

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.014

独居石优溶渣浸出过程研究

刘康¹, 苏学斌², 梁耕宇¹, 程浩¹, 王桂硕¹, 张承天¹,
刘忠臣¹, 刘会武¹, 向秋林¹

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;
2. 中国铀业有限公司, 北京 100013)

摘要:独居石是典型伴生铀、钍的稀土矿资源,通过现有的碱溶转化、优溶等步骤提取稀土后,所得优溶渣是富含铀、钍、稀土的重要二次资源。为与稀土提取保持一致的盐酸体系,研究优溶渣的盐酸浸出过程对整体回收工艺十分关键。采取单因素试验考察浸出过程条件对铀、钍、稀土浸出率的影响。结果表明,使用下述优化参数:盐酸浓度 6 mol/L、浸出时间 1.5~2 h、浸出温度 60 °C、液固体积质量比 3 mL/g 时,优溶渣中铀、钍、稀土的浸出率分别可达 90%~95%、92%~93%、>60%,实现了较高的资源回收率。浸出渣的工艺矿物学分析表明,其主要由锆石、钍化合物和石英等脉石矿物组成。剩余的稀土组分则主要集中在未分解的独居石中,其余为少量磷钇矿和褐钇铀矿。试验结果可为独居石优溶渣的综合回收技术提供基础数据和支撑。

关键词:独居石;优溶渣;盐酸浸出;铀;钍;稀土

中图分类号:TL212.1^{†2} **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)02-0099-08

Leaching Process Study of Monazite Preferential Dissolved Residue

LIU Kang¹, SU Xuebin², LIANG Gengyu¹, CHENG Hao¹, WANG Guishuo¹,
ZHANG Chengtian¹, LIU Zhongchen¹, LIU Huiwu¹, XIANG Qiulin¹

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;
2. China National Uranium Co., Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: Monazite is a typical rare earth mineral resource associated with uranium and thorium. After extracting rare earth elements through existing steps such as alkaline dissolution transformation and acid preferential dissolution, the generated preferential dissolved residue is an important secondary resource rich in uranium, thorium, and rare earth. To maintain a consistent hydrochloric acid system with rare earth extraction, it is significant to study hydrochloric acid leaching process of preferential dissolved residue for the overall recovery process. A single factor experiment was conducted to investigate the effect of leaching process conditions on leaching rate of uranium, thorium, and rare earth. The results show that leaching rate of uranium, thorium and rare earth in preferential dissolved residue can reach 90%–95%, 92%–93% and >60%, respectively under the optimization parameters including hydrochloric acid concentration of 6 mol/L, leaching time of 1.5–2 h, leaching temperature of 60 °C, and L/S of 3 mL/g,

收稿日期:2023-10-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1907702);中国核工业集团有限公司集中研发项目(中核科发[2021]-144号);
中国核工业集团有限公司领创基础研究项目(中核科发[2022]-440号)

作者简介:刘康(1983-),男,博士,正高级工程师;通信作者:苏学斌(1968-),男,硕士,研究员级高级工程师

which high resource recovery rate is achieved. The process mineralogical analysis of the leaching residue shows that it is mainly composed of gangue minerals such as zircon, thorium compounds and quartz. The remaining rare earth components are mainly concentrated in the undissolved monazite, and the rest part is a small amount of xenotime and fergusonite. The experimental results can provide basic data and useful support for the comprehensive recovery technology of monazite preferential dissolved residue.

Key words: monazite; preferential dissolved residue; hydrochloric acid leaching; uranium; thorium; rare earth

天然铀是核工业可持续发展的重要基石,当前复杂的国际形势使我国本就不充裕的铀资源保障更加捉襟见肘,因此从铀多金属伴生资源中综合回收铀及其它有价值组分成为保证天然铀有效供应的一种重要途径。解决典型铀多金属伴生矿(独居石)生产中铀等有价值组分的综合回收理论及技术问题^[1-6]对提升我国天然铀保障和技术水平具有重要战略意义。

