



$\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 络合浸出包头稀土精矿中的氟元素及其络合机理

李梅^{1,2}, 张晓伟^{1,2}, 刘佳¹, 柳召刚¹, 阳建平¹

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院 内蒙古自治区稀土现代冶金新技术与应用重点实验室, 包头 014010;
2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 根据 Al^{3+} 与 F^- 能形成稳定的络合离子 $[\text{AlF}_6]^{3-}$, 采用 $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液络合浸出包头稀土精矿中的氟元素。讨论 HNO_3 浓度、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度、液固比、搅拌速度、温度和搅拌时间等工艺条件对氟浸出的影响。结果表明: 在 HNO_3 浓度为 3 mol/L、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L、液固比(mL/g)为 30:1、搅拌速度为 300 r/min、温度为 100 °C、搅拌时间为 90 min 的条件下, 稀土精矿中氟浸出率达到 97.59%, 从而使氟碳铈矿进入溶液中, 达到与独居石分离的目的。 F^- 与 Al^{3+} 的络合机理研究表明: F^- 与 Al^{3+} 能形成配位数是 1~6 的复杂稳定配合物, 并随着氟铝比的增大, 氟铝配合物向高配位方向移动。

关键词: 稀土精矿; $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$; 氟; 络合; 浸出

中图分类号: O614.3

文献标志码: A

Coordination leaching of fluorine element of Baotou rare earth concentrate by $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ and its coordination mechanism

LI Mei^{1,2}, ZHANG Xiao-wei^{1,2}, LIU Jia¹, LIU Zhao-gang¹, YANG Jian-ping¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of New Technologies of Modern Metallurgy and Application of Rare Earth Materials, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: According to the reaction of Al^{3+} with F^- to form stable coordination ion $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ was used as a coordination agent to leach the fluorine from Baotou rare earth concentrate. The effects of different parameters including HNO_3 concentration, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ concentration, liquid to solid ratio, stirring speed, temperature and stirring time, on the leaching of fluorine element, were investigated. The results show that the fluorine leaching rate of rare earth concentrate is 97.59% when the HNO_3 concentration is 3 mol/L, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ concentration is 1.5 mol/L, liquid-solid ratio(mg/L) is 30:1, stirring speed is 300 r/min, temperature is 100 °C and stirring time is 90 min. And under this condition, the bastnaesite in the solution is separated from monazite. Besides, the coordination mechanism of F^- and Al^{3+} was studied, and the results show that 1 mol Al^{3+} can coordinate with 1~6 mol F^- , and complex moves to the direction of high coordination with the increase of fluoride concentration.

Key words: rare earth concentrate; $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$; fluorine element; coordination; leaching

包头白云鄂博矿是以稀土为特色的多金属共生矿^[1-2], 这种得天独厚的资源优势使得包头成为世界上

最重要又最引人瞩目的稀土产业基地^[3]。包头稀土矿是氟碳铈矿(REFCO_3)^[4]和独居石(REPO_4)的混合矿^[5],

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(51025416); 教育部创新团队资助项目(IRT1065); 国家自然科学基金资助项目(51174115); 内蒙古自然科学基金资助项目(2014ZD04)

收稿日期: 2013-11-20; **修订日期:** 2014-10-20

通信作者: 李梅, 教授, 博士; 电话: 0472-5954390; E-mail: limei@imust.cn

两种矿物的比例一般在 9:1 到 3:2 之间^[6],其化学性质不同,独居石要比氟碳铈矿稳定,所以一般认为包头稀土矿是最难选冶的稀土矿^[7],而稀土矿的分解是分离稀土元素前必须进行的反应^[8-10]。目前,包头稀土矿冶炼企业一般都采用硫酸焙烧工艺分解^[11],该方法的缺点是焙烧精矿加入了大量的浓硫酸,含有 SO_2 和 HF 的尾气对环境造成严重污染^[12-14]。

络合浸出方法是应用比较广泛且有效的浸出方法。LEE 等^[15]采用 HCl 添加草酸络合浸出 Fe_2O_3 。边雪等^[16]采用盐酸添加柠檬酸络合浸出稀土氧化物。因为 F^- 与一些离子有很强的络合作用,边雪等^[17]利用低浓度的 Al^{3+} 与氟形成氟铝络合物,可有效地促进难溶物相氟化钙的浸出。刘佳等^[18]采用 HCl-AlCl_3 体系溶液络合浸出包头混合稀土精矿中的氟碳铈矿,使稀土精矿中氟碳铈矿的浸出率达到 97.69%。在此,本文作者采用 $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液络合浸出包头稀土精矿中的氟,从而使氟碳铈矿进入溶液中,达到与独居石分离的目的。

