

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.11.005

氟碳铈矿冶炼分离技术现状及发展趋势

王猛^{1,2,3}, 李博¹, 郝海青¹, 赵龙胜¹, 赵岩岩¹, 夏超¹,
冯宗玉^{1,2}, 邢振兴¹, 黄小卫^{1,2,3}

1. 有研稀土新材料股份有限公司, 稀土国家工程研究中心, 北京 100088;
2. 雄安稀土功能材料创新中心有限公司, 河北 雄安 071700;
3. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 100088)

摘要: 氟碳铈矿属氟碳酸盐类型稀土矿, 常伴生有钡、锶、钙、铁、钍等元素, 作为世界上工业应用最主要的稀土矿产资源之一, 其冶炼分离技术的发展对稀土工业化进程具有重要影响。首先介绍了氟碳铈矿冶炼分离产业的发展现状, 重点分析工业上冶炼氟碳铈稀土精矿普遍采用的氧化焙烧—盐酸浸出—碱转优溶主流工艺特点和存在的问题, 进一步介绍了低温氧化焙烧—盐酸配位浸出、盐酸—硫酸联合法等氟碳铈矿冶炼分离新工艺研究进展及技术特点。最后, 针对现阶段氟碳铈矿冶炼分离工艺的发展现状, 从技术绿色化提升、生产数智化转型等方面提出了发展建议。

关键词: 氟碳铈矿; 冶炼分离; 绿色化提升; 发展趋势

中图分类号: TF845

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)11-0041-10

Technical Status and Development Trend of Hydrometallurgy and Separation of Bastnaesite

WANG Meng^{1,2,3}, LI Bo¹, HAO Haiqing¹, ZHAO Longsheng¹, ZHAO Yanyan¹,
XIA Chao¹, FENG Zongyu^{1,2}, XING Zhenxing¹, HUANG Xiaowei^{1,2,3}

1. National Engineering Research Center for Rare Earth, Griem Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 100088, China;
2. Rare Earth Functional Materials (Xiong'an) Innovation Center Co., Ltd., Xiong'an 071700, Hebei, China;
3. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: Bastnaesite belongs to the fluoro carbonate-type rare earth ore, often associated with barium, strontium, calcium, iron, thorium, and other elements. As one of the most important rare earth resources with the most industrial applications in the world, the technological development in extraction and separation technology of bastnaesite is of great importance for industrialization of rare earth. The current status of extraction and separation industry of bastnaesite was introduced firstly. The characteristics and problems of the current mainstream techniques of oxidation roasting, hydrochloric acid leaching and alkali conversion, which is widely used in the industrial smelting of bastnaesite rare earth concentrate, were analyzed and reviewed. Then the new extraction and separation processes of bastnaesite, which contain low-temperature oxidation roasting and hydrochloric acid leaching method, and hydrochloric acid-sulfuric acid combination method, and other method as well as their characteristics, were

收稿日期: 2024-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274355); 国家重点研发计划项目(2022YFC2905305)

作者简介: 王猛(1986-), 男, 博士, 正高级工程师; 通信作者: 黄小卫(1962-), 女, 中国工程院院士, 博士生导师

reviewed. Finally, according to the current development status and problems of the bastnaesite extraction and separation process, the suggestions were put forward in terms of green upgrading and intelligent transformation of the technology.

Key words: bastnaesite; extraction and separation; green enhancement; development trend

稀土被誉为“工业维生素”，素有“工业黄金”之称，是支撑高端技术创新和新兴产业发展的关键原材料，也是国际争夺的重要战略性矿产资源^[1-4]。稀土元素具有无法取代的优异磁、光、电等性能，被广泛应用于国防军工、航空航天以及电子信息、新能源等高新技术领域^[5-6]。

目前，具备工业利用价值的稀土矿物有 50~60 种，主要包括氟碳铈矿、离子吸附型稀土矿、独居石、磷钇矿、褐钇钽矿等^[7-9]。氟碳铈矿是最重要的稀土工业矿物之一，属于氟碳酸盐类型，主要为镧、铈、镨、钕轻稀土，通常还含有钡、锶、钙、镁、铁、铝、钍等元素^[9-11]。美国芒廷帕斯矿是世界上最大的单一氟碳铈矿，稀土氧化物(REO)品位为 5%~10%，由美国钼公司 1949 年发现并于 20 世纪 50 年代开始进行稀土生产。我国氟碳铈矿资源储量丰富，主要分布在四川冕宁、德昌以及山东微山等地^[1,12]。

四川冕宁、德昌氟碳铈矿的发现、开发和利用始于 20 世纪 80 年代中期，是我国最大的单一氟碳铈

矿，也是我国第二大稀土资源，已查明资源量(REO) 316 万 t，资源储量大且易采、易选、易冶炼^[1,13]。主要矿物为氟碳铈矿，伴生有重晶石、萤石、天青石等矿物，其中 80% 的稀土赋存于氟碳铈矿中^[14-15]。原矿中 REO 品位为 1.5%~6%，经选矿富集所得氟碳铈稀土精矿的品位为 50%~70%，具有矿物粒度粗，磷、铁等杂质含量低，综合利用价值高等特点^[1,16-17]。山东微山氟碳铈矿发现于 20 世纪 70 年代初期，位于山东微山湖畔，也是单一氟碳酸盐矿物，轻稀土资源占我国稀土资源的 8%^[18-19]。主要矿物为氟碳铈矿，含有少量的氟碳钙铈矿、石英、重晶石等矿物^[20-21]。原矿中 REO 品位为 3.5%~5%，具有稀土矿物粒度粗、有害杂质含量低、可选性能好等特点^[21-23]。氟碳铈矿主要采用露天/井下开采、磁选—重选—浮选得到氟碳铈稀土精矿，再进行后续冶炼分离。表 1 为典型氟碳铈稀土精矿的化学组成，表 2 为典型氟碳铈稀土精矿的稀土配分。

表 1 典型氟碳铈稀土精矿的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical composition of typical bastnaesite concentrates (Mass fraction)

