

## 从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的研究进展\*

郑凯<sup>1,4</sup>, 夏勇<sup>2,3</sup>, 温小英<sup>1</sup>, 刘庆友<sup>1,3\*</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压科学院重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院贵州省矿产资源综合利用工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550081; 4. 中国科学院大学, 北京 100039)

**摘要:** 自然界中伴生于磷矿的稀土元素大都品位较低, 但因储量巨大, 具有很高的开发利用价值。受稀土自身的赋存状态、晶体结构和人类科技水平的限制, 从含稀土磷矿中回收稀土元素的工艺尚未达到工业化的水平。系统总结了伴生稀土磷矿富集和分离的方法, 指出了伴生稀土磷矿资源开发的技术瓶颈问题, 展望了未来从含稀土磷矿中回收稀土可能的技术。含稀土磷矿富集和分离关键技术问题的解决, 将为稀土资源的开发利用开辟出新的途径。

**关键词:** 磷矿; 稀土; 分离与富集; 综合利用

中图分类号: TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2017)05-0093-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.05.019

## Development of Concentration and Extraction of Rare Earth from Rare Earth - containing Phosphorite

ZHENG Kai<sup>1,4</sup>, XIA Yong<sup>2,3</sup>, WEN Xiaoying<sup>1</sup>, LIU Qingyou<sup>1,3\*</sup>

(1. Key Laboratory of High - temperature and High - pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Engineering Technology Research Center of the Utilization of Mineral Resources (Guizhou), Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The grade of rare earth in rare earth - containing phosphorite is low in nature, but its reserves are abundant, which offer a high potential for exploitation. Limited to occurrence state of rare earth, crystal structure, and the current scientific and technological level, the industrial recovery of rare earth from phosphorite has not been realized till now. This paper systematically summarized the different methods of concentration and separation of rare earth from phosphorite, and pointed out the bottlenecks that limiting the utilization of rare earth - containing phosphorite resource. Furthermore, the possible technologies for recovery were introduced. The solutions to key issues of concentration and separation will provide more new approaches for the development and utilization of rare earth resource.

**Key words:** phosphorite; rare earth; concentration and separation; comprehensive utilization

\* 收稿日期: 2017-05-21

基金项目: 贵州省 2016 年度公益性基础性地质工作项目(2016-09-1 号)

作者简介: 郑凯(1991-) 江西赣州人, 在读博士研究生, 主要从事矿产资源综合利用。

通讯作者: 刘庆友(1973-) 江西赣州人, 博士, 副研究员, 主要从事矿产资源综合利用。

## 前言

稀土元素是指原子序数从 57 到 71 的镧系元素,及与它们化学性质相近的钪(Sc)和钇(Y)共 17 种元素<sup>[1]</sup>。因其特殊的光电磁性质,稀土元素被广泛应用于石化、钢铁、有色金属、农业,乃至作为战略资源广泛应用于国防建设领域<sup>[2]</sup>,人类对稀土的需求逐年增长。2013 年稀土氧化物用量为 12.5 万 t,预计 2020 年全球稀土需求将达到 26.4 万 t<sup>[3]</sup>。

在地壳中,稀土元素主要以矿物形式存在,其赋存状态主要有稀土矿物、风化壳淋积型矿和含稀土元素的矿物三种<sup>[4-5]</sup>。自然界中伴生于磷矿的稀土元素主要以类质同象的形式分散于胶磷矿和磷灰石中,它们在自然界广泛分布,是工业上潜在的稀土元素来源。现有探测数据表明<sup>[6]</sup>,全球伴生稀土元素的磷矿总量高达 100 亿 t,伴生稀土元素平均品位 0.5‰。俄罗斯、美国和中国伴生于磷矿的稀土储量居前三位,其中稀土元素品位最高(0.5%~5%)的是俄罗斯希宾(Hibbing, Russia)磷矿,稀土储量最大的则是俄罗斯的科拉半岛(Kola Peninsula, Russia)磷矿,稀土元素资源储量为 1.6 亿 t<sup>[7]</sup>;国内的伴生稀土元素磷矿主要分布在贵州织金<sup>[8]</sup>和云南安宁<sup>[9]</sup>。

对含稀土元素磷矿的加工利用,受技术条件的限制,人类在较早时期采用的是干法(火法),主要用于黄磷的制取,其机理是将磷矿石、硅石和焦炭置于热电炉中灼烧,得到磷蒸气,稀土元素大部分则进入黄磷熔渣中<sup>[10-11]</sup>。干法加工虽然对磷矿品位无要求,但进入黄磷熔渣的稀土元素难于分离回收。加之干法加工技术能耗高、成本大、污染重,因此各国都降低了干法在磷矿加工中的比重。而磷矿湿法加工能耗小、污染轻,尾矿容易处理,日益受到重视。

