ₂	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	Sn	Ge
含量(%)	0.047	0.152	0.31	0.0012	0.0024	0.005	0.035	0.0006
元素或化合物	Fe	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn
含量(%)	0.71	0.18	0.48	0.32	0.23	93.87	1.94	0.26

原矿中+0.15mm粒级的矿石占78%，而稀土矿物主要分布在-0.15mm粒级之中。除磷钇矿稍粗外，大部分在0.125~0.074mm之间，锆英石及钛铁矿主要在0.074~0.061mm之间。矿物中有用元素分散。稀土在独居石和磷钇矿中一共只占74.04%，ZrO₂在锆英石中仅占57.0~57.7%，TiO₂在钛铁矿和金红石中仅占50.13%。其它部分主要呈细小包裹体或类质同象，离子吸附相状态分散于石英、长石和云母的脉石矿物中。

矿石采用水枪露天开采，砂泵运输。由于有用矿物大多已单体解离，无需破碎和磨矿就能



粗精矿自流到精选厂后,先用摇床进一步富集并丢弃脉石,所得粗精矿再用磁选、浮选、电选及重选等联合工艺流程获得独居石、磷钇矿、钛铁矿和锆英石等产品。精选工艺流程见图 6.12,选矿指标见表 6.11。

精矿处理 (t/d)	粗矿品位(%)			精矿品位(%)			回收率(%)		
	REO	ZrO ₂	TiO ₂	REO	ZrO ₂	TiO ₂	REO	ZrO ₂	TiO ₂
45	2.85	6.06	7.40	61.60	65.10	49.00	72.10	69.80	12.70

该矿属于沉积砂矿床,其中钛铁矿和锆英石分别达数 10 万吨和数万吨。砂矿的矿物组成

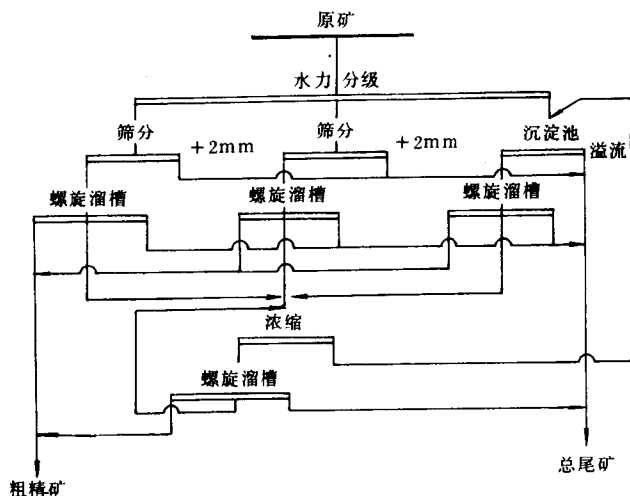


图 6.11 NSH 海滨砂稀土矿粗选流程

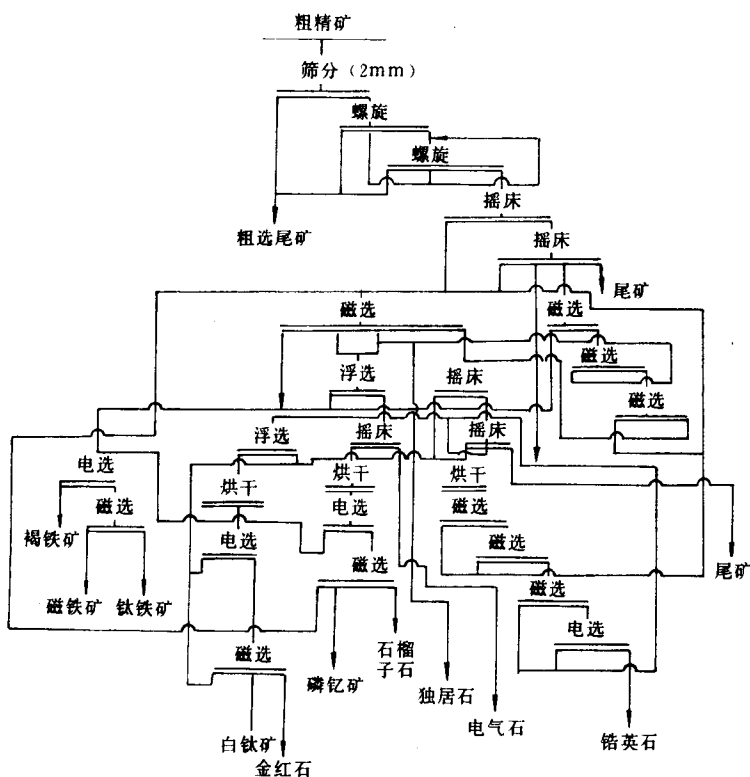


图 6.12 NSH 粗精矿精选流程

主要有用矿物有钛铁矿、独居石和锆英石，伴生矿物有极少量的金红石和白钛石，脉石矿物有石英和长石。

矿石的粒级分布为：石英和长石最粗，主要分布在 $\pm 0.4\text{mm}$ ，钛铁矿分布于 -0.4mm 粒级

之中,其它的锆英石、独居石、金红石、白钛石粒度较细,分布于-0.25mm 粒级中。各种矿物多呈单体矿物存在,连生体极少。原矿通过粗选,采用水采、水运、跳汰-摇床工艺分选原矿得到粗精矿,但大多还是靠收购民窿粗精矿进行精选加工。

在精选中,首先经筛分除去+1mm 的粗砂,然后用一步磁选机分出磁铁矿,再通几级磁选分出钛铁矿,尾矿经摇床丢尾,摇床的精矿再分别采用磁选和电选分离出锆英石和独居石,摇床的中矿经浮选,摇床重选,电选和磁选,分别得到锡石、黄金和金红石等产品,其工艺流程见图 6.13。TiO₂ 的回收率在 90%。

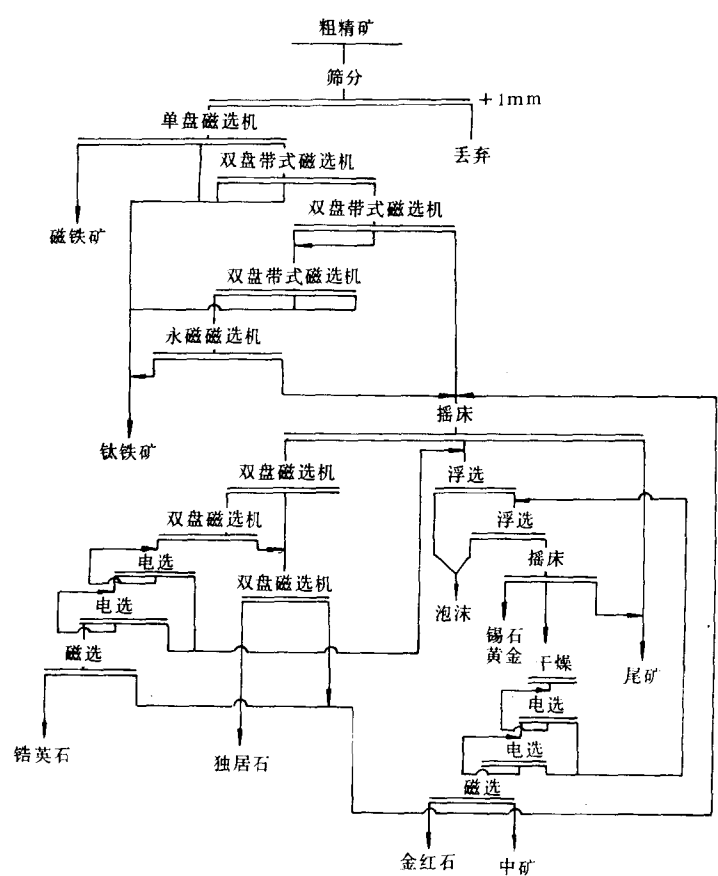


图 6.13 沙笔钛矿粗精矿精选流程

该矿原矿中 SiO₂ 含量很高,经粗选后的粗精矿把大部分 SiO₂ 抛去了。粗精矿再经图 6.13 的工艺流程分选得到锆英石、独居石和金红石精矿,其质量都较好,原矿、粗精矿和精矿品位列于表 6.12。

表 6.12 沙笔钛矿的原矿、粗精矿和精矿品位(%)

含 量	TiO ₂	ZrO ₂	REO	SiO ₂
原 矿	2.4~4.48	0.06~0.203	0.02~0.04	81.8~82.55
粗精矿	34~45	1.23~9.65	0.56~1.38	
精 矿	50~51	62~65	61~63	

(4) 南港钛矿。南港钛矿位于海南省琼海县境内,是一种多金属海滨砂矿,有用矿物以钛铁矿为主,伴生矿物有独居石、金红石和锆英石等,但含量较少。有用矿物解离度较好,粒度一般为 0.2~0.074mm。

南港钛矿目前采用装载机开采,螺旋溜槽选别,日处理在 2000t。当原矿品位 TiO_2 为 3% 时,回收率大于 80%,粗精矿品位可达 TiO_2 35% 以上。

粗精矿在精选厂先以单盘磁选机除去磁铁矿,然后用磁选和摇床重选获得钛铁矿、独居石和锆英石精矿。当精选给矿品位分别为 TiO_2 33.59%, ZrO_2 1.9%, $\text{REO}+\text{ThO}_2$ 1.44% 时,精矿品位分别为: TiO_2 50.07%, ZrO_2 55%, $\text{REO}+\text{ThO}_2$ 63%, TiO_2 回收率 81%。

(5) WC 钛矿。它位于海南省万宁县境内,是我国大型生产海滨砂矿之一。该矿矿床储量大,开采条件好,采选工艺及设备新颖,综合回收能力好。

WC 海滨砂矿是沿海岸线呈条带状分布的含钛铁矿和锆英石为主的大型矿床,海平面以上平均可采厚度为 9.5m。矿石粒度在 0.63~0.1mm 粒级约占总量 90%,粒度十分均匀, -0.08mm 粒级在 10% 以下,含泥量少,有用矿物富集在 -0.3mm 粒级中,其金属占有率达 95%,一般均为单体矿物存在。矿石中无卵石,仅有少量杂草贝壳等异物,矿石松散,容易开采。

矿石的矿物组成,主要有用矿物为钛铁矿和锆英石,其次为白钛石、独居石、金红石、锡石及微量黄金,可综合回收。其它伴生矿物有磁铁矿、菱铁矿、赤铁矿、褐铁矿、锐钛矿及铬尖晶石,脉石矿物以石英为主,少量长石、云母,其总量约占 95%,其次有角闪石、辉石、电气石、绿帘石、石榴子石、符山石、磷灰石、黄玉和重晶石等。原矿主要元素分析结果为 SiO_2 89.07%, Fe_2O_3 1.55%, TiO_2 0.73%, ZrO_2 0.079%。

WC 钛矿率先进行粗选设备的改进,采用移动式选厂。其主平台宽 5m,长 8m,总高 11m,行走速度 0.9km/h,由 4 个辅助支撑固定定位。移动选厂分上下两层,下部空间高 2m,设有驾驶台,装有砂泵和电缆设备等,上层为露天主平台,装有斜面打击筛,圆锥选矿机,螺旋溜槽及砂矿浆浓度测定仪等设备,圆锥选矿机有四层操作平台,螺旋溜槽设有两层工作平台。移动选厂面积 40m²,总重为 26t。

采用斗轮机开采,皮带运输机干运至移动选厂 55m³ 的缓冲矿仓,用圆盘给矿机控制给矿量,电子秤计量,斜面打击隔渣,圆锥选矿机粗选,螺旋溜槽精选,全套装置由自行履带式移动。该矿由采运系统、缓冲给矿系统及移动选厂三个部分组成。

干采矿砂的造浆浓度为 60% 以上,矿浆经隔渣后,以砂泵扬送到圆锥选矿机。矿浆送至圆锥选矿机后,经选矿丢弃尾矿,并把尾矿用泵送回采空区回填。中矿返回至本机二段选别作业再选,粗精矿再经二次螺旋溜槽精选。其工艺流程见图 6.14。

移动式选厂技术经济指标见表 6.13,初步估计粗精矿加工成本比原收购粗精矿成本降低了 60% 以上。

表 6.13 WC 钛矿移动选厂技术指标

阶段	产率 (%)	品位(%)						回收率(%)			
		原矿		精矿		尾矿		精矿		尾矿	
		TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
工业试验 90 个班	1.650	0.73	0.078	37.20	4.17	0.012	0.0095	84.20	88.26	15.80	11.74
生产试验	1.319	1.01	0.123	33.60	3.85	0.184	0.0133	82.21	77.28	17.79	22.72

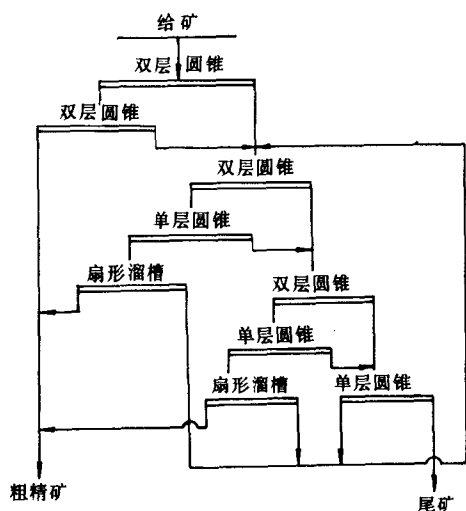


图 6.14 移动选厂粗选流程

从移动式粗选厂得到粗精矿送精选厂精选。其精选工艺流程为采用摇床丢尾, 钛铁矿磁选, 然后用电选、强磁选、浮选和重选等进一步综合回收金红石、锆英石和独居石等产品, 精选指标列于表 6.14。

表 6.14 WC 钛矿粗精矿精选指标

物 料	钛铁矿		锆英石		独居石	
	TiO ₂ (%)	回收率(%)	ZrO ₂ (%)	回收率(%)	REO(%)	回收率(%)
给 矿	33.16		1.37		0.79	
精 矿	50.29	79.18	64.24	38.81	61.11	27.07

(6) 北海选厂。北海选厂位于我国广西北海市, 该厂是我国目前最大的海滨砂矿精选厂, 年产 3.5×10^4 t 的钛精矿。该厂除生产钛铁矿外, 还副产锆英石、金红石、独居石和少量锡石、黄金等。由于北海选厂所处理粗精矿品位及纯矿物 TiO₂ 含量高, 设备较为先进, 其技术指标居全国同类海滨砂矿精选厂首位。

该精选厂主要靠收购民窿粗精矿精选, 所购粗精矿有两种, 海滨砂和河滨砂。由于原料来源不同, 矿物组成相差较大, 其中有用矿物主要以钛铁矿、锆英石为主, 其次有金红石、白钛石、独居石、磷钇矿、磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿以及少量黄金、锡石和铌钽矿物共十余种。脉石矿物有石英、电气石、石榴子石等。

由于组成矿石的矿物众多, 采用磁—电—重—浮等复杂的联合工艺进行分选。其选矿工艺见图 6.15, 选矿指标列于表 6.15。

表 6.15 北海精选厂的精矿指标

精矿名称	钛铁矿	锆英石	金红石	独居石	磷钇矿	锡	金
矿物含量(%)	88	97	79	89	77		
有用组分	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	REO+ThO ₂	Y ₂ O ₃	Sn	Au
有价元素(%)	≥50	65	85	55~60	>30	>70	>95
回收率(%)	95	80	85	76~80	>80		

(7) JZ 锆矿。JZ 锆矿位于广东省陆丰县境内, 于 1958 年投产, 是一个开采历史较早的海

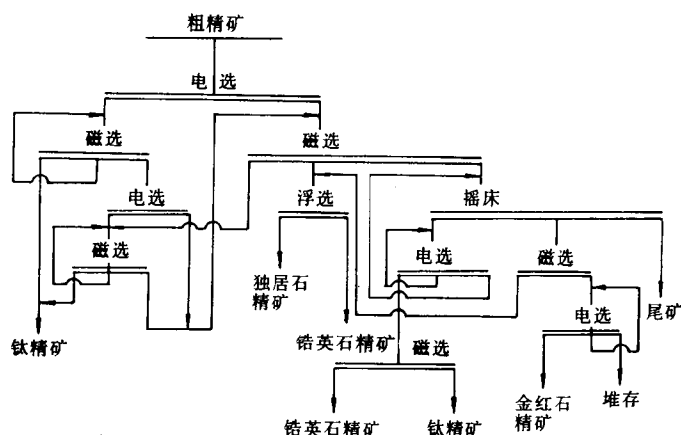


图 6.15 北海选厂重砂粗精矿精选工艺流程

滨砂矿。年生产能力产精矿 1200t, 主要产品为锆英石, 副产品有钛铁矿、金红石和独居石。

JZ 锆矿矿床属于海滨砂堆积砂坝砂矿。矿石组成主要有用矿物为, 锆英石、钛铁矿、金红石和独居石等。脉石矿物主要为石英、还有少量长石、绿帘石、电气石和独居石等。有用矿物多呈单体存在, 富集于 0.125~0.063mm 粒级。

JZ 锆矿采用水枪开采, 砂泵运输至粗选厂粗选。粗选采用重选, 辅以筛分。首先用条格筛和弧形筛除去+6mm 和+2mm 的粗粒矿石, 剩下-2mm 粒级矿物用螺旋溜槽, 重矿部分再经摇床处理得到粗精矿。

粗精矿进一步通过水力分级, 重粒级经过摇床重选得到重部分, 再经浮选就得到独居石精矿。其它部分同样经重选、干燥、电选、磁选和浮选等联合工艺, 就可获得锆英石、钛铁矿、金红石和锡精矿等, 其工艺流程见图 6.16。

(8) 台湾省重砂矿^[8]。台湾省重砂矿位于西南的嘉义和云林海岸 60km, 重砂矿中含独居石 10%, 锆英石 15~25%, 钛铁矿 20~30%, 磁铁矿 20~25%, 金红石 3%, 榍石 5~10%, 石榴子石 3~10%, 其选矿厂设在麻豆市, 为年处理 500t 黑色独居石。

重砂矿通过重选, 除掉二氧化硅和其它杂质, 得到的粗精矿, 采用电选、磁选和筛分等, 生产出独居石、锆英石、钛铁矿及硫铁矿产品。

台湾省产的独居石有黑色及黄色两种, 其组成和广东、澳大利亚及印度产海滨砂的独居石不同, 见表 6.16。

表 6.16 不同产地独居石的组分

产 地	台湾省		广东省	澳大利亚	印度
	黑色	黄色			
ΣREO	46.82	63.22	55.00	58.30	
P ₂ O ₅	20.14	30.27		27.50	
SiO ₂	18.66	1.62			
ThO ₂	0.41	3.21	4.0	6.40	
Y ₂ O ₃	0.91	2.42	2.40	1.57	
La ₂ O ₃	21.03	21.09	23.0	23.16	23.00
CeO ₂	47.99	48.08	42.7	46.32	46.00

续表 6.16

产 地	台湾省		广东省	澳大利亚	印度
	黑色	黄色			
Pr_6O_{11}	5.42	4.85	4.1	4.92	5.50
Nd_2O_3	18.68	19.14	17.0	18.35	20.50
Sm_2O_3	3.29	4.08	3.0	2.46	4.00
Eu_2O_3	0.54	0.18	<0.1	0.04	
Gd_2O_3	1.63	1.36	2.0	1.68	
Tb_4O_7	0.19		0.7	0.22	
Dy_2O_3	0.35	0.54	0.8	0.56	
Ho_2O_3	0.03	0.06	0.12	0.08	
Er_2O_3	0.03	0.09	<0.3	0.06	
Tm_2O_3			痕量		
Yb_2O_3	0.07	0.18	2.4	0.04	
Lu_2O_3			0.14		

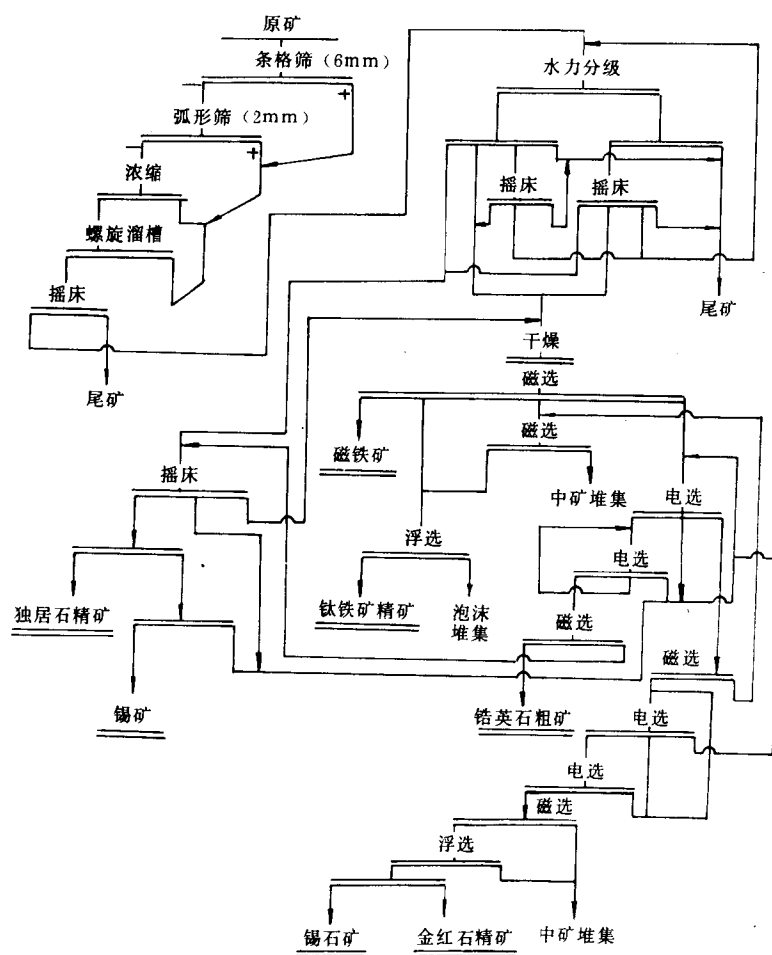


图 6.16 JZ 铅矿分选流程

可见,台湾省产的黑色独居石的特点是含钍低(仅 0.42%),而含铈高(0.4%),同时还有大量的 SiO_2 (18.66%),其储量比黄色独居石大 10 倍。台湾省的分离厂主要是利用黑色独居石。

6.4.2 国外海滨砂选矿实践^[9~12]

世界上许多国家都生产海滨砂型独居石,主要有澳大利亚、印度和巴西等国。特别是澳大利亚海滨砂矿资源丰富,品位高,产量占世界总产量的 70~80%,居世界第一位,其生产工艺和设备比较先进。

(1) 澳大利亚海滨砂资源特点。澳大利亚海滨砂主要集中在西海岸,主要矿床位于 Swan 海滨平原和另一个埃尼巴(Enneabba)地区。矿床平行于近代海岸线,并与海岸线相距 15km。

矿化深度达 25m,宽度达 1200m,其中重矿物的最高富集是发现在矿床底部,从地下掘起的海滨砂可以清楚地鉴别是古砂矿。矿床的平均厚度为 10~12m,平均重矿物品位是 12~15%。

矿体中横向和纵向的重矿物成分变化很大。已经发现锆石最高富集部分出现在矿床底部,独居石的含量也一样。而钛铁矿加上白钛石的百分含量仍然十分恒定,但两种产品的比率有变化,这是由于钛铁矿的原矿岩层沉积风化的结果。

北卡佩尔矿床是一个矿化的砂丘,延伸约 7km 的内地,该砂丘是巴森迪安(Bassendean)砂丘系的一部分,有 6km 长。砂丘主要是自由流动黄色砂,但可能含有大块咖啡石。

自开采以来,在矿床内的重矿物品位平均超过 20%。矿床有个很一致的重矿物组成,这大概是由于矿床风化沉积的原因。

西海岸矿体某些矿石的组成,重矿物含量和粒度分布等性质列于表 6.17。其分选工艺有湿选和干选两种工艺。

表 6.17 澳大利亚西海岸海滨砂矿体性质

所属公司		西澳砂矿公司	联合埃尼尔巴公司	澳大利亚联合矿产公司	
				卡佩尔	埃尼巴尔
重矿物(%)		15	12	15	15
细 泥(%)		15	15	12	15
大 块(%)		2	20	8	15
重 矿 物 组 成 (%)	钛铁矿	70.5	56	83.5	53.4
	白钛石	14	2	4	2
	金红石	1	10	1	12
	锆 石	9	25	9	28
	独居石	0.5	2	0.5	0.6
	其 它	5	5	2	4
	合 计	100	100	100	100
重 矿 物 粒 度 分 布 (mm)	30	—	5	—	6
	21.2	14	19	14	42
	15.8	26	43	33	37
	10.6	48	27	40	13
	7.5	10	5	12	2
	—7.5	2	1	1	—
	合 计	100	100	100	100

(2) 澳大利亚的海滨砂粗选工艺。

1) 湿法粗选工艺。它主要包括给矿准备、重选、精矿脱水等三个部分。

首先排除粗粒矿石,通常是指粒度范围从 150mm 到 500mm 的矿石用筛子除去,再用滚筒筛分,在滚筒式筛分作业中,矿石被翻滚使矿物与细泥解出,在筛子的排矿端排除 10mm 左右的矿石和大量杂草树根等物质。接着用平动筛除去粒度在 1mm 到 2mm 范围的矿石和有机物,剩下 1mm 粒级的矿粒使用水力漩流器排除矿泥,可用浓缩槽进一步脱泥,把溢流排到一号尾矿池,使粗粒给矿中最终细粒少于 3%,原矿经过脱泥和除去大块废石,重矿物已得到初步富集,其砂矿预处理见图 6.17。

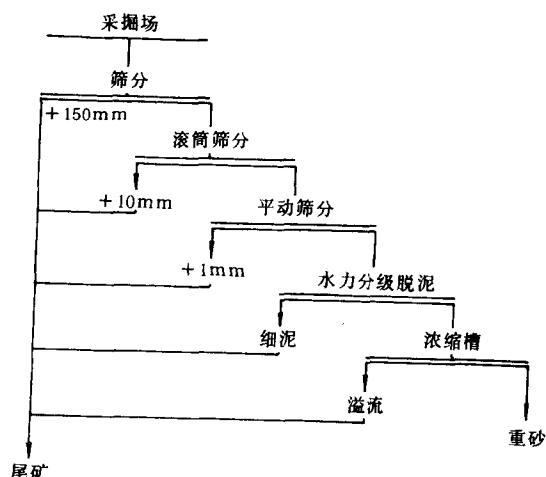


图 6.17 砂矿预处理工艺流程

圆锥选矿机重选。对于赖克特圆锥选矿机,矿浆浓度控制在 58% 到 64%,由粗选、精选和再精选组成,某些选厂还包括扫选。中矿和精矿螺旋精选段,使用的数目和类型取决于处理的矿量和矿石类型,重矿物颗粒大小也会影响设备的选择,很细和很粗的矿石回收往往是很困难,回收较轻密度的矿物(密度 3.5~4.0)则要增加选别段数。

联合埃尼尔巴公司重选厂处理量为 500t/h,所处理的原矿含重矿物为 15%,生产出含 96% 重矿物精矿。而詹宁斯的都纳选厂,给矿含重矿物为 6%,处理量为 600t/h,得到重矿物精矿含量为 90%。两个选厂的工艺流程见图 6.18 和图 6.19。

从重选厂获得的重选精矿,采用水力漩流器或浓缩槽进行脱水。脱水的精矿如果要直接干燥,可采用真空过滤机来脱水,通常脱水的精矿贮藏在平台上,湿度可以再降低 5~20%。

2) 干法精选工艺。海滨砂经图 6.18 或图 6.19 工艺流程处理得到重矿物精矿,也可用于干法进行选别,主要由以下几部分组成:钛铁矿分选,湿式重选,擦洗,金红石的分选,锆石和独居石的分选。虽然没有一个选矿厂工艺流程相同,但基本的分选原则是一样的。下面列出四个干选厂流程。

① 詹宁斯采矿公司干选厂流程:重砂矿精矿→钛铁矿→擦洗→湿式重选→金红石→擦洗→湿式重选→锆石→独居石。

② 联合埃尼尔巴公司干选厂流程:重矿物精矿→钛铁矿→擦洗→金红石→锆石→独居石。

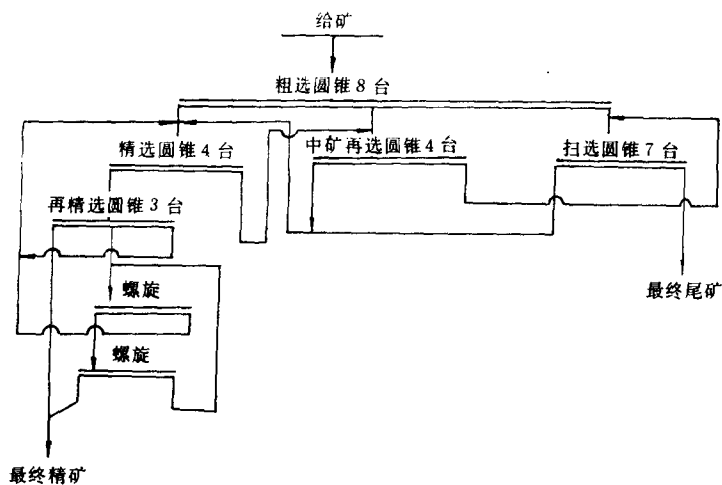


图 6.18 联合埃尼尔巴重砂精矿重选流程

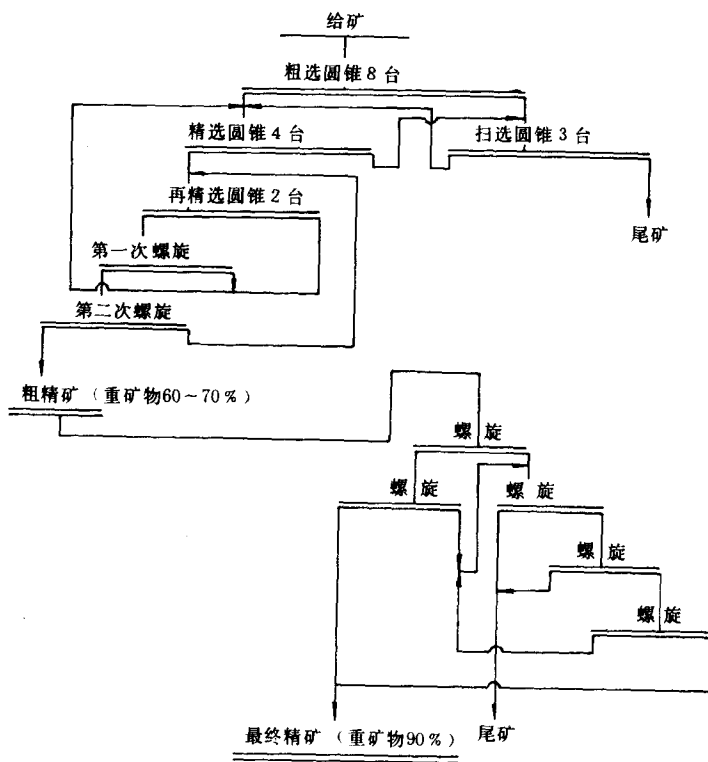


图 6.19 詹宁斯采矿公司的都纳选矿厂重矿物精选流程

③ 联合矿物公司埃尼尔巴选矿厂干选流程: 重砂精矿→湿式磁选等二个产品。产品(1)擦洗→金红石→锆石。产品(2)(磁性)擦洗→钛铁矿。

④ 西澳砂矿公司卡佩尔选厂干选流程: 重矿物精矿→钛铁矿→湿式重选→擦洗→锆石→(独居石和白钛石)。

钛铁矿。对于大多数重矿物分选,首先是将钛铁矿分选出来。钛铁矿的组成是影响其分选的主要因素,特别是钛铁矿中的 FeO 含量影响钛铁矿磁选类型的设计。

在第一段排出的磁性产品,可用湿式磁选或干式磁选,这取决于磁选作业最终产品是否需要进一步精选。 FeO 低的钛铁矿主要使用干式磁选机,例如西澳砂矿公司的卡佩尔选矿厂钛铁矿中含 $15\sim 20\%\text{FeO}$,联合埃尼尔巴选矿厂钛铁矿含 $2\sim 4\%\text{FeO}$ 。相反, FeO 含量较高的联合矿物公司卡佩尔选厂的钛铁矿含 FeO 为 $20\sim 25\%$,则用湿式磁选机,这样更有效地选别出以钛铁矿为主的磁性产品。

一般来说,在流程设计和设备选型中尽量考虑选出钛铁矿和磁性产品,这样可减少下一步分选的成本和提高其它产品的纯度。澳大利亚在分选钛铁矿时所用到的磁选机有交叉带式磁选机和感应辊式磁选机等。

湿式重选。它主要由螺旋选矿机、摇床、溜槽和水力分级机等组成。湿式重选通常用于处理钛铁矿中磁性和非磁性部分,当选矿厂给矿中钛铁矿(75%)和石英含量高($5\sim 10\%$)时,丢弃石英或其它无价值矿物,以减少下一步工艺的处理量及成本。当钛铁矿和石英含量较低或磁性产品中的轻比重矿物很多时,流程的重选还要增加精选作业。

擦洗。湿式重选丢弃了多余的轻比重矿物后进行擦洗。矿物颗粒表面存在污染,必须清洁其表面才能有效地进行电选和磁选。

通常采用磨蚀或添加化学剂的办法擦洗矿粒表面,所用的化学试剂包括氢氟酸、盐酸、偏二硫化钠,六偏磷酸钠,焦磷酸四钠盐和二氧化硫等。擦洗槽尺寸与结构根据需要设计一般需采用 4 个槽,处理量变化范围从 $3\sim 35\text{t/h}$ 。

擦洗的洗涤和脱水可以排除细泥及有机物杂质等,所采用的设备一般为水力漩流器、脱水圆锥等。也可采用真空过滤器或堆积排水法脱水,这不仅可获得低水分矿石,而且可以处理大量矿石。

金红石分选。通常采用高压辊电选机,感应辊磁选机和筛板式电选机。一般感应辊电选机分离出钛铁矿、十字石、独居石、白钛石和被铁污染的锆石,而高压辊电选机则可分离出细粒锆石,筛板式电选机分离出粗粒锆石。选别的段数和流程结构取决于分选矿物性质,例如含金红石较富的联合埃尼尔巴的工艺流程为:在温度为 $90\sim 130\text{C}$ 的情况下进行导体和非导体的分离。来自粗选高压辊电选的导体,采用下一段的高压辊电选和感应磁选来排除细粒锆石。残余的钛铁矿和磁性白钛石,通过磁选排除。而非磁性部分,经下一步的高压辊电选进一步排出锆石,来自以上作业导体进一步在板式电选机上处理,以排除粗粒锆石,丢出的非导体则在中矿处理流程的板式电选机上分离。

一般来说,金红石精选流程是通过不断精选导体部分,以生产出金红石产品,并通过中矿再选,排除非导体(锆石),这些都是由高压辊式和板式电选来完成,强磁选的目的是从金红石流程中分出残余的钛铁矿和磁性白钛石。

锆石。在许多选矿厂,来自粗选高压辊电选的非导体,是采用筛板式电选机、高压辊式电选、感应辊式强磁选和重选的组合流程处理。

锆石的分选流程取决于所处理矿石中锆石与石英、金红石、白钛石、蓝晶石和独居石的比例。一般来说,锆石的分选流程采用高压辊式电选丢弃钛铁矿,湿式或干式重选分离掉石英和蓝晶石,而感应式磁选机分离掉独居石、十字石和磁性锆石,这样可得到锆石精矿,可进一步通过酸洗以及电选磁选处理,质量可进一步提高。

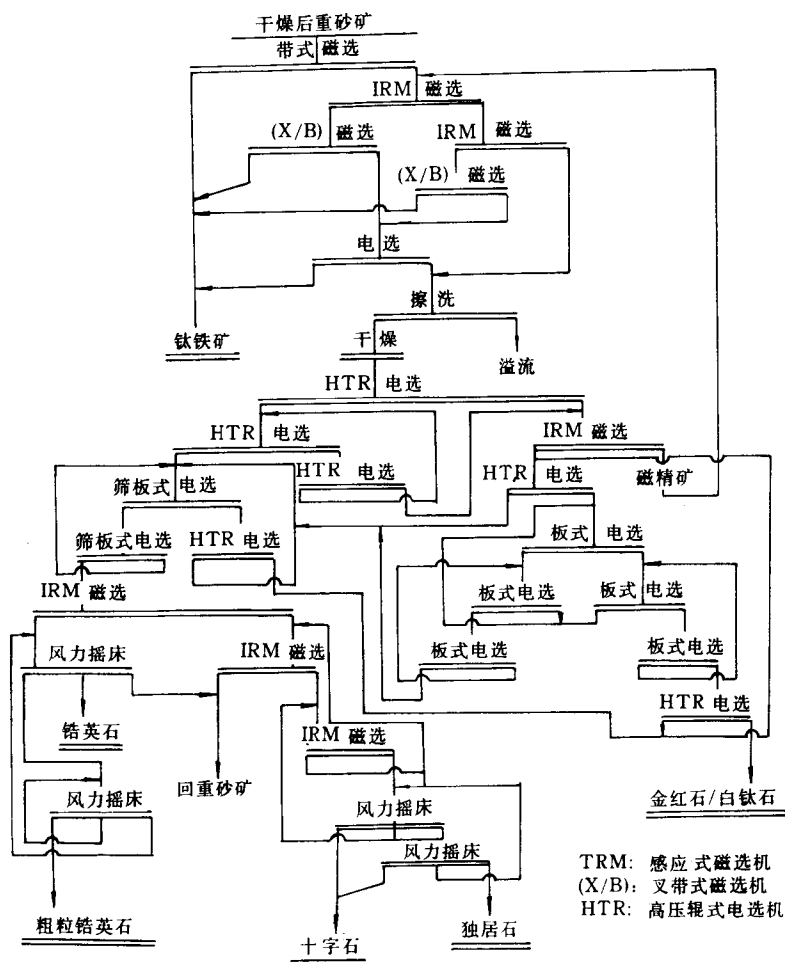


图 6.20 西澳砂可重砂分选原则流程

独居石。由锆石分选中的辊式磁选机的磁性部分,作为独居石工段的给矿,通常独居石的分选是应用感应辊式磁选机、风力摇床来分选除掉粗粒十字石等。

为了获得尽可能高的回收率,甚至反复应用分级和湿式及干式重选。詹宁斯公司则是在重选之后用浮选来获得独居石的最终精矿。西澳砂公司和詹宁斯采矿公司选矿工艺流程分别见图 6.20 和图 6.21。

(3) 印度特拉凡科尔海滨砂矿。印度是一个重要的稀土资源国,其主要稀土矿产是海滨砂中的独居石矿,约占世界总储量的 5%。喀拉拉邦、奥里萨邦和泰米尔纳得邦海岸蕴藏着大量海滨砂矿床,含重矿物 80%,其中独居石占 1~20%。其中最著名的海滨砂稀土矿床是特拉凡科尔海滨砂矿。原矿含独居石、锆英石、钛铁矿、硅线石、金红石、白钛石和石英等。由于重砂矿物较高,不经粗选就直接进行精选分离。原矿经振动筛筛分,除去+0.6mm 的贝壳和岩石碎屑,-0.6mm 产物经磁选除去钛铁矿等磁性产品。非磁性产品经摇床得三种产品。重矿物独居石粗精矿,中矿为锆英石和金红石等,尾矿浮选除去石英。

独居石粗精矿经干燥后风力摇床,磁选和电选最后得到含 98% 独居石的精矿。

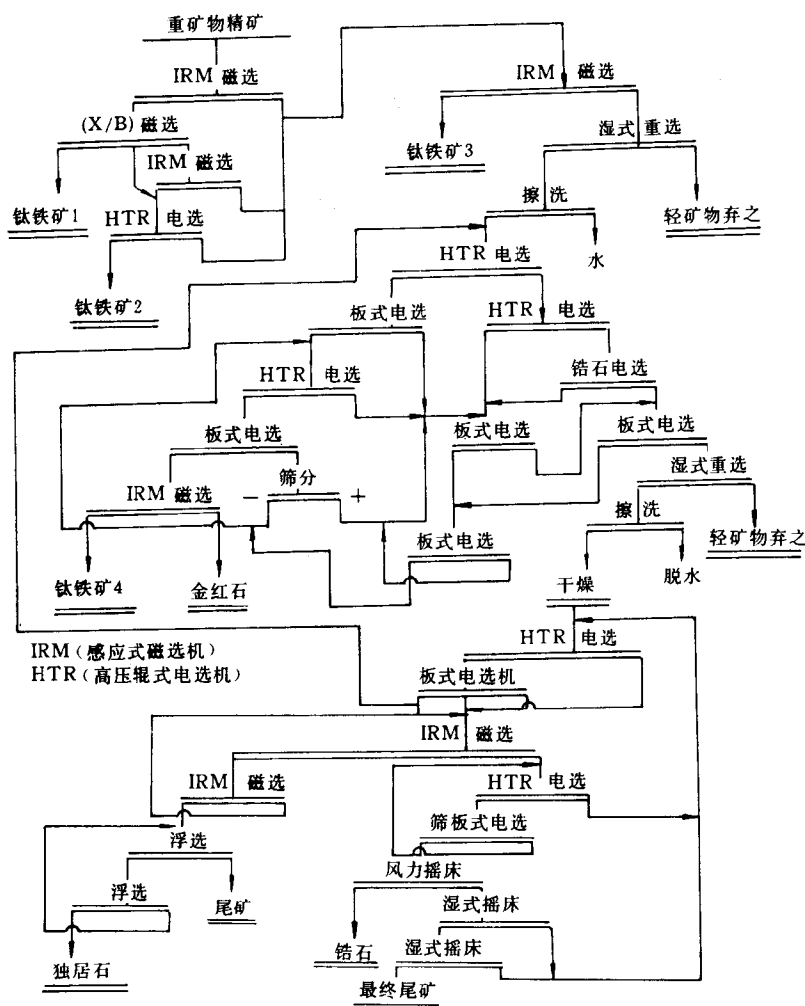


图 6.21 詹宁斯采矿公司选矿原则流程

摇床中矿经磁选和电选及风力摇床分选,分别得到 98% 的金红石精矿和 80% 白钛石精矿,及锆英石精矿含锆英石 99%。

尾矿浮选除去石英后,泡沫产品干燥,风力摇床,磁选得到含硅线石 80% 的硅线石精矿。其选矿工艺流程见图 6.22。

6.5 原生多金属矿分选独居石

除包头稀土矿外,原生的独居石矿很少,只在南非发现一个与铜共生的原生独居石矿。

南非从石英脉的原生矿物中回收独居石。该矿位于南非的斯梯塔姆斯-克奈尔(Steerkamps-kraal)石英脉中,其独居石矿物结晶粒度粗,独居石含量高且富含铜。

该矿的矿石矿物组成:有用矿物为独居石、磷灰石、锆英石、磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿和方铅矿。伴生矿物有赤铁矿、褐铁矿、孔雀石和白钛石,脉石矿物为石英和长石。

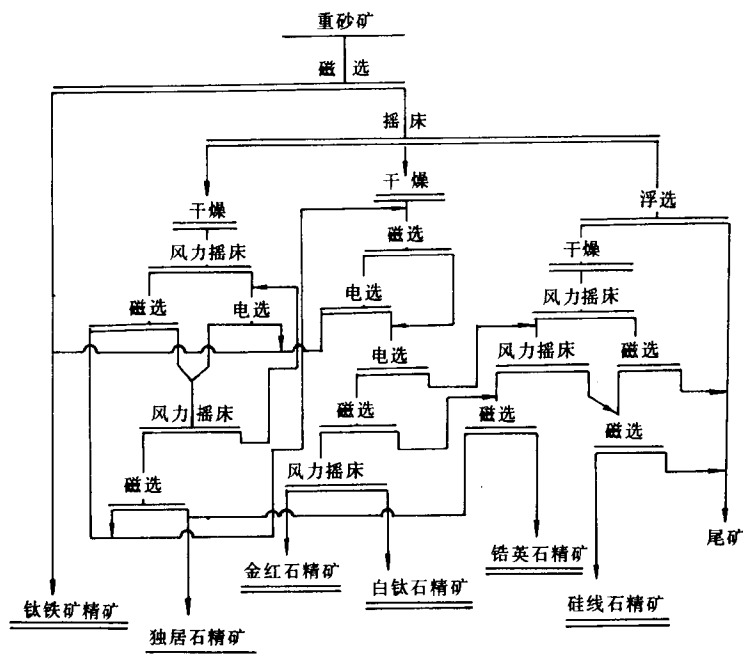


图 6.22 印度海滨砂矿选矿流程

该矿床于 1949 年开采,1953 年选矿厂投产后已生产 2×10^4 t 独居石。其选矿工艺流程为:原矿破碎至 -12 mm,经磨矿分级后矿石磨至 -0.074 mm 占 50~55%。添加硫氢化钠,使矿浆 pH 达到 7.9~8.1,用异戊黄药进行铜浮选,经一粗一扫浮选流程,可从含铜 1.3% 原矿中获得含铜 13.5% (含稀土氧化物 10.3%) 的铜精矿。铜浮选的尾矿用碳酸钠、水玻璃调整浆 pH=8.4,用油酸作捕收剂,经两次精选获得含 REO+ThO₂ 50% 的独居石精矿,回收率为 20%,工艺流程见图 6.23。

6.6 独居石的浮选和细粒独居石的回收

砂矿中独居石的分选主要是应用重选、磁选和电选联合流程。从非磁性矿物中分选出独居石,关于浮选的应用确实不多,另外传统工艺中重砂主要回收 0.5~0.025 mm 粒级的矿,实际上在更细的 -0.025 mm 的矿泥中仍然含有细粒级和极细粒级的独居石颗粒,这部分资源回收也应该引起重视,特别是对嵌布粒度较细原生矿和磨蚀严重的砂矿,细粒级的矿泥含矿就更高,更应采取相应措施回收。

6.6.1 独居石的浮选

从目前的生产现状来看,由海滨砂综合回收得来的独居石,由于有些矿石组成太复杂,采用电选和磁选的联合流程,不仅流程长,而且难以得到高质量的稀土精矿和较高的回收率。有些厂矿把电选或磁选都难选的独居石当作尾矿流失或者送到厂外天然堆存造成不应有的损失。个别厂矿虽然使用了浮选,但只起到分离难选钛的作用,槽内产品 TiO₂ 达 46~48%,含磷 0.04~0.06%,TiO₂ 回收率仅 90% 左右,对于脉石矿物的分离(电气石、角闪石、石榴子石)不

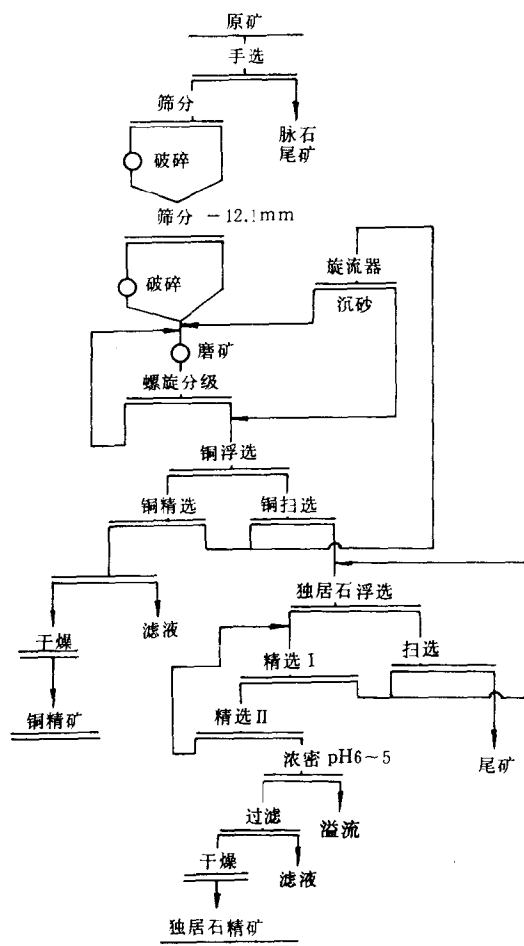


图 6.23 南非斯梯塔姆斯-克奈尔(Steerkamps-Kraal)选矿厂独居石选矿流程

够干净,泡沫产品仍然需要复杂的处理过程。

采用全浮选的方法对独居石精矿进行浮选或者对常规选别的流程中所得的难选中间产品进行浮选,均能获得令人满意的结果。

浮选采用的捕收剂是油酸,在氟硅酸钠和水玻璃作抑制剂的条件下,在酸性或微酸性矿浆介质中进行浮选回收。

当粗精矿含 REO 为 15~20%, TiO_2 16%, ZrO_2 3% 时,经一次粗选,1~2 次精选,可得到 REO+ ThO_2 含量达 65% 以上的一级稀土精矿,其中 ZrO_2 和 TiO_2 的含量分别降至 0.3% 和 0.6% 左右,稀土作业回收率达 90~93%。

用浮选处理精选中得到的难选中矿,含 REO 15% 左右,含 TiO_2 12%, ZrO_2 10% 左右,通过一次粗选,二次精选,也能获得 REO+ ThO_2 为 62~63% 的二级稀土精矿,作业回收率在 85%。

澳大利亚詹宁斯采矿公司就是对重选之后得到的独居石粗精矿后经一粗一扫二精获得高品位的独居石精矿。

一般来说,对大多数砂矿,选出磁铁矿、钛铁矿、金红石、白钛石和锆英石后的剩下部分,采用重-浮流程回收独居石,不仅可简化工艺流程,而且可提高精矿质量,尤其是对综合回收独居石的重砂分选体系能大幅度提高独居石的回收率。

6.6.2 细粒独居石的回收^[13]

重砂中独居石的微细颗粒,用传统的重选、磁选和电选的手段难以回收,只有浮选对一定粒度的细颗粒具有回收作用,对于更细颗粒—0.025mm 同样束手无策,对于这部分矿石,生产中只能作为矿泥让其流失实为可惜。关于它们的回收可借用液-液萃取的方法。

有关液-液提取法回收细颗粒矿石的问题,Lai 与 Fuerstenaw 对氧化铝-十二烷基磺酸盐体系,Shergold 与 Mellgren 对石英-十二烷基胺盐体系及赤铁矿-十二烷基磺酸盐体系都进行过详细的研究。另外 Zambrana 对微细粒锡石也进行了研究,Marrkis 等研究了关于钨矿物的液-液萃取法的回收。因此液-液萃取法回收微细粒矿石的研究一直就十分活跃。

日下英史等对微细颗粒独居石的回收,采用烷基苯磺酸盐作为表面活性剂,液-液萃取法捕收独居石。研究了一44μm 独居石颗粒在异辛烷-水界面上的富集量。

在 pH 值约为 7.0 时,SDBS 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 的条件下,获得了最大回收率。在碱性溶液中,不管 SDBS 的浓度多大,独居石的回收率都急剧下降,在 pH=5,SDBS 的浓度增大到 $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 时,独居石回收率增大,因为独居石的等电点(ZPC)为 7.5,所以在酸性溶液中带正电荷。一般认为,在 pH<7 的范围内,SDBS 浓度增加引起具有较高的疏水性的独居石表面,对阴离子有较高的库仑吸引力,因而获得较高回收率。表明活性剂离子是以静电作用力吸附在带正电的独居石颗粒上。

在液-液萃取法中,油滴粘附力的大小与独居石回收率高低具有良好的正相关性,几乎呈直线关系,将异辛烷在独居石表面的粘附功对其回收率影响作图,结果见图 6.24。

可见,粘附功增加,回收率也相应提高。粘附功在约 $50 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,回收率为 90% 以上,粘附功低到 $30 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,回收率为 10% 左右,因此粘附功大小可表征稀土回收率的大小。

液-液萃取法回收矿石是一种新的技术,对于细颗粒矿石的捕集具有很大的应用前景,应进一步开展液滴捕集独居石的基础和工程研究,使其尽快应用于生产。

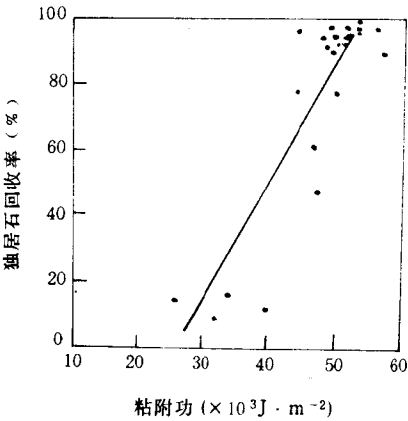


图 6.24 粘附功对独居石回收率影响

参 考 文 献

[1] 稀土编写组, 稀土, 冶金工业出版社, 1978, 169~179。
[2] 广东省冶金地质三五队、广东省冶金地质实验研究所合编, 稀有元素重砂矿物分离, 冶金工业出版社, 1987, 7~81。
[3] 罗定帮, 稀土, 1985, No. 2, 55。

- [4] 柴育民译,国外稀有金属,1982, No. 11, 5.
- [5] 池汝安等,有色冶金设计与研究,1990, No. 2, 29.
- [6] 冯树高,工程设计与研究,1989, No. 2, 20.
- [7] 池汝安等,国外金属矿选矿,1991, No. 6, 17.
- [8] 倪嘉瓚,稀土,1988, No. 6, 71.
- [9] F. F. Aplan, Rare Earth Extraction Preparation and Applications, Edited by R. G. Bautista and M. M. Wong, A Publication of TMS, 1989, 15~34.
- [10] P. S. Plaisted, 国外稀有金属, 1990, No. 2, 2.
- [11] 广东省选矿设备工艺经济考察团, 国外稀有金属, 1985, No. 10, 1.
- [12] 西村新一, 资源处理技术, 1989, No. 3, 113.
- [13] 日下英史等, 国外稀有金属, 1990, No. 5, 2.

第七章 混合稀土矿选矿

世界上许多稀土矿床的矿石中,稀土矿物总是多种共生的,但凡具有开采价值的多数矿床都是以一种稀土矿物为主。如所有的海滨砂是以独居石为主,美国芒廷帕斯稀土矿和我国山东微山稀土矿及四川牦牛坪稀土矿都是以氟碳铈矿为主。白云鄂博矿床,其稀土矿物则以氟碳铈矿和独居石两种矿物存在。各自所占的比例为氟碳铈矿 65%左右和 35%左右的独居石,两种矿物在矿石中的品位都足以构成单独矿床,必须综合回收,何况它们的比重相同,油酸对它们的捕收力也相同,完全可以从矿石中一起被分选出来,形成一种混合稀土矿,称为混合稀土矿的分选。

白云鄂博矿床是一个含铁、稀土和铈的巨大型综合性矿床。由于该矿床物质来源的多样性,原岩成矿的多期性和成因类型的复杂性,使得该矿床具有三高、三大和三复杂的“三三”特征。

“三高”是指矿床中铁、稀土及铈的含量高。

“三大”指矿床中稀有元素 Nb/Ta,稀土元素 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 和放射性元素 Th/U 比值大,矿床是以轻稀土为主。

“三复杂”是指矿床成矿的地质上成因和矿石的矿物种类复杂,交带作用复杂,矿床成因复杂。

白云鄂博矿床分为三个矿体,主矿体、东矿体和西矿体。就稀土而言,已探明的储量巨大,其空间分布极为广泛。从铁矿床内到矿体外围,各种类型的矿石中均有稀土分布,稀土元素的赋存状态极为复杂,有价元素十分丰富,计有铁、氟、铈、钽、铬、钍、磷及稀土等几十种元素,这些有价元素大部分以多种矿物存在。它不仅形成多种多样的稀土矿物,而且以不同形式分散在其它矿物中。

由于白云鄂博矿石含矿物众多复杂,再加上稀土矿物和脉石矿物的可选性能相近,因此,白云鄂博矿是一种难选的稀土矿^[1]。

7.1 矿石性质

7.1.1 稀土元素的赋存状况

矿床中稀土元素的赋存状态虽然不同的矿段和不同的矿石类型有所变化,但稀土元素主要以稀土矿物形式存在,其 REO 含量占矿石中 REO 总量的 87.62%,此外,有部分稀土以类质同象置换或以细小稀土矿物机械包裹体分散在其它矿物中,它们约占 12.3%,主要分散于铁矿物、萤石、磷灰石、重晶石、钠闪石等矿物中,这些矿物中 REO 的分布率见表 7.1。

表 7.1 非稀土矿物中 REO 的分布率

矿 物	REO(%)	REO 分布率
赤铁矿	0.56	4.79
磁铁矿	0.34	1.17
褐铁矿	2.72	2.37

续表 7.1

矿 物	REO(%)	REO 分布率
萤 石	0.68	2.97
重晶石	0.11	0.08
磷灰石	2.41	0.36
钠辉石	0.14	0.32
钠闪石	0.61	0.05
黄绿石	2.12	0.007
合 计		12.08

由单矿物分析结果表明,真正以类质同象产于非稀土矿物晶格中的稀土元素很少,主要是以细小稀土矿物机械包裹体存在。虽然铁矿物和萤石中稀土含量很少,但它们矿物量大,故从总体来讲,大部分稀土元素都分散于铁矿物和萤石中,赋存于铁矿中的稀土元素占 8.29%,赋存在萤石矿物中的稀土占 2.97%。

7.1.2 矿石的化学组成和矿物组成^[2]

在白云鄂博主东矿区内,矿石主要呈块状、条带状、浸染状产出,按矿物共生组合、结晶构造和有用组分的含量可将矿石分为萤石型、钠辉石型、钠闪石型、白云石型、云母型和块状型等主要成因类型。原矿多元素分析和主要矿物的相对重量含量列于表 7.2 和表 7.3。

表 7.2 原矿化学成分(%)

组 分	T _{Fe} *	FeO	Fe ₂ O ₃	REO	Nb ₂ O ₅	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	
含 量	31.90	6.30	38.60	4.90	0.097	8.20	15.50	1.27	1.44	
组 分	MgO	CaO	BaO	NaO	K ₂ O	ThO ₂	P ₂ O ₅	S	CO ₂	T _{Fe} /FeO
含 量	1.86	14.40	1.91	0.86	0.82	0.05	1.97	1.08	3.74	5.06

表 7.3 原矿矿物含量(%)

矿 物	磁铁矿	半假象-假象赤铁矿	原生赤铁矿		褐铁矿		
含 量	14.9	21.3	4.5		12		
矿 物	氟碳铈矿	独居石	铈铁矿	萤 石	钠辉石-钠闪石		
含 量	4.6	2.1	0.2	16.1	8.9		
矿 物	石英-长石	白云石-方解石	黑云母-金云母		重晶石	磷灰石	其 它
含 量	8.6	6.2	4.5		2.6	3.1	1.2

(1) 磁铁矿。在块状矿石中多以紧密镶嵌的形式构成集合体,而在其它类型矿石中则常呈浸染状沿矿石条带分布或微细粒三种。前者自形程度较高,粒度 0.5~2.0mm,细粒磁铁矿一般 0.04~0.2mm。微细粒磁铁矿多作为包裹体嵌布在脉石内部,尤其是与萤石的关系更为密切,粒度绝大部分小于 0.2mm。在数量上主要以前二种为主,微细粒磁铁矿虽然分布广泛,但所占比例较少。

(2) 半假象-假象赤铁矿。矿石中磁铁矿的假象赤铁矿矿化相当普遍,发生这种变化的磁

铁矿约占铁矿物的 1/2。根据选矿工艺特点,按赤铁矿与磁铁矿的变化关系,可将其分为网格状半假象赤铁矿,不规则半假象赤铁矿,呈星散状假象赤铁矿和全交代假象赤铁矿等四种类型。

网格状和不规则半假象赤铁矿因含磁铁矿残余较多,磁性较强,可用弱选工艺回收。星散状假象赤铁矿如果磨矿后赤铁矿仍与磁铁矿连生,亦可能进入弱磁铁精矿,全交代假象赤铁矿的物理性质已经与普通赤铁矿基本相同,因此必须采用强磁选的方法才能回收。

(3) 原生赤铁矿。与假象赤铁矿相比,原生赤铁矿的嵌布关系更为复杂,粒度更加细小。主要以磷片状构成单一的赤铁矿矿石,定向排列的特征较为明显,或者呈微细粒包裹体零星分布在萤石型矿石中。粒度一般在 0.01~0.1mm,最小者小于 0.002mm,虽然在相同的磨矿条件下原生赤铁矿的解离度不及磁铁矿和半假象磁铁矿。

(4) 铌矿物。目前已在主东矿区发生了 11 种 $Nb_2O_5 > 5\%$ 的铌矿物,但以铌铁矿、钛铁金红石、黄绿石和易解石分布较广。它们常呈不规则粒状沿铁矿物、稀土矿物或脉石粒间零星分布,部分呈微细粒包裹体嵌布在萤石、钠辉石或与赤铁矿组成连晶。

(5) 稀土矿物。白云鄂博矿床的稀土矿物之多,种类之全是世界所罕见的。根据资料初步统计,稀土矿物有 20 多种之多,其中有简单氧化物、复杂氧化物、氟碳酸盐、磷酸盐和硅酸盐等。在这些矿物中,有的矿物如 50 年代末期发现的黄河矿,近几年发现的大青山矿和中华铈矿是世界上首次发现的稀土矿物。

白云鄂博稀土矿物的 REO 含量见表 7.4,各种稀土矿物配分列于表 7.5。

表 7.4 白云鄂博矿区稀土矿物 REO 含量

类 型	矿 物	化 学 式	REO 含量(%)
简单氧化物	方钐石	CeO_2	80.19
复杂氧化物	易解石	$(Ce, Nd, Th)(Ti, Nb)_2O_6$	33.98
	铌易解石	$(Ce, Nd, Th)(Nb, Ti)_2O_6$	31.89
	铈易解石	$(Nd, Th)(Ti, Nb)_2O_6$	36.60
	褐铈铌矿	$(Ce, Nd, Th)NbO_4$	46.88
	褐铈铈矿	$(Y, Dy)(Nb, Ti)O_4$	45.00
	β -褐铈铈矿	$CeNbO_4$	55.00
	铈易解石	$(Y, Th)(Ti, Nb)_2O_6$	35.10
氟碳酸盐	氟碳铈矿	$(Ce, La \cdots)CO_3F$	75.20
	氟碳钙铈矿	$Ce_2Ca(CO_3)_3F$	61.00
	黄河矿	$CeBa(CO_3)_2F$	39.00
	氟碳钡铈矿	$Ce_2Ba(CO_3)_3F_2$	25.50
	氟碳铈钡矿	$Ce_2Ba_3(CO_3)_5F_2$	36.25
	中华铈矿	$Ba_2Ce(CO_3)_3F$	23.88
	大青山矿	$(Sr, Ca, Ba)_6RE(PO_4)(CO_3)_3(OH)_3(F)_3$	20.70
	镧石	$(La, Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	40.57
碳酸盐	碳铈钠矿	$(Ce, Na, Sr, Ca)CO_3$	21.98
磷酸盐	独居石	$(Ce, La, \cdots)PO_4$	71.54
硅酸盐	褐帘石	$(Ca, Ce)_2Al_2(Fe, Mg)(Si_3O_{12})$	20.08
	磷硅钙铈矿	$(Ce, Ca)_5(SiP)_8O_{12}(OH)$	47.80
	硅铈铈矿	$Ce_3Ti_2Si_2O_{12}$	45.70

表 7.5 各种稀土矿物配分

矿物名称	REO	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
独居石	71.54	13.59	48.20	8.12	25.16	1.61	1.08	0.30								1.94
氟碳铈矿	75.20	17.83	45.09	8.54	24.35	1.65	1.38	0.20								1.21
氟碳钙铈矿	61.00	19.80	44.50	6.30	25.10	2.30	0.30	0.70		0.30		0.20		0.20		0.30
氟碳铈钒矿	36.25	37.37	44.36	0.77	13.02	0.99	0.72			0.20		0.20		0.20		2.00
黄河矿	39.00	20.90	46.60	6.30	22.90	1.80	0.20	0.50		0.20		0.20		0.20		0.20
氟碳钒铈矿	25.50	19.40	51.90	6.40	19.40	1.90	0.40	0.60								
褐帘石	20.08	35.60	39.90	5.50	15.20	0.90	0.10	0.90		1.70						0.10
磷硅钙铈矿	47.80	27.80	50.60	5.20	14.20	0.90	0.10	0.70		0.10						0.50
硅铈铈矿	45.70	27.50	52.10	4.30	13.20	1.90		0.40								0.60
易解石	33.98	3.30	23.60	8.60	46.30	7.40	1.20	3.40	0.40	1.90	0.20	0.70		0.20		2.80
铈易解石	31.89	6.88	36.18	7.93	34.00	6.43	1.18	2.35	0.37	1.38	0.25	0.40	0.20	0.40	0.20	1.85
铈易解石	36.60	4.20	17.60	6.70	51.00	8.80	1.90	3.20	0.50	2.20		0.70		0.50		2.70
方铈石	80.19	20.55	71.25	2.50	4.70	0.45		0.35								0.20
镧石	40.57	19.30	54.60	5.60	17.50	1.10	0.50	0.40	0.30	0.10	0.10	0.10		0.10		0.30
碳铈钠矿	21.98	29.39	41.28	5.59	7.93	1.20	0.76	1.30	1.63	1.96	0.37	0.76	1.20	2.50	1.09	0.04
褐铈铈矿	46.88	23.80	42.40	7.18	21.30	2.63	0.49	1.03		0.30						0.71
褐铈铈矿	46.24	0.60	1.06	0.83	1.73	3.58	2.01	6.08	1.00	15.50	2.36	5.00	1.06		1.90	55.44
β-褐铈铈矿	55.00	3.78	25.71	7.58	39.36	8.44	0.39	2.57	1.33	1.34	2.06	0.96	0.85	0.86	0.55	4.82
大青山矿	20.59	27.00	50.20	3.20	7.40	0.50	0.10	0.60	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10	

包头矿中的稀土在矿物中的配分属于选择性配分型,以轻稀土为主,即富铈低铈型矿石,其中尤以萤石型和钠化类型矿石表现得最为明显,见表 7.6。ΣCeO₂/ΣY₂O₃ 均大于 60。值得注意的是,Nd₂O₃>La₂O₃,且 La₂O₃/Nd₂O₃ 为 0.26~0.68 之间,也是一个富铈的稀土矿。不同矿段稀土配分也发生一些变化,镧和铈所占的百分比为:东矿>主矿>西矿,而镨、铈、钆、铈所占比例正好相反。

表 7.6 各类型矿石的稀土含量及配分表

矿石类型		块状型		萤石型		钠辉石型	钠闪石型
矿体		主矿	东矿	主矿	东矿	东矿	东矿
稀土氧化物		2.8398	1.6134	9.7795	8.8117	7.7925	3.3478
ΣCeO ₂	La ₂ O ₃	15.389	11.16	25.574	27.13	27.462	17.444
	CeO ₂	41.905	36.82	48.786	48.54	49.022	45.314
	Pr ₆ O ₁₁	6.497	5.39	5.655	6.06	5.518	6.721
	Nd ₂ O ₃	31.904	43.08	16.821	14.96	15.913	25.748
	Sm ₂ O ₃	2.113		1.636	1.68	0.513	3.136
	Eu ₂ O ₃	0.201	0.45	0.123	0.17	0.180	0.108

续表 7.6

矿石类型		块状型		萤石型		钠辉石型	钠闪石型
矿 体		主 矿	东 矿	主 矿	东 矿	东 矿	东 矿
ΣY_2O_3	Gd_2O_3	0.493	0.74	0.307	0.41	0.359	0.358
	Tb_4O_7						
	Dy_2O_3	0.292	0.35	0.194	0.18	0.231	0.206
	Ho_2O_3	0.019	0.04	0.017	0.02	0.024	0.016
	Er_2O_3	0.034	0.06	0.022	0.03	0.036	0.021
	Tm_2O_3						
	Yb_2O_3	0.012	0.02	0.006	0.01	0.010	0.07
	Lu_2O_3	0.243	0.59	0.133	0.15	0.180	0.114
	Y_2O_3	0.916	1.30	0.726	0.66	0.552	0.807
$\Sigma CeO_2/\Sigma Y_2O_3$		44.26	19.85	64.41	60.32	62.62	60.09
La_2O_3/Nd_2O_3		0.48	0.26	1.52	1.81	1.73	0.68

尽管白云鄂博矿区的矿物种类众多,但就稀土矿物数量而言,主要是氟碳铈矿(包括氟碳钙铈矿、氟碳钽铈矿等)和独居石为主,二者常常紧密共生,并且多为圆柱状或椭圆粒状,结晶粒度细小、均匀,一般为0.005~0.07mm。在各种类型矿石中,以萤石型矿石含稀土矿物最高,它们常呈条带状集合体与铁矿物条带或萤石条带相同排列,条带宽度0.06~0.2mm,局部可达数毫米。以包裹体形式分散嵌布在萤石白云石等脉石内稀土矿物因粒度极细,分散程度高,即使细磨大部分仍可能呈连生体出现。

7.1.3 矿物粒度分析^[3]

白云鄂博矿区的有用矿物粒度均较细小见表7.7。最粗的是铁矿物,大于0.15mm的占61.8%,当粒度为+0.04mm时,正累积分数接近90%。稀土矿物在各粒级中分布均匀,这就决定了它不可能在很窄的磨矿细度条件下获得瞬间解离,当粒级为+0.04mm时,其正累积分布率仅60.5%,铈铁矿和钛铁金红石的粒度更细时,其正累积-0.04mm部分分别占75.3%和91.3%。

表 7.7 主要有用矿物的粒度组成

粒级 (mm)	铁矿物		稀土矿物		铈铁矿		钛铁金红石	
	分布率	累 计	分布率	累 计	分布率	累 计	分布率	累 计
+0.15	61.8	61.8	15.0	15.0	0.8	0.8		
+0.076	15.7	77.5	19.6	34.6	8.1	8.9	3.4	3.4
+0.04	11.0	88.5	25.9	60.5	15.8	24.7	5.3	8.7
+0.02	6.0	94.5	21.5	82.0	33.5	58.2	30.5	39.2
-0.02	5.5	100.0	18.0	100.0	41.8	100.0	0.08	100.0

7.1.4 矿石的分选性能^[4]

白云鄂博矿床中矿石常见矿物的物理性质列于表 7.8。

表 7.8 白云鄂博矿区常见矿物的物理性质

矿 物	磁铁矿	假象赤铁矿	褐铁矿	氟碳铈矿	独居石	萤石
密度	5.12	5.08	3.90	4.97	5.25	3.21
比磁化系数(10 ⁻⁶ cm ³ /g)	>4600	203.3	37.1	11	12.6	4.2
可浮性	难	较难	较难	较易	较易	易

矿 物	钠辉石	钠闪石	石 英	白云石	方解石	黑云母
密度	3.57	3.25	2.66	2.98	2.77	3.13
比磁化系数(10 ⁻⁶ cm ³ /g)	67.3	37.9	3.5	23.1	1.4	48.3
可浮性	较难	难	难	较易	易	易

矿 物	磷灰石	重晶石	黄铁矿	铌铁矿	黄绿石	
密度	3.25	4.62	5.05	5.39	4.30	
比磁化系数(10 ⁻⁶ cm ³ /g)	5.4	1.3	3.9	48.7	6.4	
可浮性	易	易	易	较难	较难	

依据矿石中各矿物的物理性质,比较它们的差别,可采用磁选、重选及浮选等三种分选方法的合理组合能有效地分离出各矿物。

(1) 磁选。弱磁选先分选出磁铁矿和交代不完全的假象赤铁矿和磁铁矿成连生体的其它矿物。继续强磁选,可把褐铁矿、钠辉石、钠闪石、白云石、黑云母、铌铁矿、氟碳铈矿和独居石作为强磁性产品选出。

(2) 重选。可抛去大量低比重矿物,例如石英、白云石、方解石、黑云母、萤石、钠闪石、钠辉石、磷灰石和部分褐铁矿等,剩下主要以铁矿物、稀土矿物、铌矿物、重晶石及黄绿石等密度较大的重矿物。

(3) 浮选。用油酸、氧化石钠皂或者羟肟酸盐作捕收剂,水玻璃作抑制剂,六氟硅酸钠作活化剂进行泡沫浮选,泡沫产品为萤石、方解石、重晶石、氟碳铈矿及独居石等,槽底物料主要为磁铁矿、假象赤铁矿、钠辉石、钠闪石、石英和黑云母等。

显然,应用磁选、重选和浮选的交替进行,不仅能使矿石中矿物分组,而且可从各组中分选出单一矿物。但由于该矿石的矿物粒度细,嵌布复杂,磨矿粒度要严格控制,过细矿泥增多,过粗连生体多,这都不利于分选,因此,要想得到优质精矿和较高的稀土、铁和铌的回收率,必须合理控制磨矿粒度。

7.2 混合稀土矿的浮选动力学

白云鄂博混合稀土矿的浮选工艺已进行了大量的研究工作,现已能稳定生产高、中品位稀

土精矿。但有关稀土矿浮选动力学研究几乎是空白,只有宋常青等^[5]做了一些初步的工作。

7.2.1 理论分析浮选速率方程的模型

在浮选作业中,浮选速率方程的基本模型为

$$dc/dt = -kc^n \quad (1)$$

式中的 c, t, k 和 n 分别为浮选槽内目的矿物的浓度,浮选时间,浮选速率常数和级数。

式(1)的物理意义是,浮选槽内矿浆中目的矿物浓度的下降速率与同一时刻槽内矿物的浓度 n 次方成反比。对于级数 n ,国内外学者认为 n 的大致范围为 $0 \leq n \leq 6$,矿物颗粒大, n 值则大,矿物颗粒小, n 值则较小。由于浮选槽内目的矿物浓度的变化与回收率的变化是相对应的,因此,式(1)可改写为:

$$d\epsilon/dt = k(1 - \epsilon)^n \quad (2)$$

由于速率常数 k 不是常数,而是时间的函数,所以,靠用一级或二级速率方程描述矿物的浮选行为往往不能解决问题。因而通常倾向于认为物料总体浮选行为符合一级速率方程, k 值为一时间的函数,主要有 γ 和 β 分布等。

当浮选的初始条件一定时, C_0 为一常数,对式(1)积分,则 $dc/c^n = -kdt$ 。从宏观角度,若将浮选过程看成只对目的矿物而言,则浮选速率方程应满足以下起始和边界条件:

$$c = C_0, \epsilon' = 0, t = 0$$

$$c = 1, \epsilon' = 1, t \rightarrow \infty$$

式中, k 为矿浆中目的矿物的起始浓度。 ϵ' 为精矿中目的矿物相对于原矿中可浮目的矿量的回收率,若浮选时间为 t 时,精矿中相对于目的矿物的总量回收率记为 ϵ ,浮选时间为 ∞ 的回收率记为 ϵ_∞ ,则有 $\epsilon' = \epsilon/\epsilon_\infty$,那么式(1)积分得:

$$(1 - n)\ln c + \ln[1/(1 - n)] = \ln[-kt + B] \quad (3)$$

B 为积分常数。

令 $\ln Km = \ln K + [n - 1]\ln c$, 得

$$\ln(1 - \epsilon') = [1/(1 - n)]\ln[1 + (n - 1)K_m t] \quad (4)$$

若 $\epsilon' = \epsilon/\epsilon_\infty$,则式(4)可写成

$$\ln[(1 - \epsilon/\epsilon_\infty)] = [1/(1 - n)]\ln[1 + (n - 1)K_m t] \quad (5)$$

令 $q = 1/(1 - n)$,则有

$$1 - \epsilon/\epsilon_\infty = [1 + (n - 1)K_m t]^q \quad (6)$$

另外,从微观角度假定待浮物料整体可看成是一个由无限组具有不同 K 值物料的组合,这样就物料整体而言,其浮选行为遵从一级速率方程,而对应 K 值随时间变化,可见,认为级数为 1 而速率常数随时间变化,同认为速率常数保持一常数,而级数 n 视不同物料取不同值,且不随时间变化,两者是等价的,至少在数学上结论一致。

7.2.2 混合稀土矿浮选动力学模型的验证

混合稀土矿浮选中,影响稀土选别指标的主要因素有给矿浓度,浮选浓度,捕收剂及抑制剂用量等四种。选用包钢选矿厂稀土分选车间的给矿为强磁中矿,给矿品位为 8~12%,捕收剂为 H_{205} ,抑制剂为水玻璃,按每次单因素安排试验,分批浮选取 8 个精矿,1 个尾矿进行分析,得出一系列数据,采用阻尼最小二乘法进行回归,其目标函数为

$$O \cdot F = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i - \epsilon'_i)^2 \quad (7)$$

优化动力学参数。式中 ϵ_i 和 ϵ'_i 分别为分批浮选各个时间所对应的目的矿物在精矿中回收率的实测值与模型计算值。

取产率 r 的模型形式与回收率模型相似,则

$$\ln(1 - r/r_\infty) = [1/(1 - n_1)] \ln[1 + (n - 1)K'_m t] \quad (8)$$

$$\text{同理,若令 } q = 1/(1 - n_1), \text{ 则有 } (1 - r/r_\infty) = [1 + (n - 1)K'_m t] \quad (9)$$

这样,要优化的动力学参数有 $\epsilon_\infty, K_m, n, r_\infty, K'_m$ 和 n_r , 优化结果见表 7.9。

表 7.9 动力学参数优化值

编号	ϵ_∞	K_m	n	r_∞	k'_m	n_r
1	80.33	1.01	1.20	30.36	1.87	1.13
2	87.33	1.38	1.09	28.55	1.32	1.08
3	86.48	1.72	0.98	27.56	1.98	1.21
4	83.29	1.29	1.07	29.33	1.57	0.83
5	89.99	1.47	0.97	31.21	1.48	1.05
6	87.36	1.38	1.12	30.57	1.67	1.02
7	86.55	1.69	1.03	32.45	1.45	0.95
8	83.43	1.71	1.05	34.23	1.67	1.11
9	82.41	1.91	1.12	28.05	0.89	1.23
10	84.44	0.95	1.08	32.58	1.53	1.07
11	86.91	1.63	1.07	30.02	1.71	1.02
12	83.33	1.43	1.02	31.11	1.41	1.08
13	81.91	1.70	1.21	30.09	1.33	1.21
14	83.51	1.62	1.11	31.10	1.61	1.09
15	87.88	1.27	1.34	33.55	1.41	1.21
16	85.45	1.04	1.27	32.51	1.46	1.07
17	87.61	1.05	1.42	31.79	1.56	1.16

为了求得浮选动力学参数与操作变量之间的关系式。采用逐步回归分析对数据再处理,分别进行对数回归、一次回归和二次回归,以二次回归拟合度最佳。回归过程所采用的显著性水平为 95%。

在回归过程中,分别有 X_1, X_2, X_3, X_4 代表给矿浓度(%),浮选温度(℃)、捕收剂用量(kg/t)及抑制剂用量(kg/t)四个变量,则回归结果为

$$\epsilon_\infty = -25.43 - 0.89X_1 + 9.76X_2X_4 - 1.23X_1^2$$

$$K_m = -59.55 + 0.31X_2X_4 - 0.99X_3X_4$$

$$n = -3.01 + 0.15X_2X_3 - 4.11X_4$$

$$r_\infty = 10.18 + 21.11X_1 - 1.39X_2X_4 + 0.13X_3X_4 - 0.27X_2^2 - 0.33X_3^2 - 1.05X_4^2$$

$$K'_m = 1.10 + 0.56X_2X_3 + 0.42X_1X_3 - 1.11X_3X_4$$

$$n_r = 0.051 - 1.07X_3 + 0.21X_2X_3 + 2.87X_3^2 + 2.87X_3^2 - 0.059X_4^2$$

另外,根据已回归出的动力学参数公式,像前面一样设 $q=1/(1-n)$ 或 $q'=1/(1-n_r)$,根据式(8)和(9)可推出

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty} [1 + (n-1)K_m t]^q \quad (10)$$

$$r = r_{\infty} - r_{\infty} [1 + (n_r-1)K'_m t]^{q'} \quad (t \text{ 以秒计}) \quad (11)$$

这样,就可分别计算出不同浮选时间时的回收率和产率,将其与相应浮选时间试验的实际回收率及产率进行对比,结果见图 7.1 所示。从中可看出,在任何浮选时间,回收率及产率的模型计算结果与实际的试验值拟合得都很好,这说明回收率模型和产率模型能较正确地反映实际的浮选情况。

值得一提的是,上述的浮选速率基本方程只选用于级数不小于一级的浮选过程。在满足起始边界条件的前提下,认为物料整体的浮选行为符合有一固定速率常数 K 的 n 级速率方程,同样认为遵从一级速率方程,且速率常数 K 随时间变化,两者在数学意义上是等价的。

对混合稀土矿浮选操作变量与动力学参数之间关系的经验模型建立,能促进从微观上对稀土矿浮选行为的了解,同时对稀土矿浮选的实际生产提供理论依据,因此,有必要进一步深入研究。

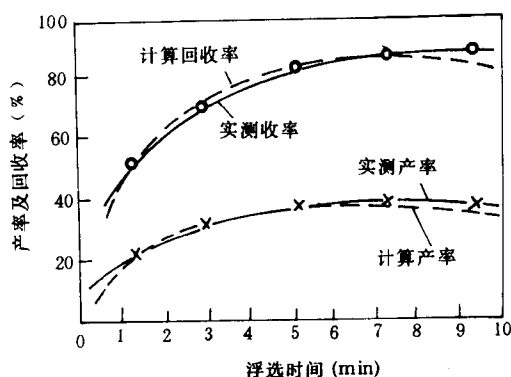


图 7.1 回收率及产率模型计算结果与实际相应结果对比

7.3 混合稀土矿的分选^[6~10]

白云鄂博矿石的分选,已进行了 30 几年的选矿生产和研究,从一开始的单独选铁到今天的回收稀土和铈等,先后有几十个单位的数千人做了大量的工作,取得了可喜的进展^[11]。

前已述及白云鄂博矿石是难选的,原因在于它嵌布粒度细且复杂、矿石的矿物组成多,许多矿物的分选性能、比重、比磁化系数和浮游性都十分相近,如稀土矿物氟碳铈矿和独居石等,因此是典型难选矿石。

几十年来先后提出过焙烧—磁选,磁—重—浮,浮—重—磁,弱磁—强磁—浮选等许多工艺流程,虽然观点不一,但每提出一个新流程都使包头矿选矿的发展向前迈了一步,且一致认为合理的磨矿是选矿获得高指标的重要保证。

7.1.3 磨矿工艺选择^[12]

磨矿过程中矿物单体解离的难易程度,不仅与矿物的粒度有关,也与矿物嵌布关系的复杂程度、物理性质等诸多因素有关。从表 7.7 可清楚看出稀土矿物粒度比铁矿物细得多。但是分析结果表明,在相同的磨矿细度产品中,稀土矿物单体解离度比萤石高,与铁矿物近似。这主要是由于稀土矿物晶体形态比较规则,与其它矿物的接触界线较平直,嵌布关系相对较简单。三种矿物的单体解离情况列于表 7.10。

表 7.10 三种矿物的单体解离情况

粒 级		稀 土 矿 物						铁矿物	萤石
		单 体	与铁连生	与萤石连生	与霓石连生	与其它连生	总 计	单 体	单 体
—200 目	75%	63.42	18.97	12.12	0.86	4.63	100	63.65	39.20
—200 目	85%	69.97	14.78	11.61	0.72	2.92	100	73.39	47.98
—200 目	95%	75.95	12.67	8.13	0.40	2.85	100	80.39	57.84
—270 目	95%	84.87	8.89	5.45	0.13	0.66	100	87.61	66.56
—325 目	95%	90.10	5.38	4.03	0.03	0.46	100	90.79	74.81

可见,不同磨矿细度原矿中稀土矿物单体解离度分别为—200 目、75%时为 63.42%,95%时为 75.95%,—325 目、95%时为 90.10%。尚未解离的稀土矿物主要与铁矿物的萤石呈连生体。该矿在磨矿过程中较易单体解离的占 65%左右,较难解离的占 25%左右,相当难解离的占 10%左右。就单体解离特性而言,适宜选铁的磨矿细度,基本可综合回收稀土矿物,继续细磨只不过是变大连生包裹体为小连生包裹体,而能耗增加很大,并产生大量的次生矿泥,造成金属损失。因此,采用三段闭路磨矿流程,达到—0.074mm、90%的细度,就符合分选铁、稀土等矿物要求。

连生体的夹杂直接影响精矿质量。实际生产中总是不可避免地将一部分稀土矿物连生体选入精矿,造成降低精矿品位和增加杂质含量,其影响程度与带入精矿的贫连生体数量有关。因此,应用不同细度原矿中不同比值的稀土矿物连生体及与其连生体其它矿物含量的关系,便可计算出回收全部单体和不同比值连生体稀土矿物的理论指标。其理想稀土精矿连生体组成见表 7.11。

表 7.11 回收单体及不同比值连生体稀土矿理想稀土精矿中各矿的含量

稀土矿物 连生体回收	粒 级		稀 土 矿 物		与稀土矿物的连生体			总 计
			单 体	铁连生	萤 石	铁矿物	其它	
回收 3/4 以上的 连生体稀土矿物	—200 目	75%	82.20	14.39	0.48	2.85	0.08	100
	—200 目	85%	83.25	13.27	0.90	2.50	0.08	100
	—200 目	95%	89.52	8.53	0.27	1.60	0.08	100
	—270 目	95%	93.10	5.40	0.06	1.40	0.04	100
	—325 目	95%	96.67	2.70	0.18	0.45		100
回收 1/2 以上的 连生体稀土矿物	—200 目	75%	65.19	25.10	2.48	6.15	1.08	100
	—200 目	85%	71.48	20.29	2.07	5.57	0.59	100
	—200 目	95%	75.42	17.34	1.72	4.72	0.80	100
	—270 目	95%	84.71	10.52	0.97	3.76	0.04	100
	—325 目	95%	90.65	6.59	0.61	2.08	0.07	100
回收全部稀土连 生体矿物	—200 目	75%	46.91	29.29	3.38	11.49	3.93	100
	—200 目	85%	60.27	22.37	6.33	8.72	2.31	100
	—200 目	95%	67.12	18.95	5.37	6.72	1.84	100
	—270 目	95%	78.68	11.63	4.04	5.03	0.62	100
	—325 目	95%	84.98	8.52	2.80	3.47	0.23	100

可见,由稀土矿物连生体带入精矿中的其它矿物主要是铁矿物,其次是萤石,其它脉石矿物含量较少,有时稀土精矿中混夹有重晶石、磷灰石及碳酸盐脉石等主要是单体机械夹杂。

在粗磨矿条件下,由稀土矿物连生体带入精矿中的其它矿物对精矿质量的影响不可忽视。在适当细磨条件下,—200 目、95%以上,回收大于 3/4 的富连生体,对精矿质量影响较小,精

矿品位 REO 可达 65%，回收率可达 80% 以上。

在实际选矿的过程中，无论选用何种机械选矿方法，单体矿物都不可能全部回收，贫连生体和其它脉石矿物也不能全部丢入尾矿。为使理论指标接近实际可选指标，不仅需考虑选矿工艺的影响，还要考虑磨矿产品的解离参数，得出综合进行计算，若按下列条件计算：

- (1) 小于 0.01mm 的单体稀土矿物回收率按 80% 计。
- (2) 大于 1/2 的富连生体稀土矿物可全部回收。
- (3) 其它单体矿物(脉石)夹杂量为 2%。
- (4) 稀土矿物含 REO 为 68%，铁矿物含铁为 69%，萤石含氟按 48.8% 计算，结果列于表 7.12。

表 7.12 稀土可选指标综合计算结果

磨矿细度	—200 目、75%	—200 目、85%	—200 目、95%	—270 目、95%	—325 目、95%
品位 REO (%)	60.4	60.93	61.39	62.75	63.97
回收率 (%)	85.65	87.30	91.39	91.18	92.29
杂质 Fe (%)	4.24	3.91	3.43	3.10	2.04
杂质 F (%)	1.21	1.03	0.88	0.57	0.42

可见，选矿指标要达到大于 1/2 的富连生体稀土矿物全部回收的条件下，稀土回收率要大于 90%，稀土精矿品位达到 REO 大于 60%，那么，磨矿细度必须达到—200 目 95%。要想再提高选矿指标，必须加大磨矿细度或收一部分品位较低的稀土中矿。

7.3.2 焙烧磁选—浮选工艺^[13]