产地	TREO	F	P ₂ O ₅	ThO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	SrO
四川	65.89	7.48	0.09	0.17	3.27	1.14	0.07	0.18	3.03	6.18	0.16
山东	41.28	3.91	1.49	0.29	0.53	14.11	0.16	0.16	1.10	1.33	7.26

表 2 典型氟碳铈稀土精矿的稀土配分(质量分数)

Table 2 Distribution of REE in typical bastnaesite concentrates (Mass fraction)

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	Y ₂ O ₃
四川	36.15	48.56	3.84	10.36	0.64	0.12	0.22	0.11
山东	35.82	48.74	3.75	10.29	0.84	0.19	0.25	0.12

经过科研人员多年研究开发，氟碳铈矿冶炼分离技术已经得到了多样化发展，并不断进行技术更新和升级。首先，本文对工业上应用的氟碳铈稀土精矿传统冶炼分离工艺进行介绍；然后，梳理了新型冶炼分离工艺的技术研究进展；最后，研判了氟碳铈稀土精矿冶炼分离领域未来的发展趋势并提出重点发展方向。

1 氟碳铈稀土精矿传统冶炼分离工艺

早在 1965 年，美国钼公司将氧化焙烧—盐酸浸出工艺应用于芒廷帕斯氟碳铈矿的冶炼。随后，该

工艺发展成为氟碳铈稀土精矿冶炼主流工艺。氧化焙烧—盐酸浸出工艺主要用于生产石油裂化催化剂用富镧稀土氯化物，其钆钕钆富集物产品用于制取氧化钕，作为红色荧光粉的激活剂，但大量钕富集物产品堆存^[2-4,24]。20 世纪 80 年代以前，美国芒廷帕斯矿长期供应着世界一半以上的稀土产量，主导了全球稀土生产格局。20 世纪 90 年代，针对我国氟碳铈矿资源特点，我国开发了氧化焙烧—盐酸浸出—碱转优溶工艺，目前工业上主要采用该工艺进行生产，具体工艺流程如图 1 所示。氟碳铈稀土精矿经过氧化焙烧，REFCO₃ 分解为 REO_x、REF₃ 或

REOF,同时 Ce(III)被氧化为 Ce(IV)。在一次盐酸优浸过程中,三价稀土元素被浸出得到少铈氯化稀土溶液;而 Ce(IV)、生成的氟化稀土和钽元素进入盐酸浸出渣,再通过碱转、洗涤除氟和二次盐酸优

浸,氟化稀土转化为氯化稀土溶液,剩余部分形成铈钽渣。盐酸浸出和优溶得到的少铈氯化稀土溶液再经过除杂、萃取分离、沉淀、焙烧生产单一稀土氧化物产品^[25-28]。

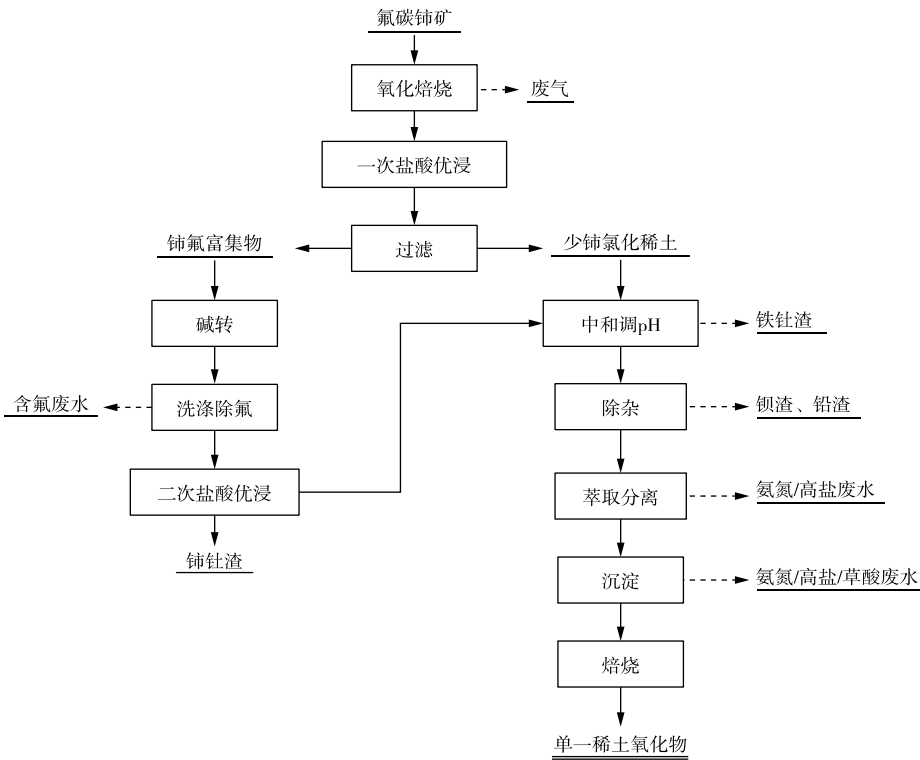


图1 氧化焙烧—盐酸浸出—碱转优溶工艺流程

Fig. 1 Flowsheet of oxidizing roasting, hydrochloric acid leaching, and alkali conversion

该工艺的优点是投资小、生产成本较低、无含硫废气产生^[29]。但也存在如下问题:1)工艺流程长,盐酸、液碱交替使用,步骤繁杂,且只能间歇操作,工艺不连续;2)废水产生量大,且为氯化钙、氯化铵等高盐废水,盐酸浸出渣经过碱转处理后,氟元素转化为氟化钠,产生大量含氟废水,环保处理难度大、成本高;3)稀土收率低,只有不足10%的铈形成碳酸铈或氧化铈产品,90%以上铈以富铈渣形式产出,且约有1%~2%高价值的镨和钷进入富铈渣而损失。