国外有关优溶渣有价值元素综合回收的研究较少,埃及原子能局热实验室中心使用氧化碱浸出法,从独居石碱饼中选择性分离铀元素,然后进行萃取和浓缩。巴西核技术研究中心从独居石硫酸浸出液中提取铀和钍^[7-12]。在国内,有研究提出用盐酸溶液从独居石精矿碱分解产物“碱饼”中溶解铀、钍及稀土,溶解率均在92%以上;硫酸浸出优溶渣虽然能保持较高的铀浸出率,同时也能与铀矿冶常用的硫酸体系并轨,但是其所形成的硫、盐混酸型浸出液对铀等多金属的分离较为不利。硝酸法中硝酸盐溶液用TBP萃取,硝酸钍和硝酸铀分别以TBP萃合形式被萃取到有机相中,稀土留在水相。有研究利用硝酸浸取-萃取耦合、超声强化的手段缩短了传统硝酸法工艺的流程,钍、铀的混合物和稀土回收率达到90%^[13-18]。

由于含铀高氯高酸体系多金属回收较为困难,因此有关独居石优溶渣的盐酸浸出过程研究较少;此外由于独居石的产地差异性较为突出,造成所得优溶渣的特性也是千差万别。基于我国南方某省优溶渣历史积累量较多的情况,旨在通过优溶渣盐酸浸出体系的构建,获得推荐优化工艺参数,并为后续浸出液中多金属梯级分离奠定基础。

1 原料和方法

试验所用独居石优溶渣(图1)取自我国南方某地,初始含水率15%~20%,粒度>98%小于0.048 mm(-300目),主要有价组分包括U、Th、REO,含量分别为0.838%、21.1%、27.10%,具有较高的回收

利用价值,此外含Fe为2.13%,因前段盐酸优溶工艺而含Cl为7.73%。



图1 优溶渣原料

Fig. 1 Raw materials of preferential dissolved residue

试验首先明晰优溶渣中U、Th、REO等主要有价组分的赋存状态、嵌布结构和基本矿物组成,并对原料进行初步的冶金性能评价。浸出试验采用盐酸体系并依照单因素条件试验进行,主要考察盐酸浓度、浸出温度、浸出时间、液固体积质量比等参数对关键元素浸出率的影响。单次浸出试验按照设定浸出参数完成浸出过程后通过固液分离和水洗得浸出液和浸出渣,以浸出渣质量和渣中元素含量计算单一元素的渣计浸出率。

2 结果与讨论

2.1 优溶渣中主要元素的赋存状态

图2是优溶渣中Th组分的背散射图像和面扫描结果,可见Th主要以氧化物状态呈非晶集合体形式存在,罕见以独立矿物-方钍石的形式存在,在铁氧化物、锆石、独居石等矿物中也分布有少量钍元素。根据能谱测试结果,钍氧化物中Th含量变化范围较大,多为10%~35%,O含量多为10%~20%,Ce含量多为10%~20%,另含有少量的U、Nd、Fe、Si、Ti、Al等元素。

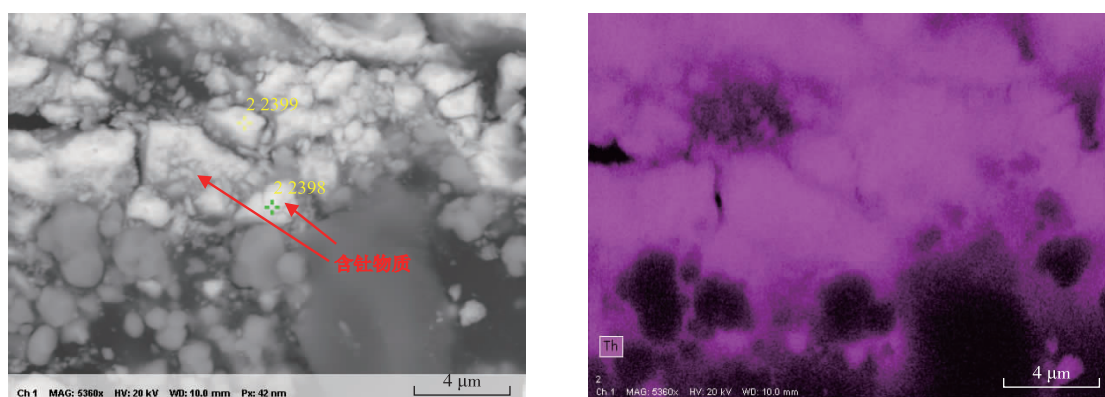


图2 钍化合物背散射图像(a)及Th面扫描(b)

Fig. 2 Thorium compound backscattering image (a) and Th surface scanning image (b)