1 实验

1.1 实验原料

实验中所用的矿为包头稀土精矿,粒度小于 0.04 mm,其化学成分列于表 1;稀土精矿中稀土组分列于表 2。

实验中用硝酸、结晶硝酸铝和氟化钾等试剂均为市售分析纯试剂。

表 1 包头稀土精矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of Baotou rare earth concentrate (mass fraction, %)

REO	F	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	ThO ₂
59.51	7.52	7.94	9.03	10.44	1.66	0.23

表 2 包头稀土精矿中稀土组分含量

Table 2 Rare earth contents of Baotou rare earth concentrate

$w(\text{REO})/\%$	$[w(\text{F})/w(\text{RE})]/\%$	$[w(\text{REPO}_4)/w(\text{RE})]/\%$
59.51	44.51	14.98

1.2 实验方法

1.2.1 稀土精矿浸出实验

按照条件实验方案考察了硝酸浓度、硝酸铝浓度、液固比、搅拌速度、温度和搅拌时间对稀土精矿中的

氟浸出率的影响。配制一定比例的 $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 体系溶液于带有循环冷凝装置的三口烧瓶中,再将烧瓶放在 HH-4 恒温水浴锅中加热到一定温度后,向三口烧瓶中加入 10g 稀土精矿,并用 JJ-1 精密增力电动搅拌器进行搅拌时间和搅拌速度的控制。

浸出渣和浸出液中的氟含量的测定采用 EDTA 容量法进行测定,用 PW-1700 型 X 射线衍射仪(XRD)对原矿和浸出渣进行物相分析。

氟浸出率 S 的计算方法如下:

$$S = \frac{\rho V}{\rho V + mR} \times 100\% \quad (1)$$

式中: S 为氟浸出率,%; m 为滤渣质量, g; ρ 为浸出液中氟的浓度, g/L; V 为浸出液体积, L; R 为滤渣中的氟含量, g。

1.2.2 络合机理实验

固定 KF 浓度为 1g/L,按 $n(\text{KF}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 1:1~8:1,添加 HCl (HCl 与 H_2O 的体积比 1:1)10 mL,配得溶液并反应 15、30、60、90 和 120 min 后用 MP523 型氟离子测量仪测溶液中的 F^- 浓度,并通过卞隆函数的定义计算出溶液中的平均配位数。

卞隆函数可定义为

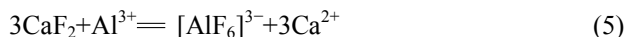
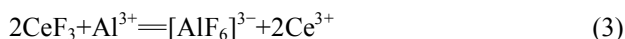
$$n = \frac{\rho_L - [L]}{\rho_M} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n i\beta_i[L]^i} \quad (2)$$

式中: ρ_L 为配位体的总浓度; ρ_M 为金属离子的总浓度; $[L]$ 为配位体的平衡浓度; β_i 为各级配位反应的稳定常数。

从式(2)中可以看出, n 只是 $[L]$ 的函数,查表可得出 β_i 。

2 稀土精矿浸出过程热力学分析

用 $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 体系络合浸出稀土精矿过程中主要的反应如下(其中用 Ce 代替稀土精矿中的所有稀土元素):



为计算 298 K 下各反应的标准吉布斯自由能变化,首先将各反应物和生成物在 298 K 的标准生成吉布斯自由能列于表 3^[19],其中 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的标准生成吉布

斯自由能是根据公式^[20] $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 计算得到。

根据表中的数据计算得到的反应式(3)、(4)、(5) 298 K 下的自由能变化结果列于表 4。

表 3 298 K 下反应物和生成物的标准生成吉布斯自由能

Table 3 Standard formation Gibbs free energy of reactants and products at 298 K

Compound	$\Delta G_f^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_f^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_f^\ominus /$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
CeF ₃	-1562.4	-1642.2	115.5
Ce ₂ (CO ₃) ₃	-3033.072	-3145.506	-377.295
CaF ₂	-1171.8	-1224.3	69.132
Al ³⁺	-485	-531	-321.7
[AlF ₆] ³⁻	-2406.239	-2526.78	-404.05
Ce ³⁺	-672	-696.2	-205
H ⁺	0	0	0
CO ₂	-385.98	-413.8	117.6
H ₂ O	-237.129	-285.83	69.91
Ca ²⁺	-553.58	-542.83	-53.1
F ⁻	-278.79	-332.63	-13.8