2 氟碳铈稀土精矿冶炼分离工艺进展

近年来,针对传统氟碳铈稀土精矿冶炼分离工艺存在的资源浪费、环境污染等问题,国内研究机构和企业先后开展了多种工艺的研发和升级,并取得了显著进展。

2.1 低温氧化焙烧—盐酸配位浸出工艺

为了提高氟碳铈稀土精矿中非铈稀土和总稀土的回收率,从源头消除含氟废水排放,有研稀土新材

料股份有限公司开发了低温氧化焙烧—盐酸配位浸出新技术,工艺流程如图2所示^[28]。运用配位化学原理,采用盐酸等浸出氟碳铈稀土精矿低温氧化焙烧矿,高效浸出铈、非铈稀土和氟,得到的浸出液再经选择性沉淀处理,获得氟化铈沉淀和无氟氯化稀土溶液(F~2 mg/L)。采用该工艺,铈、非铈稀土和氟的浸出率分别达96.0%、97.6%和66.6%,28.1%的铈和大于99.9%的氟以氟化铈产品的形式回收,实现了非铈稀土与铈、氟的高效分离,同时实现了含氟废水的近零排放,但未关注放射性元素钽的走向。

2.2 氧化焙烧—硫酸浸出工艺

2.2.1 氧化焙烧—硫酸浸出—P507萃取分离工艺

有研稀土新材料股份有限公司开发出氧化焙烧—硫酸浸出—萃取分离工艺分离提纯稀土,工艺流程如图3所示^[10,30-34]。氟碳铈矿精矿在500℃下进行氧化焙烧,使三价铈完全氧化为四价,得到的焙烧矿采用稀硫酸溶液进行浸出,使稀土氧化物、氟氧化物和氟化物均被快速溶解,得到硫酸稀土浸出液。

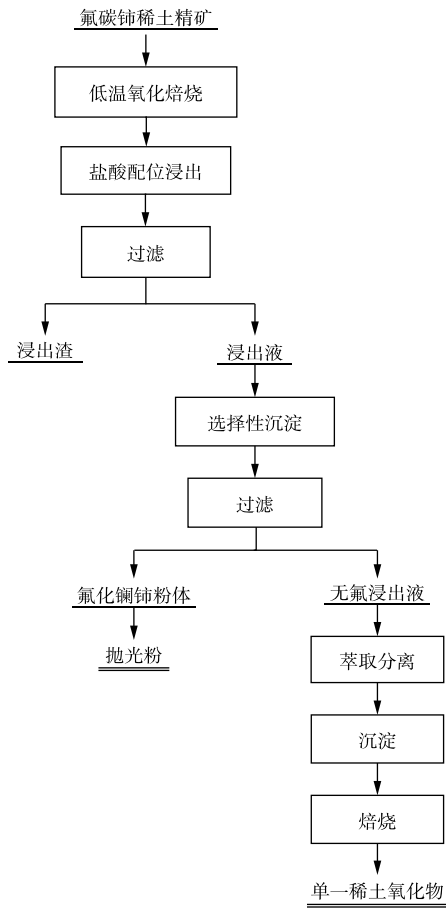


图2 低温氧化焙烧—盐酸配位浸出工艺流程
 Fig. 2 Flowsheet of low-temperature oxidation roasting and hydrochloric acid leaching

萃取分离过程采用 P507 萃取剂实现铈与非铈稀土的萃取分离,得到负载四价铈的有机相和萃余水相;负载有机相经反萃得到纯度为 99%~99.9%的二氧化铈产品,萃余水相经萃取分离得到钆富集物和富铈硫酸稀土溶液,进一步萃取分离提纯得到单一稀土。

该工艺具有工艺简单、稀土回收率高、工序易于衔接等优点,但在萃取过程中,四价铈易被还原为三价,并与氟离子反应生成氟化稀土沉淀,影响萃取过程,此外未关注钍元素的走向。可以采用加硼酸或铝盐抑制氟离子的沉淀,改变反萃技术,或者抑制四价铈还原等措施,以消除上述不利影响。

2.2.2 氧化焙烧—硫酸浸出—Cyanex 923 萃取分离工艺

中国科学院长春应用化学研究所针对含氟硫酸稀土浸出液,使用 Cynax923 优先萃取 Ce⁴⁺,再使用 N1923 萃取回收钍,然后使用 P204 萃取转型,最后采用 P507 萃取分离稀土,工艺流程如图 4 所示。该工

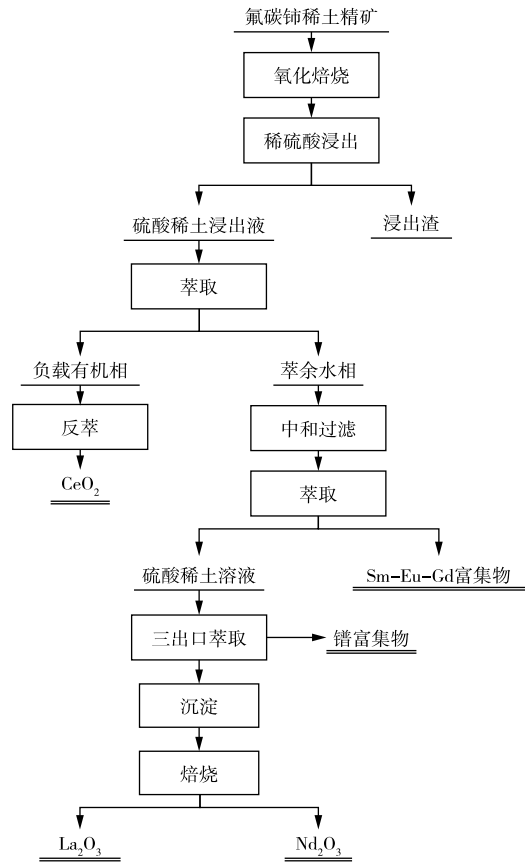


图3 氧化焙烧—硫酸浸出—萃取分离工艺
 Fig. 3 Flowsheet of oxidation roasting, sulfuric acid leaching and extraction