另有极少量的Th以独立钍矿物——方钍石的形式存在,如图3所示。样品中方钍石 $[\text{ThO}_2]$ 中的Th含量为30%~62%,U含量为0~14%,晶体呈立方体或不规则粒状,粒径在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,被钍化合物包裹。

RE元素的赋存状态如图4所示,优溶渣中富含稀土元素,以Ce、La和Nd为主,含少量Y。其中部分Ce以独居石形式存在,另一部分与Th呈

类质同象赋存于钍化合物中;La和Nd多以独居石形式存在;Y多以磷钇矿形式存在。独居石 $[\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.2}\text{Th}_{0.05}(\text{PO}_4)]$ 在样品中呈不规则粒状,粒径多在 $4\sim 10\ \mu\text{m}$ 。其中稀土元素Ce含量为14%~20%,Nd含量为5%~8%,La含量多为6%~10%;另含少量Th元素,其含量为1%~8%。大部分独居石被钍化合物包裹,达到完全解离的独居石不足1%。

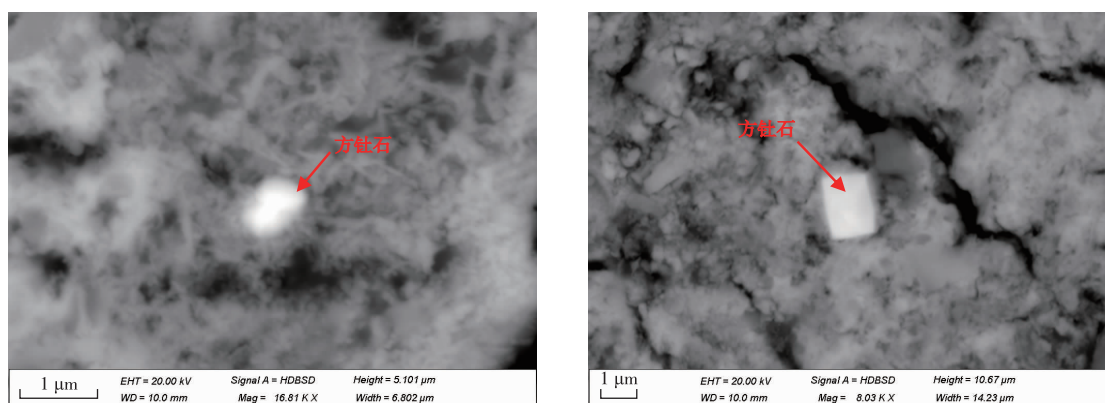


图3 方钍石背散射图像

Fig. 3 Backscattering image of thorianite

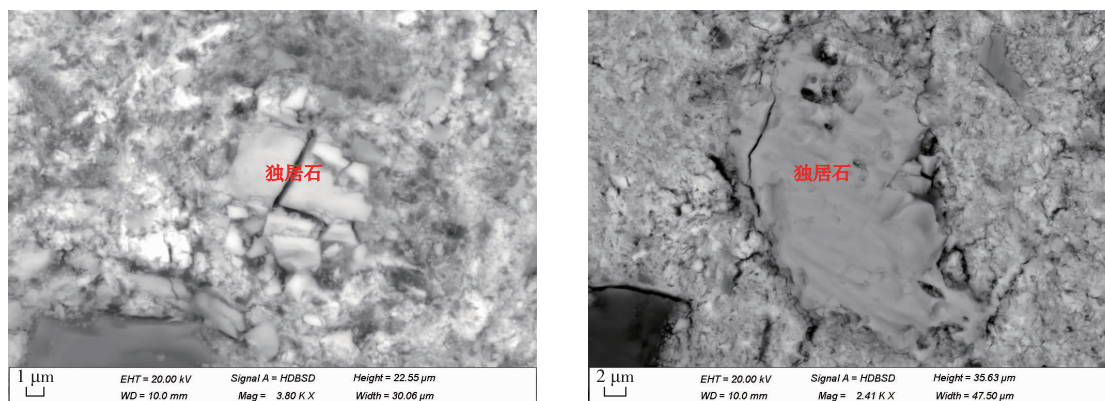


图4 独居石背散射图像

Fig. 4 Backscattering image of monazite

优溶渣中 U 元素赋存状态多以类质同象形式赋存于钍化合物、独居石和锆石中。其中,在钍化合物中,U 含量较高,为 0.9%~2.5%,但与 Th 含量的多少无明显关联;独居石中 U 含量多为 0.1%~0.6%,整体上与 Th 含量呈正相关;在部分锆石中 U 含量为 0.1%左右。