白云鄂博贫氧化矿矿石在 650℃ 下还原焙烧，产物经过磁选，铁矿物作为磁性产品得到回收，剩下的是磁选尾矿。稀土矿物和铈矿物主要留在剩下的磁选尾矿中。

磁选尾矿经浮选可选出稀土矿物。尾矿再进行铈矿物浮选可得到铈矿物，其分选的原则工艺流程见图 7.2。

由于萤石的浮选性能强于稀土矿物，因此采用优选浮选萤石，浮选萤石后的尾矿再活化浮选稀土矿物。

在该工艺中焙烧的目的是改善铁矿物的磁选性能，使假象赤铁矿和赤铁矿还原成磁铁矿，统一用弱磁选方法回收铁矿。

经焙烧后的矿石弱磁选得到的尾矿，其矿物性质发生了变化，氟碳铈矿的光泽性完全失去，萤石变为无色，大部分透明矿物在焙烧后出现了混浊污染斑点。

氟碳铈矿在 650℃ 还原焙烧时，由于脱去了 CO₂ 发生剧烈的吸热反应，晶体结构发生明显变化，生成晶质的稀土氧化物，而独居石未发生明显变化。氟碳铈矿表面不平滑，棱角增加，表面负电性减少，用油酸浮选，吸附量比未经焙烧的稀土矿物增加，可浮性提高，但加入水玻璃，吸附作用受到强烈的抑制。原因在于氟碳铈矿焙烧，表面积增加，活性提高，吸附能力增加，在水浸冷却和磨矿及浮选过程中，首先吸附不利于浮选的离子及其化合物，从而导致了稀土矿物主要是氟碳铈矿难浮，必须寻找活化能力强的活性剂，以及相应的浮选条件来改善焙烧后氟碳铈矿的浮游能力。

对碳酸铵、醋酸的铵钠盐，草酸的铵盐或钠盐，硫酸、氟硅酸、氟硅酸铵和氟硅酸钠等活化剂进行筛选，它们都对焙烧的氟碳铈矿具有不同程度的活化作用，其中碳酸铵、六氟硅酸钠、

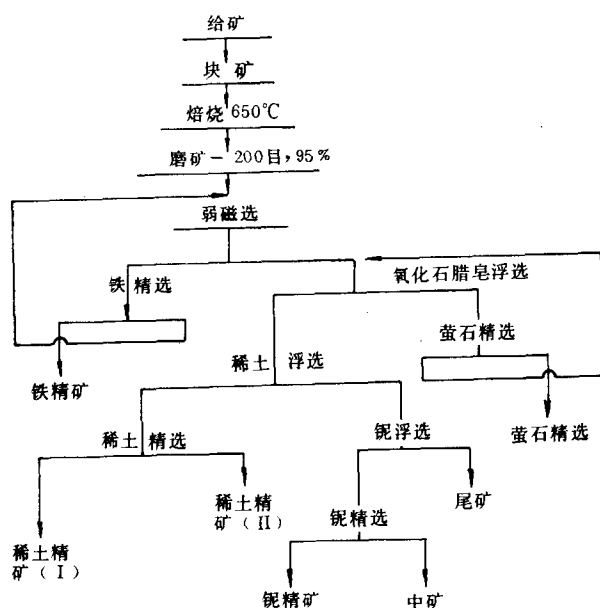


图 7.2 焙烧磁选-浮选工艺流程

H_2SiF_6 作活化剂时的选矿指标列于表 7.13。

表 7.13 部分活化剂对稀土活化浮选影响

活化剂	产 品	产 率 (%)	化学成分 (%)			回收率 (%)		
			Fe	F	REO	Fe	F	REO
$(\text{NH})_2\text{CO}_3$	萤石粗精矿	59.57	3.12	32.73	3.91	27.76	88.11	30.54
	稀土粗精矿	19.04	8.71	8.77	19.49	24.78	10.40	48.62
	尾 矿	21.39	14.87	1.53	7.45	47.46	1.49	20.84
	给 矿	100	6.70	22.13	7.63	100	100	100
Na_2SiF_6	萤石粗精矿	57.99	3.10	36.31	3.95	27.44	87.71	27.36
	稀土粗精矿	26.25	9.46	10.41	21.87	37.80	11.37	68.33
	尾 矿	14.47	14.47	1.39	2.35	34.76	0.92	4.41
	给 矿	100	6.56	24.01	8.40	100	100	100
H_2SiF_6	萤石粗精矿	53.29	2.65	36.06	3.36	22.00	83.82	22.24
	稀土粗精矿	33.36	9.18	10.71	17.76	47.74	15.57	73.54
	尾 矿	13.35	14.55	1.04	2.53	30.26	0.61	4.22
	给 矿	100	6.41	22.93	8.05	100	100	100

六氟硅酸钠为最好的活化剂,用量为 2kg/t,氧化石腊皂作捕收剂,矿浆 pH 值 7.5 左右,矿浆浓度为 22~30%,得到 REO 为 36%,回收率为 49.95% 的精矿,尾矿中稀土氧化物可以降低为 0.6~1%,损失率为 1.8~2%。

当用 $\text{C}_5\sim\text{C}_9$ 羟肪酸作捕收剂,碳酸钠、水玻璃、氟硅酸钠分别作 pH 值调整剂、脉石的抑制剂和稀土矿物的活化剂时,采用一粗一扫,六次精选的浮选作业,可从含 REO 为 9.41% 的焙烧磁选尾矿中浮选稀土矿物,可以得到含 REO 60.54%,回收率 41.23 的高品位稀土精矿和

含 REO 25~30%，回收率为 32.5% 的低品位稀土精矿，两个产品平均含 REO 41.98%，回收率为 73.48%。

7.3.3 磁选浮选工艺^[14]

原矿经破碎，磨至-200 目 95%，经弱磁选，选出磁铁矿，得到磁选尾矿进行浮选回收稀土。

在用脂肪酸作捕收剂时，稀土矿物与其伴生矿物萤石、重晶石、磷灰石、易解石等矿物的浮游性相近。但当 pH 值在 9~13 的弱碱性介质中，这些矿物与铁矿物和硅酸盐矿物可浮性相差较大，因此，用碳酸钠、水玻璃和石腊皂的简单药剂制度，就能将其分成两大部分，其中 85% 以上的稀土矿物、萤石等较易浮矿物浮入泡沫产品中，90% 以上铁矿物、硅酸盐矿物留在槽内。

得到的稀土矿物和萤石的混合泡沫产品，用水冲洗到矿浆浓度 2% 进行浓缩脱水，其产物再用 H₂05 作为稀土矿物捕收剂，明矾、水玻璃作铁矿物、钙钠矿物和硅酸盐矿物等抑制剂进行稀土浮选，其工艺流程见图 7.3。

按图 7.3 工艺流程对给矿品位为 45.5% 的原矿进行浮选，获得品位 REO 62.89%，作业回收率为 85.61% 的较好指标。

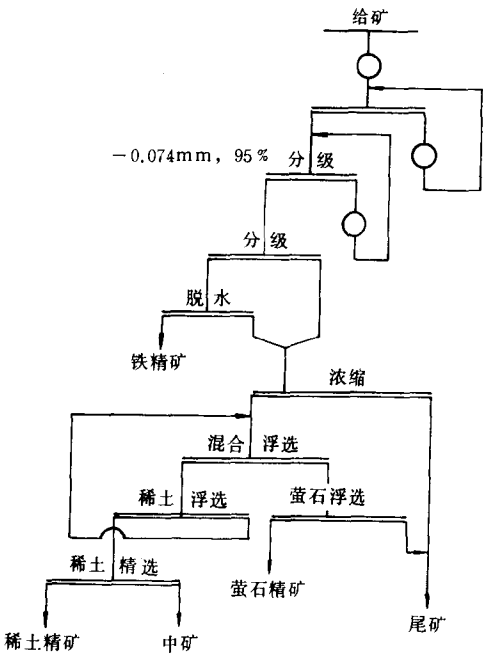


图 7.3 磁选—浮选工艺原则流程

7.3.4 优先浮选—弱磁选工艺

利用矿物可浮性的差别，控制 pH 值进行优先浮选或半优先浮选矿物，实现矿物之间分离。优先浮选流程，在矿石磨矿粒度 95%—200 目条件下，首先在 pH 值为 11 的强碱性矿浆中加入水玻璃比盐酸为 5:1 的聚合水玻璃抑制铁和稀土，用氧化石蜡皂优先浮选萤石，然后在 pH 值为 8.5~9 的弱碱性矿浆中，加入氟硅酸钠作活化剂，用氧化石蜡皂浮选稀土，再于弱酸性介质中，加入硫酸活化铁，正浮铁矿物，最后用弱磁选从铁浮选尾矿中回收部分磁铁矿，半工业试验所用原矿含 T_{Fe} 33.6%，REO 6.04%，F 11.44%。分选结果为：铁精矿中含 T_{Fe} 56.03%，F 0.93%，P 0.293%，铁回收率 80.75%，稀土精矿含 REO 24.8%，回收率 37.29%。

半优先浮选流程^[15]。用氢氧化钠调浆至 pH 为 9 左右，加水玻璃抑制铁矿物，加入少量氧化石蜡皂优先浮选萤石，然后再加入氧化石蜡皂浮选稀土和难浮的萤石，稀土粗精矿含 REO 15~17%，回收率 20~30%。选铁和前一流程相同，虽然选矿指标低于前者，但是浮选稀土的药剂及工艺比较简单。含 REO 15~17% 的稀土粗精矿，辅以克鲁布矿泥摇床进行重选，获得了含 REO 30% 左右的重选稀土精矿。重选稀土精矿再用 H₂05 捕收，得到含 REO 60~68% 的稀土精矿，稀土浮选作业率在 70% 以上。至此，白云鄂博选矿首次得到了突破性进展，其原则工艺流程见图 7.4。

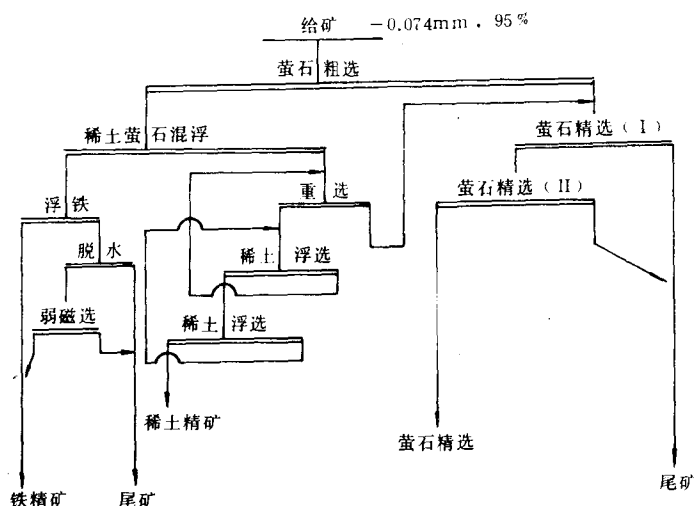


图 7.4 半优先浮选—磁选—重选—浮选工艺流程

7.3.5 弱磁选—浮选—强磁选工艺

弱磁选铁,非磁性产品浮选出萤石和稀土产品,浮选尾矿再用于强磁选,选别出磁性较强的赤铁矿等,其原则工艺流程见图 7.5。

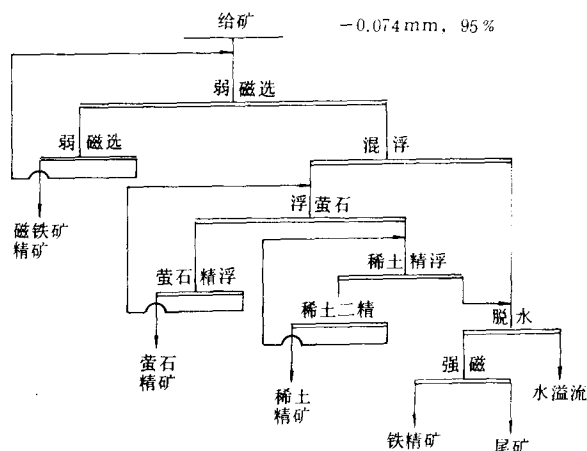


图 7.5 弱磁选—浮选—强磁选原则工艺流程

在强磁选工段采用的强磁选机为 2300mm 永磁环式磁选机(磁场强度 477.46~436.62 kA/m)。工业试验的平均结果为:原矿含 Fe 30.63%, F 9.66%, P 1.08%;铁精矿含 Fe 54.98%, F 2.64%, P 0.294%;铁回收率 65.35%,稀土浮选粗精矿含 REO 14~18%,回收率 20~30%,送重选车间提高稀土品位。

为了更有效地回收赤铁矿,也试验用过笼式永磁强磁选机和多梯度强磁选机,但由于磁选机磁场强度低(0.6~0.8T),铁矿物损失多和分选空间充满了小铁球或铁丝网,不能有效地

排除脉石矿物,铁精矿品位低,因此,尽管弱磁—浮选—强磁选工艺指标比过去的更好,但仍不能令人满意。

7.3.6 浮选——选择性絮凝脱泥工艺流程^[16]

根据矿物的自然可浮性首先进行分类,将萤石、稀土矿物混合选出,这样既保证了稀土矿物、铁矿物的最大限度回收,同时为降低铁精矿中磷、氟的含量创造了条件。该流程集中解决了稀土矿物与含钙钠矿物的分离,铁矿物与含铁硅酸盐矿物分离,萤石与重晶石、碳酸盐矿物和硅酸盐矿物分离等三个技术难题。优先浮选出易浮的稀土、萤石和脉石矿物,对确保铁精矿质量是有利的,为此,拟定出优先浮选稀土和萤石,选择性絮凝脱泥工艺。

(1) 稀土浮选。为了抑制易浮的重晶石、白云石、方解石、萤石和铁矿物等,强化稀土矿物的浮出,根据矿物性质和水玻璃对非硫化矿物的作用,烷基异羟肟酸盐对稀土矿物的捕收性能,以及碳酸钠从稀土矿物和碳酸盐矿物表面解吸烷基异羟肟酸的选择性,采用了水玻璃、碳酸钠、氟硅酸钠和烷基异羟肟酸铵分别为上述矿物的抑制剂,pH 调整剂和稀土矿物活化剂与捕收剂。矿石细磨至-0.074mm 占 96.8% 直接进入浮选。

稀土浮选的最佳矿浆 pH 值为 7.4~9,随着矿浆 pH 的提高,稀土精矿回收率提高,但品位下降。水玻璃对稀土矿物具有一定抑制作用,但对萤石、铁和脉石矿物显示了更强烈的抑制作用。同样,烷基异羟肟酸铵虽对萤石和铁矿物也有一定的捕收能力,但对稀土矿物具有良好的选择捕收作用,因此,水玻璃和烷基异羟肟酸铵是优先浮选稀土的主要药剂因素。

当磨矿粒度为-0.074mm 达 95% 的物料进行浮选时,对给矿为 $T_{Fe}32.0\%$, $F 13.5\%$, $REO 7.35\%$,得到稀土精矿产率 6.34%,品位 60.19%,稀土回收率为 51.33%。稀土中矿产率 14.96%,品位 17.92%,稀土回收率 35.74%。

(2) 萤石浮选。氧化石蜡皂和石油磺酸钠都是萤石捕收剂,对稀土和铁等也有捕收作用,前者捕收能力强,选择性差,后者正好相反。若二者按一定的比例混合,对改善萤石浮选和药剂用量极为有利,见图 7.6。

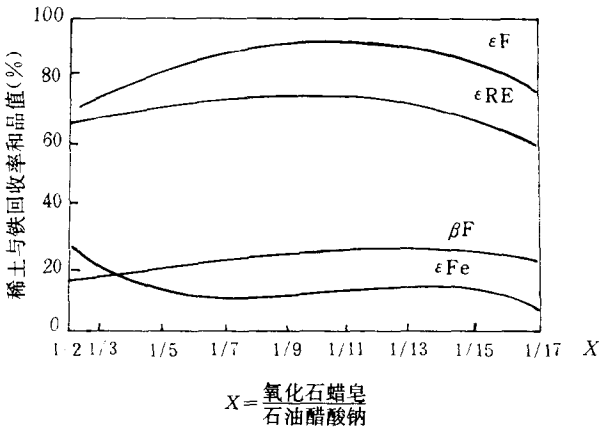


图 7.6 氧化石蜡皂与石油磺酸钠比对萤石浮选影响

采用混合捕收剂(氧化石蜡皂:石油磺酸钠=1:6~1:13),水玻璃作硅酸盐矿物抑制剂,碳酸钠作 pH 值调整剂,控制 pH 值为 9 的情况下进行萤石粗选。粗精矿脱泥后,同样添加上述药剂精选一次除去大部分铁矿物。然后,在 pH=9.5 进行萤石反浮选,抛弃重晶石与碳酸盐矿

物,再添明矾、水玻璃和石油发酵萃取物,控制 pH 为 7~7.5 精选 2~3 次,获得合格的萤石精矿,其精选结果见表 7.14。

表 7.14 萤石精选结果

产品	产率 (%)	含量(%)					分布率(%)				
		CaF ₂	BaSO ₄	SiO ₂	CaO ¹⁾	Fe	CaF ₂	BaSO ₄	SiO ₂	CaO ¹⁾	Fe
精 矿	45.53	88.53	0.20	0.80	1.03	2.62	63.06	1.37	11.96	17.60	13.65
中矿 4	12.57	69.12	1.92	3.51	2.15	8.42	13.59	3.67	14.62	10.11	12.16
中矿 3	12.29	36.61	3.56	5.16	2.20	19.40	7.04	6.73	20.93	10.14	27.29
中矿 2	15.64	29.35	4.96	9.32	2.18	24.00	7.18	11.93	48.51	12.74	43.00
反 浮	13.97	41.80	35.72	0.88	9.45	2.40	9.13	76.30	3.98	49.44	3.90
给 矿	100.00	63.34	6.53	3.01	2.67	8.36	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

1) 碳酸盐矿物中 CaO 含量。

(3) 铁矿物选择絮凝——脱泥分选。铁矿物与硅酸盐矿物选择性絮凝脱泥的先决条件是使入选物料细磨和添加有效分散剂,使其呈高分散的稳定悬浮体。

采用的分散剂是氢氧化钠和水玻璃,当物料磨至-0.018~0.003mm 大于 80% 时进行絮凝脱泥,脱完后结果列于表 7.15。

表 7.15 絮凝脱泥次数与铁指标

脱泥次数	产品名称	$\gamma\%$	$\beta\text{Fe}(\%)$	$\epsilon\text{Fe}(\%)$
一脱	铁精矿	88.50	59.70	97.09
	尾 矿	11.50	13.80	2.91
	给 矿	100.00	54.49	100.00
二脱	铁精矿	85.00	61.20	95.47
	中 矿	3.50	25.00	1.62
	尾 矿	11.50	13.80	2.91
	给 矿	100.00	54.49	100.00

可见多次脱泥,对提高铁精矿品位有利,但会降低铁的回收率。优先浮选稀土—萤石—絮凝工艺流程见图 7.7。

采用图 7.7 工艺流程对混合型矿样,碳酸盐矿物和钠辉石、钠闪石的含量分别高达 7.47% 和 16.72%,在适当调整药剂用量和粗精矿三次精选后,添加碳酸钠 300g/t 精选两次,同样获得满意结果,列于表 7.16。

表 7.16 混合型矿样浮选—絮凝脱泥分选结果

产品	产率 $\gamma(\%)$	品 位 $\beta(\%)$					回收率(%)			
		Fe	REO	F(CaF ₂)	BaSO ₄	P	Fe	REO	F	BaSO ₄
稀土精矿(I)	5.19	4.10	60.91	5.57	3.80		0.71	50.97	4.27	7.14
稀土精矿(II)	5.73	12.81	28.74	9.37	5.69		2.49	26.61	7.95	11.79
铁精矿	39.66	61.10	0.51	0.28	痕	0.038	82.61	3.23	1.62	
萤石精矿	6.25	2.85	0.99	43.41	0.14		0.61	0.97	39.91	0.36
萤石反浮选泡沫	7.39	2.92	4.03	11.12	23.66		0.75	4.84	12.37	64.28
综合尾矿	35.58	10.57	2.33	6.46	1.29		12.83	13.38	33.88	16.48
原 矿	100.00	29.33	6.20	6.79	2.82		100.00	100.00	100.00	100.00

该工艺流程进行了半工业试验,原矿含 T_{Fe} 为 30.34%, REO 6.79%, F8.88%, 经分选得到铁精矿 T_{Fe} 61.30%, F 0.18%, P 0.07%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.36%, 铁回收率 18.20%, 结果还

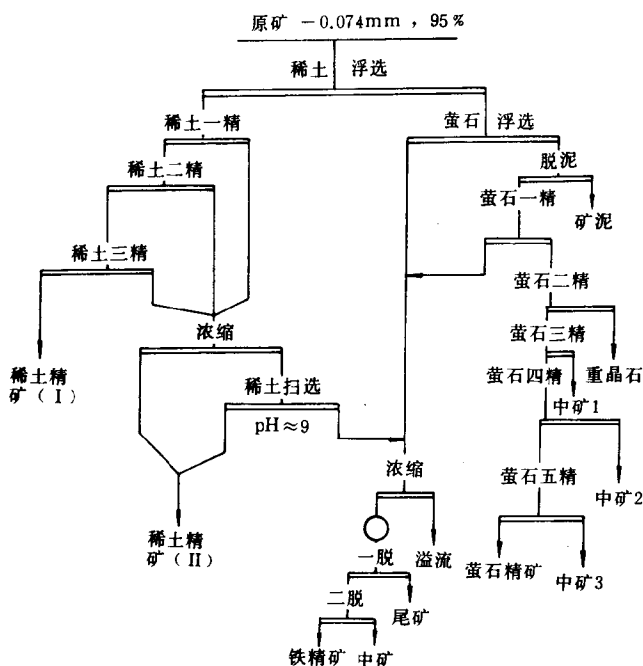


图 7.7 浮选—絮凝工艺流程

是令人满意。但在工业生产中,脱泥作业需要新鲜水,铁精矿粒度范围 $-25\mu\text{m}$ 占70.59%,过滤困难,水分太高,稀土分离浮选因脱药效果不佳,难以得到高品位稀土精矿。

7.3.7 优先联合选矿工艺

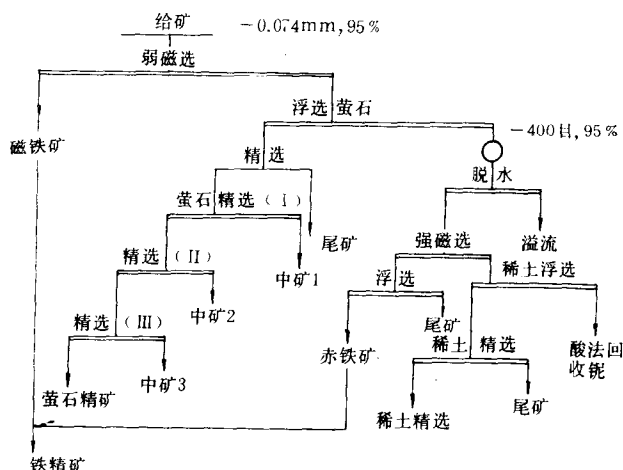
全流程采用优先联合选矿工艺,阶段磨矿阶段选别。按有用矿物可选性特点,依次选出磁铁矿、萤石、赤铁矿、稀土矿物和铌矿物,最终丢尾。用弱磁选矿回收磁性铁,用正浮选回收萤石,用强磁正浮选法回收赤铁矿,用正浮选-重选回收稀土矿物,用酸法回收铌。其原则工艺流程见图 7.8。

按图 7.8 工艺流程进行了小型试验,对含 T_{Fe} 30.87%, F 9.65%, P 0.96% 的原矿处理得铁精矿,铁 F_{Fe} 65.90%, F 0.347%, P 0.069%, $K_2O + Na_2O$ 0.425% m , 铁回收率 74.10%, 稀土精矿含 REO 68.18%, 回收率 19.65%, 萤石精矿含 CaF_2 85.99%, 回收率 16.61%, 该工艺选矿指标好,尤其是对于稀土能获得高品位稀土精矿,但磨矿粒度细,选矿流程较复杂。

7.3.8 弱磁—强磁—浮选工艺流程^[17]

白云鄂博矿石中的各种矿物之间比重差值均小于 2, 因此,用重选法不能很好地进行有效分离,有用矿物之间的浮选性能也十分相近,所以分选困难,比较比磁化系数则相差较大,且分布较宽,再加上磁选法加工费用低且产品不受药剂污染,有利于产品的深度加工。为此长沙矿冶院的余永富等人^[18]制定出弱磁—强磁—浮选工艺流程。

将原矿石磨至 -0.074mm 占95%的细度后进行弱磁—强磁选别。在分选过程中将矿物按磁强弱分成三部分。以弱磁选回收强磁性矿物,以强磁选回收假象赤铁矿及原生赤铁矿,并



使稀土矿物在强磁中矿中得以初步富集,脉石及大量矿泥从强磁尾矿中排除,这样就方便了进一步分选。

采用两种型号分选齿板箱, A 号分选齿板箱和 B 号分选齿板箱。由于后者的分选区间的磁力分布较均匀, 因此分选性比较好。

磁选得到的铁精矿包括弱磁铁精矿和强磁铁精矿,铁品位为 57.08%,含氟 2.37%,含稀土氧化物 1.98%,磁选铁精矿化学成分见表 7.17。

T _{Fe}	F	REO	Na ₂ O	K ₂ O	Nb ₂ O ₅	P	SiO ₂
57.08	2.37	1.98	0.50	0.20	0.07	0.24	5.00

氧化石腊皂、Aerosol-22、SR、烷基磺酸盐、SLM 等都能作为反浮降氟的捕收剂。SR 捕收剂浮选降氟性能比氧化石腊皂好。在用碳酸钠及水玻璃作调整剂及抑制剂反浮选手段降氟结果见表 7.18。

表 7.18 氧化石腊皂、SR 捕收剂反浮铁精矿指标

捕收剂(g/t)	产 品	产率(%)	T _{Fe} 品位(%)	F 品位(%)	T _{Fe} 回收率(%)	F 回收率(%)
氧化石腊皂 550	萤石泡沫	28.42	41.87	7.81	20.88	92.50
	铁精矿	71.58	63.02	0.25	79.12	7.50
	给 矿	100.00	57.00	2.40	100.00	100.00
SR 500	萤石泡沫	29.13	40.54	7.96	20.86	95.08
	铁精矿	70.87	63.23	0.17	79.14	4.92
	给 矿	100.00	56.63	2.44	100.00	100.00

SLM 捕收剂一个含芳基、羧基及磺酸基的新型捕收剂,EM₂ 和氧化石腊的混合物。EM₂ 系由混合脂肪酸与煤焦油馏分萘在催化剂作用反应而成。也可作为铁反浮选及药剂用碳酸钠和水玻璃作调整剂,经一粗三精分选,铁精矿品位达到 61%左右,作业回收率高达 95%左右,磷分别降到 0.8%和 0.13%左右。

铁的反浮选采用 SR 或 SLM 不仅能使单体萤石进入泡沫产品,而且使呈连生状态的萤石进入泡沫产品。此外,铁精矿中 MgO, BaO, S 等杂质也有较大幅度的降低。

经一次粗选,一次扫选及四次精选得到萤石及稀土泡沫产品作为浮选尾矿,扫选的槽内产品为浮选精矿。

由于强磁选抛去了尾矿,强磁中矿细泥较原矿有很大程度减少,有利于后续稀土选别作业。强磁中矿中与稀土矿物可浮性相近的脉石矿物较混合浮选泡沫的摇床精矿明显减少,见表 7.19 和表 7.20。

表 7.19 强磁中矿与摇床精矿成分比较(%)

元 素	T _{Fe}	F	REO	SiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	CaO	S
强磁中矿	15.68	7.00	15.30	16.46	2.32	1.13	12.50	0.63
摇床精矿	10.15	12.78	27.82	21.46	6.91	4.52	28.10	1.38

表 7.20 强磁中矿与摇床精矿矿物组成比较(%)

矿 物	氟碳铈矿	独居石	铁矿物	萤石	重晶石	磷灰石	白云石	硅酸盐
强磁中矿	12.50	5.80	22.90	14.60	1.90	3.20	9.00	17.00
摇床精矿	20.53	12.45	12.96	31.21	7.26	6.62	5.30	3.37

可见,虽然强磁中矿中稀土矿物品位较低,但萤石、重晶石、磷灰石等和稀土矿物浮游性相近的矿物明显减少,有利于稀土浮选。另外,摇床中矿是先由浮选再摇床得到精矿、稀土矿。

强磁中矿经脱水后进行稀土矿物浮选,采用水玻璃作脉石矿物抑制剂,H₂₀₅作捕收剂,J₂₁₀为起泡剂,控制 pH 为 9.5,在 3A 浮选机上,浮选矿浆浓度为 35~46%,矿浆温度 35~45℃,经过一次粗选,一次扫选,二次精选,得到稀土精矿和稀土次精矿。其工艺流程见图 7.9。

应用图 7.9 的弱磁—强磁—浮选工艺流程对混合型矿样和云母型矿样进行扩大分选试验,得到分选指标列于表 7.21。

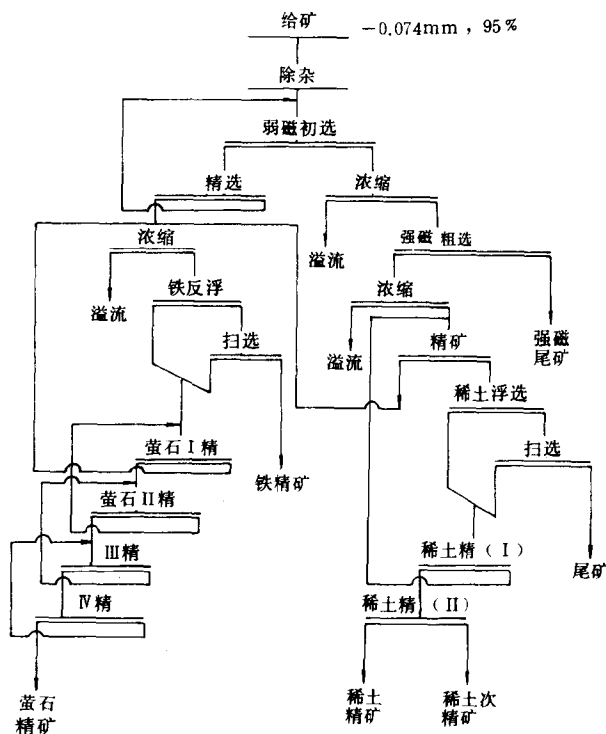


图 7.9 弱磁—强磁—浮选原则工艺流程

表 7.21 弱磁—强磁—浮选流程工业试验指标

产 品	产率(%)	品位(%)			回收率(%)		
		T _{Fe}	F	REO	T _{Fe}	F	REO
铁精矿	43.90	60.54	0.85		79.17	4.46	
萤石稀土泡沫	5.32	25.00	13.01		3.96	8.27	
强磁选尾矿	33.25	7.58	18.47		7.51	73.37	
稀土精矿	1.69	4.21		61.44	0.21		18.81
稀土次精矿	2.31	13.64		39.91	0.94		16.70
浮选稀土尾矿	12.95	20.88		2.65	8.05		6.21
原 矿		33.57	8.37	5.52			

值得一提的是强磁选给矿负荷必须在生产上严加控制^[19]。由于稀土矿物和赤铁矿的磁性差异较大,赤铁矿优先占据磁场强度较高的位置。随着强磁选给矿量增大,赤铁矿被捕集越多,稀土矿物也越容易进入尾矿,导致稀土的回收率下降。扩大连续试验、工业分流试验和工业生产均采用 Shp 型(仿琼斯)磁选机,聚磁介质齿板与其组装形式和工艺条件基本相同,主要是强磁选负荷(实际给矿量与设计最大处理量之比)不同,大量统计结果如表 7.22 所示。随着强磁选负荷增加,强磁中矿的稀土品位(机械夹杂)和回收率下降。因而,提高稀土选别指标的有效途径是:(1)改进聚磁介质形式,提高强磁选机的降磁介质的有效作用面积;(2)稳定均匀给矿;(3)加强隔渣作业及磁铁矿选别作业,并及时高效地清洗齿板,避免齿板的机械堵塞和

磁性堵塞。

表 7.22 强磁选负荷对稀土选别的影响

规模指标	强磁选机	场强 (T)	设计处理 量(t/h)	实际处理 量(t/h)	负荷 (%)	原矿 REO(%)	强中矿(%)	
							品位	回收率
扩大连续试验	Shp-700	1.5	5	0.3	6	6.66	19.92	56.29
工业分流试验	Shp-700	1.5	5	3.5	70	5.52	13.58	41.82
工业生产	Shp-3200	1.4	80	70	87	5.51	10.78	29.19

强磁中矿 REO 品位较原矿富集了 2 倍,干扰浮选 $-10\mu\text{m}$ 矿泥含量减少了 21.50%,与技术改造前的稀土浮选原料—混合浮选泡沫的重选精矿相比,可浮性和稀土矿物类似的脉石矿物含量显著降低,而易于和稀土矿物浮选分离的铁矿物、硅酸盐矿物比例较大,且未受任何药剂的污染,为稀土浮选创造了良好条件。采用与技术改造前相同的水玻璃、 H_{205} 、 J_{103} 药剂组合,改一粗三精流程为一粗一精(或二精)流程,很方便地按市场需求生产各种品级的稀土精矿,稀土浮选作业回收率提高 10%,达到 70%以上。稀土浮选药剂价格昂贵,药剂成本占改造新增成本的 70%左右,有必要研制价格低廉的代用品或配合作用合适的添加剂、辅助捕收剂,充分发挥药效,降低药剂用量,特别是捕收剂 H_{205} 用量。

弱磁—强磁—浮选工艺是目前最先进的工艺,它的发明使白云鄂博矿综合利用上了一个新的台阶,可谓为一个重要里程碑。其应用于生产后创造了可观的经济效益,为此,被评为 1992 年中国十大科技成果奖。

7.3.9 优质稀土精矿的回收^[20,21]

重选和泡沫分选得到的稀土精矿,品位都在 30%左右,不能满足冶炼工艺要求,必须进一步处理,得到优质稀土精矿。

(1) 重选粗精矿回收优质稀土精矿。重选得到的粗精矿中的矿物组成是十分复杂的,与稀土矿物伴生的钙、钡矿物,尤其是重晶石,在重选过程中得到了成倍富集。此外重选粗精矿的矿物组成波动范围比较大。其主要矿物组成:氟碳铈矿 23~26%,独居石 10~20%,重晶石 12~24%,萤石 14~15%,磷灰石 4~5%,赤铁矿 10~20%,同时还含有少量的方解石、白云石、磁铁矿和硅酸盐矿物。

用 N—羟基环烷酸酰胺作稀土矿物的捕收剂进行粗选。在粗选作业中适当加大水玻璃用量,可提高稀土品位,并使大量的重晶石、萤石、磷灰石和铁矿物受到强烈抑制,矿浆的 pH 值必须控制在 9.5 左右为宜。矿浆介质 pH 值若过高(>11),稀土回收率会下降,粗选作业的分选结果见表 7.23。

表 7.23 粗选作业的分选结果

产 品 名 称	产率 (%)	品 位 (%)					回收率 (%)				
		REO	Fe	F	CaO	BaO	REO	Fe	F	CaO	BaO
粗精矿	36.82	58.96	5.6	7.10	2.47	6.40	86.31	13.87	30.05	6.73	9.55
尾 矿	63.18	5.46	20.24	4.14	19.82	35.09	13.09	86.13	69.95	93.27	90.45
给 矿	100	24.80	14.85	8.70	13.48	24.64	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

可见一次粗选就获得品位为 48~58%,回收率为 84~92%的粗精矿。精选作业的目的,在

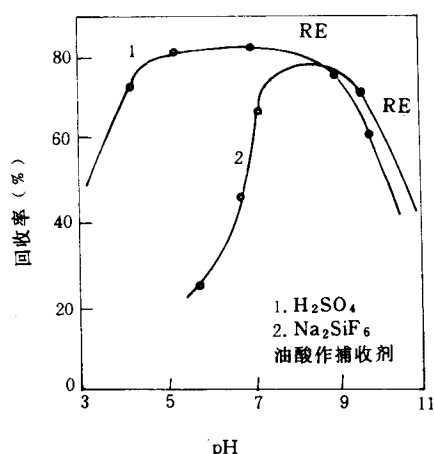


图 7.10 不同的调整剂对稀土浮选的影响

于较彻底地排除粗选时留下的脉石夹杂。在精选作业中添加水玻璃不益于强化精选过程的选择性,由于物料的不同,要求浮选工艺有较大的灵活性。

一般来说,要获得品位大于 68% REO 的高纯稀土精矿,要求粗选产品的稀土氧化物含量不低于 52%,否则势必导致增加精选次数。

由于重选粗精矿是先浮选后重选得到的,因此,在一段的浮选中,表面受到污染,要求进行活化才能分选,用于活化的试剂为氟硅酸钠,调整 pH 值的有硫酸和氟硅酸钠,两种药剂调节 pH 值的稀土回收率见图 7.10。

用 H₂SO₄ 作调整剂,可浮选的 pH 范围宽,但选择性较差。而用氟硅酸钠,可选的 pH 范围较窄,选择性较好,且可活化矿物,因此是较好的 pH 值调整剂。

入选物料中的氟碳铈矿与独居石占有率的比值越高,则有益浮选,氟碳铈矿比独居石易浮游,矿料粒度越细,也越有利于获得高品位的优质稀土精矿。根据上述的药剂制度,稀土浮选结果列于表 7.24。

表 7.24 重选粗精矿回收优质稀土精矿的选矿指标

物料 编号	优质稀土矿			稀土次精矿			尾 矿			给矿品位 (%)
	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	
NO. 1	28.33	68.45	60.32	25.93	38.22	30.86	45.74	6.20	8.82	32.14
NO. 2	74.85	69.14	68.18	11.97	38.18	18.13	63.18	5.46	13.69	25.20

(2) 混合泡沫中浮选稀土精矿。原矿先经浮选得到混合泡沫产品,其组成见表 7.25。

表 7.25 混合泡沫中主要矿物含量

矿石类型	氟碳铈矿	独居石	萤石	磷灰石	重晶石	碳酸盐矿物	铁矿物	硅酸盐矿
萤石型矿 泡 沫	9.49	6.66	49.75	4.72	10.12	2.39	12.00	4.00
混合型矿 泡 沫	14.86	5.14	33.92	7.00	8.00	20.00	10.00	

这些混合泡沫中矿物表面吸附大量脂肪酸捕收剂,油酸以物理吸附和化学吸附形成油酸钙形式覆盖在矿物表面,使矿物失去原有的表面性质,直接浮选是困难的,需经脱药处理,脱除矿物表面捕收剂膜。另外,由于矿石中稀土矿物嵌布粒度极细,一般在 10~70μm,而小于 40μm 占 77%,这样矿石必须细磨才能单体解离,造成易碎矿物过磨,次生矿泥增多,另一方面

矿粒微细比表面大,吸附能力强与捕收剂作用选择性差,这些都影响分选效果,因此在选别前进行脱泥是必要的。

1) 混合泡沫预先脱药。从矿物表面脱去覆盖药膜的方法很多,一般的物理方法有:水洗、再磨、加热、电流作用及超声波等。化学方法有:硫化钠、活性炭吸附、硫酸处理等。李芳积针对泡沫特性采用氧化剂漂白粉解吸脱药、水洗脱药和离心选矿机脱药。

漂白粉脱药。漂白粉的作用与其水解后生成原子氧有关,它能分解药剂,破坏矿物表面捕收剂膜,清洗矿物表面的作用。具体方法是将漂白粉加入混合泡沫中进行搅拌,随后用水稀释至4%以上的浓度,浓缩沉淀,脱除矿浆中的药剂,再用羟肟酸铵浮选稀土。稀土品位可达60%以上,回收率也大于60%。

水洗脱药。混合泡沫产品用水冲洗至矿浆浓度2~4%,浓缩脱水排除矿浆中的药剂。然后用羟肟酸浮选稀土。只有当冲洗水量达到稀释浓度小于4%时,才能得到含REO>60%的稀土精矿,稀释浓度为5.5%,稀土精矿品位只有58%。

离心选矿机脱药。离心选矿机不仅可脱药,而且可脱去部分矿泥,因此,混合泡沫经离心选矿机处理后,用羟肟酸铵浮选稀土。三种脱药方法对分选效果的影响列于表7.26,就其分选指标而言,以漂白粉脱药法效果最好,水洗和离心选矿机次之。

表 7.26 三种脱药方法选别指标的比较

脱药方式	粗 选				稀土精选	
	品位(%)		回收率(%)		品位(%)	回收率(%)
	REO	F	REO	F	β REO(%)	ϵ (%)
漂白粉法	47.60	10.09	81.51	13.79	60.22	64.90
水 洗	46.25	10.51	81.06	15.62	60.14	56.33
离心选矿机	49.48	10.25	70.32	12.83	60.49	56.35

2) 脱泥。稀土精选前脱泥,可排除矿泥对精选的干扰,有利于获得高品位稀土精矿。由于矿浆中含有过量水玻璃的存在,矿泥处于高度分散状态,给脱泥创造了有利条件。粗精矿脱泥对精选指标影响见表7.27。可见脱泥稀土品位更高,精选效果更好。

表 7.27 粗精矿脱泥的精选指标

脱泥作业	产品名称	产率 γ (%)	品位 β REO(%)	回收率 ϵ REO(%)
不脱泥	稀土精矿	15.55	59.10	48.93
	稀土精矿	18.16	58.87	56.08
脱 泥	稀土精矿	13.44	64.20	45.95
	稀土精矿	15.47	63.09	57.55
	稀土精矿	15.31	63.02	50.66

稀土和萤石混合泡沫产品经一次脱泥,一次精选,多次扫选可获得高品位的稀土精矿,其选矿工艺流程见图7.11。

根据图 7.11 工艺流程,对混合泡沫产品进行处理,小型和连续试验结果见表 7.28。

表 7.28 混合型泡沫分选的小型和连续试验结果

试验规模	产 品	产率 $\gamma(\%)$		品位 $\beta(\%)$		回收率 $(\%)$			
						REO		F	
		泡沫	原矿	REO	F	泡沫	原矿	泡沫	原矿
小型试验	稀土精矿	15.55	4.92	61.01	7.51	63.38	51.35	6.06	5.30
	稀土次精矿	3.40	1.08	48.58	8.62	10.58	8.57	1.52	1.33
	稀土中矿	11.19	3.54	17.48	13.03	13.88	11.25	8.05	7.04
	尾 矿	69.86	22.10	4.84	23.29	12.16	9.85	84.37	73.78
	给 矿	100.00	31.64	14.97	19.28	100.00	81.02	100.00	87.45
连续扩大 试 验	稀土精矿	11.34	3.27	61.78	7.51	46.50	33.94	4.56	3.73
	稀土次精矿	20.91	6.03	28.32	13.93	38.86	28.37	15.78	12.91
	尾 矿	67.75	19.54	3.28	21.88	14.64	10.69	79.66	65.19
	给 矿	100.00	28.84	15.19	18.59	100.00	73.00	100.00	81.83

混合泡沫产品经脱药分离、脱泥精选、小型试验可获得 REO>60%,回收率>50%(对原矿为>40%)的高品位稀土精矿,和 REO>30%,回收率>50%(对原矿>20%)的稀土次精矿,稀土精矿总回收率>75%(对原矿>60%)。

(3) 重选粗精矿的浮-磁联合分选高品位稀土精矿。包钢选矿厂采用 N-环基羟肟酸铵浮选稀土,泡沫产品再经摇床重选所得的稀土粗精矿,稀土品位只有 50~60%,回收率 50%左右,其中有害杂质 Fe,CaO 和 BaO 含量分别在 3~8%,4~8%和 2~3%,必须进一步精选才能满足冶金工业要求。张新民等采用新型捕收剂 802

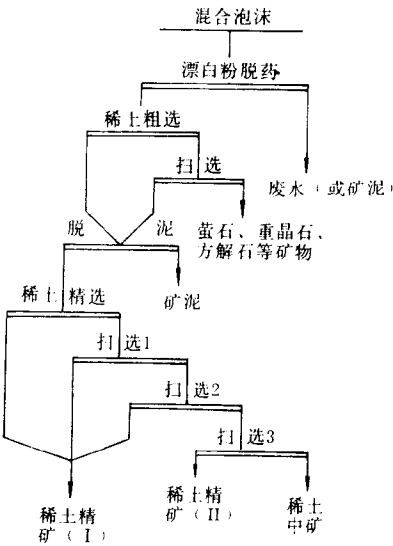


图 7.11 混合泡沫浮选分离稀土精矿原则工艺流程

和 813 进行捕收,水玻璃作为脉石矿物抑制剂,氟氢化钠作为稀土矿物活化剂,用氢氧化钠作为稀土浮选的矿浆 pH 值调整剂,其最佳 pH 值为 7.5~9.0,稀土浮选最佳浮选矿浆浓度和温度为 25~30%和 30~35℃,适当地降低浮选矿浆浓度和温度,对提高稀土精矿品位有利。

稀土浮选精矿再进行中等磁选和强磁选除

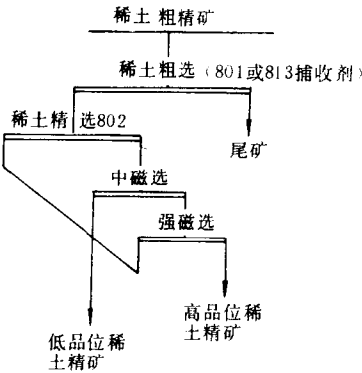


图 7.12 稀土粗精矿浮选-磁选工艺流程

去部分铁矿物、含铁硅酸盐矿物和易浮脉石矿物是获得优质稀土精矿的有效方法,最佳的中磁选和强磁选磁场的强度各为 318.308~397.885kA/m 和 1273.232~1432.386kA/m。其工艺流程见图 7.12。

按图 6.11 工艺流程进行分选,得到的试验结果列于表 7.29。获得稀土品位 REO70%,回收率 70%左右的优质稀土精矿。

表 7.29 稀土粗精矿浮选—磁选工艺选别结果

试料 编号	产 品	产 率 (%)	品位(%)			回收率(%)		
			Fe	REO	F	Fe	REO	F
No. 1	高品位稀土精矿	35.54	1.13	70.26	5.60	6.06	73.25	23.12
	低品位稀土精矿	16.72	3.41	30.80	9.09	8.64	15.10	17.65
	尾 矿	47.74	11.80	8.31	10.69	85.30	11.65	59.23
	给 矿	100.00	6.60	34.09	8.61	100.00	100.00	100.00
No. 2	高品位稀土精矿	32.29	1.80	70.76	5.45	5.49	69.69	17.60
	低品位稀土精矿	16.98	6.60	38.34	11.01	10.59	19.85	18.75
	尾 矿	50.73	17.48	6.76	12.56	83.92	10.46	63.70
	给 矿	100.00	10.57	32.79	10.00	100.00	100.00	100.00

7.4 氟碳铈矿和独居石的分离

前面分选得到稀土精矿都是氟碳铈矿和独居石的混合物。由于两种矿物分子结构不同,冶金工艺存在很大差别,要求两种矿物相互分离,得到单一的氟碳铈矿和独居石矿。

欲获单一的氟碳铈矿和独居石,需解决和其它矿物的分离和混合稀土精矿之间的分离。虽然物料中矿物粒度组成较均匀,含泥量也少,但由于已被药剂作用过,可浮性更为接近,采用单一浮选的方法分离,困难较大,因此,必须寻找更有效的浮选药剂。

第一步除杂采用水玻璃、氟化铵和 802 分别作为脉石矿物抑制剂和稀土矿物活化剂与捕收剂,控制浮选介质 pH 值为 7~8.5 能有效地分离出杂质矿物,得到混合稀土精矿品位可高达 68%。

7.4.1 氟碳铈矿和独居石的分离研究^[22~24]

张新民分别进行了浮选 pH 值、捕收剂、抑制剂和起泡剂筛选和用量的探索性的试验研究结果见图 7.13~7.16。

从这些图上可以看到氟碳铈矿和独居石的最佳浮选介质 pH 值为 5~6,在弱酸性介质中,采用明矾作为独居石抑制剂,邻苯二甲酸或 802 作为捕收剂,可以实现氟碳铈矿和独居石矿的分离。

在捕收能力上,邻苯二甲酸优于 802,而且邻苯二甲酸系苯酐水解产物,所以生产中可直接用苯酐加热水解配制,有利于提高其经济效益。由于 802 和邻苯二甲酸的起泡能力弱,加些 ADTM 起泡剂,有利于提高分选效果。

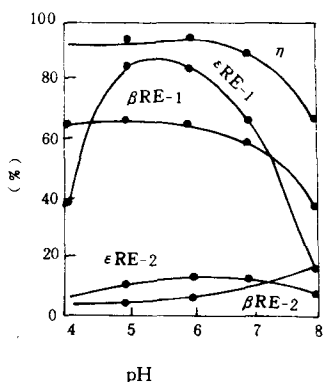


图 7.13 pH 值对稀土矿物分离的影响

1. 氟碳铈矿; 2. 独居石;

η 为精矿中氟碳铈矿占有率

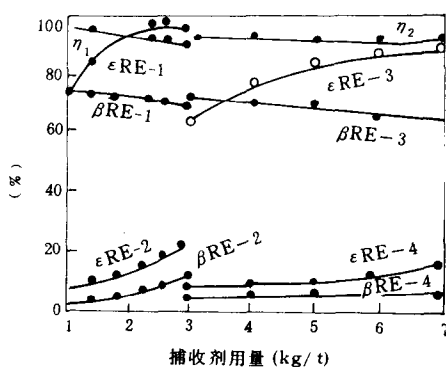


图 7.14 捕收剂用量对稀土矿物分离的影响

邻苯二甲酸; 1. 氟碳铈矿; 2. 独居石;

η_1 为精矿中氟碳铈矿占有率

802 液体; 3. 氟碳铈矿; 4. 独居石;

η_2 为精矿中氟碳铈矿占有率

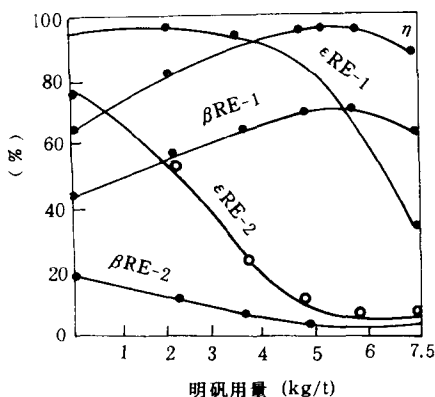


图 7.15 明矾用量对稀土矿物分离的影响

1. 氟碳铈矿; 2. 独居石;

η 为精矿中氟碳铈矿占有率

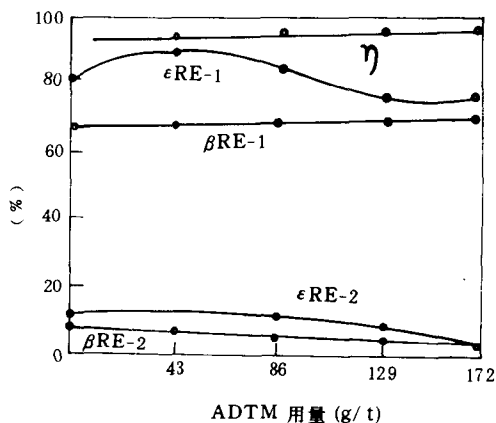


图 7.16 ADTM 起泡剂用量对稀土矿物分离的影响

1. 氟碳铈矿; 2. 独居石;

η 为精矿中氟碳铈矿占有率

7.4.2 分选工艺研究

根据氟碳铈矿和独居石分选的基础研究进行了工业试验,两种矿物的分选原则流程见图 7.17,试验结果列于表 7.30,产品的多元素分析列于表 7.31,实现了氟碳铈矿和独居石的分离,得到稀土品位 73.44% 的单一氟碳铈矿精矿,回收率为 62.62%,氟碳铈矿占有率为 96.09%,独居石回收率 42.76%,占有率 95.22%,其中稀土品位 REO 67.96% 的单一独居石精矿和部分混合稀土精矿。

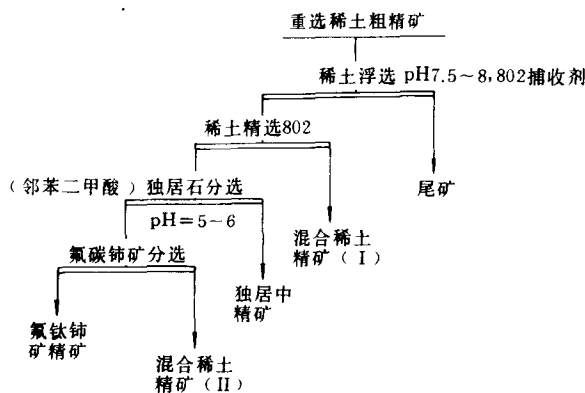


图 7.17 氟碳铈矿与独居石分离原则流

表 7.30 氟碳铈矿与独居石分离结果

产 品	产率 (%)	品位(%)		回收率(%)		氟碳铈矿中 占有率(%)
		氟碳铈矿	独居石	氟碳铈矿	独居石	
氟碳铈矿精矿	16.97	70.57	2.87	62.62	4.25	96.09
独居石精矿	7.99	3.25	64.71	1.31	42.76	4.78
混合稀土精矿(I)	4.12	41.20	20.67	8.89	7.03	66.59
混合稀土精矿(II)	20.36	17.83	17.58	18.87	29.62	50.35
尾 矿	50.56	3.15	3.95	8.31	16.54	44.37
给 矿	100.00	19.13	12.09	100.00	100.00	61.22

表 7.31 精矿多元素分析(%)

产 品	REO	F	Fe	CaO	P ₂ O ₅	BaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
氟碳铈矿精矿	74.10	7.65	0.82	2.34	1.56	0.10	0.35	0.44	/	0.078
独居石精矿	68.20	2.02	1.12	1.86	27.36	0.12	/	0.58	/	0.055
混合稀土精矿(I)	61.60	7.30	2.02	2.80	2.70	0.30	/	0.88	0.16	0.075
混合稀土精矿(II)	34.94	11.22	2.18	18.20	0.79	2.95	0.52	0.73	0.34	0.07

王国强等采用 L₂₄₇ 新型捕收剂代替邻苯二甲酸, 在其它药剂一样的条件下, 也进行了从混合矿中分选氟碳铈矿工业试验。在分离浮选时 pH≈4.5~5, 浮选的矿浆浓度 24%, 浮选温度 24℃ 左右, 一次分离粗选, 二次分离精选得到氟碳铈矿精矿平均含 REO 66.43%, 稀土回收率 27.82%, 氟碳铈矿纯度达 97.36%。此外还有混合稀土精矿(I)和混合稀土精矿(II), 其稀土回收率分别为 31.65%和 35.51%, 品位为 55.22%和 31.55%, 分选结果较好。

7.4.3 混合矿全浮分离氟碳铈矿和独居石^[25]

入选原矿属于白云鄂博主、东矿中贫氧化矿。矿石实测比重 4.01, 含可溶性铁 30.37%, REO 5.45%。原矿磨至 95%、-0.074mm, 筛析结果表明, 氟碳铈矿和独居石中的 REO 有 90%, 集中在 50μm 以上的粒级的 REO 占有率为 8%左右。

依据混合矿主要矿物的物理化学性质, 矿物的可浮性差异及其粒度物性, 并结合包钢选矿厂已建生产铁精矿为主的现状。拟定了全浮选工艺流程图 7.18 所示。

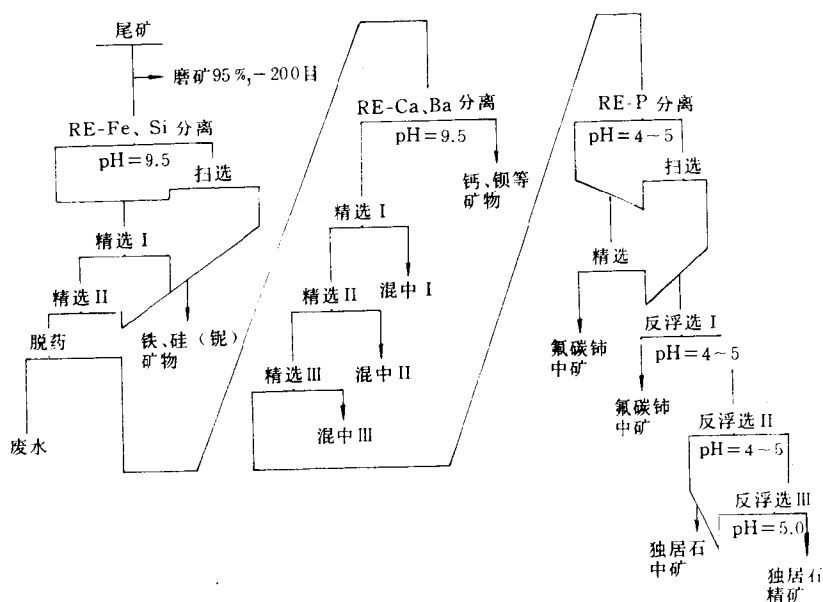


图 7.18 全浮工艺流程图

表 7.32 流程试验结果

	产品名称	产率 γ (%)	品位(%)			回收率(%)			纯度 η (%)
			β REO	β RE-F	β RE-P	ϵ REO	ϵ RE-F	ϵ RE-P	
全流程指标*	氟碳铈精矿	2.24	69.48	66.14	3.34	28.55	41.97	3.89	95.19
	独居石精矿	0.45	63.12	2.60	60.52	5.23	0.33	14.25	95.89
	氟碳铈中矿	0.62	57.61	40.83	16.78	6.49	7.10	5.36	70.88
	独居石中矿	0.40	54.57	17.92	36.65	2.92	2.0	7.51	67.16
	混合中矿	9.18	17.71	8.99	8.72	29.79	23.36	41.61	
	混合尾矿	21.18	1.67	0.86	0.81	6.48	8.96	6.40	
	矿泥	3.22	8.68	6.56	2.12	5.15	3.59	5.15	
	混浮尾矿	62.71	1.25	0.79	0.46	14.39	14.83	14.39	
	原矿	100.00	5.46	3.53	1.93	100.00	100.00	100.00	
精矿综合指标	氟碳铈精矿	2.24	69.48	66.14	3.34	28.55	41.97	3.89	95.19
	独居石精矿	0.45	63.12	2.60	60.52	5.24	0.33	14.25	95.89
	混合精矿	1.01	56.28	31.88	24.40	10.40	9.10	12.87	56.65
	混合中矿	9.18	17.72	8.99	8.73	29.79	23.36	41.61	50.74
	合计	12.88	31.35	20.49	10.86	73.98	74.76	72.62	65.36

注:混合尾矿系综合回收铁的给矿,混浮尾矿系萤石粗精矿

全浮工艺包括三个大选区:(1) 氟碳铈矿,独居石混合稀土矿物同铁,硅矿物分离;(2) 氟碳铈矿,独居石混合稀土矿物同钙钠矿物的分离;(3) 氟碳铈矿同独居石的分离。

按照确定的浮选工艺参数进行了四批流程试验,流程试验结果见表 7.32。最终指标,氟碳铈矿含 REO 69.48%,纯度 95.19%,对原矿回收率 41.97%;独居石矿含 REO 63.12%,纯度 95.89%,独居石回收率 14.25%;含 REO 56.20%和 REO 17.72%的混合稀土中矿,稀土总回收率 73.98%。

在氟碳铈矿与独居石的浮选分离中,矿浆采用弱酸性介质(pH 5.5~6.0),用铝盐和 210, R-4 号的组合药剂优先浮选氟碳铈矿。在这种条件下磷酸稀土被抑制,然后分别精选 1~2 次,则可得到纯度大于 95%的氟碳铈矿和独居石两精矿,结果见表 7.33。

表 7.33 氟碳铈矿与独居石浮选分离试验结果

产品名称	产率 γ (%)	品位(%)						精矿相对纯度
		β REO	β RE-F	β RE-D	ϵ RE-F	ϵ RE-D		η (%)
氟碳铈精矿	56.61	69.44	67.28	2.16	67.45	84.88	8.56	96.08
独居石精矿	10.24	59.91	2.80	57.11	10.38	0.64	40.92	95.33
氟碳铈中矿	29.43	39.25	21.59	17.66	19.52	14.16	36.36	55.01
独居石中矿	3.72	58.25	3.86	54.39	3.67	0.32	14.16	93.39
给 矿	100	59.19	44.87	14.32	100	100	100	

混合矿的全浮工艺,先用脂肪酸解决稀土与铁及硅矿物的分离,而后用 H_{205} 在碱性介质中把稀土与钙、钡矿物分开,再用 R-4 号捕收剂在弱酸性中把氟碳铈矿与独居石分开。

全浮工艺可以获得四种稀土精矿产品,即氟碳铈精矿、独居石精矿、高品位混合稀土精矿和中品位混合稀土精矿。后两种产品专供冶炼稀土合金原料,前两者供国内外提取分离稀土氧化物、稀土金属等。

7.5 铌矿物和钽的回收^[26,27]

白云鄂博矿床主东矿贫氧化矿中 Nb_2O_5 储量很大,原矿含 Nb_2O_5 0.1%~0.14,主要铌矿物有铌铁矿、钽铁金红石、易解石和黄绿石四种。铌分散程度很高,约有 15~20%的铌呈类质同象或极细小包裹体赋存于铁矿物、稀土矿物、含铁硅酸盐等矿物中,其中选矿能回收的铌矿物主要有铌铁矿和钽铁金红石。矿石中铌物相分析结果列于表 7.34。

表 7.34 中贫氧化矿铌物相分析结果

铌物相	铌铁矿	铁红金红石	易解石	黄绿石	分散相	合 计
Nb_2O_5 (%)	0.038	0.031	0.006	0.010	0.017	0.103
分布率(%)	37.26	30.39	5.88	9.80	16.67	100.00

稀土浮选尾矿含 Nb_2O_5 达到 0.27%, Nb_2O_5 分布率为铌铁矿 39.93%,钽铁金红石 32.14%,黄绿石 6.90%,易解石 10.71%,矿物组成比较简单,脉石矿物主要为硅酸盐矿物、萤石和碳酸盐矿物,含量分别为 40%,18%和 10%。另外,铁矿物占 25%左右,可利用铌矿物的浮游性与赤铁矿、褐铁矿的浮游性接近这一特性,浮选得到富铌铁精矿,作为高炉—转炉—电炉流程火法提铌的原料。经过稀土浮选作业,细泥含量进一步减少,—16 μ m 仅占 10%左右,为

铌矿物浮选提供了良好条件。

稀土浮选尾矿采用硫酸调整矿浆 pH 至 5.5, 用羧甲基纤维素(CMC)作脉石矿物萤石, 含铁硅酸盐和碳酸盐的抑制剂, 六氟硅酸钠为活化剂, 用 $C_5 \sim C_9$ 羟脂酸作捕收剂, 控制浮选浓度和矿浆温度分别为 35~40% 和 30℃, 经一次粗选三次精选, 得到含 Nb_2O_5 0.82%, T_{Fe} 47.77% 的富铌铁精矿。在该流程中 Nb_2O_5 作业回收率为 74.89%, 对原矿的回收率为 23.96%, 其工艺流程见图 7.19。

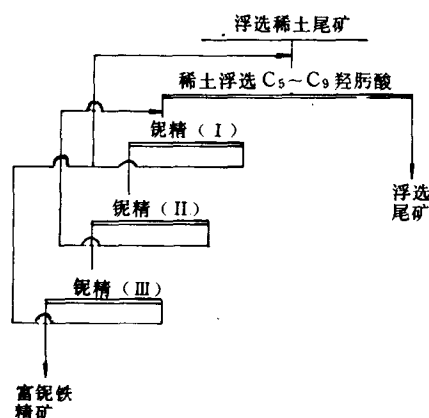


图 7.19 铌浮选工艺流程

白云鄂博中贫氧化矿中氧化钪 Sc_2O_3 含量高达 120ppm, 为国内外含钪资源的数倍, 而且储量很大, 有很大的综合回收价值。钪在浮选铌后的尾矿中, 进一步富集达 227~248ppm, 继续用浸出等手段可回收氧化钪。

但由于对钪的回收工作刚开始, 许多工作还有待进一步深入研究。今后应该进一步考查钪的赋存状况, 嵌布粒度及在选矿中的去向, 提出合理的综合回收钪的选矿和提取工艺流程。

总之, 白云鄂博矿属于资源极其丰富, 成分极其复杂, 选矿极其困难的多金属共生矿石。

就目前的选矿水平而言弱磁—强磁—浮选联合工艺流程是较好的选矿工艺流程, 对白云鄂博复杂的矿石性质适应能力强, 工艺流程较简单, 容易操作

管理。 H_{205} 是稀土矿物浮选的特效捕收剂, 浮选性能良好。邻苯二甲酸和 L_{249} 捕收剂解决了氟碳铈矿和独居石的分离, 使白云鄂博的稀土选矿得到较大的发展。

尽管这样白云鄂博的选矿工艺仍有许多工作要做, 进一步提高稀土的回收率和铁精矿的品位, 降低铁精矿中 ThO_2 含量及铌矿物、萤石、重晶石和钪的综合回收问题, 还需要进一步进行多学科联合攻关。我们期待丰富的白云鄂博矿产资源能得到充分的利用。

参考文献

- [1] 余永富, 矿冶工程, 1992, Vol. 12, No. 1, 69.
- [2] 曹佳宏, 矿冶工程, 1992, Vol. 12, No. 1, 40.
- [3] 余永富, 矿冶工程, 1992, Vol. 12, No. 1, 10.
- [4] 张新民, 矿产综合利用, 1980, No. 1, 34.
- [5] 宋常青, 赵建春, 中国稀土学会第三届学术年会论文集, 包头, 第一分册, 1994, 156.
- [6] 李芳积, 稀土, 1980, No. 3, 8.
- [7] 向井滋等, 浮选, (日文), 1984, Vol. 31, No. 3, 61.
- [8] 孟颖, 稀土, 1985, No. 2, 37.
- [9] 张新民, 稀土, 1980, No. 1, 1.
- [10] 徐根灿, 稀土, 1987, No. 4, 54.
- [11] 曾兴兰, 稀土, 1983, No. 1, 73.
- [12] 杨锡惠, 有色金属, 1987, No. 1, 9.
- [13] 余永富等, 矿冶工程, 1984, Vol. 4, No. 4, 29.

- [14] 任 俊, 稀土, 1987, No. 69。
- [15] 黄锡武, 矿山, 1987, Vol. 3, No. 4, 19。
- [16] 冶金工业部包头冶金研究所等, 稀土, 1983, No. 1, 61。
- [17] 程建国等, 有色金属(选矿部分), 1991, No. 1, 6。
- [18] 余永富等, 矿冶工程, 1992, Vol. 12, No. 1, 58。
- [19] 陈泉源、余永富, 中国稀土学会第三届学术年会论文集, 包头, 第一分册, 1994, 147。
- [20] 张新民等, 矿产综合利用, 1983, No. 4, 31。
- [21] 孟 颖等, 稀土, 1982, No. 3, 58。
- [22] 张新民等, 矿产综合利用, 1984, No. 1, 14。
- [23] 王国强等, 稀土, 1985, No. 2, 49。
- [24] 夏宗光, 矿产综合利用, 1987, No. 3, 40。
- [25] 李芳积等, 中国稀土学会第三届学术年会论文集, 包头, 第一分册, 1994, 143。
- [26] 余永富等, 稀有金属, 1991, Vol. 15, No. 3, 161。
- [27] 陈泉源等, 矿冶工程, 1992, Vol. 12, No. 1, 45。

第八章 风化壳淋积型稀土矿

8.1 风化壳淋积型稀土矿的发现及命名

(1) 风化壳淋积型稀土矿的发现^[1,2]。风化壳淋积型稀土矿的发现,从浸取工艺的研究到今天大规模工业开采仅有 20 几年的历史,大致可分为三个阶段。

1) 风化壳淋积型稀土矿的发现及浸取工艺。1969 年江西省地质局九〇八大队四分队,在龙南县足洞地区开展 1:50000。区域普查时,发现花岗岩风化壳中有稀土异常现象,这种风化壳中的稀土比西华山钨矿中还高。但按常规进行重选淘洗,所得重砂很少。稀土越选越少,无法回收。稀土往哪里去了?当时一直是个迷。后来人们偶然在选矿废水中发现了稀土。就把该矿定为“七〇一矿”,以纪念这种矿的发现时间。

随后,九〇八地质队、江西省地质实验室、江西有色冶金研究所(赣州有色冶金研究所)、中国地质科学院地矿研究所、四川矿产综合利用研究所等单位,从 1970 年至 1973 年,通过大量的普查评价,地质勘探,选矿工艺试验工作,完成了稀土赋存状态的研究。发现矿石中矿物相稀土很少,绝大部分稀土是以离子相存在,探索了离子型稀土的奥秘,初步确定了矿床类型和研究了成矿原因。完成了 7887 个矿样的分析,查明 701 矿的品位储量,提出了浸出回收稀土的化学选矿工艺。这一可喜的成果,不仅在我国,而且在国际上都具有深远的历史意义,为稀土工业发展和应用谱写了不朽的篇章。

701 矿是最早发现的风化壳淋积型稀土矿,它是一个以重稀土为主,含氧化钇 60% 以上的富钇稀土矿。

但由于当时的稀土国内市场有限,也尚未打开国际市场,并没有什么生产。最早生产出稀土产品作为商品销售的是 1971 年,江西共产主义劳动大学足洞分校的师生,自力更生,土法上马,生产回收稀土。以烘干的草酸稀土每公斤 200 元的价格在国内销售。这一可观经济效益无疑使龙南县的地方政府受到极大的启发和鼓舞,从而从县属各厂调人集资,到足洞地区猪麻墩创办了第一个风化壳淋积型稀土矿,当时命名为“五·七”矿。其四年间经历了一段曲折的市场风风雨雨,于 1975 年 5 月改名为“江西龙南县稀土矿”。

与此同时,1974 年江西省地质局的 909 地质队在寻乌县发现了比龙南矿规模更大的“江西稀土矿”。其稀土配分和龙南矿恰好相反,它以轻稀土为主, Y_2O_3 只有 8~10%。赣州冶金研究所针对这种配分类型,提出用 P_{204} 从浸出液中萃取捞稀土,同时进行轻、中和重三分组的分离,得到富镧低铈的钆钕钆富集物,从而肯定了寻乌矿的工业价值,但也未进行大规模工业生产,仅在 909 地质队的河岭五分队及老鸦桥两地建立了以 10 升和 20 升萃取槽为主体的小型从浸矿到分组的生产线。

此外,这一期间,赣州冶金研究所也在赣县的大布建立了一个小型稀土矿山。

龙南花岗岩风化壳淋积型稀土矿床和寻乌火山岩风化壳淋积型稀土矿床,时至今日仍为规模最大,配分类型最特殊的两个典型端元矿物组成的重要稀土矿床。

2) 新浸取剂工艺及矿物学的深入研究。由于风化壳淋积型稀土矿稀土品位低,生产一吨

稀土精矿,往往要产生 1500~3500t 尾矿和需要 30t 左右的浸取剂。因此,浸取剂在尾矿中残留很大,造成土壤盐化,严重地污染了土地,影响植被生长。人们担忧环境问题,这给江西稀土矿的工业利用无疑蒙上一层阴影。

为了解决这个问题,江西大学和赣州冶金研究所及龙南稀土矿共同协作,科研攻关首先应用新浸取剂提取稀土工艺^[3,4],实现低浓度淋洗,降低了淋洗剂消耗,提高了产品质量,减少了淋洗剂对土地的污染,使选矿的经济效益和社会效益明显增大。

在这一时期,由于国内和国际上彩电荧光粉和超导材料等一大批高新技术产业对 Y_2O_3 , Eu_2O_3 和 Tb_2O_3 等稀土产品需求的飞速增长,大大刺激了稀土矿的开发,促进国家、集体和个人三套马车同时运转,大办稀土矿山。同时地质工作比较深入,再加上在群众性找矿的推动下,相继在广东、福建、湖南和广西等省区 50 多个县市发现了一大批这一类型的稀土矿,稀土配分大多都是中钇富铈,一些提取技术相应跟上,极大地促进了稀土采选业的发展。

稀土矿物学研究有了较明确的结果,许多地质学家和矿物学家都在研究稀土矿床的成因和矿物结构及性质,更进一步确认稀土是以离子状态吸附在粘土矿物上,再加上该类型稀土矿已不再仅仅江西有。为此,“江西稀土矿”更名为离子吸附型稀土矿,简称为离子型稀土矿。同时出于保密及与北方稀土矿区别,称作南方稀土矿。

3) 生产工艺的完善及理论分析。1978 年我国实行了改革开放的政策,国务院副总理、国家科委主任方毅亲自领导了中国南北两大稀土资源的综合利用工作。尤其是 80 年代以后,经过“六五”、“七五”两个五年计划的国家科技攻关,基本解决了北方包头稀土资源和南方离子型稀土资源的工业化回收问题。随着市场的扩大,南方离子型稀土资源开始大规模开采并进入国际市场。由于市场经济利益的驱动,开采一度失控,超量开采,导致国内外有限的市场容量饱和,出现供大于求。1989 年国际市场疲软,价格暴跌,许多小矿山纷纷关闭或者处于半停产状况。这时,人们开始思考稀土开发存在的弊端,尤其是如何解决提高稀土回收率,降低生产成本,这已成为维持稀土矿山生产的根本性问题。

这一时期仍在开展研究工作的有地科院矿床所、江西地矿局的有关地质队、赣州有色冶金研究所、江西大学、江西科学院和中南工业大学等十几个大专院校和科研院所及稀土矿山,其主要工作是又回到试验室,认真总结经验,理论分析,完善原有工艺和探索新的提取工艺,力求降低生产成本,提高经济效益。

在生产中推广了草酸沉淀稀土前的除杂工艺,用廉价的氨水和碳酸氢铵除杂,实现低铝下沉淀稀土,草酸用量大,原来生产一吨混合氧化稀土的 $REO : H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 重量比从 1 : 2.0 以上降为 1 : 1.4 左右,最低的降到 1 : 1.3 以下,有效地降低了生产成本。江西大学还获得了碳酸氢铵沉淀稀土的国家专利,并在一些矿山试用。此外,还进行了原矿就地浸取和淋出液离子交换富集的工艺研究试验。

(2) 风化壳淋积型稀土矿的命名^[5]。该类型稀土矿的命名前后经历了“七〇一”矿、江西稀土矿、离子吸附型稀土矿、南方稀土矿 and 风化壳淋积型稀土矿。每种命名都代表了一个历史时期的需要和该类型稀土矿的研究水平。

1992 年 12 月,在江西省赣州市召开了全国风化壳淋积型稀土矿的学术会议。在这次会议上正式把该类型矿定名为风化壳淋积型稀土矿,并被来自不同专业的地质、矿物、选矿、冶金和化学等 20 几个从事稀土科研开发的高等院校和科研院所及稀土矿山等单位的近 50 位与会代表确认,赣南地质调查大队对新的命名作了简要的解释。新的名字-风化壳淋积型稀土矿是依据

矿床的成因而定的。

某种矿床的成因命名,一般应反映其形成机制,矿床特征及主要矿物的名称,它与矿床的工业分类命名有着本质的区别,同时也有一定的联系。用矿床成因命名也更能反映该矿床的本质。然而国内仍有相当一部分学者和工程技术人员反对更改命名。仍习惯的沿用离子型稀土矿,认为这个名称体现了该类稀土矿的赋存状态,不一定要以其成因命名。

风化壳淋积型稀土矿的形成机制,是由内生和外生两个条件所决定的。内生条件指原岩(母岩)所含稀土元素的丰度、稀土副矿物和含稀土副矿物的矿物种类及易风化程度。外生条件指自然界对原岩(母岩)的改造程度和作用方式。在温热湿润的古气候和有利地貌条件下,在物理风化和弱酸性地下水介质的长期化学侵蚀作用下,原岩风化形成粘土矿物,其中易风化的稀土矿物和含稀土的副矿物不断解离,解离后的稀土和其它离子随地下水下迁,被新生成的粘土矿物表面吸附^[6,7]。这种作用的周而复始,产生了自然分馏,最后在有利部位富集,形成现今厚度大、品位高的稀土矿床。与原岩相比,稀土元素含量可富集1~n位。

淋积型稀土矿床特征是稀土元素呈水合或者羟基水合阳离子赋存于风化壳粘土矿物中,其在空间分布呈有规律变化^[8,9]。

命名为风化壳淋积型稀土矿床较为确切地反映了该类矿床的成因,也完全符合《地质辞典》对淋积型矿床的定义,并能与我国目前采用的矿床成因分类原则相对应。其归宿为:外生矿床大类,风化壳矿床中的亚类,与风化壳残积型,风化壳坡积型,风化壳残-坡积型矿床共同组成“风化壳矿床”,成为风化壳淋积型稀土矿床。

8.2 风化壳淋积型稀土矿的矿石性质

8.2.1 矿石的物理性质

(1) 矿石的颜色。原始状态的稀土矿石颜色主要为灰白色、灰黄及淡肉红色。原岩成分和风化程度对矿石颜色有很大影响。

(2) 矿石颗粒外观。质地疏松,手捏即碎,呈未胶结砂状或土状的无规则结构。密度为1.3~1.8t/m³。采出的矿石自然呈松散的亚砂土或亚粘土。

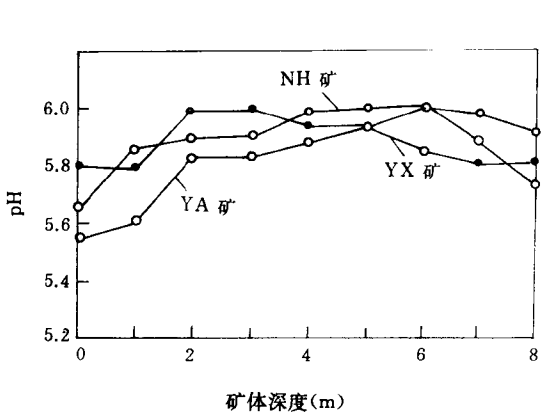


图 8.1 矿体深度与 pH 变化

(3) 矿石的磨蚀 pH 值。许多研究表明,风化壳矿石的水溶性 pH 值是影响其中稀土元素化学行为的主要因素之一。有人已提出用土壤 pH 值变化来衡量寻找富集稀土矿的标志,在酸性条件下,稀土元素呈活化行为。我们对三个矿各深度矿石的 pH 值进行测定,结果表明,无论深度如何,原矿都偏酸性,且全风化层酸度略低于腐植层见图 8.1。

(4) 矿石粒度。它变化较大,完全取决于原岩的风化程度。由于粘土矿物颗粒细

小,因此实际上是取决于矿石中未风化残留矿物,如长石、石英及其它副矿物的粒度。一般来说,风化较彻底的矿石,粒度较细。对大多数风化壳淋积型稀土矿来说,矿石中 60%左右的矿

粒都小于 20 目,见表 8.1。

表 8.1 矿石各粒级重量百分含量(%)

粒度(目)	+20	-20~+40	-40~+60	-60~+100	-100	合 计
NH 矿	38.7	17.6	11.4	13.9	18.6	100.2
YA 矿	43.8	19.4	9.3	14.5	12.4	99.4
YX 矿	40.2	17.9	9.7	12.8	20.2	100.8

(5) 矿石的粘结性和透水性。它与矿石中粘土矿物含量息息相关。矿石中粘土矿物含量多和大颗粒矿石残留少,矿石的粘结性就大,透水性能就差,从矿石中淋洗出离子相稀土所需时间就长。但只要有足够的淋洗液和淋洗时间,稀土也能被淋洗回收。矿石的渗透性能差,不仅不影响稀土淋出率,反而有利于稀土淋出。

(6) 矿石的吸水性。由于矿石中含有大量的粘土矿物,它有很强吸水性,因此,新采出的矿石含水率一般在 10~20%之间,雨天更高。矿石中的含水率取决于粘土矿物的含量。原矿的粒度不同,粘土矿物含量相差较大,淋洗后尾矿含水率亦有很大差别,粗粒级含水率小,细粒级含水率大,但不同淋洗剂溶液对矿石的含水性影响很小,见表 8.2。

表 8.2 各粒级矿石淋洗后含水率(%)

粒度(目)	水	2%(NH ₄) ₂ SO ₄	4%NH ₄ NO ₃	4%NH ₄ Cl	平均
+10	8.62	8.32	8.44	8.52	8.48
-10~+20	14.59	14.38	14.63	14.60	14.45
-20~+40	21.42	21.47	21.37	21.61	21.48
-40~+100	26.56	27.75	26.80	26.45	26.90
-100	31.89	31.16	31.82	31.75	31.75
原 矿	24.51	25.12	23.89	24.78	24.58

(7) 稀土在各粒级中分布。稀土在原矿中各粒级的分布,可表征为稀土在各粒级赋存量的大小。对于大多数稀土矿,其粒度越细的矿石,稀土含量越高。约 85%以上的稀土赋存于粒度小于 10 目的矿粒中,见表 8.3。

表 8.3 原矿各粒级稀土分布

粒度(目)	+10	-10~+20	-20~+40	-40~+100	-100	合 计
NH 矿 稀土含量(%)	14.64	15.24	15.53	21.97	32.65	100.04
稀土品位(g/t)	326.3	746.9	1196.1	1363.4	1514.2	
YA 矿 稀土含量(%)	11.12	13.62	15.31	28.18	31.48	99.71
稀土品位(g/t)	158.8	439.2	1029.8	1215.8	1588.2	
YX 矿 稀土含量(%)	13.28	15.12	16.01	21.83	33.27	99.51
稀土品位(g/t)	225.7	577.1	1127.6	1165.2	1402.7	

8.2.2 矿石的矿物组成和化学分析结果

(1) 矿石的矿物组成。与海滨砂矿相比,矿石的矿物组成比较简单,含重砂很少,主要是由粘土矿物,石英砂和造岩矿物长石等组成。其中粘土矿物含量约占 40~70%,主要有埃洛石、伊利石、高岭石及极少量的蒙脱石。例如,某地区产的三个稀土矿 X 衍射半定量分析结果见表 8.4。

表 8.4 矿石的主要矿物组成(%)

矿 名	埃洛石	伊利石	高岭石	蒙脱石	石 英	微斜长石
NH 矿	35~50	15~20	<5	<1	15~20	15~20
YA 矿	25~30	5~10	5~10	<1	25~30	10~15
YX 矿	25~40	15~20	5~10	<1	25~30	10~15

许多研究表明,风化壳中的粘土矿物的分布有一定的规律性。腐植层和全风化层上部粘土矿物主要是高岭石和三水铝石。全风化层和半风化层上部主要是埃洛石和高岭石及伊利石。半风化层下部主要是伊利石和蒙脱石。由于各风化壳矿体的原岩不同,风化产物粘土矿物也有差别。酸性和中酸性花岗岩侵入岩风化壳粘土矿物以埃洛石和高岭石为主,而酸性和中酸性火山岩侵入岩风化壳粘土矿物中伊利石和埃洛石较多,基性玄武岩风化壳中的粘土矿物,常见的是三水铝石、蒙脱石等。因此,风化壳矿石种类受原岩控制。

(2) 矿石的化学成分。不同矿区的风化壳因受原岩化学成分的影响,矿石的化学成分虽不全相同,但有许多共同点,见表 8.5。例如矿石中主要化学成分是 SiO_2 , 其次 Al_2O_3 , 离子相稀土低于稀土总量,表明原矿中仍有部分矿物相稀土存在。

风化壳矿石和原岩相比,表现出有一定的规律性:

1) 矿石中的碱金属和碱土金属组分 K_2O , Na_2O 和 CaO 随风化程度的加强,其含量将逐渐明显降低。

2) Fe_2O_3 , Al_2O_3 和 TiO_2 属惰性组分,由于碱金属和碱土金属的流失,其含量在矿石中相对聚集增加, Fe^{2+} 由于毛细管的抽提作用,富于地表并被氧化成 Fe_2O_3 , 而 FeO 从上而下含量是增高。

3) SiO_2 在矿石中含量减少,是因为大部分铝硅酸矿物在风化作用过程中, SiO_2 在偏酸性条件流失的结果,但变化并不很大。

4) MgO , MnO 和 P_2O_5 变化很小。

5) 矿石中的结构水随风化程度增强而含量增加。

表 8.5 风化壳矿石化学组分

元素(%)	NH 矿	YA 矿	YX 矿	寨背顶	足 洞
SiO ₂	60.95	65.57	63.27	73.98	75.05
Al ₂ O ₃	20.43	16.99	18.23	15.90	15.54
CaO	0.24	0.16	0.19	0.47	0.09
MgO	0.62	0.32	0.43	0.47	0.05
FeO	0.60	0.39	0.52	0.13	0.39
Fe ₂ O ₃	3.97	3.99	3.92	0.68	0.83
TiO ₂	0.69	1.55	0.83	0.02	0.05
MnO	0.048	0.051	0.048	0.10	0.07
K ₂ O	4.51	4.29	4.31	3.20	2.75
Na ₂ O	0.16	0.08	0.12	0.07	0.14
P ₂ O ₅	0.32	0.41	0.31		0.02
F	0.049	0.069	0.042		
灼减	6.42	5.56	6.67	5.21	5.56
T _{REO}	0.121	0.103	0.115	0.096	0.057
离子相 REO	0.086	0.063	0.068		
合 计	99.13	99.53	99.10	100.33	100.60

8.2.3 离子相稀土在原矿中的赋存状态

花岗岩和火山岩风化后,原岩解体形成粘土矿物^[10],诸如埃洛石、高岭石和伊利石以及非粘土矿物白云母和黑云母等,同时解离出稀土离子和其它阳离子。

(1) 原岩风化时离子的迁移规律^[11,12]。原岩的化学组成复杂,在地下水的弱酸性介质淋洗侵蚀作用下,组成原岩的许多矿物都发生晶格破坏分解(除石英和难风化的矿物外),解离出阳离子。例如 RE³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺等。

这些离子的去向决定于离子的本性,由于离子静电作用力大小与电价有关,所以,当原矿风化产生新的粘土矿物时,先吸附作用力较大的高价离子,而低价离子则随地下水迁移,这样高价离子,例如 RE³⁺和 Al³⁺在矿物表面得到富集。

(2) 风化壳淋积型稀土矿的吸附原理及吸附活性中心。粘土矿物都具有层状结构,粒度在 2μm 以下,有很大的比表面,在层与层的断面上有剩余的键力,具有局部负电性。另外,在铝硅酸盐结构中,高价的中心原子可被低价态原子取代,造成晶格间正电荷亏损,使粘土矿物具有吸附阳离子的特性。

为了阐明矿石的吸附特性,我们提出了吸附活性中心概念^[13,14]。

第一吸附活性中心(取代结构活性中心)。在铝硅酸盐矿物中,硅是四配位形成硅-氧四面体,铝是六配位形成铝-氧八面体。整体结构是这些硅氧四面体和铝氧八面体有机叠合。硅氧四面体及铝氧八面体中的硅和铝可被铝和镁类质同象取代,导致铝硅酸盐层状结构中正负电荷

不平衡,出现过剩负电荷。于是,形成第一吸附活性中心,我们称之为取代结构活性中心。

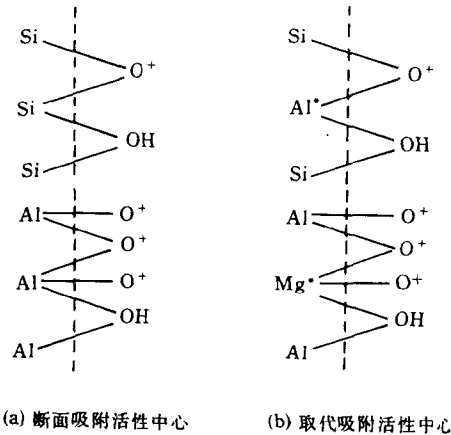


图 8.2 两个吸附活性中心模型
* 取代原子;+: 吸附活性中心

第二吸附活性中心(断面余键活性中心)。在粘土矿物晶体结构断裂面上,层状结构硅-氧和铝-氧中的氧暴露在外面,带有剩余的键力,有表象多余的负电荷,具有吸附阳离子形成化学键的能力。于是,就形成了第二吸附活性中心,我们称它为断面余键吸附活性中心。两个吸附活性中心图示见图 8.2。

阳离子被吸附后,相对固定在活性中心上,在没有外来因素(电解质溶液通过)作用下,它们稳定地赋存于这个表面,这种吸附的本质是化学作用,形成了类似于离子键的化学键。

(3) 阳离子在粘土矿物上的吸附。粘土矿物吸附阳离子,不是吸附简单的离子,而是呈水合阳离子或羟基水合阳离子及带正电的胶体粒子吸附

于矿物表面上。

阳离子被吸附取决于阳离子的水合半径和离子电荷,按照现代物理化学理论可用电荷半径比判据,如 Z^2/r 值来度量。部分阳离子的 Z^2/r 值列于表 8.6。

表 8.6 部分阳离子的 Z^2/r 值

离 子	离子半径Å	水合半径Å	Z^2/r	离 子	离子半径Å	水合半径Å	Z^2/r
RE ³⁺	0.93(Y ³⁺)	9	1.0	Mg ²⁺	0.80	8	0.50
Al ³⁺	0.50	9	1.0	NH ₄ ⁺	1.43	2.5	0.40
Mn ²⁺	0.80	6	0.67	K ⁺	1.33	3	0.33
Ca ²⁺	0.99	6	0.67	Na ⁺	0.95	4	0.25