## 1 伴生稀土磷矿的富集方法研究现状

目前,伴生稀土元素磷矿的选矿方法包括擦洗脱泥、重介质分选、电选、焙烧消化、浮选以及联合选矿法等。磷矿的加工工艺由矿石的性质所决定,对于风化型或含泥多的磷矿石选矿,擦洗脱泥工艺可以很好地脱除磷矿中含铝、铁氧化物的脉石矿物<sup>[12]</sup>,脱除效率的高低在于选择合适的擦洗粒度上限和脱除的粒级。对于磷矿体呈层状产出的沉积磷块岩<sup>[13]</sup>,可以利用重液或重悬浮液的重介质分选法

将混入磷矿中的废石按密度预先除去,该选矿工艺在我国湖北宜昌磷矿<sup>[14-15]</sup>和湖南洗溪磷矿<sup>[16-18]</sup>被普遍使用,但该工艺适用的粒度范围较窄,其细粒级部分仍需辅以其它富集方法(如浮选法)选别。当具不同电学性质的矿物经过电场时,会表现出静电作用力及机械力的差异进行电选,其特点是分选效果好,设备简单,操作维护容易,对环境友好<sup>[19]</sup>,缺点是能耗大,因此尚未形成工业化应用,还处在试验研究阶段<sup>[20]</sup>。对碳酸盐磷矿,因其高温析出 CO<sub>2</sub> 气体并生成金属氧化物,金属氧化物遇水则消化形成氢氧化物,因此焙烧消化是选别碳酸盐磷矿的有效方法之一<sup>[21]</sup>,应用于云南金沙厂胶磷矿<sup>[22]</sup>和云南某硅钙质碳酸盐磷矿<sup>[23]</sup>都获得了很好的经济指标。

对于伴生稀土磷矿资源,由于稀土元素在磷矿石中品位不高且赋存状态主要为类质同象,上述选矿工艺均难于将稀土元素与磷矿物分离。比较而言,随着高效浮选药剂的开发,浮选逐渐成为伴生稀土磷矿物与脉石矿物分选的主要技术手段,其原理是借助矿物界面性质的差异,在浮选药剂的作用下,使它们选择性地粘附于气泡表面,从而达到分离和富集<sup>[24]</sup>。就难选磷矿的选别,浮选是最为有效的手段<sup>[25]</sup>。在自然界的成矿过程中,不同物理性质和化学性质的矿物常常共生在一起,为了更经济有效地降低杂质含量,以获得合格精矿,根据组成矿石的不同矿物性质,采用多种选矿技术相结合的联合选矿法将会成为未来选别磷矿的总的趋势。

综上所述,浮选成为富集稀土磷精矿选别工艺的首选,而浮选药剂是决定浮选结果好坏的关键。捕收剂的选择在浮选工艺中尤为重要。选择合适的浮选工艺是提高稀土磷精矿浮选指标的关键。常用的浮选工艺包括正浮选、反浮选、反-正(或正-反)浮选和双反浮选等<sup>[26]</sup>。国内伴生稀土磷矿普遍含 MgO 较高,磷矿物和脉石矿物共生紧密,嵌布粒度细,因此,反浮选工艺是合适的浮选工艺,即:反浮选脱钙镁,泡沫产品为尾矿,浮选槽内产品为精矿。

表 1 是 2000 年以来伴生稀土磷矿浮选富集结果,该数据表明,浮选法可将 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的品位提高到 30% 以上,回收率达到 90% 左右;稀土富集 1 倍以上,回收率超过 80%。试验结果揭示反浮选富集稀土的方法应用于工业上开展含稀土磷矿的稀土回收在技术上是可行的。

表 1 伴生稀土磷矿浮选工艺及结果  
Table 1 Flotation technology of rare earth - containing phosphorite