从以上优溶渣总体矿物赋存状态可见,渣样中的矿物先后经过碱和酸的处理,且放射性元素 Th 和 U 含量相对较高,导致原有矿物晶体结构绝大部分被破坏,趋向非晶质化,导致部分目标元素如 Th、U 以类质同象形式赋存于 Th 化合物中,可能较难提取分离。同时样品中钍化合物包裹独居石、锆石等其他矿物现象较为普遍,且钍化合物不具备晶格结构,不存在粒度概念,很难与其他矿物有效分离,这也将对稀土元素和部分铀元素的提取带来不利影响。样品黏土矿物和碳酸盐矿物含量均不到 1%,对湿法冶金过程工艺影响较小。

2.2 盐酸浓度对铀、钍、稀土浸出率的影响

鉴于所做高稀土、高氯优溶渣水洗除氯、二次优溶加水水洗除氯、硫酸稀酸除氯的诸多方法最多只能将其中氯含量由 7.73%降至 0.633%,但即便如此,其残余氯含量仍然较高,会对后续硫酸浸出液的金属回收与设备防腐带来一系列问题。本研究拟直接对优溶渣采用盐酸浸出体系,并准备在含氯溶液体系下完成铀、钍、稀土的多金属分离,因此首先需构建盐酸浸出过程的参数构架。

首先尝试盐酸浓度条件试验,其余试验条件为:浸出温度 70 °C、浸出时间 120 min、液固比 4(体积质量比,单位为 mL/g,下同)、单次试验用料 50 g,试验结果如图 5 所示。在盐酸浓度研究范围内,2 mol/L 盐酸由于酸度低,对酸溶性物质溶解量较小,因此在较大固含量黏稠状态下体系无法过滤,可见较高的酸浓度对优溶渣中价组分溶解和过滤性能提升都有促进作用。在盐酸浓度 4~12 mol/L 递增过程中,U、Th 浸出率变化幅度较小,基本都在 93.5%~98.5%;REO 浸出率则先从 55%增至 67%,并在继续增大酸浓度过程中有小幅波动。这是因为优溶渣中的 U、Th 大部分是以独居石碱溶过程中所形成的相应氢氧化物形式存在,而稀土组分除了以氢氧化物形式存在外,还有在碱溶过程中未被转化的独居石和其它含稀土矿物。综合 U、Th、REO 浸出率指标与盐酸消耗,6 mol/L 为适宜的盐酸浓度。

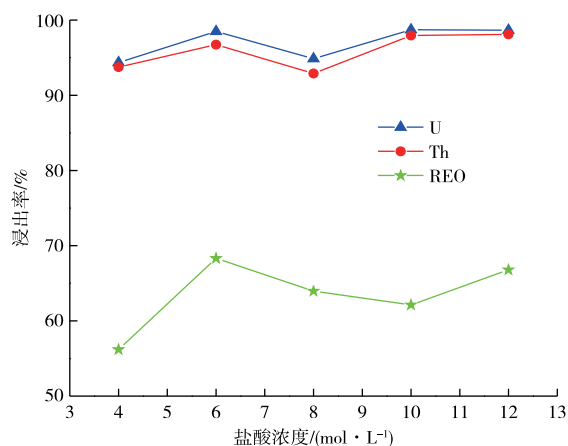


图 5 盐酸浓度对铀、钍、稀土浸出率的影响

Fig. 5 Effects of concentration of hydrochloric acid on leaching rate of U, Th, REO

2.3 浸出时间对铀、钍、稀土浸出率的影响

浸出时间对优溶渣中铀、钍、稀土浸出率的影响如图 6 所示,其余固定操作参数为:盐酸浓度 6 mol/L、浸出温度 70 °C、液固比 4、单次试验用料 50 g。通过浸出时间对浸出率的影响过程考察,以期能在获得较高浸出率的同时尽可能缩短浸出时间,一方面可缩短操作周期,另一方面也可有效降低能耗。由图 6 可见,在浸出时间考察范围内,U、Th、REO 浸出率的整体变化趋势较为一致,都是在浸出 1.5~2 h 时达到增长平台期,随后随着浸出时间进一步延长,各金属浸出率增长趋势变缓。这可能是因为浸出过程刚开始进行时,溶液保持较高的酸度、且溶液和颗粒之间可溶组分浓度势较大,有利于反应的快速进行。总体而言,U 浸出率在 84%~97%,Th 浸出率则从开始的约 87%增至完全溶出,