一般来说,水合阳离子 Z^2/r 值越大,吸附成键的可能性就越大。

(4) 稀土离子对粘土矿物的选择性。在岩石风化成矿石的过程中,产出粘土矿物有埃洛石、高岭石、伊利石和蒙脱石等,根据许多单矿物吸附能力的研究表明,它们吸附能力的大小顺序为:蒙脱石>埃洛石>伊利石>高岭石,因此,在同等条件下,稀土离子对粘土矿物的选择性大小顺序同上。但由于矿石中蒙脱石含量很少,因此,稀土离子主要吸附在埃洛石上,其次才是伊利石和高岭石。另外,埃洛石是一个管状结构,层与层距离较大,所形成的表面也多,并且在层与层之间和管内可容纳稀土离子,所以吸附稀土离子较多。因此,稀土离子在一般情况下选择埃洛石,在没有埃洛石的情况下才选择伊利石和高岭石,极少情况在云母类矿物上赋存,这与作者用量子化学计算的结果是一致的。

(5) pH 值对稀土离子在粘土矿物中吸附的影响。根据稀土离子的沉淀 pH 值可知,离子相稀土在 pH<5.5 时发生迁移,而且 pH 值越小稀土迁移能力越强,在 pH>5.5 时开始形成氢氧化物沉淀,pH 值越大越有利于稀土沉淀。由此可推出,在酸性和强酸性介质条件下,除游离的稀土离子易发生向深部迁移外,即使以被粘土矿物捕集的稀土也容易从粘土矿物上脱附而

向下迁移。当介质为弱酸性,稀土迁移速度减慢,易在粘土矿物中吸附。当介质 $\text{pH} > 5.5$ 后则稀土形成氢氧化物胶体沉积在粘土矿物上。因此,要使稀土以水合阳离子或羟基水合阳离子被吸附,则介质 pH 以 $3.5 \sim 5.5$ 弱酸性范围最佳。

8.2.4 矿石的稀土品位

(1) 稀土在矿石中的赋存形式。在稀土元素矿床那一章中,已初略地介绍了风化壳淋积型稀土矿中的稀土赋存状态,有离子相、矿物相和类质同象。最近的研究表明作者认为还可能存在胶态相。

离子相稀土。稀土元素以水合阳离子或羟基水合阳离子状态,被吸附于粘土类矿物表面或其粘土矿物腔内,可用弱酸性或中性电解质交换下来的稀土。就目前化选工艺而言,仅能回收这部分稀土。

矿物相稀土。稀土元素参加到矿物晶格中,组成独立的稀土矿物。对于原岩风化较彻底的矿床,矿石中的难风化的稀土矿物,例如独居石和磷钇矿。此外,还有风化后产生的次生稀土矿,如方钨石和水磷钨矿等。这些矿物不与弱酸性的电解质溶液作用,故现行工艺暂无法回收。但一般稀土矿中独立稀土矿物含量较少,若含量很高就可转化为风化壳残坡积型稀土矿床,可用重磁选工艺回收稀土矿物。

类质同象存在稀土。稀土元素以类质同象存在于风化壳残留的造岩矿物和副矿物中,由于这些残留矿物在矿石中所占比例较大,因此类质同象存在的稀土占有率可在 $10 \sim 30\%$ 左右。通常把微固体分散相的稀土也归于此类。

胶态相稀土。许多工业生产和实践表明,低酸性电解质浸完稀土的尾矿,洗净后若再用酸性电解质溶液再浸,又有部分稀土交换下来。表明很有可能存在稀土胶团沉积吸附在粘土矿物上,用酸破坏胶体后它才下来。因此,作者推测可能还有胶态相稀土,特别是沉淀 pH 值小的稀土离子更易生成,但尚需在今后工作中进一步论证,敬请同仁注意。

(2) 原矿稀土品位。假设稀土矿石中总稀土量为 W_T ,其中也包括钍。那么,很容易推出

$$W_T = W_I + W_M + W_R + W_C \quad (8.1)$$

式中, W_I, W_M, W_R 和 W_C 分别为离子相、矿物相,类质同象和胶态相稀土总量。这样,原矿的稀土品位 Q_O 为

$$Q_O = \frac{W_T}{W_O} = \frac{W_I + W_M + W_R + W_C}{W_O} \quad (8.2)$$

式中 W_O 为原矿量。

加酸的铵盐淋洗 ($\text{pH} = 0 \sim 1$ 时),可以认为胶态相稀土和离子相稀土,包括含钍的风化壳淋积型稀土矿中的钍也被交换下来,故原矿酸淋洗品位 $Q_{a.L}$ 为

$$Q_{a.L} = \frac{W_I + W_C}{W_O} \quad (8.3)$$

某些矿石不仅离子相稀土含量高,而且矿物相稀土含量也较高,称为风化壳混合型稀土矿。由于离子相和矿物相中都可以通过分选回收,而存在于脉石矿物中的同质类象稀土难以回收,因此其混合稀土矿中的稀土品位 $Q_{M.L}$ 为

$$Q_{M.L} = \frac{W_I + W_M}{W_O} \quad (8.4)$$

若回收离子相稀土加酸淋洗,则稀土品位 $Q_{M \cdot L \cdot a}$ 为

$$Q_{M \cdot L \cdot a} = \frac{W_I + W_R + W_C}{W_O} \quad (8.5)$$

对于不是富铈矿,且矿物相稀土回收价值又不大的稀土矿,实际上绝大多数风化壳淋积型稀土矿都属于这种类型。若采用浸取剂加酸的酸性淋洗回收胶态相稀土或用其它工业分选方法回收矿物相稀土是不经济的。因此,就大多数矿山而言,只有离子相稀土被回收,其淋洗品位 Q_L 为

$$Q_L = \frac{W_I}{W_O} \quad (8.6)$$

为此,在评价稀土矿山开采价值和圈定工业矿体及考查选矿工艺稀土回收率时,只要非富铈矿,一般应使用淋洗品位 Q_L 作为评价的依据。在此作者推荐,非富铈矿应采用淋洗品位 Q_L 作为稀土品位,富铈矿则采用 $Q_{a \cdot L}$,对于混合型稀土矿,则应采用淋洗和其它选矿方法的联合工艺流程回收稀土,其稀土品位则采用 $Q_{M \cdot L}$ 。稀土品位一般都用每吨矿石中含混合氧化稀土多少克为单位 REO(g/t)。

在这之后本章中关于牵涉到原矿稀土品位的计算等有关问题,若未专门注明,一般均指淋洗品位 Q_L 。

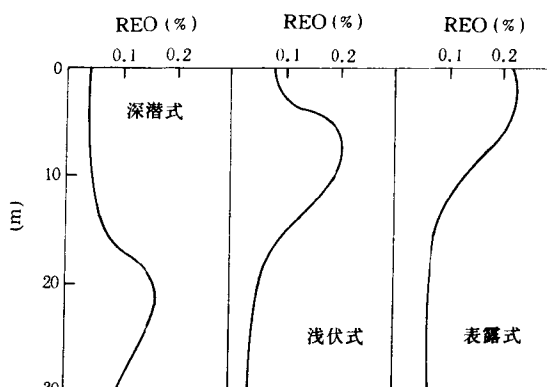


图 8.3 风化壳中稀土品位垂向分布形式示意图

(3) 原矿稀土品位随矿体深度的变化规律。风化壳淋积型稀土矿的矿石稀土品位随深度的变化主要有三种:深潜式、浅伏式和表露式,见图 8.3。

深潜式。矿石风化彻底,全风化层厚度大,含 F^- 和 CO_3^{2-} 及 Ac^- 的地下水酸性较大,淋滤作用活跃,稀土的下迁速度加快。上层植被好,剥蚀差,稀土经漫长岁月下迁深潜在风化壳底部,10m 以下风化壳稀土含量最高。

浅伏式。地下水淋滤作用适中,风化壳深度不是很大,上层植被较好,风化壳剥蚀少,稀土则主要富集在 0.5~2m 以下的全风化壳层。

表露式。风化壳上部由于植被突遭破坏,表土裸露,在不长时间内风蚀和雨淋严重,使上表面风化壳的腐植层流失,远古时代留下稀土含量较高的全风化层相对上升裸露于表面。

但无论哪种分布形式,稀土都是主要赋存在全风化层。就大部分稀土矿而言,一般都是浅伏式,矿体可较明显地分为腐植层、全风化层、半风化层和基岩,它们在各层中分布很有规律,见图 8.4。

三个矿淋洗品位随矿体深度变化大小不一,但

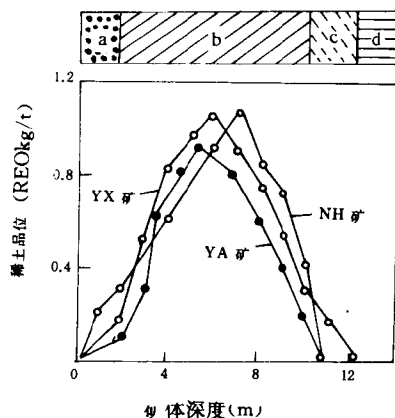


图 8.4 矿体深度与原矿淋洗品位的关系

a. 腐植层; b. 全风化层; c. 半风化层; d. 基岩

就整体来说,符合两头小中间大的规律。原因在于原矿在形成过程中,地下水的淋滤和地表水的冲刷作用,使得腐植层(残坡积层)的稀土往下迁移富集于全风化层。半风化层因矿石未彻底风化,粘土矿物含量少,相应的离子相稀土含量少,基岩未风化,不含离子相稀土,各层含稀土的大小为:

全风化层>半风化层~腐植层>基岩。

8.2.5 矿石的波谱测试和表面性质^[15]

关于风化壳淋积型稀土矿的矿石波谱测试工作做得较少,几乎没有文献报道和国内学术会议上宣读过。这里仅介绍作者自己的工作。由于试验的矿石有限,暂且不能说很有代表性,但它仍对揭示该类型稀土矿的奥秘十分有利。为此,我们还是作一介绍。主要应用的现代波谱技术有:X 射线粉末衍射、红外光谱、差热和热重分析,透射电镜和光电子能谱等。

(1) X 射线粉末衍射分析。X 射线粉末衍射图是在 D/max-Ⅲ A 型 X 射线衍射仪上,用 Cu 靶,在扫描速度为 2°/min 的条件下进行测试的,结果见图 8.5。

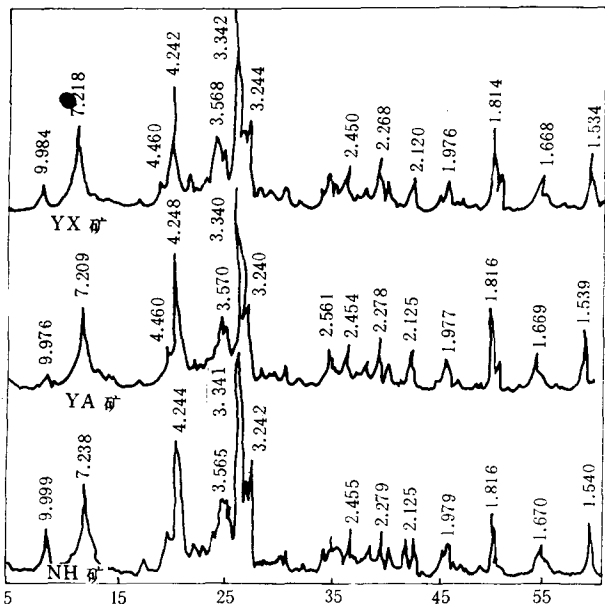


图 8.5 三个稀土矿的 X 射线粉末衍射图

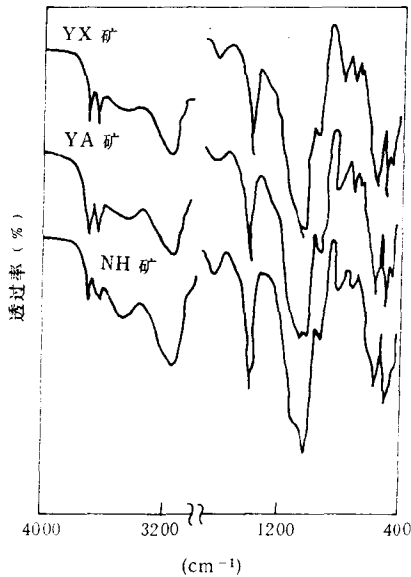


图 8.6 原矿的红外光谱

原矿是花岗岩风化产生的粘土矿物,结晶度较差远不及沉积型稀土矿,再加上是一个复杂混合矿,给谱带识别带来很大困难。通过反复验证对照标准谱图,并结合半定量分析得出原矿主要含有埃洛石、伊利石、高岭石、石英、微斜长石和极少量的蒙脱石。

(2) 矿石的红外光谱。矿石的红外光谱见图 8.6,在红外光谱图上存在有 OH 振动、Si-O 振动及 Al-O 振动吸收峰^[16,17]。

高频区。3700 至 3000cm⁻¹ 之间有五个吸收峰,谱带分别在 3698cm⁻¹, 3652cm⁻¹, 3621cm⁻¹, 3434cm⁻¹ 和 3131cm⁻¹,其中 3652cm⁻¹ 是个肩峰,3698cm⁻¹ 和 3621cm⁻¹ 是锐峰,而且分裂较深。这些峰可认为是埃洛石、高岭石、伊利石和蒙脱石的内羟基振动引起的。YA 矿和 YX 矿图上 3652cm⁻¹ 的分裂强于 NH 矿,表明 YA 矿和 YX 矿含高岭石较高。3434cm⁻¹ 和

3131cm⁻¹是由溴化钾吸水而致。

中频区。 $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 处有一个叠加的强吸收带,由三个峰组成,峰值分别为 1103cm^{-1} , 1035cm^{-1} 和 1007cm^{-1} 。这些谱带可由埃洛石、高岭石、伊利石和蒙脱石及微斜长石的Si-O伸缩振动产生。其中在NH矿中的 1103cm^{-1} 和 1007cm^{-1} 谱带是肩峰没有分裂,而在YA矿和YX矿中 1007cm^{-1} 有分裂,这进一步表明,YA矿和YX矿含高岭石较高。

中低频区。1000~550 cm^{-1} 处,有4个吸收峰,分别为913,777,694和588 cm^{-1} 。其中913 cm^{-1} 是埃洛石、高岭石和伊利石的OH摆动。谱带上不存在790 cm^{-1} 吸收峰,表明原矿中珍珠陶土和地开石含量很少。777 cm^{-1} 和694 cm^{-1} 是层状硅酸盐中的Si-O-Si和Si-O-Al振动。

低频区。 $550\sim 400\text{cm}^{-1}$ 处,有 2 个吸收峰,分别为 $536, 469$ 和 433cm^{-1} 。 536cm^{-1} 和 469cm^{-1} 分裂很深,谱带很尖锐是埃洛石、高岭石和伊利石 Si-O 弯曲振动和 Al-O 伸缩振动。红外光谱数据归属见表 8.7。

表 8.7 红外光谱数据和归属

归 属		V _{as} Si-O				V _s Si-O-Si				V _{al} -O-Si			δ _{Si-O}		
		V _{OH}	V _{as} Si-O-Si			ρ _{OH}	V _s Si-O-Al			V _{M-O} OH 平动					
NH	峰值	3698	3652	3621	1110	1035	1009	913	777	694	536	469	433		
	强度	m	w	m	j	s	j	s	m	m	s	s	j		
YA	峰值	3697	3657	3621	1104	1040	1007	937	913	793	755	693	536	472	432
	强度	m	w	m	j	s	s	j	s	j	m	m	s	s	j
YX	峰值	3697	3655	3621	1105	1037	1008	936	915	789	765	694	536	470	433
	强度	m	w	m	j	s	s	j	s	j	m	m	s	s	j

注:s,m,w,j 分别代表强峰、中等、弱和肩峰。

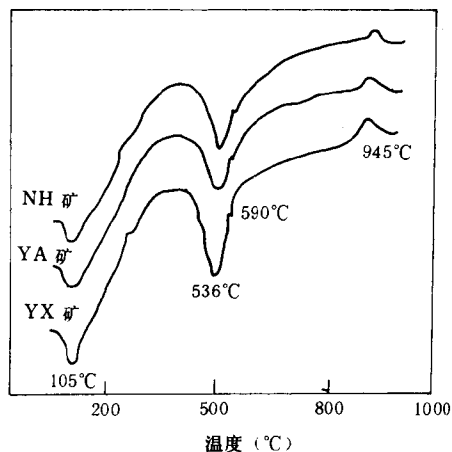
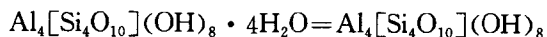


图 8.7 原矿差热曲线

从谱图上看,确定原矿中的粘土矿物主要是埃洛石和高岭石。另外,中频区分裂很差,表明埃洛石含量较大。

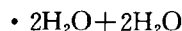
(3) 矿石的差热分析。原矿的差热曲线见图 8.7。从图上看到差热曲线上有三个吸热谷和一个放热峰, 分别在 105℃, 536℃, 590℃ 和 945℃。这是因为当加热矿石时发生下列反应。

第一步：

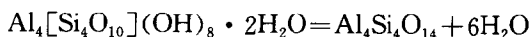


埃洛石

变埃洛石



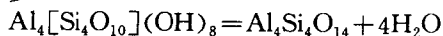
第二步：



变埃洛石

偏高岭石

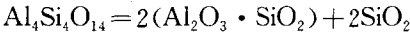
第三步：



高岭石

偏高岭石

第四步:



偏高岭石 莫来石 方英石
差热曲线上各峰值的归属见表 8.8。

表 8.8 差热曲线各峰值的归属

峰谷编号	1	2	3	4
温度℃	105	536	590	945
热效应	吸热	吸热	吸热	放热
原因	脱吸附水和层间水	结构水	结构水	相变
归属	粘土矿物	埃洛石和伊利石	高岭石	偏高岭石再结晶

用原矿差热曲线和纯高岭石、埃洛石等粘土矿物差热曲线比较各峰值都有位移,原因是原矿是一个混合矿,各种矿物之间有相互作用。

三个产地的稀土矿石差热曲线几乎相同,只是在 590℃的吸热谷中 YA 矿和 YX 矿比 NH 矿明显,表明 YA 和 YX 矿含高岭石更多。

(4) 矿石的热重分析。三个原矿的热重曲线见图 8.8。在 25~1000℃的热重分析图上有四个失重区,它们的归属见表 8.9。

加热可使埃洛石、高岭石和伊利石等粘土矿物失去吸附水、层间水和结构水。从表 8.9 中可以看到 NH 矿的失重率大于 YA 矿和 YX 矿,表明 NH 矿含水较高,反映了 NH 矿埃洛石含量较高。

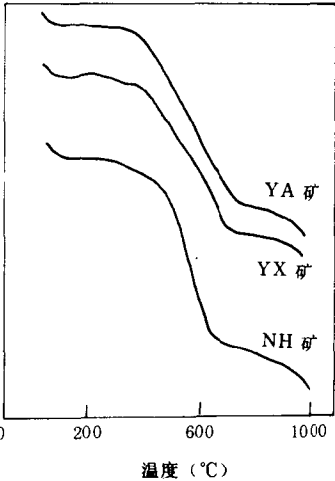


图 8.8 原矿热重曲线

(5) XPS 光电子能谱分析。用 MICROLABMK II 型电子能谱仪,在真空度为 2×10^{-10} mbar,镁靶轰击的条件下,对 NH 矿的原矿和尾矿进行 XPS 光电子能谱的测定,谱图见图 8.9 的(a)和(c)。由于氧的背景很高,其它谱峰受到抑制,故还附有 400eV 以下的扩展谱,见图 8.9 的(b)和(d)。

表 8.9 原矿热重分析数据

编 号	1	2	3	4
温度℃	31~160.2	239.3~398.2	398.4~935.7	935.7~1000
NH 失重(%)	1.57	1.83	4.29	0.65
失去	吸附水+层间水	层间水+结构水	结构水	挥发物
温度℃	31~153.2	210.2619	619~722.2	735.1~1000
YA 失重(%)	0.82	3.78	0.37	0.32
失去	吸附水+层间水	层间水+结构水	结构水	挥发物
温度℃	31~157.2	219~630	630~719.2	835~1000
YN 失重(%)	0.93	4.21	0.69	0.41
失去	吸附水+层间水	层间水+结构水	结构水	挥发物

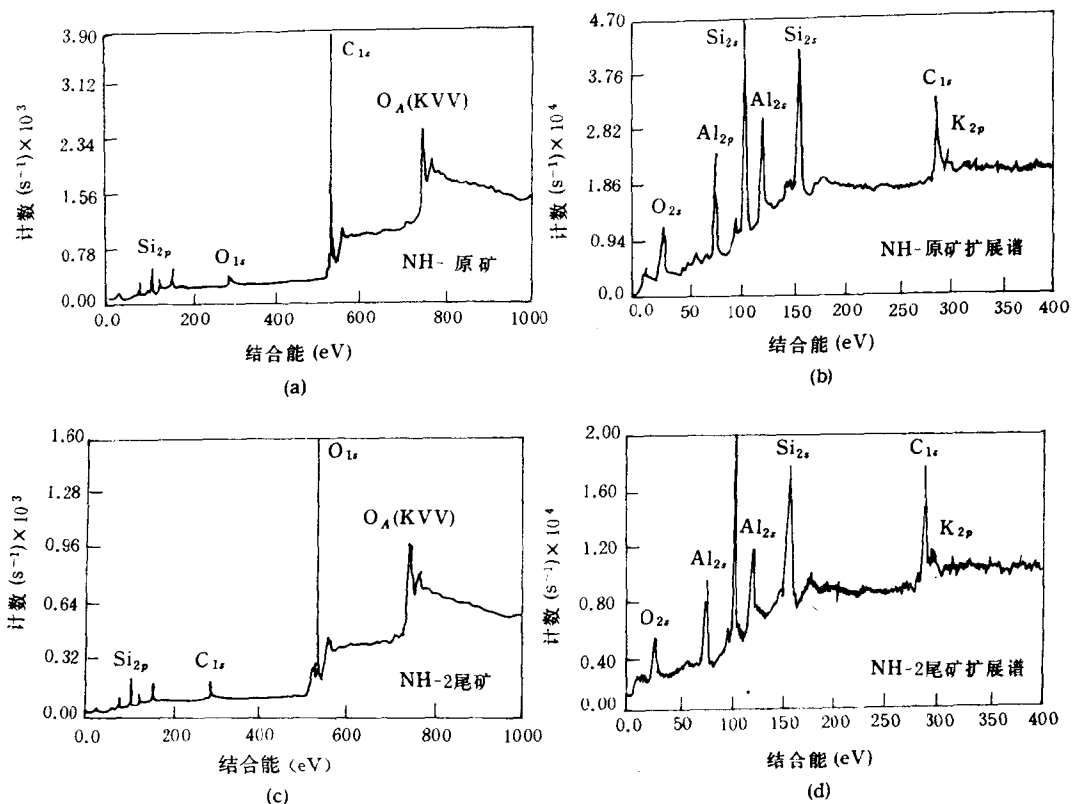


图 8.9 光电子能谱图

无论尾矿还是原矿,在光电子能谱峰上都未见到稀土电子跃迁能量峰(稀土含量最高又灵敏的 Y 元素跃迁峰),表明查不到稀土。氧的 $1s$ 电子跃迁峰奇特的高。按理粘土矿物属于铝硅酸盐类,硅和铝都很高,但都被氧峰覆盖了,而且氧的 $O_A(KVV)$ 峰也很高,表明在粘土矿物表面覆盖了一层含氧化物。

被吸附的稀土和铝离子是高电荷,半径小的阳离子,电势高,在周围可与水形成配键。因此可以推断,吸附在粘土矿物表面上的稀土离子是由水包围的水合阳离子或部分羟基配位的水合阳离子。结果使得光电子打到稀土原子上产生的电子跃迁峰很弱被覆盖了,显示不出稀土电子跃迁峰。利用光电子能谱峰的强度,可推算出矿物表面的成分,见表 8.10。

表 8.10 矿石的表面成分

元 素	O	Si	Al	K	C	合 计
原矿含量(%)	75.36	12.79	7.73	0.95	3.17	100.00
尾矿	75.45	12.79	6.52	0.76	4.48	100.00

原矿和尾矿表面成分几乎相同,只有 Al 和 C 元素变化较大。铝的减少是由于部分吸附铝离子被交换走了,使得在尾矿中减少。碳是有机质污染,淋洗时不易被带走,仍覆盖在矿物表面,故成分提高了。

光电子能谱反映了原矿和尾矿表面主要是由氧组成,其中有铝硅酸盐的结构氧和配位水的氧。

8.2.6 矿石的化学性质

风化壳淋积型稀土矿的物理化学特性,可归纳为四个主要方面。

(1) 矿石的多水性。风化壳淋积型稀土矿是疏松无规则的固体,它带有多种类型的水,包括吸附水、层间水和结构水。

吸附水。是吸附于矿物表面或缝隙中的毛细管水,数量可在一定的范围内波动,仅以微弱的分子间力吸附。

层间水。有些粘土矿物,如埃洛石,水参与了矿物晶格的构成,数量可发生变化。例如埃洛石 $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$,可脱去两个结晶水,成分变埃洛石 $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 2H_2O$,这里四个结晶水也就是层间水。

结构水。也称化合水,以 OH^- 和 H_3O^+ 离子形式存在于矿物晶格中,其中尤以 OH^- 最为常见,如高岭石 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ 中的 OH^- 就属于构成这一类型的水。结构水在晶格中有确定的位置,联结得比较牢固,要在高温下才能使之逸出,随之矿物晶格发生变化,形成新的化合物。

(2) 吸附稀土离子的稳定性。稀土离子是一个高电荷,半径小的阳离子,十分容易水解,但吸附在粘土矿物上的稀土离子具有一定的稳定性。

用 $pH=7$ 的纯水浸泡原矿,稀土离子不会溶解下来。这表明吸附在粘土矿物上的阳离子不水解也不溶解,具有一定的化学稳定性。

(3) 原矿的缓冲性。用不同酸度固液比为 $1:1$ 浸取剂溶液浸取,得到的稀土母液,其 pH 值变化如图 8.10。

从图 8.10 可知,用 $pH4\sim8$ 的电解质溶液进行淋洗,得的稀土母液 pH 值都在 $5.0\sim6.4$ 之间,表明原矿对酸碱有一定的缓冲能力。

原矿的缓冲能力可从原矿结构上得到解释,在埃洛石、高岭石和伊利石的结构单位层边缘上出现断裂键而带电^[18,19],其电性依介质的 pH 值而定,如图 8.11 所示^[20,21]。

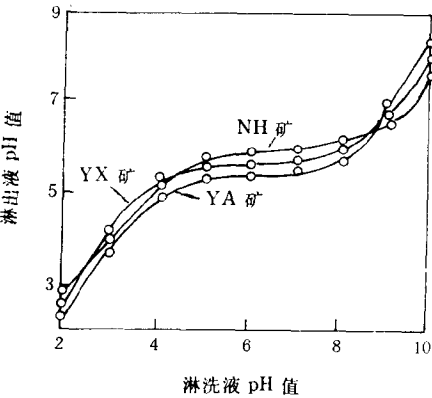


图 8.10 淋洗液的 pH 对淋出液 pH 值的影响

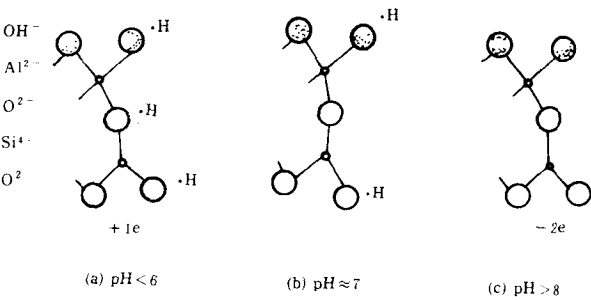


图 8.11 层状粘土矿物颗粒边缘带电情况与 pH 值的关系

这种断裂键的特殊结构,使得原矿与酸相遇时就接受氢离子,遇到碱就释放出氢离子,因

而在一定的 pH 值范围内具有缓冲能力,使淋出的稀土母液 pH 值稳定在一定的变化范围内。

(4) 吸附离子的可交换性。当原矿中加入电解质溶液时,吸附在粘土矿物活性中心上的稀土离子和杂质离子,就会与电解质溶液中的阳离子发生交换反应。

从上面的讨论可知,吸附在粘土矿物活性中心上的稀土离子和杂质离子都遵循离子交换规律,在水中不溶解,也不水解,但具有离子可交换性。实际上可把风化壳淋积型稀土矿视为一个颗粒无规则,大小不均,负载了稀土离子和杂质离子的交换体,它是一种特殊的无机物交换树脂。吸附活性中心就是活性基团,交换容量的大小与活性基团的多少有关。用电解质作交换剂把已富集负载在粘土矿物上的稀土交换下来,就是风化壳淋积型稀土矿化学提取稀土的理论基础。

8.3 矿石的稀土配分^[22]

风化壳淋积型稀土矿的形成是富含稀土副矿物的花岗岩和火山岩经物理和化学风化得到风化壳,稀土富集而成。因此,风化壳淋积型稀土矿的稀土配分主要包括原岩稀土配分、风化壳稀土配分和离子相稀土配分及它们之间的内在关系。

8.3.1 风化壳与原岩稀土配分之间关系

原岩的稀土配分是产生风化壳和花岗岩和火山岩或混合岩中稀土矿物全部稀土元素的平均值。这些矿物包括独立稀土矿物(如独居石、磷钇矿、硅铍钇矿、钇易解石等)和类质同象分散在副矿物(如褐帘石、榍石等)及造岩矿物(如黑云母、白云母和斜长石等)。

风化壳稀土配分则是包括原岩中未风化的独立稀土矿物和其它赋存于载体矿物(如粘土矿物)上吸附的稀土离子全部稀土元素的平均值。如果风化解离的稀土离子全部被吸附,那么风化壳稀土配分就继承了原岩的稀土配分。

实际上,由于稀土元素之间的地球化学性质的微小差别和风化壳剖面矿物的不同,使得原岩风化后产生的稀土离子在向下迁移中必然产生一定程度的分异现象,使风化壳中稀土配分和原岩稀土配分有所不同。两个典型岩体的原岩、风化壳和离子相稀土配分见表 8.11。

表 8.11 原岩、风化壳和离子相稀土配分(%)

岩 体 稀土元素	A 岩 体			B 岩 体		
	原 岩	风化壳	离子相	原 岩	风化壳	离子相
La ₂ O ₃	22.93	19.74	21.14	21.17	20.51	21.68
CeO ₂	12.67	7.90	0.51	12.28	7.29	0.62
Pr ₆ O ₁₁	5.47	5.58	5.32	5.13	5.21	5.73
Nd ₂ O ₃	15.04	19.20	21.64	16.47	19.98	21.78
Sm ₂ O ₃	5.70	5.58	5.28	5.43	5.12	4.87
Eu ₂ O ₃	0.77	0.91	0.89	0.74	0.81	0.79
Gd ₂ O ₃	5.10	4.96	4.62	4.97	4.65	4.38
Tb ₄ O ₇	0.82	0.84	0.86	0.64	0.69	0.68P
Dy ₂ O ₃	4.10	4.13	4.14	4.20	3.88	3.67

续表 8.11

岩 体	A 岩 体			B 岩 体		
稀土元素	原 岩	风化壳	离子相	原 岩	风化壳	离子相
Ho ₂ O ₃	1.20	1.21	1.21	0.57	0.52	0.34
Er ₂ O ₃	2.40	2.41	2.12	2.13	1.69	2.64
Tm ₂ O ₃	0.51	0.41	<0.30	0.43	<0.30	<0.30
Yb ₂ O ₃	2.20	2.13	2.10	1.89	1.43	2.51
Lu ₂ O ₃	0.42	0.34	<0.30	0.38	<0.30	<0.30
Y ₂ O ₃	21.82	24.67	29.82	23.54	26.62	30.59
合 计	99.82	100.02	100.14	99.96	99.98	99.89

从表 8.11 的稀土配分可知,因受风化壳剖面的位置和局部物理化学条件影响,丰度较高的镧、铈、钕和钇等组分变化较大,相对含量有所改变。风化壳中稀土元素,从钐至镱等中和重稀土几乎与原岩配分相近。

8.3.2 风化壳与离子相稀土配分之间关系

离子相稀土配分是利用目前选矿工艺可回收的那部分稀土的相对含量,它不包括风化壳中未风化的稀土,即仍赋存在稀土矿物、造岩矿物和其它副矿物中的稀土元素,也不包括易变价的稀土元素诸如四价铈。因此,离子相稀土配分和风化壳稀土配分差别较大。

比较表 8.11 中风化壳和离子相稀土配分可知,铈明显降低,而镧、钕和钇都有不同程度的升高。表明原矿中还有部分独居石的铈族稀土矿物难风化而仍以矿物形式存在,由于这部分稀土目前选矿工艺不能回收,导致可溶态稀土配分和风化壳稀土配分相比明显贫铈。因此,在评价稀土矿的经济价值时,不宜用风化壳稀土配分,而只能使用离子相稀土配分。

此外,使用不同的淋洗剂,得到的离子相稀土配分也有差别,有的淋洗剂有利于 Y₂O₃ 的淋出,另一些淋洗剂则有利于 Eu₂O₃ 的回收。

8.3.3 稀土配分随矿体深度的变化规律

在风化壳淋积型稀土矿中,稀土配分变化很大。不仅随横向宽度变化,而且随纵向深度也变化。这里仅讨论 La₂O₃ 和 Y₂O₃ 随深度的变化,某地产的三个稀土矿测定结果列于表 8.12。

表 8.12 稀土配分随深度的变化(%)

深度(m)	2		4		6	
元素	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
NH 矿	27.12	26.23	25.83	28.29	23.76	30.78
YA 矿	24.15	23.47	23.56	24.89	21.24	27.68
YX 矿	28.64	24.36	26.57	26.33	22.07	28.80

不同深度,稀土配分不同,上层轻稀土含量高,下层重稀土含量高,这是因为在自然界中,有许多可与稀土元素形成配合物的配体,如 CO₃²⁻, HCO₃⁻ 和 F⁻ 等。重稀土元素相对于轻稀土元素优先与这些配体形成配合物,脱离上层粘土矿物的吸附,随淋滤水下迁,富集于深层。这种

在配体存在下,轻重稀土动态置换的竞争吸附和与配体竞争配位的脱附不断进行,久而久之,就使稀土产生了分馏现象,稀土配分发生了变化,轻稀土相对在上层富集,而重稀土则相对在风化壳下层富集。

铈是一个特殊元素,它的原子系数为 58,属于偶原子系数,根据地球化学理论,它应该富于 59 号元素镨,但在风化壳淋积型矿提取产品中,它的含量特别低^[23]。我们认为,这是由于 Ce^{3+} 容易被氧化成 Ce^{4+} ,在低 pH 值下,仍有强烈的水解作用。因此,它已经水解成难以交换溶解的四价铈,形成 CeO_2 的方铈矿不易淋洗下来。产品中亏铈不能断定该矿违背地球化学规律,可从表 8.13 风化壳矿石中铈和镨含量加以佐证。

表 8.13 风化壳矿石和产品铈和镨含量(%)

矿 名	提取产品		风化壳矿石	
	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁
NH 矿	0.57	5.48	7.13	4.67
YA 矿	1.23	4.79	7.49	4.89
YX 矿	0.86	5.21	8.20	4.72

8.3.4 重稀土矿的形成

稀土元素以重稀土为主的风化壳淋积型稀土矿很少,关于它的形成有些特殊。有人对南岭地区 214 个 E 级以上储量稀土矿床统计,属重稀土矿床($\Sigma Y_2O_3 > 50\%$)的富钇稀土矿 17 个,占 7.94%,可见重稀土矿床产出有限^[24]。

在这 17 个矿床中,风化壳母岩为重稀土配分型的只有 10 个矿床,其余都是由轻稀土配分型母岩经风化和提取二次配分变化作用,使轻稀土母岩变为重稀土产品的稀土矿床。

(1) 重稀土母岩风化产出重稀土矿床。由于受重稀土元素在地壳形成和演化过程中趋于亏损和重稀土母岩形成条件苛求的制约,重稀土母岩产出很少。

此外,要形成风化壳淋积型重稀土矿床,即便是重稀土母岩,还对母岩中的重稀土副矿物有要求。磷钇矿型和褐钇铌矿型花岗岩对成矿不利,风化后只能形成重稀土矿物型矿床。只有少数岩体,母岩中的稀土是以易风化的直氟碳钙钇矿型(赣足),硅铍钇矿和直氟碳钙钇矿型(乳寨)等岩体,风化后才能形成淋积型重稀土矿床。

某稀土矿是一个典型以重稀土母岩风化形成重稀土矿床的例子。此外与其周围的关西和半坑等则是以异源型重稀土配分母岩风化后,母岩稀土配分 ΣY_2O_3 为 74.88%, Y_2O_3 为 53.20%, Eu_2O_3 为 0.04%,矿床矿石稀土配分 ΣY_2O_3 为 84.43%, Y_2O_3 为 54.40%, Eu_2O_3 为 0.18%,成为富钇重稀土矿床。

(2) 轻稀土配分型母岩形成重稀土矿床。中钇轻稀土配分型母岩风化形成重稀土矿床,南岭地区已有发现,其母岩的稀土配分值 ΣY_2O_3 为 34.21~49.42%, Y_2O_3 为 22.55~31.54%,经风化后矿石的配分值为 ΣY_2O_3 为 55.55~66.62%, Y_2O_3 为 35.03~46.29%。例如某重稀土矿床的成矿母岩为黑云母斜碱花岗岩, ΣY_2O_3 为 34.2~41.96%,风化过程中,重稀土特别是钇元素富集,而轻稀土特别是铈损失。致使半风化层具有重稀土配分类型,全风化层进一步富集而成为重稀土矿床,其配分变化数据见表 8.14。

表 8.14 某重稀土矿床配分变化对比(%)

氧化物	母 岩	半风化层	全风化层	氧化物	母 岩	半风化层	全风化层
La ₂ O ₃	15.85	8.32	9.55	Er ₂ O ₃	2.07	3.73	3.81
CeO ₂	33.17	13.57	7.06	Tm ₂ O ₃	0.57	0.70	0.70
Pr ₆ O ₁₁	3.42	2.49	2.95	Yb ₂ O ₃	2.24	4.32	3.73
Nd ₂ O ₃	11.01	8.47	10.50	Lu ₂ O ₃	0.31	0.60	0.49
Sm ₂ O ₃	2.32	2.75	3.29	Y ₂ O ₃	22.55	44.82	46.29
Eu ₂ O ₃	0.04	0.03	0.03	ΣCeO ₂	65.80	35.63	33.37
Gd ₂ O ₃	2.28	3.11	3.81	ΣY ₂ O ₃	34.20	64.37	66.73
Tb ₄ O ₇	0.48	0.72	0.87	合 计	100.00	100.00	100.00
Dy ₂ O ₃	3.06	5.21	5.72	REO(ppm)	722.88	426.71	996.96
Ho ₂ O ₃	0.65	1.14	1.21				

中钇轻稀土配分型母岩风化形成中钇配分型重稀土矿床,某矿母岩稀土配分为 ΣY₂O₃ 为 47.11%,Y₂O₃ 为 25.65%,经风化富集 ΣY₂O₃ 为 54.65%,Y₂O₃ 为 32.58%。某矿母岩 ΣY₂O₃ 为 49.05%,Y₂O₃ 为 24.86%,经风化变为 ΣY₂O₃ 为 51.10%,Y₂O₃ 为 31.57%。上述两个矿床虽说由轻稀土配分型母岩风化变为重稀土矿床,但就 Y₂O₃ 而言,经风化作用虽有富集,但变化幅度不大,仍属于中钇区间,这是该类型稀土矿的母岩演示成重稀土矿床的特点。

此外,还有中钇或低钇高铈轻稀土配分型母岩和中低钇中高铈轻稀土配分型母岩风化成中钇高铈重稀土矿床的例子。但只是矿体中某些部位形成,规模很小。

(3) 重稀土元素富集的过程。重稀土矿床一般都经历了三个富集步骤:首先是岩浆的分异演化重稀土元素在晚期侵入体得以富集,成为重稀土成矿母岩或含钇较高的岩石;其次是在表生风化作用下使稀土元素产生分馏,重稀土元素在风化壳全风化层的中下部富集,成为重稀土矿床或矿段;最后是在选矿工艺使重稀土元素再次富集。部分中钇轻稀土风化壳矿床其矿石经提取工艺可得到重稀土配分产品,见表 8.15。

表 8.15 南岭地区轻稀土矿提取转为重稀土产品

矿 名	ΣY ₂ O ₃ (%)			Y ₂ O ₃ (%)			Eu ₂ O ₃ (%)		
	矿 石	产 品	增 值	矿 石	产 品	增 值	矿 石	产 品	增 值
GXS	45.23	60.70	15.47	30.22	41.48	11.26	0.73	0.76	0.03
YHZ	37.04	57.39	16.35	23.86	34.92	11.06	0.33	0.24	-0.09
YDY	42.42	50.48	8.06	26.72	31.53	4.81	0.53	0.62	0.09
YLT	36.33	52.31	15.98	23.53	34.36	10.83	0.36	0.26	-0.10
YHG	49.07	59.87	10.80	30.91	39.56	8.65	0.56	0.75	0.19
YYD	44.83	53.35	8.52	33.12	39.08	5.96	0.40	0.47	0.07
FCY	33.90	51.81	17.91	21.37	35.33	13.86	0.21	0.86	0.65
YGD	40.89	54.08	13.19	26.73	36.13	9.39	0.51	0.61	0.11
平均值			13.29			9.48			0.12

一般来说,从矿石到产品,其 ΣY_2O_3 和 Y_2O_3 均为增值。对于要成为重稀土产品,其 ΣY_2O_3 平均增值 13.29%, Y_2O_3 平均增值 9.48。此外,就现行工艺而言,要实现轻稀土配分型矿床矿石转变为重稀土产品,其 ΣY_2O_3 最低值为 33.90%, Y_2O_3 最低值为 21.37%。一般 ΣY_2O_3 应大于 37%, Y_2O_3 应不小于 25%。产生这一结果的主要原因仍然是现行工艺无法回收风化转化为方钪矿的轻稀土钪。此外,稀土之间在粘土矿物中迁移富集时产生分馏,重稀土相对富集于全风化层下部矿石也是主要因素之一。

8.3.5 离子相稀土配分的相关关系

我们对收集到的风化壳淋积型稀土矿近 400 个提取产品稀土元素配分进行相关分析,得出离子相稀土元素氧化物之间的相关矩阵,见表 8.16。

表 8.16 离子相稀土元素氧化物之间相关矩阵表

	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
La ₂ O ₃	1	0.167	0.858	0.749	0.354	0.256	-0.73	-0.77	-0.86	-0.72	-0.80	-0.69	-0.78	-0.64	-0.88
CeO ₂		1	0.155	0.110	0.261	0.282	-0.28	-0.20	-0.24	-0.19	-0.19	-0.20	-0.24	-0.15	-0.34
Pr ₆ O ₁₁			1	0.963	0.686	0.399	-0.65	-0.80	-0.89	-0.68	-0.83	-0.77	-0.82	-0.65	-0.93
Nd ₂ O ₃				1	0.800	0.433	-0.55	-0.75	-0.83	-0.62	-0.80	-0.74	-0.79	-0.63	-0.90
Sm ₂ O ₃					1	0.505	-0.28	-0.31	-0.47	-0.34	-0.51	-0.52	-0.52	-0.49	-0.63
Eu ₂ O ₃						1	-0.32	-0.26	-0.31	-0.23	-0.43	-0.39	-0.43	-0.27	-0.29
Gd ₂ O ₃							1	0.809	0.802	0.622	0.697	0.602	0.648	0.417	0.582
Tb ₄ O ₇								1	0.878	0.681	0.847	0.672	0.782	0.535	0.711
Dy ₂ O ₃									1	0.780	0.946	0.838	0.888	0.751	0.817
Ho ₂ O ₃										1	0.756	0.700	0.725	0.679	0.602
Er ₂ O ₃											1	0.854	0.944	0.734	0.744
Tm ₂ O ₃												1	0.842	0.710	0.583
Yb ₂ O ₃													1	0.743	0.758
Lu ₂ O ₃														1	0.619
Y ₂ O ₃															1

离子相稀土配分之间存在如下的相关关系:

- 1) 轻稀土组和重稀土组内各元素配分一般呈正相关,两组间的稀土配分和呈负相关。
- 2) 在稀土配分中,氧化稀土配分高的元素之间相关性较好,配分低的组分反之。
- 3) 中稀土元素与其它元素之间相关关系较差。
- 4) 钇元素和轻稀土组(除钪外)的负相关关系表现得特别突出。
- 5) 轻稀土元素之间(除钪外)正相关关系较好。
- 6) 从表 8.16 的数据可知,数值的正负都出现在钆,说明当稀土元素分为轻重两组时应以钆为界,也就是说存在钆断效应。

对收集到的提取产品配分进行回归分析,得到下列回归方程:

$$L_{\text{REO}} = 91.91 - 1.37\% \quad Y_2O_3 \quad (8.7)$$

$$La_2O_3 = 40.07 - 0.63 \quad Y_2O_3 \quad (8.8)$$

$$Pr_6O_{11} = 9.24 - 0.13 \quad Y_2O_3 \quad (8.9)$$

$$Nd_2O_3 = 33.4 - 0.48 \quad Y_2O_3 \quad (8.10)$$

$$Pr_6O_{11} = 0.45 + 0.255 \quad Nd_2O_3 \quad (8.11)$$

$$La_2O_3 = -0.92 + 4.34 \quad Pr_6O_{11} \quad (8.12)$$

$$Dy_2O_3 = 1.17 + 1.32 \quad Er_2O_3 \quad (8.13)$$

上述回归方程表明,稀土在地壳中赋存具有一定规律性。轻稀土铈相关关系和回归效果差的原因仍是如前所述,由于水解成四价铈,难以回收它的原因。利用上面回归公式,可已知一种氧化物含量推估另一种氧化物含量。

8.3.6 稀土配分分类稀土矿

伍东森等^[25]曾将稀土元素划分为三组 L_{REO} ($La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3$), M_{REO} ($Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_4O_7, Dy_2O_3$) 和 H_{REO} ($Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3, Y_2O_3$) 并根据三者相对含量的三角形图解,将风化壳淋积型稀土矿分为五个配分类型^[26]。这种分类便于制定分离方案,给稀土分离厂家提供选择稀土精矿的方便,但不能判断精矿的价值。

章崇真^[27]也对稀土矿按稀土配分分类做了不少工作。他用稀土配分铈和钇的相对含量的大小,分有低铈、中铈和高铈及低钇、中钇和高钇组合进行分类,分成九个类型。但目前只发现八个类型稀土矿,尚未见高钇高铈型稀土矿。

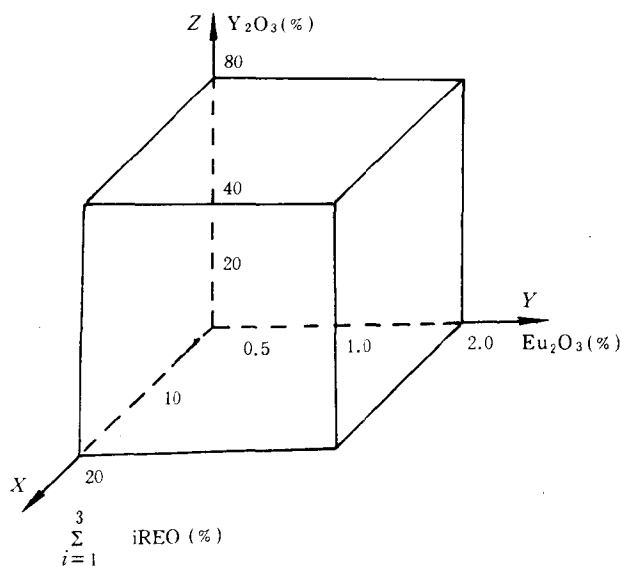


图 8.12 稀土三参数配分箱

为了便于混合氧化稀土产品计价和给分离稀土厂家提供选择稀土精矿的方便,我们也对稀土矿按稀土配分进行了分类。

新的稀土矿分类按 Eu_2O_3 , Y_2O_3 和 $\sum_{i=1}^3 M_{i\text{REO}}$ (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 和 Gd_2O_3) 三个配分参数划分, 按立体坐标, 组成一个三参数配分箱, 见图 8.12。

分别用 $X=10$, $Y_1=0.5$, $Y_2=1.0$, $Z_1=20$ 和 $Z_2=40$ 的五个面切割稀土三参数配分箱(简称配分箱式切割分类法), 得到 18 个稀土元素配分类型。表 8.17 列出了 18 个配分类型的稀土矿特点。

表 8.17 18 个配分类型的稀土矿特点

编 号	1	2	3	4
配分特点(%)	$\text{Eu}_2\text{O}_3 < 0.5$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 20$ $\sum_{i=1}^3 M_{i\text{REO}} < 10$	$0.5 \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 < 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 20$ $\Sigma M < 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 20$ $\Sigma M < 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 < 0.5$ $20 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 40$ $\Sigma M < 10$
类 型	三低型	中钬二低型	富钬二低型	中钇二低型
5	6	7	8	9
$0.5 \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 < 1$ $20 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 40$ $\Sigma M < 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 1$ $20 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 40$ $\Sigma M < 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 < 0.5$ $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 40$ $\Sigma M < 10$	$0.5 \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 < 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 40$ $\Sigma M < 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 40$ $\Sigma M < 10$
低钬二中型	富钬中钇低中型	富钇二低型	富钬中钬低中型	二富低中型
10	11	12	13	14
$\text{Eu}_2\text{O}_3 < 0.5$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 20$ $\Sigma M \geq 10$	$0.5 \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 < 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 20$ $\Sigma M \geq 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 20$ $\Sigma M \geq 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 < 0.5$ $20 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 40$ $\Sigma M > 10$	$0.5 \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 < 1$ $20 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 40$ $\Sigma M \geq 10$
富中二低型	中钬低钇富中型	低钇二富型	低钬中钇富中型	二中富中型
15	16	17	18	
$\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 1$ $20 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 < 40$ $\Sigma M \geq 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 < 0.5$ $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 40$ $\Sigma M \geq 10$	$0.5 \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 < 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 40$ $\Sigma M \geq 10$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 \geq 1$ $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 40$ $\Sigma M \geq 10$	
中钇二富型	低钬二富型	中钬二富型	三富型	

用配分箱式切割分类法, 有助于我们按目前盛行的市场需求, 评价稀土矿开采价值。一般来说富钬、富钇、中钇富钬和富中稀土矿开采的经济效益较大。

8.3.7 稀土配分计算混合稀土化合物的化学式量

混合稀土化合物的化学式量和稀土元素配分有关, 不同的稀土配分其混合稀土化合物化学式量不同, 对于混合氧化稀土可用下式表示:

$$M_{\text{混REO}} = a_{\text{La}} M_{\text{La}_2\text{O}_3} + a_{\text{Ce}} M_{\text{CeO}_2} + \cdots = \sum_{j=1}^{15} a_j M_j \quad (8.14)$$

$$\sum_{j=1}^{15} a_j = 1 \quad (8.15)$$

式中 a_j 和 M_j 分别表示第 j 个元素的稀土配分和混合氧化稀土的化学式量。

用稀土配分求得的稀土混合物化学式量,我们称之为配分式量,用它能较准确地进行稀土元素分析,并在计算淋洗剂和沉淀剂用量方面有很大用处。三个稀土矿的化学式量和配分式量列于表 8.18。

表 8.18 三个稀土矿的化学式量和配分式量

式量 \ 矿名	NH 矿	YA 矿	YX 矿
化学式量 $M_{M_d_2O_3}$	336.48	336.48	336.48
配分式量 $M_{混REO}$	350.45	334.32	343.72
分析式量 $M_{分析REO}$	351.17	333.69	344.24

显然,习惯上用氧化钕代替混合氧化稀土的化学式量,对于轻稀土型的混合氧化稀土化学式量差别不大,例如 YA 矿,但对中和重稀土含量高的混合氧化稀土偏差则较大,例如 NH 矿。若应用式(8.14)计算的配分式量与分析结果则很相近。此外,还可利用稀土配分,对不同稀土矿产品进行计算,按得出的比例进行充分混合搅拌配矿,这可为稀土分离厂家提供符合分离线稀土配分要求的稀土矿。

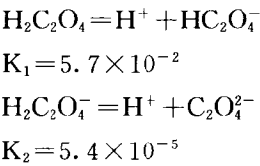
值得一提的是在风化壳淋积型稀土矿的稀土配分研究中,我们从相关分析得到的稀土元素之间存在“钐断效应”和“半正相关性”的结论是非常有意义的,它们丰富了稀土地球化学理论。同时总结出的重稀土配分型稀土矿形成的必要条件,可望为寻找新的重稀土资源提供理论依据,今后仍要继续研究,以进一步揭示稀土在岩石风化体系中的迁移富集规律。

8.4 浸出液中回收稀土及废液再生

从浸出工段中得到的稀土母液,组成极为复杂。除稀土离子外,还含有 Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , SiO_3^{2-} , K^+ 和 Na^+ 等杂质离子,同时还含有一些滤布中混进的机械杂质极细颗粒的粘土及大量的淋洗剂 A 盐和 N 盐。从这复杂母液中回收稀土最有效的方法是用草酸沉淀,能得到纯度大于 92% 的混合稀土氧化物。也可使用碳酸氢铵沉淀工艺,但必须在除杂很净的条件下进行,否则钙、锰、铝和铅等杂质离子将严重影响产品质量。

8.4.1 草酸沉淀稀土^[28]

(1) 草酸 ψ —pH 图。草酸是二元弱酸,工业用草酸带两个结晶水,在水溶液中发生二级电离反应



溶液中草酸的总浓度为

$$[H_2C_2O_4]T = [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] + [H_2C_2O_4], \tag{8.16}$$

式中脚标 T 和 s 分别代表总浓度和溶液中未电离的草酸浓度,草酸溶液中各组分含量分别用 ϕ_0 , ϕ_1 和 ϕ_2 表示

$$\phi_0 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_T} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (8.17)$$

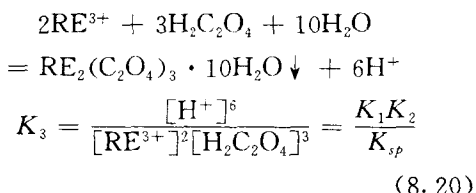
$$\phi_1 = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_T} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (8.18)$$

$$\phi_2 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_s}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (8.19)$$

根据(8.17), (8.18)式和(8.19)式作图, 得到水溶液中草酸的 ϕ -pH图见图8.13。

从图8.13可看出, pH>7时, 溶液中草酸主要以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 存在。pH=2时, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的组分仅有0.45%, 草酸绝大部分以 HC_2O_4^- 存在。

(2) 草酸沉淀稀土。草酸加入稀土母液发生沉淀反应



式中 K_{sp} 是表示稀土草酸盐的平均溶度积, 取 $K_{sp}=3 \times 10^{-27}$, 并将 K_1 和 K_2 一起代入式(8.20)计算得:

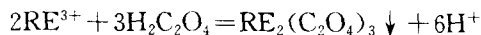
$$K_3 = 9.2 \times 10^9$$

K_3 反映了草酸沉淀稀土的反应平衡常数很大, 表明沉淀反应很彻底。

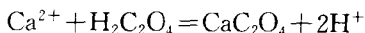
从草酸沉淀稀土的反应可知, 1mol的草酸稀土沉淀, 就有6mol的氢离子生成。体系的pH值迅速下降。由于 $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{HC}_2\text{O}_4^-$ 组成两个缓冲体系, 在不加酸或加少量酸的条件下, pH可稳定维持在1.4左右。pH值下降阻碍了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电离成 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 不利于沉淀稀土。

(3) 草酸沉淀稀土的最佳pH值。绝大多数风化壳淋积型稀土矿淋洗得到的稀土母液铝离子含量都很高($5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$), 钙离子(10^{-4}mol/L), 为了有效地分离出稀土, 防止杂质铝离子和钙离子沉淀, 最有效和经济的方法是控制沉淀时的pH值。

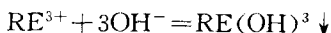
1) pC-pH图。当用草酸沉淀稀土时, 体系pH值发生变化, 溶液中可能发生的主要反应有:



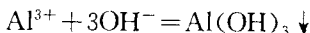
$$K_3 = 9.2 \times 10^9$$



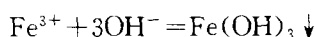
$$K_4 = 7.7 \times 10^2$$



$$K_5 = 3 \times 10^{-24}$$



$$K_6 = 1.3 \times 10^{-37}$$



$$K_7 = 3 \times 10^{-39}$$

将上面的方程式加以整理, 并利用 $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$ 得

$$\text{pC}_{\text{RE}^{3+}} = 0.5(6\text{pH} + \text{p}K_3) = 4.98 + 3\text{pH} \quad (8.21)$$

$$\text{pC}_{\text{Ca}^{2+}} = 2\text{pH} + \text{p}K_4 = 2.89 + 2\text{pH} \quad (8.22)$$

$$\text{pC}_{\text{RE}^{3+}} = -18.5 + 3\text{pH} \quad (8.23)$$

$$\text{pC}_{\text{Al}^{3+}} = -9.1 + 3\text{pH} \quad (8.24)$$

$$\text{pC}_{\text{Fe}^{3+}} = -3.5 + 3\text{pH} \quad (8.25)$$

将式(8.21)~(8.25)绘在图上, 就得到金属离子在草酸溶液中沉淀平衡的 pC-pH 图, 见图 8.14。

2) pC-pH 图的应用。在 pC-pH 图上每条线, 左边表示相应金属以离子状态存在于溶液中, 右边则是金属离子以沉淀物存在。最右端表示在高 pH 值下沉淀稀土时, 有部分稀土离子形成氢氧化物和草酸稀土一起共沉淀。

从 pC-pH 图上可以看到, 在 1M 草酸溶液中, pH=1 时, 溶液中的稀土离子已是 1×10^{-6} mol/L, 可以认为沉淀完全。这时除有部分钙离子生成草酸钙沉淀外, Al^{3+} 离子仍留在溶液中, 由此可见在高酸度下沉淀稀土, 对产品质量有利。

3) 最佳沉淀 pH 选择。实际生产中不可能维持体系草酸浓度为 1mol/L, 再加上草酸多了加大处理废水的困难, 若保持体系沉淀完稀土的废液草酸含量为 0.02mol/L, 代入有关方程进行计算, 并整理得

$$\text{pC}_{\text{RE}^{3+}} = 2.43 + 3\text{pH} \quad (8.26)$$

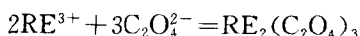
$$\text{pC}_{\text{Ca}^{2+}} = 1.20 + 2\text{pH} \quad (8.27)$$

方程式(8.26)和(8.27)在 pC-pH 图上作线, 用虚线表示, 它们更接近实际沉淀稀土的情况。

当 pH=2 时, 溶液中稀土离子浓度已降低到 3.7×10^{-9} mol/L, 与沉淀前稀土离子浓度 5×10^{-6} mol/L 相比, 沉淀率 99% 以上, 已达到沉淀完全要求, 这时杂质离子几乎不发生沉淀。如果 pH 超过 3, 钙离子生成草酸钙, 铝离子可能生成氢氧化铝沉淀。pH 小于 1.5 稀土离子沉淀不完全, 因此稀土沉淀的最佳 pH 值为 1.5~3 的范围。

(4) 草酸用量分析。分析草酸从母液中沉淀稀土, 草酸用量主要由三部分组成: 稀土沉淀耗去草酸, 维持稀土沉淀完全所需草酸, 杂质离子配合耗去草酸。

1) 稀土沉淀消耗草酸。在强烈搅拌下, 草酸投入稀土母液发生沉淀反应



$$K_{sp} = 3 \times 10^{-27}$$

草酸理论用理, 根据反应方程式计算得重量比为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{REO} = 1.125 : 1.000$ 。

一般来说, 稀土母液含 REO 1~2g/L, 换算成稀土离子为 $5.93 \times 10^{-3} \sim 11.9 \times 10^{-9}$ mol/

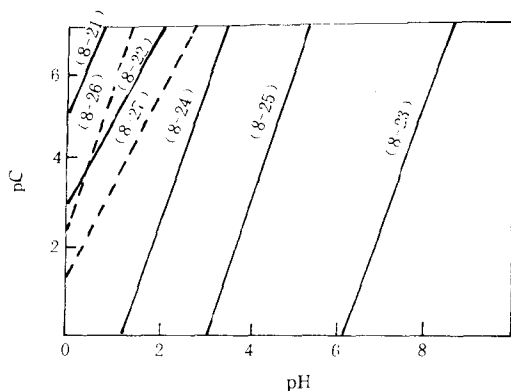


图 8.14 草酸体系的 pC-pH 图

L, 反应完全释放出的氢离子为 $1.79 \times 10^{-2} \sim 3.57 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

2) 维持稀土沉淀完全所需草酸。为了有效地沉淀稀土, 往往草酸要过量, 严格来说过量的草酸提供的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 能保证稀土离子低于 10^{-5}mol/L 就能满足沉淀要求。

$$K_{sp} = [\text{RE}^{3+}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 \quad (8.28)$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \psi_0 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{T}} \% \quad (8.29)$$

将式(8.29)代入式(8.28), 并整理得

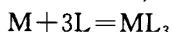
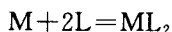
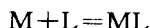
$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{T}} = \frac{1}{\psi_0} \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[\text{RE}^{3+}]^2}} \quad (8.30)$$

将式(8.17)代入式(8.30)计算得式(8.31), 就是计算维持稀土沉淀完全所要草酸的公式为

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{T}} = \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2}{K_1K_2} \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[\text{RE}^{3+}]^2}} \quad (8.31)$$

3) 杂质离子配合耗去草酸。稀土母液中其它杂质离子, 诸如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} 等它们会和草酸发生络合反应, 消耗草酸。

溶液中的阳离子发生配合反应为^[29]



式中, $\text{L} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Mg^{2+} , ...。

在混合溶液达到配合物平衡时, 草酸总浓度为

$$\begin{aligned} C_L &= [\text{L}] + [\text{M}_1\text{L}_1] + [\text{M}_1\text{L}_2] + [\text{M}_1\text{L}_3] + [\text{M}_2\text{L}_1] + \dots \\ &= [\text{L}] + [\text{M}_1] \sum_{i=1} i \beta_i [\text{L}]^i + [\text{M}_2] \sum_{i=1} i \beta_i [\text{L}]^i + \dots \\ &= [\text{L}] + \sum_{j=1} \text{M}_j \sum_{i=1} \beta_i [\text{L}]^i \end{aligned} \quad (8.32)$$

由于母液中和草酸配合的杂质离子主要是 Al^{3+} ($5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$), Fe^{3+} (10^{-5}mol/L), Mg^{2+} (10^{-2}mol/L), 这样式(8.32)中 M_j 指的是 Al^{3+} , Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 。

草酸是二元弱酸, 其酸效应系数

$$\alpha = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2K_1} \quad (8.33)$$

当沉淀完全时 $\text{pH} \leq 2$, 一般是 $\text{pH} = 1.6$, $[\text{H}^+] = 2.51 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, 代入式(8.33)计算得

$$\alpha = 670.5 \quad \log \alpha = 2.83$$

草酸沉淀稀土体系中配合物实际稳定常数计算公式为

$$\log \beta_{\text{实}} = \log \beta - \log \alpha \quad (8.34)$$

Al^{3+} , Fe^{3+} , 和 Mg^{2+} 在该体系中的草酸配合物实际稳定常数计算列于表 8.19。

表 8.19 三个离子在沉淀体系的草酸实际配合物常数

配合物 实际配合物常数	$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]_{\text{TM}} - 2$ $\log \beta_1$	$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_{\text{TM}} - 4$ $\log \beta_2$	$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_{\text{TM}} - 6$ $\log \beta_3$
Mg^{2+}	-0.43		
Al^{3+}		10.23	13.53
Fe^{3+}	4.76	10.87	15.72

Mg^{2+} 只能生成一级配合物,且配合物实际稳定常数很小,可以认为在这个沉淀体系中不生成配合物。

Al^{3+} 没有一级配合物,其它级配合物稳定常数都很大,可认为生成了较稳定的配合物。 Fe^{3+} 也能生成较稳定的配合物。

在母液中某一不生成沉淀只生成草酸盐配合物的金属离子总浓度为

$$\begin{aligned} C_M &= [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots \\ &= [\text{M}] + \Sigma[\text{ML}_i] \end{aligned} \quad (8.35)$$

由于

$$[\text{ML}] = \beta_1[\text{M}][\text{L}] \quad (8.36)$$

$$[\text{ML}_2] = \beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 \quad (8.37)$$

$$[\text{ML}_n] = \beta_n[\text{M}][\text{L}]^n \quad (8.38)$$

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 K_4 \dots = \prod_{i=1}^n K_i \quad (8.39)$$

式(8.35)可简化为

$$C_M = [\text{M}] + \beta_1[\text{M}][\text{L}] + \beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 + \dots \quad (8.40)$$

令 $[\text{M}] = \beta_0[\text{M}][\text{L}]^0$, 其中 $\beta_0 = 1$, 那么,

$$C_M = [\text{M}] \sum_{i=0} \beta_i [\text{L}]^i \quad (8.41)$$

各种配合物组分的摩尔分数 ψ_i , 它给出了组成为 ML_i 的配合物占总金属离子的分数为

$$\begin{aligned} \psi_i &= \frac{[\text{ML}_i]}{C_M} = \frac{\beta_i[\text{M}][\text{L}]^i}{[\text{M}] + \beta_1[\text{M}][\text{L}] + \beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 + \dots} \\ &= \frac{\beta_i[\text{L}]^i}{1 + \sum_{i=0} \beta_i [\text{L}]^i} \end{aligned} \quad (8.42)$$

显然,也可推出 ψ_0 为

$$\psi_0 = \frac{[\text{M}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots} \quad (8.43)$$

$$[\text{M}] = \frac{C_M}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots} \quad (8.44)$$

前面分析可知 $\text{L} = \text{CaO}_4^{2-}$, 应用式(8.31)

$$\begin{aligned} [\text{L}] &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \psi_0 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2] \\ &= \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{(\text{RE}^{3+})^2}} \end{aligned} \quad (8.45)$$

当稀土沉淀完全, $[\text{RE}^{3+}] \leq 10^{-5} \text{ mol/L}$, $K_{sp} = 3 \times 10^{-27}$, 代入式(8.45), 计算得

$$[\text{L}] = 1.44 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

将 $C_{\text{Al}^{3+}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 $[\text{L}]$ 代入式(8.44), 计算得

$$[\text{M}_{\text{Al}^{3+}}] = 1.08 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$[\text{M}_{\text{Fe}^{3+}}] = 3.04 \times 10^{-7} (\text{mol/L})$$

上面计算结果代入式(8.32)计算

$$C_L = [\text{L}] + 2[\text{M}_{\text{Al}^{3+}}]\beta_2[\text{L}]^2 + 3[\text{M}_{\text{Al}^{3+}}]\beta_3[\text{L}]^3 + [\text{M}_{\text{Fe}^{3+}}]\beta_1[\text{L}]$$

$$\begin{aligned}
&+ 2[M_{Fe^{3+}}]\beta_2[L]^2 + 3[M_{Fe^{3+}}]\beta[L]^3 \\
&= 7.79 \times 10^{-3}(\text{mol/L})
\end{aligned}$$

实际配合物耗去草酸的量为

$$[L_P]=C_L-[L]=7.78\times10^{-3}(\text{mol/L})$$

(5) 草酸的总耗量。草酸的总耗量为稀土沉淀耗去的草酸 H_C ;维持稀土沉淀完全所需的草酸 H_W ;杂质离子配合耗去的草酸 H_L 。

$$H_T = H_C + H_W + H_L \tag{8.46}$$

沉淀稀土耗去的草酸与总草酸耗量之比是草酸的有效利用率 α_c 为

$$\alpha_c(\%) = \frac{H_C}{H_T} = H_C/(H_C + H_W + H_L) \times 100\% \tag{8.47}$$

杂质离子配合物耗去草酸和总草酸用量之比,可反映出草酸损耗率 γ_c 为

$$\gamma_c(\%) = \frac{H_L}{H_C + H_W + H_L} \times 100\% \tag{8.48}$$

沉淀三个稀土矿淋出母液草酸耗量见表 8.20。

表 8.20 母液沉淀稀土时草酸耗量试验结果(g/L)

矿 名	稀土浓度 (REOg/L)	草酸耗量(g/L)				$\alpha_c\%$	$\gamma_L(\%)$
		H_C	H_W	H_L	H_T		
NH 矿	1.635	1.839	0.258	1.003	3.100	59.32	32.35
YA 矿	1.245	1.435	0.258	1.124	2.817	50.94	39.90
YX 矿	1.556	1.741	0.258	1.021	3.020	57.65	33.80

可见,杂质离子含量越高即铝和铁等离子含量越高,草酸耗于无效的配合反应就越大,沉淀耗去的总草酸就大,草酸的有效利用率就低。因此在用草酸沉淀稀土之前,先除去母液中的主要杂质铝离子,可明显降低草酸耗量。

由于沉淀体系维持稀土沉淀完全的草酸用量是固定不变的,因此提高稀土母液中稀土离子的浓度,可降低草酸用量见表 8.21,提高草酸的有效利用率。

表 8.21 母液稀土浓度和草酸用量及稀土沉淀率(%)的关系

REO : H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O		1 : 1.8	1 : 2.0	1 : 2.2	1 : 2.4	1 : 2.6
稀 土 浓 度 (REOg/L)	0.44	76.2	80.5	86.1	88.2	91.3
	0.52	79.3	82.7	87.3	90.1	93.7
	0.73	82.3	84.7	89.3	92.4	94.7
	0.96	84.5	86.4	89.6	93.7	95.8
	1.07	87.1	88.6	90.2	94.6	96.7
	1.34	92.3	94.4	95.7	96.8	96.9
	1.57	93.5	95.2	96.8	97.4	97.2
	1.64	96.8	98.0	98.1	98.0	98.1

表 8.21 数据说明,在保证稀土沉淀率 95%以上的条件下,母液稀土含量加大,草酸用量

可降低。当母液稀土含量在 1.64g/L 时,草酸投放量 1:1.8 就可使稀土沉淀率达到 95% 以上,相反,母液稀土含量在 1g/L 以下时,草酸用量加大还难以保证沉淀率大于 95%,可见提高母液稀土浓度,能降低草酸用量。

(6) 草酸沉淀稀土 pH 值选择。草酸沉淀稀土时,不同 pH 值的沉淀条件与稀土沉淀率和产品纯度有一定的关系见图 8.15。pH 值增加,稀土沉淀率加大,但杂质离子 Al^{3+} 等生成氢氧化物一起共沉淀,吸附在草酸稀土上或包裹在草酸稀土中,最后影响草酸稀土产品纯度。低 pH 值沉淀,对产品纯度有利,但稀土沉淀率下降,草酸用量也随之要加大。一般 pH 为 2 时最佳,这时铝离子不产生氢氧化物沉淀,沉淀率大于 95%,稀土产品纯度在 92% 以上,这与前面的理论分析是一致的。

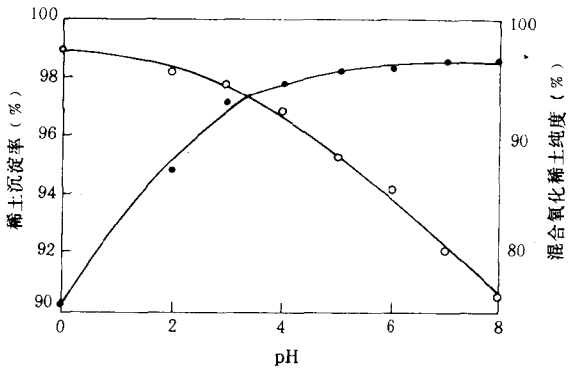


图 8.15 pH 值对草酸沉淀稀土的影响

8.4.2 稀土母液的除杂

(1) 稀土母液脱泥。从淋洗池流出的母液,或多或少夹带有少量极细粒的泥砂,尤其是前期流出的母液,有时混浊度较高,以后则清亮,因溶液中含有一定盐份,固体悬浮物较易澄清。但在雨季易混进含泥水,悬浮物长久不易澄清,也是经常现象。如这些固体悬浮物不除尽,即进行草酸沉淀作业,细泥就会带进沉淀的草酸稀土,严重污染产品,灼烧得到的最终产品稀土总量不合格,并且难以补救。通常可采用以下一些方法除去固体悬浮物。

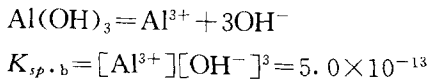
1) 建立容积较大的母液周转池,使母液静止存放 48~72h,让固体悬浮物沉淀下来,然后取出上层清液送往草酸沉淀池使用。若干周期后清理母液周转池的池底泥浆。

2) 在母液周转池中加入 0.5% 的 3 号絮凝剂,投放量为 2L/m³。母液可在 4~6h 内澄清,上清液可用于草酸沉淀稀土。

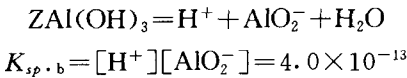
(2) 稀土母液除铝。在稀土母液中铝离子是主要杂质离子,约占杂质离子的 70% 以上的摩尔量。它的性质特殊,常常与稀土一起共沉淀,影响混合氧化稀土产品纯度,尤其是碳酸氢铵沉淀稀土时,它更是对产品不利,因此了解它的行为有助于除铝和提高稀土纯度。

1) $Al(OH)_3$ 的两性行为。 $Al(OH)_3$ 是两性氢氧化物,既能作为碱溶于酸,又可作为酸溶于碱, $Al(OH)_3$ 在饱和水溶液中存在下面两个平衡。

碱式电离



酸式电离



Al^{3+} , Al(OH)_3 和 AlO_2^- 在水溶液中的存在形式取决于溶液 pH 值和它们的浓度, 见图 8.16。

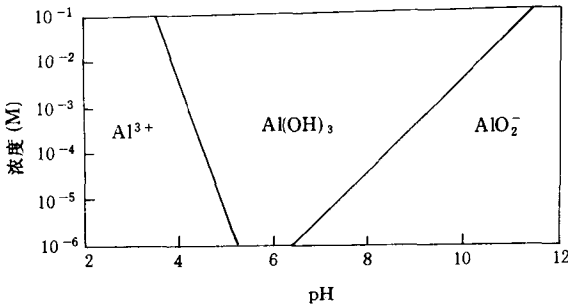


图 8.16 铝离子在不同 pH 溶液中存在形式

由此可见; Al^{3+} 仅存在于酸性介质中, 而 AlO_2^- 存在于碱性介质中, Al(OH)_3 则存在于中性介质中。在分步除杂和沉淀稀土时, 控制 $\text{pH} > 4.9$, Al^{3+} 就基本沉淀完全 $[\text{Al}^{3+}] < 10^{-5} \text{mol/L}$ 。

2) 除铝技术^[30]。除铝的方法很多, 最简单和有效的方法是采用控制 pH 值。使 Al^{3+} 生成 Al(OH)_3 沉淀将其除去。调节 pH 的试剂一般只能用碳酸氢铵和氨水。

碳酸氢铵除铝^[31]。碳酸氢铵的用量要严格控制, 多了会使稀土也生成碳酸稀土沉淀损失。碳酸氢铵用量和铝的除去率及稀土损失率试验结果见表 8.22。

表 8.22 碳酸氢铵用量与除铝指标

REO : NH_4HCO_3	1 : 1.8	1 : 2.0	1 : 2.2	1 : 2.4	1 : 2.6
除铝率(%)	17.8	88.9	94.6	94.6	94.7
稀土损失率(%)	1.2	6.12	26.3	56.5	85.7
母液铝含量(mg/L)	326.5	44.1	21.5	22.5	21.1
母液 pH 值	4.46	5.04	5.16	5.25	5.30

Al^{3+} 在 $\text{pH} = 5$ 时, 就有 88.9% 被除去, 这时仅有 6.12% 稀土损失, 因此控制碳铵用量在 1 : 1.5 以下, $\text{pH} < 5$ 可把铝大部分除去。

氨水除铝。某母液铝含量为 440mg/L, REO 为 1.64g/L, 用氨水除铝指标列于表 8.23。

表 8.23 氨水除铝指标

氨水(1 : 2)(ml/L)	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
pH	4.70	4.98	5.60	6.00	6.74	7.00	7.70
母液 Al^{3+} (ml/L)	390	260	30	10	10	<10	<10
REO(ml/L)	1450	1430	1400	1340	1140	890	760
除铝率(%)	11.4	41.0	92.3	97.7	97.7	97.7	98.3
稀土损失率(%)	0.68	2.1	4.0	8.2	21.9	39.0	47.9

用氨水调节 pH 值除铝,是将铝形成氢氧化铝沉淀除去。表 8. 23 的数据说明,可控制 pH 在 5. 2 左右,这时铝的除去率在 85%,而稀土损失仅 5. 5%。

碳酸氢铵和氨水相比,由于氨水不存在和稀土生成沉淀盐的阴离子,仅用作调节 pH 值,因此可使 pH 值放宽到 5. 2,而碳酸氢铵只能较严格地控制在 5 以下左右,否则不是除铝率低,就是稀土损失大。

3) 除铝后草酸用量比较。前已述及,母液中的杂质离子 Al^{3+} 的配合,使草酸用量加大。除铝后草酸用量明显减少,而且稀土沉淀率还有所提高,见表 8. 24。

表 8. 24 铝含量关系与草酸用量

矿 名	NH 矿	YA 矿	YX 矿
铝含量(mg/L)	398. 1	289. 2	386. 8
草酸用量(EO : $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)	1 : 2. 2	1 : 2. 2	1 : 2. 2
稀土沉淀率(%)	95. 8	96. 7	95. 4
除铝后,铝含量(mg/L)	45. 3	28. 2	35. 8
草酸用量(EO : $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)	1 : 1. 6	1 : 1. 6	1 : 1. 6
稀土沉淀率(%)	96. 8	97. 9	97. 1

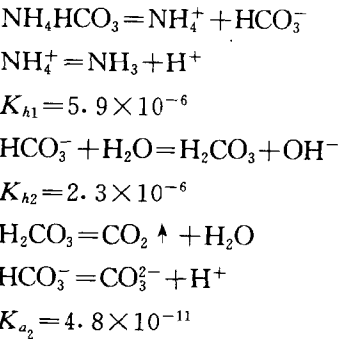
4) 稀土母液除重金属离子。用氨水或碳酸氢铵调节 pH=5 后,除去了大量的铝离子,这时加硫化铵或硫化钠调 pH=5. 2,就可除去重金属离子和铝离子,使母液进一步净化。

由于形成了硫化物,使氢氧化铝的白色絮状沉淀变为略带黑色的絮状沉淀,加少量的絮凝剂可加速固液分离,提高设备的净化效率。

值得一提的是,硫化铵和硫化钠在酸性介质中容易分解出硫化氢,极臭使人中毒,因此在使用时,一定要先用氨水调母液 pH,既可以除杂又可以使母液 pH 值上升,再使用硫化铵或硫化钠就可以大大减少分解出硫化氢,同时也可降低硫化铵和硫化钠的用量,千万别先用硫化铵或硫化钠除重金属离子。

8. 4. 3 碳酸氢铵沉淀稀土

碳酸氢铵(NH_4HCO_3)是一种常见的氮肥,是弱酸弱碱形成的盐,受热极易分解,在水中发生下列水解和电离反应:



从以上反应可知,碳酸氢铵在水中既能电离出氢离子,又能水解作用产生氢氧根离子,但 K_{a1} 最大,再加上碳酸容易分解释放出二氧化碳,因此碳酸氢铵在水溶液中呈碱性。

(1) 碳酸氢铵中 H_2CO_3 ψ-pH 图由于稀土离子只能和碳酸氢铵中的 CO_3^{2-} 形成碳酸稀土沉

淀。因此碳酸氢铵在溶液中提供 CO_3^{2-} 的多少是稀土沉淀完全的关键。碳酸是二元弱酸,碳酸根是碳酸二级电离的产物,所以 pH 直接影响溶液中 CO_3^{2-} 含量。实际上 pH 值太低,碳酸根会接受氢离子形成碳酸并分解逸出二氧化碳。

由于碳酸氢铵是弱酸弱碱形成的盐,在水中极易水解,以分子形式存在溶液中极少,可略去不计,那么当碳酸氢铵溶解在水中时,忽略碳酸的分解,其总浓度为

$$[\text{HCO}_3^-]_T = [\text{HCO}_3^-]_s + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]_s \quad (8.49)$$

碳酸氢铵溶液中各组分百分含量可分别用 ψ_0, ψ_1 和 ψ_2 表示为

$$\psi_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]_T} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]_s + [\text{H}_2\text{CO}_3]_s} \quad (8.50)$$

$$= \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$$\psi_1 = \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (8.51)$$

$$\psi_2 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (8.52)$$

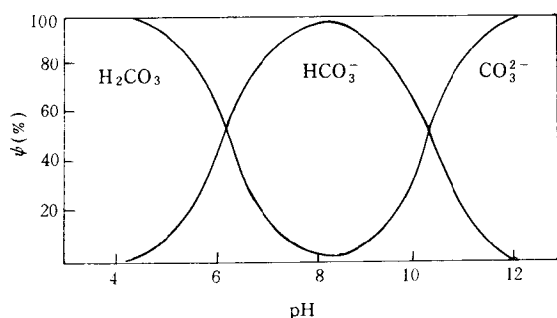
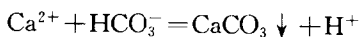
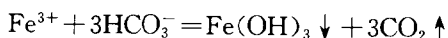
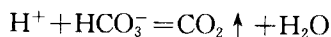


图 8.17 碳酸体系 ψ -pH 图



这样在沉淀过程中,杂质离子和碳酸稀土一起共沉淀,带进产品,直接影响产品质量。因此要实现碳酸氢铵沉淀稀土,必须在沉淀稀土之前去除杂质,主要是去除铝离子及少量的重金属离子。

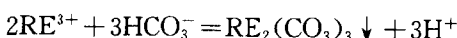
(3) 碳酸氢铵除杂和沉淀稀土的最佳 pH 值。

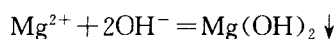
1) pC-pH 图。当碳酸氢铵加入时,除发生稀土、铝和铁等离子生成氢氧化物沉淀反应外,还发生下列反应:

用公式(8.50),(8.51)和(8.52)作图,得到水溶液中碳酸体系 ψ -pH 图,见图 8.17。

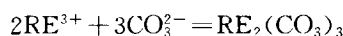
从 ψ -pH 图上可以看到,在水溶液中只有在高 pH 值下碳酸氢铵才以 CO_3^{2-} 形式存在。

(2) 碳酸氢铵沉淀稀土。当稀土母液中加入碳酸氢铵时,溶液 pH 值迅速上升,发生下列沉淀反应:

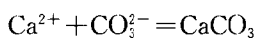




$$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$$



$$K_{sp} = 3.12 \times 10^{-30}$$



$$K_{sp} = 3.1 \times 10^{-7}$$

同样按上节的方法处理得

$$\text{pC}_{\text{Mg}^{2+}} = 17.3 + 2\text{pH} \quad (8.53)$$

$$\text{pC}_{\text{RE}^{2+}} = -10.1 - \frac{3}{2} \log \{ [\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2 \} \quad (8.54)$$

$$\text{pC}_{\text{Ca}^{2+}} = -10.2 - \log \{ [\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2 \} \quad (8.55)$$

将式(8.23), (8.24)和式(8.25), (8.53), (8.54)和(8.55)绘在图上就得到碳酸氢铵体系中母液离子沉淀平衡的 pC-pH 图, 见图 8.18。

2) pC-pH 图的应用。从 pC-pH 图上看到, 当母液中稀土离子浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 时, 用碳酸氢铵除铝, pH 值不宜大于 5, 否则稀土生成碳酸稀土一起共沉淀。

当 pH=5 时, 从图上看主要杂质铝离子已小于 10^{-3}mol/L , 可认为沉淀完全。但由于体系含离子多, 使得铝的沉淀 pH 略有滞后, 因此在实际操作中, 只有 90% 左右铝被除去。第二步沉淀稀土控制 pH=7, 这时溶液中的稀土离子已低于 10^{-7}mol/L , 除部分钙离子会生成碳酸钙外, 其它剩余离子不发生沉淀, 有利于稀土产品纯度。

(4) 碳酸氢铵用量分析。碳酸氢铵从母液中沉淀稀土, 第一步是除杂, 第二步沉淀稀土。

1) 除去杂质碳酸氢铵耗量。碳酸氢铵调节 pH 值, 使阳离子形成氢氧化物沉淀。假设沉淀完全, 那么每升母液碳酸氢铵的消耗为

$$H_{T1} = H_{C1} + H_{W1} \quad (8.56)$$

式中, H_{C1} 是按化学计量计算的沉淀阳离子的用量, H_{W1} 是体系 pH 值增加的用量。

根据调节 pH 值, 杂质离子生成氢氧化物化学反应, 很容易算出

$$\begin{aligned} H_{C1} &= 3[\text{Al}^{3+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + \dots \\ &= \sum_{j=1}^n Z_j M_j^+ \end{aligned} \quad (8.57)$$

H_{W1} 是提高 pH 值所需碳酸氢铵量, 由于碳酸氢铵加入使 pH 值提高, 因此对碳酸氢铵这个弱酸弱碱组成的盐, 仅考虑碱式水解, 那么

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{OH}^-]^2 K_w}{\phi_1 K_1} \quad (8.58)$$

利用 $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ 关系得

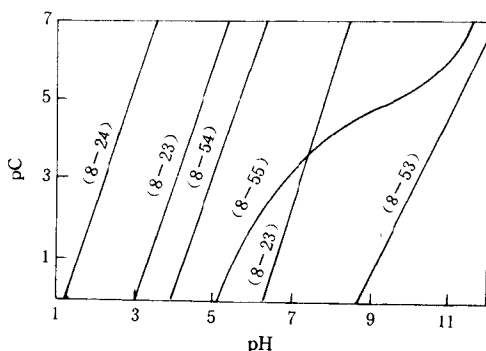


图 8.18 碳酸氢铵体系的 pC-pH 图

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_w^2 \{ [\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \}}{[\text{H}^+]^3 K_1^2} \quad (8.59)$$

$$H_{w1} = \frac{K_w^3}{K_1^2 [\text{H}^+]^3} \{ [\text{H}^+]_1^2 + K_1 [\text{H}^+]_1 + K_1 K_2 \} \quad (8.60)$$

第一步碳酸氢铵总用量(不包括分解):

$$H_{T1} = H_{C1} + H_{w1} = \sum_{j=1}^n Z_j M_j + \frac{K_w^3}{K_1^2 [\text{H}^+]^3} \{ [\text{H}^+]_1^2 + K_1 [\text{H}^+]_1 + K_1 K_2 \} \quad (8.61)$$

2) 沉淀稀土的碳酸氢铵用量。用碳酸氢铵沉淀除去 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等杂质离子的稀土母液, 将发生钙离子和稀土离子的沉淀反应, 这时碳酸氢铵耗量主要由三部分组成: 沉淀反应耗去, 维持 pH 值需要的用量和保证稀土离子沉淀完全所需要的用量。

$$H_{T2} = H_{C2} + H_{w2} + H_{b2} \quad (8.62)$$

根据化学计量, 容易得到:

$$H_{C2} = \frac{3}{2} [\text{RE}^{3+}] + [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n Z_j M_j' \quad (8.63)$$

H_{w2} 值是维持 pH 值所需的碳酸氢铵用量和 H_{w1} 运算相同。

$$H_{w2} = \frac{K_w^3}{K_1^2 [\text{H}^+]^3} \{ [\text{H}^+]_2^2 + K_1 [\text{H}^+]_2 + K_1 K_2 \}$$

H_{w2} 是保证碳酸稀土和碳酸钙沉淀完全, $[\text{RE}^{3+}] < 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] < 10^{-5} \text{ mol/L}$ 溶液需要的 $[\text{HCO}_3^-]$ 量。在有多种阳离子存在时, 保证所有沉淀离子沉淀完全, 应选择阴离子用量最大, 即碳酸氢铵用量。

$$\text{碳酸稀土: } [\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{\phi_0} \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{RE}^{3+}]}} = \frac{1}{\phi_0} \times 3.14 \times 10^{-6} (\text{mol/L}) \quad (8.65)$$

$$\text{碳酸钙: } [\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{\phi_0} \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \frac{1}{\phi_0} \times 2.8 \times 10^{-4} (\text{mol/L}) \quad (8.66)$$

由于碳酸钙需要更高的浓度, 但由于钙是杂质离子, 希望它沉淀得越少越好, 因此阴离子用量取稀土离子沉淀完全所需的。这样第二步碳酸氢铵用量为

$$\begin{aligned} H_{T2} &= H_{C2} + H_{w2} + H_{b2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n Z_j M_j' + \frac{K_w^3}{K_1^2 [\text{H}^+]^3} \{ [\text{H}^+]_1^2 + K_1 [\text{H}^+]_2 + K_1 K_2 \} \\ &\quad + \left\{ \frac{[\text{H}^+]_2^2 + K_1 [\text{H}^+]_2 + K_1 K_2}{K_1 K_2} \right\} \sqrt{\frac{K_{sp} \text{RE}_2(\text{CO}_3)_3}{10^{-10}}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n Z_j M_j' + \left\{ \frac{[\text{H}^+]_2^2 + K_1 [\text{H}^+]_2 + K_1 K_2}{K_1 K_2} \right\} \left\{ \frac{K_1^3 K_2}{K_1 [\text{H}^+]^3} + \sqrt{\frac{K_{sp} \text{RE}_2(\text{CO}_3)_3}{10^{-10}}} \right\} \end{aligned} \quad (8.67)$$