浮选工艺	捕收剂	浮选结果
一粗一精反浮选	未提及	磷富集约 1 倍; 稀土品位由 0.070% 提高到 0.135% ,回收率 83.87% <sup>[27]</sup> 。
一粗一精一扫反浮选	未提及	原矿品位 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 25.18%、MgO 5.95%、稀土 RE 0.11% ,浮选精矿品位依次为 34.38%、0.28% 和 0.16% 磷回收率 86.36% 稀土回收率 86.74% 除镁率 96.48% <sup>[28]</sup> 。
一次反浮选	WF-01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量由原矿的 22.60% 提高到 30.31% ,MgO 含量由 6.51% 降至 1.41% ,P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 回收率 88.17% <sup>[29]</sup> 。
一次反浮选	WF-01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位由原矿的 21.71% 增加到 32% 以上 ,回收率达到 90%; 稀土富集比为 1.56 ,在精矿中的含量为 87.09% <sup>[30]</sup> 。
一次反浮选	WF-02	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位由原矿的 21.90% 增加到 33.19% ,回收率 89.89% <sup>[31]</sup> 。
一粗一精反浮选	AB	磷精矿 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位为 31.20% ,回收率为 84.62%; RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量为 0.133% ,回收率为 92.98%; MgO 含量为 1.07% <sup>[32]</sup> 。

## 2 磷矿中伴生的稀土元素提取方法研究现状

含稀土磷矿经浮选后得到磷精矿 ,其中稀土元素和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位得到提升 ,为下一步的分离创造了条

件。由于火法加工能耗高和对环境污染 ,目前常用湿法从磷精矿中提取稀土元素 ,即先添加酸 ,主要为硫酸、盐酸和硝酸 ,分解磷精矿 ,然后用沉淀、结晶、萃取或离子交换法分离稀土元素。上述三种酸解方法的分解机理、回收优缺点及回收进展见表 2。

表 2 伴生稀土磷矿湿法加工提取稀土方法与现状  
Table 2 Wet process of rare earth - containing phosphorite

酸解方法	综合利用机理	优点	缺点	稀土回收进展
硝酸法 <sup>[33]</sup> (奥达法)	Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 10HNO <sub>3</sub> = 3H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + HF ↑; REPO <sub>4</sub> + 3HNO <sub>3</sub> = RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	不耗硫资源 ,环境影响小 ,硝态氮利用率高。	杂质离子多 ,除杂过程复杂。	实验室研究阶段 ,稀土元素回收率 70% 以上。
盐酸法 <sup>[34]</sup> (IMI 法)	Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 10HCl = 3H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5CaCl <sub>2</sub> + HF ↑; REPO <sub>4</sub> + 3HCl = RE(Cl) <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	随氯碱工业发展 ,成本呈现下降趋势。	工艺复杂 ,CaCl <sub>2</sub> 与稀土难分离。	实验室研究阶段 ,稀土元素回收率 70% 左右。
硫酸法 <sup>[35]</sup>	Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + xH <sub>2</sub> O = 3H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 5CaSO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O ↓ + HF ↑ 2REPO <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = RE <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	对磷矿石 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位要求不高、适应性好。	稀土元素大部分进入磷石膏 ,少部分进入磷酸浸出液 ,目前回收成本较高。	实验室研究阶段 ,磷石膏稀土元素回收率 85% 左右 ,磷酸浸出液稀土元素回收率 85% 以上。

从表 2 有关稀土提取现状可以看出 ,国内外有关伴生稀土磷矿提取稀土元素的研究已经开展了几十年 ,技术上虽是可行的 ,却普遍存在稀土元素回收率不高 ,回收工作大多停留在实验室研究阶段 ,还未实现大规模工业应用等问题。就三种酸解方法来看 ,硫酸法具有相对突出的优势 ,硫酸分解磷矿石后得到磷酸及难溶的硫酸钙沉淀(磷石膏) ,两者分离简单 ,生产流程短 ,适应性好 ,该工艺已经在我国各磷化工企业中普遍推广用于“湿法磷酸”生产 ,因此 ,硫酸湿法处理磷矿具有其它工艺无法比拟的工业基础、技术优点和经济优势。基于上述原因 ,各国研究人员大都从硫酸湿法工艺入手研究稀土元素的

有效提取 ,相应的回收途径也转变为:从磷精矿硫酸酸解后的矿渣磷石膏中提取稀土元素 ,以及从磷精矿硫酸酸解后的浸出液粗磷酸中提取稀土元素。

磷精矿硫酸酸解后 ,部分稀土元素进入磷石膏矿渣中 ,针对稀土磷酸盐和稀土元素在无机酸中的溶解特性 ,从磷石膏中提取稀土采取的方法主要有<sup>[36]</sup>:沉淀法、萃取法和结晶法 ,从磷石膏中提取稀土的研究情况见表 3。