艺实现了钍和稀土的回收率均大于 90%,钍资源得到回收利用,但氟资源未回收利用,且该工艺使用的萃取剂种类多、性质差异大,易交叉干扰,Cyanex 923 为进口萃取剂,价格较为昂贵^[35-38]。

2.2.3 氧化焙烧—硫酸浸出—一步萃取分离工艺

为了实现氟碳铈稀土精矿冶炼过程中氟和钍等伴生资源的回收、降低环境污染,有研稀土新材料股份有限公司开发了氧化焙烧—硫酸浸出—一步萃取分离工艺,其工艺流程如图 5 所示^[39-40]。氟碳铈矿经氧化焙烧后,采用硫酸浸出其中的四价铈、钍和氟等,萃取过程中四价铈、钍和氟主要以铈氟配位离子([CeF_x]^{4-x})和钍氟配位离子([ThF_x]^{4-x})等形式存在,易于被 P507 萃取进入有机相,实现与三价稀土的分离;负载有机相中的氟离子与三价铝离子配位,经洗涤后进入水相,进一步回收得到冰晶石产品;随后,负载有机相先后经 H₂O₂-HCl 还原反萃和硫酸反萃回收四价铈、钍。该工艺最终获得 CeO₂ 产品和 ThO₂ 产品,纯度达 99.95%,同时实现了伴生资源综合利用,并避免了氟、钍等环境污染问题。该技术在四川盛和资源建成 2 000 t/a 示范线,

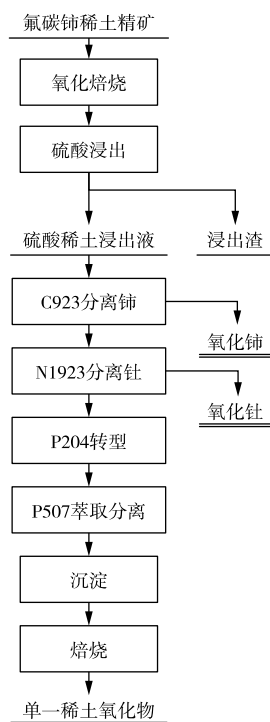


图 4 氧化焙烧—硫酸浸出—Cyanex 923 萃取分离工艺

Fig. 4 Flowsheet of oxidation roasting, sulfuric acid leaching and extraction by Cyanex 923

但因纯钍的市场需求小,稀土生产成本缺乏竞争力,从而限制了新工艺进一步规模应用。

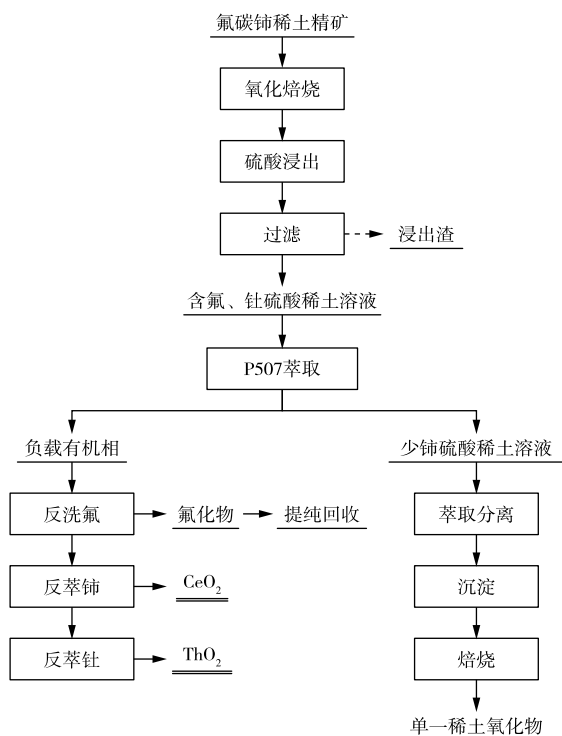


图 5 氧化焙烧—硫酸浸出—一步萃取分离工艺

Fig. 5 Flowsheet of oxidation roasting, sulfuric acid leaching and one-step extraction

2.2.4 氧化焙烧—硫酸浸出—Cextrant230 萃取分离工艺

中国科学院长春应用化学研究所利用自主合成的 Cextrant230 萃取剂的特性,开发了基于新型 Cextrant230 萃取剂的氟碳铈稀土精矿冶金新工艺,流程如图 6 所示^[41-42]。氟碳铈稀土精矿经过氧化焙烧和硫酸浸出后得到硫酸稀土浸出液,采用 Cextrant230 有机相优先萃取四价铈、氟,实现与钍、三价稀土的分离,再采用 Cextrant230 有机相萃取分离钍,有机相中钍的负载量可达 30 g/L,而萃余水相中钍含量(Th/TREO)低于 5×10^{-5} ,萃余水相进一步萃取转型与分离实现三价稀土的分离。该工艺实现了铈的优先分离,大大降低了后续分离负荷,同时有效回收了放射性元素钍和有价元素氟。

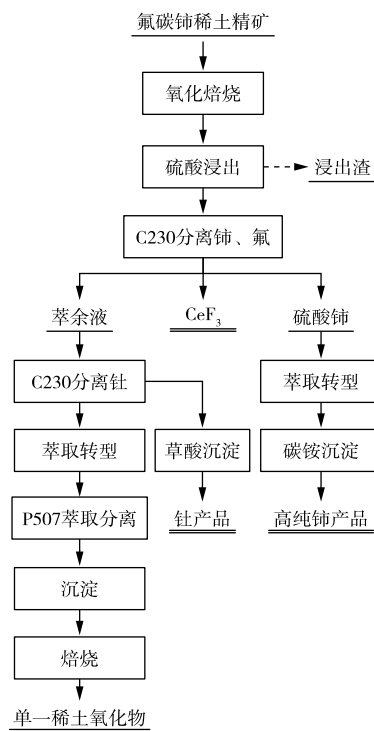


图 6 氧化焙烧—硫酸浸出—Cextrant230 萃取工艺

Fig. 6 Flowsheet of oxidation roasting, sulfuric acid leaching and extraction by Cextrant230