3) 整个过程碳酸氢铵的用量。两步的碳酸氢铵用量之和, 即为整个过程沉淀耗去的碳酸氢铵量

$$H_T = H_{T1} + H_{T2}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=1}^n Z_j M'_j + \frac{K_\omega^3}{K_1^2 [H^+]_1^3} ([H^+]_1^3 + K_1 [H^+]_1 + K_1 K_2) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n Z_j M'_j + \left\{ \frac{[H^+]_2^3 + K_1 [H^+]_2 + K_1 K_2}{K_1 K_2} \right\} \left\{ \frac{K_1^3 K_2}{K_1 [H^+]_2^3} + \sqrt[3]{\frac{K_{sp} RE_2 (CO_3)_3}{10^{-10}}} \right\}
\end{aligned} \quad (8.68)$$

浸出液分步沉淀: 第一步 $pH=5$, $[H^+]_1=10^{-5}(\text{mol/L})$, $M'=Al^{3+}, Fe^{3+}$, 第二步沉淀 $pH=7$, $[H^+]_2=10^{-7}(\text{mol/L})$, $M''=RE^{3+}$, Ca^{2+} 代入上式计算, 在计算之前, 考察式(8.68)。适当进行合理简化:

$$\frac{K_1^3}{K_1^2 [H^+]_1^3} \approx 0, \frac{K_1^3 K_2}{K_1 [H^+]_2^3} \approx 0, \sqrt[3]{\frac{K_{sp} RE_2 (CO_3)_3}{(10^{-5})^2}} \approx 0$$

式(8.68)化简为

$$H_T = \sum_{j=1}^n Z_j M'_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n Z_j M'_j \quad (8.69)$$

应用式(8.69)就能计算出碳酸氢铵沉淀稀土的用量。杂质离子含量越高, 碳酸氢铵用量就越大。

在碳酸氢铵溶液中, 任何一个反应若能生成氢离子就会导致 1mol 碳酸氢铵分解。由于稀土和钙离子反应都会释放出氢离子, 因此就有碳酸氢铵分解, 可推出

$$H_f = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n Z_j M'_j \quad (8.70)$$

这样沉淀体系实际碳酸氢铵用量为

$$H_S = H_T + H_f = H_{Cl} + H_{W1} + H_{C2} + H_{W2} + H_b + H_f \quad (8.71)$$

又由于 H_{W1} , H_{W2} 和 H_{b2} 都很小, 所以式(8.71)可简化为

$$H_S = H_{Cl} + H_{C2} + H_f \quad (8.72)$$

杂质离子耗去的碳酸氢铵量和实际碳酸氢铵用量之比, 我们称它为杂耗比 R_{IbM} , 它能反映碳酸氢铵用于除杂的情况, 杂质越多, R_{IbM} 越大。

$$R_{IbM}(\%) = \frac{H_{Cl}}{H_S} \times 100\% \quad (8.73)$$

沉淀稀土释放出氢离子, 导致碳酸氧铵分解的量与实际碳酸氢铵用量之比, 我们称它为分解比 R_f , 它随母液中稀土和钙离子增加而加大。若用硫酸铵做淋洗剂, 由于会生成硫酸钙沉淀, 所剩溶液中的钙离子不多, 再加上沉淀稀土时钙离子不会全部生成沉淀, 因此分解比主要是与稀土离子有关。

$$R_f(\%) = \frac{H_f}{H_S} \times 100 \quad (8.74)$$

利用式(8.69), (8.70)或式(8.71), 就可计算淋出液沉淀稀土碳酸氢铵耗量, 并可评估稀土矿的开采价值。

4) 沉淀实际稀土母液碳酸氢铵用量。三个稀土矿的淋出母液组成见表 8.25, 沉淀它们的碳酸氢铵用量见表 8.26。

表 8.25 三个稀土矿淋出母液的组成($\times 10^{-3}\text{mol/L}$)

矿名	RE^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
NH 矿	5.15	5.51	0.01	0.55	0.25	1.38	0.43
YA 矿	4.27	5.89	0.01	0.65	0.27	1.32	0.51
YX 矿	4.87	5.49	0.01	0.57	0.24	1.33	0.47

表 8.26 沉淀三个稀土矿母液碳酸氢铵耗量(g/L)

矿名	H_{C1}	H_{C2}	H_f	H_s	R_{IBM}	$R_f(\%)$	计算值	试验值
							$\text{NH}_4\text{HCO}_3 : \text{REO}$	$\text{NH}_4\text{HCO}_3 : \text{REO}$
NH 矿	1.31	0.65	0.65	2.61	50.2	24.9	3.1 : 1	3.6 : 1
YA 矿	1.40	0.56	0.56	2.52	55.6	22.2	3.5 : 1	4.0 : 1
YX 矿	1.30	0.62	0.62	2.54	51.2	24.4	3.1 : 1	3.8 : 1

可见。碳酸氢铵消耗主要是除去杂质离子 Al^{3+} 以及消耗于分解。杂质离子越多,碳酸氢铵用量越大。沉淀稀土 REO 和碳酸氢铵用量的重量比,理论计算值和试验值还有一些差距,表明有一部分碳酸氢铵由于沉淀过程的搅拌热分解损失。

8.4.4 溶液中稀土沉淀物性质

稀土沉淀物在溶液中的性质、主要包括粒度、颗粒表面的电性以及沉淀过程溶液的 pH 值变化。它们在一定程度上反映了稀土沉淀的操作状态。

(1) 粒度。碳酸氢铵和草酸沉淀的稀土盐,粒度大小相关很大。草酸稀土粒径较大,比表面小,吸附杂质少,因此产品纯度较高。碳酸稀土颗粒细小,经陈化絮凝后,粒度有明显增大,见表 8.27。

表 8.27 碳酸稀土和草酸稀土粒度比较

项目分析(%) \ 粒度(μm)	3.9	7.8	16	31	60	125	176
草酸稀土	2.7	14.6	34.9	51.8	78.3	98.8	100.0
碳酸稀土	26.9	54.8	100.0				
絮凝碳酸稀土	4.7	10.5	42.7	87.7	100.0		

(2) 絮凝作用。碳酸氢铵调节 pH 值,使铝离子和铁离子生成氢氧化铝和氢氧化铁胶体沉淀,碳酸稀土沉淀也是胶体,沉降速度极慢。虽然久置有分层,但沉降到一定时间就不动了,过滤不仅很慢,而且穿滤,体积很大,包裹杂质很多,使得固液分离困难。

加入 0.1% 絮凝剂 A,沉降速度明显增加。絮凝剂用量对稀土沉淀率和稀土纯度影响不大,只与沉降速度有关,见表 8.28。用量加大,絮凝速度加快,絮团较大,所以沉降速度也加大。

表 8.28 絮凝剂对碳酸稀土沉淀的影响

项目分析 \ 用量(ml/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
稀土沉淀率(%)	90.2	92.3	92.7	93.8	92.9	93.8
产品纯度 REO(%)	93.6	92.8	94.2	93.7	93.8	94.1
沉降速度(m/h)	2.8	3.1	3.2	8.7	3.7	3.7

(3) 胶团的电性质。碳酸稀土是典型的胶体,可在相当浓度的阳离子存在的溶液中沉淀,胶体表面带正电,碳酸氢铵是电解质,用量加大, ξ -电位明显降低。这是因为它对沉淀胶体具有中和表面电性的聚沉作用。

添加絮凝剂后,胶体表面电性也有所降低,因为絮凝剂也有很强的聚沉作用,见图 8.19。

(4) 沉淀过程 pH 值的变化。在两步沉淀过程中要经过如下操作:1)碳酸氢铵调 pH 沉淀铝离子除杂,2)加絮凝剂并过滤,3)沉淀滤液中的稀土,4)过滤分离出碳酸稀土。整个过程分别用 XTMY,CDI,XLH,LY1,CD2 和 LY2 代表稀土母液,第一次沉淀,沉淀絮凝后,过滤的滤液,第二次沉淀和第二次过滤的滤液等溶液体系中的 pH 列于表 8.29。整个沉淀过程 pH 值呈有规律的变化。絮凝和过滤对体系 pH 值影响很小。另外不论加入碳酸氢铵前后比例怎样变化,只要加入的总碳铵量固定,最终废液的 pH 都在 7 左右。

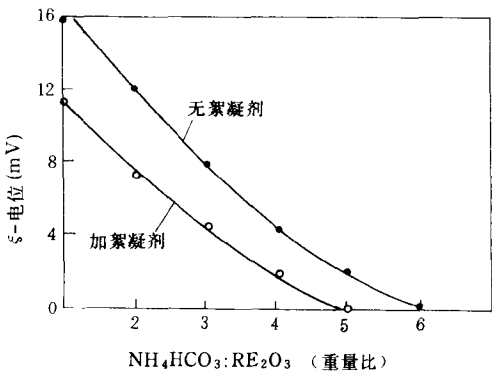


图 8.19 碳酸氢铵对沉淀胶体的 ξ -电位的影响

表 8.29 沉淀过程的 pH 变化

碳铵用量		XTMY	CD1	XLH	LY1	CD2	LY2
1:1.2	1:2.8	3.62	4.15	4.25	4.32	6.38	7.07
1:1.4	1:2.6		4.44	4.51	4.52	6.39	7.04
1:1.6	1:2.4		4.65	4.73	5.24	6.43	7.02
1:1.8	1:2.2		4.73	4.87	5.28	6.57	6.92
1:2.0	1:2.0		4.77	4.89	5.28	6.57	7.02
1:4.0			6.89	7.05	7.06		
草酸	1:2.0		1.62		1.65		

草酸沉淀稀土不需加絮凝剂,但沉淀完稀土废液 pH 值小,酸度大,并含有草酸根离子给废液再生带来困难。

(5) 除铝渣的综合利用。除铝渣中,稀土含量在 5~10%左右,大部分是铝的化合物。可集中用酸溶后提稀土,或者送冶炼厂作为生产铸件的稀土添加剂。

8.4.5 废液再生^[32]

(1) 废液组成。沉淀完稀土后的溶液称为废液,其组成见表 8.30。沉淀后的废液含有大量的淋洗剂。草酸作沉淀剂时,母液含草酸 0.2~0.45g/L,碳酸氢铵作沉淀剂时,碳铵含量为 0.3~0.4g/L。必须除去它们才能再作为淋洗液使用。

表 8.30 废液组成

组 成	淋洗剂			沉淀剂		杂质离子	pH	
	CA	NA	SA	草酸	碳铵		草酸	碳铵
含量(g/L)	10~15	10~15	6~10	0.3~0.45	0.3~0.4	微量	1.65	7.00

(2) 草酸对稀土淋出率的影响。在配好的淋洗剂液中添加不同量的草酸,用于淋洗原矿。

当草酸浓度低于 0.2g/L 时,对稀土淋出率无影响,若大于 0.2g/L,稀土淋出率开始下降,表明已有部分稀土和草酸在淋洗过程中发生反应生成不溶的草酸稀土而影响稀土的淋出,见表 8.31。为此,控制再生液中草酸低于 0.2g/L,是废液能否直接使用的关键。

表 8.31 淋洗液中草酸含量对稀土淋出率的影响(%)

草酸(g/L)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
CA	94.7	94.2	93.4	90.2	85.5	80.3	76.2	71.4	63.8	58.7	52.9
NA	94.4	93.8	93.7	90.3	85.7	81.6	77.1	70.3	62.9	56.8	52.6
SA	93.2	93.7	92.9	89.4	86.1	80.8	76.3	70.5	62.7	57.1	53.2

(3) 除草酸试剂的选择。石灰水可除去草酸根,但不可避免地给体系带进了钙离子,随再生液的使用带到下批稀土母液中,影响产品纯度。

碳酸氢铵调 pH 值,由于溶液的 pH 值发生变化,原先建立的沉淀溶解平衡发生移动,沉淀又要发生,再加上 Al(OH)₃ 胶体沉淀带正电荷,会吸附一些草酸根,这样处理后,草酸总浓度有所下降。分离出的中和液重新作淋洗液时,要补加 30% 新淋洗液,这样草酸又被冲稀,使得再生液中所含的草酸对稀土矿稀土的淋出率影响很小。

石灰-碳酸氢铵联合法,利用石灰提供钙离子和调节 pH 值,先使其 pH 值调至 3,然后再将碳酸氢铵调节 pH 值到 5.5 的方法,叫石灰-碳酸氢铵联合法。它克服了石灰会引进钙离子的不足,碳酸氢铵不能除 H₂C₂O₄ 的弱点,能得到非常满意的结果。

(4) 废液循环使用参数。

1) 废液处理方法比较。三种处理的结果见表 8.32。用石灰法除草酸最彻底,但处理后的再生液钙离子明显加大,表明已经给体系带进了钙离子。碳酸氢铵法再生液草酸的含量则偏高。因此石灰-碳酸氢铵联合法最好。

表 8.32 三种方法处理废液结果(mg/L)

再生方法	废液			再生液			淋出液		
	pH	草酸	Ca ²⁺	pH	草酸	Ca ²⁺	pH	草酸	Ca ²⁺
石灰法	1.8	350	21.5	6.0	70	91	4.3	63	104
碳酸氢铵法	1.8	350	21.5	6.0	250	19	4.5	170	48
石碳联合法	1.8	350	21.5	6.0	123	43	4.5	89	62

2) 废液循环使用与稀土淋出率。废液循环使用,除碳酸氢铵再生法稀土淋出率略有降低外,其余两种方法变化不大,见表 8.33。

表 8.33 废液循环对稀土淋出率(%)的影响

再生方法 \	循环次数	CA	NA	SA
石灰法	0	94.8	94.6	93.9
	1	96.1	95.9	95.7
	5	96.7	96.2	95.8
碳酸氢铵法	0	94.6	94.5	93.8
	1	92.7	92.8	91.9
	5	92.3	93.2	91.6
联合法	0	94.7	94.7	93.6
	1	96.2	95.6	95.3
	5	95.9	96.3	94.2

3) 废液循环与杂质离子。废液循环使用,杂质离子是否累积。这是人们十分关注的问题。用石灰-碳酸氢铵联合法处理废液结果见表 8.34。 Al^{3+} 在循环体系中不累积。这是因为每批母液下来。都要进行除铝,另外铝离子的量达到一定时,可起到抑制下批矿中铝离子交换。钙离子的累积也不明显。

表 8.34 废液循环与母液杂质离子(mg/L)关系

杂质离子	循环次数	CA	NA	SA
Al^{3+}	0	421.2	398.7	400.3
	1	402.8	367.5	378.2
	5	400.6	312.9	362.6
Ca^{2+}	0	49.4	60.8	30.7
	1	67.3	68.3	48.7
	5	63.1	63.4	49.9

4) 废液循环对产品纯度影响。废液循环使用对稀土产品纯度影响不大,见表 8.35。

表 8.35 废液循环对产品纯度 REO(%)的影响

循环次数	CA	NA	SA
0	94.2	95.2	96.7
1	94.3	95.3	96.2
5	95.8	94.9	96.4

只要严格控制条件,三种废液再生的方法,都能符合生产要求。尽管这样,采用石灰-碳酸氢铵联合法比较容易控制再生液草酸和钙离子量,是最佳选择。

8.4.6 稀土盐的灼烧

用草酸或碳酸氢铵沉淀淋出母液中的稀土,得到带有不同结晶水的草酸稀土和碳酸稀土固体。由于市场销售的稀土精矿是混合氧化稀土,因此,对捞出的稀土盐必须经烘干后,灼烧成氧化稀土。

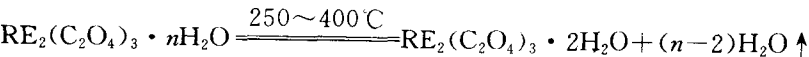
灼烧的设备有箱式电炉、连续灼烧电炉及小土窑。

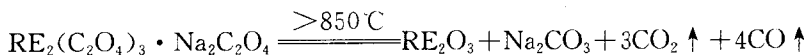
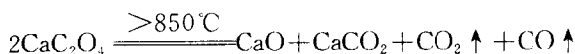
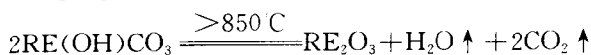
箱式电炉。灼烧温度恒定,产品纯度高,但耗电量大,处理量小,设备成本高,再加上许多矿山缺电,使用受到一定的限制。

连续灼烧电炉。是由南昌有色冶金设计研究院开发出来的稀土盐灼烧设备,其特点是实现了稀土草酸盐灼烧自动控制的连续进出料操作,减少了稀土氧化物粉尘的飘场;改善了操作条件,稀土损失减少。灼烧温度恒定。产品纯度高,处理量大。但成本高,只适用于大型稀土矿使用。

小土窑。小型稀土矿山几乎都是用自砌的闷烧炉,以干柴或煤作燃料,每次能烧 200kg 草酸稀土,操作简单不用电。缺点是温度变化大,产品纯度难以控制,往往都是采用过烧来保证产品纯度,凭经验控制火候。由于它投资少,特别适合于小型稀土矿山的推广使用,再加上大部分稀土矿山都很小,因此土窑灼烧在生产中使用十分普遍。

捞取的草酸稀土或者碳酸稀土,经烘干或晒干,装进钵子,送炉闷烧,可发生下述分解反应:





灼烧反应一定要达到 850°C ，并维持 1 小时，否则产品中就可能含有碳酸稀土，影响产品的稀土总量。

后两个是副反应，草酸沉淀夹带的杂质在灼烧中发生反应。

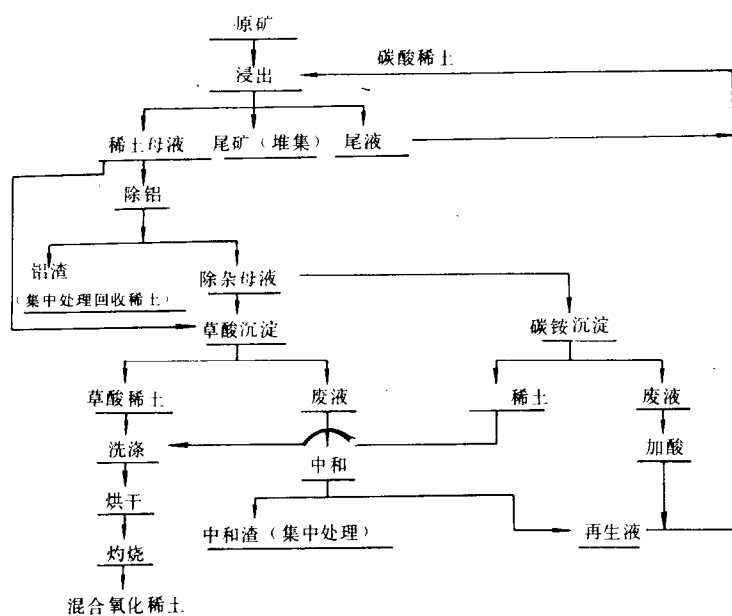
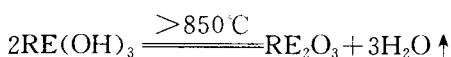
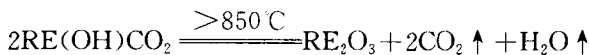
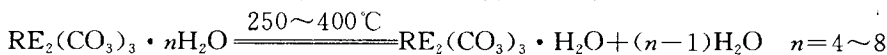


图 8.20 生产工艺流程图

若用碳酸氢铵作沉淀剂，其碳酸稀土的灼烧反应为



草酸稀土灼烧成氧化稀土，其中间步骤都要经过碳酸稀土，然后再灼烧成混合氧化稀土。

值得注意的是，无论草酸稀土或碳酸稀土，灼烧成氧化稀土的反应过程都要比所写的方程式复杂得多。铈、镨和铽元素碳酸盐和草酸盐灼烧后的氧化物不是 RE_2O_3 ，而分别为 CeO_2 ， Pr_6O_{11} 及 Tb_4O_7 。

8.4.7 稀土回收工艺流程

处理风化壳淋积型稀土矿生产稀土有三条工艺路线。1) 浸出得到的稀土母液直接用草酸

沉淀,再洗涤烘干灼烧成混合氧化稀土。2)加一道稀土母液除铝工序,目的减少草酸沉淀稀土的用量。3)除铝后的稀土母液用碳酸氢铵沉淀,投放碳酸稀土晶种帮助结晶,3号絮凝剂助沉,碳酸稀土沉淀在母液中较高温下陈化5~6h,让其长晶,便于过滤出碳酸稀土,再灼烧成氧化稀土,三种工艺组合的工艺流程见图8.20。

8.5 风化壳淋积型稀土矿开发与环境保护

8.5.1 工艺差别污染比较

目前,风化壳淋积型稀土矿的提取工艺主要有浸出-草酸沉淀工艺,或浸出-酸氢铵沉淀工艺。由于浸取剂留在尾矿中使土地盐化,草酸对人畜都有一定的毒性,因此,从环保角度淋洗剂选择A盐比N盐优越,何况A盐的交换能力还比N盐高。选择沉淀剂碳酸氢铵比草酸的污染小,所以A盐淋洗-碳酸氢铵沉淀是较佳工艺。但由于碳酸氢铵沉淀条件苛刻,碳酸稀土沉淀颗粒细小形成胶体,固液分离困难,技术上难以掌握,使得这一环境效益较好的工艺推广应用受到一定的限制。

不宜选择N盐作淋洗剂,早期稀土提取使用N盐,料耗高,每吨氧化稀土要耗去30吨N盐,这些N盐除一部分随废水泄漏流失污染水源外,剩下大多数仍留在尾矿中,暴雨淋洗溶解后随水流下同样污染水源,直接使土地盐化,不利于植被生长,应坚决禁用。

8.5.2 废液再生使用

(1)废液量。一个品位为0.07%的稀土矿,稀土回收率在70%以上,液固比采用0.5,尾洗水的液固比为0.25,生产一吨混合氧化稀土精矿,约有800~1000m³废水。有的矿山为了提高稀土淋出率,产生的废水量更大。

(2)废液的再生使用。该矿开采的初期有些小矿山图方便不愿废液再生使用,某县的乡办矿山在1988年就曾发生废水毒死池塘养鱼的事件。经过选矿工作者几年的共同努力,完成了选矿废水回收的技术,并且很快得到推广使用,这不仅降低了淋洗剂用量。而且减少废水的污染,起到很好的经济效益和环境效益。现在矿山已基本消除了废液污染。

8.5.3 尾矿的综合治理^[33,34]

(1)尾矿量和尾矿组成。由于风化壳淋积型稀土矿的稀土品位低,每生产1t混合氧化稀土产品需采掘的矿石土方量很大,见表8.36。一般都在2000~4000m³。以年产4000t稀土产品计,每年采掘的矿石土方重达1500×10⁴t以上,被称之为“翻山运动”的采矿。

表 8.36 每生产一吨稀土氧化物的矿石和土方量(kt)

矿 点	稀土品位 REO(%)	稀土回收率 ε(%)	矿石量(kt)	剥离土方量(kt)
A 矿	0.1	~70	1.43~1.45	0.36~0.40
B 矿	0.15	~70	0.94~0.96	0.20~0.25
C 矿	0.08	~65	2.10~2.20	0.17~0.2
D 矿	0.045	~60	3.70~3.80	0.30~0.35

尾矿的组成与原矿几乎一样,都是由粘土矿物和石英砂及长石等组成。只不过经淋洗后的

尾矿某些物理性质发生了变化。由于粘土矿物浸水膨胀,使得尾矿体积与原矿原体积相比增大。此外尾矿含有物理残留的淋洗剂,这给尾矿的堆存和治理带来极大的麻烦。大面积的矿石采空区呈半风化壳采矿面植被再生也十分困难,因此环境保护已成为风化壳淋积型稀土矿开采中十分重要的问题。

(2) 尾矿的危害。

1) 占用土地。矿层松动后,体积扩大 30~40%,一座原矿平均品位 0.08%,总收率 65%,年产 100t 稀土氧化物的矿山,年尾矿量达 $(18\sim 20)\times 10^4\text{t}$,体积约 $16\times 10^4\text{m}^3$,按尾矿平均堆放厚度 12m 计,需占地约 20 亩,若年产 3000t 稀土氧化物,尾矿占地将达 600 余亩,加上采空区及其它用地。年总占地面积在千亩以上。

2) 暴雨形成滑坡或泥石流,造成经济损失。松散的尾矿受暴雨袭击后,常发生滑坡或泥石流,轻则破坏道路,倾倒房屋,重则堵塞河道,淹没农田,引起水灾。1987 年夏季的一个雨夜,某矿尾矿场滑动形成泥石流使附近数亩农田被淹,数十间房屋倒塌,河道受堵,造成较大的经济损失。还有某水电站因受上游稀土尾矿的危害,库容逐年减少,蓄水发电能力明显下降。

3) 水土流失,污染环境,破坏生态平衡。多数矿区开采前本身就是覆盖很差的水土流失区,露采进一步破坏了山地的覆盖层,采空区半风化层裸露,继续风化松散,尾矿场上植被难以恢复,蓄水能力差,加剧了水土流失。

4) 浪费资源。有些地方尾矿不合理堆放造成压矿,回采率仅 55%左右,资源浪费严重。

(3) 尾矿的治理。

1) 筑好尾矿库。尾矿库对减少尾矿流失起了积极重要的作用,江西某矿在筑库后尾矿流失量减少到 5%,有效地控制了尾矿的流失。为了减少筑库坝的费用,应合理利用地形,选择汇水面积小筑坝短、库容大的自然凹陷沟谷地带做尾矿库,这样可有效地降低尾矿治理代价。

在条件许可的山沟,分筑几级坝,这不仅使尾矿库容量增大,而且对雨水有净化作用,使得经坝的雨水含砂量低于 5%,不影响河床。另外,在尾矿库两侧山被开辟排洪沟,尽量减少雨水进入尾矿库,减轻雨水对尾矿库的冲洗作用。

2) 综合利用。目前尾矿的综合利用率很低,究其原因主要是尾矿的综合利用研究不够。尾矿主要是粘土矿物,放射性比度都在国家建材规定的 $1\times 10^{-6}\text{Ci/kg}$ 以下。

尾矿可做粘土砖和地板砖,龙南矿的高岭石已研制出釉面砖和日用瓷,各项指标都符合民用建筑和卫生的要求。但由于大部分矿山远离市区,缺乏市场竞争力,难以用完数量巨大的尾矿,主要仍然靠堆积。当然更深层次地从尾矿中选出钾长石、粘土矿物及石英砂的综合利用是很可取的,只是其经济性如何有待在今后的工作中进一步加以评估。

(4) 做好土地复垦。

1) 种草植树,搞好土地复垦。在尾矿和采空区种草植树,恢复生态平衡是防止水土流失的长远之计。一般来说复土达 30cm 厚就能使植被很好地生长。复土的来源可从稀土矿上表土剥离中得到。

2) 土地复垦纳入整个采选工艺。在稀土矿山开发的设计中,把土地复垦纳入整个采选工艺过程。尤其是新建或扩建矿山,在开采设计中就要认真规划采后的土地复垦,植被恢复,选用有利土地复垦的采矿和排尾方法,以降低复垦成本。

8.5.4 环保较好的典型矿山

矿山开发和环境保护得较好的稀土矿有龙南稀土矿和寻乌稀土矿,他们的做法对矿山的

环保,防止水土流失是十分有利的,值得学习和推广。

(1) 龙南模式。它是管理和治理相结合的水保治理方法。其主要特点是实现了五个转化:一是由被动治理向主动治理转化,二是由先开后治理向开发与治理同步转化,三是由单纯工程措施向工程措施与生物措施并举转化,四是由单一尾矿治理向全面综合治理转化,五是促进办矿经济效益向经济效益、社会效益和环保效益并举转化。由于有一套行之有效的管理和治理方法,制止了乱采乱挖,防止了水土流失,在有条件的地方逐步植草种树,较好地保护了生态环境。

(2) 寻乌的做法。寻乌的做法是在学习龙南模式的基础上侧重于尾矿种植果树,以求恢复植被的同时发展经济。通过试验选择了适于尾矿中栽种的果树以及栽种方法。

他们的工作消除了人们长期以来对稀土矿开采水土流失和生态破坏的忧虑,这无疑对稀土矿开采起到积极的推动作用,也为其它稀土矿山尾砂的综合治理和环境保护树立了榜样。

8.6 风化壳淋积型稀土矿回收稀土的新工艺研究

8.6.1 浸矿工段的新工艺研究

池浸工艺虽然有投资省、操作方便等优点,但浸矿时间长、效率低和因建大量池不可避免地存在压矿现象等弱点,为此对浸矿工艺进行了许多改革尝试,采用了机械手段,强化了浸矿过程,先后研制出两种新的机械浸矿工艺,即真空带式过滤机浸矿工艺和螺旋分级机——板框压滤机的浸矿工艺。最近,为了解决开矿剥采,破坏植被的问题,又集中进行了原地浸出的工艺研究,取得了一些可喜的进展。

(1) 真空带式过滤机浸矿工艺^[35]。10m³真空水平带式过滤机浸矿已于1987年9月通过鉴定。它的浸矿效率比池浸工艺大近10倍。母液稀土浓度也明显提高,浸矿剂耗量,尾矿水份都明显下降。

用该机处理原矿品位为REO0.06~0.07%的矿石,在正常作业的情况下,可获得1.5~3.0g/L的稀土母液,浸出率90%左右,日处理能力为90t/台,SA消耗为5.0t/REOt,电耗为8500kW·h/REOt,使浸矿工艺转向机械化和连续化,并显著地改善了劳动强度,属于一种较理想的浸矿设备。

真空水平带式过滤机由滤带、真空滤盘、机架、淋洗液分布器、传动系统等部件组成,并配有真空泵、空压机、水泵等配套设备。

操作时,由给料机将原矿均匀布于过滤带上。厚度为2~6cm,用滚筒压缩,进入淋洗区。带的水平行走速度为10—40cm/min,滤带长11.2m,宽0.30m。淋洗区下接真空滤盘,迅速将母液抽滤出。真空滤盘后段上面喷淋清水,滤带通过时进行洗涤作业,尽量多地洗出残留的稀土和SA,然后在尾端排除尾矿。

(2) 螺旋分级机——板框压滤机浸矿工艺^[36]。工艺设计安排为原矿经螺旋分级机三段逆流动态浸矿并分级,产出粗尾渣和浸出液及细泥尾渣的浆料。再将富集稀土的浆料送经板框压滤机过滤和洗涤,获得稀土母液和细泥尾渣。

曾进行过日处理6.5t规模的工业试验,三台φ300mm螺旋分级机串联逆流浸矿。原矿在1号螺旋溢流口附近给入,2号螺旋加SA溶液和部分稀洗液,3号螺旋加入清水。总液固比为1:1。3号螺旋排除主要部分为最终尾渣(粗粒部分)。溢流浆液进60m²自动板框压滤机过滤

洗涤,得合格母液和洗液。母液进入草酸沉淀工段。部分稀洗液返回螺旋作为给液。板框压滤机排除次要部分的最终尾矿(细泥部分)。全流程获得的金属平衡和技术经济指标列于表 8.37。

表 8.37 螺旋-板框压滤工艺扩大试验指标

物料名称	[(kg)或(L), %]		品位 (REO, g/L)	金属量 (REO, kg)	占有率 (%)	备 注
原 矿	15847	100	0.127	20.13	100	粒度<0.2mm
粗 尾 矿	10475	66.10	0.004	1.044	5.19	
细 尾 矿	5372	33.90	0.023	1.223	6.08	
综合尾矿			0.01	2.267	11.45	
母 液 (L)	13890		1.34	18.61	92.45	
氧化物产品	18.69	0.118	93.19	16.94	84.16	
中 和 渣	3.05		31.84	0.76	3.79	

该工艺的主要优缺点为:

- 1) 作业实现了机械化、连续化或半连续化,显著提高了劳动生产率和降低劳动强度。适合于较大规模的矿山采用。
- 2) 稀土回收率比池浸工艺高,淋洗剂消耗低,成本比池浸工艺低。
- 3) 生产过程对原矿中粗和细粒级进行了分级,为尾矿综合利用创造了条件。例如细粒级主要是粘土矿物,可用于制造瓷砖和耐火砖。
- 4) 不需建浸矿池,减少了压矿现象,提高了矿石的回采率。
- 5) 一次性投资和动力消耗较大,很难在分散的小型稀土矿山推广使用。
- (3) 原地浸取工艺^[37]。从浸矿机理来说,凡是池浸工艺能回收稀土元素的矿体都可使用地浸工艺。但工程上要实现,必须解决堵漏和收液问题,以及加注的淋洗液应控制在圈定范围内,不出现浸矿死角,并能有效的回收浸矿母液。

原地浸取工艺已进行了多年的探索和试验并取得了一定的进展,获得了可喜的阶段成果。原地浸取工艺有很多优点:1) 采选融为一体,不需要采装设备,基建投资少,建设周期短,生产成本低。2) 不破坏山林,农田与地貌,对环境污染少,有利于保护生态平衡。3) 可改善生产劳动与工业卫生条件。4) 可充分利用矿产资源。5) 没有尾矿堆放问题。

原地浸矿是从技术上保证国家对该类稀土资源实行保护性开采的手段,是一项彻底解决资源回收、环境保护、降低生产成本的革命性提取技术。

稀土矿床的赋存类型有多种,矿石的组成和粒度差别很大,基岩的构造也千差万别。例如若出现基岩有硅化带和断裂构造就可能导致溶液渗漏等。因此不同的矿体应采用相应的工艺对策。

原地浸取工艺是多学科、多技术的综合应用,要使这项工艺达到预期的效果,必须做好以下工作:

- 1) 地质上要准确圈定矿体,查明工程地质和水文地质情况,基岩顶面位置等以及渗漏状况。
- 2) 测试基础数据,主要是矿石和矿体的物理参数,如粘土矿物含量、矿石粒级、孔隙度渗透系数等。

3) 摸清工艺条件,确定最佳布液方式和设施、注液参数、集液方式和收液设备与技术,以及边界条件。

4) 根据渗漏情况,采取堵漏措施。

在这些工作成果的基础上进行工艺设计和施工,才有可能获得好的效果。经探索试验和已获得的成果说明前景是乐观的。

风化壳淋积型稀土矿是进行原地浸取采矿的较好矿种之一。只要广大科技工作者共同努力,原地浸取工艺一定会得到应用和推广。

8.6.2 稀土母液中回收稀土的新工艺研究

由于草酸有毒和价格昂贵,碳酸氢铵沉淀稀土产品质量不稳定。因此,稀土生产一直期望有新的技术从淋出液中分离出稀土。溶剂萃取法、浮选法、液膜分离法和离子交换法都被应用和研究过,虽然这些方法有的尚不成熟和设备技术要求复杂,推广应用受到一定的限制,但它们是稀土提取的发展方向,许多科技工作者仍在不懈地努力。

(1) 溶剂萃取法。用环烷酸、 P_{204} 和 P_{507} 作萃取剂,直接从稀土母液中萃取稀土,其中有全捞工艺和分组工艺。

1) 全捞工艺。通常采用的草酸或碳酸氢铵沉淀稀土得到的稀土盐,必须灼烧成氧化稀土销售,反过来稀土分离厂家购进稀土后,需用盐酸溶解成稀土氯化物上分离线。

全捞工艺就是用有机溶剂作萃取剂,直接从稀土母液中萃取稀土,然后用盐酸反萃,反萃的稀土母液再浓缩结晶成氯化稀土,这不仅减少了稀土矿草酸沉淀和灼烧作业,而且分离厂也可省去酸溶工序。

长春应用化学研究所和赣州有色冶金研究所都分别用环烷酸萃取全捞稀土。由于稀土淋出液中所含杂质众多,特别是铝离子达 $(1\sim2)\times10^{-2}\text{mol/L}$,容易造成萃取时乳化相困难。长春应用化学研究所采用复合氨来防止乳化,得到反萃相稀土浓度达到了 $\text{REO}250\text{g/L}$ 。^[38]

清华大学核能技术设计研究院,用皂化的某萃取剂,控制萃取酸度 pH 值为 $2\sim3$,离心萃取器上实现萃取分离,稀土萃取率可达 97% 以上,再用盐酸反萃,得到氯化稀土浓度 REO 达 250g/L 以上,溶液中其它阳离子含量低于 2g/L 。其萃取工艺流程见图8.21。

2) 分组萃取工艺^[39]。用环烷酸或 P_{204} 作萃取剂,环烷酸可从稀土浸出液中分离出氧化钇和其它稀土氧化物。

P_{204} 萃取剂不仅能萃取稀土,而且可通过不同浓度盐酸多级逆流反萃和洗涤,获得轻、中和重三组稀土富集物,稀土萃取率达 97% 以上。对某矿工业试验和生产表明其工艺是可行的,轻稀土产率 83.08% , $\text{La}_2\text{O}_3\sim\text{Nd}_2\text{O}_3$ 含量为 99% 以上。中稀土产率 6.18% , $\text{Sm}_2\text{O}_3\sim\text{Gd}_2\text{O}_3$ 含量

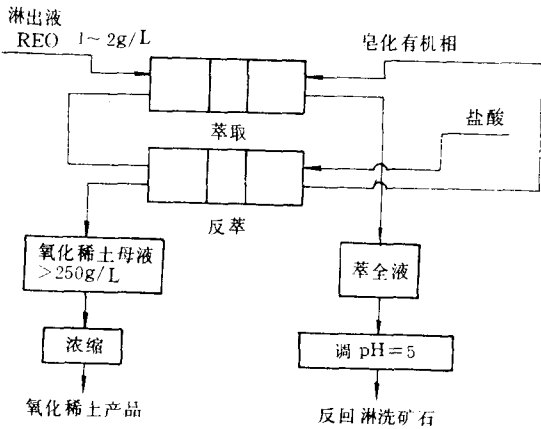


图8.21 萃取法直接生产氯化稀土工艺流程

为 88% 以上。重稀土产率 6.89%， Y_2O_3 含量 57.56%， $Tb_4O_7 \sim Lu_2O_3$ 为 24% 左右。产品中放射性比度均小于 $2 \times 10^{-11} Ci/kg$ ，其工艺流程见图 8.22。

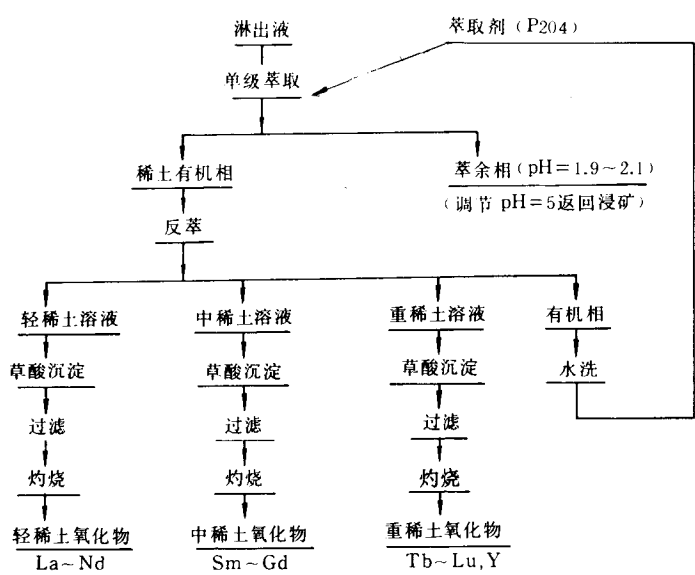


图 8.22 P₂₀₄萃取分组工艺

P₂₀₄ 和 P₅₀₇ 相比，P₂₀₄ 的萃取能力更强，不需皂化。一级萃取就能将稀土萃取完全，相反，P₅₀₇ 必须皂化和增加逆流萃取级数才能萃取完全。但是负载在 P₂₀₄ 上的稀土比负载在 P₅₀₇ 上的难反萃得多，必须用高浓度的盐酸才能反萃完稀土，特别是对重稀土的反萃，这样在生产运行中，P₂₀₄ 有机负载相稀土萃取不完全，降低下次萃取稀土的性能，同时也会影响皂化。因此反萃稀土 P₅₀₇ 比 P₂₀₄ 优越。

(2) 浮选法。分别研究过用离子浮选法和沉淀浮选法从稀土母液中回收稀土。

1) 离子浮选法^[40]。离子浮选提取稀土是利用表面活性剂物质在气-液界面上所产生的吸附现象，使离子与表面活性剂形成不溶的沉淀物，并附着在气泡上，而后浮选分离。捕收剂一端带有疏水基，另一端带有亲水基。当捕收剂与流动载体加入到浮选槽内时，由于静电作用，稀土阳离子与捕收剂阴离子相互接近，接触后形成沉淀。

生成的沉淀由于搅拌和充气作用，不能沉积下来，形成微小的颗粒附着在气泡上，随气泡一起上游，达到分离回收的目的。

在浮选中先用沉淀剂 LIP，将母液中杂质铝沉淀下来，然后用捕收剂 RIR 优先浮选沉淀杂质，再给槽底产品加入捕收剂 STO 浮选稀土，其工艺流程见图 8.23。

用离子浮选对三种稀土矿的浮选作业，其结果列于表 8.38。

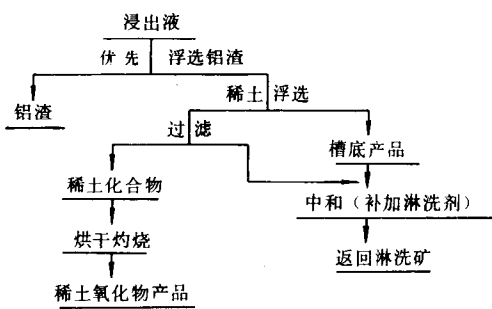


图 8.23 离子浮选工艺流程

表 8.38 不同类型稀土离子浮选作业结果

稀土矿类型	杂质中稀土占有率(%)	产品纯度(%)	作业回收率(%)
轻稀土	3.84	95.87	96.10
中稀土	2.45	96.82	97.19
重稀土	—	95.78	99.68

具体步骤是,浸出液进入浮选槽后开始搅拌充气。用 HCl 控制 pH=4.5~5.5 为佳,加入沉淀剂 LIP,尔后加入捕收剂 RIR,浮选 2min 后停止浮选。再控制 pH 在 4~5.5 范围内,开始充气,接着加入煤油,1min 后再加入捕收剂 STO,2min 后开始刮泡,浮选 4min,整个浮选时间约需 20min 左右。

2) 沉淀浮选法^[41]。先用氢氧化钠调节 pH 为 11,使稀土形成 RE(OH)₃ 沉淀。这时浸出液中主要杂质离子铝形成可溶性的 AlO₂⁻,由于氢氧化稀土是胶体化合物,再用 3 号絮凝剂絮凝,使氢氧化稀土形成较大絮团,从而大大改善了浮选性能和泡沫产品的过滤性能,浮选工艺流程见图 8.24。

采用羧酸类捕收剂 A,所获得的泡沫产品含 REO43.55%,稀土回收率 99.35%。它和草酸沉淀法相比,RE(OH)₃ 转化成 REO 的灼烧温度比 RE₂(C₂O₄)₃ 低,有利于节能。

由于工艺较复杂,使用的药剂和设备较多,产品中杂质含量较大,所以离子浮选法和沉淀浮选法尚未在工业上应用,某些工艺环节也尚待改进。

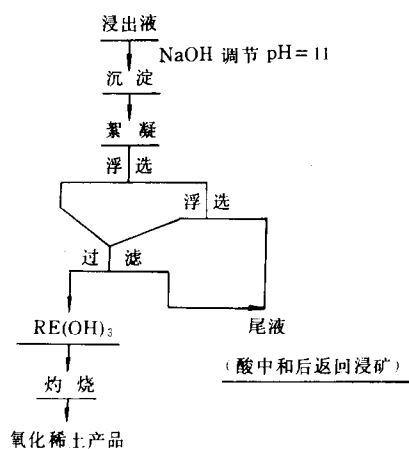
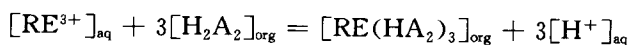


图 8.24 沉淀浮选法工艺流程

(3) 液膜分离法^[42~44]。液膜分离技术是发展中的一种膜传质的新型溶剂萃取技术,与传统的液-液萃取技术比较,它具有高效、快速、选择性强和节能等优点。液膜法的传质机理是模拟了生物膜的促进输送过程,使物质逆其浓度梯度从低浓度向高浓度扩散,从而达到分离和浓缩的目的。液膜又分为乳状液膜、静电式准液膜和大块支撑液膜三类,其中前两种对稀土浸出液进行过提取稀土的研究。

1) 乳状液膜。是由美国埃克森研究公司的黎念之博士于 1968 年首先提出来的。清华大学核能技术设计研究院首先将其应用于从风化壳淋积型稀土矿浸出液中回收稀土的研究。

当用 P₂₀₄ 作载体时,液膜相由 P₂₀₄ 和煤油组成。膜内相为盐酸溶液,膜外相为稀土溶液。在膜外相和液膜相的界面上发生如下反应:



生成配合物通过液膜相向另一侧扩散,并在膜内相与液膜相的界面发生解络反应,稀土进入膜内相。其传质机理如图 8.25 所示。

工艺过程为首先将不互溶的液膜相和膜内相制成乳状液,然后再将乳状液分散到膜外相中。为了获得稳定的乳状液,在制乳中,必须添加少量表面活性剂。传质结束后,分离出液膜相,通过高压静电破乳得到膜内相。膜内相中稀土含量很高,可以进一步浓缩处理。液膜传质后,膜外相的浸出液 pH 值升高,经调节 pH 值可重新用作浸矿液。

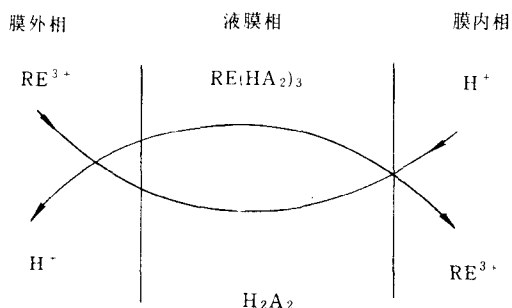


图 8.25 液膜法提取稀土的传质机理

提取稀土的乳状液膜主要由四部分组成,即流动载体、表面活性剂、膜溶剂和膜内相解吸剂。使用的流动载体主要有酸性磷类萃取剂 P_{204} , P_{507} 和环烷酸,最好的载体是 P_{204} ,萃取性能最好。表面活性剂主要有 Span80, N_{205} 等。膜溶剂主要有煤油或磺化煤油。解吸剂对于用酸性磷型萃取剂做载体提取稀土的液膜体系,其反萃的解吸反应要求必须使用酸。可用盐酸、硝酸和硫酸等常见酸,其提取稀土的效率顺序为 $HCl >$

$HNO_3 > H_2SO_4$,再加上盐酸便宜易得,因此普遍采用盐酸,且浓度以 $6mol/L$ 为宜。几个典型的乳状液膜提取稀土的工艺条件和结果见表 8.39。

表 8.39 部分乳状液膜提取稀土工艺条件和结果

原料液	流动载体	表面活性剂	膜溶剂	解吸剂	回收率 (%)	富集液 REO(g/L)	试验规模	作者
CNA (7%) + RE^{3+}	P_{204}	Span80	煤油 + 聚丁二烯	HNO_3 或 HCl	99	30	间歇小试验	郁建函等
CNA (7%) + RE^{3+}	P_{204}	N_{205}	煤油	HCl HCl	99		间歇小试验	张瑞华
CNA (7%) + RE^{3+}	P_{204}	N_{205} + Span80	煤油	HCl	99	40~50	小试验	张瑞华
CNA (7%) 或 SA + RE^{3+}	P_{204}	N_{205}	煤油	HCl	97	84	连续台架试验	郁建函等
SA 1.5% + RE^{3+}	P_{507}	Span80	煤油	HCl	96	50 非稀土 < 3g/L	间歇小试验	张仲甫等
SA + RE^{3+}	P_{507}	EM-301	煤油 + 液体石蜡	HCl	97~99.5	111	小试验及台架试验	刘振芳等
CNA (7%) 或 SA + RE^{3+}	P_{204}	LMS-3 (3%)	煤油	HCl		94.9~137.5	小型试验	邓兆辉等

几年来乳状液膜法浓缩稀土的研究工作开展得十分活跃,进展很快,已完成了连续台架试验,富集指标也已从 $1g/L$ 富集到 $100g/L$ 以上,回收率大于 97%,杂质含量也低于 3%,具有很大的应用前景。但离工业化生产尚远,究其原因还存在许多技术问题需要解决:选择更有效的表面活性剂,消除溶胀;在连续过程塔内控制传质 pH 值,以提高稀土离子的迁移动力;膜内相酸度过高和富集稀土的倍数偏低,使得破乳后无法直接上分离线,浓缩工艺条件苛刻,需要研究低酸度条件下的反萃膜内相体系;进一步研究防止杂质离子进入膜内相的方法;要研究更有效的新型液-液非均相分散设备。

2) 静电式准液膜法^[45]。静电式准液膜是最近由顾忠茂等发展起来的一种新型的分离方法。它不仅具有液膜的非平衡传质特点,而且工艺过程和设备十分简单,它用特制的挡板代替

液膜支撑体的多孔固体膜,减少了乳状液膜法因用表面活性剂,而导致需要制乳和破乳工序,同时也避免了支撑液膜稳定性问题,此外传质阻力大为降低,有利于传质的快速进行。

应用于稀土淋出液浓缩稀土的研究表明,可将 1g/L 浓缩到 95.2g/L,稀土提取率 98% 以上,该工艺进一步完善后,可望在稀土提取工艺中得到应用。

(4) 离子交换法。离子交换法直接从稀土母液中回收稀土的工艺有流化床离子交换树脂吸附法、矿浆树脂法和阳离子纤维直接分组分分离稀土法。

1) 流化床树脂吸附法。杨伯和等^[46]用 0.01×7 阳离子交换树脂吸附浸出液中的稀土元素,小型试验和扩大试验表明,采用流化床设备进行连续逆流离子交换是可行的。

试验所用的吸附液含 ΣREO 为 1.065g/L,设备用 $\phi 185\text{mm}$ 有机玻璃塔,塔高 4m,其中吸附段树脂床层高度为 3m,洗涤段为 0.5m。在吸附空塔线速度为 15.07m/h,树脂在吸附段停留时间为 7.25h 的条件下,吸附塔运转 75h,操作稳定,稀土吸附率达到 98.7%,树脂操作容量为 $\Sigma\text{REO}=77.4\text{g/L}$ 。

稀土被阳离子交换树脂吸附后,分离出树脂 P_{507} 萃取分组。由于分配系数的差异, P_{507} 优先萃取较重的稀土组分。因此用 P_{507} 的煤油溶液解吸的结果是钇和重稀土被解吸下来。而轻、中稀土仍被树脂所吸附,造成轻、中稀土与重稀土的完全分离。含钇及重稀土的有机相用酸反萃、中和、沉淀和灼烧等工序可制备得到钇富集物($\text{Y}_2\text{O}_3>60\%$)。

树脂上的轻、中稀土再用硝酸解吸,得轻和中稀土母液。解吸后的树脂可返回吸附段使用。这样就实现了重稀土和轻稀土的分离。沉淀母液可以返回浸出使用,浸出液中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对 001×7 树脂吸附稀土没有影响。工艺流程见图 8.26。

扩大试验和小型试验结果见表 8.40。扩大试验总回收率为 99.38%,其中产品直收率为 85.28%,设备存留率为 14.10%。

该工艺解决低钇稀土矿生产钇富集物的问题,从而扩大了制备高纯氧化钇的原料来源,为我国稀土矿物资源的合理利用提供了新途径。

湖南稀土材料研究所也利用离子交换法从浸出液中制取高浓度的氯化稀土料液,经二次浓缩,浓度可达到直接上萃取分离线。

龙南稀土矿也在做离子交换富集稀土的研究。淋出液先除去铝离子等杂质离子,然后进氧化铝充填的交换柱,稀土离子被吸附后,再用盐酸交换出稀土离子,稀土浓度可浓缩到 $\text{REO}200\text{g/L}$ 左右。

2) 矿浆树脂法^[47]。SA 溶液和 732 型树脂一起加入磨细的稀土矿,不断搅拌,让树脂和矿浆充分地接触,然后过滤,把吸附有稀土的树脂筛分出来,清水洗涤树脂,再用醋酸铵洗脱回收稀土。

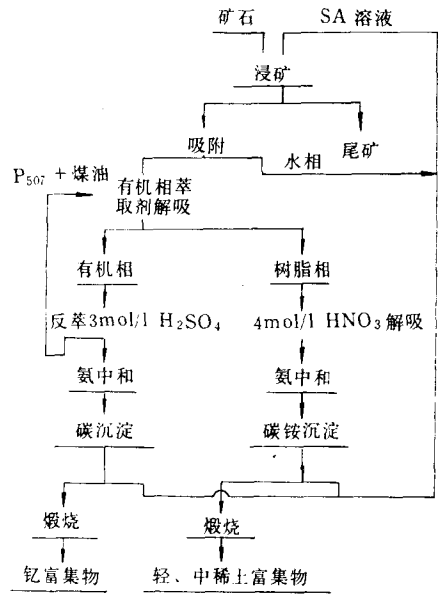


图 8.26 用 P_{507} 解吸法从淋出液制备钇富集物工艺流程

表 8.40 扩大试验与小型试验结果比较

组 别	组 分(%)	小型试验 φ14×800mm 柱	扩大试验 φ185×300mm 柱
钇富集物	Y ₂ O ₃	71.72	77.78
	重稀土	27.20	18.57
	轻、中稀土	1.08	3.65
轻、中稀土富集物	轻、中稀土	93.18	90.17
	钇及重稀土	6.82	9.83

由于稀土主要赋存在原矿颗粒细小的粘土矿物上,因此,在磨矿之前,先筛弃颗粒大的脉石矿物,这对稀土的回收率不仅影响很小,相反大大减少了原矿磨矿的能耗。

该法稀土回收率可达 95% 以上,每吨氧化稀土只需 4t 浸取剂 SA。但树脂的吸附选择性差,还吸附大量 Al²⁺, Ca²⁺, K⁺ 和 Na⁺ 等,采用醋酸铵淋洗,分离效果不理想。只有寻找到仅对稀土离子选择性吸附的树脂才能应用于生产。

3) 阳离子交换纤维直接分组分离稀土工艺。江西大学^[48]采用国产 Vs-1 型阳离子交换纤维做交换剂,柠檬酸或 EDTA 作淋洗剂,以 F²⁺-H⁺ 或 Cu²⁺-H⁺ 型为延缓剂,对风化壳淋积型稀土矿淋出液进行直接分组分离,可连续得到多种富集物和单一粗产品,一次分组得到 Y₂O₃>98% 和 La₂O₃>97%。据江西大学报道,该工艺具有流程简单,交换速度较快,淋洗剂和延缓剂易于回收循环使用的优点。

参 考 文 献

- [1] 陈启仁、丁嘉瑜,江西有色金属,1988, No. 3, 1。
- [2] 王纪虞等,龙南稀土矿矿史,1987, 1-11。
- [3] 贺伦燕等,稀土,1983, No. 3, 1。
- [4] 池汝安等,湿法冶金,1991, No. 1, 1。
- [5] 王江伟,全国风化壳淋积型稀土矿学术会议论文集,1992, 赣州, 16。
- [6] 吴澄宇等,地质学报,1990, No. 4, 349。
- [7] 宋云华等,矿物学报,1982, No. 3, 207。
- [8] 陈德潜等,中国稀土学报,1990, No. 2, 175。
- [9] 池汝安,离子吸附型稀土矿矿物学及稀土提取理论和工艺研究,中南工业大学博士论文,1991, 长沙。
- [10] 杨主明,地质科学,1987, No. 1, 70。
- [11] H. W. Nesbitt, Natur, 1979, Vol. 27, No. 5, 206。
- [12] L. R. Duddy, Chem. Geol., 1988, Vol. 30, No. 4, 363。
- [13] 池汝安等,全国风化壳淋积型稀土矿学术会议论文集,1992, 赣州, 22。
- [14] 池汝安等,中国稀土学报,1993, Vol. 11, No. 3, 199。
- [15] 池汝安等,地球化学,1995, No. 4, 27。
- [16] R. Prost, et. al, Clays and Clay Minerals, 1989, No. 5, 464。
- [17] 闻轲,矿物红外光谱学,1989, 重庆大学出版社, 71~104。
- [18] Marc A. Anderson and Alan J. Rubin, Ann Arbor Science Publishers Inc., 1981, 357~420。
- [19] 任磊夫,粘土矿物及其研究法,1982, 福州, 29。
- [20] 王永华等,矿物学,1983, 高等教育出版社, 199。
- [21] 须藤俊男,粘土矿物学,地质出版社, 1981。
- [22] 池汝安等,稀有金属,1993, No. 2, 94。
- [23] 章崇真,中国稀土学会第二届年会论文集,1990, 第一分册, 17。

- [24] 苟月明,全国风化壳淋积型稀土矿学术会议论文集,1992,赣州,33。
- [25] 伍东森等,华东有色矿产地质,1988, No. 2, 10。
- [26] 张祖海,地质找矿论丛,1990, No. 1, 57。
- [27] 章崇真,全国风化壳淋积型稀土矿学术会议论文集,1992,赣州,8。
- [28] 池汝安等,稀土,1992, Vol. 13, No. 4, 16。
- [29] Jmes N. Butler, 离子平衡及其数学处理,1989,南开大学出版社,274~352。
- [30] 池汝安等,湖南化工,1991, Vol. 21, No. 3, 35。
- [31] 贺伦燕等,稀土,1989, No. 1, 39。
- [32] 池汝安等,稀土,1989, No. 6, 6。
- [33] 卢能迪,江西冶金,1988, Vol. 9, No. 3, 14。
- [34] 池汝安,福建环境,1989, No. 6, 11。
- [35] 曾令坚,有色金属(选矿部分),1990, No. 6, 8。
- [36] 苏继国,江西有色金属,1987, No. 1, 46。
- [37] 杨荣根,有色冶金设计与研究,1988, No. 3, 27。
- [38] 肖亦农等,中国稀土学会第二届学会论文集,1990,第2分册(下),134。
- [39] 江西有色冶金研究所,矿产综合利用,1980, No. 1, 48。
- [40] 刘钧云等,稀土,1989, No. 2, 41。
- [41] 黄兴华,稀土金属,1987, No. 4, 252。
- [42] 郁建函等,稀土,1987, No. 1, 1。
- [43] 张瑞华等,江西冶金,1988, No. 5, 9。
- [44] 刘振芳等,稀土,1988, No. 2, 3。
- [45] 顾忠茂,原子能科学与技术,1988, Vol. 22, No. 4, 392。
- [46] 杨伯和等,铀矿冶,1991, Vol. 10, No. 23, 1992, Vol. 11, No. 1, 19。
- [47] 王家任等,江西冶金,1984, No. 4, 31。
- [48] 江西大学,稀土信息,1992, No. 1, 17。

第九章 磷钇矿、含铈稀土矿和伴生稀土回收

除了前面介绍的主要稀土矿物的选矿外,还有一些稀土矿物具有工业利用价值,例如磷钇矿、褐钇铈矿、黑稀金矿、易解石、铈铈钙钛矿等。此外,还有一些矿石中伴生稀土矿物,它们的回收已愈来愈引起人们的重视。本章重点介绍这些矿物的选矿和伴生稀土的回收。

9.1 磷钇矿的选矿

磷钇矿(YPO_4)是稀土工业提取重稀土元素的重要矿物之一。它主要产于海滨砂矿床,某些风化壳矿床和花岗岩钨矿及锡矿中也有伴生。磷钇矿很少有单独的矿床。磷钇矿和独居石一样是难风化的稀土矿物,往往和独居石伴生。此外还有少量锆英石、钛铁矿、白钛矿、磁铁矿、褐铁矿、泡铈矿、硫化矿物、锡石、白钨矿、绿帘石和黄玉等,主要脉石矿物是长石、石英、云母和高岭土等。

磷钇矿的矿物中所含的稀土元素以重稀土钇为主,稀土氧化物的总含量大于42%,其中钇的配分在50~70%范围内。

磷钇矿的选矿多采用重选、静电选、强磁选联合流程分选,但对细粒矿很难处理,因而寄希望于浮选法回收。

9.1.1 磷钇矿的浮选性能^[1]

(1) 磷钇矿的电性质。磷钇矿的等电点为6.5,在酸性介质中磷钇矿表面带正电,pH值高于6.5则带负电荷。用氯化钠作协助电解质,将在各种离子强度下的 ξ -电位与pH值关系示于图9.1。

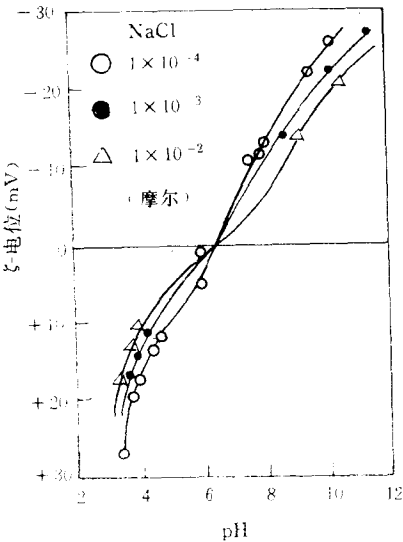


图9.1 在各种NaCl浓度下磷钇矿的 ξ -电位与pH值的关系

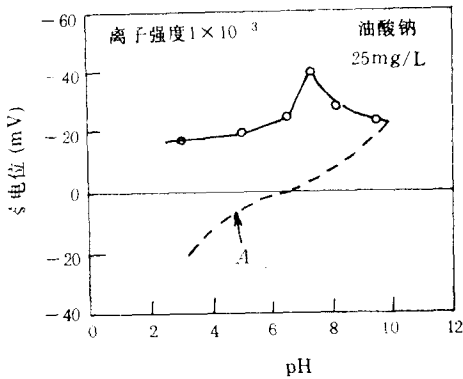


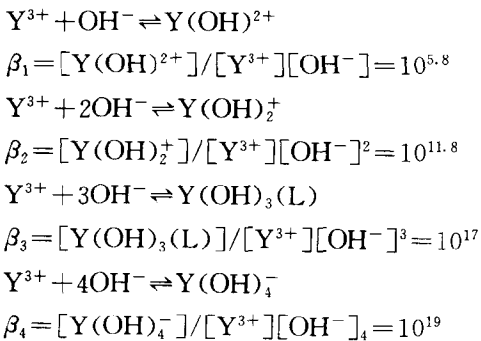
图9.2 25mg/L 油酸钠时磷钇矿的 ξ -电位与pH值的关系(A为不加油酸的 ξ -电位与pH曲线)

当在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ NaCl 溶液中加入油酸钠时,磷钇矿矿物表面的电性发生变化,在整个 pH 值范围内均为负值,特别是在 pH 值为 7~8 时, ξ 电位显示最大负值(见图 9.2)。

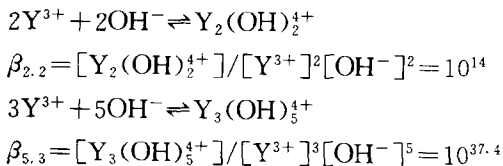
(2) 油酸钠作捕收剂。油酸钠是磷钇矿的良好捕收剂。无论油酸分子或者油酸根离子与磷钇矿的作用都是物理吸附。因此,磷钇矿表面的电性直接影响油酸对磷钇矿的捕收。图 9.3 是体系 pH 值对油酸钠捕收磷钇矿的影响。

油酸钠对磷钇矿的捕收率随 pH 值的变化出现两个特征峰。在 $\text{pH}=6$ 时,捕收能力差处于低谷,第一峰 pH 值为 3~4,油酸离子的物理吸附使磷钇矿回收率较高。第二峰 pH 值为 8~9,油酸对磷钇矿捕收率再次提高,是由于在这个 pH 值范围内, ξ 电位之差值最大(NaCl 存在时的 ξ -电位与没有 NaCl 时的 ξ 电位之差),稳定油酸配位物在磷钇矿表面强烈吸附的缘故。在 pH 为 4~7 范围,磷钇矿的捕收率显著下降,这是由于多核羟基配合物生成,起到抑制作用。

(3) 多核羟基配合物生成分析。关于 $Y(\text{III})$ 的羟基配合物的生成,在 J. Kraqten 的著作中有介绍:



除上面的羟基配合物外,还有以 $Y_2(OH)_2^{4+}$ 及 $Y_3(OH)_5^{4+}$ 形式存在的多核羟基配合物,如



上述 $Y(\text{III})$ 的羟基配合物其逐级生成的反应式如下:

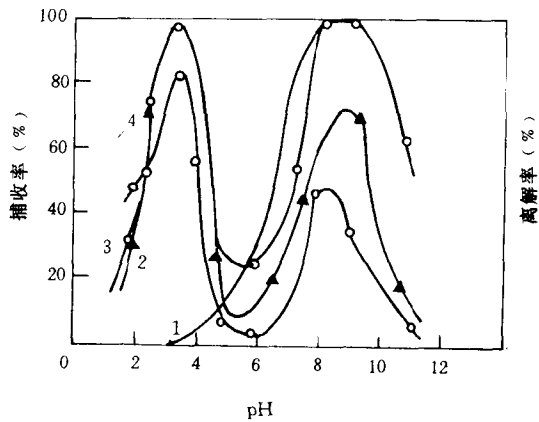
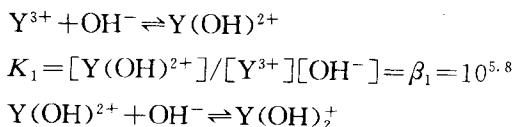
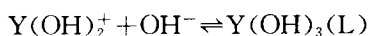
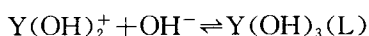


图 9.3 添加油酸钠时磷钇矿的捕收率与 pH 值的关系
及油酸随 pH 值的离解率
油酸(mg/l) 1. 10; 2. 100; 3. 50; 4. 20

$$K_2 = [\text{Y}(\text{OH})^{2+}] / [\text{Y}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-] = \beta_2 / \beta_1 = 10^{5.7}$$



$$K_2 = [\text{Y}(\text{OH})^{2+}] / [\text{Y}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-] = \beta_2 / \beta_1 = 10^{5.7}$$

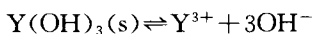


$$K_3 = [\text{Y}(\text{OH})_3(\text{L})] / [\text{Y}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-] = \beta_3 / \beta_2 = 10^{5.4}$$

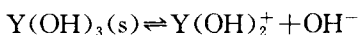


$$K_4 = [\text{Y}(\text{OH})_4^-] / [\text{Y}(\text{OH})_3(\text{L})][\text{OH}^-] = \beta_4 / \beta_3 = 10^2$$

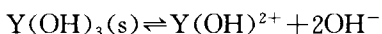
另外,当固相 $\text{Y}(\text{OH})_3(\text{s})$ 在溶液中饱和时,则产生下列的平衡:



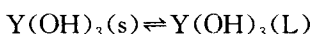
$$K_{(\text{s})} = [\text{Y}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-23}$$



$$K_{(\text{s}1)} = [\text{Y}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-] = K_{(\text{s})} \cdot K_1 = 10^{-17.1}$$



$$K_{(\text{s}2)} = [\text{Y}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{(\text{s}1)} \cdot K_2 = 10^{-11.4}$$



$$K_{(\text{s}3)} = [\text{Y}(\text{OH})_3(\text{L})] = K_{(\text{s}2)} \cdot K_3 = 10^{-6}$$



$$K_{(\text{s}4)} = [\text{Y}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-] = K_{(\text{s}3)} \cdot K_4 = 10^{-4}$$

为求出 $\text{Y}(\text{OH})_3(\text{s})$ 在溶液饱和时的 $[\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ 和 $[\text{Y}_3(\text{OH})_3^{4+}]$ 的浓度,将各自的 $\beta_{2,2}$, $\beta_{5,3}$ 和 $K(\text{s})$ 组合,可求出:

$$[\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}] = \beta_{2,2} \cdot K_{(\text{s})}^2 / (\text{OH}^-)^4 = 10^{-32} / [\text{OH}^-]^4$$

$$[\text{Y}_3(\text{OH})_3^{4+}] = \beta_{5,3} \cdot K_{(\text{s})}^3 / (\text{OH}^-)^4 = 10^{-31.6} / [\text{OH}^-]^4$$

根据以上常数,若当固相 $\text{Y}(\text{OH})_3(\text{s})$ 在溶液中饱和时,把各氢氧化钇配合物浓度的对数相对于 pH 作图,其结果见图 9.4。图 9.4 中斜线部分为 $\text{Y}(\text{OH})_3(\text{s})$ 沉淀区。在 pH4~8 范围,可以看到像 $[\text{Y}(\text{OH})^{2+}]$, $[\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ 及 $[\text{Y}_3(\text{OH})_3^{4+}]$ 这样的羟基配合物占优势。

由图 9.4 可知,在 pH4~7 范围内,油酸捕收磷钇矿受到抑制,估计原因是由于生成了 $[\text{Y}(\text{OH})^{2+}]$, $[\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}]$ 和 $[\text{Y}_3(\text{OH})_3^{4+}]$ 之类的羟基配合物而引起的。用亚油酸作捕收剂浮选磷钇矿其结果和油酸钠一样。

(4) 其它捕收剂。十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠只有在 pH 值小于 2 的酸性范围才能使磷钇矿浮选。

阴离子十二烷基磺酸盐作为捕收剂时,在等电点 pH=6.5 以下的酸性范围磷钇矿几乎不浮,查明当 pH 值大于 6.6 时,磷钇矿浮选性能明显改善,浮游率剧增,pH 在 10.5~12 时,浮游率达 90%,显然表现出良好的可浮性。但在溶液中加入磷酸钠,在有 PO_4^{3-} 存在的情况下,在酸性范围,由于 PO_4^{3-} 在磷钇矿表面的物理吸附改变了电位的符号,所以 PO_4^{3-} 对于磷钇矿起到了界面活性离子的作用。事实上,在胺浮选时,如添加 PO_4^{3-} 之类的多价阴离子,确实将会使磷钇矿在酸性范围内活化,从而使其可浮性提高。

9.1.2 磷钇矿选矿工艺^[2,3]

磷钇矿有海滨砂型、风化壳型和花岗岩钨矿和锡矿的伴生型等三种类型,前两者为外生稀

土矿,后者为内生稀土矿。但不论哪一种稀土矿,其选别都是通过螺旋溜槽粗选,摇床重选,磁选,电选和浮选等五个环节的组合与独居石选矿相近。

在选矿时,为减少运输量,一般采用矿山附近建立简单的或可移动的粗选厂,砂矿就地用螺旋溜槽或摇床等经重选粗选富集,或者浮选获得稀土矿的富集物,品位 REO 为 1~1.5% 的粗精矿。然后根据该重砂矿的物化性质,如磁性、导电性及可浮性等的差异,采用重选,磁选,静电选和浮选,将有用矿物分开。

(1) 海滨砂型磷钇矿。它属于外生稀土矿,矿石中所含的矿物种类众多,有用矿物也多,它们能综合回收。我国某海滨砂的矿物组成中的稀土矿物主要是磷钇矿,其次才是独居石,它们之间的比例为 5:1。它的矿物组成,有用元素分析和粒级分布见表 9.1 和表 9.2。

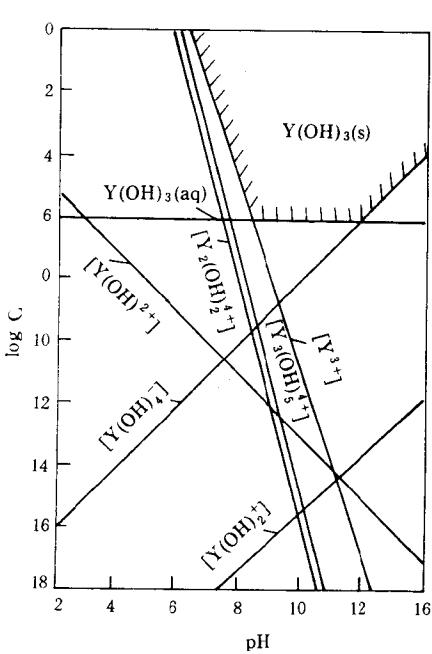


图 9.4 氢氧化钇配合物的 pH 变化对数浓度图

表 9.1 矿物组成及其含量表

矿物	含量(%)	矿物	含量(%)	矿物	含量(%)
磷钇矿	0.0516	钛铁矿	0.1722	石英、长石、云母	98.68
独居石	0.0107	白铁矿	0.073	黄玉、十字石	0.6758
锆英石	0.1355	电气石	0.1663	锡石、钍石	少量
金红石与锐钛矿	0.028	磁赤铁矿	0.0044		

表 9.2 原矿化学多元素分析

元素	REO	Zr(Hf)O ₂	TiO ₂	(Ta+Nb) ₂ O ₅	ThO ₂	Sn	CeO ₂
含量(%)	0.086	0.095	0.019	0.0024	0.0092	0.006	0.065
元素	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO
含量(%)	2.47	0.41	1.64	0.14	88.69	2.10	0.12

SiO₂ 是该矿石的主要成分,稀土含量 REO 0.086%,还含少量锡和钍,具有一定的放射性。其中主要有用矿物有磷钇矿、独居石、锆英石、钛铁矿和金红石。有用矿物的粒级分布,除锆英石外,其它都在 0.421mm 粒级以下,锆英石更小在 0.162mm 以下。其选矿工艺流程见图 9.5。

(2) 风化壳型磷钇矿。该类型磷钇矿依稀土赋存状态不同,可细分为两类:一类为脉石矿物中含有较高粘土矿物,且粘土矿物吸附有可溶性稀土(电解质溶液溶解);二类为稀土赋存主要有分散状态和独立矿物相。我国中南某典型风化壳型磷钇矿稀土赋存状态见表 9.3。

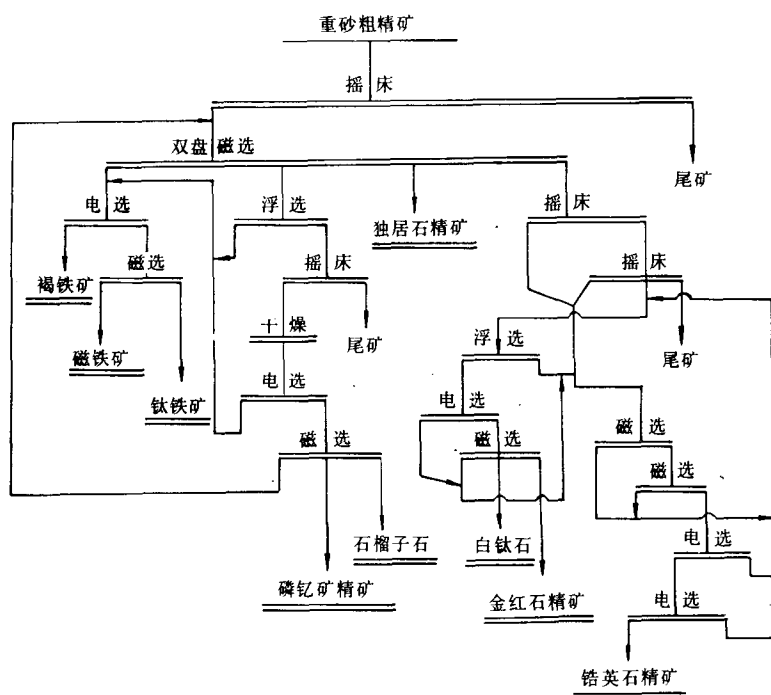


图 9.5 我国某磷钇矿型海滨砂选矿工艺原则流程

表 9.3 二类型风化壳型磷钇矿各赋存状态稀土总量(%)

稀土赋存状态	矿物相	吸附相	类质同相+固体分散相
(I)	63.84	28.64	7.52
(II)	35.8~46.8	极少量	≈60

稀土赋存形式不同,应采用不同的工艺回收稀土。(I)类风化壳磷钇矿的选矿必须考虑吸附态稀土的回收。

我国中南某风化壳型磷钇矿属于(I)类型,原矿含 REO 0.044%。根据原矿的性质含有吸附型稀土采用了选矿-湿法工艺流程回收。

该矿系全风化矿床,稀土矿物解离较好,经孔径为 1mm 筛分,可除去占原矿量 50.73%的脉石矿物,其中稀土损失 17.48%。-1mm 的物料分级重选,得重砂含 REO 0.811%,回收率 41.93%。重砂首先选用弱磁除铁,然后分级用重选-磁选分离,得到稀土精矿品位为 REO 32.46%,回收率 39.51%。

重选尾矿和分级溢流的浓缩产品用硫酸铵、氯化铵浸出,草酸沉淀,经过滤和 800℃ 灼烧,得 REO 92% 以上的稀土氧化物,回收率在 12% 以上。这样综合选矿和浸取总回收率为 53.23% 以上。其推荐的选矿工艺流程见图 9.6。

我国中南某另一风化壳磷钇矿属第(II)类型,原矿含 REO 0.058%,其中 Y_2O_3 为 0.033%, ZrO_2 为 0.021%,主要稀土矿物是磷钇矿和独居石,也含有少量黑稀金矿与复稀金矿及褐钇铈矿,可综合回收锆英石。

选矿工艺为先用筛分抛去+1mm 粒级的粗粒矿,占矿量的 50% 左右。-1mm 粒级的细粒

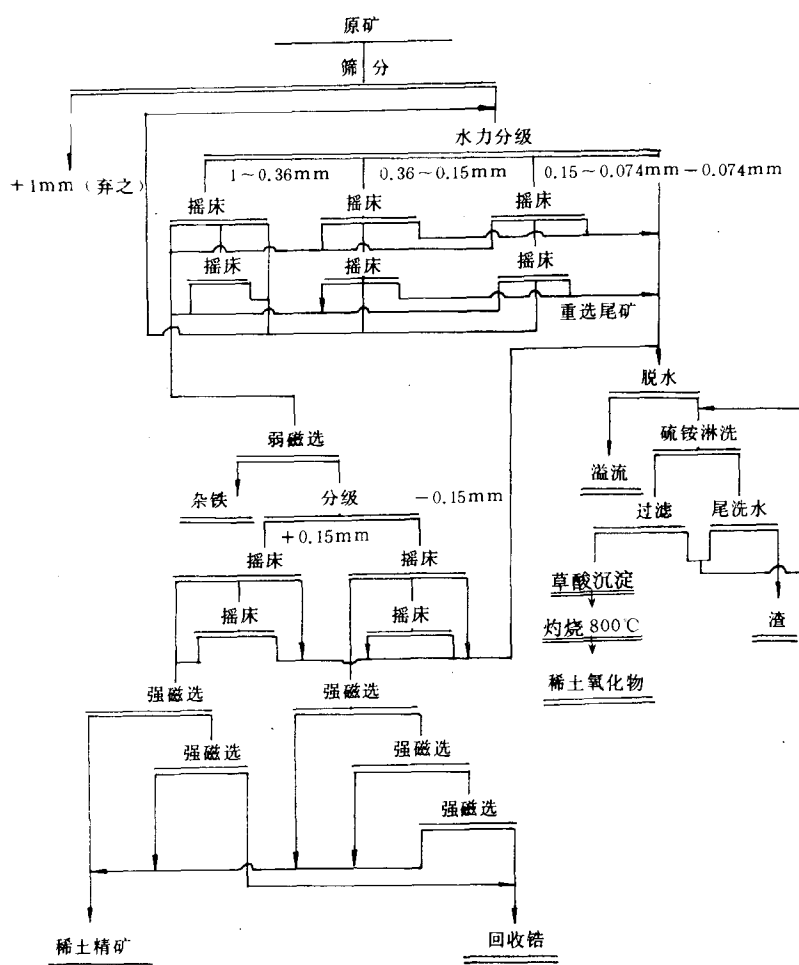


图 9.6 某(Ⅰ)类型风化壳磷钇矿选矿-淋洗工艺流程

矿石分级重选,得重砂含 REO 9.77%,回收率 25.85%。按矿平衡计算的回收率:磷钇矿 73.67%,独居石 85.38%,锆英石 94.38%,可见+1mm 粒级所含的稀土绝大部分是分散状态。

粗选重砂用重选、磁选及浮选等精选处理,得稀土精矿品位 REO 54%,回收率 83.70%,其中重稀土 Y_2O_3 39.90%,回收率 89.28%,同时得锆英石品位 46.80%,回收率 55.45%,选别指标见表 9.4。

表 9.4 某(Ⅱ)类型风化壳磷钇矿选别指标

产 品	产率(%)		品位(%) REO(Y_2O_3)	回收率(%)	
	作业	对原矿		作业	对原矿
重 砂		0.1534	9.77		25.8517
稀土精矿	15.155	0.0233	54.00	83.70	21.637
重稀土	11.11		39.90	89.28	
锆英石	3.84		46.80	55.45	

(3) 花岗岩钨矿伴生型磷钇矿。我国某花岗岩钨矿,矿石组成为磷钇矿、钇萤石、硅钨钇矿、独居石、锰石榴子石、镁铁矿、褐铁矿、硅酸盐和硫化物,其中伴生以钇族为主的稀土矿物。主要稀土矿物是磷钇矿。原矿含稀土氧化物 REO 0.04%,钇族占 78%,在选钨过程中,稀土矿物在重选细泥钨精矿中得到富集(含 Y_2O_3 0.7~0.8%),矿物粒度 98% 在 0.25~0.03mm 54%,在 0.074~0.050mm 的原矿 98% 已单体解离。

精选出的磷钇矿,含氧化稀土为 REO>42%,其稀土配分为: Y_2O_3 59.3%, La_2O_3 1.2%, CeO_2 3%, Pr_6O_{11} 0.6%, Nd_2O_3 3.5%, Sm_2O_3 2.15%, Eu_2O_3 0.2%, Gd_2O_3 5.0%, Tb_4O_7 1.2%, Dy_2O_3 9.1%, Ho_2O_3 2.6%, Er_2O_3 5.6%, Tm_2O_3 1.3%, Yb_2O_3 6.0%, Lu_2O_3 1.8%。其选矿工艺流程见图 9.7。

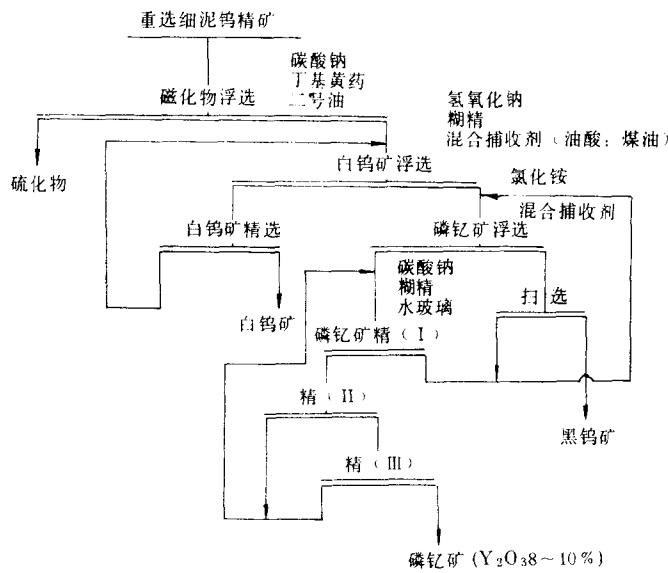


图 9.7 从细泥钨精矿综合回收磷钇矿工艺流程

影响磷钇矿产品纯度的主要是白钨矿。因此,加糊精对磷钇矿产品三次精选后,用水玻璃和碳酸钠加温到 85℃ 处理,再用混合捕收剂(油酸:煤油:2 号油=1:1:0.2)浮选白钨矿,槽内剩下产品是磷钇矿,精矿含钇 Y_2O_3 8~10%,回收率 34%。

9.1.3 液-液萃取法回收微细粒磷钇矿

磷钇矿常常与钨矿、锡石、独居石和钛铁矿共生。当这些矿物呈微细粒时,分离回收比较困难,即使使用浮选法也有一定的粒度范围。对于很难用浮选法进行回收的微细颗粒,如何回收它们,一直是人们十分关注的问题。最近日下英史研究的液-液萃取法也许将可能解决这个问题。

液-液萃取法就是将水中悬浮着的粒子富集在油水界面上与其它矿物进行分离回收,过去也称为全油浮选法^[4]。

用烷基胺作表面活性剂,异辛烷作溶剂进行萃取,捕集磷钇矿。具体步骤为往矿粉中加入固定浓度和调节过 pH 值及氯化钠作助电解质的表面活性剂溶液,然后搅拌,让表面活性剂选

择性地吸附在磷钇矿上,然后添加异辛烷搅拌后形成两相,磷钇矿被吸附在有机相,留在水相中是悬浮的脉石矿物颗粒,这样类似于萃取法可使浮选法难以回收的细粒磷钇矿得到回收。筛

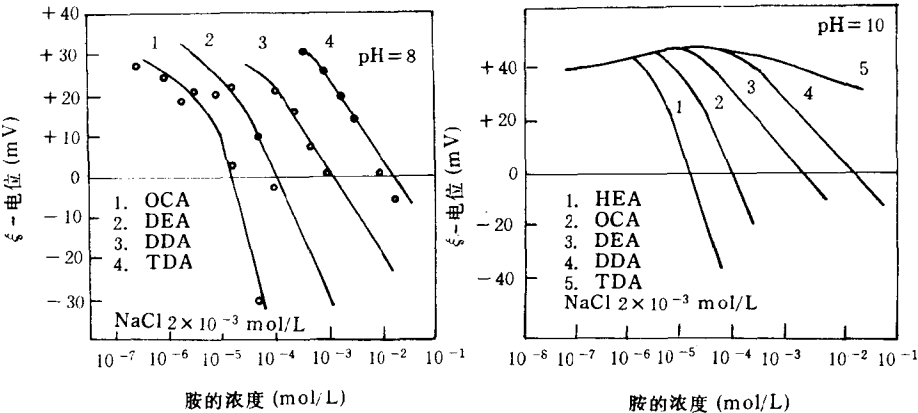


图 9.8 pH 值为 8 和 10 时磷钇矿 ξ-电位与烷基胺浓度的关系

选了几种烷基胺表面活性剂列于表 9. 5。磷钇矿表面的 ξ-电位与系列烷基胺浓度的关系见图 9. 8。

表 9. 5 筛选的几种活性剂(胺类)

胺名	己胺	辛胺	癸胺	十二烷胺	十四烷胺
分子式	C ₆ H ₁₃ NH ₂	C ₈ H ₁₇ NH ₂	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂
代 号	HEA	OCA	DEA	DDA	TDA

就烷基中碳原子数为 8 以上的烷基胺而言,碳原子数量越大,在低浓度下,由于形成胺态,而使 ξ-电位显著地向正的方向增大,或者认为 ξ-电位的符号逆转。Caces 等人认为,使用碳原子在 8 以上的具有直链烷基的表面活性剂时才能形成半胶态,而对于碳原子数为 6 的 HEA 来说,ξ-电位则变化很小。

界面活性剂的离子在水溶液中吸附在固/液界面上,此时按 Stem-Grahame 的吸附等温式,可用如下式表示:

$$\Gamma d = 2\gamma C \exp\left\{\frac{-\Delta G}{RT}\right\} \tag{9.1}$$

式中,Γd 为吸附量,ΔG 为吸附自由能,γ 为界面活性剂离子的极化半径,C 为体积浓度,R 为气体常数,T 为绝对温度。在化学吸附可以忽略的情况下,吸附自由能(ΔG)可表示为

$$\Delta G = ZF\Psi d + n\Phi \tag{9.2}$$

式中,Z 为界面活性剂离子的离子价,F 为法拉第常数,Ψd 为斯特恩面电位,n 为烷基胺的碳原子数,Φ 为由范德瓦尔斯力作用而形成的每摩尔亚甲基-(CH₂)-的吸附自由能。Ψd=0 时的吸附量,可用下式表示:

$$(\Gamma d)_0 = 2\gamma C_0 \exp\left[\frac{n\Phi}{RT}\right] \tag{9.3}$$

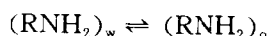
式中,(Γd)₀ 和 C₀ 分别表示零电荷点时的吸附量和胺的浓度。现在,把上式取自然对数并对 n 段微分,如果由于烷基中 n 值的变化而引起了 ln{(Γd)₀/2γ} 的变化,这一变化与 Φ/RT 比较,小到可略去不计时,(9. 3)式可用下式表示:

$$\frac{d \ln C_0}{dn} = \frac{\Phi}{RT} \quad (9.4)$$

对一系列烷基胺而言,用 $\log C_0$ 对 n 作图,即得到一直线(见图 9.9),斜率为 $\Phi/2.3RT$ 。

由斜率得知,在 $pH=8$ 和 $pH=10$ 的情况下, Φ 值都是 $1.1RT$ 。

在矿浆液-液萃取中,对于异辛烷/水系而言,中性烷基胺分子(RNH_2)被萃取时,必须考虑水相中的粒子解离和中性烷基胺的分配平衡。水相烷基胺离子(RNH_3^+)的解离反应和中性烷基胺的分配平衡分别为:



式中, $(RNH_2)_w$, $(RNH_2)_o$ 分别表示水相和有机相中的烷基胺分子的浓度,那么 RNH_3^+ 的解离常数和 RNH_2 在有机相及水相的分配比为:

$$K_a = \frac{[RNH_2]_w [H^+]}{[RNH_3^+]} = 1.6 \times 10^{-11} \quad (9.5)$$

$$D = \frac{[RNH_2]_o}{[RNH_2]_w} \quad (9.6)$$

不同碳原子数的各种烷基胺的近似对数分配比 $\log D$ 见表 9.6。

表 9.6 分配比 $\log D$ 随烷基胺碳原子数的关系

碳原子数	6	8	10	12	14	18
$\log D$	0.7	1.8	2.9	4.0	5.1	7.3

显然,碳链越长,烷基胺在辛烷的水和油相中的分配比越大,吸附自由能就增加。在低浓度下使 ξ -电位降低,即能峰降低,由于颗粒在油/水界面附近容易凝聚,因此,添加浓度使 ξ -电位磷钇矿显示为等电点时,磷钇矿被烷基胺的捕收能力增强。

DLVO 理论可解释两颗粒之间的凝聚和分散,各种不同烷基胺在 ZPC 条件下的回收率最高。与此相比,高于或低于 ZPC 所对应浓度时都比 ZPC 的回收率低,由此推断,磷钇矿的回收率和凝聚现象有关。

体系 pH 值也影响烷基胺对磷钇矿的萃取回收率(见图 9.10)。 pH 值在 $3 \sim 10$ 范围,萃取磷钇矿回收率最高,DDA 效果最好, pH 值适

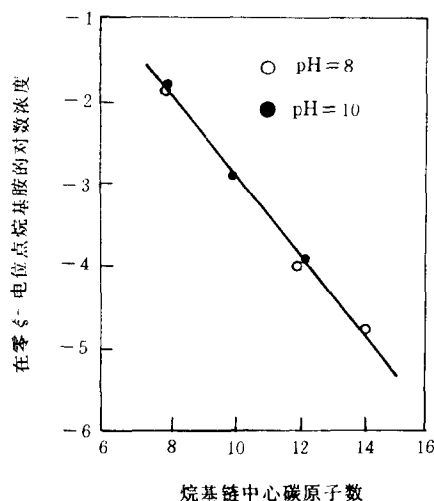


图 9.9 零电荷点(ZPC) n 烷基胺浓度与烷基链中碳原子数的关系

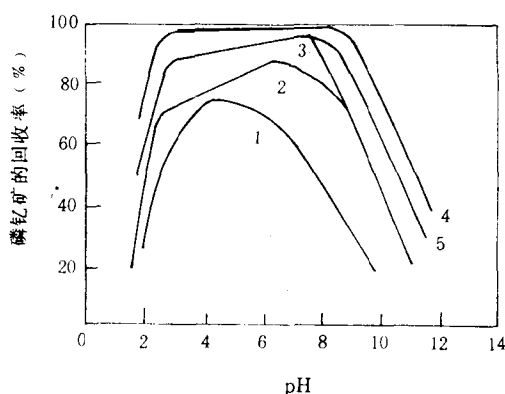


图 9.10 水相胺的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,
 pH 值对磷钇矿回收率影响

1. HEA; 2. OCA; 3. DEA; 4. DDA; 5. TDA

应范围最宽,回收率都在95%以上。pH再升高,萃取回收率下降,原因可能水相中残留的烷基胺和烷基胺离子浓度降低导致颗粒间静电排斥力的相互作用,从而降低了磷钇矿的萃取回收率。

总之,烷基胺碳原子在8以上,液-液萃取法能有效地回收细粒磷钇矿,在磷钇矿的等电点(ZPC)和pH在4~10的条件下,有利于萃取,对于DDA萃取回收率可达到95%以上。

9.2 含铈稀土矿

由于铈钽元素与稀土元素以及钛、锆、钨、锡、钙、铁和锰的晶体化学性质相似,容易发生等价和异价类质同象取代作用,致使铈钽矿物多达130多种。它们可粗略地划分为11族,其中和稀土有关的含铈稀土矿达50多种,占已发现稀土矿物的20%以上,但具有工业利用价值的含铈稀土矿物主要有褐钇铈矿、黑稀金矿、复稀金矿、易解石和铈铈钙钛矿。

含铈稀土矿的矿石组成复杂、矿物种类繁多,其物理性质和分选性能相近,这给矿物的分选带来很大困难,往往采用重选、磁选、浮选、电选和化选等联合流程,才能有效地分选它们。本节重点讨论这些含铈稀土矿的选矿。

9.2.1 褐钇铈矿

褐钇铈矿,原称褐钇钶矿,其化学式为 $(Y, Yb, Dy, Nd)(Nb, Ta, TiO)O_4$,是重要的稀土矿之一,也是一种富铈矿物。矿物中稀土元素主要是以钇族稀土为主。

褐钇铈矿属正方晶系,在自然状态下属于单斜晶系,因此可将该矿划分为两个变体,即正方晶系的 α -褐钇铈矿和单斜晶系的 β -褐钇铈矿,但以正方晶系为主。晶形呈四方柱、纺锤状,颜色为黄、黄褐、棕褐及深褐色,具有油脂和半油脂光泽,比重4.89~5.82,硬度5.5~6.5,磁性(比磁化系数)平均为 $24.13 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$,放射性较强,含 U_3O_8 3.96%, ThO_2 1.03%,虽然在盐酸中部分溶解和氢氧化钠中溶解缓慢,但能溶于硫酸、硝酸、氟化氢溶液中。

典型褐钇铈矿的化学成分(%): Nb_2O_5 42.90, Ta_2O_5 2.50, Y_2O_3 37.03, CeO_2 2.91, UO_2 3.96, ThO_2 1.03, TiO_2 1.51, Al_2O_3 1.96, Fe_2O_3 0.59, FeO 0.19, SiO_2 0.13, CaO 0.45, MgO 0.48, MnO 0.05, PbO 0.23。

褐钇铈矿有三种类型的矿床,风化壳矿床、冲积砂矿床及中粒钠铁闪石型花岗岩矿床。前两者属于外生稀土矿,后者属于内生稀土矿,多与长石、石英、黑云母、钠铁闪石及多种稀有金属共生。褐钇铈矿也是作为选别铈钽矿物、锆英石及钛铁矿等其它金属矿的副产品回收。

(1) 风化壳矿床褐钇铈矿。我国某褐钇铈矿风化壳矿床,矿石品位低,组成复杂,但褐钇铈矿结晶完好,粒度多在0.15~0.3mm,粗而均匀,单体解离度好,小于0.175mm的矿石趋于完全解离。但占原矿总量81.3%的+0.2mm粗粒级矿石都包裹有褐钇铈矿,因此必须磨矿后才能进行分选。

选矿工艺分粗选和精选^[5]。在粗选中应合理进行磨矿,减少稀有金属矿物过粉碎,将磨矿粒度的下限定为60目,矿石在通过筛孔2mm的振动筛筛分后,用跳汰机和摇床选别筛下产品,筛下产品再磨。选用梯型跳汰机,控制床面厚度以5mm为最佳,矿石粒度在选别单体矿物时选用5~8mm,而在选别连生体时则选用4~6mm,应用波形条摇床缩小了传动端床面的无矿面积,提高了床面利用率。光面区延长,平行条改善了精矿分布,缩短了粗重矿粒的损失。波

形条摇床的精矿、中矿、尾矿分带清楚,在富矿比不变的情况下,能比普通摇床处理更多矿石,并能提高选矿回收率。其粗选工艺流程见图 9.11。

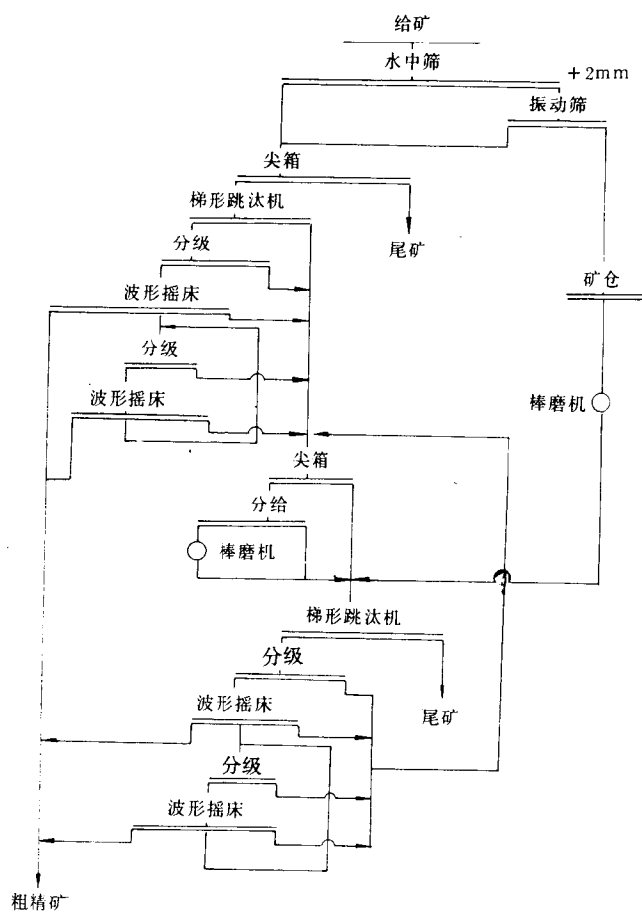


图 9.11 某风化壳褐钇铈矿粗选工艺流程

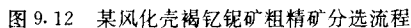
粗精矿必须进一步精选。其精选流程为粗精矿先经磁选得到褐钇铈矿中矿和富中矿等,而对于难选矿物一律先经浓度为 30% 的工业盐酸浸泡,除去矿物表面污染,脱酸后再分别磁选或电选。而对无磁性矿物锆英石则用波形条摇床选别,精矿再反复选至得到锆英石精矿。

在电选时采用 60kV 高压电选机,强化了精选流程,提高了分选效率,从而能使一些难选矿物能有效地分离。

经重、磁、浮、电选及辅以酸浸处理,完全解决了褐钇铈矿、独居石、锆英石、钛铁矿等矿物的分选问题。其选矿工艺流程见图 9.12。得到的精矿分选指标列于表 9.7。

表 9.7 某风化壳褐钇铈矿分选指标

矿物	褐钇铈矿	锆英石	钛铁矿	锡 石
品位(%)	31.85(Y_2O_3)	55.00(ZrO_2)	48.87(TiO_2)	64.06(Sn)
回收率(%)	83.02	92.59	84.16	90.55



该矿用高压水枪采掘砂泵送至粗选厂,砾石和大颗粒的卵石留在采场。斜格筛除去+20 mm 的卵石碎屑,再经振动筛除+3mm 粒级,-3mm 粒级产品用尖箱脱去-0.074mm 的矿泥。 -3mm~+0.074mm 粒级产品经跳汰粗选,经分级用摇床精选,得到粗精矿含 Nb_2O_5 3.281%,回收率 27.57%。

粗精矿经跳汰,水力分级和摇床处理后,再干燥磁选,就可分选出褐钇铌矿及独居石等精矿。其选矿工艺流程见图 9.13。

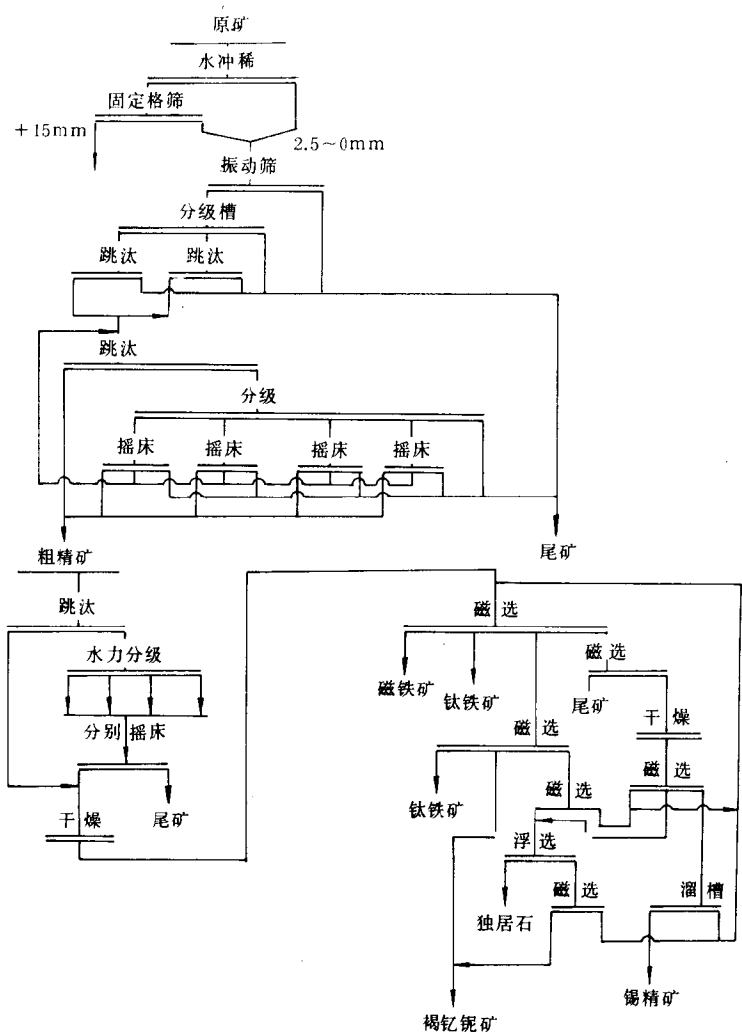


图 9.13 某种积砂褐钇铌矿分选工艺流程

(3) 花岗岩型褐钇铌矿。我国某中粒钠铁闪石型花岗岩褐钇铌矿,它是属于内生稀土矿床,该矿的主要矿物的性质及有价元素列于表 9.8。其选矿方法与海滨砂选磷钇矿和独居石一致。

表 9.8 某花岗岩型褐钇铌矿组成及有价元素分析

矿 物	含量(%)	密度	嵌布粒度 (mm)	单矿物有价元素含量(%)					
				Nb ₂ O ₅	REO	ThO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Ta ₂ O ₅
褐钇铌矿	0.0357	5.01	0.05~1.0	40.00	31.88	3.14	2.30	—	1.85
锆英石	0.2158	4.39	0.04~2.0	0.85	5.00	1.74	45.80	1.09	—
钠铁闪石	4.5	3.47		0.096	0.34	0.011	—	—	0.003
长石、石英	95.23	2.65		0.003	—	—	—	—	—

9.2.2 黑稀金矿和复稀金矿

黑稀金矿和复稀金矿是一种含铈的稀土矿物,具有工业利用价值。它们与其它铈钽稀土矿物的区别在于它们在铈、钽、钛形成广泛的同质类象系列。。化学结构式均为 AB_2O_6 ,其中A为Y,Ce,Ca,U,Th;B为Nb,Ta,Ti。黑稀金矿和复稀金矿呈过渡关系,前者 $Nb>Ti$, $Ti:(Nb+Ta)=2:3$,后者 $Ti>Nb$, $Ti:(Nb+Ta)=3:2$ 。黑稀金矿和复稀金矿往往共生。黑稀金矿和复稀金矿的部分物理性质列于表9.9。

表 9.9 黑稀金矿和复稀金矿的物理性质

矿 物	晶系	颜色	密度	硬度	磁性
黑稀金矿	斜方	黑色、浅绿、浅褐	4.5~5.9	5.5~6.5	电磁性
复稀金矿	斜方	黑色、浅褐	4.7~5.4	5.5~6.5	电磁性

此外,黑稀金矿和复稀金矿都具有半金属光泽,断口呈贝壳状,复稀金矿性脆无节理。典型的某矿区黑稀金矿和复稀金矿的化学成分见表9.10。

表 9.10 某矿区黑稀金矿和复稀金矿的化学成分(%)

元 素	Y ₂ O ₃	CeO ₂	ThO ₂	UO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	CaO	MgO	MnO
黑稀金矿	18.38	2.44	1.54	16.40	33.70	19.10	2.27		
复稀金矿	28.76	1.97	7.69	4.01	17.99	32.91	1.02	0.04	0.27
元 素	FeO	PbO	SnO ₂	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	H ₂ O ⁺ ,H ₂ O ⁻		
黑稀金矿	1.10					1.30			
复稀金矿	1.48	0.06	0.12	0.38	0.89		1.88		

黑稀金矿和复稀金矿都含有 ThO₂ 和 UO₂,因此它们都具有放射性。

著名的黑稀金矿的稀土矿床有加拿大 安大略黑稀金矿、加拿大魁北克黑稀金矿 及美国爱达荷州黑稀金矿。前两者的黑稀 金矿的开采目的是回收铀,稀土是作为副 产品回收,属于内生矿床,后者则是海滨砂 型的外生矿床。

(1) 加拿大 安大略黑稀金矿。它产于花 岗伟晶岩和碱性正长岩的钠长石化带中, 是一种含铀、铈和稀土的复合矿物,有价元 素有铈、铀、稀土、钽和钛等,放射性特强。 通过浮选或重磁选得到精矿。

该矿的矿石矿物组成,主要稀土矿物 为黑稀金矿和褐钇铈矿。此外还有金红石、 锆英石、榍石、磁铁矿、辉钼矿。脉石矿物有 长石、石英、黑云母、白云母等,其选矿工艺

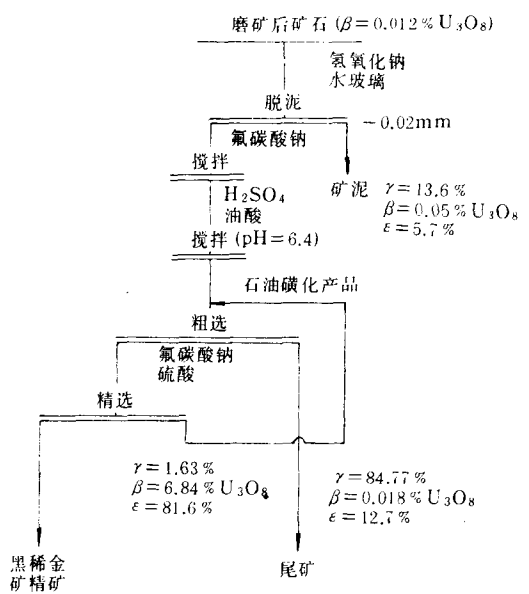


图 9.14 加拿大 安大略黑稀金矿选矿流程

流程见图 9.14。将矿石磨至 60~70%，-0.074mm，矿浆浓度为 50%。加入 0.4kg/t 氢氧化钠和 0.2kg/t 水玻璃搅拌 10~15min 脱泥，控制 pH=6.4 的弱酸性介质，用氟硅酸钠抑制云母、长石和石英，用油酸浮选，得最终精矿含 U_3O_8 6.04% 或 78% 黑稀金矿（其中含铌 78% Nb_2O_5 ） U_3O_8 的回收率为 81.6%，该精矿在湿法冶金处理提铀时，可综合回收稀土。

(2) 加拿大魁北克的黑稀金矿。矿石的矿物组成为黑稀金矿、复稀金矿及褐钨铌矿等稀土矿物，共生有用矿物有硫化矿，脉石矿物有长石和少量石英、黑云母、电气石等。原矿铀品位为 U_3O_8 0.104%，该矿生产的目的是产铀，其稀土是作为副产品在湿法冶金中回收。

该矿采用浮选生产出黑稀金矿的精矿，其工艺流程为，先用黄药浮选出硫化物，然后用阴离子捕收剂阿尔马克 11207 号浮选出云母精矿，加氟硅酸钠和硫酸，在 pH=2 的强酸性介质中用环烷磺酸的混合物 R-825 和 R-801，浮选出黑稀金矿和褐钨铌矿的精矿，其 U_3O_8 含量为 3.9%，铀的回收率 66.3%，其工艺流程见图 9.15，浮选指标见表 9.11。

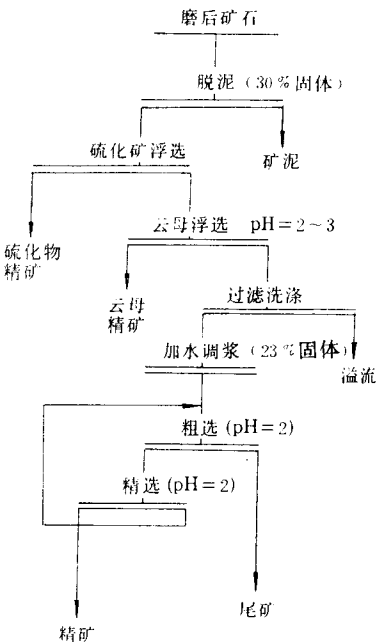


图 9.15 加拿大魁北克黑稀金矿原则流程

表 9.11 加拿大魁北克黑稀金矿浮选指标(以 U_3O_8 计)

产 物	原矿	矿泥	硫化物精矿	云母精矿	精矿	尾矿
产率 $\gamma(\%)$	100	17.68	1.1	10.9	1.77	68.43
品位 $\beta(\%)$	0.104	0.08	6.1	0.072	3.9	0.016
回收率 $\epsilon(\%)$	100	14.7	1.0	7.6	66.3	10.4

(3) 美国爱达荷州罗乌曼(Lowman)黑稀金矿精选厂。它是一个日处理能力为 150~200t 矿石的精选厂。原矿来自于比耳谷地的砂矿。所采的砂矿先在采砂船上用跳汰粗选，得粗精矿的重砂。

重砂的矿物组成为，有用矿物有黑稀金矿(复稀金矿)(610g/m³)、独居石(310g/m³)、铌铁矿(122g/m³)及褐钨铌矿等，伴生矿物有钛铁矿、磷钨矿、铌铁金红石、磁铁矿、锆英石和石榴子石等，其中后两者占总量的 85%。

这些矿物的磁性、导电性和比重存在一些差异，是矿石可以分离的基础。比磁化系数大小顺序为：磁铁矿>钛铁矿>石榴子石>铌铁矿>黑稀金矿>独居石>尖晶石和锆英石；相对导电性：硫化物>氧化物>碳酸盐矿物>硫酸盐矿物>硅酸盐矿物。根据这些性质采用图 9.16 的工艺流程就能分选它们。

该精选流程采用湿法和干法分选两部分，其特点对矿物表面进行了两次清洗和逐步提高磁选机磁场强度的方法，使磁铁矿、钛铁矿和石榴子石依次选出，为黑稀金矿、铌铁矿和独居石的分选创造有利条件。同时采用风力摇床和湿式摇床相配合以提高质量。

用筛孔 1.6mm 的筛分机进行筛分，筛上产品继续闭路磨矿，筛下产品进入道尔分级机溢

表 9.12 带式磁选机的选别结果

给 矿	磁 极				
	一 级	二 级	三 级	四 级	尾 矿
湿式摇床重选的黑稀金矿精矿	钛铁矿 石榴子石	黑稀金矿 钕铁矿	黑稀金矿	独居石 黑稀金矿	独居石、榍石、尖晶石、 菱铁矿、锆英石、磷钇矿
风力摇床重选的黑稀金矿精矿 (-0.4mm)	钛铁矿 石榴子石	钛铁矿 黑稀金矿	黑稀金矿	独居石 黑稀金矿	菱铁矿、独居石、尖晶石、 角闪石、榍石
风力摇床重选的黑稀金矿精矿 (+0.4mm)	钛铁矿 石榴子石	钛铁矿 钕铁矿 黑稀金矿	黑稀金矿	独居石 黑稀金矿	菱铁矿、独居石、尖晶石、 角闪石、榍石
独居石精矿	—	黑稀金矿	独居石	独居石	独居石、黑稀金矿

电选得到的独居石产品再经感应辊式磁选机精选,分出少量的锆英石和石英等非磁性产品,含独居石的磁性产品进一步用带式双极磁选机精选,所得产品筛分成+0.2mm 和-0.2mm 两个极别,分别送往风力摇床和湿式摇床间歇精选,得到独居石精矿。

9.2.3 铈铌钙钛矿

铈铌钙钛矿是一种含铈的稀土矿物,其分子式为 $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$,产于碱性霓霞正长岩和异性霞石正长岩。断口贝壳状,具有半金属油脂光泽,呈浅棕或者灰褐色。其有价元素含量为 REO 28.71%, ThO_2 0.52%, Nb_2O_5 9.49%, Ta_2O_5 0.38%, TiO_2 36.83%。比重 4.64~4.89,弱磁性。可用重选和磁选联合或者浮-重选联合及浮选工艺加以选别,得到铈铌钙钛矿精矿。

前苏联科拉半岛某霞石正长岩铈铌钙钛矿,原矿含铈铌钙钛矿 3.53~3.7%。选矿流程为图 9.17。

选矿的具体过程为两段破碎到-20mm 的原矿磨到-1mm,水力分级的粗粒级送去跳汰重选。跳汰尾矿返回重磨至 0.6mm。细粒级用摇床选别。所得霞石-铈铌钙钛矿混合精矿用磁选除去霞石,得含 89~91% 铈铌钙钛矿的精矿,回收率 70~75%。

9.2.4 易解石

易解石是一种具有工业利用价值的稀土铈钛酸盐矿物,习惯上把它称为铈矿物。在我国北部首次发现具有独立工业意义的易解石矿床,原矿品位达 $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ 0.3~0.6%。其中纯易解石含 $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ 30.7%,REO 30.44%, ThO_2 4.06%, TiO_2 13.3%,U 0.03~0.05%。

矿石中主要伴生矿物有钠辉石、钠闪石、钠长石和碳酸盐矿物,其次有铁矿物、云母、重晶石和萤石。

该矿约有 11% 呈微粒与主要脉石矿物互相包裹,极难回收,其它矿物则分布极不均匀,有粗大块状、放射状和脉状集合体,矿物结晶粒度通常为 3~5mm。主要矿物的物理性质列于表 9.13。

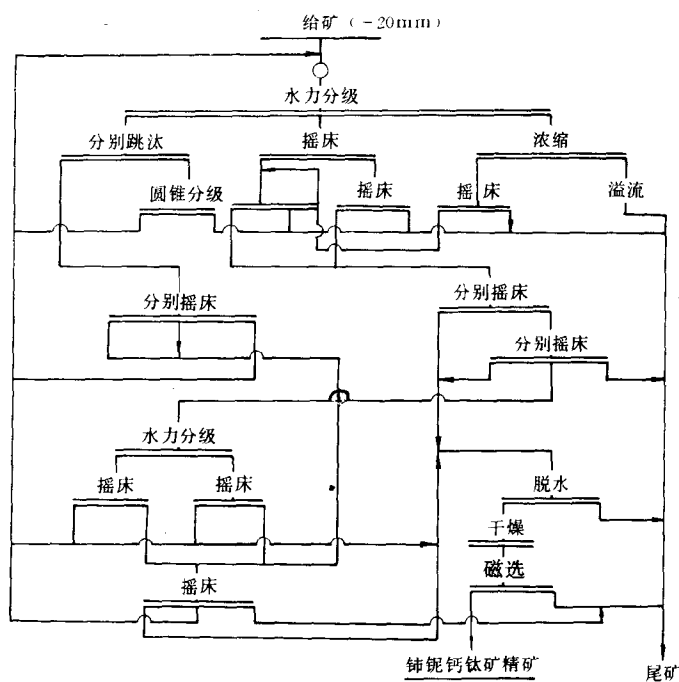


图 9.17 铌钽钙钛矿的选矿工艺流程

表 9.13 主要矿物基本物理性质

矿物名称	比重	焙烧前后比磁化系数($\times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$)				总导电率 (Ω^{-1})	放射性 (脉冲/min)
		焙烧前	500℃	600℃	800℃		
易解石	4.87	17.6	114.8	136.4	111.2	$<1 \times 10^{-9}$	$\alpha=456, \beta=603$
钠辉石	3.40	69.8	205.5	227.5	277.3	5×10^{-9}	
钠闪石	3.30	28.7	5.93	8.25	6.48	$4.8 \sim 5.2 \times 10^{-8}$	—
钠长石	2.60	3.6	1.43	1.22	0.86	$4 \sim 5 \times 10^{-9}$	

易解石选别一般采用两种工艺:重-磁-浮和直接浮选。

(1) 重磁浮联合选矿工艺。易解石性脆易碎,嵌布粒度不均匀,避免过粉碎是保证回收率的重要因素。试验证明,原矿破碎到-10mm 或 6mm,均可用跳汰回收部分粗粒精矿,但一般采用-3mm 的粒度进行选别,结果列于表 9.14。

表 9.14 易解石重-磁选试验结果

工序	产 品 名 称		产率(%)		品位(Nb,Ta) $_2\text{O}_5$ (%)		回收率(%)	
			个别	累计	个别	平均	个别	累计
重 选 作 业	重选 精矿	跳汰精矿	2.3974		3.962		17.932	
		粗粒摇床精矿	10.6378		2.169		43.527	
		细粒摇床精矿	2.2135	15.2487	1.909	2.413	7.973	69.423
	中矿	粗粒中矿	22.7067		0.224		9.608	
		细粒中矿	9.2875	31.9942	0.291	0.244	5.094	14.702
尾 矿	尾 矿 摇床溢流 分级溢流 原 矿		40.3854		0.101		7.670	
			1.3767		2.259		0.674	
			10.9950		0.363		7.531	
			100.00		0.530		100.00	

续表 9.14

工序	产 品 名 称	产率(%)		品位(Nb,Ta) ₂ O ₅ (%)		回收率(%)	
		个别	累计	个别	平均	个别	累计
磁 选 作 业	粗选钠辉石	12.4173		0.407		13.74	9.539
	精选钠辉石	0.2353		4.437	0.428	2.84	1.970
	磁选易解石精矿	1.7796		16.527		79.93	55.491
	重晶石	0.9724		1.540	15.115	3.32	2.303
	跳汰-0.015mm 矿泥	0.0742		2.628		0.17	0.120
	合 计	15.2487		2.413		100.00	69.423

最终重选中矿含(Nb,Ta)₂O₅ 0.244%，易解石单体点 70%，用浮选得到含(Nb,Ta)₂O₅ 4.1~3.5%易解石次精矿，回收率 41~43%。若与磁选精矿合并，得综合易解石精矿品位(Nb,Ta)₂O₅ 11.66~12.40%，回收率 63.845~63.545%。其工艺流程见图 9.18。

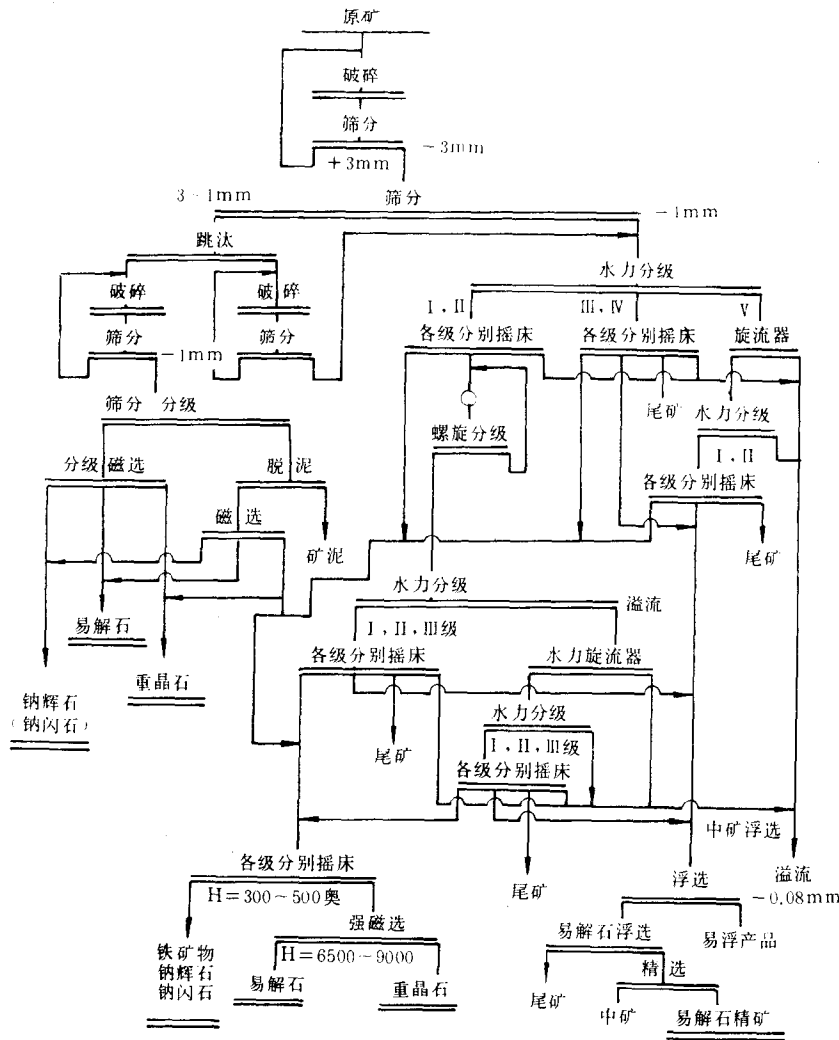


图 9.18 易解石重-磁原则工艺流程

由于重磁选采用了三段破碎选别,所以损失于中矿和溢流的易解石仍然很高,达 23%,因此有必要研究易解石的浮选。

(2) 易解石的浮选研究。对油酸、油酸钠、石腊皂、8-羟基喹啉、二异辛基磷酸钠、烷基硫酸钠和 18 碳第一胺浮选捕收剂进行了筛选,发现当原矿用 10% 硫酸预先处理后,8-羟基喹啉在 $\text{pH}=9\sim 10$ 稍具有选择性。油酸要在弱酸性介质,烷基磺酸钠在 $\text{pH}<3$ 时,都有一定选择性。 $\text{pH}<3$ 时以二异辛基磷酸钠选择性最好,当以 5:1~1:1 配入油酸或石腊皂,捕收能力可大大提高,而不影响捕收剂的选择性。

在浮选时,硅酸盐矿物抑制剂的选择为,粗选用草酸或硫化钠与氢氧化钠配合,精选时以硫酸铜与水玻璃配合使用效果最佳。

在浮选之前,先用 10% 硫酸按固液比为 1:2~1:4 的用量处理原矿,可以除去碳酸盐矿物,使矿石在强酸性介质中浮选稳定。在酸处理后,由于大量金属离子进入溶液会影响浮选调浆和捕收剂的选择性,因此必须洗净。酸处理后的矿石,再按图 9.19 的(a)和(b)两种工艺分选(结果见表 9.15)。可见(b)工艺虽然选矿工艺较长,但精矿回收率较高,选别效果较好。

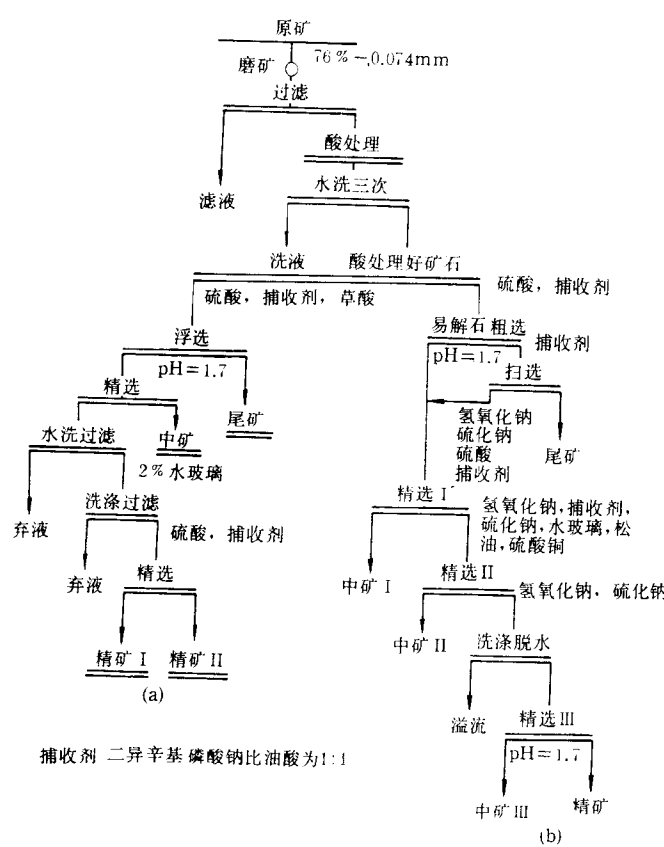


图 9.19 易解石浮选流程

表 9.15 易解石的二种流程浮选指标

流 程	产品名称	产率(%)		品位(Nb, Ta) ₂ O ₅ (%)		回收率(%)	
		个别	累计	个别	平均	个别	累计
图 9.19(a)	易解石精矿(I)	2.54		1.90		8.56	
	易解石精矿(II)	5.03	7.57	3.05	6.29	75.79	84.35
	中矿	6.25	13.82	0.31	3.58	3.44	87.79
	尾矿	86.18		0.08		12.21	
	原矿	100.00		0.5642		100.00	
图 9.19(b)	易解石精矿	4.22		10.20		71.74	
	中矿Ⅲ	2.22	6.44	1.70	7.27	6.29	78.03
	中矿Ⅱ	5.17	11.61	0.65	4.32	5.60	83.63
	中矿Ⅰ	14.34	25.95	0.22	2.06	5.26	88.89
	尾矿	74.05		0.09		11.11	
	原矿	100.00		0.60		100.00	

9.3 伴生稀土的回收

稀土是一个分散金属,除独立矿床外,还广泛分布在各种矿石中,例如稀有金属矿,钒钛磁铁矿,磷灰石及铝土矿中等。这些矿石中的稀土含量往往达到工业回收价值。本节有代表性地介绍几种矿石中综合回收稀土的方法。

9.3.1 稀有金属矿石中的稀土^[7]

稀有元素与稀土元素的地球化学性质相近,往往共生存在,因此任何一种稀有金属矿床都或多或少地含有稀土矿物。例如我国北方的 801 矿就是典型的这种矿。

801 矿是国内外罕见的稀有金属矿床类型,矿床中金属分布赋存于强蚀变钠闪石花岗岩内。它所含稀有稀土元素多,品位高,矿化深度大等特点,有较高的工业价值,属特大型稀有金属矿床。

矿石的矿物组成复杂,含有 20 多种矿物,列于表 9.16。

表 9.16 801 矿的矿石矿物组成

矿物分类	主要矿物	次要及少量矿物
稀有稀土矿物	铌铁矿,兴安石,锆石	独居石,氟碳铈矿,锆日光榴石
金属矿物	含钛磁铁矿,锰钛铁矿,磁铁矿	赤铁矿,褐铁矿,黄铜矿,黄铁矿
脉石矿物	条纹长石,微斜长石,钠长石,石英	霓石,铁闪石,石榴子石,萤石,电气石,榍石,黄玉,绿泥石,碳酸盐

(1) 铌铁矿。是矿石中主要的铌钽矿物。晶形多呈放射状、束状、针状集合体,有时为板状或板状集合体。性脆,中等磁性。比重 5.4,中等硬度等,其中 Nb₂O₅:Ta₂O₅=38.55~38.49。铌铁矿中锰含量大于铁,MnO:Fe₂O₃=1.16。矿物中稀土元素含量较高。

(2) 兴安石。是该矿发现的新矿物,是矿石中主要含铍和稀土的工业矿物。多为不规则粒

状,较均匀地分布在矿体中,尤以矿体顶部为富。其呈乳白色、淡黄色、淡绿色及灰绿色。具有玻璃光泽,密度 4.74,硬度 5.0~5.5,具有中等电磁性。兴安石单矿物化学分析结果见表 9.17。兴安石中稀土元素氧化钪含量最高。

表 9.17 兴安石单矿物化学分析结果

元素	含量(%)	元素	含量(%)	元素	含量(%)	元素	含量(%)
SiO ₂	25.20	PbO	0.377	Y ₂ O ₃	28.83	Tb ₄ O ₇	1.18
Fe ₂ O ₃	1.63	K ₂ O	0.775	La ₂ O ₃	6.60	Dy ₂ O ₃	6.80
FeO	0.89	Na ₂ O	0.39	CeO ₂	24.92	Ho ₂ O ₃	1.03
Al ₂ O ₃	1.695	H ₂ O	2.944	Pr ₆ O ₁₁	3.26	Er ₂ O ₃	2.40
TiO ₂	0.103	REO	54.574	Nd ₂ O ₃	12.53	Tm ₂ O ₃	0.13
CaO	0.959			Sm ₂ O ₃	4.76	Yb ₂ O ₃	1.04
MgO	0.086			Eu ₂ O ₃	0.09	Lu ₂ O ₃	0.16
BeO	10.406			Gd ₂ O ₃	6.32		
合计	99.936			100.05			

锆石 矿体中锆石分布较均匀,是矿区主要工业矿物。多呈不规则粒状集合体产生,并可见锆石晶族状集合体,有明显环带结构。硬度大,比重 4.2,弱和无电磁性,平均含 ZrO₂56.50%,SiO₂36.95%,ZrO₂与 HfO₂ 比值为 31.1~32.5。

矿石中矿物的嵌布粒度较细,除钛铁矿粒度较粗外,大部分矿物都在-0.8mm,见表 9.18。

表 9.18 矿石中矿物的嵌布粒度测定结果

粒度范围(mm)	>0.8	0.8~0.4	0.4~0.2	0.2~0.1	0.1~0.074	0.074~0.04	<0.04	合 计
平均粒度(mm)		0.566	0.283	0.141	0.086	0.054		
钽铁矿	9.474	21.579	31.579	23.158	11.053	3.158		100.001
兴安石		2.236	14.058	27.796	11.821	25.559	18.530	100.000
锆石		0.313	7.987	19.890	18.872	31.950	20.987	99.999
独居石				25.000	5.000	40.000	30.000	100.000
石英	16.863	30.514	27.677	12.473	5.889	5.246	1.338	100.006
钠长石		0.057	3.569	32.578	33.711	27.592	2.493	100.000
钾长石	17.53	37.84	26.05	12.85	3.62	1.55	0.57	100.01
钛铁矿	28.10	21.90	25.00	25.00				100.00
磁铁矿含	2.07	5.32	14.07	63.57	14.96			99.99
钛磁铁矿								

原矿中二氧化硅是主要组成部分,稀土总量为 0.746%,其中重稀土和轻稀土相近似, $\Sigma Y_2O_3/\Sigma Ce_2O_3=0.923$,接近于 1,表明该矿是非选择性稀土矿石,另外铌钽铍等稀有元素含量

也较高,也含有放射性元素铀和钍见表 9.19。

表 9.19 原矿的化学全分析

元 素 含量(%)	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	BeO	ΣY ₂ O ₃	ΣCe ₂ O ₃	(Zr,Hf)O ₂	U	
	0.345	0.028	0.100	0.358	0.388	3.53	0.028	
元 素 含量(%)	ThO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂
	0.090	74.34	7.90	0.55	0.27	3.83	0.86	0.637
元 素 含量(%)	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CO ₂	H ₂ O ⁺	合计
	0.191	0.038	3.20	2.35	0.015	0.13	0.63	99.81

矿物的比磁化系数是矿物之间能否分离的重要参数。801 矿主要矿物的比磁化系数列于表 9.20。

表 9.20 801 矿主要矿物的比磁化系数(×10⁻⁶c·g·s·m)

兴安石	钕铁矿	锆英石	钛铁矿
37.1~44.03	36.41~39.71	1.06~0.64	74.01~110.00
独居石	长石	石英	
17.81~20.42	-0.61~-0.25	-0.41~-1.03	

表 9.21 801 矿选矿试验技术指标(%)

精 矿 名 称		原 矿 品 位	重-磁-浮-重		磁-重		浮-磁		磁-浮-重-磁	
			精矿 品位	精 矿 回收率	精矿 品位	精 矿 回收率	精矿 品位	精 矿 回收率	精矿 品位	精 矿 回收率
稀土精矿	REO	0.78	49.29	52.38			34.99	54.79	37.27	48.54
	BeO	0.105	6.847	51.15			5.01	49.19	6.65	55.22
	Y ₂ O ₃	0.358	19.02	39.70			13.24	41.44	18.77	36.16
钕精矿	Nb ₂ O ₅	0.350	5.904	42.58			6.02	45.12	6.81	45.23
	Ta ₂ O ₅	0.023					0.287	32.30	0.310	34.23
铁钕精矿	T _{Fe}	3.35	48.87	24.33	47.50	40.91	53.28	27.15	45.79	36.20
锆精矿	Nb ₂ O ₅	0.350	1.446	5.81	1.97	14.51	1.94	9.91	2.49	14.55
	ZrO ₂	3.11	49.55	30.04	50.73	47.04			49.51	53.51
	REO	0.78			9.147	61.95				
稀土	Y ₂ O ₃	0.358			3.488	47.13				
钕精矿	BeO	0.105			1.122	59.30				
	Nb ₂ O ₅	0.350			3.69	52.12				

理论上讲,该矿单一磁选能除去 85%非磁性矿物,例如长石、石英等脉石矿物和锆英石等,从非磁性产品中选出锆英石可用重选回收。目前已研究了四种方案回收 801 矿的稀有金属

和稀土金属。

(1) 磁-重选流程。先用弱磁选出铁铌精矿,然后强磁选出稀土和铌的混合精矿,重选回收磁选尾矿中的锆(铪)。稀土和铌混合精矿再采用湿法冶金方法进行分离提纯。

(2) 浮-磁选流程。在弱碱性介质浮选稀土矿物,酸性介质浮选钕铁矿。钕铁粗精矿再磁选分离得钕精矿和铁钕精矿。

(3) 重-磁-浮-重选流程。本流程是选别稀有稀土矿的传统流程, 首选重选丢尾, 粗精矿磁选得铁铌精矿和稀土铌混合精矿, 稀土铌混合精矿再浮选分离得稀土精矿和铌精矿, 重选回收尾矿中的锆和铅。

(4) 磁-浮-重-磁选流程。原矿粗磨磁选,粗精矿再磨浮选得稀土精矿和铁铌混合精矿,铁铌混合精矿再磁选分离得铁铌精矿和铌精矿,重选回收磁选尾矿中的锆钪,工艺流程见图 9.20,四种选矿的工业指标见表 9.21。

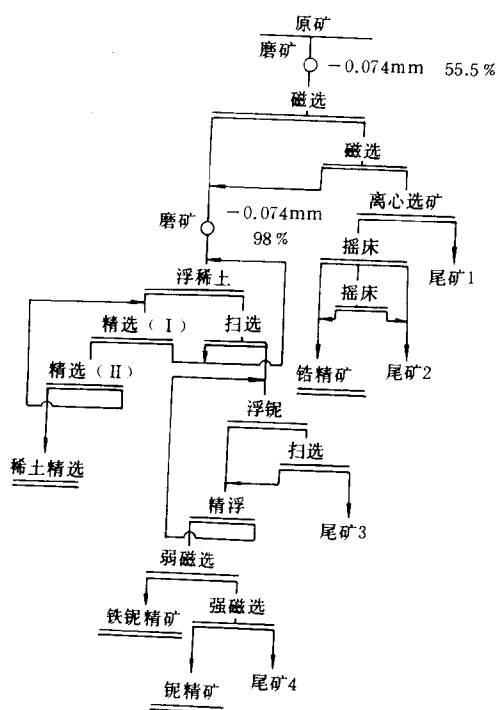


图 9.20 801 矿磁-浮-重-磁选工艺流程

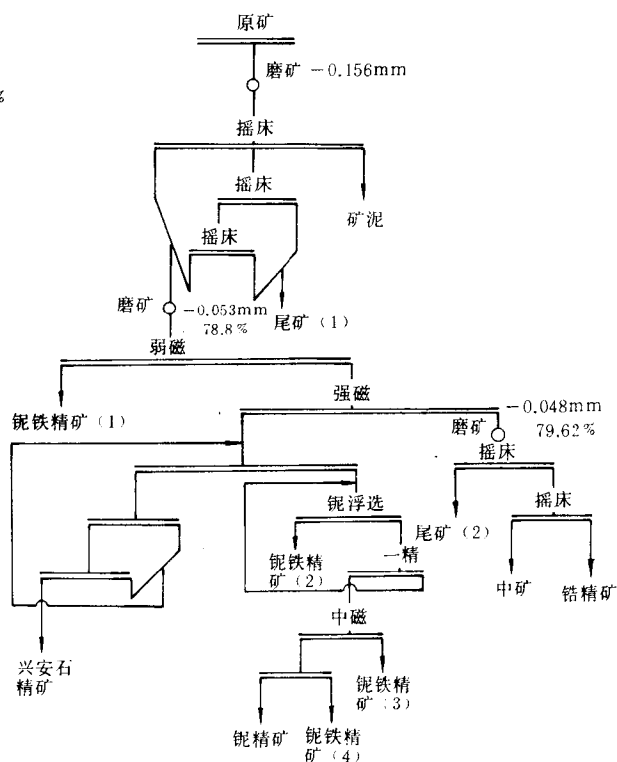


图 9.21 801 矿重-磁-浮-磁选工艺流程

比较分析四种工艺流程,磁-重选工艺流程精矿回收率高,但需湿法冶金分离,经济效益较差,浮-磁选工艺流程,矿石需细磨才能入选,选矿中磨矿费用高,铅铅难以回收,重-磁-浮-重选流程有利于分离作业,但综合回收指标不高。相比之上,磁-浮-磁-重选工艺流程比较合理,它可以粗磨磁选,重选丢尾,具有能耗低等优点。

张新民^[8]也系统地探索了该矿石的分选性能,最后采用重选-磁选-浮选-磁选的联合选矿工艺(见图 9.21),综合回收钽、稀土、锆和铪。该工艺流程简单,选别指标较高(见表 9.22、表 9.23),所用的药剂种类少,这为工业化生产做了有益的工作。由于赤铁矿、含钛铁矿和锰钛铁

矿的比重,磁性和可浮性与钕铁矿相近,严重影响钕精矿品位。此外细粒钕铁矿难以回收,影响钕的回收率。因此要工业化生产需进一步探索钕铁矿和铁矿物,锰钽铁矿等的分离及微粒钕铁矿回收的有效方法。

表 9.22 试验结果(%)

精矿名称	产率	品 位				回 收 率			
		Nb ₂ O ₅	REO	BeO	(Zr,Hf)O ₂	Nb ₂ O ₅	REO	BeO	(Zr,Hf)O ₂
钕精矿	0.92	5.27	4.06	0.37	5.33	21.46	6.41	5.12	1.67
兴安石精矿	0.73	0.54	44.52	5.24	5.61	1.73	56.33	57.59	1.33
铈精矿	2.92	0.45	1.30	0.02	53.14	5.79	6.59	0.87	51.66
钕铁精矿	5.93	1.52	1.91	0.128	9.70	40.22	19.76	11.52	19.33

表 9.23 产品多元素分析(%)

精矿名称	Nb ₂ O ₅	REO	(Zr,Hf)O ₂	BeO	ThO ₂	U	T _{Fe}	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MnO
钕精矿	5.52	4.06	5.33	0.37	0.467	0.13	19.16	18.45	18.58	—	0.80	2.49
兴安石精矿	0.50	44.52	4.61	5.24	0.439	0.02	7.90	2.22	20.25	1.39	0.90	0.34
铈精矿	0.48	1.30	53.14	0.02	0.141	0.01	0.73	0.17	31.55	—	1.59	<0.1
钕铁精矿	1.52	1.91	9.70	0.128	0.290	0.03	25.25					

9.3.2 钒钽磁铁矿中回收稀土元素^[9]

我国西南某钒钽磁铁矿,在矿区内,有许多正长伟晶岩脉穿插于钒钽磁铁矿体内。这些伟晶岩脉富含稀土、铈、铈、钽、铈和钽等有用元素矿物,它们的品位都达到了工业利用价值。其中稀土含量为 0.26%RE₂O₃。

矿石的矿物组成为:主要稀土矿物有烧绿石、硅钽铈矿、褐帘石和稀土榍石,其它有用矿物有锆英石、钽铁矿、磁铁矿;脉石矿物有钠铁闪石、霓石和长石等。各矿物的含量、粒级和有关物理性质列于表 9.24 和表 9.25。

表 9.24 原矿及纯矿物化学多项分析(%)

元素	原矿	烧绿石	锆英石	硅钽铈矿	褐帘石	稀土榍石	钠铁闪石	霓石	长石
Nb ₂ O ₅	0.120	43.98	0.032	0.65	0.72	0.80	0.038	0.039	0.017
Ta ₂ O ₅	0.0068	3.66	0.0028	0.023	0.021	0.083	0.0045	0.0045	0.0016
ZrO ₂	0.69	0.13	61.74	0.61	0.62	0.80	0.284	0.416	0.006
REO	0.26	11.10	0.66	42.99	33.61	26.33	0.163	0.150	0.04
U ₃ O ₈	0.002	4.32	—	0.0074	0.0025	0.0096	—	—	—
ThO ₂	0.025	0.02	0.266	0.112	0.488	0.776	—	—	0.0015
CaO	0.88	9.82	0.53	2.07	3.85	11.16	3.17	3.54	—
MgO	0.73	0.77	0.05	0.78	0.14	0.43	4.82	1.49	—
Al ₂ O ₃	16.65	0.41	0.63	1.30	3.11	1.70	3.78	3.30	—
SiO ₂	62.47	6.29	34.12	20.20	21.70	18.90	50.52	51.16	—
Fe ₂ O ₃	4.57	3.75	0.07	12.64	14.30	2.26	18.74	25.81	—
TiO ₂	0.88	9.95	0.10	17.20	14.20	12.00	0.19	0.14	—
MnO	8.00	3.00	2.15	0.50	1.10	2.00	8.00	10.20	—

表 9.25 矿石各矿物粒度和物理性质

矿 物	粒度(mm)	比 重	磁性(kA/m)	导电性(10kV)	硬 度	脆 性
烧绿石	0.05~0.2	4.08~4.53	400~800	3.4~4.0	6	脆
褐钇铈矿		5.6	320~400		较大	
锆英石	0.075~0.5	4.01~4.48	≥960	≥3.8	7.2~7.6	脆
硅钛铈矿	0.075~0.5	4.52~5.0	320~400	≤3.4	6.9	极脆
褐帘石	0.075~0.5	3.77	320~400	≤3.4	大	脆
稀土榴石	0.075~0.25	3.47	360~600	≥3.8	较大	脆
钍 石			480~880	3.4~4.0		
钠铁闪石	0.15~0.08	3.22~3.31	260~330	≥3.8	5.8	脆
霓 石		3.47~3.51	260~330	≥3.8	5.7~6.5	
长 石		2.5~2.65	960	≥3.8	6~6.5	

稀土元素矿物粒度较细,烧绿石一般为 0.05~0.2mm,锆石和稀土矿物均为 0.075~0.5mm,大于 0.1mm 者均受不同程度的钠长石化,还常见这些矿物与造岩矿物连生和包裹,这给分选造成困难,且入选粒度不应超过 1mm。

该矿的分选分两步进行,先粗选然后再精选。

(1) 粗选。采用两段磨矿两段选别流程,第一段一级重选得不到废弃尾矿,其中Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ级中矿里的稀有金属矿物基本上都是连生体,故合并再磨至 0.2mm 后,进入二段处理。其工艺流程见图 9.22。粗选试验结果见表 9.26,粗精矿的多元素分析见表 9.27。

表 9.26 粗选试验结果(%)

产品名称		产率	品 位			回 收 率		
			Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	REO	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	REO
精 矿	一段	3.993	1.440	9.67		47.92	59.30	
	二段	2.423	0.632	2.63		12.75	9.79	
	合计	6.416	1.135	7.01	2.09	60.67	69.09	56.35
中 矿		1.067	0.156	0.579	0.232	1.40	0.95	1.11
尾 矿		74.898	0.034	0.141	0.074	21.40	16.25	23.31
矿 泥		17.619	0.113	0.507	0.26	16.53	13.71	19.23
原 矿		100.00	0.120	0.651	0.240	100.00	100.00	100.00

表 9.27 粗精矿多元素分析

元素	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	REO	U	ThO ₂	T _{Fe}	TiO ₂
含量(%)	1.10	0.058	6.97	2.13	0.0228	0.152	14.11	10.48
富集比	9.2	8.5	10.1	8.2	11.4	6.1	3.4	11.9

粗选后 Nb,Ta,Zr,RE,U 和 Th 的富集比介于 6~12 之间,Nb₂O₅ 和 ZrO₂ 回收率分别为 61%和 69%。

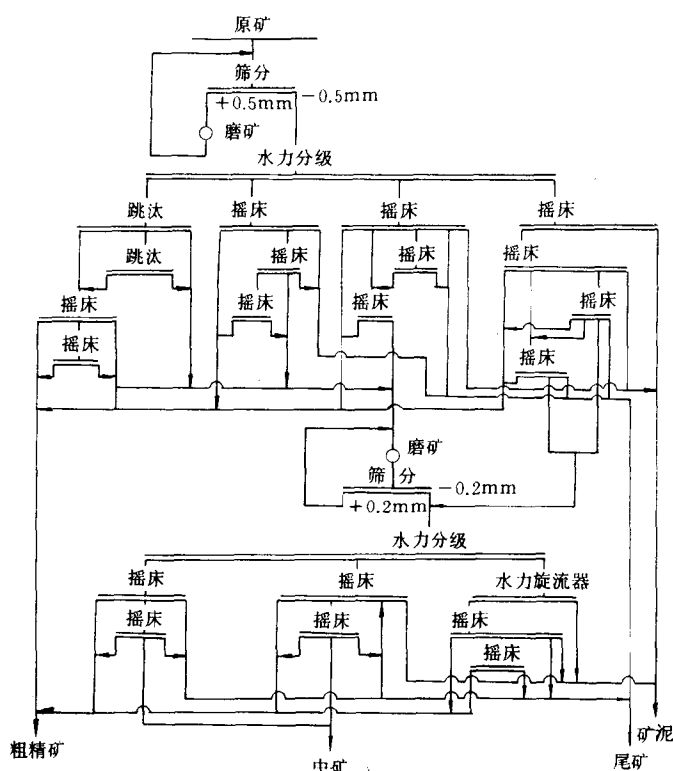


图 9.22 粗选工艺流程

(2) 精选。粗精矿经水力分级后,分别经摇床选别得精矿、中矿和尾矿。前三级(共四个级别)中矿经预选筛分后,其 $+0.15\text{mm}$ 部分再磨至 -0.15mm ,再分级入选,可以排出46%左右的尾矿,约占该产品脉石总量的 $2/3$,这样可得到含 Nb_2O_5 2.28%, ZrO_2 13.17%和REO 3.35%的混合精矿,其稀土回收率为51.33%。

(3) 精矿的分离。应用磁选-电选-重选的联合流程,特别是利用精矿中各矿物导磁性的不同,用逐渐增强磁场强度的方法可有效地分离这些矿物。

首先,在 64kA/m 的弱磁场湿式磁选机上分离出钛磁铁矿,并得到含铁55%的铁精矿。尾矿筛分分级,在 $200\sim 240\text{kA/m}$ 的场强下,分选钛铁矿,有部分霓石和钠铁闪石进入产品,用摇床选出它们,得到含 TiO_2 45%的钛精矿。

场强提高到 $280\sim 320\text{kA/m}$,大部分霓石和钠铁闪石被分离出来,同时有一部分稀土矿物和褐钇铌矿混入其中,烧绿石主要以微细胞体或贫连生体的形式出现在该产品中。

当场强提高到 $560\sim 800\text{kA/m}$ 时,绝大部分烧绿石、稀土榍石、硅钛铈矿、褐帘石和一部分残存钠铁闪石、霓石进入磁性产品,少量弱磁性的锆石也进入该产品,然后场强在 $440\sim 480\text{kA/m}$ 分离磁性产品,非磁性产品为烧绿石精矿。磁性部分即为霓石、钠闪石和稀土矿物,在 35000V 电选后,导体为稀土矿物。

当场强达到 9600kA/m 后,还可以获得一部分含 Nb_2O_5 8~10%的精矿,非磁性产品经摇床排出长石后得到优质的锆石精矿。其工艺流程如图 9.23,选矿结果见表 9.28。

表 9.28 粗精矿选别结果(%)

产品名称	产率	品 位				回收率		
		Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	REO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	REO
烧绿石精矿	0.310	15.27	14.79	13.50		34.02	6.71	18.58
稀土精矿	0.282	4.79	0.95	18.32		9.71	0.39	22.91
锆石精矿	0.660	0.20	59.47	1.05		0.97	57.45	3.07
钛铁精矿	0.533	0.98	0.23	0.74	44.55	3.74	0.18	0.25
磁铁精矿	0.472	0.095	0.45	0.12		0.32	0.31	1.75
烧绿石-稀土中矿(I)	0.025	7.21	4.14	9.65		1.13	0.16	1.13
烧绿石-稀土中矿(II)	0.223	2.65	0.43	4.53		4.17	0.15	3.10
锆石中矿	0.015	0.34	35.13	0.77		0.03	0.82	0.05

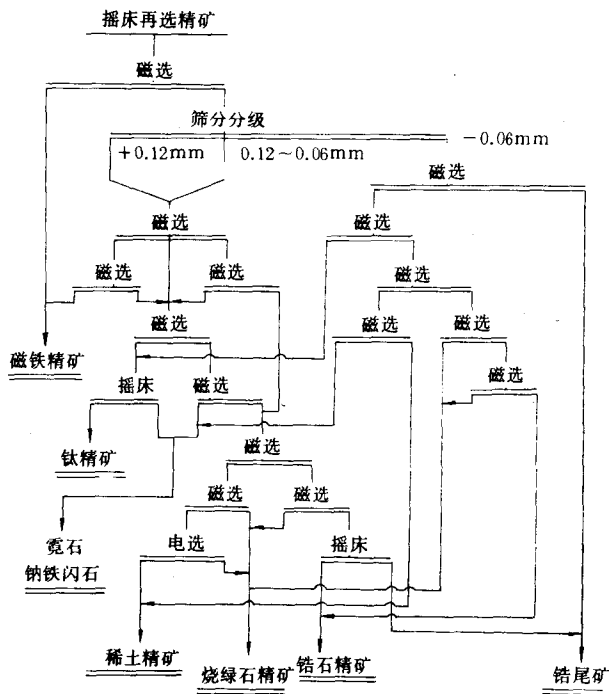


图 9.23 粗精矿精选流程

通过重选粗选,重选-磁选-电选精选获得了符合冶炼要求的烧绿石、稀土、磁铁矿、锆石和钛铁矿五种精矿。此外,还得到部分烧绿石-稀土混合精矿和中矿及锆英石中矿。

9.3.3 磷矿石中稀土的回收^[10~12]

许多磷矿石都不同程度地含有稀土、钍和铀等伴生元素。有的由于过高使磷矿石有较强放射性,必须分离出钍和铀等才能制造出符合农业施用标准的磷肥。在分离钍和铀时,稀土一并被分出可综合利用。

我国华北某磷矿,其矿石矿物成分主要是磷灰石,占矿石总矿量的 90% 以上,其它少量矿

物有石英、玉髓、透闪石、绢云母、褐铁矿及碳酸盐矿物等。原矿的化学全分析如表 9. 29。

表 9. 29 某磷矿矿石化学全分析(%)

成分	P ₂ O ₅	REO	ThO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	CaO	MgO
含量	29. 50	7. 20	0. 056	13. 84	1. 17	2. 01	0. 001	0. 008	40. 40	0. 49
成分	MnO	Pb	Ba(Sr)O	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	F	CO ₂	灼减	
含量	0. 049	0. 051	0. 24	0. 268	0. 06	0. 05	3. 30	1. 20	1. 51	

主要有用矿物磷灰石,它们有不同颜色和电磁性。有红色、粉色和绿色三种。其中红色磷灰石的电磁性比其它颜色磷灰石要强,其原因是与其矿物本身的含铁量有关,三种颜色的磷灰石的化学组成列于表 9. 30。

表 9. 30 三种颜色磷灰石单矿物分析(%)

成 分	红 色	粉 色	绿 色
P ₂ O ₅	30. 51	31. 44	31. 22
REO+ThO ₂	8. 23	8. 34	6. 58
CaO	41. 50	41. 42	45. 85
MgO	1. 67	0. 66	0. 26
Fe ₂ O ₃	2. 86	1. 05	0. 10
Al ₂ O ₃	0. 00	0. 00	0. 00
TiO ₂	0. 00	0. 00	0. 00
MnO	0. 15	0. 07	0. 03
SiO ₂	5. 04	5. 32	3. 98
CO ₂	0. 41	0. 57	0. 38
F ⁻	3. 58	3. 58	3. 58
H ₂ O ⁺	1. 56	2. 45	0. 26
H ₂ O ⁻	0. 10	0. 00	0. 00
合 计	95. 61	94. 90	92. 24

矿石中稀土、钍元素的赋存状态,经岩矿鉴定查明,大部分不呈独立矿物存在,而是呈分散状态赋存在磷灰石矿物之中。采用机械选矿方法难以使磷和稀土分离,故选用湿法分离工艺。

先用盐酸浸出-石灰乳中和沉淀,其浸渣再用浓硫酸处理,硫酸钠沉淀,进一步回收其中部分稀土和钍元素,其工艺流程见图 9. 24。稀土回收指标见表 9. 31。

表 9. 31 浸出-沉淀工艺流程技术指标(%)

产品名称	主 要 成 分 含 量						回 收 率	
	P ₂ O ₅	REO+ThO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	REO+ThO ₂
稀土磷酸盐产品	31. 28	49. 10	1. 70	0. 00	5. 91	0. 38	12. 18	79. 47
稀土硫酸盐	0. 181	36. 20	13. 30	0. 00	0. 119		0. 02	16. 87
沉淀磷肥	37. 64	0. 00	40. 17	0. 07	0. 097	1. 78	85. 86	0. 00
硫酸钠溶液	0. 318mg/ml						1. 78	1. 80
废 渣	0. 152	1. 15					0. 06	1. 86
原 矿	29. 72	7. 17					100. 00	100. 00

可见,稀土和钍的回收率较高,得到稀土磷酸盐和稀土硫酸复盐两种产品,稀土元素是以

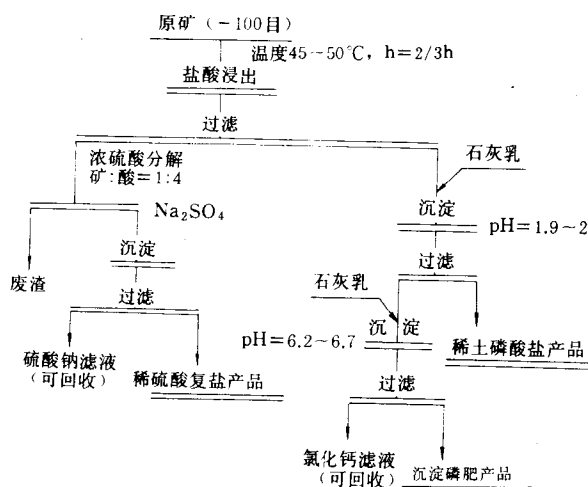


图 9.24 浸出-沉淀工艺流程

轻稀土为主。

内蒙丰镇杆梁磷矿,其块状磷灰石中含 REO 2.5%,稀土主要富集在磷灰石 78%和其它矿物 21.7%,未发现独立的稀土矿物。稀土元素配分列于表 9.32。

表 9.32 杆梁磷矿矿石稀土元素配分

元 素	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
含量(%)	26.46	42.47	6.51	20.94	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.71

稀土元素主要以轻稀土为主,ΣCeO₂=96.88%。

采用分步溶解法,用稀盐酸分四次将磷灰石逐渐溶解,每次溶解后分别测出溶液中 REO 和 CaO 的含量,得到它们的相关曲线为近似线性关系^[13]。显然,可以断定磷灰石中稀土元素以类质同象形式存在。因此,用机械的选矿方法无法回收稀土精矿。

该矿的矿石多元素分析见表 9.33。矿石矿物组成简单,其中磷灰石占总矿量的 78.3%,石英和长石占 14.3%,其它矿物的总和占 7.4%。

表 9.33 杆梁磷矿的多元素分析

元 素	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	CO ₂	REO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
含量(%)	31.37	12.65	0.07	0.88	2.70	1.29	2.32
元 素	CaO	MgO	BaO	NaO	K ₂ O	F	H ₂ O
含量(%)	43.09	8.01	0.11	0.08	0.38	3.35	1.71

矿石的构造简单,主要为致密块状构造,磷灰石与长石、石英、方解石、透辉石等矿物相互紧密嵌布,无明显定向排列,构成致密块状构造,是一个制造磷肥的较好的原料。但由于含稀土较高,应综合考虑回收稀土。

采用盐酸浸出矿石-石灰乳中和,经沉淀法获得磷酸稀土产品,品位可达 REO48.36%,回收率也在 90%以上。

参 考 文 献

- [1] 若松贵英等,郑元祥译,国外稀有金属,1986, No. 10, 1。
- [2] 稀土编写组编,稀土,冶金工业出版社,1978, 160~186。
- [3] S. Vijayan, et al., Mining Engineering, 1989, Vol. 41, No. 1, 13。
- [4] 日下英史,徐秀之译,国外稀有金属,1992, No. 1, 17。
- [5] 游明辉,有色金属 1980, No. 1, 13。
- [6] 罗家珂,国外金属矿选矿,1985, No. 10, 1。
- [7] 晏惕非等,矿产综合利用,1988, No. 3, 1。
- [8] 张新民,稀土,1989, No. 6, 10。
- [9] 刘汉钊等,矿产综合利用,1987, No. 3, 21。
- [10] 王翠冰,矿产综合利用,1981, No. 1, 23。
- [11] M. Fleischer, et al., N. Jb. Miner, Mh, 1986, No. 10, 467~480。
- [12] P. R. Smith Flotation-A. M. Gaudin Mineral Volume, 1976, Ed. M. C. Fuerstenau, NY: AIME, 1265。
- [13] 郑建元,稀土,1987, No. 2, 62。

第十章 钪的回收

10.1 概 况

10.1.1 钪的发现^[1]

门捷列夫在研究元素周期律时,曾于 1871 年预言在硼族中铝之后和钪之前有一个“类硼”(Eka-boron)的未知元素存在,并估计了它的一些性质。事隔 8 年后,1878 年尼尔逊(Nilson)从瑞典的硅铍钪矿中提取稀土元素时,获得了少量“新稀土”氧化物。因首次发现于斯堪的纳维亚(Scandinavia)半岛的矿物中,取名为钪(Scandium)。继而 Cleve 于 1883 年从钪钼榴石中分离出较多的这种氧化物,并制备出钪的其它化合物:卤化物、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氮化物、硅化物、磷化物和氢氧化物等。比较了它们的性质,完全符合门捷列夫所预言的元素性质,所以钪是一种先预言后验证的元素。

钪在元素周期表中第四周期第Ⅲ副族,原子序数为 21,原子量为 44.956。钪的原子半径较小($1.6641 \times 10^{-10} \text{m}$),没有 4f 电子,其镧系收缩未能使原子尺寸减小到相应的尺寸,从而导致了钪与稀土元素性质有着显著的差别,这个差别几乎不能使钪进入稀土家族,但由于在自然界中与稀土元素伴生和有些性质相似,因此,习惯上将钪列在一起研究。

虽然元素钪的发现不算太晚,但对钪的应用研究进展较慢。直到 1937 年 Fischer 首先用熔盐电解法制成 95% 的金属钪。金属钪在 25℃ 下密度为 2.398g/cm^3 ,熔点 1539℃,沸点 2850℃。钪在 $1.33 \times 10^3 \text{Pa}$ 真空中于温度 1400~1450℃ 时极易挥发。

钪及其钪的化合物具有一定的毒性,用 ScCl_3 溶液分别用静脉或内腹膜注射到小鼠体内,其 24h 的致死剂量为 440mg/kg 和 24mg/kg,主要沉积在肝和脾脏中。

10.1.2 钪的地球化学^[2]

钪在地壳内主要存在于基性岩和超基性岩的铁-镁矿物中,一般含 $5 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4} \% \text{Sc}_2\text{O}_3$,其浓度随矿脉的酸度增加而降低。钪在常见岩石中的丰度见表 10.1。它在岩石和矿物中主要以氧化物、复杂氧化物、硅酸盐和磷酸盐的形式存在,没有发现硫化物、砷化物或自然金属的钪矿物。

Goldschmidt 等在 20 世纪 30 年代广泛地研究过钪的地球化学,同时提出了钪在地球上赋存的一些理论,认为 Sc^{3+} 的富集与岩石矿物形成的类质同晶置换极为有关,尤其是 Sc^{3+} 与 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的类质同晶置换。随后 Ringwood 又补充了此理论,认为是生成含氧和羟基配合物,特别是在伟晶岩和云英岩中富集钪更是如此。两种理论都强调钪离子地球化学的主要行为,基本取决于它对其它共存大量元素的某些性质的综合相似性。诸如,钪的离子半径和配位数,以及电负性等,这些就决定了它可与许多其它离子进行类质同晶置换。

表 10.1 钪在岩石中的丰度(克拉克值)

岩石类型	重量(%)	Sc 原子/ 10^6 Si 原子
基性岩(玄武岩、辉长石等)	2.4×10^{-3}	62.3
沉积岩(粘土岩、页岩)	1×10^{-3}	26
两份酸性岩和一份基性岩	1×10^{-3}	24.6
石陨石(球粒陨石)	6×10^{-4}	20.9
超基性岩(纯橄榄石等)	5×10^{-4}	16.4
酸性岩(花岗岩、花岗闪长岩)	3×10^{-4}	5.77
中性岩(闪长岩、安山岩)	2.5×10^{-4}	5.97

在火成岩中,钪主要富集在辉石、闪石和黑云母中,含量高达 0.5% Sc_2O_3 。在辉石 $[(\text{M}_2)_1(\text{M}_1)_1(\text{Tet})_2\text{O}_6]$ 中 Sc^{3+} 与其它三价离子以及 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 占据 6 配位 M_1 的位置。闪石的一般化学式为 $\text{X}_{2-3}\text{Y}_5(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{OH})_2$, 其中 $\text{X}=\text{Ca}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mn}$ 等, 相当于 M_4 和 A 位置中半径较大的阳离子; $\text{Y}=\text{Mg}, \text{Fe}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Al}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Li}, \text{Sc}$ 等, 相当于 $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3$ 位置中半径较小的阳离子, 而 Sc^{3+} 进入 M_3 位置。在双八面体和三八面体云母的八面层中, 钪取代 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 。铁白云母和铁锂云母中具有 $\text{A}_3\text{BX}_3\text{O}_{12}$ 结构化学式, Sc 取代 6 配位的 B 位置, 而非 8 配位 A 位置。 Sc^{3+} 取代 Al^{3+} 比取代 Fe^{3+} 较少见, 但在纤磷钙铝石、磷铝石和其它铝的磷酸盐中钪含量高达 0.8% Sc_2O_3 。绿柱石含钪高达 1.2% Sc_2O_3 , 但钪不一定占据结构中铝的位置。

在某些钇矿物中, Sc 可取代 Y。稀土矿物中, 钪占据 6 配位含 Fe^{3+} , Al^{3+} 或 Ti^{4+} 的位置, 而非占据较高配位稀土元素的位置, 使得部分稀土矿物含钪 1% Sc_2O_3 , 例如硅铍钇矿、磷钇矿等。在某些含 Nb^{5+} , Ta^{5+} 和 Fe^{3+} 的钇矿物中, 钪显著富集, 例如金红石、铀钽磁铁矿、铌铁矿、钽铀矿、黑稀金矿和铌钇矿, 而且锡石也是如此。云英岩矿脉的锡石含钪高, 伟晶岩和硫化物-锡石型矿脉的锡石几乎不含钪。黑钨矿中 Sc^{3+} 和 $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ 将部分取代 Fe^{2+} 和 W^{6+} , 其含钪量高达 1% Sc_2O_3 , 且与形成过程有关, 云英岩和高温矿脉伴生的黑钨矿含钪较高(可达 0.4% Sc_2O_3), 而云英岩化的围岩和低温石英脉的黑钨矿含钪低至 0.07% Sc_2O_3 。钨矿中钨铁矿含钪较高, 而钨锰矿则较低。这些矿物中 Sc^{3+} 转换 Ti^{4+} , Sn^{4+} 或 W^{4+} , 可能是为了化合价的平衡而伴随有 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 进入晶格, 例如金红石的 $\text{Ti}_{1+2x}\text{Sc}_x^{3+}(\text{Nb}, \text{Ta})_x\text{O}_2$ 。 Sc^{3+} 与 In^{3+} 的地球化学行为相似, 都趋向于转换辉石、闪石和云母中的 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} , 但 Sc^{3+} 不能置换橄榄石中的 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} [3]。

在岩浆分异作用的过程中, 钪主要富集在结晶过程的早期, 很少发现在岩浆过程的晚期富集。因此, 伟晶岩和气成-热液过程形成的某些矿物约含 0. x% Sc_2O_3 , 且钪主要极少量地赋存在钇矿物中, 例如硅铍钇矿、磷钇矿、黑稀土金矿、褐钇铌矿和铌钇矿, 以及钽铁矿、金红石、锡石、黑钨矿、锆石、石榴石、褐帘石、绿柱石和电气石等。特殊情况下形成钪钇石或锆钪钇石等独立钪矿物。在岩浆后期过程中, 只有在较高温度下形成的岩脉、云英岩和夕卡岩含钪浓度较高, 一般低温热液矿床含钪较贫。

岩矿风化时钪的迁移行为与赋存的矿物有关。赋存在锡石、磷钇矿、锆石和某些其它矿物的含钪基团不发生解离, 仍与这些矿物一起留在砂矿中。但赋存在辉石、闪石和橄榄石等主要成岩矿物中的钪, 则随矿物的风化分解而从矿物晶格中分出, 以羟基水合离子的形式迁移和再沉积或吸附在粘土矿物上。在酸性介质中呈易溶配合物硫酸盐或卤化物迁移, 而在碱性介质中呈配合物碳酸盐形式迁移。在普通沉积岩中钪与铝和铁富集在泥质岩中, 某些氧化铁矿含钪达

0.001~0.01%。水磷钪石含较富的钪,铝土矿的磷绿泥石和绿泥石也富集少量钪。磷铝石和纤磷铝石等磷酸盐矿物中约含0.01~0.8% Sc₂O₃。页岩、粘土和硬砂岩大多含钪较富。碳酸盐岩和非泥质砂岩通常含钪很低。

10.1.3 钪的资源^[4~6]

钪属稀土元素,在自然界中极为分散,但并不稀少,在地壳中的克拉克值与铷的丰度相近,比许多稀土元素,如 Eu,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu 及一些常见元素,如 Sb,Bi,Au 丰富。我国 A 层土壤中钪的含量很高,达到 10ppm 以上。已知的含钪矿物多达 800 多种,作为钪的独立矿物有钪钇矿、水磷钪矿、硅钪矿和钛硅酸稀金矿等,这几种矿物含钪较高,但矿源较小,在自然界中罕见。但最近在江西稀土矿中发现了规模较大的富钪矿床,改变了长期以来没有独立钪矿床的看法,不过它仍然与稀土共生,现正在研究其提取工艺。

钪广泛分散于其它矿物,例如钛铁矿、锆铁矿、锆英石、钒钛磁铁矿、钨矿、锡矿、铀矿和煤等矿物中。部分含钪矿物中钪的含量见表 10.2。

表 10.2 部分含钪矿物中钪含量

矿物类型	矿物名称	化 学 式	钪含量(%)
氧化物 矿 物	锡石	SnO ₂	0.0~0.30
	斜锆石	β-ZrO ₂	0.0~0.07
	方钍石	ThO ₂	0.0~0.46
	铈钇石	(Y,U,Th)(Nb,Ti) ₂ O ₆	0.0~0.75
	黑钨矿	WO ₃	0.0~0.20
	钛铈铁矿	AO ₂ (式中 A:Fe,Ti,U,Ce,Pb)	0.0~0.05
	钇铈烧绿石	(Y,Na,Ca,U) ₁₂ (Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆ (OH)F	0.0~0.15
含氧酸 盐矿物	钪钇钽矿	(Ta,Nb,Sn,Mn,Fe,Sc,…)O ₄	5.0~6.1
	钨钪铁矿	(Fe,Mn)WO ₄	0.0~0.30
	钨酸钪矿	MnWO ₂	0.0~0.07
	钨酸铁矿	FeWO ₂	0.0~0.46
	水磷钪石	ScPO ₄ ·2H ₂ O	30.0~40.0
	钛铁矿	FeTiO ₃	0.0~0.20
	钛铁金红石	(Ti,Fe)O ₂	0.0~0.05
硅 酸 盐矿物	钇铈烧绿石	(Y,Na,Ca,U) ₁₂ (Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆ (OH)F	0.0~0.15
	硅钪钽镁石	KBa(Al,Sc)Fe ²⁺ Mg ₃ F ₂ Si ₆ O ₂₀	1.0~2.1
	钪钇石	(Sc,Y) ₂ Si ₂ O ₇	33.8~42.3
	铈钪硅酸稀金矿	Sc ₂ (Nb,Ti,Si) ₂ O ₅	18~20
	硅钪钽矿	YFeBe ₂ (SiO ₄) ₂ O ₂	0.0~1.2
	褐帘矿	(Ca,Ce) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ (O,OH)	0.0~0.1
	铁云母	KAl[(Al,Fe)Si ₃ O ₁₀](C,OH) ₂	0.0~0.20
	绿柱石	Be ₃ Al ₂ (Si ₃ O ₁₈)	0.0~0.02
	江西稀土矿	(Y ³⁺ ,Ce ³⁺ ,…) [Al ₄ Si ₄ O ₁₀]·(OH) ₈ H ₂ O	0.0~0.05
	铈钪钽矿	Be ₃ Sc ₂ Si ₆ O ₁₈	12.0~14.5
	钪钪钇钽矿	(Ce,La,Ca) ₄ (Fe ²⁺ ,Sc)(TiFe ²⁺) ₂ Ti ₂ [O ₄ /Si ₂ O ₇] ₂	3~4.3

以钪为主要成分的矿物只有如下几种:

(1) 钪钇石(thortveitite)。天然钪钇石含 33.8~42.3% Sc₂O₃ 和大约 15%REO,通式为 (Sc,RE)₂Si₂O₇,颜色为灰绿到近黑色,莫氏硬度 6~7,相对密度 3.58。它属单斜晶系,与独居

石等矿物共存于伟晶岩中,只产于挪威、马达加斯加、日本和前苏联等很少几个国家。马达加斯加出产的铈钇石含 8.4% ZrO_2 ,而不含钇,称为锆铈钇石或钇石 $(\text{Sc},\text{Zr})_2\text{Si}_2\text{O}_7$,属斜方晶系,相对密度 3.492。

(2) 水磷铈石(sterrittite) $[\text{Sc}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。此矿物含 39.22% Sc_2O_3 ,40.35% P_2O_5 和 20.43% H_2O ,相对密度为 2.35,硬度为 4,颜色为深蓝到铅灰色,属单斜晶系。其变体是硅磷铈石(kolbeckite),铈被铍和钙部分置换,产于美国和德国,但很稀少。

(3) 铍硅铈矿(bazzite) $[\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。又作 $\text{Be}_3(\text{Sc},\text{Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$,实际含约 14.5% Sc_2O_3 ,13% BeO 。它是绿柱石的变体,含铈、铁及稀土元素等,呈蓝色六角形结晶,硬度为 6.5~7,相对密度为 2.77。只在意大利、瑞典和前苏联发现过,且很稀少。

(4) 硅铈钇镁石(magbasite) $\text{KBa}(\text{Al},\text{Sc})\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_5\text{F}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$ 。它是无色或带粉红的紫色,含铈大约 2.1% Sc_2O_3 ,形成的细针形、扇形和纤维结聚达 0.5cm;硬度约为 5,相对密度为 3.41。曾在某热液矿床中发现过。

(5) 铈-锰钽矿(Sc-ixiolite) $(\text{Ta},\text{Nb},\text{Sn},\text{Mn},\text{Fe},\text{Sc},\cdots)_2\text{O}_4$ 。属斜方晶系,相对密度测得为 5~6,计算为 6.09,颜色为暗灰黑色,含 5~6.1% Sc_2O_3 。在莫桑比克和马达加斯加的伟晶岩中发现过,很稀少。

(6) 铈-钛硅钇铈矿(Sc. perrierite) $(\text{Ce},\text{La},\text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+}\text{Sc})(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}_2[\text{O}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]_2$ 。含 4.3% Sc_2O_3 和大于 40% REO。它的相对密度为 4.25,薄的断片是黑色或黑而带红色,存在于哈萨克斯坦的长石-石英-萤石伟晶岩中,很不常见。

但在大多数的含铈矿物中,铈是以类质同像置换赋存的。当处理这些矿石时,铈主要富集于冶炼渣和处理液中,可进一步湿法处理回收。煤炭中也含有铈,燃烧后铈留在灰渣中。这些冶炼渣和燃烧灰及处理废液中的铈是铈的主要资源。此外,某些选钛、选铁的尾矿中也都含有铈,例如,广西某钽铈磁铁矿尾矿中含铈达 63g/kg,是极有开发价值的铈资源。

10.1.4 铈的化学性质及萃取机理

(1) 铈的化学性质。金属铈是一种很活泼的金属,很容易与酸作用,在空气中很快失去像铅一样的金属光泽,但水的侵蚀较慢。高温下(500~800℃)能被空气中氧所氧化。金属铈的主要化学反应列于表 10.3。

表 10.3 金属铈的主要化学反应

反 应 物	生 成 物	反 应 条 件
$\text{X}_2(\text{F},\text{Cl},\text{Br},\text{I})$	ScX_3	室温下缓慢,>200℃ 燃烧
O_2	ScO_3	室温下缓慢,>150℃ 燃烧
$\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	$\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	室温下开始作用
S	Sc_2O_3	在硫的沸点反应
N_2	ScN	>1000℃
C	ScC_2	高温
Si	ScSi_2	高温
B	ScB_5	高温
H_2	ScH_3	>250℃ 反应快
$\text{H}^+(\text{稀 HCl},\text{H}_2\text{SO}_4)$	Sc	室温下开始作用
H_2O	$\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	>100℃ 加快
金属氧化物	金属及 Sc_2O_3	高温

氧化钪(Sc_2O_3)是最常见的钪化合物,外观为白色粉末,经高温灼烧的氧化钪不易溶于稀酸,但溶于沸的浓硝酸或浓盐酸中。

氟化钪(ScF_3)为白色粉末,不溶于水,是制备金属钪的重要化合物。

钪的氯化物、硝酸盐、高氯酸盐和硫酸盐均易溶于水。

钪原子的电子构型为 $[\text{Ar}]3d^14s^2$,它容易失去 $3d^14s^2$ 电子,形成三价离子,在水中呈无色,容易形成配合物。钪的离子半径为 $8.1 \times 10^{-11}\text{m}$,小于镧系元素最小离子半径的镧($8.5 \times 10^{-11}\text{m}$)。钪在水溶液中某些性质类似于稀土,特别是像重稀土。例如可生成硫酸复盐,能被草酸和氢氟酸沉淀;有些性质又类似于钪和锆,例如能生成硫代硫酸盐沉淀,以及在某些萃取过程中的性能。总之,钪的性质远不及钇,像稀土一样,它有自己的特性。

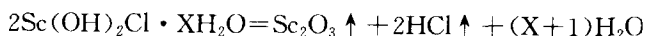
钪的不溶化合物很多,无机化合物形式沉淀的有氢氧化物、硼酸盐、碳酸盐、磷酸盐、次磷酸盐、硫代硫酸盐、硫酸复盐、氟化物、氟硅酸盐、焦磷酸盐和碘酸盐等。用有机化合物沉淀钪的有草酸盐、酒石酸盐、碱式羧酸盐、茜素磺酸盐、茜素、丹宁、8-羟基喹啉、肉桂酸、苯次膦酸等。钪可与硫酸铁通过形成混晶实现共沉淀。酒石酸铵常用作共沉淀法分离钪的载体,用于测定矿物、岩石或煤灰中的钪,至少 96% 的钪共沉淀。有一种特殊含磷吸附剂,是由 $(\text{PNCl})_2$ 磷酸化的二乙烯基苯与苯乙烯经共聚合反应,接着用 KOH -水-乙醇溶液水解,产物再用以吸附钪而分离铁。

钪可与碱金属氟化物、氢氟酸或氟硅酸盐生成氟化钪或氟硅酸钪沉淀,而与 Zr , Al , Fe 和 Mn 等元素分离,是富集钪的重要方法。钪和稀土元素氟化物也一起沉出,并且是沉淀钪的载体。但 ScF_3 易溶于 NH_4F 溶液,而钪和稀土元素氟化物却不溶。

硫代硫酸盐在弱酸性 ScCl_3 或 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中煮沸,则产生易过滤的棉絮状沉淀,而在硫酸钪溶液中钪沉出极不完全。在低 pH 值时易水解的 Ti , Zr , Hf , Th , Fe^{3+} 和 Al 等将同钪一起沉出,故一般多用于含杂质不多的提纯过程中分离稀土元素,但分离并不完全,且钪的损失大。在中性溶液中沉出者为透明胶体,极难过滤,与稀土元素分离效率更差。