对于硫酸法酸解磷精矿进入粗磷酸浸出液的稀土 ,根据稀土在某些萃取剂的溶解特性和树脂中吸附特性 ,回收稀土元素的方法主要为<sup>[44]</sup>:(1)液-液萃取法 ,其主要优点为稀土提取容易 ,萃取剂可以

重复循环利用,但反萃过程需要在强酸条件下完成,药剂成本高,易造成酸性废水污染;(2)固-液萃取法,优点是处理能力大、选择性较好,但树脂价格昂

贵,洗脱剂用量大,工业成本高,产品纯度不高。从硫酸法酸解磷精矿浸出液粗磷酸中提取稀土的研究现状分析见表4。

表3 从硫酸法酸解磷精矿后的矿渣—磷石膏中提取稀土元素现状分析  
Table 3 Extraction of rare earth from phosphogypsum

提取工艺	应用实例	试验结果
沉淀法	鲁毅强等 <sup>[37]</sup> 用稀硫酸浸取后加无机酸盐得到稀土磷酸复盐。	获得100~300 g/L的稀土盐,浸出率为79.1%。
	Jarosinski等 <sup>[38]</sup> 采用硫酸浸取磷石膏,氟化物作为沉淀剂,得到氯化钙和稀土氟化盐的混合沉淀物。	稀土元素的富集质量分数38.8%。
	殷宪国 <sup>[39]</sup> 采用硫酸可溶性铵盐混合液循环浸取磷石膏,稀土元素转入浸出液后经氨气在pH 5.5~6.5条件下沉淀富集。	稀土元素提取率75%~83%。
萃取法	Kulawik等 <sup>[40]</sup> 用NPPA煤油溶剂萃取硫酸浸取磷石膏后的滤出液。再用硫酸反萃,结晶出稀土元素。	稀土质量分数为42.5%的富集物。
	Preston等 <sup>[41]</sup> 用稀硝酸浸取磷石膏后,用丁基磷酸二丁酯萃取后,草酸沉淀得稀土氧化物。	稀土质量分数为98%的富集物。
结晶法	杨启山等 <sup>[42]</sup> 用硫酸浸取磷石膏,浸出液中加入硫酸稀土晶种结晶得到稀土富集物,然后加入硝酸钙或氯化钙溶液,将富集物转化为硝酸稀土或氯化稀土。	富集物中稀土质量分数为40%左右,稀土提取率80.1%~89.4%。
	Lokshin等 <sup>[43]</sup> 采用硫酸浸取磷石膏并过滤得到稀土浸出液,浓缩结晶为硫酸稀土富集物,再用硝酸钙或氯化钙溶液将稀土富集物转化为硝酸稀土或氯化稀土。	富集物中稀土质量分数为82.1%左右,稀土提取率68.5%。

表4 从硫酸法酸解磷精矿后的浸出液—粗磷酸中提取稀土现状分析  
Table 4 Extraction of rare earth from rough phosphoric acid

提取工艺	应用实例	回收效果
液-液萃取法	Krea和Khalaf <sup>[45]</sup> 应用DOPPA-TOPO混合萃取液萃取粗磷酸浸出液中的La和U(IV)。	La和U(IV)萃取率80%,萃取速率分别为 $4.25 \times 10^{-2}$ 和 $4.66 \times 10^{-2}$ g/m <sup>2</sup> /min。
	王良士等 <sup>[46]</sup> 开展了磷酸液中萃取稀土动力学研究,指出P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 萃取La、Sm、Y为体相化学反应和扩散反应混合控制过程。	单级稀土萃取率80%以上。
	龙志奇等 <sup>[47]</sup> 采用酮、醚、醇、脂有机溶剂中至少一种进行萃取得到精制磷酸和含稀土的萃余酸,再从萃余酸中富集稀土元素。	二次萃取率85%左右。
	范文娟等 <sup>[48]</sup> 以磺化聚丁烯为表面活性剂与萃取剂P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 制成乳状液膜,模拟湿法磷酸中提取稀土La。	La <sup>3+</sup> 的提取率86.67%。
固-液萃取法	Radhika等 <sup>[49]</sup> 用萃取剂TOPS 99从磷酸溶液中萃取分离稀土。	轻稀土萃取率91.9%,重稀土萃取率为94.4%。
	Koopman和Witkamp <sup>[50]</sup> 在半水硫酸钙重结晶生成二水硫酸钙时,通过离子交换树脂移除镧系元素。	镧在磷石膏中的质量分数降低到34%。
	Kumar等 <sup>[51]</sup> 采用大孔的双官能次膦酸树脂Tulsion CH-96从磷酸溶液中萃取7种重稀土混合物。	Lu和Yb的萃取率80%,Tb、Dy、Ho、Y和Er萃取率为30%~40%。