采用该工艺在四川江铜方兴稀土公司开展了扩大试验,铈和氟的回收率分别为 78.2% 和 60%。该工艺具有工艺连续、氧化铈产品纯度高、伴生钍与氟资源有效回收等优点,但存在投资较大、生产成本偏高等问题,且工艺流程尚需进一步完善,工业化应用具有一定的难度。此外,由于高纯钍的市场应用量很小,也限制了上述工艺的推广应用。

2.3 盐酸—硫酸联合法

有研稀土新材料股份有限公司开发了盐酸—硫

酸联合法新工艺处理复杂矿物型稀土精矿,工艺流程如图7所示^[43-45]。氟碳铈稀土精矿首先采用弱氧化焙烧进行分解,再经过盐酸步进式浸出得到浓度高于200 g/L(REO)的氯化稀土溶液,稀土浸出率大于60%;酸浸渣中未分解的稀土经过硫酸焙烧—水浸进行回收,最终稀土总浸出率超过95%。该工艺有效避免了富铈渣产生,并大幅降低了含放射性废渣产生量,但存在氯根对后续硫酸化焙烧设备影响问题。盐酸—硫酸联合法新工艺工业适应性强,为含氟碳铈矿等矿物型稀土精矿绿色环保、高效清洁冶炼分离开辟了新途径,应用前景广阔。

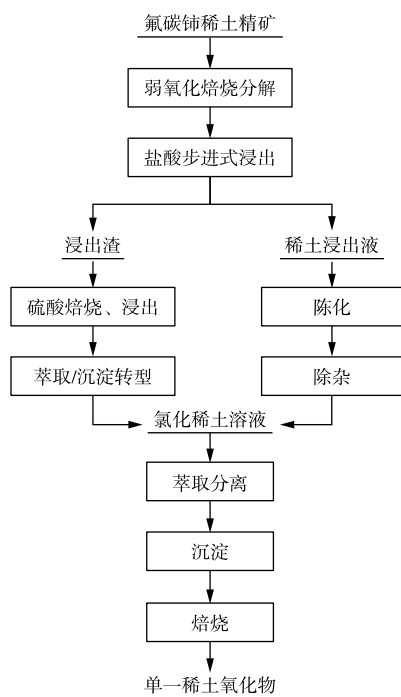


图7 盐酸—硫酸联合焙烧法工艺流程
Fig. 7 Flowsheet of hydrochloric acid-sulfuric acid combination method

2.4 钙化分解—盐酸浸出工艺

东北大学基于氟碳铈稀土精矿钙化分解—盐酸浸出工艺开展了相关研究。提出加压钙化转型—盐酸温和浸取稀土的新思路,即采用低温预处理,将稀土氟碳酸盐转化为稀土氟氧化物,避免出现含氟废气污染;氟碳铈矿经预处理后再进行高压钙化转型,将稀土氟氧化物转变为稀土氢氧化物,氟转变为氟化钙;经高压钙化转型后采用低浓度盐酸温和浸出,氟以氟化钙的形式进入浸渣,稀土浸出率可达90%以上^[46-49]。在添加NaCl-CaCl₂助熔剂的情况下,研究了采用氧化钙分解氟碳铈矿时的分解动力学模型,表明反应速度和分解率均进一步提

高^[50-53]。研发了钙化分解—重选分离—盐酸浸出工艺流程,探明了RE、F和Ca在新的选冶联合流程中的分布和走向^[54-55],RE、F和Ca的回收率分别达到98.07%、64.76%和85.48%;RE主要以混合氯化稀土溶液形式存在,F和部分Ca以人造萤石形式存在,还有部分Ca以氯化钙溶液形式存在。

2.5 浓硫酸强化焙烧—碳酸氢镁法

针对四川氟碳铈稀土精矿传统冶炼分离工艺存在的显著问题,有研稀土新材料股份有限公司提出采用浓硫酸强化焙烧—碳酸氢镁法冶炼分离新工艺,工艺流程如图8所示。氟碳铈稀土精矿采用浓硫酸进行强化焙烧得到焙烧矿,过程中产生的含氟、硫废气经回收处理制备得到硫酸和含氟产品;焙烧矿经过浸出、中和除杂得到混合硫酸稀土溶液,进一步采用碳酸氢镁皂化萃取转型分离、碳酸氢镁沉淀、焙烧制备单一稀土氧化物;采用冶炼分离过程产生的镁盐废水和二氧化碳循环制备碳酸氢镁溶液,应用于皂化有机相萃取转型分离和沉淀稀土,实现水资源及镁、二氧化碳等化工材料的循环利用,实现稀土高效清洁生产、资源能源节约、环保达标排放。

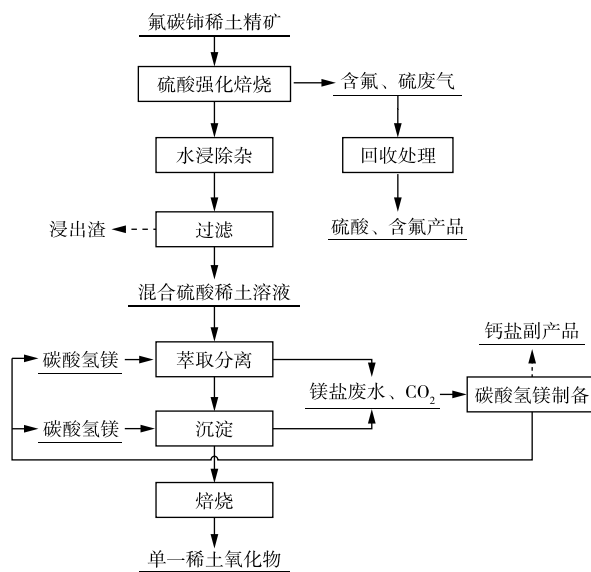


图8 浓硫酸强化焙烧—碳酸氢镁法
冶炼分离新工艺流程
Fig. 8 Flowsheet of concentrated sulfuric acid-magnesium bicarbonate method