表 4 298 K 下反应方程的吉布斯自由能变化

Table 4 Gibbs free energy change of reaction equations at 298 K

Equation No.	$\Delta G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)
(3)	-140.439
(4)	-180.255
(5)	-66.579

由表 4 中得出的吉布斯自由能变化可以知道, 反应(3)、(4)、(5)在 298 K 下的吉布斯自由能变化小于零, 因此, 常温下这些反应在热力学上可以自发进行。

3 结果与讨论

3.1 硝酸浓度对氟浸出过程的影响

为了研究 HNO₃ 浓度对稀土精矿中氟浸出率的影响, 选取 Al(NO₃)₃ 浓度为 1.5 mol/L, 液固比(mL/g)为 20:1, 搅拌速度为 300 r/min, 温度为 85 ℃, 搅拌时间为 90 min, 得到不同 HNO₃ 浓度条件下, 稀土精矿中氟浸出率随 HNO₃ 浓度的变化规律如图 1 所示。

从图 1 可知, 稀土精矿中氟的浸出率随着 HNO₃ 浓度的增大而增加, 这是由于 HNO₃ 浓度的增加有利

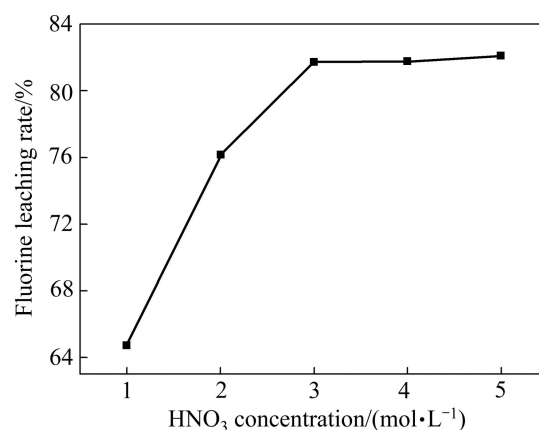


图 1 氟浸出率与 HNO₃ 浓度的关系

Fig. 1 Effect of HNO₃ concentration on fluorine leaching rate

于反应(4)向正方向移动, 当 HNO₃ 浓度增大到 3 mol/L 时, 此时氟的浸出率已经达到 81.73%, 继续增加 HNO₃ 浓度时, 氟浸出率增大的幅度不到 1%, 说明反应(5)此时已经达到平衡, 然后, 再增加 HNO₃ 的浓度时对浸出率几乎无影响, 所以, 氟浸出时 HNO₃ 浓度为 3 mol/L。

3.2 Al(NO₃)₃ 浓度对浸出过程的影响

为了研究 Al(NO₃)₃ 浓度对稀土精矿中氟浸出率的影响, 选取 HNO₃ 浓度为 3 mol/L, 液固比(mL/g)为 20:1, 搅拌速度为 300 r/min, 温度为 85 ℃, 搅拌时间为 90 min, 得到不同 Al(NO₃)₃ 浓度条件下稀土精矿中氟浸出率随 Al(NO₃)₃ 浓度变化的规律, 如图 2 所示。

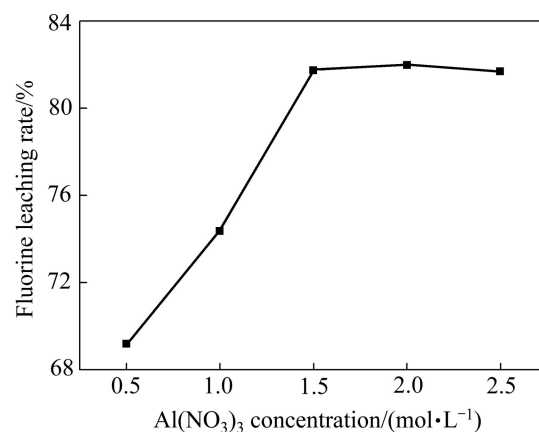


图 2 氟浸出率与 Al(NO₃)₃ 浓度的关系

Fig. 2 Effect of Al(NO₃)₃ concentration on fluorine leaching rate

从图 2 可知, 稀土精矿中氟的浸出率随着 Al(NO₃)₃ 浓度的增大而增加, 这是因为 Al(NO₃)₃ 浓度

的增加有利于反应(3)和(5)向正方向进行,当 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度增大到 1.5 mol/L 后,继续增加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度时,氟浸出率增大的幅度很小,这是因为反应(3)和(5)中 Al^{3+} 与 F^- 形成的络合离子 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的稳定常数^[19]是 6.9×10^{19} ,说明 Al^{3+} 与 F^- 之间的强络合作用使得反应平衡后再增加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度时对浸出率几乎无影响,所以,氟浸出时选择 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L。