### 3 结语

自然界中的伴生稀土磷矿储量巨大,具有重要的开采和利用价值。要实现从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的工业化,还需要在下列关键问题

上取得突破:

(1) 解决含稀土磷矿石中磷灰石与方解石和白云石的分离难题。对捕收剂进行皂化、复配和超声波处理,增大捕收剂在水中的溶解度和在低温矿浆中的适应性,以便于捕收剂在工业实践中的应用;同

时,注重方解石和白云石抑制剂的研究,以达到磷精矿的脱钙和脱镁。

(2) 查明在磷精矿酸解过程中,稀土元素在粗磷酸和磷石膏中的分布率。优化酸解条件,尽量使得稀土元素进入粗磷酸中;同时,减小稀土和磷石膏形成共晶和磷石膏晶体对稀土的吸附作用,尽量从粗磷酸中回收稀土元素。

(3) 针对粗磷酸和磷石膏中的稀土元素制定合适的工艺方案,并在实际生产过程中进行技术经济对比,最终确定合适的工艺流程。

#### 参考文献:

- [1] 李梅,柳召刚,吴锦绣,等. 稀土元素及其分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy. Extractive metallurgy of rare earths[M]. 1st ed. Florida: CRC Press, 2005.
- [3] 谢锋斌,李颖,陆挺,等. 未来全球稀土供需格局分析[J]. 中国矿业, 2014(10): 5-8.
- [4] 吴素彬,聂登攀,王振杰,等. 织金磷矿在盐酸中的酸解工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2012, 41(7): 5-8.
- [5] 张培善. 中国稀土矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [6] A. V. Ilyin. Phosphorites of the Russian Craton[J]. Earth-Science Reviews, 1998, 45(1-2): 89-101.
- [7] J. Zhang, C. Edwards. A review of rare earth mineral processing technology [C]//44th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference. Ottawa, 2012: 79-102.
- [8] 刘家仁. 试谈织金磷矿的综合利用问题[J]. 贵州地质, 1999, 16(3): 253-258.
- [9] 张新海,周卫宁. 含稀土磷矿石捕收剂研究进展[J]. 矿产与地质, 2012, 26(2): 168-171.
- [10] A. V. Slack. Phosphoric acid. Vol I, Part II[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1968.
- [11] 王华,洪业汤,朱咏焯,等. 黄磷生产中的稀土元素分布[J]. 稀土, 2002, 23(4): 25-28.
- [12] 李成秀,文书明. 我国磷矿选矿现状及其进展[J]. 矿产综合利用, 2010(2): 22-25.
- [13] 王聘仪,许长连. 重介质分选技术在磷矿选矿中的应用前景[J]. 精细化工中间体, 1990(4): 27-29.
- [14] 王树林,黄志良,刘苗,等. 宜昌磷矿重介质选矿工艺矿物学[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(11): 27-31.
- [15] 符瑞良,樊旭东. 宜昌磷矿重介质选矿的生产实践[J]. 化工矿山技术, 1993, 23(2): 29-30.
- [16] 王聘仪,许长连. 洗溪磷矿重介质选矿研究[J]. 精细化工中间体, 1990, 19(6): 19-21.
- [17] 刘盛庚. 湖南洗溪磷矿重介质选精矿利用途径的探讨[J]. 湖南化工, 1994(1): 8-12.
- [18] 张冬冬,魏爱斌,瞿广飞,等. 磷矿脱镁研究进展[J]. 矿产综合利用, 2015(5): 1-7.
- [19] 戴惠新,王春秀,段希祥. 电选在我国磷矿选矿中应用的可能性探讨[J]. 化工矿物与加工, 2003(2): 5-7.
- [20] 戴惠新,段希祥,王春秀,等. 磷矿的电选试验研究[J]. 中国矿业, 2003, 12(9): 52-54.
- [21] 选矿手册编辑委员会. 选矿手册第八卷第五分册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [22] 张惠琼. 金沙厂胶磷矿焙烧—消化—脱泥试验[J]. 云南冶金, 1990(2): 30-33.
- [23] 郑其,张文彬. 用焙烧消化工艺处理碳酸盐磷矿[J]. 矿产综合利用, 1998(3): 5-8.
- [24] Koopal L K, 顾惕人, 卢寿慈. 浮选物理化学原理的某些进展[J]. 化学通报, 1995(10): 19-24.
- [25] S. M. Bulatovic. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2015: 1-19.
- [26] 杨隽峰,高丽红. 磷矿浮选工艺技术特点探讨[J]. 化学工程与装备, 2015(4): 50-51.
- [27] 张覃,张杰,陈肖虎,等. 贵州织金含稀土磷矿石选别工艺的选择[J]. 金属矿山, 2003(3): 23-25.
- [28] 张小敏,沈静,辜国杰,等. 含稀土磷块岩选矿工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2004(11): 12-13.
- [29] 李军旗,路坊海,毛小浩,等. 织金中低品位磷矿石反浮选工艺的探索[J]. 贵州工业大学学报, 2006, 35(1): 1-3.
- [30] 金会心,王华,李军旗,等. 新华含稀土磷矿浮选实验研究[J]. 过程工程学报, 2008, 8(3): 453-459.
- [31] 李军旗,李轶韬,曾从江,等. 贵州织金中低品位磷矿浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2010, 30(5): 45-49.
- [32] 刘安荣,聂登攀,赵伟毅,等. 织金含稀土磷矿石反浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2012(4): 83-85.
- [33] G. Kongshaug, B. A. Brentnall, K. Chaney, et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Phosphate fertilizers[M]. Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1991: 425-427.
- [34] A. V. Slack. Phosphoric Acid. Vol I, Part II[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1968.
- [35] P. Becker. Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process[M]. New York: Marcel Dekker, 1983.
- [36] 李秀芹,袁凤英,杨位红,等. 从磷石膏中提取稀土的研究现状[J]. 磷肥与复肥, 2014(1): 63-65.
- [37] 鲁毅强,杨启山,杨武成,等. 一种以磷块岩矿为原料湿