新工艺相比现有工艺具有以下显著优势:1)工艺流程缩短,可实现连续化生产;2)产生的含氟、硫废气可回收利用制备含氟产品和硫酸,实现氟、硫资源的综合利用;3)冶炼分离过程产生的硫酸镁废水可以制备碳酸氢镁和回用于浸矿,实现废水循环利

用;4)硫酸稀土溶液除杂工艺简单且成本低,只产生单一水浸渣,避免传统工艺的富铈渣产生,放射性废渣量大幅减少;5)稀土全部以产品形式产出,纯度和收率高。该工艺可以有效解决氟碳铈稀土精矿现有冶炼分离工艺放射性渣量大、氟资源未回收利用、废水难处理、大量铈资源损失的瓶颈问题,提升氟碳铈稀土资源综合利用、绿色化水平,具有良好的经济和社会效益。

3 发展趋势

随着稀土冶炼分离技术绿色环保需求日益增长,以氟碳铈矿为代表的矿物型稀土资源综合利用率低、冶炼分离过程化工原料消耗高、物料循环利用率低等问题仍然存在。开发稀土绿色冶炼分离新技术、新工艺以及新装备,实现稀土绿色高效冶炼分离与物料循环利用技术迭代升级,提高稀土生产过程智能化控制水平,持续巩固和提升我国在稀土领域的优势地位,仍然是我国稀土工业发展进程中面临的重要研究课题。发展建议如下:

1)加强氟碳铈稀土精矿分解提取、冶炼分离过程基础理论研究。重点开展不同矿物的物相组成、赋存形态、嵌布特征及其对稀土元素冶炼分离过程的影响机制研究,厘清其相似性和差异性,为针对性地开展稀土冶炼分离工艺研发提供理论指导。

2)持续开发氟碳铈稀土精矿绿色冶炼分离新工艺及装备。立足源头防治污染、缩短流程及物料循环利用,推动工艺流程绿色化,实现氟元素的回收利用和放射性废渣减量化;集合生产要素优势、提高资源综合利用率、节约生产成本,实现工业生产集约化;开发全流程连续、动态冶炼分离技术及装备,实现生产过程全连续化;开发与应用自动智能控制装备,进一步提升生产效率,实现生产过程数智化。

3)加快绿色清洁冶炼分离新工艺的推广应用。以工业化应用为导向,技术研发过程中注重提升氟碳铈矿冶炼分离工艺的稳定性,降低物料消耗和生产运行成本,增强新工艺技术的可推广性,通过产学研合作等方式加快新工艺和新装备的研发和推广应用,以技术创新赋能稀土产业新质生产力转化。

参考文献

[1] 李红卫,黄小卫.有研科技集团有限公司(北京有色金属研究总院)稀土发展七十年:1952—2022[M].北京:科学出版社,2022.
LI H W, HUANG X W. GRINM Group Corporation

Limited (General Research Institute for Nonferrous Metals) development of rare earth in seventy years: 1952—2022[M]. Beijing: Science Press, 2022.

- [2] XU W H, BAI G X, PAN E, et al. Advances, optical and electronic applications of functional materials based on rare earth sulfide semiconductors[J]. *Materials & Design*, 2024, 238: 112698, DOI: 10.1016/J. MATDES. 2024. 112698.
- [3] LUKOWIAK A, ZUR L, TOMALA R, et al. Rare earth elements and urban mines: critical strategies for sustainable development [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(16, Part B): 26247-26250.
- [4] 朱文兴,胡恒祺,徐水太.中国稀土政策演进分析及评价研究[J].*矿冶工程*, 2024, 44(1): 171-178.
ZHU W X, HU H Q, XU S T. Analysis and evaluation of rare earth policy evolution in China[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2024, 44(1): 171-178.
- [5] 严纯华,黄小卫.2023年中国稀土研究综合评述[J].*中国稀土学报*, 2024, 42(3): 381-418.
YAN C H, HUANG X W. Review on research of rare earths field in China in 2023[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2024, 42(3): 381-418.
- [6] 王春梅,刘玉柱,赵龙胜,等.我国稀土材料与绿色制备技术现状与发展趋势[J].*中国材料进展*, 2018, 37(11): 841-847.
WANG C M, LIU Y Z, ZHAO L S, et al. Current situation and development trend on new rare earth materials and its green preparation technologies in China[J]. *Materials China*, 2018, 37(11): 841-847.
- [7] 戈鑫鑫,许延辉,郑万波,等.氯化镁焙烧分解包头稀土精矿[J].*有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 58-65.
GE X X, XU Y H, ZHENG W B, et al. Study on roasting Baotou rare earth concentrate with magnesium chloride[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 58-65.
- [8] 汪金鹏.氟碳铈稀土矿焙烧工艺[J].*化学工程与装备*, 2022(8): 41-42, 40.
WANG J P. Roasting technology of bastnaesite[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2022(8): 41-42, 40.
- [9] 张臻悦,杨静,郭文达,等.氟碳铈矿浮选捕收剂及作用机理研究进展[J].*稀土*, 2024, 45(4): 1-10.
ZHANG Z Y, YANG J, GUO W D, et al. Research progress on collector and mechanism of flotation of bastnaesite[J]. *Chinese Rare Earths*, 2024, 45(4): 1-10.
- [10] 朱国才,田君,池汝安,等.氟碳铈矿提取稀土的绿色化学进展[J].*化学通报*, 2000, 63(12): 6-11.
ZHU G C, TIAN J, CHI R A, et al. A progress of green chemistry on the decomposition and extraction of