3.3 液固比对浸出过程的影响

为了研究液固比对稀土精矿中氟浸出率的影响,选取 HNO_3 浓度为 3 mol/L, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L,搅拌速度为 300 r/min,温度为 85 °C,搅拌时间为 90 min,得到不同液固比条件下,稀土精矿中氟浸出率随液固比的变化规律如图 3 所示。

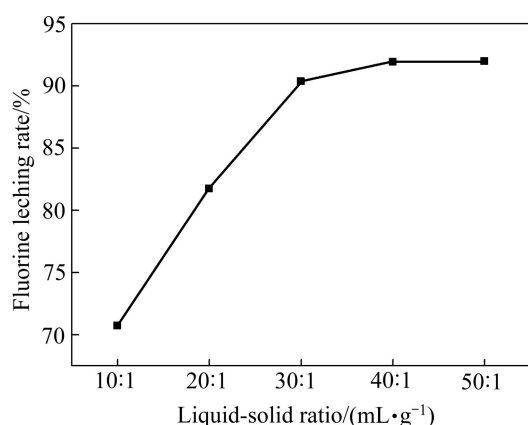


图3 氟浸出率与液固比的关系

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio on fluorine leaching rate

从图 3 可知,稀土精矿中氟的浸出率随着液固比的增大而增加,当液固比增大到 30:1 时,氟的浸出率已经达到 90.36%,继续增加液固比时,浸出率增加的幅度不大,这是因为在固液反应体系中,液固比是一个非常重要的影响因素,它等同于矿浆浓度,溶液体积的增加可使反应物接触的更充分,从而使反应更容易发生,但反应平衡以后,液固比对浸出率几乎无太大影响,所以,选择的液固比(mL/g)为 30:1。

3.4 搅拌速度对浸出过程的影响

为了研究搅拌速度对稀土精矿中氟浸出率的影响,选取 HNO_3 浓度为 3 mol/L, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L,液固比(mL/g)为 30:1,温度为 85 °C,搅拌时间为 90 min,得到不同搅拌速度条件下,稀土精矿中氟浸出率随液固比变化的规律如图 4 所示。

从图 4 可知,搅拌速度对氟浸出率的影响结果相差在 6%左右,当搅拌速度从 100 r/min 增加到 500r/min 时,稀土精矿中氟的浸出率随着搅拌速度的增加

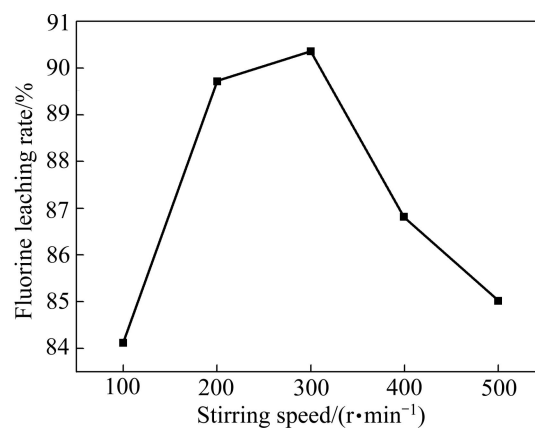


图4 氟浸出率与搅拌速度的关系

Fig. 4 Effect of stirring speed on fluorine leaching rate

缓慢增大后减小,当搅拌速度从 100 r/min 增加到 300 r/min 时,搅拌速度的增加能增大溶液的局部浓度,从而使反应(3)、(4)、(5)向正方向进行;继续增大搅拌速度时,氟的浸出率明显减小,这是因为搅拌太快,导致反应物之间的接触时间太短,从而影响矿物表面的吸附过程。说明当搅拌速度达到 300 r/min 时,已经能使反应物充分接触反应。所以,选择的搅拌速度为 300 r/min。