氢氧化钪 $[\text{Sc}(\text{OH})_3]$ 水中的溶解度为 $5 \times 10^{-7}\text{mol/L}$,比其它稀土氢氧化物溶解度小。钪的碱性比其它稀土元素也弱,比钪强,氯化钪溶液中加入氢氧化钠溶液,于 pH 值为 4.90 时开始沉淀,在 pH 值等于 5.45 时沉淀基本完全,此时,沉淀的组成为 $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 。

氢氧化钪于 550°C 灼烧分解生成 Sc_2O_3 。



钪同酒石酸铵作用生成复盐 $\text{NH}_4\text{OOC}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{COOSc}(\text{OH})$ 沉淀。该复盐沉淀是分离钪的经典方法,可使钪同大量无机盐、锆、铝、铁、钛、铀及稀土分离。酒石酸复盐在 600°C 时转化成 Sc_2O_3 。

钪盐与草酸作用生成沉淀 $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$,加入草酸铵溶液,钪形成配合物 $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 溶解。

· (2) 钪的萃取机理。目前钪的提取、纯化和分析测定前的处理,都应用到萃取。采用的萃取剂主要是以磷型萃取剂为主,例如 P_{204} 和磷酸三丁酯(TBP)。Prepard 等人用 TBP 从盐酸介质中萃取钪,当盐酸浓度为 3.5mol/L, 9.4mol/L 和 10.5mol/L 时,相应的分配系数为 0.07, 110 和大于 1000,借此可用 TBP 从 9mol/L 的盐酸中萃取钪,用 3mol/L 的盐酸反萃钪,该方法已应用于稀土分析前处理中。

P_{204} 作为萃取剂已工业化应用。 P_{204} 在苯或煤油等非极性溶液中通过氢键产生分子间的缔

$$(\text{HA})_2 \rightleftharpoons \text{HA}_2^- + \text{H}^+$$
$$\text{Sc}_{(\text{aq})}^{3+} + 3(\text{HA})_{2(\text{O})} = \text{Sc}(\text{HA}_2)_{23(\text{O})} + 3\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$$

$$K_{ex} = \frac{[\text{Sc}(\text{HA}_2)_3]_{(o)} \cdot [\text{H}]_{(aq)}^3 r_{\pm}^3}{[\text{Sc}^{3+}]_{(aq)} \cdot [(\text{HA})_2]_{(o)}^3}$$

$$= D_{\text{Sc}} \cdot \frac{[\text{H}^+]_{(aq)}^3 r_{\pm}^3}{[(\text{HA})_2]_{(o)}^3}$$

$$\log K_{ex} = \log D_{Sc} + 2\log [H^+]_{(aq)} - 3\log [(HA)_2]_{(o)} + 3\log r_+$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\
 | \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \text{P} \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 \cdots \text{H} - \text{O}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \text{P} \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\
 | \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \text{P} \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 \cdots \text{RE}_{1/3} \cdots \text{O}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \text{P} \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9 \\
 | \\
 \text{C}_2\text{H}_5
 \end{array}$$
$$\text{Sc}^{3+} + 2.5 (\text{HA})_{2(\text{g})} \xrightleftharpoons{K_1} \text{Sc}(\text{HA}_2)_2 + 3\text{H}^+$$
$$K_1 = D(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{SO}_4^{2-}]^i) [\text{H}^+]^3 / [(\text{HA})_2]_{(o)}^{2.5}$$

高酸度条件下, P₂₀₄ 萃取 Sc³⁺ 的机理是:


$$K_2 = D(1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [\text{SO}_4^{2-}]^j) / [\text{HSO}_4^{2-}] [(\text{HA})_2]^{1.5}$$

可见无论在低酸度或者高酸度,虽然形成的萃合物不一样,但两者的萃合物的萃取平衡常数都很大,表明 P_{204} 对钪的萃取是很好的。

(1) 有机溶剂萃取法。当前,萃取技术已成为富集含钨产品的主要方法之一。溶剂萃取法

具有方法简单、易于掌握、快速以及富集和分离效果好等特点。但这些优点只有选择合适的萃取体系和有效地考虑各种影响萃取分离的因素时,才能充分地发挥出来。萃取、洗涤和反萃取是萃取富集分离中三个相辅相成的过程,需对此进行认真的选择。在工业试验和应用中主要采用有机磷酸,例如 P_{204} 、二-乙基己基磷酸(HDEHP)、磷酸三丁酯(TBP)、十二烷基磷酸(DDPA)、三辛基氧化磷(TOPO)、螯合萃取剂如噻吩甲酰丙酮(TIA)、8-羟基喹啉(HOX)和1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡啶酮-5(PMBP)、亚砷类萃取剂,如二辛基亚砷(DOSO),以及其它类型萃取剂,如伯胺类的三烷基甲胺(Primene, JM-T)等。部分萃取剂的萃取效果列于表10.4。

表 10.4 部分萃取剂对铈的萃取效果

有 机 相	水 相	萃 取 效 果
1.5mol/L HDEHP-甲苯	0.1~1mol/L $HClO_4$	完全
0.4mol/L HDEHP-煤油	28% H_2SO_4	富集近 700
	0.018% Sc_2O_3	完全
0.1mol/L PMBP-异戊醇	pH>1.5	完全
0.1mol/L TTA-BIBK	pH>2.2~5.3	可与 Y,La,Ce,Ba 完全分离

(2) 离子交换法。它是目前同萃取法同样重要并广泛应用的化学分离法之一,该法可用来分离几乎所有的无机离子,同时也能用于许多结构复杂、性质相似的有机化合物的分离。在铈的湿法冶金中也日益得到重视。

前苏联用羟基阳离子交换树脂 KB-2X7N 可从弱酸溶液(pH=3.2~3.4)中优先吸附 Sc。从生产的废料中回收铈,富集度很高,主要杂质 Cr,Fe 和 Al。富集与分离效果见表 10.5。

表 10.5 阳离子交换树脂富集和分离铈的效果

交 换 树 脂	浸出液组成(g/L)		解吸剂	洗提液的组分(g/L)								
	金属	盐酸		Sc	Ti	Zr	Th	Cr	Fe ³⁺	Al	Mn	
KB-12	Sc	0.070	20	NH ₄ F (1mol/L)	7.68	0.84	2.35	0.00	0.007	0.003	0.0	0.0
	Ti	0.060										
	Zr	0.016	20		0.56	0.17	0.72	0.11	0.024	0.04	0.0	0.0
	Cr	8.0										
	Fe ³⁺	37.0	pH=1.3		0.25	0.015	0.042	0.05	0.01	0.007	0.0	0.0
	Al	0.70										
KB-7	Mn	9.20		1.5mol/L								
	Sc	0.075	20	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.31	0.21	0.007	/	0.002	0.025	0.0	0.0
	Ti	0.090		1.5mol/L								
KB-11	Zr	0.008		磷酸铵								
(20/80)	Cr	5.7			0.46	0.21	0.009	/	0.008	0.003	0.0	0.0
KB-11	Fe ³⁺	33.8			0.57	0.17	0.0025	/	0.007	0.035	0.0	0.0
(15/100)	Al	1.1										
KB-2×7N	Mn	7.2	pH=3.2 ~3.4	4mol/L HCl	1.50	0.1	0.02	/	0.30	0.70	0.0	0.0

用离子交换树脂从含铈的硫酸溶液中吸附铈已经进行了技术研究,发现磷化的离子交换树脂吸附能力随树脂的交联度降低而增加,在 1.8~3.8mol/L 硫酸范围内,酸的浓度对吸附

钪没有影响。KFR-5 树脂的吸附能力最强,解吸钪的最有效的洗提剂是 1mol/L NaCO_3 溶液。当用 1.2mol/L 硫酸,吸附剂柱高度比直径为 5:1 时,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$,可获得最大回收率。

在硝酸溶液中,钪在 AG50W-tg 型阳离子交换树脂的分配系数随酸度增加,分配系数下降。在硝酸和硫酸溶液中,Al, Ti, Fe(Ⅱ 和 Ⅲ), Mn(Ⅱ), Y, La, Th, Ce, Yb, Lu 等元素共同吸附在强酸性阳离子交换树脂 Dowex 50wx 柱上,用 0.5mol/L 的 H_3PO_4 选择洗提 Sc,使 Sc 与其它元素分离。Sc 与 Y 的分离可用 1mol/L 的 H_3PO_4 洗提。

(3) 净化除杂。萃取和离子交换得到的钪溶液,含杂较高,必须进一步净化除杂。

锆、钛、铝和铁从钪溶液中除去,可用沉淀法。例如含钪的硫酸溶液,当用 5% 的氨溶液中和到 $\text{pH}=5.0$ 时,钪开始沉淀, $\text{pH}=7.5$ 时终止。因此在技术上推荐 $\text{pH}=4.5$ 时,首先除 Zr, Ti 和 Al,而后在 $\text{pH}=8.0$ 时沉淀 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。

P_{204} -煤油溶液也可以除 Zr, Ti 和 Fe,富集 Sc。从 $[\text{Ti}+\text{Fe}(\text{Ⅲ})]$ 中分离率随有机相/ pH 水相的比值增大而增高,结果 Sc 完全转入有机相。

利用不同浓度的 $\text{NH}_4\text{SCN-HCl}$ 淋洗剂,从苯乙烯为基体的强酸型树脂 Dowex 50 分别解吸 Al, Ti, Fe, Zr, Ca 及稀土。另外在高浓度盐酸中使钪形成氯配合物,用 TBP 萃取,可以达到钪与镧系元素、铍、铝、铬(Ⅳ)分离,当过氧化氢存在时,钪还可与钛分离,有机相中的钪可用水反萃取。

(4) 精提。净化得到的钪,纯度在 80% 以上,离高纯氧化物甚远,必须继续进一步纯化。纯化的方法很多,不同体系应根据其特点进行选择,下面简要介绍各种纯化的方法。

1) TBP-草酸沉淀法。将氢氧化物(含 99% Sc_2O_3)溶于 HNO_3 中,并用 TBP-煤油萃取钪,用水反萃,草酸从反萃液中沉淀草酸钪,然后灼烧草酸钪而得到纯度为 99.8% Sc_2O_3 。

2) 硫酸分解-碳酸盐沉淀-二乙醚萃取法。用 98% 的硫酸分解黑钨矿处理渣。用碳酸盐净化处理,接着用乙醚从硫代硫酸盐溶液中萃取钪,并用草酸或其它试剂沉淀,灼烧沉淀物获得氧化钪,氧化钪的纯度为 99.9%,提取率为 80~88%。

碱处理-水解-草酸沉淀-TBP 萃取-氨沉淀法。用碱处理氢氟酸的反萃取(氟化物)得到氢氧化钪,将此沉淀物溶于盐酸并进行水解除铁、钛、锆和二氧化硅。接着用草酸从含有 Sc, Y 和 Fe 等杂质的滤液中沉淀出草酸钪,然后将灼烧草酸钪获得的 Sc_2O_3 溶于盐酸中,并用 TBP-煤油萃取或用乙醚从氯化物-硫氰酸盐溶液中萃取,转化为氧化物,则得纯度为 99.5% 的 Sc_2O_3 。

3) 草酸沉淀-硫代硫酸盐沉淀-碘酸沉淀法。将含有 72% Sc_2O_3 的氧化物溶于盐酸溶液并用草酸沉淀,将草酸钪灼烧成 Sc_2O_3 ,再用盐酸溶解,然后从含钪的氯化物溶液中沉淀硫代硫酸盐,接着将硫代硫酸盐溶于碘酸并从中沉淀出碘酸钪、碘酸锆和碘酸铪。钪的碘酸盐转化为氢氧化钪。再将氢氧化钪 $[\text{Sc}(\text{OH})_3]$ 溶于盐酸并进行第二次草酸沉淀,灼烧草酸钪得到纯度为 99.7% 的氧化钪。

4) 萃取-沉淀综合法。国外试验了用各种方法提纯 99% Sc_2O_3 的方法,即用盐酸、硝酸、硫酸或氨水等浸滤 Sc_2O_3 中的各种杂质,并用 TBP 萃取钪的工艺。试验表明,用 25% 的 TBP 萃取 Zr 等杂质,硫代硫酸盐沉淀和草酸沉淀的综合提纯法,可得纯度大于 99.5% 的氧化钪。

5) TBP- CCl_4 萃取法。用 TBP- CCl_4 溶液从含 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{SCN-HCl}$ 的水溶液中萃取钪的研究表明,由 Th, Zr, Y 和其它元素的混合物中萃取和分离钪的最佳条件为 5mol/L HCl, 1mol/L NH_4SCN 和 2~3mol/L HCl 的溶液中萃取。用该法能从含有 1~10% Sc, 10% Zr 和

1~2% Y 等其它元素的溶液中,制得纯度为 99% 的 Sc_2O_3 。

6) 甲基异丁基酮萃取-草酸沉淀法。用甲基异丁基酮(MIBK)从硫代氰酸盐溶液中萃取钪,然后从反萃液中沉淀出草酸钪,将其灼烧得到纯度为 99.6% 的氧化钪。

7) 萃取-离子交换-沉淀法。经两次酒石酸提纯的精 Sc_2O_3 溶于浓盐酸中,冷却过滤得到 ScCl_3 ,溶于 0.1 mol/L HCl 溶液中并加入 NH_4SCN ,随后用乙醚萃取,水反萃取,氨沉淀过滤得 $\text{Sc}(\text{OH})_3$,把氢氧化钪溶于浓盐酸,溶液从 8ml/min 流速通过 Wofatitsbs 离子交换树脂的柱中,让 Sc^{3+} 吸附在树脂上,再用 2mol/L 的盐酸洗脱,洗出液蒸发至出现结晶止,其残液中加入盐酸,再将溶液放入交换柱中,用浓盐酸洗脱,洗脱液蒸干后用水稀释,氨沉淀出 $\text{Sc}(\text{OH})_3$,将 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 在 700℃ 灼烧成 Sc_2O_3 ,其纯度大于 99.99%。

(5) 几种方法比较。溶剂萃取是一种很有效地分离和富集钪的方法。在大多数情况下,萃取法比沉淀法、离子交换法更有效,而且在提取钪的所有阶段都可采用。

从低含钪量($10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{g/L}$)的硫酸或盐酸溶液中初步富集钪,基本上用 HDEHP (P_{204}),胺类和离子交换树脂, P_{204} 也适用于硝酸盐溶液,但是,当溶液中存在 PO_4^{3-} , F^- 和草酸盐时,其萃取效果更差一些,此外,由于 P_{204} 对各种金属离子的选择性较差,故用于精制氧化钪的效果也较差。但 P_{204} 的价格较便宜。

磷酸三丁酯(TBP)适用于从盐酸或硝酸溶液中萃取钪,它主要用于精提阶段。

离子交换树脂对金属离子的选择性高,适用于提取氧化钪或高纯氧化钪阶段。例如,有人采用 Dowex 50- X_4 硝酸体系交换柱吸收钪,得到纯度为 99.99% 的氧化钪,实收率达 90~92%。

沉淀法(硫氰酸盐、草酸盐、碳酸盐和硫代硫酸盐和氨等)是制取氧化钪和纯化氧化钪的重要方法之一。

制取高纯氧化钪既可采用萃取-沉淀-离子交换法,也可采用萃取-沉淀-萃取法。两种方法各有其优缺点,前者操作较繁,但流程较短,纯度较高和成本较高;后者成本低,但流程较长,纯度稍低。

10.2 钪的分析

10.2.1 定性分析

钪的定性分析,主要通过钪与显色剂形成特殊的显色反应而定。对于未知的混合物中钪的检测,则应先进行混合物的分离,可按下列方法处理:① 用硫化氢沉淀法分离可生成硫化物沉淀的重金属元素;② 从盐酸溶液中使硅和钨酸脱水除去 Si 和 W;③ 用氯仿萃取与铜铁试剂形成的化合物以分离 Fe, Ti, V 和 Cr 等元素;④ 沉淀 ScF_3 分离 Fe, Mn 和 Al;⑤ 沉淀碱式酒石酸钪以分离 Fe, Mn, Th, Zr 和 Ce 族稀土元素;⑥ 用 TBP 从盐酸溶液中萃取钪分离稀土元素;⑦ 以碘酸盐沉淀除去 Th。然后用显色剂检出和光度法测定钪。但大多数试剂对于钪并非特效,许多元素有干扰。含钪的醋酸溶液加邻-氨基苯胂酸和水杨醛则显深黄色,0.5μg Sc 即可检出,第Ⅲ族其它元素不反应, Th 和 Ti 有干扰。胭脂虫红与钪反应产生紫色,但硫化氢组元素显著干扰。钪与铝试剂反应产生红色。实际上,偶氮胂Ⅲ, 2,4-氯磺酚 S 和 2,4-氯磺酚 R 是最适于钪比色测定的试剂。许多羟基萘醌和 1,1-二羟基偶氮染料与钪产生颜色反应。红紫素在 pH2~3、茜素红在 pH1~3 适于在有 Al, Ce, La 和 Y 存在时检定钪。钪的显色剂还有铬蓝黑

K、单铬绿 C、2,5-二羟基-1,4-苯醌、O-羟基醌的化合物、N-苯甲酰苯羟胺、二甲苯酚橙和桑色素等等。

快速定性检定钪,可将试液,pH1.5 的缓冲液和 0.02%甲基百里酚蓝水溶液各一滴混合,若显蓝色则有钪存在。Nd,Pd,Y 和 Zn 不干扰,而 Al,Hf,Zr,Th,Fe³⁺有干扰。

10.2.2 定量分析

钪的定量分析有容量滴定法、重量法、分光光度法、电化学法、荧光发光和热致发光法、发射光谱、质谱分析及中子活化分析。详细请阅有关文献,本节主要简单介绍前三种方法。

(1) 容量法。在酸性溶液中,钪与砷酸生成 ScAsO₄,在氨性氯化铵溶液中生成 Sc₂(NH₃)₃(AsO₄)₂ 沉淀,可用甲基橙作指示剂,砷酸盐-碘量法测定钪。容量法测定钪更多的是采用配合滴定法,用指示剂判定终点,当然也可用仪器,如电位和电流滴定或离子选择性电极判定终点。配合滴定的滴定剂主要采用 EDTA。配合滴定测定钪的指示剂列于表 10.6。但最常用的是二甲酚橙。

表 10.6 配合滴定测定钪的指示剂

指 示 剂	颜色变化	pH	滴定试剂
紫尿酸铵	黄/紫	2.6	
埃铬黑 T	蓝/红	6.1 或 10~12	羧酸配合剂
PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]	黄/绛红	2.5	EDTA
二甲酚橙	红/黄	2.2~5.0	EDTA
甲基百里酚蓝	蓝/黄	2.2 或 6	EDTA
茜素红 S	红/绿	2.0	EDTA
DEPIC ¹⁾	蓝/橙	3.5	EDTA
吖啶铁试剂 2(indoferron 2) ²⁾	蓝/橙	3.5	EDTA
N-苯甲酰苯羟胺	红~紫/黄		EDTA
萘基偶氮脲星 S		4	EDTA
埃络青 R	紫/黄或桃红	4.5~6.5	钛铁试剂 ³⁾

1) DEPIC,即 5(3,5-二氯-4 氧代-2,5-环己二烯-1-炔化物)3-甲基水杨亚胺基二乙酸。
2) 吖啶铁试剂 2,即 5(3,5-二溴-4 氧代-2,5-环己二烯-1-炔化物)3-甲基水杨亚胺基二乙酸。
3) 钛铁试剂(tiron 或 tyron),即 1,2-二羟基苯-3,5-磺酸二钠盐。

近年来发现的新指示剂有偶氮胂Ⅲ、2,4-氯磺酚 S 和 1-[(2-羟基-3-磺代-5-硝基苯)偶氮]-2-萘酚,也是灵敏的指示剂。滴定试剂通常用 EDTA、钛试剂或 N-肉桂酰苯羟胺等配合剂溶液。

钪可用标准 EDTA 溶液直接滴定,也可先加过量的标准 EDTA 溶液,再用铜、锌、钙或镁溶液回滴定过剩的 EDTA,计算含钪量。钍、镭、铝、铁和稀土元素等有干扰,应加掩蔽剂或事先除去,也可在低 pH 值下滴定和选择适当的指示剂提高其选择性。

当 Sc 与 Th 共存时,加二甲酚橙作指示剂,用 1,2-二氨基环己烷四乙酸滴定 Sc 与 Th 的和,另用三乙撑四胺六乙酸滴定 Th,再差减计算含钪量。

(2) 重量法。钪的重量法由于缺乏高选择性沉淀剂和沉淀的性能不够满意,没有容量法和新仪器法快速而简易,现在重量法只在特殊情况下才应用。对于钪的许多沉淀剂,由于选择性不高,都需要先分离干扰元素。焦磷酸盐及其衍生物、磷酸环己六醇、三磷酸腺甙和非亭酸等较

有选择地沉淀钪,但 Zr,Ti 和 Th 仍有干扰。重量法分析钪的主要方法见表 10.7。还可吡啶缓冲液沉淀 $\text{Sc}(\text{OH})_3$,灼烧成 Sc_2O_3 称量。或用巯基苯并噻唑作沉淀剂。国内有用间硝基苯甲酸、喹啉甲酸-[2]、四氯邻苯二甲酸和苯基乙酸等测定钪的研究报道。

表 10.7 钪的重量分析方法

沉 淀 剂	称 量 形 式	灼烧或干燥温度(℃)
扁桃酸	Sc_2O_3	800
8-羟基喹啉	$\text{Sc}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$	100~110
苯硒酸	$\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_3$	105
苯亚磺酸	Sc_2O_3	1000
N-苯甲酰羟胺	$\text{Sc}(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_3$	220
草酸	$\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	67~89
肉桂酸	$\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOO})_3$	110
2,5-二羟基-P-苯醌	Sc_2O_3	800
联苯酸	联苯酸钪	105~110
安替比林	Sc_2O_3	700~800
氨基比林	Sc_2O_3	700~800
铜铁试剂	$\text{Ba}[\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{O}_2)_4]_2$	100
硫氰酸四乙铵	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Sc}(\text{ScN})_6]$	85~90
二苯乙醇酸	$\text{Sc}(\text{二苯乙醇酸根})_3$	120

(3) 分光光度测定法。虽然钪能与许多试剂起显色反应,但有选择性而灵敏者甚少。在 16 种较好的显色剂中,以偶氮胂 M,偶氮胂 III 和二甲酚橙较好。国内曾用茜素磺酸钠测定钨和锡矿石中的钪,但灵敏度较低。8-羟基喹啉及其衍生物可用苯或氯仿萃取其钪配合物分光光度测定钪,若再加其它显色剂,其灵敏度可提高。例如钪与 5,7-卤代-8-羟基喹啉和罗丹明 S 形成 1 : 3 : 1 的配合物,在 pH=4~6 萃入苯中,在波长 550nm 的吸光系数为 $5.8 \times 10^4 \text{m}^2/\text{mol}$;检测限量为 $0.2 \mu\text{g Sc}/3\text{ml}$,碱及碱土金属和大多数阴离子无干扰。在 100 倍稀土,Ga,In, Fe^{2+} ,Ni 存在下仍可测钪,而 Fe^{3+} ,Sb,Tl,Co,Pb, UO_2^{2+} , MoO_4^{2-} , MoO_4^- 有干扰。分光光度法测定钪的某些方法比较见表 10.8。

表 10.8 分光光度法测定钪的方法^[8]

试 剂	pH	波长(nm)	吸光系数(m^2/mol)
5,7-二碘-8-羟基喹啉和罗丹明 S	4~6	550	58000
5,7-二氯-8-羟基喹啉和罗丹明 S	5	550	36000
铬天青 S 加十六烷基三甲基铵	6.2	590	48000
磺硝偶氮 E			27000
磺硝偶氮 R	2.5	560	20000
偶氮胂 III R		675	19000
铬天青 S 和十四烷基二甲基苄基氯化铵	5.5	625	13700
埃铬亮紫 B	6.0	562	6400
4(2-噻唑基偶氮)间苯二酚	8.1	540	5060
桑色素-安替比林	3.7	418	4040
氯磺酚 C	1.2	630	3900
二安替比林基偶氮	4.0	645	3850
9-丙基-1,2,3,7-三羟基-6-荧光酮	5.6	480	3200

续表 10.8

试 剂	pH	波长(nm)	吸光系数(m ² /mol)
溴铬天青蓝 B	6.0	610	3150
色麦蓝	6.0	590	3140
a-(2,4-二羟基偶氮)-吡啶	6.6	515	3100
偶氮胂 M	6.0	664	2850
埃铬天青 G	6.0	610	2960
二甲酚橙	6.5	553	2900
铬天青 S	5.0	520	2700
偶氮酮 A(azonol A), 即 3-(4-安替比林基偶氮)-戊烷-二酮 A	1.1	610	2600
溴代邻苯三酚红	6.1	610	2400
茈偶氮铬	1.5	680	2350
二安替比林基甲烷-2-(4-磺苯基偶氮)-铬变酸	7.6	580	2130
甘氨酸甲酚红	5.0	490	2100
埃铬花青 RC	7.0	535	1900
荧光镓试剂	2.0	500	1750
偶氮胂 I	7.9	570	1730
镁试剂	4.6	520	1500
紫脲酸铵	6.0	480	1414
溴酞紫 4BSN	6.4	630	1370
偶氮磷	2.0	415	1364
N,N-双(2-羟基-5-磺苯基)-C-氰基甲	5.2	590	1300
羧基偶氮胂 II	2.9	660	1070
吡啶铁试剂(1) ¹⁾	4.1	600	960
钛铁试剂(tiron)	6.0	310	810
8-羟基喹啉	10.2	378	750
茜素红 S	3.5	520	690

1) 吡啶铁试剂(1), 即 2,6-二溴吡啶-3-甲基-5-N,N-二羧甲基胺基酚。

分光光度法测定钪的试剂还有醌茜素, 葱络酚-2,6-二磺酸, p-硝基苯偶氮铬变酸, 乙二醛-双(2-羟基缩苯胺), 铝试剂铬变酸 2B 或铬变酸 2R, 邻苯二酚紫, 溴酚蓝, 二苯乙醇酸, 罗丹明 B, 茈偶氮胂, 荧光镁试剂, 偶氮胂 Ash, T 或 AE, 偶氮氯磷, 氨基酸-2,4-磺氯酚 R, S, T 或 AE, 吡啶希米杜, 以及某些磷酸和次磷酸的 o-氨基苯基衍生物, 还有某些 o,o'-二羟基偶氮化合物等。

钪也可由 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 的沉出或再溶解, 用浊度法测定之。

10.3 冶金渣和燃烧灰中回收钪

10.3.1 钨冶金渣中回收钪^[9,10]

钨精矿分解的滤渣含钪 0.3~0.4%, 是回收钪的重要原料。

傅世业^[11]对钨渣经电炉还原熔炼所得的溶炼渣中分离和提纯钪进行了研究。经过还原熔炼, 钨渣中的铈、钽、钨、铁和锰等生成铁合金, 而钪和铀及钍等富集于熔渣中见表 10.9。

表 10.9 钨渣和还原熔炼渣的成分(%)

成 分	Mn	Fe	WO ₃	ThO ₂	U	REO	Sc ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Ti
钨渣	15~20	25~30	0.02	0.02	0.02~0.03	0.3~0.4	0.02~0.03	1.4~1.6	4.4~5	6~7	0.2~0.3
熔炼渣	5~7	2~3	0.055	0.055	0.07~0.1	0.07~1.5	0.06~0.1	5~11	10~15	10~25	1~1.6

熔炼渣用水调浆,加工业盐酸在 80~90℃ 下熔出半小时后,加软锰矿作氧化剂,恒温下搅拌 3.5h,固液比为 1:6~7:1。抽滤分离出滤液,用串级萃取回收钪。

在萃取时,先用 50% 仲辛醇的煤油溶液,十二级逆流萃取除铁。萃余液用 5% N₂₆₃ 的煤油溶液四级逆流萃铈,硫酸反萃得铈产品。萃铈余液用少量硝酸调节酸度, P₃₅₀ 煤油溶液二级逆流萃钪,有机相用碳酸钠溶液反萃钪。最后萃余液用 P₂₀₄ 单级萃取钪。负钪有机相用盐酸洗杂后,氢氧化钠溶液反萃得到氢氧化钪。再用盐酸溶解,草酸沉淀,700~750℃ 下灼烧半小时,得到白色疏松状的氧化钪,钪的回收率大于 80%,其工艺流程见图 10.1。

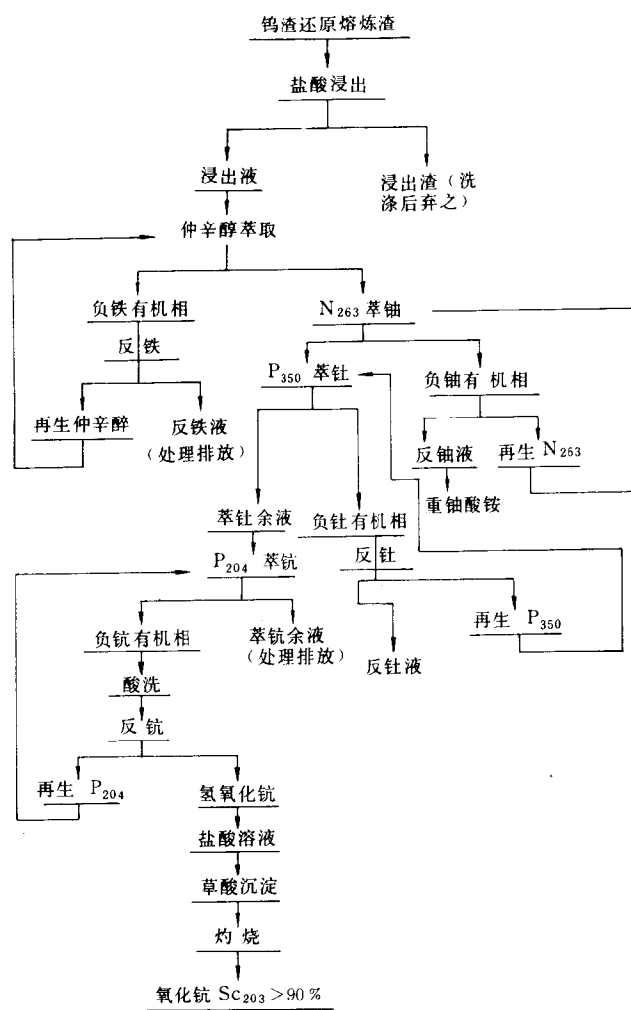


图 10.1 钨渣还原熔烧渣提取钪工艺流程

Guo Gorygyi^[12]等直接从黑钨矿浸渣中回收钪,他们认为钪在黑钨冶炼渣中是以氢氧化钪的形式赋存,先将残渣磨碎到-300目,并用水洗涤到接近中性,以减少浸取时酸的用量。然后用盐酸浸出。选择盐酸是因为它更便宜,而且钪能与氯形成配合物,提高浸出率,另外,盐酸浸取残渣时仅有少量硅被溶出,所得矿浆易过滤,浸取时间选择2h,在100℃下,液固比为2.55:1,浸取率在95%以上。浸取结果时,用少量的明矾或聚乙二醇,以促进钪的沉聚。矿浆冷却接近室温后,过滤得到澄清溶液作为溶剂萃取的料液,该料液的酸度及钪的浓度分别大约为2mol/L和100mg/L Sc_2O_3 。

用 P_{204} 为萃取剂,煤油为稀释剂,仲辛醇为改性剂,相比为有机相与水相之比为1:4萃取,总回收率在90%以上,部分共萃钙、镁、铝和稀土,可用较高酸洗涤除去。负载钪有机相用2mol/L 氢氧化钠二级反萃,可把钪全部反萃下来,并沉淀为氢氧化钪,含氧化钪70~80%,钪的回收率为67~89%。

钨精矿用盐酸分解制钨酸铵时,分解得到粗钨酸沉淀后的母液,氧化钪含量达0.15g/L,控制3~4mol/L 盐酸用 P_{204} 煤油萃取,钪的回收率达98.1%,铁的萃取率仅0.46%,其它杂质主要是锰不被萃取,然后和上面一样反萃处理,可得到95%的 Sc_2O_3 产品。

钨滤渣用盐酸和 NH_4SCN 处理后,约95%钪萃到乙醚中,盐酸反萃后,使用TBP从强盐酸溶液中提出,可以获得纯度99.9%的氧化钪。

钨渣盐酸浸出液添加 NH_4Cl 和 NH_4SCN 分别为4mol/L和1mol/L,再调盐酸为1mol/L,用TBP煤油溶液萃取;有机相用 NH_4Cl 、 NH_4SCN 溶液($\text{pH}=2.5$)洗涤后,再用2mol/L 盐酸或草酸(150g/L)溶液从有机相中进行反萃,最终产品氧化钪纯度为99%。

10.3.2 炼锡渣中回收钪^[13]

炼锡炉渣,一般含钪为0.05~0.6%,是钪较高的物料,具有回收价值。用盐酸浸出炼锡炉渣,可获得含钪150~300mg/L,盐酸为1~2mol/L的溶液。用0.3~1mol/L的 P_{204} 煤油溶液萃取,氟化氢反萃,硫酸酸化后可获得含 Sc_2O_3 72%粗氧化钪,回收率为80~82%。

由于母液中含有锆、钛和锡等杂质,与 P_{204} 形成第三相,影响萃取分离。为了消除锆的干扰,可加入 H_3PO_4 使锆形成 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 沉淀除去, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 会吸附钪,但增加酸度可减少钪的吸附,除锆后的母液,再用 P_{204} 萃取不形成第三相。

粗氧化钪,盐酸溶解,草酸沉淀灼烧成氧化钪。再用盐酸溶解成氧化钪,硫代硫酸钠沉淀,溶于盐酸,用碳酸盐沉淀除去钛、锆和钽的碘酸盐,使钪进一步纯化,最后转化为氧化钪,纯度可达99%以上,钪的回收率为55.4%。

10.3.3 炼钛渣回收钪

含钛矿物一般都含钪,钛铁矿含钪为 $10^{-4} \sim 2.35 \times 10^{-5}\%$,磁铁钛矿含钪约为 $10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5}\%$,金红石含钪 $1.1 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5}\%$ 。由于 Sc^{3+} 与 Fe^{3+} 的离子半径均为 $8.3 \times 10^{-11}\text{m}$,故钪可取代钛铁矿中的铁而成类质同象,这就是钛铁矿含钪的原因,所以在生产钛产品时应综合考虑回收钪。

用电弧炉熔炼钛铁矿时,产出的高钛渣含 Sc_2O_3 平均为0.02%。

含钪的高钛渣用氯化挥发,收集升华物,然后用1%的盐酸溶液浸出,分离除渣后用70%的TBP煤油溶液萃取,从反萃液中析出含2%的 Sc_2O_3 的氧化物。

为了使钪与主要杂质铁分离,提出用浓盐酸洗涤萃合物,再配合以用 2~3mol/L 盐酸反萃钪,可从反萃液中得到含钪 13~17% 的氢氧化物。继续提高纯度可采用 P_{204} 萃取,草酸沉淀等方法。

高钛渣中的钪也可以先氯化制成熔盐,再用盐酸浸出回收。得到溶液组成为(g/L): Sc 0.045~0.167, Th 0.023~0.134, Zr 0.045~0.56, Ti 0.06~0.32, Cr(Ⅲ) 2.9~14.5, Fe(Ⅱ, Ⅲ) 53.1~106, Mn(Ⅱ) 3.9~24.1。在 85~90℃ 下,用 H 型阳离子交换树脂 KFP-2 进行吸附,吸附完毕后用 3% 的盐酸水溶液洗涤可除去树脂上的铁锰,然后用 0.5% NaOH 溶液中和树脂,再用浓度为 140g/L 的碳酸铵溶液解吸金属。钪、钽、铌、锆同时被解吸下来,得到含氧化钪为 29.0% 的钪富集物。

富集物继续在 700~800℃,碳存在情况下氯化,用水浸出氯化产品,用磺酸阳离子交换剂从溶液中吸附除去钽,必要时进行碘酸盐净化,沉淀灼烧制得氧化钪纯度为 73.6%。

10.3.4 铝土矿生产氧化铝中回收钪

钪常以类质同像形式存在于铝土矿中,含量一般为 0.001~0.01%。有报道铝土矿中钪含量与镧含量之间的数学关系为 $Y = 2.935X - 0.125$, X 和 Y 分别代表钪和镧。

大规模处理铝土矿已成为钪的重要来源,估计在铝土矿中提取的钪占其它金属矿石中提取钪总量的 75~85%。按目前情况年处理约 80×10^6 t 铝土矿,其中含钪总量就达 400~1600 t。霞石和明矾石中也含钪,但含量比铝土矿中低得多。铝土矿中钪的聚集与铝土矿本身无关,而与带状的绿泥石和菱铁矿有关。

铝土矿采用拜耳法或烧结法处理生产氧化铝时,98~100% 的钪都留在赤泥中,含量达 0.02% Sc_2O_3 ,当还原熔炼赤泥产生铁和自行崩解的铝钙渣时,钪大部分进入渣中,其含量达到 0.012%。

用碳酸钠溶液浸取此种渣的过程中,形成了固态渣,俗称白渣,又称白泥。95~98% 的钪留在白泥中,其钪含量是赤泥中的 1.65 倍,综合处理此白渣可回收钪。

某白泥组成为: Fe_2O_3 3.2%, TiO_2 4.3%, CaO 33.0%, Na_2O 3.9%, Al_2O_3 13.6%, SiO_2 15.6%, MgO 2.93%, Sc_2O_3 0.018~0.02%, 破碎后,在 200℃ 用浓硫酸酸化 1h 后,再用 1.25mol/L 硫酸在 50℃, $l/s = 2 \sim 10$ 浸 10min,金属回收率为 90%,滤液用 10% 过量的氢氧化钠溶液处理分离铝,冷却滤液可析出 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$,滤液酸化沉淀除去氢氧化铝,以白渣计产率为 85~88%。除铝后的沉淀物转化为硫酸盐,并在 700℃ 熔烧 3~4h。由于钪是硫酸盐,而钛分解成氧化物,故水浸时钪转入溶液,产率为 75~80%,钛有 75~80% 在水浸渣中,达到钪与钛的分离。含钪液调 pH 值为 5.3,沉淀成氢氧化物或碱式碳酸盐,溶液析出氢氧化钪。再用盐酸溶解,除硅和铁、钪溶液用氨沉淀氢氧化钪。再用酸溶解沉淀转化氟化物,乙醚萃取,草酸净化等工序,可得到纯度 > 99.7% Sc_2O_3 ,回收率 60~80%。

直接用盐酸处理含 Sc_2O_3 0.002% 铝土矿。随溶液损失 10~15% 的钪。除铁后的含 Sc_2O_3 低的白色铝土矿用拜耳法处理,当 SiO_2 高时则用硫酸处理。再用 P_{204} 从酸性溶液中萃取钪,萃取率大于 90%,总回收率为 70~80%。

用黑色冶金厂的含酸废液直接浸出赤泥,生成含 70~80% SiO_2 的硅酸沉淀及所谓凝结剂溶液,前者用于作建材原料,后者含 Sc_2O_3 10ppm,可用来回收钪。

10.3.5 炼铁渣中回收钪

沉积型铁矿往往有钪聚集于矿石中。某些褐铁矿矿床中,含有 $0.0005 \sim 0.01\%$ Sc_2O_3 , 由于铁矿储量和开采规模大, 因此是钪的潜在资源。

熔炼铁矿石或氧化铁含量高的物料时, 钪完全转入渣中。炼铁渣含 Sc_2O_3 达 0.06% , 主要杂质是 Ca , Al , Mn , Fe 和 Si 的氧化物, 此种渣在 220°C 时(固/液=1/1)用 98% 硫酸分解, 然后用 NaOH 溶解沉淀钪中所带的铝, 得到 $1\% \text{Sc}_2\text{O}_3$ 的氢氧化物物料。用硫酸溶解氢氧化钪, 再经碳酸盐净化除去铁、钙和锰等杂质, 滤液用乙醚萃取钪的硫氢酸盐, 再经草酸盐沉淀净化, 能制得氧化物纯度大于 99.99% Sc_2O_3 , 回收率约 87% , 其工艺流程见图 10.2。

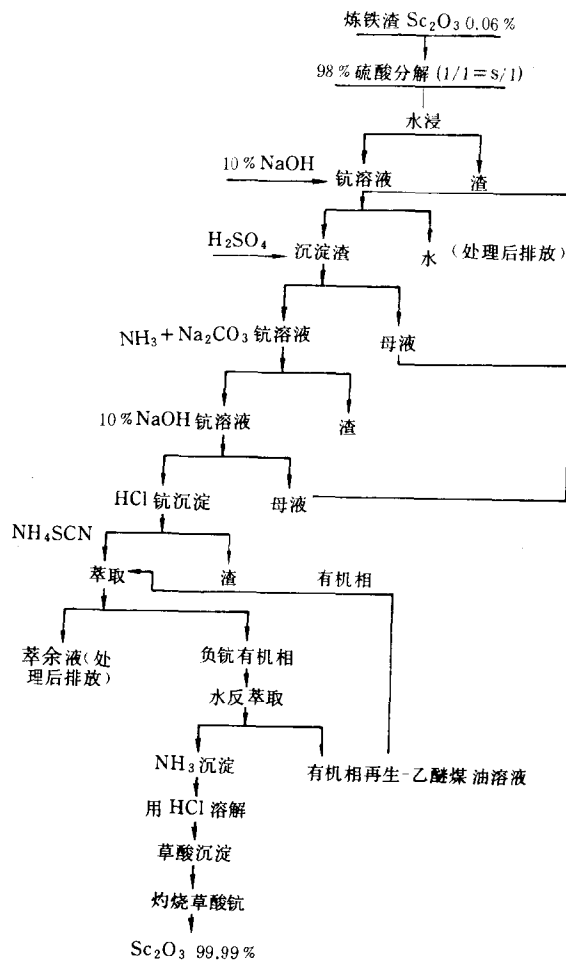


图 10.2 炼铁渣中提取高纯钪

10.3.6 煤炭灰中回收钪

在煤灰中钪的含量为 0.01% , 由于用煤量巨大, 因而从煤灰中回收钪也是一个重要的潜

在资源。

煤灰用碱分解,然后用18%盐酸处理所得的熔融物,再按处理铁渣中的相应工艺提取钪,获得的氧化钪纯度为99.6%。

从褐煤灰中回收钪,褐煤灰组成(%): Sc_2O_3 0.012, SiO_2 65.8, Al_2O_3 18.8, Fe_2O_3 12.1, MgO 1.0, TiO_2 0.88, CaO 0.7 的褐煤灰在600℃用碱熔,水浸除去大部分Al及部分Si,残渣中含 Sc_2O_3 0.011%, (占原灰的90%)及 SiO_2 和 Fe_2O_3 ,再用二氧化碳处理这种残渣的悬浮液,Sc及Ca, Mg 部分Ti,稀土进入溶液,加入硫酸至 $\text{pH}=1$,用磷酸盐纤维离子交换富集钪,10%的碳酸铵溶液解吸钪,解吸液用盐酸酸化,沉淀氧化钪,煅烧产出含94.4% Sc_2O_3 及少量 TiO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 的产品,钪的总回收率64%。

10.3.7 磷灰石和非金属矿中回收钪

磷灰石中含有钪,磷块岩中含钪0.004%,且钪与稀土共生,因此从这类矿石中回收稀土时,应注意同时回收钪。

非金属矿石中也含有钪。某些云母含有较高的钪。例如,某些白云母矿床含10% Sc_2O_3 。云母中 Sc_2O_3 含量达0.2~0.4%,可作为独立回收钪的原料。许多粘土矿中吸附聚集了钪和稀土,可方便地通过离子交换将稀土和钪转入溶液进行回收。

10.3.8 稀有金属矿石中回收钪

某些稀有和稀土矿石中,含钪较高。例如,磷钇矿含氧化钪0.08~0.1%,绿柱石含0.1~0.2%稀土矿物中的钪有时则在回收稀土和分离单一稀土时得到。

绿柱石中钪的回收工艺是:用氧化钙1000℃灼烧成1500~1600℃电炉焙烧,焙烧物用浓硫酸处理,水浸钪和铍转入溶液。将溶液沉淀为硫酸铵铍矾、钪和铁留在溶液,水解净化除铁时,钪进入铁滤饼,钪富集了40~50倍,处理含0.04% Sc_2O_3 的绿柱石,得到滤饼含1.8% Sc_2O_3 。

用氟硅酸钠法烧结绿柱石精矿,浸出焙砂,铍进入溶液,钪留在残渣里,结合前面冶炼渣的处理法,也可回收钪。

钪钇石中回收钪主要有四种方法:

(1) 碱熔浸出,转化为氢氧化物或草酸盐灼烧成氧化钪。

(2) 用碳在1800℃使矿石碳化分解形成碳化物,用盐酸分解,得氯化钪和稀土溶液,残渣为碳, SiO_2 和 SiC 。钪和稀土的浸出率分别为98%和96%,浸出液再用离子交换法回收钪。

(3) 钪钇石与 MgCl_2 混合,加入氯化钾和氢氟酸,糊状物低温加热,钪转化为可溶性的六氟钪酸钾。用水浸出氢氧化钠沉淀回收钪。

(4) 钪钇石与 NH_4HF_2 混合,于空气中加热至400℃除去 SiF_4 ,钪及其它金属氧化物与钙混合,在钼坩埚中加热到1400℃,生成富钪合金溶于盐酸,然后用乙醚萃取硫氰酸盐及离子交换净化钪等。

某含2.3% Sc_2O_3 的钪钇石精矿,经苛性钠熔融、水浸、盐酸溶解氢氧化物,氨水沉淀,盐酸再溶解,并在高酸度下(6~8mol/L),乙醚萃取铁后,再从0.5mol/L HCl 中萃取钪的硫氰酸盐,含钪有机相与浓盐酸混合,水溶液蒸去乙醚,沉淀 Sc-NH_4^+ 的碱式酒石酸盐,烧成氧化钪,其纯度为 Sc_2O_3 大于90%, Y_2O_3 3%,钪回收率96%。

10.3.9 氯化烟尘中回收钪

中国科学院化工冶金研究所柯家骏等^[14]人,对含钛物料的氯化冶金烟尘进行了提取氧化钪的研究,以高炉渣生产四氯化钛过程中烟尘为原料,通过 TBP 萃取、沉淀、灼烧等工序,获得 $\text{Sc}_2\text{O}_3 > 99\%$ 的产品,钪的回收率达 96%,钪的总回收率为 60%。其工艺流程见图 10.3。

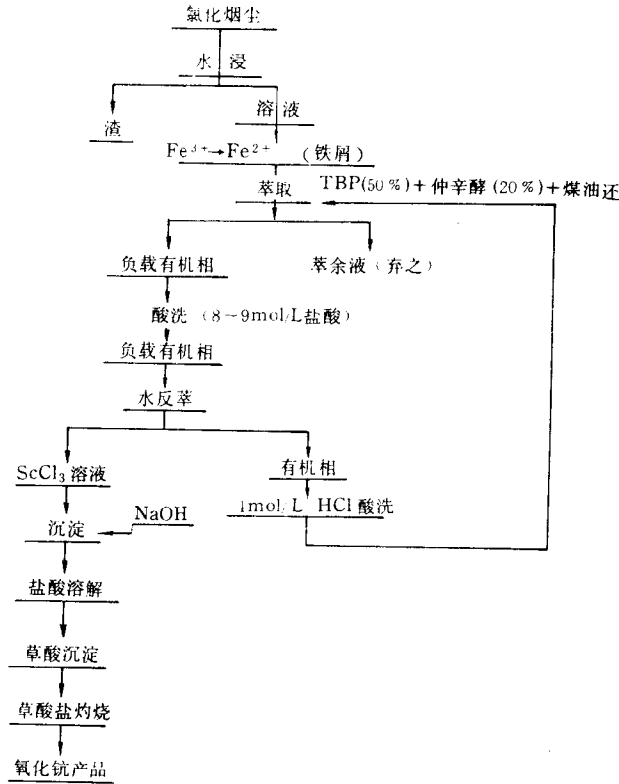


图 10.3 氯化烟尘提钪工艺流程图

10.4 矿物加工处理液中回收钪

10.4.1 锆原料处理液中回收钪

锆石和锆精矿中都含有钪,品位在 0.001~0.08%。从锆精矿中回收钪的方法很多,但主要有四种方法,其中前两种都是在湿法冶炼锆时,钪留在处理液中待回收。

(1) 用石灰—氯化钙在 1100~1200℃焙烧锆石精矿,焙砂先用稀盐酸浸出硅酸钙,再用 18% HCl 溶解锆,水解锆形成硫酸锆形式沉淀,钪留在溶液中,富集倍数达 16 倍。

(2) 锆精矿磨碎 在 180~200℃用硫酸酸化 10 分钟,钪成为可熔态的盐,用水浸出酸化物时,锆留在残渣中,钪、铁、铝、钛等进入溶液,溶液中钪的量占总量的 51.2~75.9%,另外,细碎有利于钪的浸出。

(3) 用硫酸钠和锆精矿混合,然后在 650~750℃下硫酸酸化,钪有 65~80%转化为可溶性盐溶解在酸化液中,沉淀钪为氢氧化物,钪被富集 3.5~6 倍。

(4) 锆精矿的氯化冶金 钪留在氯化渣中,用水浸出,从这种溶液中沉淀氯化钪,钪被富集了 40~50 倍。进入锆挥发物中的钪,可在 650℃ 蒸馏氯化锆时留在残渣中得到分离。

留在母液中的钪,用石灰中和形成氯化物沉淀,再用 TBP 煤油溶液萃取钪。当沉淀渣中含锆较高时,不宜用硝酸流程。当用 TBP 作萃取剂,盐酸浓度为 8mol/L 时,钪和铁及铝的分离系数分别为 $\beta_{\text{Sc/Fe}}=2460$ 和 $\beta_{\text{Sc/Al}}=2634$ 。钪的回收率达 99.4%,在萃取时会出现三相,其中有机相有重有机相和轻有机相,钪富集在重有机相中,轻有机相主要是稀释剂煤油,因此有机相进行轻重分离后,可减少处理液的流量,简化了过程,加强重有机相的洗涤有利于除杂。

10.4.2 铀矿石中回收钪

铀矿石中钪的含量为 0.0001~0.001%,每年开采的铀矿石超过六亿吨,从中可回收大量的钪。

用碳酸钠处理铀矿石时,钪留在浸出铀后的滤饼中,而用硫酸或硝酸处理时,钪进入溶液。美国盐湖城的工厂用酸处理少量钪的铀矿石,所得到溶液中含 Sc_2O_3 为 0.001g/L。

生产铀的废硫酸溶液中,含有稀土和钪,其中 Sc_2O_3 含量为 0.01~0.04g/L。从中提取钪的工艺有两种。

(1) 先加入盐析剂硝酸盐,用乙醚进一步萃取除铀,再酸化后 TBP 萃取,洗涤有机相除铁,用盐酸溶液反萃稀土和钪,最后乙醚-硫氰酸盐萃取净化钪,所得氧化钪纯度为 99.5%,回收率 61%,萃余液还可沉淀出稀土富集物。

(2) 用 0.1mol/L 十二烷基磷酸的煤油溶液萃取铀和钪,当用盐酸反萃铀时,钪留在有机相(0.1g/L),再反回萃取,让有机相的钪富集到一定程度后,用 HF 反萃钪,碱处理沉淀钪及杂质,溶于酸控制水解分离 Ti, Zr, Fe。含 Sc 及杂质铀、铁的滤液用草酸沉淀,灼烧后盐酸溶解,从氯化物-硫氰酸盐溶液中用乙醚萃取或盐酸溶液中 TBP 萃取钪,最终钪产品纯度达 99.5%。

10.4.3 提钪液中回收钪

从矿石中提取钪,先经过萃取反萃除去铀的有机相,再用氟化钠反萃钪和钪,得到一个钪钪富集物滤饼,钪的含量 1~20%,钪的含量 10~40%。为了从钪钪滤饼中回收钪,先用氢氧化钾溶液处理滤饼,得到氢氧化物沉淀用 3mol/L 的硝酸,加入碘酸钾并过量 50%,将钪以 $\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 形式沉淀,分离钪后的滤液用氨中和至 pH=6~9。在氯化铵存在下形成氢氧化钪沉淀。随后用 1.5mol/L 的盐酸在 70~90℃ 溶解,草酸盐转型。为了使碘酸钾分解,草酸过 100%。得到草酸钪在 800℃ 煅烧 1h 得到 99% 纯度的氧化钪。以反萃液的钪原始料液计,钪的回收率 85%。

10.4.4 钛白水解母液中回收钪^[15,16]

从硫酸法生产颜料二氧化钛的水解酸废液中用萃取法回收钪的工艺较成熟,所用的萃取剂为 P_{204} 。

硫酸分解钛铁矿制取钛白时,钛铁矿中 80~87.6% 的钪转入二氧化钛的水解母液中,约含 0.02g/L 左右的氧化钪,是回收钪的很好原料。

我国广西某县的钛白粉厂,过去将水解二氧化钛的母液作为含酸废液处理排放。按生产规

模估计,每年将有近 200kg 氧化钪随废液损失掉,因此,综合回收具有很大的意义。

该厂用于制备二氧化钛颜料的钛铁矿含氧化钪为 60~80g/L,经水解得到母液组成列于表 10.10。

表 10.10 水解母液主要成分

组 分	FeO	Fe ³⁺	ZrO ₂	V ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	SiO ₂	P	TiO ₂	SO ₄ ²⁻
含量(g/L)	48~50.1	0.76~3.01	0.015	0.40	0.015~0.025	0.59	0.06	4.7~6.9	290

曾经用过调节酸度分级沉淀,或用选择性沉淀剂和离子浮选等方法,这些方法虽有一定的效果,但难于达到经济而有效的分离。

用溶剂萃取-沉淀法,经济合算地回收了氧化钪。萃取剂为 0.25mol/L 的 P₂₀₄煤油溶液,直接从硫酸体系中萃取钪。

在 TiO₂ 和铁存在下,相比,P₂₀₄浓度及萃取时间对钪回收率的影响见图 10.4。可见,适当相比和较高的 P₂₀₄浓度及合适的萃取时间有利于钪的萃取与杂质 TiO₂ 和铁分离。

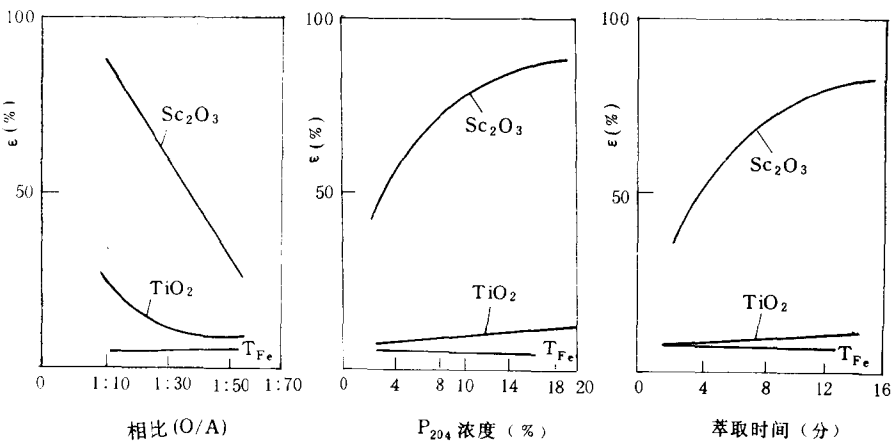


图 10.4 相比,P₂₀₄浓度及萃取时间对钪回收率影响

由于母液中含钪较低,相反杂质含量较高,有机相仍负载有杂质,且比钪还高。可用 2mol/L NaOH,相比为 1/0.5(O/A)反萃钪,使钪转变为氢氧化钪沉淀,沉淀率可达 99%以上。然后再进行二次 P₂₀₄萃取和盐酸反萃。继续调节酸度三次萃取,用含有过氧化氢的硫酸溶液洗涤,钛可以大部分除去,钪的损失仅 0.25%,洗涤结果列于表 10.11。

表 10.11 负载有机相的洗涤结果

元 素	负载有机相		洗涤效率(%)
	洗涤前含量(g/L)	洗涤后含量(g/L)	
TiO ₂	16.5	0.04	99.5
Sc ₂ O ₃	2.3176	2.3111	0.28

二氧化钛母液经过萃取、洗涤和反萃后,反萃液钪与杂质元素的比例与原液相比有了很大

的提高,钪与钛、铁、硅及锆等主要杂质的分离系数如表 10.12,这些分离系数都很大,表明它们和钪都能很好地分离。

表 10.12 钪与杂质元素的分离系数

组分	Fe	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂
原液中[Sc]/[Me]	0.00039	0.0032	0.254	1.00
反萃液中[Sc]/[Me]	428	31.0	165	119
分离系数(β)	1.09×10 ⁷	968.7	659	119

萃取和反萃得到的氧化钪纯度为 95.28%,其主要杂质仍然是 TiO₂ 和 ZrO₂ 分别含 3.1% 和 0.80%。其工艺流程见图 10.5。

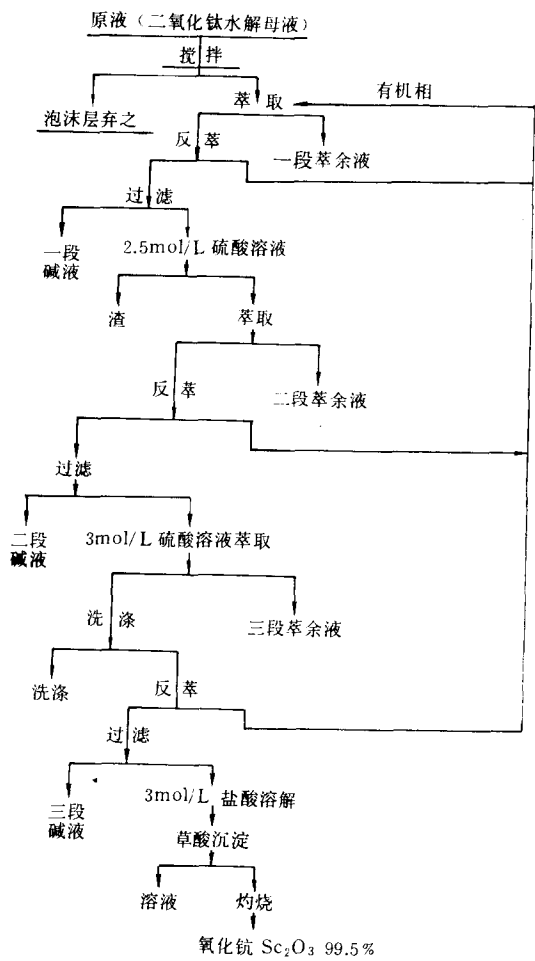


图 10.5 溶剂萃取-沉淀提取氧化钪工艺流程图

负载钪的有机相也可用 NaF 反萃,析出的沉淀用 3% 的硫酸在液/固比为 25/1 时浸出。沉淀中的钪富集 310.8 倍,主要组成 Na₃ScF₆ 的含量达 61%,三个阶段(萃取,反萃和浸出)钪的直收率为 85~90%。用碱从有机相反萃钪效果不如 NaF,得到富集物 Sc₂O₃ 只有 8~10%。

10.5 原生矿中回收钪

10.5.1 白云鄂博铁-钪-稀土矿中回收钪^[17]

在白云鄂博的贫氧化矿中 Sc_2O_3 的含量高达 120g/t, 是罕见的富钪资源, 而且储量大, 有很大的综合回收价值。

白云鄂博矿区的钪丰度高于地壳平均值的 4~8 倍。根据各种岩石和矿石的分析和统计, 各类矿石含 Sc_2O_3 为 40~160ppm, 其平均值为 82ppm, 岩石含 Sc_2O_3 的平均值为 50ppm。各类钪稀土矿石中 Sc_2O_3 含量见表 10.13^[18]。

表 10.13 各类钪稀土铁矿石中 Sc_2O_3 含量(ppm)

含钪稀土矿石	主东矿区 Sc_2O_3	西矿区 Sc_2O_3
块状钪稀土铁矿石	99	80
带状钪稀土铁矿石	155	
钠辉石型钪稀土铁矿石	169	
钠闪石型钪稀土铁矿石	96	40
白云石型钪稀土铁矿石	71	120
黑云母钪稀土铁矿石	53	50
黑云岩型钪稀土铁矿石		40
钠辉石型钪稀土矿石	103	
白云岩型钪稀土矿石	75	
辉石型钪矿石	100	
贫铁白云岩型钪稀土矿石		100
云闪岩型钪稀土矿石		60
板岩型钪稀土矿石		70
脉状含钪稀土白云石碳酸岩		50
云母岩型钪稀土矿石	61	

钠辉石型钪稀土矿石含钪量最高, Sc_2O_3 含量为 169ppm, 最低者为钠闪石型钪稀土矿石和黑云母岩型钪稀土矿石, 其 Sc_2O_3 含量均为 40ppm, 低于岩石的平均值。主要矿物含钪量列于表 10.14。

表 10.14 白云鄂博矿区各种矿物中 Sc_2O_3 含量(ppm)

矿 物	Sc_2O_3	矿 物	Sc_2O_3	矿 物	Sc_2O_3
磁铁矿	100	黄河矿	208	黑云母	300
赤铁矿	110	褐钇钪矿	320	磷灰石	327
钪铁矿	400	碳酸铈镧矿	210	硅镁钡石	21000
钪铁金红石	1540	独居石	260	方解石	80
易解石	240	钠闪石	450	白云石	30
氟碳铈矿	490	钠辉石	210	铁白云石	40
氟碳钙铈矿	400	萤 石	100		
氟碳钡铈矿	200	金云母	500		

在白云鄂博矿区的矿石中,含钪量最高的矿物是硅镁钽石和铌铁金红石^[19],分别为21000ppm和1540ppm,脉石矿物中含钪最高的矿物是金云母520ppm,其次是钠闪石450ppm。稀土矿物含钪最高的是氟碳铈矿达490ppm,其次是氟碳钙铈矿400ppm,未发现独立的钪矿物,表明钪绝大部分呈分散状态分布在各种金属矿物和非金属矿物中。

综上所述,该矿床资源有如下特点:没有独立的钪工业矿物,只有很微量的含钪硅镁钽石;铌铁金红石是金属矿物中含钪量高者,但矿物含量极微;钠闪石、金云母钠辉石是主要的硅酸盐矿物,均含微量钪;各种稀土矿物也含微量钪;磁铁矿和赤铁矿在铁矿石中占矿物量达35~38%,两种矿物也含微量钪,但钪的绝对量最大;碳酸盐矿物在白云石型矿石中,其矿物含量达36~40%,也含微量钪。因此钪的分布极为分散,这给分选回收钪带来极大困难。

长沙矿冶研究院对矿石的分选进行了研究,发现在矿物分组的磁选作业中,约有31%的钪进入强磁中矿,Sc₂O₃含量高达226.15g/t,另有30%的钪进入强磁精矿,Sc₂O₃的含量为130.80g/t,这为钪的综合回收提供了良好的前景。

在经铁、稀土、钪浮选作业后,钪主要富集在富铌铁精矿,浮选铌尾矿和铁矿石浮选尾矿中,钪进一步富集,含量达到227~240ppm。生产过程中钪的走向和选矿得到各种产品氧化钪含量及钪的回收率见表10.15。

表 10.15 选矿产品中的钪含量及回收率

矿 名	Sc ₂ O ₃ (g/t)	回收率(%)	矿 名	Sc ₂ O ₃ (g/t)	回收率(%)
强磁中矿	226.50	31.53	稀土次精矿	140.92	2.14
铁精矿	65.20	19.45	高铌铁精矿	249.92	3.99
反浮泡沫	59.56	4.14	浮选尾矿	244.15	29.00
强磁尾矿	109.23	26.59	铁正浮尾矿	227.69	13.38
稀土精矿	117.69	1.31	尾 矿	121.93	100.00

富铌铁精矿在高炉-转炉-电炉火法冶炼铌铁中,90%以上的钪进入高炉渣,含Sc₂O₃可达600ppm,可应用铁渣回收钪的工艺,浸出-萃取-沉淀-灼烧工艺,生产氧化钪。

浮铌尾矿和铁正浮尾矿主要是比重小的硅酸盐矿物和比重较大的铁矿物,可采用摇床等方法进一步富集钪,钪随硅酸盐矿物进入轻产品,然后碱溶浸出、萃取、反萃回收钪。

10.5.2 选钛尾矿中回收钪^[19]

广西某钒磁铁矿属于风化壳大型铁矿。主要矿物有钛铁矿、钒磁铁矿、石英、长石、云母及角闪石,伴生有钪和钇等元素,选矿时发现91.89%钪进入尾矿,只有5.67%和0.53%分别进入钛精矿及钒磁铁矿。尾矿中的钪,其中大部分在小于-0.05mm的原生矿泥中。选钛抛去的尾矿用XCO-79型顺控湿式强磁选机选出磁性精矿作为提取钪的原料,结果见表10.16。

表 10.16 尾矿强磁选结果

产品名称	产率(%)	Sc ₂ O ₃ 含量(%)	Sc ₂ O ₃ 回收率(%)
磁选总精矿	26.97	0.0117	47.63
磁选总中矿	6.93	0.0081	8.47
磁选总尾矿	66.10	0.0044	43.90
合 计	100.00	0.0060	100.00

由于钪主要分布于硅酸盐类矿物中,因此,可用图 10.6 所示的工艺流程图提取。

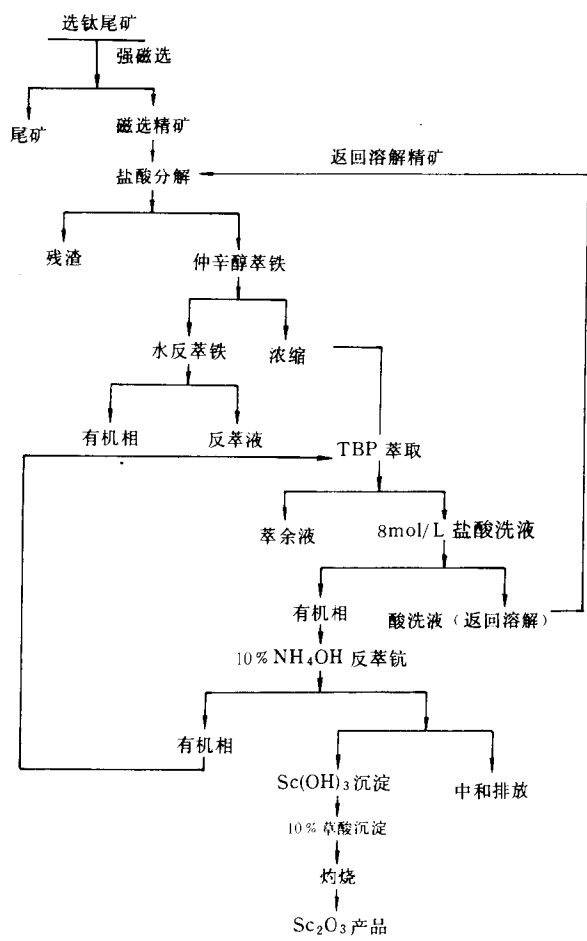


图 10.6 从选钛尾矿中提取钪的工艺流程

通过强磁选富集钪,得到含钪 Sc_2O_3 117g/t 的磁选精矿,再直接用盐酸分解,仲辛醇萃铁,浓缩,TBP 萃取,氢氧化钠反萃,草酸净化,得到纯度为 99.80% 的氧化钪,总回收率 33.25%。

张宗华等^[20]对选钛尾矿进行了回收钪的研究,采用矿石预处理-磁选及矿石加剂处理-电选法,从某选钛厂的高硅铝和高钙镁型脉石矿物的尾矿中回收钪。矿物学研究表明,尾矿中钪主要富集在钛辉石上。对尾矿的主要组成矿物的磁性、电性测定结果列于表 10.17。

表 10.17 尾矿主要组成矿物磁性和电性

内 容	钛铁矿(0.5~0.25mm)	钛辉石	铁闪石	斜长石	硫铁矿
比磁化系数 m/kg	4.2510	0.9510	0.2110	1.2510	强磁性
整流性	全整流性	负整流性	正整性	全整流性	全整流性
比导电度	2.51	2.10	3.80	2.60	2.70

主要组成矿物中单矿物的磁化系数相差1~3个数量级,因此,只要采用合适的场强,恰当的聚磁介质及选择条件是可以用电分离方法将钛辉石与其它脉石矿物分开。矿石电性上也存在差异,含钽矿物钛辉石为负整流性,其它矿物为正整流和全整流,在比导电度上也有一定差异,也可以用电选分离。

(1) 矿石预处理-磁选工艺。矿石先预处理,再经磁选,结果列于表 10. 18。

表 10. 18 矿石预处理—磁选工艺

条 件	产品名称	产率 $\gamma\%$	品位 g/t	回收率 $\epsilon\%$
场强 10. 8A	精矿	42. 87	433. 00	83. 63
聚磁介质齿板 1/3	尾矿 1	29. 12	19. 10	8. 82
给矿浓度 40%	尾矿 2	28. 21	17. 00	7. 55
流程:一粗一精	给矿	100. 00	63. 05	100. 00

预处理的目的是提高矿石磁化率差距和分选效果。常规磁选无法将精矿的钽含量提高到100g/t 以上,采用矿石预处理,则可以得到精矿品位 $\beta=123g/t$,回收率 $\epsilon=83. 63\%$ 。

(2) 加药处理——电选。通过加药剂处理,改变了矿物表面的电性,提高了分选指标,但影响电选因素很多,如分选电压、极距、辊筒、转速等,最佳工艺条件的分选指标列于表 10. 19。

表 10. 19 加药剂处理——电选工艺

条 件	产品名称	产率 $\gamma(\%)$	品位 (g/t)	回收率 $(\epsilon\%)$
+100 目	精矿	58. 81	129. 00	87. 77
$V=28. 9kV$	中矿	10. 75	58. 00	7. 28
极距 3. 2cm, 转速为	尾矿	30. 44	14. 04	4. 93
135r/min, $t=180^{\circ}C$	给矿	100. 00	86. 43	100. 00

加药剂处理改变了矿物电性,有利于矿物分选,与常规电选相比精矿品位更高,达到 $\beta=129 g/t$,作业回收率 $\epsilon=87. 77\%$,总回收率为 $\epsilon=80. 59\%$ 。

选钽尾矿采用预处理-磁选和加药剂处理-电选回收钽,均能得到较高的精矿品位和较佳回收率,说明两种工艺是可行的。

10. 5. 3 风化壳淋积型稀土矿中回收钽

风化壳淋积型稀土矿发现和工业利用已达 20 年之久,长期以来以中重稀土含量高而闻名世界。但目前为止,仅回收稀土,忽略了钽的回收。就最近的研究工作发现,有些风化壳淋积型稀土矿中钽的含量很高,并确定 Sc_2O_3 在 20~50ppm 为伴生钽矿床, $Sc_2O_3>50ppm$ 为独立钽矿床。

据徐龙飞报道^[21],江西某地风化壳淋积型稀土矿,其钽资源与含矿母岩岩性和时代分布有关,石英闪长石风化壳氧化钽含量最高,其它母岩风化壳也含有氧化钽,前者已成为独立的钽矿床,后者也达到伴生矿床的品位(见表 10. 20)。

表 10.20 江西某地钪资源与含矿母岩岩性及时代分布

岩性和地质时代	含矿母岩岩性					含矿母岩地质时代		
	混合岩花岗岩	石英闪长岩	岩浆型花岗岩	酸性火山岩	中基性火山岩	加东期	海西期	燕山期
钪矿床数(个)	2	1	4	2	1	2	1	7
矿石中 Sc_2O_3 (ppm)	22.58	50.67	23.81	20.35	20.8	22.97	50.67	22.57

钪在风化壳淋积型稀土矿中表现出很强的与铈相似性。在矿体中上层钪含量很高,下层钪含量少与重稀土在风化壳中的迁移富集正相反。钪主要以胶态氢氧化钪沉积在粘土矿中。

李永绣^[22]对风化壳淋积型稀土矿中的钪的回收进行了较系统的研究,用酸性淋洗可把胶态氢氧化钪交换下来。

江西 GX 矿是目前发现最大的含稀土钪矿床,其稀土和钪的品位达到回收要求可综合利用。作者推荐生产上可先用中性淋洗剂回收稀土,再用酸性淋洗剂回收钪的工艺,可得到含钪 0.5% 以上的钪富集物。

10.6 金属钪的制取及钪的应用

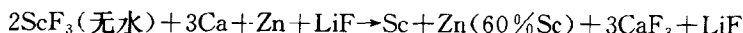
10.6.1 金属钪的制取

钪是一个活泼金属,比较容易被氧化。因此,需在氩气气氛中进行金属热还原,或用熔盐电解法来制取金属钪。

金属钪通常用钙热还原无水 ScF_3 或无水 ScCl_3 获得的。因此,在生产金属钪前,首先要用纯 Sc_2O_3 或高纯 Sc_2O_3 作原料,制备无水 ScF_3 或无水 ScCl_3 。制备金属钪主要有四种方法。

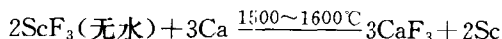
(1) 熔盐电解法。在 700~800℃ 温度下,以熔融锌作阴极,电解 KCl , LiCl 和 ScCl_3 的液态混合物,钪从阴极上析出。然后将锌蒸出,而得纯度为 98% 的金属钪。

(2) 金属热还原法。低温钙还原 ScF_3 法为



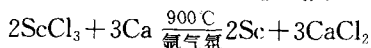
将反应组分 ScF_3 , LiF , Ca 和 Zn 的混合料置于钢质耐压器中的钽坩埚内,升温还原,待反应结束,冷却后将 Sc-Zn 与渣分开,然后蒸馏除去锌(Zn)和钙(Ca)。再在感应电炉内(Arlatm)熔炼成金属钪锭,其杂质有微量 Ti , Mg , Cu , Ca , Li , Fe , Si 和 Sn , $\text{C} + \text{N}$ 总量小于 0.01%, H 和 O 约为 8.1%。

高温钙热还原 ScF_3 法为



将蒸馏的 ScF_3 和过量 10% 的金属钙置于钽坩埚,在氩气中加热还原,开始阶段温度 850℃,其后升高到 1600℃ 使金属钪与渣分开,所得粗金属钪的纯度 > 95%,其中含 Ca 0.5%, Ta 2.5%,其后将粗金属钪约在 1500~1700℃ 下和 $1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 进行真空蒸馏。最终的金属钪产品含杂质为: Fe 0.1%, $\text{Ca} + \text{Mg}$ 约为 0.02%, Cr 0.06%, C 0.1%, $\text{N} + \text{H}$ 总量为 0.01%。

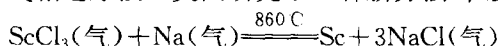
(3) 氯化钪钙还原法。反应式为



把由光谱纯 Sc_2O_3 制得的 ScCl_3 用钙在氩气氛和 900℃ 下进行还原。其后,将还原产品破碎,分别用水、苛性钠溶液、酒精和乙醚进行倾析处理,以除去 CaCl_2 , Ca , CaO , ScCl_3 和 Si 等杂质。再

将粉状金属钪进行干燥,然后在电弧炉中(氩气 $2.66 \times 10^4 \text{ Pa}$)熔炼成钪锭,其纯度为 98~99% Sc。将这种金属钪置于 $0.133 \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的高真空中, $1500 \sim 1600^\circ \text{C}$ 下,使钪升华到钼片上,升华净化钪的纯度 > 99%。

(4) 气相还原法。美国研究了一种新方法,在氩的钠气流中于 860°C 下进行气相还原:



在带有钠气流的钼管端得到了针状的钪单晶,长为 3.5mm,该法很有发展前途。

10.6.2 钪的应用

钪及其化合物具有一些优异性能。金属钪熔点高,比铝高 2.5 倍。低比重且坚固,可作宇航材料、火箭和飞机结构材料。可用作燃气轮机高温耐腐蚀合金抗氧化剂,以改变表面氧化层结构,提高氧化层与其材料的附着力。

电子技术中用氧化钪取代铁氧体中部分氧化铁可提高矫顽力,从而使计算机记忆元件性能提高。钪及其化合物是电光源优良材料之一。例如,碘化钪是制备金属卤化物水银灯的材料;氟化钪玻璃可制作光谱中红外区光导纤维。钪用来制取新型固体激光晶体——钪镓钪石榴石,该石榴石与铝石榴石振荡波长相同,但发射功率可提高三倍,可作为潜水艇用的水下激光器。

金属钪热稳定性好,吸氟性能强,已成为原子能工业不可缺少的材料,用钪片制成的氟钪靶装在加速器中,可进行各种核物理实验,装在中子发生器中可产生高能中子,是活化分析、地质探矿等中子源。钪经过照射可获得放射性同位素 Sc^{46} ,它是优良的示踪剂和治癌射线源。

在化工生产中,用钪的化合物作酒精脱氢及脱水的催化剂。此外,也用作生产乙烯和由废盐酸生产 Cl_2 的高效催化剂等。

氧化钪还能制成电子管阴极,大大加热线电子发射,提高电子管阴极寿命,从而适应当前显像管、显示管、投影管向高清晰度、高亮度大型化方向发展的需要。

钪的倍半亚硫酸盐用作半导体材料,钪也作超导和铁磁材料及高效燃料电池材料。

钪在冶金工业中,主要用于制造合金作添加剂,以改善合金的强度、硬度和耐热性能,少量钪可显著改善铸铁的性能,因此钪是铁的优良改性剂。少量钪加入铝中可改善其强度及耐热性,在碳化钛中有少量 ScC 可明显提高 TiC 的强度,也用作高温钨和钼其合金的添加剂等。

金属及其化合物价格极为昂贵,这使钪的应用受到极大限制,因此,钪还有许多优越的性能有待钪能大量生产后,才能开发应用。

10.7 回收钪的展望

钪是极为贵重的稀土金属,很少独立的矿床,几乎都是作为伴生矿存在于许多矿石中,可综合回收钪。由于矿石冶炼时,钪都进入了冶炼渣,并得到富集,因此,从冶炼炉渣中回收钪极为重要。

大型铁矿和铝土矿中的钪回收值得重视,因为它处理量大,相对钪的量也大,深入研究从它们的渣中回收钪,具有极其重要的意义。

风化壳淋积型稀土矿中钪的回收,工艺相对比较简单,是很有前景的钪资源。但由于目前贮量和地质普查工作不够全面,回收工艺也有待改进。因此,要加强这方面的工作,使这种矿中的钪在回收稀土时得到综合利用。在对江西稀土矿产品分离稀土,对富钪的稀土产品,应加上

回收铕的工艺,以便得到高纯度的氧化物。此外,提铈的渣和废液中回收铕是目前较经济的方法之一,铕的回收成本特别低,也应受到重视,加强回收工艺的研究。

铕具有许多特性,因而应用前景广阔,但由于其昂贵,产量低,严重地影响了该元素的新应用开发和推广,一旦研究出较易的分离提纯方法,提高产量,铕元素必将对人类的物质文明建设起着更重要的作用,这需要选矿专家、冶金专家及化学工程专家共同努力。

参 考 文 献

- [1] 柯家骏,化学通报,1981, No. 10, 48。
- [2] 易宪武等,无机化学丛书,第七卷,铕与稀土元素,科学出版社,1992, 3~148。
- [3] 马惠昌等,化学学报,1964, Vol. 30, No. 4, 388。
- [4] 张宝琦等,稀有金属与硬质合金,1988, No. 2, 28。
- [5] 黄机炎,稀土,1989, No. 2, 39。
- [6] 徐进修,广西冶金,1986, No. 2, 45。
- [7] 薛明珍等,核化学与放射化学,1991, Vol. 8, No. 3, 163。
- [8] C. T. Horovitz, et al., Scandium, Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology, 1975, Academic Press。
- [9] 许绍权,稀土,1984, No. 2, 45。
- [10] 许绍权,矿产综合利用,1984, No. 2, 15。
- [11] 傅世业,稀土,1983, No. 1, 37。
- [12] Guo Gongyi et al., J. of Metals, 1988, Vol. 40, No. 7, 28。
- [13] 邱京旺,矿产保护与利用,1989, No. 1, 46。
- [14] 柯家骏等,化工冶金,1980, No. 1, 74。
- [15] 何永富等,矿产综合利用,1983, No. 3, 1。
- [16] C. A. Cernohob 等,国外稀有金属,1985, No. 1, 25。
- [17] 陈泉源等,矿冶工程,1992, Vol. 12, No. 1, 45。
- [18] 梁有彬,稀土,1986, No. 6, 54。
- [19] 林维联,矿产综合利用,1984, No. 2, 45。
- [20] 张宗华等,全国首届工艺矿物学会议论文集,1990, 161~172。
- [21] 徐龙飞,中国稀土学会第二届稀土年会会议论文集,第一分册,1990, 7。
- [22] 李永绣等,全国风化石淋积型稀土矿学术会议论文集,赣州,1992, 20。

第十一章 稀土矿的分解及冶炼

稀土矿石经过分选后,大量的伴生矿物和脉石矿物被剔除,稀土得到大幅度的富集。分别以独居石、氟碳铈矿、混合矿、磷钇矿和褐钇铈矿等稀土矿物为主的精矿产出,稀土含量很高。例如独居石精矿含 REO 高达 60% 以上,氟碳铈矿精矿含 REO 甚至可达 70%。

分选出的精矿除低磷的单一氟碳铈矿可直接投入冶炼炉,用于火法冶炼稀土硅铁合金和稀土硅镁等合金外,大部分的稀土精矿,则必须处理转化为混合氯化稀土、混合硝酸稀土、混合硫酸稀土或混合氧化稀土作为稀土进一步深度加工的原料。

目前,在我国采用的稀土分离技术中,主要在盐酸体系中进行溶剂萃取。因此,稀土精矿必须分解制备成氯化稀土才能供分离生产用。

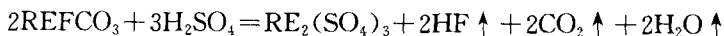
11.1 稀土精矿的分解冶炼方法^[1]

稀土精矿的分解是一个复杂的多相化学反应,不同稀土矿的分解方法不同,而且稀土矿的纯度也对分解收率有直接的影响。一般来说,对常见的稀土矿,诸如氟碳铈矿、独居石或混合矿(白云鄂博稀土矿)主要用酸法或碱法,也可用新近发展并逐步完善的氯化法。其它稀土矿主要用碱法,例如磷钇矿用加压碱法分解。

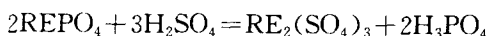
11.1.1 酸法

稀土矿物和硫酸高温焙烧发生化学反应,稀土矿物分解生成可溶性的盐类,然后用水浸取稀土盐。

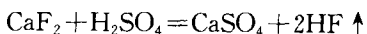
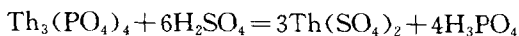
稀土精矿中不同程度地含有重晶石、萤石、硅酸盐矿物、碳酸盐矿物(CaCO_3 , BaCO_3)和铁矿及锰矿物等。在焙烧过程中,稀土精矿中的杂质,诸如萤石,转化为难溶的硫酸钙和氟化氢,其中部分氟化氢会和硅酸盐矿物作用生成氟化硅(SiF_4),铁和锰矿物也不同程度地分解并转变成硫酸盐,碳酸盐矿物则转变成硫酸盐。唯有重晶石不发生变化。在整个焙烧过程发生的化学反应有



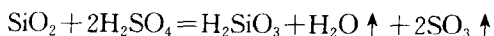
氟碳铈矿



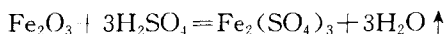
独居石



萤石



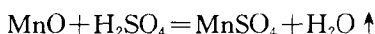
石英



铁矿物

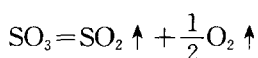
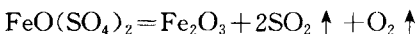
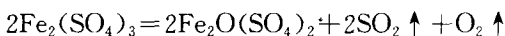
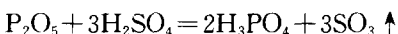
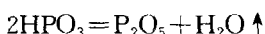
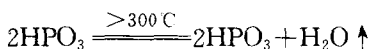
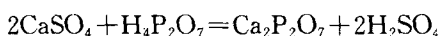
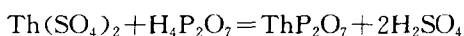
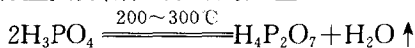


碳酸盐矿物



锰矿物

此外,还有盐类分解产物的副反应



在上述众多的反应中,除氟碳铈矿和独居石与硫酸反应为所需的外,其余是副反应,消耗硫酸不利于生产,特别是伴生矿物的存在不仅耗去硫酸,而且给浸取液除杂带来麻烦,因此,提高稀土精矿的纯度是降低稀土分解硫酸消耗和简化后处理的关键。

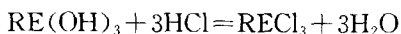
焙烧产物用热水浸出,浸出液含 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, MnSO_3 , 包括可溶性的硅酸盐等。采用硫酸复盐沉淀将稀土和钍沉降下来与杂质分离。该法能适用于以轻稀土为主的稀土矿物,少量的中稀土和重稀土可被轻稀土硫酸复盐生成沉淀时一起被夹带下来。稀土硫酸复盐的溶解度随温度升高而降低,因此硫酸钠作为复盐的沉降剂进行沉淀稀土硫酸盐时,控制温度为 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 对稀土回收有利。

稀土硫酸复盐难溶于酸,但用 $20 \sim 30\%$ 的氢氧化钠溶液可将其转变成稀土氢氧化物:



同样钍的复盐也转变成氢氧化钍($\text{Th}(\text{OH})_4$)。一般用超过理论量 10% 的氢氧化钠并在接近沸腾温度下搅拌反应 $1 \sim 3\text{h}$, 然后静止沉降,这样有利于固液分离。

氢氧化稀土用盐酸溶解得到稀土氯化物



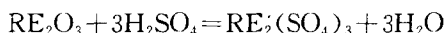
在碱性中,铈转变成四价铈,可加些过氧化氢使其还原为三价铈加速溶解,同时部分 Fe^{2+} 也转变成 Fe^{3+} , 然后控制 $\text{pH} = 4.5 \sim 5$, 让 Fe^{3+} 和 Th^{4+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀除去。

由氢氧化稀土带来的少量硫酸根,可加入少量 BaCl_2 , 让其生成 BaSO_4 除去,得到净化的氯化稀土母液,浓缩结晶就可得到带结晶水的氯化稀土固体。

11.1.2 碱法

碱法分为碳酸钠焙烧法和浓氢氧化钠溶液分解法。

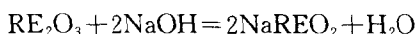
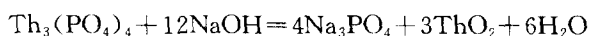
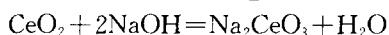
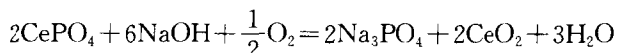
(1) 碳酸钠焙烧法。稀土精矿和碳酸钠混合均匀后,在回转窑内焙烧稀土矿物分解。若在氧存在下焙烧,铈被氧化成四价铈。氟碳铈矿在碳酸钠存在下于 600~700℃ 下焙烧发生下列反应:



稀硫酸的浸出液制备混合氯化稀土,与浓硫酸焙烧法相似,也是通过沉淀硫酸钠复盐,碱转化盐酸溶解,中和除杂和浓缩等步骤。

(2) 氢氧化钠分解。用氢氧化钠分解稀土矿物是一种经典的分解方法,其分解方式有熔融态氢氧化钠分解法,液态氢氧化钠分解法和电场氢氧化钠分解法。

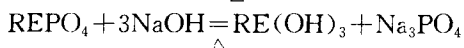
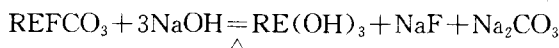
1) 熔融法。用熔融固体氢氧化钠分解独居石时,反应温度为 350℃,体系发生下列反应:



在熔融状态下,大部分稀土是以稀土酸盐的形式存在。它难溶于酸,但在含氟的水溶液中能很好地溶解,由于给体系引进了氟离子对后续工序处理是极为不利的,所以很少用含氟溶液去溶解稀土酸盐。

现在主要用盐酸优先溶解或硝酸溶解,滤去沉淀渣,用钠盐沉淀除去滤液中的镭。净化液溶剂萃取除去钍、铀、铁等非稀土杂质,用盐酸反萃,并将稀土分为轻、中、重三组氯化稀土。但由于分解产物难溶于酸,分解设备复杂,操作环境差,现已一般不常采用。

2) 浓氢氧化钠法。它又称氢氧化钠湿法,在分解稀土精矿时,发生下列反应:



氢氧化钠湿法分解稀土精矿工艺,具有稀土收率高,分解设备简单,操作环境好等优点。目前世界上许多国家仍采用这种方法处理独居石和其它矿物。湿法的主要缺点是:分解时间长,一般要在 4h 以上,能耗大,设备利用率差,使用寿命短,此外氢氧化钠用量大,分解独居石,氢氧化钠用量是精矿量的 1.3~1.4 倍,分解混合型稀土矿时,氢氧化钠用量为精矿量的 1.2~1.25 倍。