- rare earth from bastnaesite[J]. *Chemistry*, 2000, 63(12): 6-11.
- [11] 卜云磊, 张力, 邱克辉. 氟碳铈矿精矿焙烧稀土浸出新工艺研究[J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(6): 761-769.
BU Y L, ZHANG L, QIU K H. Study on leaching rare earths from bastnaesite treated by roasting[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2017, 35(6): 761-769.
- [12] 杨庆山, 杨涛. 氟碳铈矿的冶炼新工艺研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2014, 42(1): 1-4.
YANG Q S, YANG T. Study on new smelting process of bastnaesite[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2014, 42(1): 1-4.
- [13] 欧阳怀, 刘琰. 四川冕宁木落寨稀土矿床稀土矿化与围岩特征[J]. *地球学报*, 2018, 39(3): 329-341.
OUYANG H, LIU Y. REE mineralization and characteristics of wall rocks in the Muluozhai REE deposit, Mianning county, Sichuan province [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2018, 39(3): 329-341.
- [14] YU J, QIU K H, ZHANG P C, et al. Process mineralogy of Dalucao rare earth ore and design of beneficiation process based on AMICS [J]. *Rare Metals*, 2020, 39(8): 959-966.
- [15] 焦钰, 张佩聪, 朱福新, 等. 四川德昌大陆槽氟碳铈矿中 Ce、La 赋存状态研究[J]. *矿物岩石*, 2022, 42(2): 94-100.
JIAO Y, ZHANG P C, ZHU F S, et al. Occurrence state of Ce and La in bastnaesite at Dalucao area, Dechang county, Sichuan province [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2022, 42(2): 94-100.
- [16] 唐小琴, 王鑫东, 侯磊, 等. 氟碳铈矿选矿前磨矿工艺研究[J]. *山东化工*, 2021, 50(22): 190-193.
TANG X Q, WANG X D, HOU L, et al. Research on the grinding technology of bastnaesite before beneficiation[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(22): 190-193.
- [17] 温胜来, 陈少学. 四川某氟碳铈矿石选矿试验研究[J]. *金属矿山*, 2015, 44(12): 79-82.
WEN S L, CHEN S X. Experimental research on flotation of the bastnaesite ore in Sichuan[J]. *Metal Mine*, 2015, 44(12): 79-82.
- [18] 原显顺. 山东微山稀土矿床的稀土矿物学研究[J]. *矿产勘查*, 2019, 10(9): 2229-2242.
GU X S. Rare earth mineralogy study of Weishan rare earth deposit in Shandong province [J]. *Mineral Exploration*, 2019, 10(9): 2229-2242.
- [19] 兰君. 山东省微山郗山地区稀土矿成矿规律探讨[J]. *山东国土资源*, 2019, 35(6): 39-43.
LAN J. Study on metallogenic regularities of rare earth deposit in Xishan area of Weishan county in Shandong province[J]. *Shandong Land and Resources*, 2019, 35(6): 39-43.
- [20] 马升峰, 郑万波, 许延辉, 等. 山东微山稀土精矿的工艺矿物学研究[J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(2): 373-382.
MA S F, ZHENG W B, XU Y H, et al. Technological mineralogy of rare earth in Weishan, Shandong province[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2023, 41(2): 373-382.
- [21] 郑万波, 许延辉, 戈鑫鑫, 等. 微山稀土精矿钙与稀土的浸出及动力学研究[J]. *中国稀土学报*, 2024, 42(2): 284-293.
ZHENG W B, XU Y H, GE X X, et al. Leaching kinetics of calcium and rare earth from Weishan rare earth concentrate[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2024, 42(2): 284-293.
- [22] 郭春雷, 王维维, 金海龙. 山东某稀土矿浮选过程及工艺优化[J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(6): 823-831.
GUO C L, WANG W W, JIN H L, et al. Flotation and process optimization of one rare earth ore in Shandong province[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(6): 823-831.
- [23] 李光柱, 李梅, 肖赫, 等. 不同粒度下微山稀土矿物颗粒赋存研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(1): 1-5.
LI G Z, LI M, XIAO H, et al. Study on the occurrence of rare earth mineral particles in Weishan with different particle sizes[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(1): 1-5.
- [24] 熊家齐, 刘存杰, 王鸿儒. 国外从氟碳铈矿提取稀土的方法[J]. *稀土与铌*, 1975(1): 118-131.
XIONG J Q, LIU C J, WANG H R. Method for extracting rare earth from bastnaesite in foreign [J]. *Rare Earth and Niobium*, 1975(1): 118-131.
- [25] WANG L S, HUANG X W, YU Y, et al. Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165: 231-242.
- [26] HUANG X W, LONG Z Q, LI H W, et al. Development of rare earth hydrometallurgy technology in China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23(1): 1-4.
- [27] 黄小卫, 李红卫, 王彩凤, 等. 我国稀土工业发展现状及进展[J]. *稀有金属*, 2007, 31(3): 279-288.
HUANG X W, LI H W, WANG C F, et al. Development status and research progress in rare earth industry in China[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(3): 279-288.
- [28] 王满合, 曾明, 王良士, 等. 氟碳铈矿氧化焙烧-盐酸催化浸出新工艺研究[J]. *中国稀土学报*, 2013, 31(2):