3.5 温度对浸出过程的影响

为了研究温度对稀土精矿中氟浸出率的影响,选取 HNO_3 浓度为 3 mol/L、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L、液固比(mL/g)为 30:1、搅拌速度为 300 r/min、搅拌时间为 90 min,得到不同温度条件下稀土精矿中氟浸出率随温度变化的规律,如图 5 所示。

从图 5 可知,温度对氟浸出率的影响结果非常明显,稀土精矿中氟的浸出率随着温度的增大而增加,当温度增大到 100 °C 时,浸出率增加的幅度很小,此

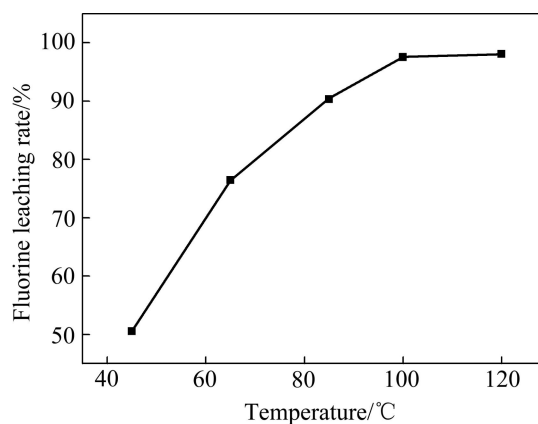


图5 温度对氟浸出率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on fluorine leaching rate

时氟的浸出率已经高达 97.59%，这是因为温度的增加有利于反应物活化分子数量的增加，促使反应(3)、(4)、(5)向正方向进行，并且温度的增加还加快了固液反应的扩散过程，但反应平衡以后温度对浸出率无太大影响，所以选择浸出温度为 100 ℃。

3.6 搅拌时间对浸出过程的影响

为了研究搅拌时间对稀土精矿中氟浸出率的影响，选取 HNO_3 浓度为 3 mol/L， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L，液固比(mL/g)为 30:1，搅拌速度为 300 r/min，温度为 100 ℃，得到不同搅拌时间条件下稀土精矿中氟浸出率随搅拌时间变化的规律，如图 6 所示。

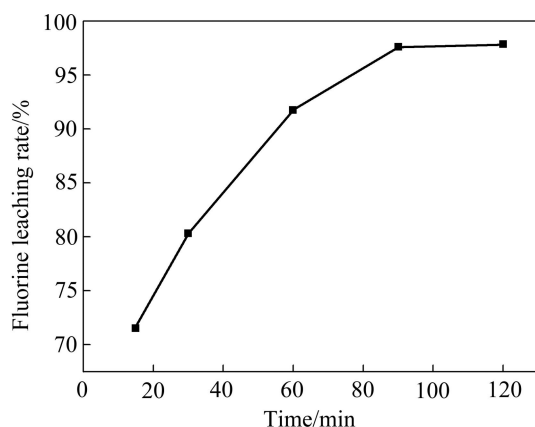


图 6 时间对氟浸出率的影响

Fig. 6 Effect of time on fluorine leaching rate

从图 6 可知，稀土精矿中氟的浸出率随着浸出时间的延长而增加，当搅拌时间增大到 90 min 时，浸出率的增加幅度不大，这是因为反应(3)、(4)、(5)达到平衡需要一定的时间，但反应平衡以后浸出时间对浸出率几乎无影响，所以选择的浸出时间为 90 min。

3.7 浸出条件的综合分析

根据上述各因素对稀土精矿中氟浸出过程影响的实验结果，为了达到将稀土精矿中的氟碳铈矿较完全浸出，且能较好的与独居石分离的目的，所以选择 HNO_3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 体系对精矿浸出，且浸出过程的条件为： HNO_3 浓度为 3 mol/L、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L、液固比(mL/g)为 30:1、搅拌速度为 300 r/min、温度为 100 ℃、搅拌时间为 90 min。在此条件下，稀土精矿中氟的浸出率达到 97.59%。