- 法制取磷酸及从中提取稀土的工艺方法: 200710179749.7 [P]. 2008-05-28.
- [38] A. Jarosinski, J. Kowalczyk, C. Mazanek. Development of the polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earth [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 200(1-2): 147-150.
- [39] 殷宪国. 从磷石膏中提取稀土的方法: 200710053196.0 [P]. 2009-03-18.
- [40] I. Kulawik, J. Kulawik, C. Mazanek. Extraction method of lanthanides recovery from solution after phosphogypsum lixiviation with sulphuric and nitric acid [M]. *Monografia*, 1988: 44-74.
- [41] J. S. Preston, P. M. Cole, W. M. Craig, et al. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid byproduct [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 41(1): 1-19.
- [42] 杨启山, 殷宪国. 从磷石膏浸取液结晶出的硫酸稀土转化为氯化稀土的方法: 200810068761.5 [P]. 2009-12-09.
- [43] E. P. Lokshin, J. A. Vershkova, V. T. Kalinnikov, et al. Method of recovering rare earth minerals from phosphogypsum: RU2225892 [P]. 2004-05-18.
- [44] 袁凤英, 李秀芹, 杨位红, 等. 磷矿湿法生产中伴生稀土回收研究进展 [J]. *山东化工* 2013, 42(10): 62-63.
- [45] M. Krea, H. Khalaf. Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture [J]. *Hydrometallurgy*, 2000(58): 215-225.
- [46] 王良士, 彭新林, 李明来, 等. 磷酸体系中微量稀土元素萃取动力学研究 [J]. *中国稀土学报* 2009, 27(6): 812-815.
- [47] 龙志奇, 王良士, 黄小卫, 等. 一种从硫酸处理磷矿过程中提取稀土的工艺: 200910078794.2 [P]. 2010-09-08.
- [48] 范文娟, 党亚固, 刘勇. 乳化液膜法萃取湿法磷酸中的稀土镧 [J]. *四川化工* 2011, 14(2): 7-10.
- [49] S. Radhika, K. B. Nagaphani, M. L. Kantam. Solvent extraction and separation of rare earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99 [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 110(1): 50-55.
- [50] C. Koopman, G. J. Witkamp. Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain purified gypsum and a valuable lanthanide by-product [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 58(1): 51-60.
- [51] B. N. Kumar, S. Ramachandra, B. R. Reddy. Solid-liquid extraction of heavy rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(1): 138-144.

引用格式: 郑凯, 夏勇, 温小英, 等. 从伴生稀土磷矿中富集与提取稀土元素的研究进展 [J]. *矿产保护与利用* 2017(5): 93-98.

ZHENG K, XIA Y, WEN X Y, et al. Development of concentration and extraction of rare earth from rare earth-containing phosphorite [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(5): 93-98.