- 148-154.
WANG M H, ZENG M, WANG L S, et al. Catalytic leaching process of bastnaesite with hydrochloric acid after oxidation roasting pretreatment [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 31(2): 148-154.
- [29] 冯宗玉, 黄小卫, 王猛, 等. 典型稀土资源提取分离过程的绿色化学进展及趋势[J]. 稀有金属, 2017, 41(5): 604-612.
FENG Z Y, HUANG X W, WANG M, et al. Progress and trend of green chemistry in extraction and separation of typical rare earth resources[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(5): 604-612.
- [30] 徐光宪. 稀土: 卷1[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
XU G X. Rare earth: volume one[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [31] 胡轶文, 王丽明, 曹钊, 等. 我国稀土资源冶炼分离技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 151-161.
HU Y W, WANG L M, CAO Z, et al. Research progress on rare earth ore metallurgy and separation technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 151-161.
- [32] 刘倩琛, 陈思竹. 氟碳铈矿冶炼分离研究进展[J]. 四川有色金属, 2018(1): 8-10.
LIU Q C, CHEN S Z. The research progress of bastnaesite separation[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2018(1): 8-10.
- [33] 鲁艳梅. 我国稀土湿法冶金发展状况及研究[J]. 科技与创新, 2014(6): 156, 158.
LU Y M. Rare earth hydrometallurgy development and research in China [J]. Science and Technology & Innovation, 2014(6): 156, 158.
- [34] 张国成, 黄小卫. 氟碳铈矿冶炼工艺述评[J]. 稀有金属, 1997, 21(3): 34-40.
ZHANG G C, HUANG X W. Review on the smelting process of bastnaesite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1997, 21(3): 34-40.
- [35] ZHANG Z F, GUO F Q, MENG S L, et al. Simultaneous recovery of cerium and fluorine from bastnaesite leach liquor by mixtures of Cyanex923 and HEH(EHP)[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49(13): 6184-6188.
- [36] LU J, WEI Z G, LI D Q, et al. Recovery of Ce(IV) and Th(IV) from rare earths(II) with cyanex923 [J]. Hydrometallurgy, 1998, 50: 77-87.
- [37] LIAO W P, YU G H, LI D Q. Extraction mechanism of cerium(IV) and fluorine(I) in the separation process of bastnaesite leach solution by Cyanex 923 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 14(1): 21-26.
- [38] LIAO W P, YU G H, YUE S T, et al. Kinetics of cerium(IV) extraction from H₂SO₄-HF medium with Cyanex 923[J]. Talanta, 2002, 56(4): 613-618.
- [39] WANG L S, YU Y, HUANG X W, et al. Toward greener comprehensive utilization of bastnaesite: simultaneous recovery of cerium, fluorine, and thorium from bastnaesite leach liquor using HEH (EHP)[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215-216: 162-170.
- [40] 黄小卫, 李红卫, 薛向欣, 等. 我国稀土湿法冶金发展状况及研究进展[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 129-133.
HUANG X W, LI H W, XUE X X, et al. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2006, 24(2): 129-133.
- [41] LU Y C, ZHANG Z F, LI Y L, et al. Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(1): 34-40.
- [42] 新型. 长春应化所自主研发的 Cextrant230 萃取剂实现规模化生产[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4): 272.
XIN X. Cextrant230 extractant independently developed by Changchun Institute of Applied Chemistry has achieved large-scale production [J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4): 272.
- [43] 王猛, 冯宗玉, 夏超, 等. 矿物型稀土精矿绿色高效联合法冶炼分离新工艺[C]//中国稀土学会, 江西省科学技术协会, 赣州市人民政府. 中国稀土学会 2020 学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会摘要集. 赣州, 2020.
WANG M, FENG Z Y, XIA C, et al. New process of green and efficient combined hydrometallurgy and separation of mineralogical rare earth concentrate[C]// Chinese Society of Rare Earths, Jiangxi Association for Science and Technology, The People's Government of Ganzhou Municipality. Summary Collection of the 2020 Academic Annual Meeting of the Chinese Society of Rare Earth and the Green Development and Efficient Utilization Conference of Jiangxi (Ganzhou) Rare Earth Resources. Ganzhou, 2020.
- [44] 黄小卫, 冯宗玉, 王猛, 等. 一种联合法处理稀土精矿的冶炼分离方法: ZA2021/01505[P]. 2022-12-21.
HUANG X W, FENG Z Y, WANG M, et al. A smelting and separation process for rare earth concentrates treated by a combined method: ZA2021/01505 [P]. 2022-12-21.
- [45] 王猛, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 包头混合型稀土矿冶炼分离过程的绿色工艺进展及趋势[J]. 稀有金属, 2019, 43(11):

- 1131-1141.
WANG M, HUANG X W, FENG Z Y, et al. Progress and trend of green technology in hydrometallurgy and separation of Baotou mixed rare earth concentrate[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(11): 1131-1141.
- [46] 唐方方. 氟碳铈矿钙化转型高效提取稀土的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2014.
TANG F F. Study on efficient extraction of the rare earth from bastnaesite concentrate by calcification transition process[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [47] HUANG Y K, ZHANG T A, DOU Z H, et al. Study on leaching rare earths from bastnaesite treated by calcification transition [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(11): 1043-1047.
- [48] 豆志河, 刘江, 张延安, 等. 氟碳铈精矿钙化转型渣酸浸研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(5): 680-684.
DOU Z H, LIU J, ZHANG T A, et al. Research on leaching of calcification transition slag of bastnaesite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(5): 680-684.
- [49] HUANG Y, ZHANG T A, DOU Z H, et al. Phase transition of bastnaesite concentrate in calcification process[J]. Rare Metals, 2016, 35(8): 649-654.
- [50] 孙树臣, 高波, 吴志颖, 等. 氧化钙对混合稀土精矿分解气相中氟的影响[J]. 稀有金属, 2007, 21(3): 400-403.
SUN S C, GAO B, WU Z Y, et al. Effect of CaO on fluorine in gas phase during decomposition of mixed rare earth concentrate [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 21(3): 400-403.
- [51] 边雪, 吴文远, 杨眉, 等. 以 NaCl-CaCl₂ 为助剂 CaO 分解氟碳铈矿的研究[J]. 有色矿冶, 2007, 23(5): 34-37.
BIAN X, WU W Y, YANG M, et al. Study on bastnaesite decomposed in assistant of CaO-NaCl-CaCl₂ [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(5): 34-37.
- [52] SUN S C, WU Z Y, BIAN X, et al. Influence of NaCl-CaCl₂ on decomposing REPO₄ with CaO [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(6): 779-782.
- [53] WU W Y, BIAN X, WU Z Y, et al. Reaction process of monazite and bastnaesite mixed rare earth minerals calcined by CaO-NaCl-CaCl₂ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(4): 864-868.
- [54] BIAN X, YIN S H, LUO Y, et al. Leaching kinetics of bastnaesite concentrate in HCl solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2306-2310.
- [55] CEN P, BIAN X, WU W Y, et al. A sustainable green technology for separation and simultaneous recovery of rare earth elements and fluorine in bastnaesite concentrates [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 118380, DOI:10.1016/J. SEPPUR. 2021. 118380.