3.8 稀土精矿与浸出渣的 XRD 分析

为了进一步说明浸出渣中没有氟碳铈矿，独居石完全进入渣中，对原来的稀土精矿和浸出渣分别进行 XRD 分析，其结果如图 7 和 8 所示。

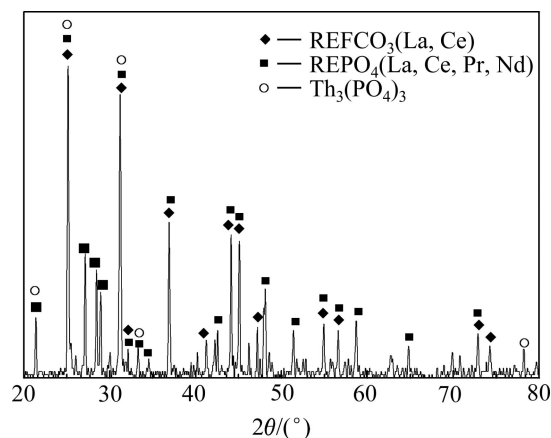


图 7 稀土精矿的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of rare earth concentrate

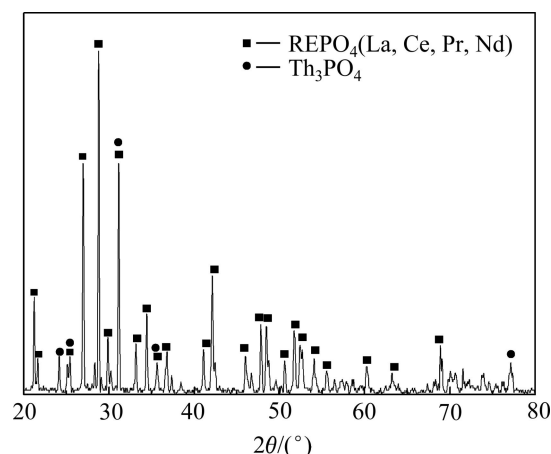


图 8 浸出渣的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of leaching residue

从稀土精矿的 XRD 分析发现，主要矿相为氟碳铈矿、独居石和磷酸铈矿相；从浸出渣的 XRD 分析发现，氟碳铈矿消失了，主要矿相为独居石和磷酸铈矿相；这说明采用 HNO_3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 体系溶解精矿时，已将氟碳铈矿破坏，使其进入溶液中，独居石进入渣中，达到了氟碳铈矿与独居石分离的目的。

3.9 络合机理分析

综上所述， Al^{3+} 与 F^- 易生成稳定的络合离子 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ，但是， Al^{3+} 与 F^- 不仅仅只能以 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 这一种形式存在，还可能会存在 $[\text{AlF}]^{2+}$ 、 $[\text{AlF}_2]^+$ 、 AlF_3 、 $[\text{AlF}_4]^-$ 和 $[\text{AlF}_5]^{2-}$ 等一系列其他络合形式，所以，为了更加清楚地从理论上了解 Al^{3+} 与 F^- 的络合机理，本文作者还对络合机理进行了研究。

选用易溶的 KF 作为 F^- 来源，选用 $\text{Al}_3(\text{NO}_3)_9$ 为 Al^{3+} 来源。固定 KF 浓度为 3×10^{-3} kg/L 左右，按 $n(\text{KF})$: $n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 1:1~8:1，添加 HCl (HCl 与 H_2O 的体积比

1:1) 10 mL, 配得溶液并反应 15、30、60、90 和 120 min 后测定 F^- 浓度, 结果如图 9 所示。

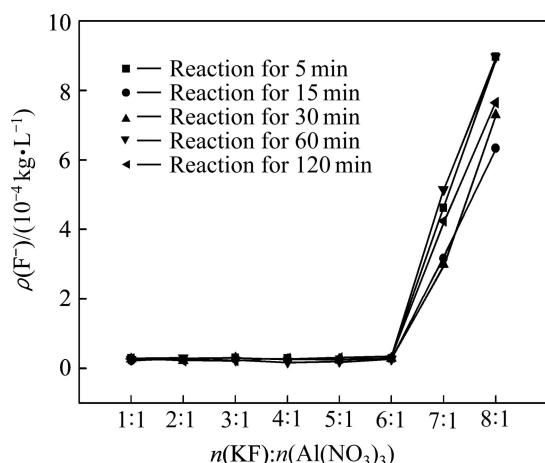


图 9 氟离子浓度与氟化钾与硝酸铝摩尔比的关系

Fig. 9 Relationship between mole ratio of KF to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ on fluoride ion concentration

从图 9 中可以看出, 当 $n(\text{KF}):n(\text{AlCl}_3)$ 比值从 1:1 增加到 6:1 时, 溶液中游离的 F^- 浓度为 3×10^{-5} 左右, 这与未反应时 F^- 浓度 $3.012 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$ 相比, 可以认为反应后溶液中几乎没有 F^- , 这说明 F^- 与 Al^{3+} 发生了完全络合, 所以 F^- 浓度下降, 充分证明配位数为 1~6 的配合物都是存在的。