当氢氧化稀土浓度大于 60% 时,可使稀土矿物反应的速度大大加快,即分解时间可由 50% 的氢氧化钠溶液的 4~6h 降为 30min,氢氧化钠用量也可以从精矿量的 1.2~1.4 倍降低到 0.8~0.9 倍,分解温度在 160℃ 以上,这样得到的氢氧化稀土较容易地溶解在盐酸中。

3) 电场氢氧化钠分解法。1981 年以来,日本研究出所谓的半开式直接法、间接法和湿法放电冶炼,利用稀氢氧化钠溶液,中频脉冲式火花放电,在 40℃ 下分解 15min,稀土的酸溶出率为 84~92%。

1982 年以后北京有色金属研究院研究成功了交变电场氢氧化钠分解法,用于包头混合稀土矿的分解,并使之产业化。与传统氢氧化钠湿法相比,最大的优点是高效,安全,低成本。即以电极加热代替了蒸气夹层碱煮器,大大提高了热效率,使分解时间由 6~12h 缩减到 2h,这种加热方式不会因为氟对碱煮罐的内壁腐蚀,引起内壁钢板强度局部降低而导致碱煮罐爆炸,

这种加热方式还降低了碱耗,使成本降低。目前这种方法还在包头等地一些工厂采用。

11.1.3 氯化法

在高温和碳存在下,用氯气分解精矿,稀土及其它有价元素同时转变成氯化物。根据氯化物沸点(表 11.1)之间的差异同时得到三种产物:①低沸点的产物,诸如铀、铈、钽、钽、铁和硅等氯化物以气体状态逸出炉外,经综合回收及净化后排空;② 稀土及钙、钡等碱土金属氯化物或熔体流入氯化物熔盐接受器;③ 未分解的矿渣与碳渣等高熔点成分变为氯化残渣。

金属矿物原料的氯化方法大致可分为沸腾床氯化法、熔盐氯化法和团矿氯化法三种。但就目前为止,由于设备和工艺问题,研究和应用于稀土精矿氯化分解仅有团矿氯化法。

稀土精矿与碳及粘合剂拌匀后粘结成球团,在竖炉中进行氯化。只要精矿中非稀土杂质氯化的沸点与稀土氧化物的沸点相差极大,那么就可直接得到稀土氯化物产品。

表 11.1 部分氯化物的沸点和熔点

名 称	化学式	沸点(℃)	熔点(℃)	名 称	化学式	沸点(℃)	熔点(℃)
四氯化硅	SiCl ₄	57	-69	氯化镧	LuCl ₃	1480	895
四氯化锡	SnCl ₄	113	-30	氯化铈	YbCl ₃	分解	857
四氯化钛	TiCl ₄	136	-30	氯化铈	TmCl ₃	1490	824
三氯化铝	AlCl ₃	192	180	氯化铈	ErCl ₃	1500	777
五氯化铌	NbCl ₅	240	194	氯化钇	YCl ₃	1510	703
五氯化钽	TaCl ₅	242	221	氯化钪	HoCl ₃	1510	721
磷	P	280	44	氯化镨	DyCl ₃	1530	657
三氯化铁	FeCl ₃	319	304	氯化铈	TbCl ₃	1550	591
四氯化锆	ZrCl ₄	331	升华	氯化钡	BaCl ₂	1560	962
六氯化钨	WCl ₆	347	275	氯化钪	GdCl ₃	1580	612
四氯化铀	UCl ₄	792	590	氯化镨	EuCl ₃	分解	626
四氯化钍	ThCl ₄	920	765	氯化钪	SmCl ₃	分解	681
二氯化铅	PbCl ₂	954	501	氯化钙	CaCl ₂	1600	772
三氯化铈	ScCl ₃	967	-	氯化铈	NdCl ₃	1690	773
氯化亚铁	FeCl ₂	1026	670	氯化镨	PrCl ₃	1710	779
二氯化锰	MnCl ₂	1190	650	氯化铈	CeCl ₃	1730	805
氯化钠	NaCl	1465	800	氯化镧	LaCl ₃	1750	855
氯化镁	MgCl ₂	1412	708	氯化镭	RaCl ₂	-	1000

(1) 制团和高温氯化工艺。稀土精矿、碳粉(或石油焦)混合粘接压制成球团后,干燥再焦化。焦化的目的是使球团有较好的机械强度,焦化过程中逸出挥发组分,使球团孔隙度增加,以致氯气能通过球团中,增大接触面积,从而有利于氯化反应的进行。焦化后的矿粒球团可直接进入炉内氯化,其工艺流程见图 11.1。

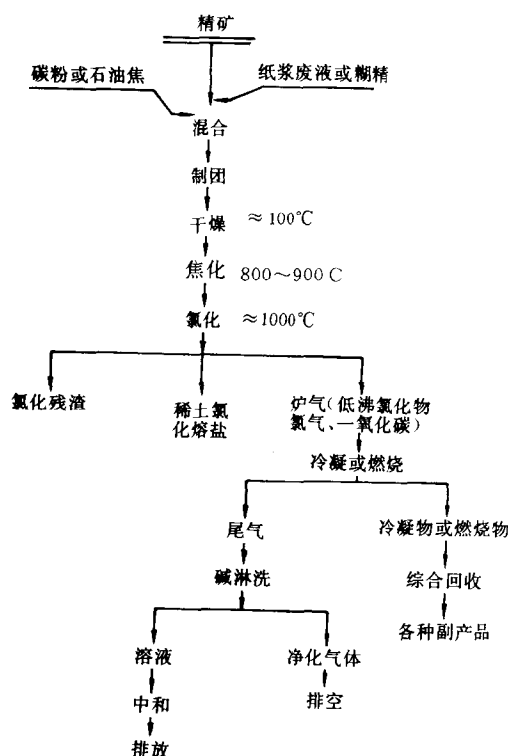


图 11.1 制团-高温氯化原则流程

(2) 氯化机理。对于大多数高价金属氧化物,例如 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 和 HfO_2 , 直接氯化是难以进行的, 它们的直接氯化的标准自由能是正值见表 11. 2。

表 11. 2 金属氧化物直接氯化 and 碳氧化反应的标准自由能 ΔG

氯化反应	ΔG° , kJ	
	500°C	1000°C
$\frac{1}{5}\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{5}\text{Nb}_2\text{Cl}_5 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+204.64	+195.35
$\frac{1}{5}\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{5}\text{Ta}_2\text{Cl}_5 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+246.48	+201.38
$\frac{1}{2}\text{TiO}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{TiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+79.496	+66.526
$\frac{1}{2}\text{ZrO}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{ZrCl}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+90.144	+71.023
$\frac{1}{2}\text{HfO}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{HfCl}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+47.698	+30.962
$\frac{1}{2}\text{SiO}_2 + \text{Cl}_2 = \frac{1}{2}\text{SiCl}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+101.671	+89.538
$\text{MgO} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+16.736	+25.941
$\frac{1}{3}\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{CeCl}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-42.179	-17.322
$\text{FeO} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-31.789	-21.757
$\text{MnO} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-51.463	-41.422

续表 11.2

氯化反应	ΔG°_c kJ	
	500 C	1000 C
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	-180.33	-224.555
$\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}CO_2$	-197.778	-198.071
$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	-215.183	-171.544

在碳存在下,碳是一个还原剂,其氯化反应的自由能变化 ΔG°_M 是金属直接氯化反应和碳氧化反应自由能变化 ΔG°_c 之和。

$$\Delta G^\circ_{\text{氯化}} = \Delta G^\circ_M + \Delta G^\circ_c$$

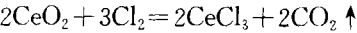
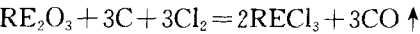
于是,使许多金属的氯化自由能发生变化,成为负值,氯化得以实现。此外碳与氧生成一氧化碳,使氧的活度大大降低,也促进了氯化反应加快进行。在氯化反应中,高温生成一氧化碳,低温有利于生成二氧化碳。

单一稀土氧化物氯化反应表明,在碳存在下,较低温度(400~500℃)得到的产物主要是氯化物(REOCl),在高温下(600~800℃)主要生成氯化物,而且温度愈高,反应速度愈快。因此,稀土氯化一般在 800℃ 以上进行,甚至在 1000~1200℃ 以氯化氟碳铈矿。高温氯化不仅能提高生产能力,而且能使低沸点产物挥发干净,从而保证氯化物产品质量。

(3) 氟碳铈矿氯化。在焦化和氯化中氟碳铈矿发生分解脱除二氧化碳反应:

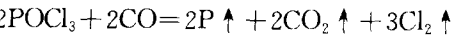
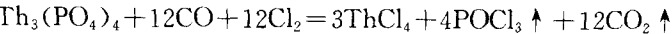


因此,氟碳铈矿的氯化反应实质上是氧化物与氯气的反应:



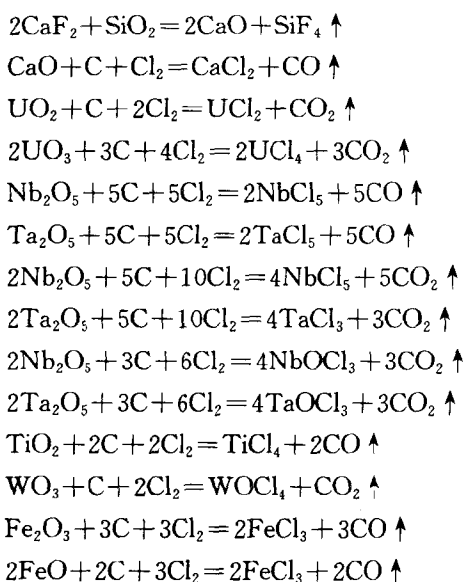
当用水溶解氯化后得到氯化产品时,发现有 8~15% 的酸不溶物,这表明氟碳铈矿的氯化不是这么简单,还伴生有稀土氟化物。为了解决这个问题,可在氯化之前加入“氟交换剂”,例如 SiO_2 ,使氟与 SiO_2 作用生成 SiF_4 ,因其沸点低(-95℃),氯化时进入炉气,从而达到除氟的目的。此外硅、磷、硼、铝、砷、锑及其某些化合物都可作为“氟交换剂”,它们在精矿中的少量存在,对于含氟的稀土物料氯化是十分有利的。

(4) 独居石的氯化。其主要氯化反应为



独居石的氯化反应是复杂的,在 900℃ 的氯化条件下,各个时期逸出的气体中,带有不同的磷化合物,按氯化开始顺序分别得到元素磷,三氯化磷和氯化磷等分子化合物。在实际生产中会因条件变化而改变。

(5) 伴生矿物的氯化。稀土精矿中主要伴生矿物有萤石、铁矿、铀、铌、钽、钛和钨矿物,它们在氯化中同样发生化学反应:



为使铁全部变成低沸点的 FeCl_3 ，氯气必须过量，否则易生成高沸点的 FeCl_2 ，使稀土氯化物产品中铁含量增加。

(6) 混合矿(白云鄂博矿)氯化。混合矿稀土精矿加碳高温氯化也能得到较高的稀土氯化率，稀土直收率(水溶性稀土)超过 80%。精矿中萤石和重晶石也氯化成氯化物，因沸点与氯化稀土相近而留在产品中。用含 REO 40% 精矿氯化所得产品化学分析结果为： RECl_3 65~70%， CaCl_2 14~18%， $\text{BaCl}_2 + \text{SrCl}_2$ 15~19%， ThO_2 0.05%，水不溶物 2%。

氯化产品虽然碱土金属较多，但能作为电解生产稀土金属的原料，曾在 3000A 电解槽内连续电解，平均电流效率 30%，稀土金属回收率 80%，但由于碱土金属在电解质中积累需要经常更换电解质，给工业生产带来不便。

混合精矿中铁含量较高，氯化过程呈气态氯化铁挥发在炉外冷凝，不过铁钪分离效果不好，氯化铁中铁含量较高影响综合回收。因此，采用精矿预先碳高温还原去铁，钪集中于含磷生铁。再用除铁后的稀土渣高温氯化，就可大幅度减低氯化作业中冷凝部分负担，磷含量也相应降低。某一混合矿及其脱铁渣化学分析数据列于表 11.3。

表 11.3 混合精矿与脱铁渣(%)

组 分	REO	ThO ₂	Nb ₂ O ₅	CaO	Ba(Sr)O	Fe	TiO ₂	
精 矿	33.56	0.156	0.092	9.39	8.25	17.20	0.47	
脱铁渣	47.00	0.183	0.084	22.02	12.45	0.53	0.94	
组 分	MnO ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	C	F	SO ₂	P ₂ O ₅
精 矿	0.39	0.51	微	0.22	—	7.49	5.41	4.72
脱铁渣	0.29	5.10	—	—	0.78	12.1	1.72	1.92

将脱铁渣破碎，用石油焦作为还原剂，以渣碳比为 13:9 混合于 900~1050℃ 下用氯气氯化，稀土氧化率大于 96%，直收率 80% 左右，稀土氯化物产品含量为 REO 34~38.1%， CaCl_2 30.7~31.2%， BaCl_2 13.1~19.0%， MgCl_2 0.98~1.1%，Fe 0.06~0.13%， ThO_2 0.05~0.07%，F 3.88~5.38%，水不溶物 22.38~24.8%，氯化残渣是铁渣重量的 3~7%，可见稀

土产品中钙钡等碱土金属同样偏高,但也能电解出金属。

混合矿高温氯化产品有下列三个特点:① 产品中碱土金属含量高,对于品位较低的稀土矿,产品中稀土含量比湿法工艺还低,限制了产品用途,因此今后要用高品位的稀土精矿 60% REO。② 钍的分布比较分散,氯化钍挥发不完全,即使氯化温度达到 1000℃,物料中的钍也仅挥发 50~60%,导致电解出的稀土金属中钍含量为 0.3~0.5%,放射性偏高。③ 脱铁渣氯化后,稀土氧化物中水不溶物相当高,组成为 REO 54.76~59.39%,氟 16~21.23%,镁 0.84~1.43%,钍 1.22~1.70%,钙 1.47~1.74%等。总之混合稀土矿的高温氯化分解仍需进一步研究,以便完善并应用到生产中去。

11.1.4 酸法、碱法及氯化法比较

酸法、碱法及氯化法分解稀土精矿,各有其优缺点,归纳于表 11.4。

表 11.4 酸法、碱法及氯化法分解稀土精矿比较

方 法	优 点	缺 点
酸 法	① 稀土精矿品位适应范围广 ② 分解率较高,可达 95% 以上 ③ 杂质去除完全,产品质量稳定 ④ 易实现连续操作及自动控制	① “三废”排放量大,尾气难处理 ② 有害气体多,污染环境 ③ 设备易被腐蚀,生产条件差 ④ 所用化工材料品种多,数量大
碱 法	① 工艺流程短,与酸法比设备较简单 ② 操作简便 ③ 能综合回收稀有价元素 ④ 化工材料消耗少,品种亦少 ⑤ 无废气排放,对环境污染较轻	① 对精矿要求严格,要求稀土精矿品位大于 REO 55% ② 废液排放和处理量大 ③ 处理含氟稀土矿物对设备腐蚀严重
氯化法	① 流程短,工艺简单 ② 稀土回收率高,可达 90% ③ 产品无结晶水,可直接电解生产金属 ④ 几乎适应所有的稀土矿物	① 设备要求高,要严格密封 ② 操作环境恶劣,易氯气中毒 ③ 尾气组成复杂,难以回收和处理及净化 ④ 放射性钍分散,对产品质量有影响 ⑤ 稀土精矿品位要求高

11.2 主要稀土精矿的分解

主要稀土精矿有氟碳铈矿、独居石和混合矿,它们占稀土资源的 70% 以上。下面讨论这些矿分解生产氯化稀土。

11.2.1 氟碳铈矿分解

氟碳铈矿是一种重要的稀土矿物,是稀土铈组的主要来源。它的特点是稀土含量高,钍含量低,铈组稀土极高等,见表 11.5。

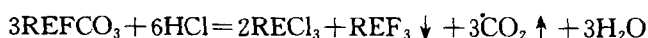
表 11.5 氟碳铈矿(精矿)化学组成和稀土配分

组 成	REO	ThO ₂	F	CaO	BaSO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	灼减	
含量(%)	63~72	<0.1	5~5.5	0.5~1	0.5~1.0	0.3~0.5	0.5~1	15~21	
稀土元素	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	其它稀土
含量(%)	31.0	50.5	5.0	12.9	0.62	0.11	0.2	0.05	0.02

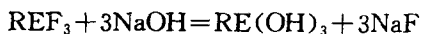
氟碳铈矿矿物粒度粗大,易于选别,多用含 REO 360~70% 的精矿作为提取稀土的原料。

氟碳铈矿容易分解,往往根据不同的产品方案选择不同的处理方法,主要有盐酸-氢氧化钠制取混合氯化稀土和氧化焙烧-盐酸-萃取-浸出制备单一稀土和富集物。下面重点介绍前一种方法。

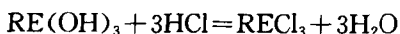
精矿先用稀盐酸溶解除去方解石和毒重石等碳酸盐矿物,然后用过量的浓盐酸分解精矿,使氟碳铈矿中发生下列反应:



分解后用水洗涤沉淀渣 REF_3 , 溶液中主要是氯化稀土。洗涤后的氟化稀土用氢氧化钠转化为氢氧化稀土,即



洗涤沉淀后,用上步溶解氯化稀土含盐酸溶液溶解沉淀,反应如下:



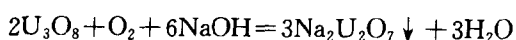
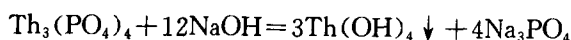
溶解完毕,控制溶液 pH 为 3.0 进入除杂工段,先用过氧化氢氧化(Ⅱ)价铁为(Ⅲ)价铁除去,少量硫酸除铅,氯化钡除硫酸根,加热使它们形成复杂的沉淀渣除去。这时 ThO_2 等放射性物质都转入废渣中,虽然废渣量小,但放射性较强,应妥善处理。除去杂质后的溶液,经浓缩结晶可得到混合氯化稀土产品,其组成为 $\text{REO} \geq 46\%$, $\text{CaO} \leq 1.0\%$, $\text{MgO} \leq 1.0\%$, $\text{SiO}_2 \leq 0.05\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.05\%$ 及极少量的 ThO_2 。其原则工艺流程见图 11.2。

11.2.2 独居石分解

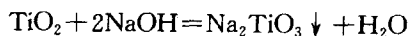
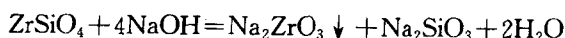
独居石是稀土和钍的磷酸盐,其精矿中独居石矿物含量可达 95~98%,此外还含有少量金红石(TiO_2)、钛铁矿(FeTiO_3)、锆英石(ZrSiO_4)以及石英(SiO_2)等其它矿物。

独居石是以轻稀土为主,但比混合型轻稀土矿含中重稀土高,除回收稀土外,钍、铀和磷等元素都具有综合回收价值。独居石的分解可用氢氧化钠碱液处理,或用浓硫酸高温焙烧法分解,但工业生产主要是常压氢氧化钠分解法。

(1) 常压氢氧化钠分解法。在氢氧化钠分解独居石时,稀土和钍与氢氧化钠生成难溶于碱液的氢氧化物,磷转变成可溶性的磷酸三钠,许多杂质也生成可溶性的化合物进入溶浆。分解发生的主要反应为



杂质反应为:



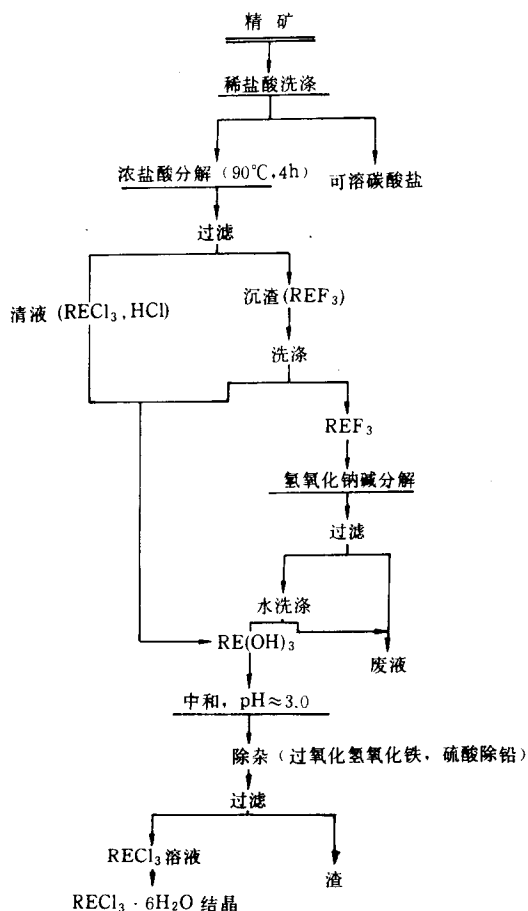
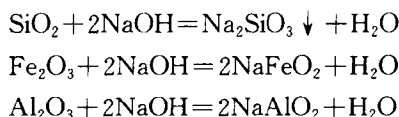


图 11.2 HCl-NaOH 法分解氟碳铈矿原则工艺流程



反应中生成的硅酸钠形成粘稠状,特别在硅、钛杂质含量较高的情况下,分解过程凝聚的高分子胶状化合物,使反应体系膨胀,粘度变大,如不及时处理,碱溶浆甚至会造成水泥状的污垢,在反应锅壁与底部结块,使搅拌困难。这种现象通常叫做发胀事故,可加入新鲜碱液,以降低粘度。

另外,碱分解独居石过程中还会发生“冒槽”现象,即碱分解液大量外溢。原因是由于精矿中硅等杂质含量较高,反应物发粘,分解产生的气体不易散出,当反应过激时便引起“冒槽”。可用加快进料速度,降低反应温度,或者加入 50% 氢氧化钠溶液,就能起到暂时降低温度的作用,这样可暂时防止“冒槽”。

总之,只有提高精矿独居石纯度,降低杂质的纯度,才是消除“发胀”或“冒槽”的根本措施。碱液与独居石反应属于液固反应,独居石的粒度对反应速度和转化率有很大影响,一般要使独居石在较短时间内分解完全,必须先将精矿磨细,生产上用湿球磨将精矿磨到 300~325 目进行分解。

高浓度的碱液对独居石的分解有利,一般控制在碱液近沸腾的温度下。例如利用 50% 氢氧化钠溶液,宜在 140℃ 下搅拌进行。碱液浓度过高,不便在管道内输送,容易结垢堵塞管道。因此,为了保证独居石与碱液反应时的流动性,一般选用 50% 的氢氧化钠溶液。

生产实践表明,50% 的碱液,经 5h 处理,独居石的分解率就可达到 97% 以上。

分解后的产物属于很浓的浆体,为了便于固液分离,先用少量热水稀释反应物,并在 70℃ 下保温陈化,以利于固体氢氧化物的凝聚和沉降,低于 60℃ 磷酸三钠就析出。

分离出的氢氧化物固体,用水洗涤除去吸附的磷酸盐,有利于制备纯度较高的稀土、钍和铀等化合物。

混合氢氧化物沉淀主要是氢氧化稀土和少量钍、铀和铁等,根据稀土在盐酸中更易溶解的特点,控制溶液的 pH 值,使稀土先溶解出,以便和放射性元素钍、铀及铁分离。先用工业盐酸控制 pH 到 2.5~3.5,使稀土和部分钍、铀溶解,然后再用碱溶浆将 pH 调到 4.5,此时钍、铀、铁等元素又沉淀下来,这样可使稀土收率达到 90%,而且溶液中非稀土杂质含量低,符合制备混合氯化稀土要求。pH 值调好后煮 1h,以保证钍、铀沉淀完全。值得一提的是,这种方法溶解后,稀土的配分不发生变化,达不到稀土分组的目的是。

剩下沉淀渣，稀土约含总稀土的 10%，混有钍、铀等。这可用溶剂萃取法回收稀土，同时也可进一步使铀、钍分离并加以回收。

在优先溶解法中，溶解液混有少量的镭，要用硫酸钠和氯化钡沉淀除去。这些滤液可用 P₂₀₄ 萃取分组，或者直接浓缩制备氯化稀土，其工艺流程见图 11.3。

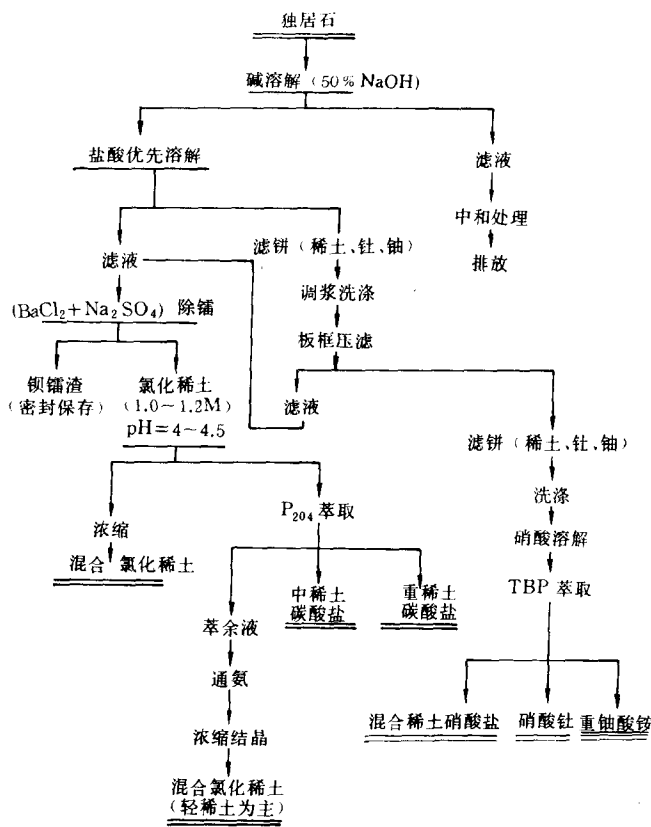
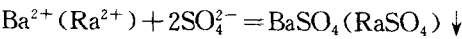


图 11.3 氢氧化钠-盐酸优先溶解工艺

盐酸优先浸出剩下的滤饼还可以用盐酸全溶，然后用 P₃₅₀ 萃取铀、铁和钍，稀土留在萃余液相，还有 4.5~5mol/L 的盐酸，再反回优先浸出碱溶浆工序循环使用。使整个流程的稀土都汇集在优先浸出的浸出液中，由于独居石浸出液杂质多，增加了净化工序，使整个流程复杂化了。镭是一个放射性元素，氧化稀土滤液中含镭，必须先沉淀除去。目前普遍采用硫酸钡共沉淀除镭的工艺见图 11.4。

硫酸钡沉淀之所以能将镭载体入沉淀中，这是由于镭、钡属于同一族元素，它们的离子半径相近($Ba^{2+} 1.38 \times 10^{-10}m$, $Ra^{2+} 1.42 \times 10^{-10}m$)，因此存在类质同晶现象，硫酸钡沉淀的同时能将镭载带下来，其反应方程式为



当硫酸和氯化钡的摩尔比为 3 : 1 时，进入 BaSO₄ 沉淀中的镭达 92%，可以除去大部分镭。当沉淀完毕就让沉淀在母液中陈化一段时间，这有利于固-液分离，同时也能解决沉淀滞后问题，使镭除得更干净。

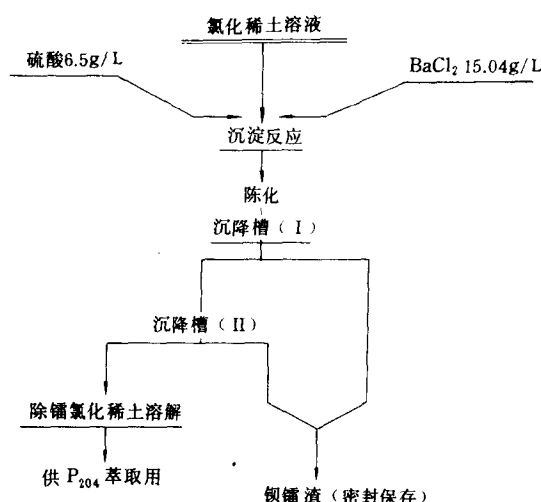
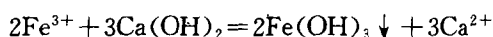
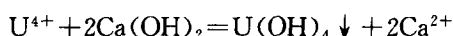
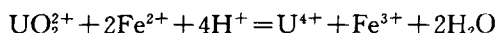
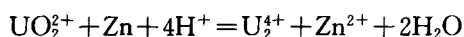


图 11.4 共沉淀除钡工艺流程

氢氧化钠分解独居石的碱液一般约含 2mol/L 的氢氧化钠和五氧化二磷 20g/L。可采用浓缩的方式提高碱的浓度。当溶液中氢氧化钠浓度大于 36% 时,磷酸三钠的溶解度小于 0.3%。因此,浓缩后的碱液冷却后即析出含水的磷酸三钠化学式为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体。生产上是将含磷碱液置入列文蒸发器中浓缩,然后水冷却,搅拌结晶。这种磷酸三钠往往含有放射性物质,主要是 UO_2^{2+} ,必须除去。

用锌粉还原或者用硫酸亚铁,再用石灰水将铀沉淀,铀进入沉淀渣,反应方程式为



在这个反应中,加入硫酸亚铁不仅仅是作为还原剂,更重要的是它生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀作为载体,吸附含量很小的铀从而达到除去的目的。

除铀后的溶液再蒸发结晶就得到洁白的磷酸三钠,放射性物质低于允许范围。

磷酸三钠结晶后的碱液用石灰水除去硅,再送回配碱液作为循环使用。

由此可见,常压氢氧化钠分解独居石精矿的工艺不仅十分成熟,而且具有设备简单,反应温度低,混合氢氧化钠易溶于酸和精矿分解率大等特点,但也存在精矿要细磨和碱溶时间长的缺点,为此又研究出了加压碱液热解法(压热法),热球磨法和碱熔融法。它们对独居石碱分解方式比较列于表 11.6。

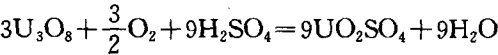
表 11.6 各种碱分解方式比较

分解条件	碱液分解			碱熔融
	常压法	压热法	热球磨	
精矿粒度	—300 目	97%+200 目	98%+200 目	98%+200 目
氢氧化钠(重量比)	1.3~1.4	1~1.5	1	1

续表 11.6

分解条件	碱液分解			碱熔融
	常压法	压热法	热球磨	
浓度(%)	50	55~65	45	固体碱
压力	常压	20~32kg/cm ²	常压	常压
温度(℃)	140	222~250	140~180	350
时间(h)	4~12	6	1~5	1
精矿分解率(%)	98~99	96~99	95~99	95
处理规模	工 业	试验室	试验室	试验室
特点	设备简单,反应温度低,氢氧化稀土易溶于酸	精矿粒度大,不必磨,设备复杂,产物不溶于酸	边分解边磨	不易防护,反应物难溶于酸

(2) 浓硫酸分解法。独居石与浓硫酸在一定温度下反应生成稀土、钍的硫酸盐与磷酸，铀转变成易溶的硫酸铀酰



水浸反应物时，铀、钍和稀土一起进入溶液中。

浓硫酸分解独居石条件是：浓硫酸用量是精矿重量的 1.7~2 倍，分解温度在 200~230℃，作用时间 2~4h。与氢氧化钠不同的是，浓硫酸与矿粒作用生成可溶性盐离开矿粒表面，因此，可对粗颗粒(100~200 目)进行分解，不需磨矿，分解率可达 99% 以上。

分解物冷却后，再用 7~10 倍于精矿重量的水浸出，控制浸出液 REO+ThO₂ 浓度约为 60 g/L。

浸液中的稀土和钍、铀及其它杂质的分离。一般都采用沉淀法，主要可分为三种形式，见表 11.7。

表 11.7 稀土、钍、铀三种方法分离

方 法	优先沉淀稀土	同时沉淀稀土、钍	优先沉淀钍
反应	硫酸钠复盐	硫酸钠复盐	焦磷酸钠
温度	常 温	90℃	常温
沉淀状况	不完全	99%	几乎全部沉淀
后处理	反复处理	复盐转化为氢氧化钠，酸优先溶解出稀土，萃取法分离稀土	稀土溶液用硫酸钠复盐沉淀

1) 优先沉淀稀土。多采用硫酸钠复盐沉淀稀土，由于独居石中含钍过高，沉淀的稀土复盐中仍含有少量的钍，而且稀土无法分组。

2) 同时沉淀稀土和钍。控制温度为 90%，让硫酸钠和稀土与钍都形成复盐沉淀下来，沉降率可达 99%，然后用氢氧化钠转化，用酸优先溶解稀土，萃取法分离稀土、钍、铀。

3) 优先沉淀钍。浸出液用焦磷酸钠沉淀钍，然后用硫酸复盐分离出稀土。

11.2.3 混合矿^[2~4]

混合矿是包头白云鄂博产的氟碳铈矿和独居石混合组成的矿,用异羟肟酸作捕收剂回收的精矿品位可大于 60% REO。精矿中氟碳铈矿和独居石比例大约在 9:1~1:1 之间,此外还含有铁矿物(赤铁矿、磁铁矿),萤石(CaF₂),重晶石,磷灰石等其它矿物,且含少量铌(Nb₂O₅ 0.1~0.2%)。

混合矿的分解机理和主要反应几乎是氟碳铈矿和独居石的加和,没有多大差别。它的冶炼研究和生产已进行多年,归纳起来主要有六种方法:浓硫酸低温焙烧法,浓硫酸高温焙烧法,硫酸焙烧新工艺,烧碱分解法,电场碱分解法和纯碱焙烧法。其中硫酸焙烧新工艺和电场碱分解法较为先进,目前正在生产中应用。

本节将着重介绍浓硫酸低温焙烧法,硫酸焙烧新工艺,纯碱分解法,电场碱分解法和纯碱焙烧法。

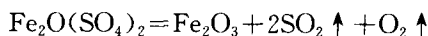
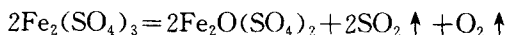
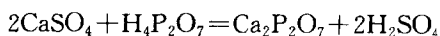
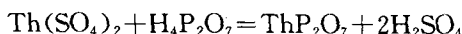
(1) 浓硫酸低温焙烧法。精矿与浓硫酸混合后在回转窑内连续焙烧,物料从窑尾加入,分解过程中向窑头移动并逐渐变干,窑头排出的焙烧物料,可直接用水浸出。

尾气经过冷凝,再用水吸收后排放。可回收氟化氢、硫酸及氟硅酸的混酸,再处理得到氢氟酸和氟硅酸的混合酸。

水浸出液过滤得到的母液用伯胺萃取除钍,稀土留在萃余液中,用硫酸钠复盐沉淀稀土,滤出稀土滤饼用 2% Na₂SO₄ 洗涤,滤饼再用氢氧化钠转化,得到稀土和钍的氢氧化物,用水洗涤,沉淀用盐酸优先溶解稀土,剩下铁钍渣用于提取钍。溶出的稀土用 P₂₀₄ 萃取中重稀土,水相为轻稀土氯化物,浓缩结晶后得到 RECl₃·6H₂O。其原则工艺流程见图 11.5。

(2) 硫酸焙烧法新工艺。它是以硫酸焙烧法为基础,引入萃取法,使非稀土杂质除得更干净,稀土回收率更高的工艺,同时能确保产品的质量。该工艺先进合理,经济效益显著,是目前生产上硫酸法分解混合精矿的主要工艺。

在硫酸焙烧工艺中采用强化手段,使生成的磷酸进一步脱水形成焦磷酸。生成的硫酸铁进一步生成氧式硫酸铁和三氧化二铁,使杂质更好地与稀土分离。反应方程式为



在浸出时与稀土硫酸盐溶液分离。另外,为除去在浸出时进入溶液中的少量杂质,工艺中设有中和除杂工序,除杂后的硫酸稀土溶液再经铈-钕萃取分组,捞稀土等工艺,最后制得氯化稀土产品,其原则工艺流程见图 11.6。

(3) 氢氧化钠分解法。该工艺仅适用于混合矿精矿中杂质含量少,品位高,含 60% REO 的精矿。混合矿先用盐酸在一定温度下使碳酸盐矿物如方解石、毒重石和碳酸镁等反应生成氯化钙、氯化钡和氯化镁进入了溶液,稀土则仍留在沉淀中,经洗涤过滤,可以将杂质钙、镁和钡除去。经过处理后稀土精矿的品位可达 REO 68%, CaO < 4%, 稀盐酸溶液 REO < 0.1g/L, CaO > 15g/L, 酸的溶液为 1.2mol/L。

除钙、镁和钡后的溶液,直接用烧碱沉淀为氢氧化稀土,再经盐酸溶解,萃取分组,草酸沉

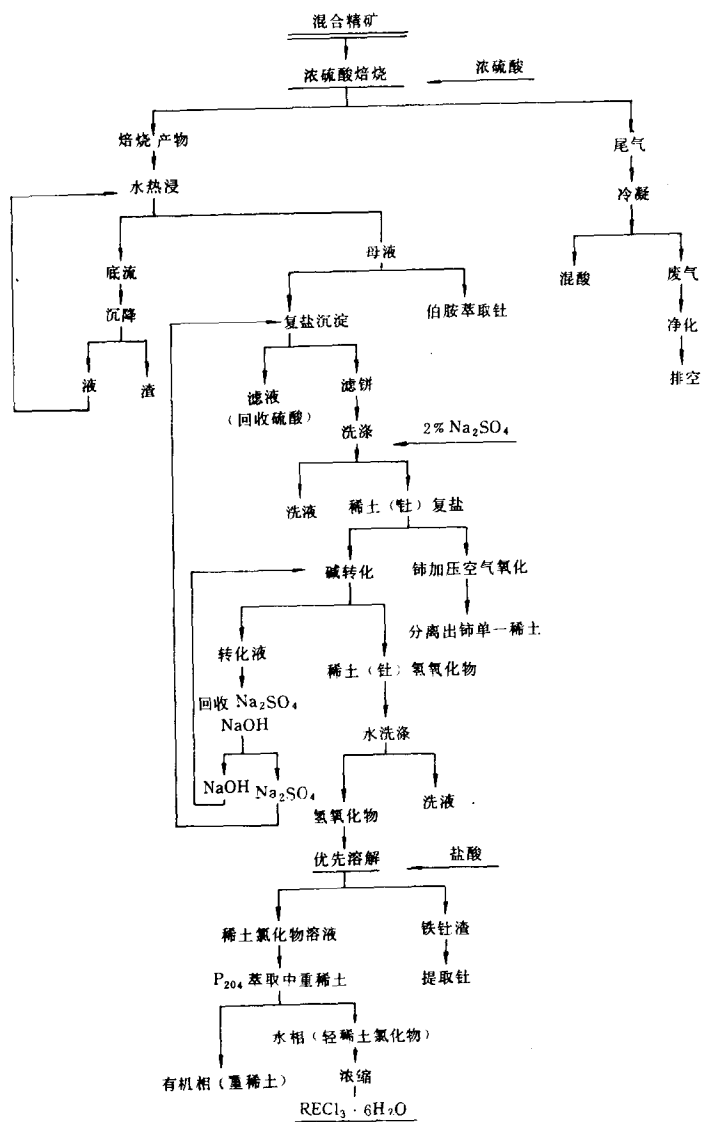


图 11.5 浓硫酸低温焙烧制取氯化稀土的原则工艺流程

淀,灼烧制备氯化稀土及钐钕钆富集物,该工艺流程短,原材料消耗少,设备简单,易于操作等,其工艺流程见图 11.7。

(4) 电场碱分解法。由于烧碱分解法工艺存在反应时间长,效率低,设备寿命短且不安全等不足之处,为了解决这些问题,采用电场作用下的精矿分解方法,使精矿加快分解,且分解比较完全,同时降低了能耗和碱耗。其作用机理为,在电场作用下,强电流通过物料,使物料局部温度迅速上升达到使矿物分解,并在短期内完成,通电 20~30min 时,电流强度逐步上升至最高点时,迅速下降表明分解结束。

在此过程中,氟碳铈矿、独居石与烧碱反应生成不溶于水的氢氧化物,而氟和磷等杂质则反应生成易溶于水的氟化物、碳酸钠和磷酸三钠等,在水洗时除去。

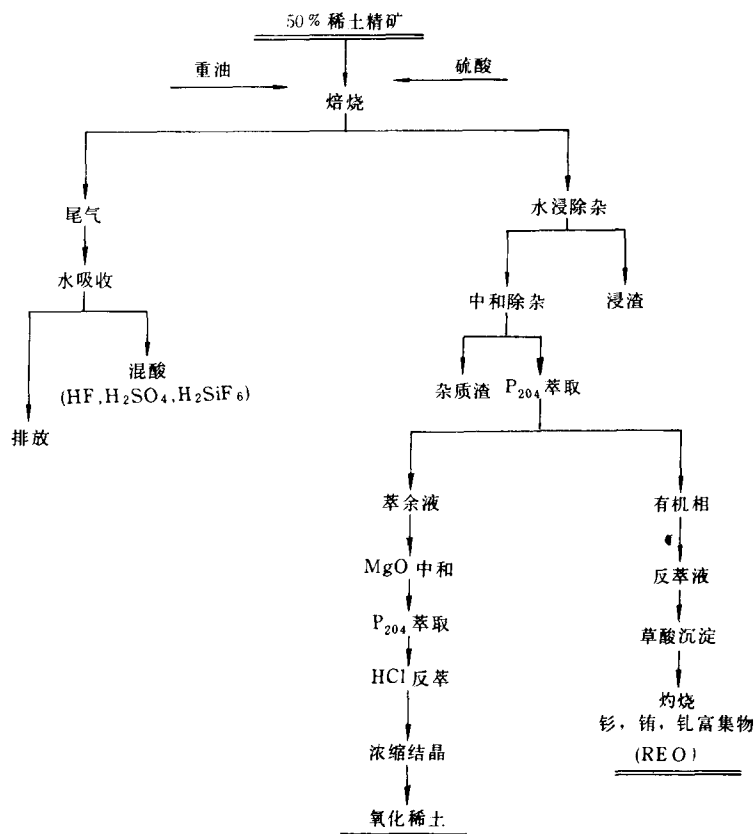


图 11.6 硫酸焙烧新工艺流程

电场碱分解可提高了生产效率,操作周期由原来的 10h 降至 2h,能耗和碱耗分别下降了 1/8 和 1/3。该法的其它工艺操作与烧碱分解法相似。

该工艺对 60%REO 的稀土精矿,经盐酸化学处理得到的组成为:REO>68%, CaO<4%, Fe₂O₃<1.5% 的化学矿,采用工艺条件为 60% 的氢氧化钠,矿碱比 1:0.8,分解温度 160~170℃,分解时间 30~50min,分解电压 50~70V,分解的电流密度 2000~3000A,化学矿的分解率可达 97%。

(5) 碳酸钠焙烧。稀土精矿和碳酸钠焙烧后的焙烧渣,在 80℃ 条件下,水洗搅拌半小时,过滤除去可溶性的盐类。滤饼再用 0.3~0.6mol/L 稀盐酸溶去可溶性碳酸盐。随后滤饼用 4~5mol/L 硫酸浸出,渣用 0.25mol/L 硫酸洗涤合并于浸出液。

浸出液用硫酸钠沉淀成复盐,由于在用碳酸钠焙烧时,铈已经氧化成四价铈,不形成复盐,留在溶液中这样可和其它稀土分离。溶液中的四价铈溶液,用硫酸亚铁还原,使四价铈还原成三价铈再与硫酸钠形成复盐沉淀,用氢氧化钠转化,生成氢氧化物沉淀,这时部分铈又被氧化成四价铈沉淀,用 HCl 和 H₂O₂ 的优先溶出法,溶出的铈生成 CeCl₃,草酸沉淀灼烧就可以得到二氧化铈。其渣为钕铁渣用于萃取提钕。

已分离出大量铈的三价稀土复盐用碱转化为氢氧化稀土,水洗后用 1:1 HNO₃ 优先溶解铈,剩下氢氧化稀土用盐酸溶解制成混合氯化稀土。

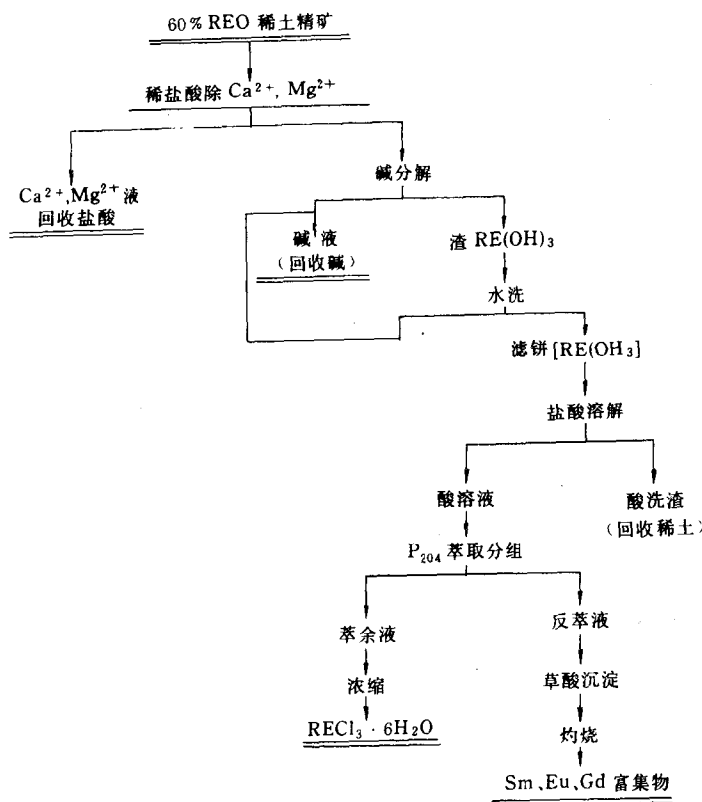


图 11.7 氢氧化钠分解法工艺流程图

11.3 其它稀土精矿的分解

11.3.1 磷钇矿和含钨磷钇矿

磷钇矿是重要的稀土资源之一,和独居石一样都是稀土磷酸盐。但它还具有如下一些特点:

(1) 稀土配分中钇含量很高,轻稀土含量相当低,其中钇占 50% 以上,该矿是钇族元素的主要来源。

(2) 精矿中钍含量比独居石低。

(3) 比独居石难分解,多采用浓硫酸焙烧分解,加压碱液分解,碱熔融或碳酸钠烧结等方法加以处理。

另外,还有一种来自白钨矿中的含钨磷钇矿,矿物组成比较复杂,钨的含量高于稀土,且精矿中铁、硅等杂质较多,此外还含有少量的铈、钆和铈等元素,这给工业处理带来很大困难。典型的磷钇矿和含钨磷钇矿的化学组成和稀土配分见表 11.8。

表 11.8 磷钇矿和含钨磷钇矿化学组成和稀土配分(%)

组 成	REO	ThO ₂	U ₃ O ₈	P ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	WO ₃	BeO	Fe	Mn	
磷钇矿	55	1~2	0.8	26~30	—	—	—	—	—	
含钨磷钇矿	10~20	0.5~1	0.1	5~8	0.05	15~25	0.2	10~20	1~4	
组 成	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nb(Ta) ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₁₁		
磷钇矿	1	3	0.2	—	59.3	1.2	3.0	0.6		
含钨磷钇矿	1	3~10	—	0.5	52	1.5	4.1	1.5		
组 成	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
磷钇矿	3.5	2.15	<0.2	5.0	1.2	9.1	2.6	5.6	1.8	>6.0
含钨磷钇矿	3.5	2.9	<0.1	5.7	1.7	8.7	1.6	6.5	1.2	5.7

用浓硫酸和碱液分解磷钇矿,其分解反应和工艺与独居石基本相似。只是由于磷钇矿含重稀土高,若用硫酸复盐沉淀稀土与杂质分离时,稀土沉淀不完全,因此改用草酸沉淀法将稀土和钍沉淀下来,或者稍为净化就直接用溶剂萃取法分离出钍和铀,并将稀土分组。

含钨磷钇矿的分解,一般采用加压碱液分解,使钨生成溶于碱液的钨酸钠而与稀土分离。

含钨磷钇矿在常压下,反应温度在 140℃ 时,分解率为 60%。氢氧化钠的浓度为 50%,在 1.96×10^5 Pa 的加压条件下,反应温度为 250℃ 作用 5h,分解率可达 95%。生产实践表明精矿粒度是影响分解率的主要因素,所以在加压分解前必需将精矿磨细到筛孔径 4.3×10^{-5} m 通过率达 95%。

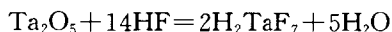
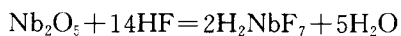
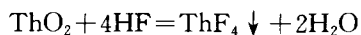
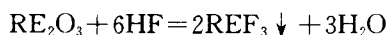
含钨磷钇矿含杂质较多,稀土、钨和铌都比较集中,净化过程复杂,“三废”处理量大,其原则工艺流程见图 11.8。

该工艺可附产回收钨产品钨酸钠,同时还可回收钼。

11.3.2 褐钇铌矿石和易解石

褐钇铌矿是含铌和钽的稀土矿物。精矿的化学组成 REO 30%, Nb₂O₅ 26~30%, Ta₂O₅ 2~3%, U₃O₈ 2~3%, ThO₂ 1.8~3%, TiO₂ 2%, Fe₂O₃ 10%, SiO₂ 3~5%。其中稀土和铌的含量很高,钽也不低,是提取铌和钽的原料,也可综合回收稀土及其它有价元素。

当精矿与氢氟酸作用时,分解率达 98%。铌和钽生成可溶性的七氟铌酸和七氟钽酸,稀土和钍则生成氟化物沉淀。化学反应为

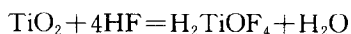


这样在氢氟酸分解精矿时,就达到了稀土包括钍和铌钽的分离,得到含铌钽(Nb₂O₅, Ta₂O₅)为 150~180 g/L 和氢氟酸 8mol/L 的溶液,TBP 萃取回收铌钽。铀以 U₃O₈ 形式存在于精矿中,其组成为 UO₂·2UO₃,与氢氟酸发生如下反应:



精矿中有 Fe²⁺ 等还原性杂质把 U⁶⁺ 还原成 U⁴⁺,因此在分解时铀主要以 UF₄ 沉淀留在稀土氟化物沉淀中。

精矿中的其它杂质,诸如钛、锆、钪和硅等在分解时生成可溶性盐而进入溶液。反应式为



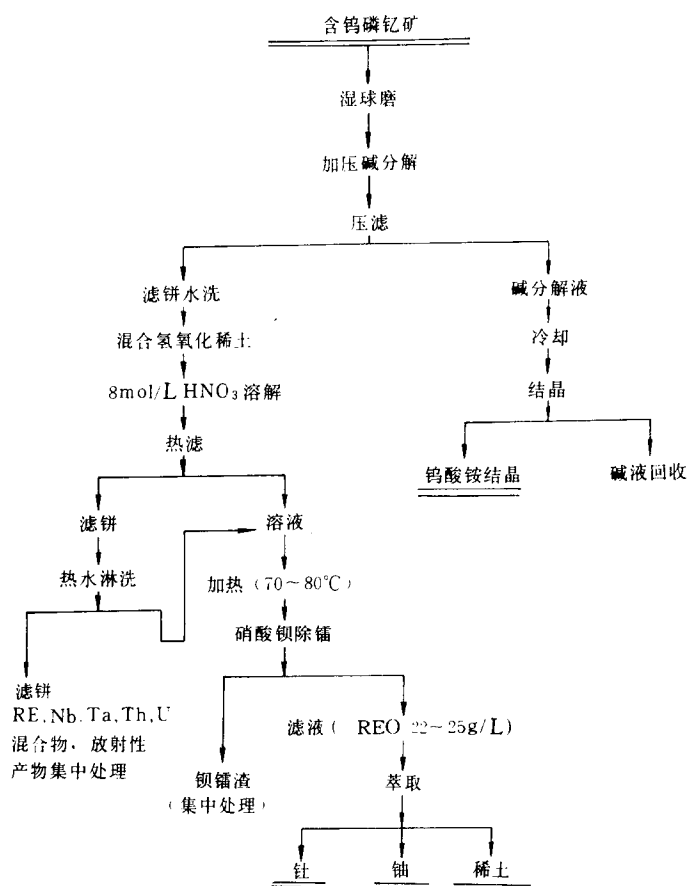
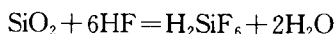
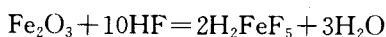
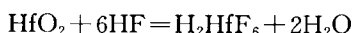
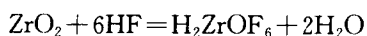
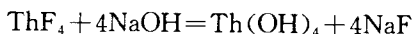
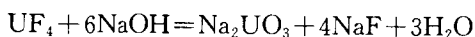
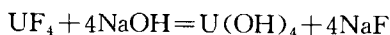
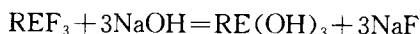


图 11.8 加压碱液分解钨磷钼矿工艺流程



当用 100% TBP 萃取铀钼时, 这些杂质不被萃取而留在萃余液中, 从而实现主要产品铀钼与杂质的分离。

氢氟酸分解矿物所得到的固体产物中主要是氟化稀土, 含稀土达 40~50%, 铀(4~5%), 钍(3~4%)的氟化物。用氢氧化钠将这些氟化物转化为可溶于酸的氟氧化物。



生成的氟化钠用水洗, 水洗液浓缩回收。剩下固体渣硝酸溶解, TBP 萃取钍和铀与稀土分离。褐钨钼矿的分解工艺流程见图 11.9。

氢氟酸法分离工艺中会产生含氟、铀(或钍)的酸性及碱性废水, 需严格处理后才能排放。此外氟具有腐蚀性, 对设备破坏大, 另外产生的氟化氢有害气体应冷凝回收。

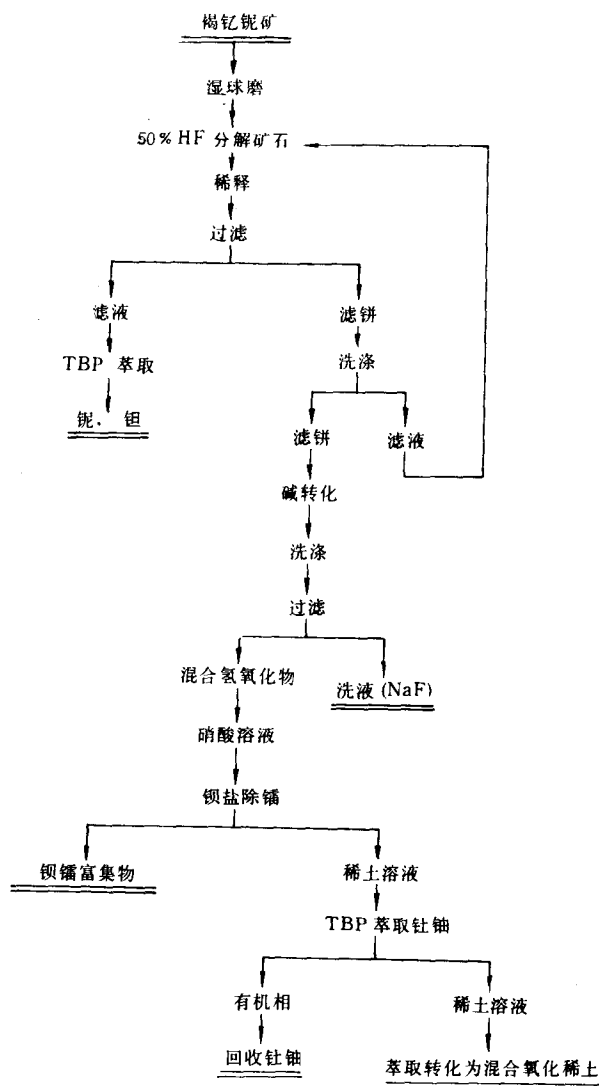


图 11.9 氢氟酸分解褐钇铌矿工艺流程

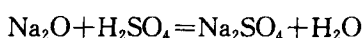
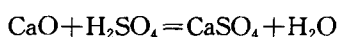
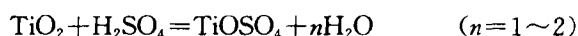
褐钇铌矿也可以用氢氧化钠熔融法分解,在 700℃左右用碱熔融分解,分解产物先用水洗涤可除去生成的钠盐、硅、铝、钨和锡等杂质,再用酸溶解稀土、钍和铀,最后剩下铌和钽等不溶物,这样可使铌(钽)和稀土、钍和铀分离。

易解石也是以铌及钽为主要成分的稀土矿物,含钽很少。典型的易解石精矿化学组成为: REO 22%, Nb_2O_5 21%, U_3O_8 0.04%, ThO_2 3%, TiO_2 16%, Fe_2O_3 , SiO_2 14%。它可以和褐钇铌矿一样用氢氟酸分解工艺,生产铌和稀土化合物。但生产成本较高,一般采用浓硫酸低温焙烧,焙烧产物冷却后沸腾条件下水浸出,稀土、钍和铀形成硫酸盐进溶液,而铌(钽)及钽仍留在浸渣中,然后用氢氟酸分解出浸渣中的铌(钽),钽化合物。

该工艺稀土和铀的分解浸出率 95%,钍的分解浸出率 80%,铌和钽在浸出渣中的分配率分别为 98%与 80%。

11.3.3 铈铌钙钛矿

铈铌钙钛矿也是含铌的稀土矿,典型的精矿组成为 REO 30%, Nb_2O_3 8.5%, Ta_2O_3 0.5%, TiO_2 36%, Fe_2O_3 3%, SiO_2 3%~6%, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 10%。精矿分解主要用硫酸法,其原理是,利用浓硫酸和铈铌钙钛矿作用,在硫酸铵存在下,反应会加速进行,其发生的化学反应:



反应生成的单一硫酸盐,硫酸复盐溶解度存在差异,可分离出有价值组分。

生产上是用 85% H_2SO_4 添加少量硫酸铵来分解铈铌钙钛矿。分解温度为 150~250℃。精矿:硫酸:硫酸铵的比例是 1:2.78:0.2。反应约半小时精矿就分解,形成半干料,其工艺流程见图 11.10。

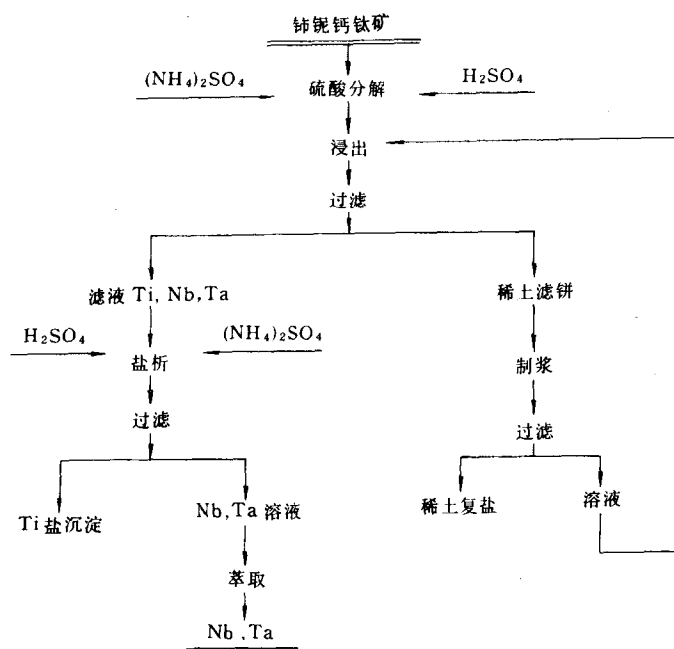


图 11.10 硫酸法分解铈铌钙钛矿原则流程

硫酸反应的产物用水或稀土滤饼制浆后返回溶液浸出,这时稀土形成硫酸复盐不溶,而 Ti, Nb, Ta 溶解,从而达到分离。矿浆过滤时,钛、铌溶液和稀土分离,稀土滤饼再调浆重新洗涤,进一步除去钛和铌,洗涤后的沉淀就为稀土复盐,用于制备其它稀土产品,一般先要经过碱转化酸溶解或者碳酸钠(碳酸铵)沉淀酸溶等工序。

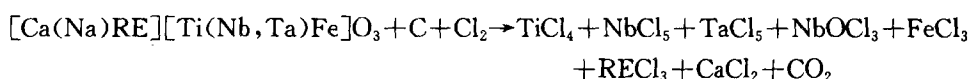
钛与铌,钽的分离是将形成不溶的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 复盐沉淀出来。这种盐在高浓度

H₂SO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ (500~600g/L) 中溶解度为 2.5g/L, 因此 Ti-Nb 溶液中 Ti 可沉淀分离出 70~80%。

盐析后的矿浆进行过滤, 并洗涤钛盐, 洗涤水和滤液合并用于萃取分离铌和钽。

硫酸法分解铈铌钙钛矿具有其特点: 设备简单, 都是典型的化学工艺设备, 使用常见的廉价试剂, 对磷、硅和铁杂质含量要求不高, 钛的收率不高 (70~80%), 相当一部分钛仍留在铌物料中, 这给以后铌提取利用带来困难, 物料流量和废液量大, 过滤和洗涤操作繁重。

铈铌钙钛矿也可用氯化法分解, 在炭和焦炭存在的情况下, 氯气在 700~850℃ 下相互作用发生下列氯化反应:



再根据所形成的氯化物挥发性不同, 从而能分离出精矿中主要价组分, 并加以回收。

11.3.4 硅铍钇矿及褐帘石

硅铍钇矿和褐帘石都是稀土硅酸盐矿物。前者是以钇及中、重稀土为主, 其中钇占 60% 以上, 后者主要是轻稀土。

由于精矿中含硅及其它杂质高, 一般用酸法处理。

硅铍钇矿与热的浓盐酸混合, 搅拌作用下分解发生下列主要反应:

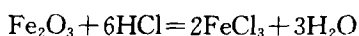
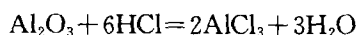
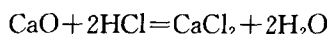
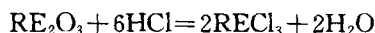


硅铍钇矿的粒度控制在 $1.47 \times 10^{-3}\text{m}$, 1t 精矿需用 2.2m³ 的浓盐酸。大部分过量的酸蒸发除去后, 用水浸出氯化物, 过滤后用草酸将溶液中稀土沉淀下来, 使之与杂质分离, 其工艺流程见图 11.11。

褐帘石可用盐酸和硫酸分解, 由于盐酸分解时酸用量大, 硅酸脱水的效果不好。因此多用浓硫酸分解, 水浸出稀土硫酸盐, 硫酸钠复盐沉淀稀土等工艺处理。

11.3.5 风化壳淋积型稀土矿^[5]

目前, 风化壳淋积型稀土矿的精矿主要是化学选矿得到的混合氧化稀土。精矿的化学组成为 $\text{REO} \geq 92\%$, $\text{CaO} \leq 0.5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.5\%$, $\text{SO}_4^{2-} \leq 1.5\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.1\%$ 。可见, 精矿的分解实际上就是混合氧化稀土的溶解。由于稀土分离几乎都是选择盐酸体系, 因此用盐酸溶解混合氧化稀土, 其化学反应为



溶解反应是在 80~90℃ 温度下, 用工业盐酸 9~10mol/L 的重量比为盐酸: 稀土氧化物为 7:1, 溶解完毕用氧化稀土(精矿)调节 pH 为 3.5~4, 铁铝等形成氢氧化物沉淀, 用 3 号絮凝剂助沉降除去, 得到符合分离要求的氯化稀土料液。为了使混合氧化稀土中的 CeO₂ 转化为三价铈迅速, 也可适当加些过氧化氢, 但在生产上往往不用。

用盐酸溶解稀土氧化物时, 必须控制剩余酸量, 酸度太大或太低易得到胶浆体, 影响液固

分离和萃取。形成胶状浆体的主要原因为：

① 原料中的铝、铁、硅、钙和铅等非稀土杂质的含量较多；② 未根据原料稀土平均分子量计算盐酸用量；③ 溶解结束后母液 pH 值太低，或用回调浆体酸度的氨水太浓，或稀土氧化物浆体用量不适当；④ 浆体的煮沸时间（通常 2h）与静止时间（要求 12h 以上）太短，因此，当溶解发生难过滤的胶浆体时，按上述要求去查找问题就可很好地解决。

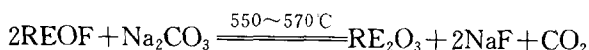
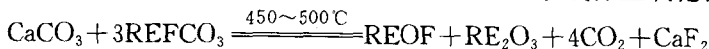
11.3.6 直氟碳钙钇矿^[6]

直氟碳钙钇矿精矿中的稀土矿物大部分是氟碳酸盐，还有少量的其它稀土矿物是磷酸盐、氟化物和硅酸盐等。除了含 10% 的稀土矿物外，还含有大量脉石矿物，各种铝硅酸盐、石英、萤石、碳酸盐、铁的氧化物和硫化物等。

稀土精矿含有 6~8% 稀土，其中 Y_2O_3 1.8~2.7%， $CaO \leq 40\%$ ， Fe_2O_3 7~15%， $SiO_2 \leq 20\%$ ， Al_2O_3 1~5%，F 15~20%，Th 0.1~0.4%。

精矿分解可用浓硫酸焙烧法或碳酸钠焙烧法。由于含杂质较多，用浓硫酸在 300~400℃ 焙烧时，除稀土矿物与硫酸作用外，脉石矿物也和浓硫酸作用，使硫酸消耗过多，另外生成的尾气含有 H_2SO_4 、HF、 SiF_4 等酸性物，不利于环境保护和人工操作，因此，碳酸钠焙烧显得更加优越，一般选用碳酸钠焙烧法。

直氟碳钙钇矿与碳酸钠按比例 1 : 0.5 的重量比混合进行高温处理，矿物的分解分两个阶段，450℃ 时形成稀土氟氧化物，而当焙烧温度 $\geq 550^\circ C$ 形成稀土氧化物、氟化钠和二氧化碳：



由于精矿的分解，强化了气体析出，这样促使原料散裂，得到了在无机酸中易溶解的焙烧料。

焙烧料用水洗涤除去可溶性钠盐，诸如碳酸钠、氟化钠、硅酸钠等。得到水洗渣可用盐酸、硫酸和硝酸溶解。由于选择 TBP 硝酸体系萃取稀土，则选择 55~63% 硝酸处理，分三个阶段浸出，第一阶段浸出完毕酸度为 0.5mol/L 硝酸，固：液 = 1 : 5；第二阶段经酸度为 2.5~3.5mol/L HNO_3 ，固：液 = 1 : 3；第三阶段用水再调制浆料。第一阶段的浸出液酸度 ≤ 1 mol/L 用于萃取稀土，后两个阶段的溶液用于前段浸出。为了防止氟化稀土沉淀，浸出时添加硝酸铝，与氟离子形成稳定的配合物，这样可提高稀土的回收率。

浸出产物组成随焙烧和浸出条件不同波动很大(g/L)：REO 8~24， Fe^{2+} 2~15， Ca^{2+} 12~40， Al^{3+} 0.5~4， Mn^{2+} 0.2~1.0， SiO_2 0.2~1.0，F 0.4~3.6， P_2O_5 0.1~2.5， SO_4^{2-} 0.5~

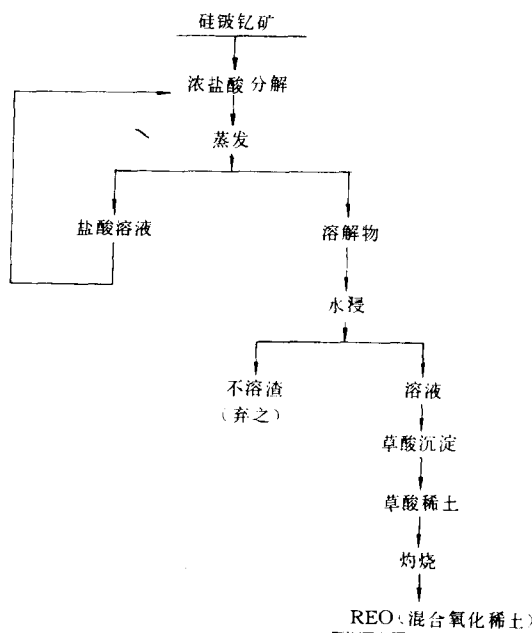


图 11.11 硅钇矿分解工艺

3.0, Th^{4+} 0.2~0.4, 游离硝酸含量为 0.5~2.5mol/L。

用 TBP(磷酸三丁酯)从溶出液中萃取稀土时,稀土的分配系数随稀土浓度和盐析剂(Ca, Al, Fe 盐)的增加而提高,而随 HNO_3 浓度提高时则降低。实践表明该体系中稀土分配系数在 0.5~2.0 之间变动。TBP 对杂质萃取能力很弱,便于稀土和杂质分离。

当萃取比和反萃比分别为 $\text{O/A}=1$ 和 $\text{O/A}=1/0.8$ 时,萃取结果见表 11.9。可见 TBP 萃取能有效地使稀土和杂质分离,其工艺流程见图 11.12。

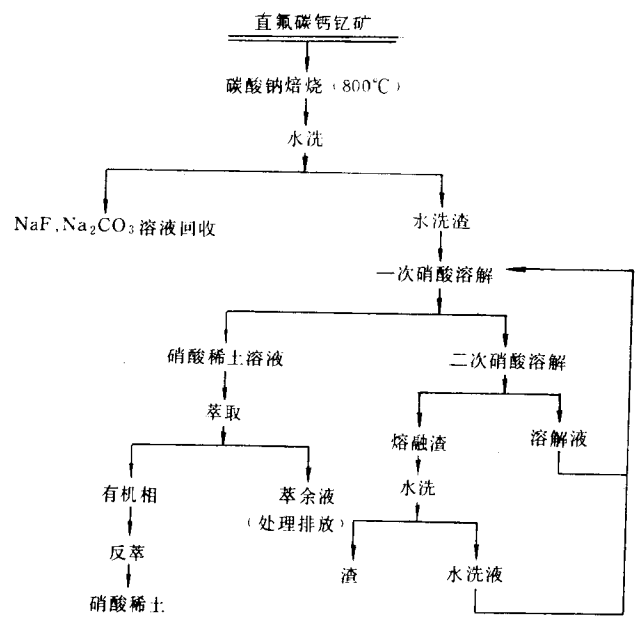


图 11.12 直氟磷钙矿分解工艺原则流程

表 11.9 硝酸浸出液 TBP 萃取结果(g/L)

组 成	ΣREO	CaO	Fe	F	HNO_3 (mol/L)
浸出液	22.0	25.0	17.8	1.3	1.31
萃余液	<0.1	21.9	22.0	1.5	0.42
反萃液	26.5	1.2	0.03	0.045	1.12

11.3.7 兴安石的分解^[7]

我国 801 矿,经重-磁-浮-磁联合流程分选得到兴安石精矿,采用图 11.13 的工艺流程处理,得到产品见表 11.10。试验结果回收率 and 产品纯度较好。

表 11.10 兴安石分解结果

分解指标	原精矿	工业氧化铍	氯化稀土
铍的品位 $\beta\text{BeO}(\%)$	6	85	>66.5(以 RECl_3 计)
稀土品位 $\beta\text{REO}(\%)$	50		
回收率($\%$)	100	88	>65

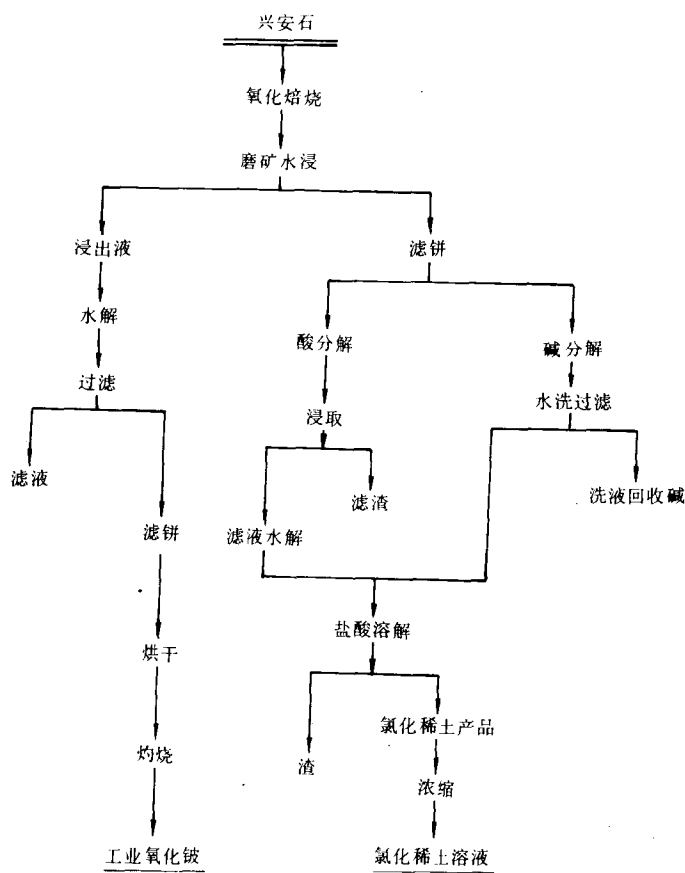


图 11.13 兴安石分解工艺

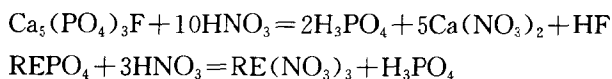
11.3.8 磷灰石分解提取稀土

目前,大部分磷灰石都是用硫酸法处理获得过磷酸钙。此时稀土基本上进入磷肥,无法顺便回收。

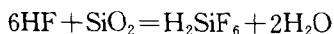
磷灰石中含稀土约 0.3%,从中回收稀土是较为复杂的问题。采用硫酸及碳酸铵来分解磷灰石。用碳酸铵分解时,获得含 5.6%REO 的稀土富集物,回收率较高。通常用硫酸分解磷灰石生产磷酸时,稀土回收率不超过 40%。

用硝酸分解磷灰石比较合理,不仅能获得磷肥和氮肥,并能综合回收稀土等。因此,在工业生产中,从磷灰石生产稀土元素主要采用硝酸处理。

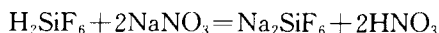
硝酸处理磷灰石时,发生下列反应:



稀土、氟、铁、铝、钾和钠以及部分硅进入溶液,释放出的氢氟酸与溶液中的硅反应:



为了减少稀土氟化物沉淀,在溶液中加入 NaNO_3 或 Na_2CO_3 ,使 60~70% 的氟离子以不易溶解 Na_2SiF_6 沉淀下来,反应式为



独联体某工厂磷灰石精矿用 55% 硝酸分解, 再加入 17% NaNO_3 溶液使氟以 NaSiF_6 的形式沉淀下来, 由于钙、稀土、磷酸和硝酸根组成的液相用浸析方法与固相分离, 用氨水中和至 $\text{pH}=2\sim 2.5$, 便从酸溶液中分离出稀土磷酸盐。溶液可进一步处理制成肥料。稀土磷酸盐洗涤, 过滤, 可得到含稀土氧化物 25% 磷酸盐富集物, 稀土回收率 65~70%。此外, 用石灰悬浮液, 石灰浆或氨水中和的方法, 也可从酸溶液中分离出稀土磷酸盐富集物。其工艺流程见图 11.14。

磷酸稀土富集物, 再用硝酸或盐酸溶解, 氨水中和至 $\text{pH}=2$, 草酸沉淀和杂质分离, 灼烧草酸稀土可获得高纯的氧化稀土, 然后用盐酸溶解, 就可制得分离用的氯化稀土。

M. Milanovn 等^[8]研究了用硫酸从处理磷灰石所得的稀土富集物制备纯稀土氧化物的方法。他们采用调节 $\text{pH}=2$ 的办法除去硅, 然后通过三次的氢氧化稀土沉淀盐酸溶解的纯化过程, 最后用草酸沉淀, 可制得含稀土约 99.6% 的稀土氧化物。

11.4 化学法从稀土精矿中提取二氧化铈

二氧化铈作为玻璃脱色剂及抛光材料早已成为稀土应用的一大传统领域。最近汽车尾气净化又大大刺激了市场对氧化铈需求的增长, 市场处于严重供不应求。因此, 生产二氧化铈经济效益显著。目前, 二氧化铈生产主要是通过化学法直接从氟碳铈矿或混合矿中提取, 采用方法有精矿氧化焙烧化学法和纯碱焙烧氟碳铈矿还原浸出法。

11.4.1 精矿氧化焙烧化学法^[9]

将精矿置于回转窑内, 在通空气条件下氧化焙烧, 使铈氧化成四价, 再用 2mol/L 以上的盐酸热浸焙砂。稀土浸出液用硫酸钠沉淀, 利用三价稀土能形成硫酸复盐沉淀, 使四价铈与其它三价稀土分离, 其工艺流程见图 11.15。

稀土精矿分解的碱法硫酸焙烧法, 配合萃取工艺都能生产出氧化铈, 但从经济合算角度, 无论白云鄂博的混合稀土矿, 还是微山或牦牛坪产的氟碳铈矿, 采用氧化焙烧法提铈都是最经济, 流程简单的工艺。

由图 11.15 看出, 利用化学法就可提出二氧化铈。剩下的稀土产品萃取分组得钐钕钆富集物和少铈的富镧氯化稀土。对包头矿, 产出的富镧氯化稀土的组分正好符合镍氢电池的需要, 市场看好, 电解成金属以后, 经济效益显著。氧化焙烧化学法提铈工艺也适用于冕宁稀土精矿, 且就提铈而言, 工艺控制更简单, 但由于该矿的稀土配分存在中重稀土含量低, 铈的含量也低, 生产出的富镧氯化稀土要加铈后才能满足生产镍氢电池用的富镧稀土金属。

11.4.2 纯碱焙烧氟碳铈矿还原浸出提铈^[10]

氟碳铈矿精矿与碳酸钠按重量比 100 : 20 均匀混合后, 在 700℃ 焙烧 1h, 铈已转化为二氧化铈。焙砂冷却至室温后, 用水洗去反应生成的可溶性氟化钠和过量碱。

洗渣用低浓度盐酸 (HCl 为 1mol/L) 浸出, 这时渣中的二氧化铈几乎不能浸出, 但在同样的酸度下, 加入过氧化氢 H_2O_2 时, 大部分的 CeO_2 被还原成三价铈而被浸出 (见表 11.11)。

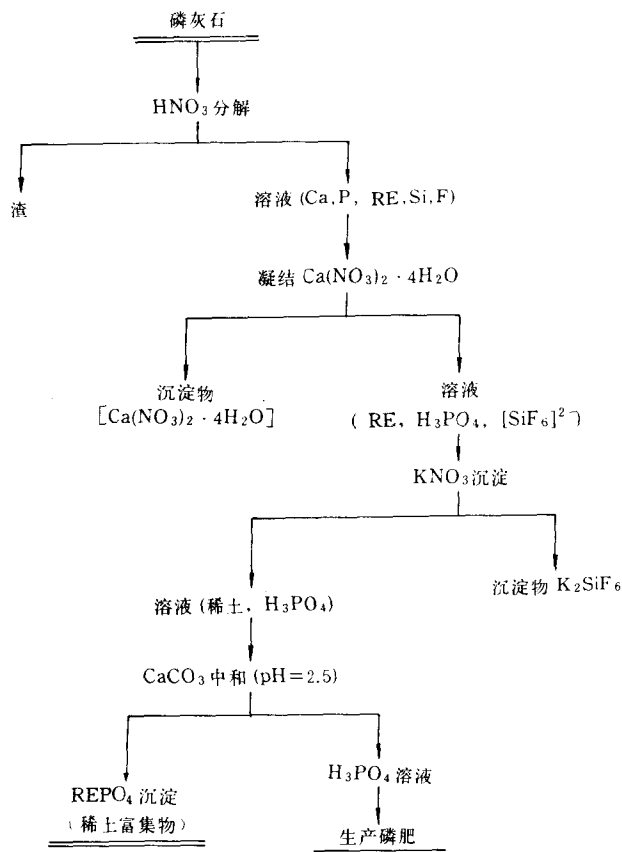


图 11.14 硝酸处理磷灰石提取稀土

表 11.11 浸出还原条件对稀土浸出率的影响

浸出条件	REO(g/L)	浸出率(%)	三价稀土(g/L)	CeO ₂ (g/L)	CeO ₂ /REO(%)
非还原条件	40.52	41.90	39.05	1.47	3.63
	41.28	42.69	40.34	0.94	2.28
	40.95	42.35	39.90	1.05	2.56
	40.82	42.21	39.58	1.24	3.04
还原条件	80.39	83.13	41.39	39.00	48.51
	81.43	84.21	42.18	39.25	48.25
	81.20	83.97	42.18	39.02	48.05
	82.12	84.92	43.30	39.82	48.49

在非还原条件下铈几乎不被浸出,这一结果表明焙烧矿中铈被氧化成四价后,在低酸度下不易被浸出。这为控制浸出条件进行铈的分离奠定了基础。

根据氧化-还原电位,许多还原剂可使铈由四价还原成三价,如 H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 等都能使四价铈还原成三价,但为了不给体系带进其它杂质,采用 H_2O_2 作为还原剂。

由于低酸度非还原条件下铈不易浸出,而在还原剂存在时铈才容易浸出。因此,对焙砂的

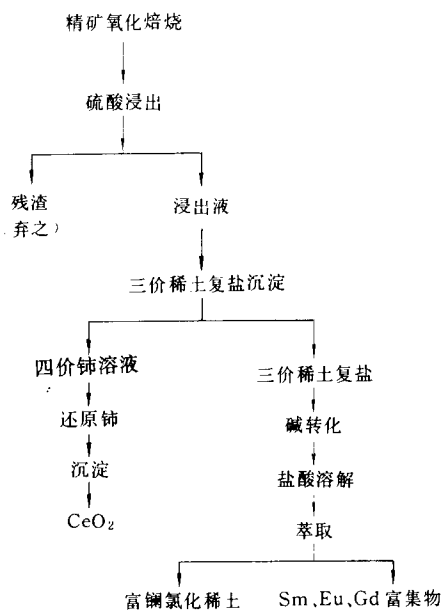


图 11.15 工艺流程图

洗渣先用酸浸出非铈的三价稀土,然后再加入还原剂浸出铈,这样就可获得铈的富集物,含量可达 99% 以上的 CeO_2 ,其它稀土杂质含量为 La_2O_3 0.17%, Pr_6O_{11} 0.11%, Nd_2O_3 0.23%, $\text{Sm}_2\text{O}_3 < 0.03\%$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3 < 0.01\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 稀土编写组, 稀土, 冶金工业出版社, 北京, 1978, 189~272。
- [2] 张春缓, 稀土, 1982, No. 1, 27。
- [3] 韩学印等, 稀土, 1985, No. 3, 39。
- [4] 胡玉林, 稀土, 1980, No. 1, 37。
- [5] 付子忠, 湿法冶金, 1990, No. 2, 6。
- [6] 阿·依·米哈里钦科等, 成诗仪等译, 稀土金属, 全国稀土情报网, 1992, 24~38。
- [7] 晏锡非等, 矿产综合利用, 1988, No. 3, 1。
- [8] M. Milanova, et al., Hydrometallurgy, 1991, Vol. 26, No. 3, 369。
- [9] 马鹏起, 中国稀土学会第三届学术年会论文集, 第一分册, 1994, 34~38。
- [10] 王树茂等, 中国稀土学会第三届学术年会论文集, 第一分册, 1994, 306~308。

附录

1. 稀土元素的原子量和部分化合物的化学式量

稀土元素			氧化物		氯化稀土	氟化稀土	硝酸稀土	硫酸稀土	碳酸稀土	草酸稀土	磷酸稀土
名称	符号	原子序数	原子量	化学式	化学式量	RECl ₃	REF ₃	RE(NO ₃) ₃	RE ₂ (SO ₄) ₃	RE ₂ (CO ₃) ₃	REPO ₄
钪	Sc	21	44.96	Sc ₂ O ₃	137.92	151.26	101.96	230.99	423.09	269.92	353.92
钇	Y	39	88.91	Y ₂ O ₃	225.82	195.31	145.91	274.94	554.94	357.82	441.82
镧	La	57	138.91	La ₂ O ₃	325.82	245.26	195.91	324.94	566.03	457.82	541.82
铈	Ce	58	140.12	CeO ₂	312.24	246.47	197.12	326.15	568.45	460.24	544.24
镨	Pr	59	140.91	Pr ₆ O ₁₁	1021.46	247.26	197.91	326.94	570.03	461.82	546.82
钕	Nd	60	144.24	Nd ₂ O ₃	336.48	250.59	201.24	330.27	576.69	468.48	552.48
钐	Pm	61	(145)	Pm ₂ O ₃	(338)	(251)	(202)	(331)	(578)	(470)	(554)
铕	Sm	62	150.36	Sm ₂ O ₃	348.72	256.71	207.36	336.39	588.93	480.72	564.72
铈	Eu	63	151.97	Eu ₂ O ₃	350.00	258.33	208.97	338.00	592.15	483.94	567.94
钆	Gd	64	157.25	Gd ₂ O ₃	362.50	263.60	214.25	343.28	602.71	494.50	578.50
铽	Tb	65	158.93	Tb ₄ O ₇	365.86	265.28	215.93	344.96	606.07	497.86	581.86
镝	Dy	66	162.50	Dy ₂ O ₃	373.00	268.85	219.50	348.53	613.21	505.00	589.00
钬	Ho	67	164.93	Ho ₂ O ₃	377.86	271.28	221.93	350.96	618.07	509.86	593.86
铒	Er	68	167.26	Er ₂ O ₃	382.52	273.61	224.26	353.29	622.73	514.52	598.52
铥	Tm	69	168.93	Tm ₂ O ₃	385.86	275.28	225.93	354.96	626.07	517.86	601.86
镱	Yb	70	173.04	Yb ₂ O ₃	394.08	279.39	230.04	359.07	634.29	526.08	610.08
镱	Lu	71	174.97	Lu ₂ O ₃	397.94	281.32	231.97	361.00	638.15	529.94	613.94

2. 部分稀土矿稀土配分(%)

产地	配分 La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
龙南	2.18	1.09	1.08	3.47	2.34	0.37	5.69	1.13	7.48	1.60	4.26	0.60	3.34	0.47	64.83	100.00	89.47	10.53	8.50
足洞 1	2.98	4.72	1.61	5.37	2.37	0.01	7.90	1.58	11.58	2.42	9.40	1.07	7.63	0.74	40.45	99.83	82.77	17.06	4.85
足洞 2	6.57	1.70	2.02	8.18	3.88	0.14	8.07	1.23	9.53	1.90	4.79	0.69	4.69	0.62	45.97	99.98	77.49	22.49	3.45
江亚	24.26	1.82	5.24	20.07	4.60	1.12	5.47	0.71	4.42	0.41	2.41	0.30	1.79	0.35	26.83	99.80	42.69	57.11	0.75
芦 1	10.47	0.88	2.64	10.24	3.50	0.38	5.82	1.12	6.84	1.40	4.03	0.55	4.06	0.48	47.58	99.99	71.88	28.11	2.56
芦 2	20.98	1.25	4.72	16.48	3.79	0.62	5.04	0.81	4.51	0.53	2.54	0.35	2.21	0.30	35.92	99.85	52.01	47.84	1.09
芦 3	19.66	1.25	4.55	16.17	3.81	0.64	5.17	0.86	4.80	0.69	2.74	0.41	2.68	0.30	36.27	100.00	53.92	46.08	1.17
马坑垅	19.47	1.24	4.52	15.98	4.03	0.66	5.24	0.93	4.71	0.68	2.79	0.39	2.85	0.32	36.17	99.98	54.08	45.90	1.18
马坑 2	20.72	1.25	4.68	16.53	3.87	0.65	5.19	0.87	4.56	0.57	2.53	0.30	2.20	0.30	35.83	100.05	52.35	47.70	1.10
龙临塘	2.57	0.41	1.46	5.41	4.04	0.1	7.40	1.80	9.46	1.67	6.00	0.82	6.07	0.67	53.80	101.68	87.69	13.99	6.27
龙汶 1	10.28	0.20	4.68	20.62	8.76	0.20	7.59	1.07	5.12	1.05	3.03	0.63	2.80	0.46	34.09	100.58	55.84	44.74	1.25
龙汶 2	9.08	2.24	2.54	14.06	5.15	<0.30	6.37	0.99	0.89	1.13	4.05	0.63	2.87	0.48	48.58	99.36	65.99	33.37	1.98
龙长 1	5.99	2.09	3.36	15.27	6.88	<0.3	8.92	1.43	8.44	1.10	3.98	0.35	2.42	0.40	39.33	100.26	66.37	33.89	1.96
龙长 2	3.16	0.30	1.10	5.48	3.51	<0.3	6.93	1.30	8.67	1.24	4.74	0.43	3.18	0.55	59.44	100.33	86.48	13.85	6.24
东江 1	2.98	0.38	0.88	4.74	3.09	<0.3	6.63	1.35	7.35	1.90	4.70	0.67	4.45	0.47	61.10	100.99	88.62	12.37	7.16
东江 2	1.71	0.30	0.88	4.52	3.38	<0.3	7.57	1.35	8.18	1.49	4.95	0.69	4.83	0.77	59.21	100.13	89.04	11.09	8.03