从图 9 还可看出, 当 $n(\text{KF}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 7:1 时, F^- 浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$ 左右; 当 $n(\text{KF}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 8:1 时, F^- 浓度为 $7 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$ 左右, 这与理论计算溶液中 F^- 浓度的 5.035×10^{-4} 和 $1.007 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$ 接近, 进一步说明该配合物能形成的最高配位数为 6。

通过卞隆函数的定义式可以计算出溶液中的平均配位数:

当 $n(\text{KF}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 1:1~6:1 时, $\rho(\text{F}^-) \approx 3 \times 10^{-5} \text{ kg/L}$ 时, 代入式(2)得 $n=3.599 \approx 4$; 当 $n(\text{KF}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 7:1 时, $\rho(\text{F}^-) \approx 4 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$ 时, 代入式(2)得 $n=4.318 \approx 4$; 当 $n(\text{KF}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 为 8:1 时, $\rho(\text{F}^-) \approx 7 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$ 时, 代入式(2)得 $n=4.554 \approx 5$ 。

综上所述, F^- 与 Al^{3+} 能形成配位数是 1~6 的复杂稳定配合物, 且随着氟铝比的增大, 氟与铝的配合物向高配位方向移动, 最大配位数为 6。

4 结论

1) 热力学分析计算的结果证明: 用 $\text{HNO}_3\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 体系对稀土精矿浸出过程的反应在 298 K 下

的标准摩尔吉布斯自由能小于 0, 反应可以自发进行。

2) 在 HNO_3 浓度为 3 mol/L, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1.5 mol/L, 液固比(mL/g)为 30:1, 搅拌速度为 300 r/min, 温度为 100 °C, 搅拌时间为 90 min 的条件下, 稀土精矿中氟的浸出率达到了 97.59%。并对稀土精矿与浸出渣进行了 XRD 分析, 分析结果表明: 稀土精矿中的氟碳铈矿相基本消失, 渣中主要是独居石和磷酸铈矿相, 达到了与独居石分离的目的。

3) 对 F^- 与 Al^{3+} 的络合机理进行分析讨论, 结果表明 F^- 与 Al^{3+} 能形成配位数是 1~6 的复杂稳定配合物。

REFERENCES

- [1] 韩世礼, 张术根, 丁俊, 徐忠发, 秦新龙. 稀土元素地球化学在成矿系统厘定及矿床成因分析中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(3): 784-794.
HAN Shi-li, ZHANG Shu-gen, DING Jun, XU Zhong-fa, QIN Xin-long. REE geochemistry application in discrimination of metallogenic system and ore genesis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(3): 784-794.
- [2] 费红彩, 肖荣阁, 侯增谦. 内蒙白云鄂博 Fe-Nb-REE 矿床铁氧化物对矿床成因的指示意义[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(3): 334-343.
FEI Hong-cai, XIAO Rong-ge, HOU Zeng-qian. Iron oxides and its significance to genesis of Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit of Inner Mongolia in China[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(3): 334-343.
- [3] 曾繁武, 于秀兰, 刘嘉, 张纪谦, 张鉴, 王之昌. 碳热氯化法回收重选尾矿中的稀土[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1195-1200.
ZENG Fan-wu, YU Xiu-lan, LIU Jia, ZHANG Ji-qian, ZHANG Jian, WANG Zhi-chang. Recovery of rare earth from gravity concentrated tailings by carbochlorination[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1195-1200.
- [4] BIAN Xue, YIN Shao-hua, LUO Yao, WU Wen-yuan. Leaching kinetics of bastnaesite concentrate in HCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2306-2310.
- [5] 时文中, 王竞研, 朱国才. 固氟氯化铵焙烧法从包头稀土矿中回收稀土的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1254-1258.
SHI Wen-zhong, WANG Jing-yan, ZHU Guo-cai. Kinetics on chlorinating rare earth of Baotou mixed concentrate after fixed fluorine treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1254-1258.
- [6] 罗明标, 杨枝, 郭国林, 李伯平, 刘峰, 刘维. 白云鄂博铁矿石中稀土的赋存状态研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(S1): 57-61.
LUO Ming-biao, YANG Zhi, GUO Guo-lin, LI Bo-ping, LIU

- Feng, LIU Wei. Research on occurrence state of REE in Bayan Obo iron ore[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(S1): 57–61.
- [7] 王伟生, 王嵩龄, 贾江涛, 张兆兵. 我国现行主要稀土矿分解流程的经济技术指标分析[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(4): 385–390.
- WANG Wei-sheng, WANG Song-ling, JIA Jiang-tao, ZHANG Zao-bing. Economical and technical indices of decomposition processes of typical rare earth minerals in China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(4): 385–390.
- [8] 张丽清, 雷鹏翔, 尤健, 杨冬梅, 迟明玉, 王之昌. 氟碳铈矿精矿在 SiCl_4 存在时的碳热氯化过程[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 502–505.
- ZHANG Li-qing, LEI Peng-xiang, YOU Jian, YANG Dong-mei, CHI Ming-yu, WANG Zhi-chang. Carbochlorination process for bastnaesite concentrate in presence of SiCl_4 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(2): 502–505.
- [9] TIAN Jun, CHI Ru-an, YIN Jing-qun. Leaching process of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20: 892–896.
- [10] 朱国才, 田君, 池汝安, 徐盛明, 张志庚. 氯化铵法处理氟碳铈矿原矿提取稀土[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(5): 701–704.
- ZHU Guo-cai, TIAN Jun, CHI Ru-an, XU Sheng-ming, ZHANG Zhi-geng. Recovering RE with NH_4Cl roasting from bastnaesite crude ore[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(5): 701–704.
- [11] 黄小卫, 李红卫, 薛向欣, 张国成. 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 Xiao-wei, LI Hong-wei, XUE Xiang-xing, ZHANG Guo-cheng. Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(2): 129–133.
- [12] WU Wen-yuan, BIAN Xue, SUN Shu-chen, TU Gan-feng. Study on roasting decomposition of mixed rare earth concentrate in CaO-NaCl-CaCl_2 [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(S1): 23–27.
- [13] WU Wen-yuan, BIAN Xue, WU Zhi-ying, SUN Shu-chen, TU Gan-feng. Reaction process of monazite and bastnaesite mixed rare earth minerals calcined by CaO-NaCl-CaCl_2 [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(4): 864–868.
- [14] 吴志颖, 吴文远, 孙树臣, 边雪, 涂赣峰. 抑制混合型稀土精矿焙烧过程中氟逸出的研究[J]. *稀有金属*, 2010, 34(2): 276–280.
- WU Zhi-ying, WU Wen-yuan, SUN Shu-chen, BIAN Xue, TU Gan-feng. Inhibition of fluorine escape in calcination process of rare earth concentrate[J]. *Chinese Journal of Raremetals*, 2010, 34(2): 276–280.
- [15] LEE S O, TRAN T, PARK Y Y, KIM S J, KIM M J. Study on the kinetic of iron oxide leaching by oxalic acid[J]. *Int J Miner. Process*, 2006, 80: 144–152.
- [16] 边雪, 尹少华, 张丰云, 吴文远, 涂赣峰. 柠檬酸配合浸出分离稀土氧化物与氟化钙[J]. *材料与冶金学报*, 2011, 10(4): 244–248.
- BIAN Xue, YIN Shao-hua, ZHANG Feng-yun, WU Wen-yuan, TU Gan-feng. The separation of rare earth oxide and celeium fluoride with the method of citric acid complex leaching[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2011, 10(4): 244–248.
- [17] 边雪, 吴文远, 罗瑶, 尹少华, 张博. HCl-AlCl_3 溶液络合浸出稀土氧化物和氟化钙的研究[J]. *中国稀土学报*, 2010, 28(3): 322–329.
- BIAN Xue, WU Wen-yuan, LUO Yao, YIN Shao-hua, ZHANG Bo. Coordination leaching of rare earths oxide and CaF_2 by HCl-AlCl_3 [J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(3): 322–329.
- [18] 刘佳, 李梅, 柳召刚, 张晓伟, 阳建平. 包头混合稀土精矿络合浸出的研究[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(6): 673–679.
- LIU Jia, LI Mei, LIU Zhao-gang, ZHANG Xiao-wei, YANG Jian-ping. Study on the coordination leaching of Baotou mixed rare earth concentrate[J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(6): 673–679.
- [19] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 968.
- DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2003: 968.
- [20] 天津大学无机化学教研室编. 物理化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 27–30.
- Tianjin University Department of Physical Chemistry. Physical chemistry[M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2000: 27–30.

(编辑 龙怀中)