料坑	6.63	1.72	3.08	12.92	7.66	0.59	5.56	1.12	6.59	0.60	4.31	0.60	3.30	0.60	43.14	99.42	66.82	32.60	2.05
戈矿	2.23	<0.3	0.76	3.72	2.54	<0.3	5.63	1.24	9.13	1.39	5.24	0.50	3.96	0.67	62.78	103.09	90.54	12.55	7.21
关西1	2.14	0.42	1.61	7.57	6.02	0.15	8.25	2.03	12.0	2.35	6.85	0.89	4.81	0.81	44.10	100.00	82.09	17.91	4.58
关西2	20.35	3.64	9.88	33.48	7.60	0.20	5.26	0.53	2.48	0.49	1.77	0.23	1.48	0.19	12.58	100.16	25.01	75.15	0.33
里陂	4.40	1.20	1.26	5.59	3.38	0.12	7.37	1.35	10.18	1.99	4.61	0.54	3.66	0.44	53.41	99.50	83.55	15.95	5.24
黄砂岗	11.95	5.86	5.73	21.39	7.61	0.48	5.68	0.83	4.45	0.49	2.76	0.49	1.96	0.49	29.83	100.00	46.98	53.02	0.89
黄岗	2.18	1.09	1.08	3.47	2.34	<0.30	5.69	1.13	7.48	1.60	4.26	0.60	3.34	0.47	64.90	99.93	89.47	10.46	8.55
龙共1	1.78	<0.3	0.57	3.42	2.51	0.3	5.67	1.14	7.09	1.25	4.41	0.68	4.28	0.54	66.59	100.53	91.65	8.88	10.32
龙共2	2.81	<0.3	1.15	5.57	3.79	0.3	6.43	1.33	8.07	1.48	4.82	0.78	5.10	0.71	57.64	100.28	86.36	13.92	6.20
龙共3	1.95	<0.3	0.77	4.01	3.06	0.3	6.25	1.26	7.45	1.51	4.56	0.76	4.67	0.65	62.98	100.48	90.09	10.39	8.67
龙共4	2.99	1.26	1.54	7.62	4.95	0.3	7.65	1.53	9.15	1.49	5.02	0.78	5.30	0.75	49.99	100.32	81.66	18.66	4.38
里松	31.24	0.54	6.51	22.24	4.04	1.02	3.96	0.33	1.83	0.33	1.03	0.41	2.25	0.36	23.91	100.00	34.41	65.59	0.52
新工	4.50	1.04	5.06	21.47	4.62	1.32	5.07	0.42	5.07	1.38	2.20	0.42	1.87	0.55	45.00	99.99	61.98	38.01	1.63
河岭1	17.33	47.16	7.33	18.62	2.48	0.63	1.55	0.23	0.60	0.63	0.40	0.20	0.64	0.20	2.55	100.55	7.00	93.55	0.08
河岭2	26.39	19.86	9.80	28.99	4.43	0.57	2.32	0.34	0.96	0.51	0.57	0.16	0.60	0.16	5.00	100.66	10.62	90.04	0.12
河岭3	26.05	24.39	7.45	18.36	2.80	0.62	3.07	0.61	1.99	0.57	1.04	0.21	0.83	0.19	11.82	100.00	20.33	79.67	0.26
河岭4	16.59	32.46	6.10	24.89	5.94	0.43	2.94	0.41	1.27	0.44	0.94	0.14	0.45	0.14	6.78	99.92	13.51	86.41	0.16
河岭5	23.55	7.60	8.00	30.79	6.88	0.62	4.96	0.75	2.48	0.68	1.50	0.20	0.61	0.21	11.08	99.71	22.47	77.44	0.29
河岭6	18.08	12.50	6.24	24.59	5.57	0.56	5.75	0.90	3.40	0.66	1.78	0.18	1.06	0.18	18.28	99.93	32.49	67.54	0.48
寻乌	29.84	7.18	7.41	30.18	6.32	0.51	4.21	0.46	1.77	0.27	0.88	0.13	0.62	0.13	10.07	99.98	18.54	81.44	0.23
长浪塘	23.70	0.47	5.04	18.70	5.25	1.10	6.06	0.98	5.15	1.28	2.79	0.42	2.31	0.29	26.50	100.04	45.78	54.26	0.84
杨梅	33.39	1.08	7.17	24.17	4.46	0.87	3.54	0.62	2.87	0.52	1.39	0.21	1.04	0.31	18.36	100.00	28.86	71.14	0.41

续表

产地	配分	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
洞中		28.90	0.93	7.34	27.80	5.66	0.76	4.60	0.65	3.20	0.38	1.65	0.26	1.22	0.29	16.30	99.94	28.55	71.39	0.40
大陈		29.40	1.06	8.47	31.50	6.08	0.70	3.87	0.57	2.49	0.47	1.26	0.19	0.98	0.18	12.60	99.82	22.61	77.21	0.29
枫营		20.50	1.44	5.62	21.54	4.87	1.01	5.09	0.84	4.65	0.78	2.44	0.30	2.10	0.30	28.06	99.54	44.56	54.98	0.81
黄田		10.00	0.60	2.60	8.90	3.40	0.17	5.50	1.20	7.70	1.75	4.20	0.70	3.40	0.70	48.50	99.32	73.65	25.67	2.87
花山		17.18	0.82	3.56	11.89	2.17	0.24	3.31	0.67	4.73	0.96	2.87	0.34	2.10	0.27	21.30	99.99	64.13	35.86	1.79
大塘 1		31.20	1.51	6.71	21.50	4.37	0.94	4.21	0.71	3.43	0.20	1.84	0.19	1.62	0.41	39.30	100.14	33.91	66.23	0.51
大塘 2		16.00	3.97	3.80	11.70	3.62	0.95	5.25	1.11	6.08	1.34	3.26	0.37	2.75	0.56	45.00	100.07	60.03	40.04	1.50
江中心		25.40	2.78	6.96	25.87	6.08	<0.3	5.17	0.69	3.82	0.38	1.80	0.3	0.92	<0.3	19.59	100.36	32.97	67.39	0.49
新田		29.60	<0.3	5.38	18.35	2.86	0.63	3.59	0.39	3.20	0.40	2.09	<0.3	1.16	<0.3	31.74	100.29	43.17	57.12	0.76
极富		17.04	2.17	4.61	19.61	4.17	1.13	4.90	0.69	4.58	0.70	2.86	0.39	2.30	0.41	34.44	100.00	51.27	48.73	1.05
西牛		28.76	2.13	5.43	18.59	3.72	1.02	4.37	0.63	4.05	0.36	2.15	<0.3	1.46	<0.3	26.59	99.86	40.21	59.65	0.67
小河 1		17.85	2.03	3.55	13.44	2.88	0.81	4.77	0.78	5.51	0.39	2.49	<0.3	1.72	0.3	42.92	99.74	59.18	40.56	1.46
小河 2		24.07	0.35	4.24	15.63	3.06	0.84	4.88	0.64	4.82	0.50	2.48	<0.3	1.34	0.3	36.79	100.24	52.05	48.19	1.08
会昌 1		29.25	2.34	5.63	24.25	4.75	0.79	4.05	0.71	3.78	0.71	1.57	0.25	1.27	0.7	20.70	100.75	33.74	67.01	0.50
会昌 2		26.60	2.63	6.58	22.57	4.40	0.67	4.53	0.58	3.59	<0.30	1.78	<0.3	1.33	<0.3	24.18	100.34	36.89	63.45	0.58
会昌 3		21.30	2.61	5.65	19.64	4.35	0.56	5.05	0.90	4.56	0.70	2.41	<0.30	1.97	<0.30	30.00	100.30	46.19	54.11	0.85
秀东 1		33.74	2.35	9.08	32.07	5.46	1.05	3.63	0.30	1.70	0.30	0.79	0.30	0.66	0.30	9.12	100.85	17.10	83.75	0.20
秀东 2		36.46	2.25	7.60	25.25	4.61	1.05	3.73	0.44	2.32	0.30	1.18	0.30	1.01	0.30	13.83	100.63	23.41	77.22	0.30
卢坑		18.21	3.30	4.65	16.92	4.24	0.60	4.97	0.85	4.84	0.85	2.78	0.44	2.63	0.35	34.22	99.85	51.93	47.92	1.08
雅金		30.85	0.55	6.10	20.89	4.17	0.87	4.56	0.76	3.21	0.74	1.79	0.30	1.44	0.30	23.11	99.64	36.21	63.43	0.57
马坑		8.97	0.96	2.73	10.74	3.30	0.35	5.31	1.08	6.27	1.21	4.26	0.66	4.42	0.30	49.38	99.94	72.89	27.05	2.69
曹溪		7.92	0.86	2.33	8.86	2.89	0.30	5.04	1.10	6.46	1.45	4.37	0.63	4.59	0.47	52.74	100.01	76.85	23.16	3.32

长流 1	19.84	0.31	5.24	20.59	5.86	1.35	6.96	1.08	5.38	0.72	2.37	0.35	2.41	0.62	28.37	101.45	48.26	53.19	0.91
长流 2	23.61	1.24	5.26	18.60	4.31	0.59	4.57	0.79	4.27	0.58	2.67	0.47	2.38	0.31	31.05	100.70	47.09	53.61	0.88
长流 3	31.61	0.93	5.39	18.95	4.32	0.66	4.51	0.76	4.19	0.55	2.49	0.44	1.11	0.30	25.59	101.78	39.92	61.86	0.65
长流 4	31.27	3.34	8.55	30.06	5.55	0.63	3.48	0.41	2.09	0.30	1.19	0.30	1.12	0.30	11.09	99.68	20.28	79.40	0.26
宣坊 1	26.81	1.12	6.19	20.61	4.20	0.61	4.36	0.77	3.71	0.62	2.30	0.33	1.12	0.30	26.04	99.09	39.55	59.54	0.67
宣坊 2	29.26	0.84	7.32	20.50	4.85	0.65	4.22	0.53	3.25	0.30	1.86	0.33	1.66	0.30	20.50	96.37	32.95	63.42	0.52
廖下 1	18.77	0.43	5.22	19.93	4.42	1.19	5.46	0.86	4.62	1.03	2.66	0.35	2.46	0.30	32.30	100.00	50.04	49.96	1.00
廖下 2	25.04	0.86	6.61	24.79	5.02	1.23	4.22	0.82	3.49	0.59	1.90	0.30	1.54	0.30	22.75	99.46	35.91	63.55	0.57
李营	26.09	1.05	6.17	22.02	4.46	0.81	5.28	0.80	4.10	0.61	1.85	0.30	1.36	0.30	25.06	100.26	39.66	60.60	0.65
牛嘴	34.57	1.64	9.01	38.12	6.28	0.69	3.17	0.41	1.20	0.28	0.60	0.30	0.54	0.30	4.51	101.60	11.31	90.29	0.13
仙狮	31.82	0.36	6.49	23.95	4.06	0.83	4.38	0.58	3.46	0.30	1.50	0.30	0.46	0.30	21.83	100.62	33.11	67.51	0.49
思金	26.33	4.59	6.46	25.34	5.30	1.11	5.41	0.59	3.74	0.30	1.47	0.30	0.35	0.30	18.95	100.54	31.41	69.13	0.45
文林	25.57	0.75	6.77	25.45	5.26	0.90	5.32	0.64	3.72	<0.30	1.78	<0.30	1.42	<0.30	21.91	100.39	35.69	64.70	0.55
文峰 1	33.84	1.71	8.18	29.44	4.89	0.62	3.87	0.48	2.33	<0.30	0.91	<0.30	0.74	0.30	12.57	100.48	21.80	78.68	0.26
文峰 2	34.03	2.19	8.29	30.12	5.00	0.62	3.80	0.47	2.19	<0.30	0.90	<0.30	0.63	0.30	11.56	100.28	20.03	80.25	0.25
潭东	20.02	0.51	4.02	14.39	3.44	0.92	5.54	0.92	5.21	0.86	2.93	0.42	2.29	0.34	38.18	99.99	56.69	43.30	1.32
南稀 1	31.80	1.92	6.69	23.97	5.06	0.80	3.85	0.59	3.27	0.56	1.74	0.22	1.27	0.18	18.07	99.99	29.75	70.24	0.42
南稀 2	28.74	1.27	6.79	24.39	4.72	0.87	4.53	0.58	3.28	0.33	1.67	<0.30	1.45	<0.30	20.95	100.17	33.39	66.78	0.50
南稀 3	21.33	1.07	5.51	20.09	4.62	0.93	5.23	0.82	4.63	0.73	2.47	<0.30	2.18	0.38	29.73	100.02	46.47	53.55	0.87
南稀 4	21.58	0.64	5.62	22.35	5.43	1.41	5.79	0.71	5.79	0.71	2.21	0.32	2.31	0.35	26.46	101.18	44.15	57.03	0.78
南稀 5	21.83	1.14	5.31	19.62	4.53	0.94	4.83	0.86	4.83	0.56	2.40	<0.30	1.90	<0.30	30.08	100.18	46.81	53.37	0.88
月洋	29.50	1.66	6.56	25.10	5.00	1.16	4.22	0.70	3.24	0.49	1.93	0.19	1.64	0.24	19.50	101.13	32.15	68.98	0.47

续表

产地	配分 La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Hb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
月含	24.80	3.81	5.86	22.60	4.77	1.12	4.62	0.89	3.88	0.46	2.16	0.27	1.95	0.36	22.50	99.65	36.69	62.96	0.58
马了坑	26.60	2.16	8.00	27.90	5.66	0.78	4.54	0.62	2.88	0.48	1.35	0.23	1.22	0.19	19.20	100.81	30.71	70.10	0.44
马齐塘	28.50	1.80	7.63	26.60	4.24	0.86	4.68	0.62	3.01	0.41	1.61	0.33	1.57	0.35	17.60	99.65	30.18	69.47	0.43
马塘北	24.40	1.62	7.11	26.20	4.92	0.95	4.85	0.70	3.85	0.78	2.08	0.48	1.88	0.35	19.60	99.77	34.57	65.20	0.53
月子	25.20	1.52	6.04	20.50	4.75	0.62	5.98	0.91	4.64	0.74	2.16	0.28	1.58	0.26	24.90	100.08	41.45	58.63	0.71
长隆	32.10	1.51	7.78	26.20	5.17	0.36	4.33	0.63	3.07	0.20	1.42	0.12	1.02	0.20	14.50	98.61	25.49	73.12	0.35
龙基窝	24.40	6.41	7.08	25.70	5.24	1.10	4.70	0.68	3.37	0.59	1.64	0.28	1.35	0.48	17.20	100.22	30.29	69.93	0.43
船底窝	29.10	1.48	7.23	23.70	4.45	1.00	4.33	0.31	3.67	0.25	2.07	0.24	1.97	0.34	19.90	100.4	33.08	66.96	0.49
全81a	9.08	6.58	6.85	33.29	4.53	0.39	4.17	0.50	3.16	0.30	1.38	<0.30	0.97	<0.30	18.93	100.73	30.01	70.72	0.42
全81b	24.57	8.59	7.12	25.43	5.28	0.44	4.52	0.68	3.46	0.93	1.54	0.30	0.96	0.30	17.08	101.20	29.77	71.43	0.42
中才1	26.56	2.56	6.83	23.03	4.91	0.84	4.97	0.71	3.48	<0.30	1.70	<0.30	1.49	<0.30	22.33	98.31	33.58	64.73	0.52
中才2	23.37	2.06	5.33	18.73	4.32	0.67	5.06	0.92	<0.30	0.79	2.21	<0.30	1.92	<0.30	29.49	95.77	41.29	54.48	0.78
秋湖	25.22	29.38	6.37	17.95	3.55	0.67	2.34	0.36	1.70	0.33	1.00	0.11	1.40	0.30	9.78	100.46	17.32	83.14	0.21
中寨	30.66	3.07	8.51	29.39	5.64	0.70	3.92	0.58	<0.30	0.30	1.09	<0.30	0.92	<0.30	12.89	98.57	20.60	77.97	0.26
大吉山	32.32	2.39	7.00	23.50	3.82	0.64	3.45	0.47	1.49	0.55	1.45	0.22	1.63	0.22	19.40	97.45	28.88	68.57	0.42
竹山	39.61	4.54	8.02	25.93	3.81	0.78	2.93	0.57	<0.30	0.30	0.64	0.3	0.3	0.3	11.08	99.41	16.72	82.69	0.20
惠红1	14.73	5.61	3.99	15.71	4.33	0.62	4.66	0.90	5.99	0.81	3.00	0.39	2.09	0.35	36.82	100.00	55.01	44.99	1.22
惠红2	12.59	1.37	3.61	14.42	4.56	0.35	5.27	1.06	6.34	1.02	3.74	0.52	3.15	0.46	41.53	100.00	63.09	36.91	1.71
平远	21.25	26.67	8.95	25.05	4.80	0.54	2.78	0.51	1.62	0.34	0.68	0.17	0.46	0.11	6.11	100.04	12.78	87.26	1.46
阳河	14.08	3.30	3.73	16.76	4.17	0.85	5.65	0.84	5.68	0.84	3.05	0.45	2.11	0.30	38.32	100.13	57.24	42.89	1.33
车龙坡	24.27	10.88	7.89	29.57	5.72	1.14	4.23	0.46	2.38	<0.3	0.92	<0.3	0.71	<0.3	11.14	100.21	20.74	79.47	0.26
和平	24.20	9.94	8.05	29.86	5.85	1.25	4.34	0.74	2.56	<0.3	1.12	<0.3	0.78	<0.3	11.01	100.60	21.45	79.15	0.27

坪田	4.56	0.33	1.28	5.34	2.31	<0.3	4.37	1.06	7.35	1.55	5.24	0.88	5.62	0.75	59.23	100.17	86.05	14.12	6.09
小恒	14.40	0.46	3.58	13.19	3.16	0.59	4.97	0.84	5.29	0.91	3.46	0.48	3.45	0.39	44.83	99.84	64.62	35.28	1.83
小溪	13.27	0.54	3.37	13.05	4.12	0.32	5.19	0.92	5.78	0.95	3.74	0.60	4.11	0.50	43.51	99.97	65.30	34.67	1.88
长洛	13.37	1.03	3.86	14.59	4.13	<0.3	5.27	0.94	6.10	0.90	3.65	0.46	2.87	0.50	42.06	100.03	62.75	37.28	1.68
脐橙坑	27.34	2.67	6.55	23.21	4.39	1.07	3.81	0.74	3.37	0.38	1.88	0.30	1.50	0.30	22.58	100.18	34.86	65.32	0.53
香山	15.65	1.36	2.85	9.82	2.64	0.94	5.19	1.03	6.33	0.93	3.54	0.33	2.63	0.43	46.19	99.86	66.60	33.26	2.00
平光脑	25.44	0.86	6.61	24.79	5.02	1.23	4.22	0.82	3.49	0.59	1.90	<0.3	1.54	<0.30	22.75	99.86	35.91	63.95	0.56
袁1	22.92	3.73	5.78	21.93	4.93	1.29	5.48	0.89	4.37	0.75	2.28	0.35	1.47	0.38	23.45	100.00	39.42	60.58	0.65
袁2	8.80	1.34	2.45	10.70	2.77	0.92	5.31	0.93	6.29	1.22	4.01	0.57	3.16	0.47	51.08	100.02	73.04	26.98	2.71
虎山	24.74	2.81	5.24	19.25	3.68	0.97	4.42	0.60	4.03	0.3	2.30	<0.3	1.57	0.30	29.43	99.94	43.25	56.69	0.76
龙生	31.11	3.25	6.42	21.09	4.05	0.83	4.44	0.64	3.44	0.3	1.63	0.30	0.65	0.30	21.95	100.40	33.65	66.75	0.50
龙宝	30.58	3.18	6.50	21.99	4.05	0.81	4.39	0.58	3.23	0.3	1.56	0.30	1.28	0.30	21.39	100.44	33.33	67.11	0.50
龙筹	30.35	2.09	5.79	20.72	4.01	0.83	4.54	0.54	3.83	0.4	1.87	0.30	0.99	<0.3	23.71	100.27	36.48	63.79	0.57
天老山	24.90	1.01	7.23	25.00	4.86	0.86	4.19	0.57	3.16	0.55	1.81	0.29	1.53	0.12	23.90	100.00	36.12	63.86	0.57
下历鸡	20.10	0.88	6.31	23.40	5.14	0.84	5.01	0.68	3.77	0.78	2.14	0.34	1.35	0.26	28.90	100.30	43.63	56.67	0.77
天张坑	28.40	0.89	8.28	30.60	5.70	0.84	3.87	0.50	2.43	0.49	1.30	0.19	1.08	0.19	15.00	99.76	25.05	74.71	0.34
竹山尾	29.30	1.15	10.70	33.00	6.15	0.85	4.63	0.49	2.15	0.16	0.80	0.10	0.66	0.10	9.61	99.85	18.70	81.15	0.23
井坑	29.30	1.39	7.73	27.70	5.26	0.70	4.21	0.64	2.68	0.55	1.36	0.21	0.97	0.15	16.90	99.75	27.67	72.08	0.38
打石窝	22.80	3.33	7.74	25.70	5.48	0.86	4.82	0.68	3.34	0.58	1.73	0.24	1.20	0.21	21.40	100.11	34.20	65.91	0.52
黎壁寨	32.00	1.46	9.21	33.00	5.00	0.58	3.40	0.41	1.72	0.24	0.86	0.10	0.51	0.10	11.30	99.89	18.89	81.25	0.23
凹上	26.00	1.66	7.14	25.80	4.63	1.06	4.46	0.59	2.91	0.46	1.75	0.20	1.27	0.19	21.90	100.02	33.73	66.29	0.51
甲塘	24.40	4.23	8.06	30.40	5.50	0.84	4.76	0.61	2.68	0.25	1.14	0.18	0.68	0.29	15.70	99.72	26.29	73.43	0.36

续表

产地	配分	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Th ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
下汶		10.13	0.81	2.93	11.63	4.37	0.44	6.83	1.30	7.34	0.99	3.89	0.51	3.55	0.50	44.79	100.01	69.70	30.31	2.30
金田		4.92	1.29	1.99	8.50	4.66	0.31	8.12	1.59	9.12	1.54	4.94	0.80	4.72	0.64	46.86	100.00	78.33	21.67	3.61
埠综		1.99	0.30	0.76	4.40	2.50	<0.3	4.98	1.14	7.84	1.47	5.28	0.83	6.25	0.85	61.43	100.32	90.07	10.25	8.79
芒头窝		5.32	0.30	1.73	7.95	4.10	<0.3	6.10	1.17	7.95	1.20	4.89	0.59	4.80	0.82	53.14	100.36	80.66	19.70	4.09
埠所		8.06	1.59	1.28	5.40	2.47	<0.3	5.48	1.09	8.36	1.83	6.01	0.91	0.47	0.81	55.70	99.76	80.66	19.10	4.22
老木坑		5.93	3.37	2.84	5.84	3.89	<0.3	7.18	1.32	8.98	1.28	5.60	0.61	5.33	0.95	46.77	100.19	78.02	22.17	3.52
农站		5.65	1.06	1.84	8.46	3.84	<0.3	5.72	1.24	8.22	1.43	4.86	0.71	4.50	0.61	51.79	100.23	78.08	22.15	3.57
长坑子		4.94	0.83	2.62	12.01	5.08	<0.3	6.61	1.17	8.10	1.04	4.65	0.45	4.22	0.71	47.35	100.08	74.30	25.78	2.88
大长坑		6.44	2.46	3.29	15.69	6.05	<0.3	6.86	1.08	7.33	0.64	4.00	0.37	3.51	0.57	41.45	100.04	65.81	34.23	1.92
下郑		23.87	1.72	5.34	19.76	4.17	1.14	4.91	0.67	4.62	0.30	2.39	0.30	1.61	0.36	28.97	100.13	44.13	56.00	0.79
马尾岭		26.17	0.92	6.31	25.50	5.02	1.21	4.76	0.44	3.45	0.30	1.98	0.30	1.37	0.30	22.20	100.23	35.10	65.13	0.54
兰塘		20.14	4.62	4.12	15.35	3.43	1.10	4.91	0.78	5.20	0.64	2.81	0.37	2.12	0.30	34.11	100.00	51.24	48.76	1.05
赤坑		18.98	1.06	3.67	13.97	3.18	1.11	5.35	0.85	5.59	0.82	3.18	0.44	2.27	0.35	39.18	100.00	58.03	41.97	1.38
下珠		30.49	4.64	6.99	25.18	4.60	1.06	4.14	0.51	2.95	0.32	1.51	0.30	0.93	0.30	16.32	100.24	27.28	72.96	0.37
田垅		25.62	2.67	4.93	18.98	3.87	1.10	4.67	0.60	4.25	0.38	2.34	0.30	1.54	0.30	28.57	100.12	42.95	57.17	0.75
大星		33.08	0.97	6.14	22.51	4.20	1.07	4.18	0.47	3.30	0.30	1.76	0.30	1.04	0.30	20.63	100.25	32.28	67.97	0.47
兰田		14.97	2.38	3.91	16.85	3.93	1.11	5.26	0.83	5.20	0.86	3.28	0.46	2.09	0.39	37.89	99.41	56.26	43.15	1.30
桥下		26.02	1.02	5.49	21.00	4.36	1.23	4.90	0.65	4.24	0.48	2.21	0.30	1.53	0.30	26.35	100.08	40.96	59.12	0.69
雁鹅		19.50	1.37	4.59	17.61	4.61	0.60	5.54	0.94	5.43	1.01	2.97	0.35	2.70	<0.3	33.04	100.56	52.28	48.28	1.08
大田1		5.70	0.36	1.68	7.87	3.68	<0.3	5.98	1.07	8.15	1.04	5.15	0.55	5.02	0.83	52.86	100.24	80.65	19.59	4.12
大田2		11.12	0.60	3.08	12.65	4.51	0.3	5.71	0.96	7.00	0.81	4.14	0.40	3.97	0.64	44.23	100.12	67.86	32.26	2.10
大田3		8.58	0.74	2.68	11.58	4.76	0.3	6.12	1.07	7.33	1.01	4.64	0.52	4.51	0.78	45.53	100.15	71.51	28.64	2.50

上堡	19.57	0.46	4.18	14.88	3.80	0.88	5.45	0.86	5.10	0.95	2.80	0.35	2.31	0.30	37.12	99.01	55.24	43.77	1.26
阳埠	26.93	14.35	5.09	14.29	3.56	0.82	3.63	0.79	3.40	0.80	2.16	0.29	1.79	0.25	21.99	100.14	35.10	65.04	0.54
坳子下	23.95	1.82	4.28	15.75	3.35	0.65	4.64	0.68	4.85	0.59	2.66	0.31	1.75	0.3	34.51	100.09	50.29	49.80	1.01
晓楨	5.72	0.55	1.78	8.28	3.71	<0.30	5.90	1.17	7.39	1.37	4.87	0.80	5.54	0.74	51.90	100.02	79.68	20.34	3.92
龙水	8.71	1.65	2.51	10.92	2.87	0.96	4.94	0.90	6.19	1.23	3.97	0.59	3.26	0.43	50.86	99.99	72.37	27.62	2.62
桂子窝	1.70	1.36	1.36	7.76	5.27	<0.3	9.12	1.75	11.23	1.53	5.90	0.67	5.62	0.88	45.65	100.10	82.35	17.75	4.64
农林	4.29	0.75	1.37	6.56	3.07	0.30	5.49	1.09	7.47	1.15	4.91	0.66	5.33	0.71	57.05	100.20	83.86	16.34	5.13
桐子窝	2.98	0.71	1.63	7.21	3.67	0.30	6.16	1.33	8.24	1.59	5.44	0.84	6.19	0.86	52.99	100.14	83.64	16.50	5.07
三江1	2.25	0.48	1.52	7.56	4.08	<0.3	6.19	1.23	8.66	1.23	5.39	0.86	5.80	0.91	53.98	100.44	84.25	16.19	5.20
三江2	4.32	1.99	2.16	9.73	4.40	<0.3	6.01	1.21	7.88	1.05	4.21	0.61	4.13	0.72	51.34	100.06	77.16	22.90	3.37
三江3	4.11	1.25	1.55	7.02	3.46	<0.3	5.04	1.15	8.12	1.22	5.16	0.65	5.27	0.88	54.48	99.66	81.97	17.69	4.63
三江4	9.17	1.37	2.99	12.72	4.99	<0.3	6.89	1.15	7.08	1.12	4.25	0.61	4.89	0.76	41.75	100.04	68.50	31.54	2.17
三江5	12.84	1.59	3.66	14.61	5.06	0.37	6.26	1.10	7.08	1.13	3.75	0.56	2.92	0.45	38.62	100.00	61.87	38.13	1.62
塘矿	2.20	0.30	0.88	4.77	2.66	0.30	5.35	1.13	7.85	1.48	5.66	1.04	6.72	1.03	58.93	100.30	89.19	11.11	8.03
砂石龙	30.96	1.12	6.87	28.34	6.00	1.06	4.86	0.57	3.32	0.53	1.82	0.22	1.51	0.23	13.58	100.99	26.64	74.35	0.36
龙下	23.62	1.35	5.14	21.49	4.59	0.99	5.06	0.76	4.14	0.69	2.14	<0.30	1.89	<0.30	27.09	99.55	42.37	57.18	0.74
陇下边	22.08	1.36	4.73	17.19	3.91	0.93	5.01	0.92	4.84	0.98	2.50	0.37	2.47	0.30	32.62	100.21	50.01	50.20	1.00
南隆木	16.84	13.53	5.42	20.15	4.41	1.04	4.68	0.64	3.94	0.37	2.10	0.30	1.77	<0.3	24.62	100.11	38.72	61.39	0.63
坪市	27.99	1.03	6.08	20.91	4.12	0.94	4.51	0.55	3.56	0.39	1.94	<0.3	1.77	<0.3	25.79	100.18	39.11	61.07	0.64
龙迳	33.61	1.82	6.09	20.70	3.93	1.06	3.61	0.56	3.42	0.45	1.70	0.3	0.93	0.3	27.62	100.10	38.89	61.21	0.64
龙崩	38.43	2.10	6.68	23.59	3.90	1.01	3.18	0.43	2.60	0.30	1.19	0.30	0.53	0.30	15.88	100.42	24.71	75.71	0.33
龙排	24.55	0.86	5.45	19.28	4.03	0.95	4.97	0.65	4.01	0.46	2.33	<0.3	2.14	0.3	29.00	99.28	44.16	55.12	0.80

续表

产地	配分 La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
龙杏	33.38	1.43	5.87	19.87	3.85	1.03	3.55	0.59	3.63	0.30	1.92	0.3	1.00	0.3	23.18	100.20	34.77	65.43	0.53
砂石	30.12	0.39	6.55	24.27	4.83	0.98	4.55	0.54	3.80	0.30	1.73	0.30	1.13	0.30	20.98	100.77	33.63	67.14	0.50
砂乡	23.81	0.55	5.42	20.67	4.73	1.18	5.02	0.65	4.70	0.32	2.55	0.30	1.85	0.30	28.07	100.02	43.76	56.36	0.78
朱庄	20.02	0.92	6.57	25.23	6.36	0.57	5.81	0.68	4.16	0.53	2.36	0.40	2.57	0.34	23.48	101.98	40.33	61.65	0.65
火然	10.52	0.65	2.70	10.17	3.33	0.35	5.12	0.95	6.51	1.09	4.13	0.73	4.41	0.60	48.74	100.00	72.28	27.72	2.61
坪芸	15.97	0.30	4.64	17.75	5.75	0.45	6.56	0.82	5.54	0.78	3.43	0.54	3.49	0.46	33.51	99.99	55.13	44.86	1.23
峰木	2.73	0.54	1.30	6.64	3.41	<0.3	5.86	1.23	8.08	1.39	5.41	0.95	6.17	0.78	55.35	100.14	85.22	14.92	5.71
峰山	3.54	0.55	1.51	6.94	3.68	<0.3	5.69	1.21	8.12	1.49	5.46	0.88	5.89	0.72	54.20	100.18	83.66	16.52	5.06
罗峰	22.99	0.73	4.65	16.73	3.60	0.82	5.28	0.73	4.13	0.47	2.46	0.31	2.37	<0.3	34.57	100.14	50.62	49.52	1.02
火村	16.14	1.00	4.75	18.48	5.24	0.46	5.81	1.84	5.16	0.86	3.32	0.51	3.66	0.47	33.16	100.86	54.79	46.07	1.19
潭口	17.94	0.66	3.76	11.36	3.25	0.79	5.10	0.95	5.67	1.09	3.05	0.35	2.60	<0.3	41.20	98.07	60.31	37.76	1.60
上元	30.19	1.17	6.84	23.98	4.21	1.19	4.52	0.50	3.55	0.64	1.80	0.28	2.08	<0.3	18.00	99.25	31.67	67.58	0.47
潭东	12.43	1.50	3.91	14.86	3.82	1.01	6.14	1.06	6.14	1.15	3.43	0.41	3.13	0.34	40.67	100.00	62.47	37.53	1.66
西华	20.47	0.96	5.36	20.78	4.81	1.08	5.30	0.68	4.09	0.40	2.45	<0.3	2.33	0.30	30.67	99.98	46.52	53.46	0.87
北潭	17.96	1.42	3.58	12.57	2.99	0.74	5.12	0.94	5.49	1.10	3.00	0.38	2.74	0.34	41.54	99.91	60.65	39.26	1.54
南潭	24.31	3.21	4.93	17.20	3.83	0.84	4.88	0.85	4.50	0.72	2.30	<0.30	1.98	<0.30	29.92	100.07	45.75	54.32	0.84
香东	33.74	2.35	9.08	32.07	5.46	1.05	3.63	<0.3	1.70	<0.3	0.79	<0.3	0.66	<0.3	9.12	100.85	17.10	83.75	0.20
北溪	15.02	4.79	7.12	28.52	7.11	0.85	6.47	0.83	4.54	0.52	2.08	0.30	1.54	<0.3	20.06	100.05	36.64	63.41	0.58
和尚山	33.87	1.82	9.30	31.46	4.58	0.76	3.29	<0.3	1.79	<0.3	0.91	0.30	0.76	<0.30	11.16	100.90	19.11	81.79	0.23
庭公坑	24.20	2.10	7.26	25.10	4.88	0.94	4.72	0.48	3.33	0.27	1.87	0.10	1.27	0.21	23.20	99.93	35.45	64.48	0.55
棉板岗	28.10	1.67	8.18	30.00	5.41	0.72	4.74	0.63	2.68	0.21	1.18	0.17	1.00	0.14	15.00	99.83	25.75	74.08	0.35
糙箕窝	27.80	2.38	7.43	24.80	4.87	1.10	4.26	0.68	3.15	0.20	1.77	0.23	1.60	0.26	19.40	99.93	31.55	68.38	0.46

洋子坑	28.30	2.09	7.31	26.90	5.08	1.10	4.04	0.64	2.91	0.18	1.53	0.15	1.48	0.28	18.10	100.09	29.31	70.78	0.41
下历迳	24.60	1.46	7.82	29.70	5.47	0.70	4.22	0.62	2.74	0.13	1.32	0.18	0.82	0.22	20.00	100.00	30.25	69.75	0.43
龙坑	21.00	2.15	5.98	21.50	4.69	0.86	4.78	0.74	4.07	0.76	2.16	0.26	1.48	0.23	29.30	99.96	43.78	56.18	0.78
村辽山	22.60	4.09	6.92	23.60	4.69	0.87	4.71	0.64	3.63	0.54	1.82	0.17	1.14	0.18	24.70	100.30	37.53	62.77	0.60
桥水	25.50	1.57	7.29	24.40	5.00	0.60	5.20	0.70	3.70	0.56	1.72	0.19	1.07	0.20	22.40	100.10	35.74	64.36	0.56
破塘埂	25.50	4.89	7.62	28.50	5.34	1.01	4.68	0.66	3.00	0.48	1.42	0.17	1.07	0.22	15.40	99.96	27.10	72.86	0.37
小山塘	10.54	2.80	2.99	10.54	3.47	<0.3	5.15	1.05	6.63	1.26	3.55	0.47	3.06	0.30	48.20	100.31	69.67	30.64	2.27
吊公神	12.10	2.09	3.57	12.71	4.24	<0.3	5.83	1.05	6.25	1.28	3.71	0.54	3.64	0.38	42.38	100.07	65.06	35.01	1.86
燕子窝	11.07	1.69	3.38	12.30	3.92	<0.3	5.16	1.06	6.48	1.29	3.55	0.49	3.29	0.36	45.92	100.26	67.60	32.66	2.07
画眉架	11.80	3.08	3.76	13.03	4.15	<0.3	5.38	1.08	6.03	1.26	3.37	0.46	3.46	0.33	43.02	100.51	64.39	36.12	1.78
际脑	9.27	4.18	3.26	11.73	3.77	<0.3	5.01	1.10	6.46	1.24	3.63	0.44	3.27	0.37	46.06	100.09	67.58	32.51	2.08
上竹寨	9.88	4.21	3.39	12.01	3.83	<0.3	4.80	1.06	6.03	1.16	3.56	0.46	3.46	0.33	46.02	100.50	66.88	33.62	1.99
下竹寨	8.75	3.99	3.03	11.07	3.58	<0.3	4.60	1.05	6.40	1.28	3.61	0.45	3.30	0.30	48.62	100.33	69.61	30.72	2.27
子公坑	10.43	3.32	3.50	12.76	4.25	<0.3	5.60	1.13	6.53	1.28	3.60	0.48	3.32	0.34	43.52	100.36	65.8	34.56	1.90
上虎坑	10.55	4.99	3.54	12.87	3.97	<0.3	5.04	1.01	6.18	1.23	3.25	0.44	3.84	0.30	43.80	101.31	65.09	36.22	1.80
大中岭	34.52	0.56	5.96	20.82	3.95	0.94	3.69	0.53	3.09	0.59	1.68	0.27	1.43	0.17	17.88	96.08	29.33	66.75	0.44
大岭型	35.18	3.27	8.20	33.23	5.09	0.77	2.37	0.39	1.58	0.32	0.65	0.11	0.60	0.08	8.31	100.15	14.41	85.74	0.17
大兰塘	25.21	4.60	6.51	26.06	5.72	1.01	5.03	0.71	3.53	0.57	1.30	0.28	1.32	0.17	17.91	99.93	30.82	69.11	0.45
大上岭	34.56	3.96	8.43	31.18	4.46	0.81	2.57	0.52	1.70	0.65	0.55	0.13	0.52	0.08	9.39	99.69	16.11	83.58	0.19
罗横坑	25.10	11.95	6.25	25.51	4.58	0.79	3.60	0.56	2.96	0.55	1.21	0.25	1.01	0.14	15.51	99.97	25.79	74.18	0.35
罗浮中	38.94	1.35	8.38	36.71	5.03	0.71	1.46	0.32	0.64	0.17	0.57	0.05	0.35	0.05	4.50	99.23	8.11	91.12	0.09
宁风车	24.76	21.45	6.31	19.44	3.01	0.90	2.96	0.49	2.33	0.44	1.35	0.26	1.15	0.18	12.52	97.55	21.68	75.87	0.29

续表

配分 产地	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
宁和山	27.80	11.74	7.37	26.21	4.06	0.87	3.24	0.43	2.20	0.42	1.28	0.30	1.17	0.19	12.31	99.59	21.54	78.05	0.28
永宁塘	23.26	5.80	7.21	33.81	4.86	0.80	3.46	0.65	2.24	0.56	1.24	0.17	1.21	0.12	14.60	99.99	24.25	75.74	0.32
下历	32.60	1.68	5.75	29.60	5.73	0.65	4.45	0.47	2.14	0.10	1.12	0.10	0.72	0.16	14.30	99.57	23.56	76.01	0.31
五户村	16.30	3.58	5.83	22.30	4.63	0.82	5.38	0.77	4.38	1.00	2.41	0.37	1.63	0.38	30.60	100.38	46.92	53.46	0.88
园头坑	26.60	5.25	6.95	25.70	4.92	0.68	4.61	0.70	4.05	0.38	1.86	0.10	1.14	0.24	16.80	99.98	29.88	70.1	0.43
白沙塘	25.50	1.53	6.07	23.30	4.84	0.60	4.84	0.72	3.57	0.82	2.32	0.10	1.87	0.10	23.60	99.78	37.94	61.84	0.61
扁塘	27.10	1.89	8.05	29.50	5.18	0.64	4.23	0.68	2.61	0.50	1.26	0.13	0.99	0.16	16.80	99.72	27.36	72.36	0.38
打油坑	25.50	2.34	5.22	20.60	4.40	1.01	4.59	0.78	4.36	0.79	2.41	0.23	2.40	0.40	25.00	100.03	40.96	59.07	0.69
水打坑	23.40	4.83	6.10	25.60	5.05	0.81	4.73	0.70	3.27	0.62	1.68	0.26	1.02	0.25	20.80	99.02	33.33	65.79	0.51
观音井	25.40	3.74	7.26	27.80	4.85	0.96	4.38	0.61	2.81	0.53	1.44	0.17	1.04	0.19	18.60	99.78	29.77	70.01	0.43
含水	28.10	1.52	6.70	23.90	4.17	1.12	4.20	0.59	3.50	0.55	1.94	0.56	1.74	0.54	20.90	100.03	34.52	65.51	0.53
大塘坑	27.97	8.16	8.10	24.00	5.65	0.82	5.09	0.71	3.36	0.68	1.74	0.36	1.51	0.39	11.61	100.15	25.45	70.70	0.36
柱相堂	28.70	4.64	6.03	23.40	4.97	1.04	4.71	0.77	4.03	0.87	1.98	0.38	1.87	0.40	16.10	99.89	31.11	68.78	0.45
水源山	22.51	6.41	6.75	24.88	5.13	1.14	5.00	0.76	3.61	0.57	1.73	<0.3	1.30	<0.30	19.75	100.14	33.32	66.82	0.50
园段	24.60	1.03	5.75	19.90	4.24	1.10	4.33	0.65	3.59	0.85	2.05	0.30	1.57	0.29	29.70	99.95	43.33	56.62	0.77
波罗坑	23.80	3.84	7.52	26.80	5.44	0.74	4.97	0.80	3.42	0.61	1.52	0.23	0.90	0.26	19.10	99.95	31.81	68.14	0.47
张坑	24.37	1.45	6.95	29.51	5.24	1.09	4.65	0.58	3.00	0.53	1.53	0.21	1.17	0.15	19.61	100.04	31.43	68.61	0.46
老虎岩	25.50	3.32	7.04	25.80	4.83	0.86	4.33	0.68	3.03	0.51	1.59	0.28	1.05	0.22	21.00	100.04	32.69	67.35	0.49
长隆	19.40	4.58	5.89	19.00	4.38	0.72	5.58	0.71	5.31	0.70	2.50	0.35	1.97	0.43	28.00	99.52	45.55	53.97	0.84
堤下	24.60	1.82	9.26	32.20	6.00	0.93	4.79	0.63	2.95	0.24	1.24	0.16	0.78	0.16	14.00	99.76	24.95	74.81	0.33
永三塘	26.39	1.94	6.27	22.77	4.73	1.01	4.78	0.67	2.91	0.53	1.44	0.19	1.23	0.17	16.96	91.99	28.88	63.11	0.46
石宫前	31.14	1.42	6.01	24.39	4.74	0.95	4.07	0.58	2.91	0.59	1.35	0.31	1.31	0.23	20.01	100.01	31.36	68.65	0.46

埕里	24.95	1.08	4.39	18.89	3.71	0.99	4.52	0.78	4.37	0.68	2.15	0.41	1.92	0.27	31.04	100.15	46.14	54.01	0.85
黄塘里	28.97	0.31	6.47	26.16	5.53	0.75	4.53	0.60	3.08	0.63	1.34	0.30	1.28	0.24	19.42	99.61	31.42	58.19	0.46
黎鼓寨	18.97	11.73	4.63	17.76	4.73	0.62	4.88	0.67	5.52	0.89	2.20	0.41	2.11	0.23	25.68	101.03	42.59	58.44	0.73
螺塘	29.20	15.38	7.16	25.47	4.36	0.75	2.95	0.54	1.99	0.37	0.96	0.09	0.84	0.11	9.78	99.95	17.63	82.32	0.21
刁沙塘	29.50	15.67	6.83	25.48	4.37	0.75	2.92	0.52	1.89	0.37	1.04	0.09	0.83	0.12	10.01	100.39	17.79	82.60	0.22
叶坑	24.20	1.10	6.17	22.76	3.35	0.98	4.62	0.76	4.52	0.92	2.90	0.21	1.34	0.23	26.31	100.37	41.81	58.56	0.71
下乡	21.96	0.31	6.47	32.43	6.42	1.21	4.57	0.66	3.30	0.38	1.55	0.15	1.39	0.14	15.83	96.77	27.97	68.80	0.40
大凹	31.70	2.57	10.20	36.50	5.29	0.58	3.04	0.27	1.22	0.10	0.60	0.10	0.97	0.10	6.53	99.77	12.93	86.84	0.15
连塘坑	30.00	2.44	8.12	27.00	4.19	0.60	3.60	0.52	2.49	0.20	1.40	0.20	1.42	0.24	17.00	99.42	27.07	72.35	0.37
中峰山	25.10	1.34	6.84	24.00	4.66	0.92	4.96	0.67	3.86	0.47	2.11	0.27	1.08	0.20	23.40	99.88	37.02	62.86	0.59
商寨塘	28.20	0.79	7.50	25.90	4.55	0.86	2.32	0.53	3.05	0.66	1.78	0.16	1.80	0.20	19.60	97.90	30.10	57.80	0.44
早禾塘	31.68	1.61	8.17	28.88	5.24	0.83	4.08	0.47	2.33	<0.3	1.05	<0.3	1.00	<0.30	14.48	100.72	24.31	76.41	0.32
丫义塘	31.38	1.86	7.06	27.00	3.89	0.67	3.54	0.37	2.45	0.46	1.34	0.16	0.87	0.13	18.82	100.00	28.14	71.86	0.39
白公凹	34.88	2.27	9.57	26.70	4.74	0.65	3.65	0.37	2.30	0.37	0.94	0.13	0.68	0.09	13.19	100.53	21.72	78.81	0.28
桐子坑	24.60	5.87	6.27	23.80	4.71	1.05	4.34	0.62	3.62	0.68	1.98	0.32	1.76	0.29	20.00	99.91	33.61	66.30	0.51
桐树塘	26.40	8.16	8.10	30.00	5.65	0.82	5.09	0.71	3.36	0.68	1.74	0.36	1.51	0.39	6.55	99.52	20.39	79.13	0.26
南塘	28.40	2.17	6.74	25.80	4.59	1.12	4.11	0.61	3.27	0.54	1.84	0.55	1.68	0.52	18.40	100.24	31.52	68.82	0.46
砂头	22.90	4.50	6.81	25.00	5.20	0.74	5.06	0.70	3.38	0.56	1.80	0.48	1.27	0.46	21.20	100.06	34.91	65.15	0.54
半坑	24.30	3.70	6.33	24.00	4.69	1.12	4.74	0.70	3.88	0.53	2.04	0.56	1.90	0.54	20.90	99.93	35.79	64.14	0.56
大窝	31.30	1.52	8.30	29.40	4.99	0.96	4.04	0.49	2.26	0.45	1.03	0.16	0.72	0.15	14.20	99.97	23.50	76.47	0.31
卓步	29.20	1.73	5.26	17.90	4.14	0.22	4.73	0.75	4.00	0.69	2.07	0.12	1.81	0.18	26.70	99.50	41.05	58.45	0.70
陈坑	30.10	2.36	10.40	34.50	5.69	1.00	2.94	0.34	1.47	0.28	0.84	0.10	0.64	0.10	9.41	100.17	16.12	84.05	0.19

续表

产地	配分 La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
倒流水	25.40	0.73	6.24	22.10	5.02	0.90	4.70	0.61	3.27	0.89	1.91	0.31	1.54	0.27	26.10	99.99	39.60	60.39	0.66
下车	29.50	11.70	8.66	28.80	4.88	0.74	3.58	0.13	1.73	0.10	0.84	0.10	0.43	0.12	8.81	100.12	15.84	84.28	0.19
杉树头	25.70	1.61	6.33	22.75	4.51	1.16	4.71	0.59	3.83	0.64	1.95	<0.30	1.95	<0.30	23.81	100.14	38.08	62.06	0.61
古云1	10.18	2.97	3.58	13.30	5.83	0.82	5.11	1.10	5.69	1.22	3.19	0.34	2.42	0.33	43.70	99.78	63.10	36.68	1.72
古云2	14.08	0.85	4.01	15.91	5.50	0.51	4.37	0.97	5.00	1.05	3.13	0.33	2.04	0.32	43.00	91.07	60.21	40.86	1.47
古云3	29.45	0.29	6.20	24.88	4.66	0.62	4.24	0.46	2.78	0.52	1.56	0.08	0.23	0.15	23.77	99.89	33.79	66.10	0.51
竹细1	19.56	1.00	5.95	26.22	5.80	0.52	4.71	0.90	3.88	0.86	1.94	0.38	1.74	0.25	26.65	100.36	41.31	59.05	0.69
竹细2	30.16	8.57	6.85	25.52	3.18	0.95	3.05	0.54	2.08	0.38	0.74	0.14	0.62	0.09	17.39	100.26	25.03	75.23	0.33
八尺1	30.93	4.28	7.92	28.11	5.21	0.88	3.90	0.65	2.25	0.54	1.05	0.19	0.89	0.10	13.05	99.95	22.63	77.33	0.29
八尺2	28.98	1.20	8.10	29.14	4.98	0.93	3.56	0.58	3.14	0.51	1.28	0.18	1.16	0.12	15.37	99.23	25.90	73.33	0.35
八尺3	32.85	3.84	7.87	31.11	5.16	0.58	3.04	0.51	1.71	0.38	0.72	0.13	0.65	0.09	12.06	100.70	19.29	81.41	0.24
八尺4	33.50	4.55	9.46	32.50	4.25	0.57	2.40	0.45	2.15	0.39	0.75	0.10	0.65	0.06	9.05	100.83	16.00	84.83	0.19
龙溪	36.22	2.76	7.11	23.74	3.70	0.84	3.46	0.46	2.81	0.30	1.28	0.30	0.92	0.30	16.38	100.58	26.21	74.37	0.35
桥头	30.99	0.85	6.57	22.34	4.01	0.86	4.10	0.67	3.19	0.59	1.59	0.30	1.46	0.30	22.43	100.25	34.63	65.62	0.53
永安	34.80	12.91	6.61	21.52	3.36	0.40	2.82	0.47	2.21	0.30	0.96	0.30	0.69	0.30	12.83	100.48	20.88	79.60	0.26
大湖	35.25	15.74	6.54	19.66	3.00	0.36	2.79	0.37	1.98	0.30	0.93	0.30	0.65	0.30	12.45	100.62	20.07	80.55	0.25
安砂	40.16	4.43	7.22	23.01	3.46	0.45	2.91	0.38	2.22	0.30	0.98	0.30	0.71	0.30	13.73	100.56	21.83	78.73	0.28
新冲	29.89	15.71	6.31	21.53	3.52	0.45	3.14	0.44	2.24	0.30	1.05	0.30	0.82	0.30	14.50	100.50	23.09	77.41	0.30
宁德	35.68	0.41	6.93	24.03	4.16	0.90	3.92	0.53	2.56	0.31	1.52	0.30	1.24	0.30	17.60	100.39	28.28	72.11	0.39
张家塘	24.80	1.96	5.48	20.10	4.77	0.99	5.33	0.86	4.80	1.03	2.16	0.56	1.59	0.22	25.12	99.77	41.67	58.10	0.72
中山	24.77	1.31	5.20	19.17	4.72	0.98	5.49	0.79	4.67	1.04	2.17	0.60	1.56	0.20	26.76	99.43	43.28	56.15	0.77
永郊	30.18	1.69	6.38	23.20	4.89	0.51	4.28	0.49	3.65	<0.3	1.92	<0.3	1.31	<0.3	20.94	100.34	33.49	66.85	0.50

湖雷	27.94	10.20	7.25	24.94	4.34	0.68	4.00	0.53	2.64	0.30	1.15	0.30	0.85	0.30	14.68	100.10	24.75	75.35	0.34
东溪	26.86	7.70	4.60	16.29	3.41	0.66	4.08	0.61	4.19	0.41	2.34	0.32	1.52	0.33	26.67	99.99	40.47	59.52	0.68
金砂	33.11	5.21	7.36	24.71	4.34	0.51	4.26	0.43	2.56	0.30	1.14	0.30	0.82	0.30	15.38	100.73	25.49	75.24	0.34
赤竹	30.36	5.91	5.42	18.98	4.00	0.56	3.58	0.65	3.87	0.35	1.77	0.22	0.84	0.17	23.31	99.99	34.76	65.23	0.53
大溪	15.10	1.10	4.20	16.91	6.09	0.30	6.50	1.01	5.83	0.91	3.39	0.60	2.81	0.50	34.75	100.00	56.30	43.70	1.29
湖口	20.05	0.39	3.78	13.12	3.89	0.72	5.38	0.99	5.37	1.00	3.32	0.52	2.90	0.39	37.58	99.40	57.45	41.95	1.37
岐岭	21.77	4.68	4.70	16.55	3.71	<0.3	4.44	0.79	5.19	0.61	2.73	0.30	2.02	0.30	31.95	100.04	48.33	51.71	0.93
下洋	24.00	7.44	5.69	21.08	4.46	0.60	4.10	0.63	3.73	0.54	2.07	0.30	1.42	0.30	23.45	99.81	36.54	63.27	0.58
安德	20.42	0.84	4.72	17.57	3.62	1.09	4.39	0.77	4.27	0.81	2.98	0.36	3.00	0.37	34.77	99.99	51.63	48.26	1.07
封侯	16.10	2.28	4.55	17.35	4.70	0.30	5.81	0.77	5.26	0.34	3.17	0.39	3.38	0.40	35.25	100.05	54.77	45.28	1.21
漳州	23.87	2.53	6.59	23.40	4.70	0.30	4.01	0.56	3.35	<0.3	2.09	<0.3	2.22	<0.3	25.64	100.16	38.77	61.39	0.63
武岗背	29.86	0.18	4.55	10.37	3.95	1.51	5.21	0.18	5.24	0.71	2.10	0.33	1.97	<0.3	33.57	100.13	49.71	50.42	0.84
通贤	27.44	5.17	6.67	23.39	4.32	0.79	3.85	0.57	3.17	0.30	1.74	0.30	1.67	<0.30	20.78	100.46	32.68	67.78	0.48
宣和	29.26	0.84	7.32	24.50	4.85	0.65	4.22	0.53	3.25	0.33	1.86	<0.30	1.66	<0.30	20.50	100.37	32.95	67.42	0.49
连宣	26.81	1.12	6.19	20.61	4.20	0.61	4.36	0.72	3.71	0.62	2.30	0.33	2.14	<0.30	26.04	100.06	40.52	59.54	0.68
水福	11.79	<0.3	2.51	9.59	3.17	0.43	6.49	0.99	6.90	0.82	4.38	0.65	5.09	0.71	46.12	99.94	72.15	27.79	2.60
莲花山	19.89	11.38	4.16	17.16	4.16	0.80	4.72	0.85	4.25	0.60	2.16	0.33	1.90	0.30	26.77	99.43	41.88	57.55	0.73
古竹	21.95	4.68	6.05	20.52	5.84	0.47	5.48	0.75	4.32	0.59	2.45	0.37	1.83	<0.3	24.96	100.56	41.05	59.51	0.69
深塘	32.49	1.74	8.50	34.30	5.69	1.14	3.75	0.30	1.84	0.30	0.78	<0.30	<0.30	<0.30	9.40	100.13	17.27	83.86	0.21
大阜	31.82	0.36	6.49	23.95	4.06	0.83	4.38	0.58	3.46	0.30	1.50	<0.30	<0.30	<0.30	21.83	100.46	32.95	67.51	0.49
安乐	25.31	4.29	4.29	17.17	2.19	0.39	5.96	0.55	6.59	0.30	0.46	0.30	0.30	0.30	30.24	99.64	45.00	53.64	0.84
蚊香厂	30.14	2.14	5.94	20.24	3.58	0.54	3.91	0.58	2.92	0.43	1.81	<0.3	0.77	<0.3	26.72	100.32	37.74	62.58	0.60

续表

产地	配分 La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
长校	24.63	1.94	6.13	23.25	5.78	1.32	6.20	0.85	4.58	<0.30	1.90	<0.30	0.84	<0.30	22.11	100.43	37.38	63.05	0.59
嵩口	30.14	2.14	5.94	20.24	3.58	0.54	3.91	0.58	2.92	0.43	1.81	<0.30	0.77	<0.30	25.63	100.23	36.65	62.58	0.59
武东	33.87	1.82	9.30	31.46	4.58	0.76	3.29	<0.3	1.79	<0.3	0.91	<0.3	0.76	<0.3	11.16	100.90	19.11	81.79	0.23
蕉坑	44.44	<0.3	10.32	34.22	4.91	0.93	2.19	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	2.33	101.74	6.62	95.12	0.07
富城	26.74	1.67	7.62	27.12	5.62	0.63	5.00	0.58	3.17	<0.3	1.52	<0.3	1.22	<0.3	18.53	100.32	30.92	69.40	0.45
桃栋	23.91	1.17	6.13	21.44	4.91	0.52	5.14	0.72	4.30	0.38	2.08	<0.3	1.66	<0.3	27.26	100.22	42.14	58.08	0.73
永隆	35.08	1.38	4.22	13.17	2.86	0.69	4.39	0.60	4.70	<0.30	2.23	<0.30	1.13	<0.30	29.11	100.46	43.06	57.40	0.75
凤凰栋	20.81	1.19	5.04	18.31	4.25	0.62	4.89	0.78	4.68	0.71	2.80	0.41	2.64	0.33	32.53	99.99	49.77	50.22	0.99
松岗岭	22.08	3.69	4.56	17.01	3.04	0.55	4.64	0.59	4.59	0.61	2.41	0.30	1.93	<0.30	34.00	100.30	49.37	50.93	0.97
付坑	20.81	0.56	4.64	16.10	2.82	0.45	3.31	0.78	4.73	1.00	2.56	0.30	1.63	0.30	40.12	100.11	54.73	45.38	1.21
松光岭	17.28	0.30	5.12	20.57	5.17	0.94	6.07	0.84	4.71	0.73	2.87	0.41	1.96	0.30	32.80	100.07	50.69	49.38	1.03
上洋	32.97	1.07	6.89	23.92	4.13	0.98	4.00	0.62	3.16	0.39	1.46	0.30	1.10	<0.30	19.08	100.37	30.41	69.96	0.43
文武	22.54	3.47	5.51	19.65	3.77	0.73	4.30	0.73	4.31	0.84	2.28	<0.30	1.96	<0.30	29.48	100.17	44.50	55.67	0.80
安乐	27.12	2.26	5.86	21.20	4.65	0.98	5.40	0.71	3.70	0.87	1.53	0.35	0.78	0.10	24.50	100.01	37.94	62.07	0.61
丁龙	23.75	11.82	4.73	18.49	3.71	1.02	3.79	0.60	3.34	0.73	2.35	0.37	2.50	0.37	22.43	100.00	36.48	63.52	0.57
车头	23.16	0.65	5.72	21.46	4.49	0.93	5.36	0.74	4.34	0.54	2.24	<0.30	1.83	<0.30	28.08	100.14	43.73	56.41	0.78
龙舌1	25.67	0.61	5.49	19.30	4.07	0.95	5.28	0.74	4.29	0.54	2.20	<0.30	1.84	<0.30	28.57	100.15	44.06	56.09	0.79
龙舌2	26.82	0.59	5.50	19.51	4.25	0.96	4.96	0.79	4.16	0.71	2.18	<0.30	1.90	<0.30	27.10	100.03	42.40	57.63	0.74
调矿1	18.86	0.56	4.93	19.95	4.86	1.28	5.76	0.82	4.57	0.76	2.77	0.40	2.52	0.44	31.53	100.01	49.57	50.44	0.98
调矿2	27.02	0.51	5.78	20.50	4.33	0.93	5.02	0.69	4.08	0.53	2.08	<0.30	1.81	<0.30	26.24	100.75	41.05	59.07	0.69
诗桂	25.35	0.31	5.63	20.02	4.24	0.91	5.01	0.81	4.37	0.48	2.21	<0.30	1.80	<0.30	28.35	100.59	43.63	56.96	0.77
泽忠	22.89	<0.30	4.48	15.99	3.28	0.78	4.89	0.80	4.93	0.60	2.78	<0.30	2.24	<0.30	35.62	100.45	52.46	64.70	1.09

武平	25.29	0.57	6.18	21.72	4.76	0.85	5.80	0.72	4.02	0.43	1.98	<0.3	1.17	0.3	26.24	100.33	40.96	59.37	0.69
客坊	24.37	3.72	7.12	27.17	5.52	1.15	4.94	0.67	3.71	<0.3	1.56	<0.3	0.57	<0.3	18.99	100.39	31.34	69.05	0.45
里心	31.76	2.15	6.31	21.79	4.32	0.89	4.76	0.71	3.74	0.50	1.59	<0.3	0.64	<0.3	20.30	100.06	32.84	67.22	0.49
漳浦1	30.27	2.18	6.10	21.01	3.69	0.83	3.80	0.62	3.10	<0.3	1.85	<0.3	1.38	<0.3	24.55	100.28	36.20	64.08	0.56
漳浦2	20.90	2.50	4.32	15.20	2.74	0.66	4.19	0.56	3.95	0.48	2.59	0.44	2.16	0.32	38.99	100.00	53.68	46.32	1.16
漳浦3	22.16	0.30	3.41	13.21	2.02	<0.3	3.78	0.30	3.17	<0.3	2.15	<0.3	1.43	<0.3	47.86	100.99	59.59	41.40	1.45
珠兰1	39.99	0.33	9.48	33.36	6.45	0.40	3.49	0.30	1.13	<0.3	0.39	<0.3	<0.3	<0.3	4.66	100.88	10.87	90.01	0.12
珠兰2	15.54	<0.3	4.11	14.65	3.47	<0.3	5.95	1.14	6.74	0.87	3.11	0.34	1.86	<0.30	41.64	100.59	62.22	38.37	1.62
文武坝	19.51	0.70	4.18	14.95	2.86	0.65	4.88	0.69	4.85	0.45	0.72	0.33	2.23	<0.3	40.80	100.10	56.25	42.85	1.31
罗滩	29.50	6.70	6.60	23.18	4.26	0.78	3.36	0.59	2.77	0.35	1.44	0.30	1.17	0.30	18.62	99.92	28.90	71.02	0.41
易坑	33.66	0.70	5.71	17.96	3.54	0.59	4.37	0.55	3.43	0.30	1.94	0.30	1.72	0.30	25.19	100.26	38.10	62.16	0.61
雁楼	23.30	6.39	6.00	23.20	4.72	0.75	4.43	0.74	4.15	0.62	2.15	0.23	1.79	0.29	21.10	99.86	35.50	64.36	0.55
大汤	19.28	2.04	6.06	23.47	4.62	1.32	5.07	0.42	5.07	1.38	2.20	0.42	1.65	0.55	26.44	99.99	43.20	56.79	0.76
叫果	21.81	1.13	5.40	18.04	5.08	1.01	6.15	1.08	5.14	1.30	2.51	0.48	1.71	0.45	28.71	100.00	47.53	52.47	0.91
相艇	15.40	2.38	4.54	17.44	4.07	0.86	6.45	0.77	3.84	0.58	1.78	0.45	1.79	0.23	39.19	99.77	55.08	44.69	1.23
平赶	15.23	7.78	3.95	13.53	3.59	0.91	5.42	1.06	5.49	1.39	2.76	0.44	1.63	0.41	36.41	100.00	55.01	44.99	1.22
京华1	27.40	1.84	6.69	25.70	5.42	1.12	4.90	0.70	3.18	0.63	1.66	0.28	1.12	0.30	18.90	99.99	31.67	68.32	0.46
京华2	21.10	2.52	4.82	18.60	4.52	1.26	5.63	1.00	5.00	1.01	2.53	0.31	1.71	0.37	29.60	99.98	47.16	52.82	0.89
楚雄1	18.63	10.61	5.54	16.02	4.47	0.33	3.91	0.59	4.10	0.83	2.38	0.40	2.29	0.40	29.50	100.00	44.40	55.60	0.80
楚雄2	19.71	17.61	3.84	11.11	2.25	<0.3	2.64	0.60	3.59	0.88	2.85	0.39	2.63	0.42	31.30	100.12	45.30	54.82	0.83
楚雄3	16.03	0.99	3.54	12.43	3.05	<0.3	4.53	0.80	5.43	1.07	3.54	0.46	2.57	0.46	44.82	100.02	63.68	36.34	1.75
楚雄4	26.38	5.83	6.02	21.19	4.65	<0.3	4.65	0.88	3.52	0.74	2.02	0.33	1.56	<0.3	21.69	100.06	35.69	64.37	0.55

续表

产地	配分	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO	ΣY ₂ O ₃	ΣCeO ₂	$\frac{\Sigma Y_2O_3}{\Sigma CeO_2}$
保山1		30.06	29.71	6.36	18.08	2.51	0.36	1.96	0.28	1.49	0.28	0.72	0.14	0.57	0.08	7.97	100.57	13.49	87.08	0.15
保山2		32.47	21.38	6.43	21.15	3.15	0.38	2.29	0.36	1.67	0.30	0.78	0.11	0.55	0.08	9.18	100.28	15.32	84.96	0.18
昆明1		13.08	3.40	5.38	26.96	5.03	1.54	5.98	0.55	3.42	0.75	1.67	0.20	0.65	0.16	31.24	100.01	44.62	55.39	0.81
昆明2		12.69	2.33	5.88	26.41	5.71	1.74	6.19	0.75	4.29	0.93	2.04	<0.3	1.21	<0.3	29.44	100.21	45.45	54.76	0.83
临仓		18.17	43.02	5.21	13.36	2.27	0.24	2.52	0.51	1.84	0.36	0.87	0.15	0.78	0.12	10.58	100.00	17.73	82.27	0.22
西双版纳		3.77	11.32	1.13	4.47	1.20	0.35	1.15	0.20	1.33	0.37	1.20	0.14	0.59	0.10	72.69	100.01	77.77	22.24	3.50
红河		5.51	4.24	2.58	10.04	4.47	0.09	5.45	1.06	5.69	1.07	3.50	0.43	3.71	0.53	51.63	100.00	73.07	26.93	2.71
文山		36.34	12.44	6.28	20.94	3.14	0.43	2.22	0.31	1.64	0.32	0.74	0.11	0.58	0.08	14.41	99.98	20.41	79.57	0.26
粪斗寨		23.25	0.42	3.90	13.95	4.24	0.76	5.93	1.10	6.05	1.02	2.71	0.35	1.66	<0.3	34.43	100.07	53.55	46.52	1.15
漳内		11.79	<0.3	2.51	9.59	3.17	0.43	6.49	0.99	6.90	0.82	4.38	0.65	5.09	0.71	46.42	100.24	72.45	27.79	2.61
漳外		16.09	0.42	2.46	9.32	2.65	0.41	5.07	0.79	5.76	0.61	3.84	0.54	4.21	0.52	47.31	100.00	68.65	31.35	2.19
永城		26.67	7.70	4.60	16.29	3.41	0.61	4.08	0.61	4.19	0.41	2.04	0.32	1.52	0.33	27.81	100.59	41.31	59.28	1.44
龙地		23.27	0.78	5.05	17.91	4.54	0.84	5.55	0.94	5.11	0.89	2.60	0.45	2.24	0.31	29.39	99.87	47.48	52.39	0.91
汀田		15.61	1.78	4.94	20.14	6.88	0.53	7.15	1.18	6.17	0.89	3.03	0.45	2.44	0.37	28.52	100.08	50.20	49.88	1.01

3. 稀土矿物汉英词汇对照

A

阿碳铈铈矿 Ambatoarinite

B

白硅铈铈矿 Perrierite

白云鄂博矿 Baiyuneboite

包头矿 Baotite *

Baotouite

Paotite

Paotoukuang

珀硅铈铈铁矿 Perrierite

贝塔石 Betafite

钽铈矿 Bauranoite

变氟碳钙铈矿 Metaparaisite

变铈铈矿 Vistinghtite

变铈铈钙铈矿 Metaloparite

变稀金矿 Cobeite

C

层硅铈铈矿 Johnstrupite

Mosandrite *

Rincolite

Rinkite

Rinkolite

D

大青山矿 Daqingshanite

单斜硅铈铈矿 Klinotscheffkinite

淡红硅铈矿 Talenite

镨(Dy) Dysprosium

铥(Tm) Thulium

独居石 Cryptolite

Edwardsite

Eremite

Kararfveite

Kryptolith

Mengite

Monacite

Monazite *

Urdite

独居石砂 Monazite sand

E

鄂博矿 Oborite

铒(Er) Erbium

F

方铈铈矿 Celanite

方铈铝铈矿 Ceraltite

方铈石 Cerianite

方铈石 Thorianite

钒铅铈矿 Kusuite

钒铈矿 Wakefieldite

凤凰石(铈铈磷灰石) Thorianbritholite

Thoriumbritholite

Thorobritholite

Thorobritholith

氟钙钠铈石 Gagarinite

氟硅钙钠石 Agrellite

氟硅铈铈石 Yftisite

氟硅铁铈矿 Rowlandite

氟铈矿 Fluocerite-(La)

氟硼硅铈钠石 Okanoganite

氟铈矿 Fluocerine

Fluocerite

Tysonite

氟碳钡铈矿 Barium-parisite

Cordylite

Pseudoparisite

氟碳钙铈矿 Parisite-(Nd)

氟碳钙铈矿 Bunsite

Musite

Parisite *

氟碳钙铈矿 Yttroparisite *

Yttrosynchisite

Yttrosynchysite

氟碳铈矿 Bastnaesite-(La) *

氟碳铈钡矿 Cebaite-(Nd)

氟碳铈矿 Bastnasite *

Bastnaesite *

Hamartite

Buchite

氟碳铈钨矿 Cebaite
 氟碳钇矿 Bastnaesite-(Y) *
 Y-bastnasite
 Yttrobastnaesite
 氟碳钇钙矿 Tveitite
 氟钇钙矿 Tveitite
 Yttrocalciofluorite
 复稀金矿 Polycrase
 Polycrasite

G

钆(Gd) Gadolinium
 赣南矿 Gananite
 硅铈钨矿 Gadolinite-(Ce)
 硅铈稀土矿 Semenovite
 硅铈钇矿 Gadolin
 Gadolinite *
 Ytterbite
 Ytterite
 Yttesten
 Yttrite
 硅独居石 Silicomonazite
 硅钙铈镧矿 Beckelite
 Beckelith
 硅碱钙钇石 Ashcroftine
 硅碱钇石 Monteregianite
 硅磷铈镧矿 Erikite
 硅磷钍石 Silicosmirnovskite
 硅磷稀土矿 Silicorhabdophane
 硅铝钇石 Vyuntspakhkite
 硅钠铈镧石 Nordite
 硅硼铈钇钙石 Calcybeborosillite
 硅硼铈矿 Tritomite
 硅硼钇矿 Tritomite-(Y)
 硅铈铈矿 Buszite
 硅铈钙钾石 Miserite
 硅铈钍石 Sazhinite
 硅铈铈钨矿 Ilimaussite
 硅铈石 Cerite
 Cererite *
 Ochroite
 硅钽铈矿 Tschewkinite
 硅钽铈钠石 Laplandite
 硅钽铈铁矿 Chevkinite

硅钽独居石 Cheralite
 硅钽钇矿 Yttrialite
 硅钇矿 Talenite *
 Thelline
 Thellite
 硅铈石 Keivyite
 钙层硅铈钨矿 Calcium rinkite
 钙硅铈镧矿 Cakybeborasilite
 钙硅铈钇矿 Calciogadolinite
 钙硅铈石 Lessingite
 钙铝稀土矿 Pravdite
 Prawdite
 钙铈钇矿 Calciosamarskite
 锆黑稀金矿 Zirconexenite
 锆石 Zircon *
 Zirconia

H

海滨砂 Beach Sand
 褐氟碳铈矿 Kischtimite
 褐硅硼钇矿 Spencite
 褐帘石 Allanite *
 Bodenite
 Cerium-epidote
 Orthite
 褐钨铈矿 Fergusonite-(Nd)
 褐榴石 Lederite
 褐铈钨矿 Brocenite
 Fergusonite-(Ce)
 褐钇钨矿 Bragite
 Fergusonite
 Sipylite
 Tyrite
 黑铝钙石 Hibonite
 黑铈钇钨矿 Onnerodite
 黑稀金矿 Euxenite
 黑稀土矿 Melanocerite
 黑铈钇钨矿 Klopinit
 红钇石 Thalenite
 黄河矿 Huangheite
 黄菱钨铈矿 Khanneshite
 黄碳铈钠石 Burbankite
 黄钇钨矿 Formanite
 钦(Ho) Holmium

K

钪(Sc) Scandium
 钪绿柱石 Sc-beryl
 钪钇石 Thortveitite
 Befanamite
L
 镧(La) Lanthanum
 镧独居石 Monazite-(La)
 镧石 Carbocerine
 Hydrolanthanite
 Lanthanite *
 镧铈石 Lanthanocerite
 镧铈钛铁矿 Davidite
 Ferutite
 磷钒铈矿 Tschernovite
 磷钙钼石 Brobantite
 磷硅铝钇钙石 Saryarkite
 磷硅铈钠石 Phosinaite
 磷硅钼铈石 Ceruranopyrochlore
 磷硅稀土矿 Nogizawalite
 Steenstrupine
 磷灰石 Apatite
 磷镧铝石 Florencite-(La)
 磷铝铈矿 Coivinite
 磷钹铝石 Florencite-(Nd)
 磷铈铝石 Florencite
 磷铈钠石 Vitusite
 磷铈钼石 Smirnovskite
 磷稀土石 Petersite
 磷钇矿 Castelnaukite
 Hussakite
 Phosphyttrite
 Xenotime *
 Xenotimite
 菱硼硅铈矿 Stillwellite
 硫独居石 Sulfatmonazite
 龙南矿 Longnanite
 铝褐硅硼钇矿 Alumospenicite
 铝铈磷灰石 Alumobrotholite
 伦琴石 Ronntgenite
 离子吸附型稀土矿 Ion-absorbed
 type rare earth ore
 镱(Lu) Lutetium *

Cassiopeium

M

芒廷帕斯矿 Mountain pass ore
 锰磷硅稀土石 Mn-steenstrupine
 锰碳铈铈矿 Mangan kalk ancylite
 锰钇铝榴石 Yttrium spessartine

N

铈钙矿 Fersmite
 铈硅钇铈矿 Niobochevkinite
 铈硅钇铈矿 Niobotschewkinite
 铈钇钇钙矿 Polymignite
 铈钇钇矿 Niotineodite
 铈钇矿 Eytlandite
 Nohlite
 Nuevite
 Samaraskite *
 Uranotantaline
 Uranotantalite
 Yttrilmentite

铈钇铈矿(石川石) Ishikawaite
 铈易解石 Niobo-aeschynite
 钕(Nd) Neodymium
 钕钇石 Coutinite
 钕独居石 Monazite-(Nd)
 钕铈易解石 Niobo-aeschynite-(Nd)
 钕易解石 Aeschynite-(Nd)
 宁静石 Tranquillityite

P

铈水磷钇石 Colbekite
 硼硅钇钇矿 Cappelenite
 硼硅铈矿 Tritomite
 硼硅钇钙石 Hellandite
 硼硅钇石 Tritomite-(Y)
 硼硅钇铁铈矿 Cerhomilite
 硼铈钙石 Braitschite
 钷(Pm) Pronethium *
 Illinium
 镨(Pr) Praseodymium

Q

铅烧绿石 Plumbopyrochlore
 铅铈烧绿石 Samiresite
 羟硅钇钇矿 Yberisilite

羟硅铍钇石 Hingganite-(Y)
 羟硅铍镱石 Hingganite-(Yb)
 羟硅铝钇石 Vyuntspakhkite
 羟硅铈矿 Toernebohmite
 羟硅钇石 Iimoraite
 Iimoriite
 羟铈铈锰矿 Retzian-(Nd)
 羟铈铈锰矿 Retzian-(Ce)
 Retzianite
 羟铈钇锰矿 Iimoriite
 Retzian-(Y)
 羟碳铈矿 Hydroxyl-bastnaesite
 羟钍石 Thorogummite

S

三水铈铝铜石 Goudeyite
 烧绿石 Fluochlore
 Niobpyrochlore
 Pyrochlore
 Pyrochrorite *
 Pyrrhite
 钐(Sm) Samarium
 铈镧铜石 Agardite-(La)
 铈镧铝矾 Kemmlitzite
 铈钇石 Chernovite
 铈钇铜石 Agardite
 铈(Ce) Cerium
 铈氟硅石 Cefluosil
 铈独居石 Monazite-(Ce)
 铈符山石 Cerhaltiger vesurian
 铈钙钛矿 Knopite
 铈硅铍钇矿 Cergadolinite
 铈硅磷灰石 Britholite
 Cerium apatite
 铈硅硼钙铁矿 Cerhomillite
 铈褐帘石 Cerorthite
 铈磷灰石 Cerium-apatite
 Ceratipatite
 铈钠闪石 Chiklite
 铈铈钙钛矿 Loparite
 铈铈钛铈矿 Mendeleevite
 铈钛钠沸石 Kondrikite
 Chondrikite
 铈铁白云石 Cerium-ankerite

铈片碲石 Gainite
 铈烧绿石 Ceriopyrochlore
 铈钨华 Cerotungstite
 铈钇矿 Flussyttrocerite
 铈钇钛铁矿 Kalkowskite
 Kalkowskyn
 铈萤石 Cerfluorite
 铈铈烧绿石 Ceruranopyrochlore
 碲石 Castellite
 Pictite
 Sphene
 Titanite *
 水层硅铈铈矿 Hydrorinkite
 水氟钙铈矾 Chukhrovite-(Ce)
 水氟钙钇矾 Chukhrovite
 水氟碳钙钍矿 Thorbastnaesite
 Thorium bastnaesite
 水硅铍钇矿 Hydrogadolinite
 水硅铝铈铈石 Karnasurite
 水硅铈铈矿 Karnasurite
 Vudyavrite
 水硅磷铈铈矿 Kozhanovite
 Karnasurtite
 Wudjavrite
 Wudjawrite
 水黑稀金矿 Ampangabeite
 Hydroeuxenite
 水磷钙钍石 Brockite
 水磷钨石 Sterrettite
 水磷铈矿 Rhabdophane-(La)
 水磷铝钇矿 Koivinite
 水磷铈矿 Rhabdophane
 Rhabdophanite
 Skovillite
 水磷钇矿 Churchite
 Weinschenkite
 水磷铈矿 Ningyoite
 水磷钙钇石 Tengerite
 水铈钇矿 Hydrosamaraskite
 水碳铈铈石 Calkinsite
 水碳钇石 Lokkaite
 水碳钇铈矿 Bijvoetite
 铈硅铈铈矿 Strontio-chevkinite

锶铈磷灰石 Belovite
Phosphate belovite
锶钽硅铀矿 Strontium perrierite
锶铁铀矿 Crichtonite

T

塔吉克石 Tadzihikite
塔吉克石-Ⅰ Tadzihikite-Ⅰ
塔吉克石-Ⅱ Tadzihikite-Ⅱ
钛锆铀矿 Zirkelite
钛硅铀钼石 Bodenbenderite
钛褐铀铈矿 Titaniferousfergusonite
钛铈铁铀矿 Hlopinite
Chlopinite
钛铈钙矿 Loveringite
钛铈硅石 Titanocerite
钛钍铀沥青 Titano-thucholite
钛稀金矿 Kobeite
钛铈钠矿 Murataite
钛铀矿 Titanyttrite
钛铀钍矿 Yttrocrasite
钛铀铈烧绿石 Titano-obruchevite
钛铀易解石 Titanopriourite
钛铀矿 Brannerite
钽复稀金矿 Tantalopolycrase
钽锆铀矿 Loranskite
钽铈铀矿 Khlopinite
钽黑稀金矿 Eschwegeite
Tanteuxenite
钽铀易解石 Tantaloeschynite-(Y)
碳钙铈石 Calcioancylite
碳硅钙铀石 Caysichite
碳硅铈钍石 Cainosite
Cenosite *
Kainosite
碳硅铀钽钠石 Tundrite-(Nd)
碳硅铀钽钠石 Titanorhabdophane
Titanorhabdophanite
Tundrite
碳镧石 Lanthanite
碳铈石 Lanthanite-(Nd)
碳铈钙钽石 Ewaldite
碳铈钼石 Sahamalite
碳铈钠石 Carbocernaite

碳铈石 Lanthanite-(Ce)

碳锶铈矿 Ancylite
Ansilit
Manganancylite

碳酸钙铀石 Caysichite
碳铜铅钙石 Schuilingite
碳铀钼石 Mackelveyite
Mchelveyite

碳铀铈石 Donnayite
碳硅铀石 Tombarthite
铽(Tb) Terbium
铁硅铀矿 Ferchevkinite
铁铈铀矿 Fitinhofite
Vietinghofite

铁铈铀矿 Ishikawaite
铜硅铀矿 Copper-lovchorrite
Cuprolowtschorrite

铜水硅铀矿 Cuprovudyavrite
钍(Th) Thorium

钍硅铀矿 Thorogadolinite
钍硅铀矿 Thor-tschewkinite
钍黑稀土矿 Thoromelanocerite
钍石 Thorite

钍铈铈钙铀矿 Irinite
钍脂铅铀矿 Chlorothorite
Thorogummit
钍易解石 Thorium-aeschynite
Thoroaeschynite
Thoroeschynite
钍铀矿 Thoruranin
Thoruraninite

W

维铈钙矿 Vigezzite
钨铈贝塔石 Scheteligite

X

稀土磷铀矿 Lermontovite
Lermontowite
稀土锆石 Oyamalite
Ribeirite
Yamaguchilite
斜方硅铀铈矿 Orthotschewkinite
斜硅铀铈铁矿 Clinoschewkinite
斜硅铀铈矿 Clinotschewkinite

兴安矿 Xinganite

寻乌矿 Xunwuite

Y

伊拉克石 Iraqite

钇(Y) Yttrium

钇贝塔石 Yttrobetafite

钇氟碳铈矿 Yttrian bastnasite

钇硅磷灰石 Britholite-(Y)

Yttererden silikat

apatite

钇褐帘石 Allanite-(Y) *

Yttrepidote

Yttrium orthite

Yttro-orthite

钇褐榴石 Yttregarnet

钇黑稀土矿 Yttromelanocerite

钇磷灰石 Yttrian apatite *

Yttrium apatite

Yttrocalcite

钇榴石 Yttrogarnet

钇铝石 Yttroalumite

钇锰铝榴石 Yttrian spessartine

钇锰榴石 Emildine

Emilite

Erinadine

钇锰钛铁矿 Yttro-manganoilmenit

钇铈矿 Kochelite

钇铈钽矿 Yttro-columbotantalite

钇铈铁矿 Yttrocolumbite

Yttroniobite

钇铅铈矿 Yttrogummite

钇烧绿石 Yttropyrochlore

钇榴石 Alshedite

Keilhauite

Ytrotitanite

钇砷盐 Yttriumarsenate

钇铈磷灰石 Yttrobritholite

钇铈榴石 Grothite

钇铈萤石 Yttrocerite

钇钛烧绿石 Titanbrucheveite

Yttro-titanpyrochlore

钇钽矿 Hatterikite

Yttrium tantalite *

钇钽铁矿 Yttrotantalite

钇钨华 Thorotungstite

Yttrotungstite

钇细晶石 Yttromicrolite

钇易解石 Aeschynite-(Y) *

Blomstrandine

Blomstrandinite

Priorite

Taiyite

Yttrium-aeschynite

钇萤石 Fluorite-(Y)

Yttrofluorite

钇铈矿 Cheveite

Nivenite *

钇铈烧绿石 Yttropyrochlore

钇铈钽烧绿石 Yttrohatchettolite

易解石 Aeschynite

镱(Yb) Ytterbium

镱兴安矿 Xinganite-(Yb)

硬铈钽矿 Freyalite

铀(U) Uranium

铀铈钇矿 Uransamaraskite

铀烧绿石 Uranopyrochlore

Uranpyrochlore

铀细晶石 Uranarskite

Uranmicrolite

铀易解石 Uranoaeschynite

铕(Eu) Europium

铕独居石 Kularite

Z

杂硼铁稀土矿 Erdmannite

直氟碳钙钽矿 Synchysite-(Nd)

直氟碳钙铈矿 Synchysite

直氟碳钙钇矿 Synchysite-(Y)

中华铈矿 Zhonghuacerite

α -褐钇铈矿 Alpha-fergusonite

β -褐钇铈矿 Fergusonite

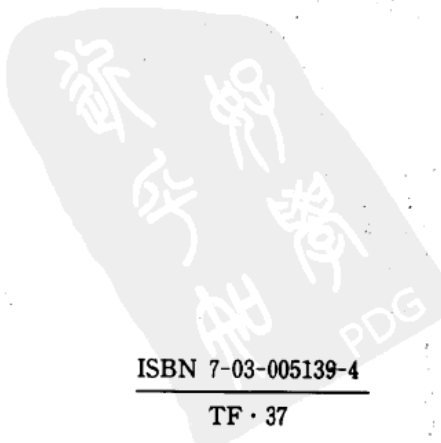
-bata-(Nd)

β -褐铈钇矿 Fergusonite

-bata-(Ce)

β -褐钇铈矿 Fergusonite-bata

* 表示较常用。



ISBN 7-03-005139-4

TF · 37

定 价： 70.00 元

[General Information]

书名=稀土选矿与提取技术

作者=池汝安 王淀佐著

页数=356

SS号=10979597

出版日期=1996年01月第1版

出版社=科学出版社

封面页

前言页

目录页

前言

第一章 概论

- 1.1 稀土元素的概念、发现及在地壳中的丰度
- 1.2 稀土元素的电子层结构和性质
- 1.3 稀土化合物
- 1.4 稀土分离
- 1.5 稀土应用
- 1.6 稀土元素分析
- 1.7 世界稀土资源

第二章 稀土矿床

- 2.1 稀土矿床的特征
- 2.2 稀土矿床成因和分类
- 2.3 内生稀土矿床
- 2.4 外生稀土矿床
- 2.5 其它伴生稀土矿床
- 2.6 国内外稀土矿床主要工业类型

第三章 稀土矿物

- 3.1 稀土矿物特性
- 3.2 稀土硅酸矿物
- 3.3 稀土氧化物矿物
- 3.4 稀土碳酸盐矿物
- 3.5 稀土氟碳酸盐矿物
- 3.6 稀土磷酸盐矿物
- 3.7 其它稀土盐矿物
- 3.8 稀土的主要工业矿物和含稀土的造岩矿物
- 3.9 稀土矿物的稀土配分

第四章 稀土矿浮选的选矿药剂及作用机理

- 4.1 捕收剂及其与稀土矿的作用机理
- 4.2 抑制剂及抑制机理
- 4.3 活化剂及作用机理

第五章 氟碳铈矿

- 5.1 氟碳铈矿的矿石性质
- 5.2 氟碳铈矿矿石的选矿实践
- 5.3 其它氟碳稀土矿选矿

第六章 独居石

- 6.1 独居石的砂矿床及性质
- 6.2 独居石重砂的通用分选流程
- 6.3 风化壳矿床和冲积砂矿床重砂分选
- 6.4 海滨砂矿床重砂分选独居石

6.5 原生多金属矿分选独居石

6.6 独居石的浮选和细粒独居石的回收

第七章 混合稀土矿选矿

7.1 矿石性质

7.2 混合稀土矿的浮选动力学

7.3 混合稀土矿的分选

7.4 氟碳铈矿和独居石的分离

7.5 铈矿物和钪的回收

第八章 风化壳淋积型稀土矿

8.1 风化壳淋积型稀土矿的发现及命名

8.2 风化壳淋积型稀土矿的矿石性质

8.3 矿石的稀土配分

8.4 浸出液中回收稀土及废液再生

8.5 风化壳淋积型稀土矿开发与环境保护

8.6 风化壳淋积型稀土矿回收稀土的新工艺研究

第九章 磷钇矿、含铈稀土矿和伴生稀土回收

9.1 磷钇矿的选矿

9.2 含铈稀土矿

9.3 伴生稀土的回收

第十章 钪的回收

10.1 概况

10.2 钪的分析

10.3 冶金渣和燃烧灰中回收钪

10.4 矿物加工处理液中回收钪

10.5 原生矿中回收钪

10.6 金属钪的制取及钪的应用

10.7 回收钪的展望

第十一章 稀土矿的分解及冶炼

11.1 稀土精矿的分解冶炼方法

11.2 主要稀土精矿的分解

11.3 其它稀土精矿的分解

11.4 化学法从稀土精矿中提取二氧化铈

附录

1. 稀土元素的原子量和部分化合物的化学式量

2. 部分稀土矿稀土配分(%)

3. 稀土矿物汉英词汇对照

附录页