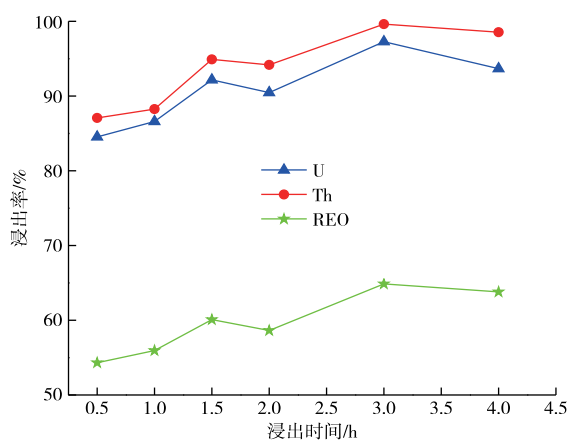


图 6 浸出时间对铀、钍、稀土浸出率的影响

Fig. 6 Effects of leaching time on leaching rate of U, Th, REO

REO最高浸出率可以达到64.86%。综合考虑适宜的浸出时间为1.5~2 h,此参数可有效平衡浸出率和过程易操作等多方面情况。

2.4 浸出温度对铀、钍、稀土浸出率的影响

图7是浸出温度对铀、钍、稀土浸出率的影响关系曲线,其他固定条件为:盐酸浓度6 mol/L、浸出时间1.5~2 h、液固比4、单次试验用料50 g。由图7可见,盐酸浸出优溶渣即使在室温时也能获得U浸出率>83%、Th浸出率>87%、REO浸出率>47%,可见一般的酸碱中和反应对温度的需求较低,而随着温度的升高,U在50℃时浸出率达到97.73%后表现为小范围起伏;Th则是浸出率逐渐增高并在60℃时达到最大值98.06%;REO的浸出率在30℃以前基本持平,超过30℃后增长较快,直至60℃时达到最大值66.25%,超过60℃后几无变化。这是因为较高的温度可使盐酸向固体颗粒内部渗透驱动力增大,且温度升高10℃,反应动力学进程可提高约1倍。结合试验数据综合比较,适宜的浸出温度为60℃。

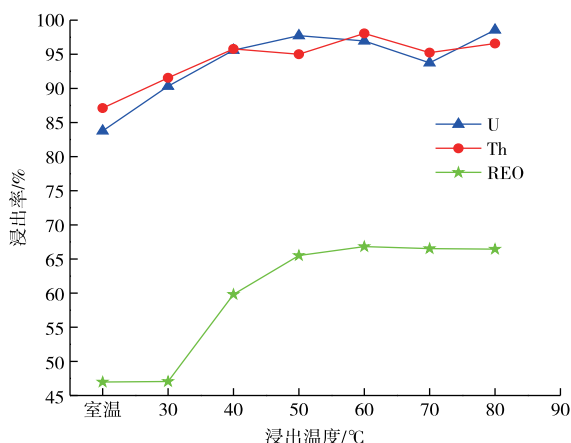


图7 浸出温度对铀、钍、稀土浸出率的影响

Fig. 7 Effects of leaching temperature on leaching rate of U, Th, REO

2.5 浸出液固比对铀、钍、稀土浸出率的影响

浸出液固比对浸出率的影响关系如图8所示,固定条件:盐酸浓度6 mol/L、浸出时间1.5~2 h、浸出温度60℃、单次试验用料50 g。浸出液固比研究的主要目的是期望能在获得较高浸出率的同时尽可能降低酸量、工艺用水消耗,继而为整体技术工艺衔接、设备选型奠定基础。由试验数据可见,盐酸浸

出优溶渣在固定酸用量以后,随着液固比增大,U、Th、REO的浸出率基本可以保持恒定,即U浸出率维持为95%~97%、Th浸出率保持在93.59%~96.32%、REO浸出率在61%~65%。表明只要保持一定的溶液量,即可保证优溶渣中U、Th、REO组分的充分溶解与扩散。综合浸出率与较少工艺溶液量等方面因素,适宜的浸出液固比为3。

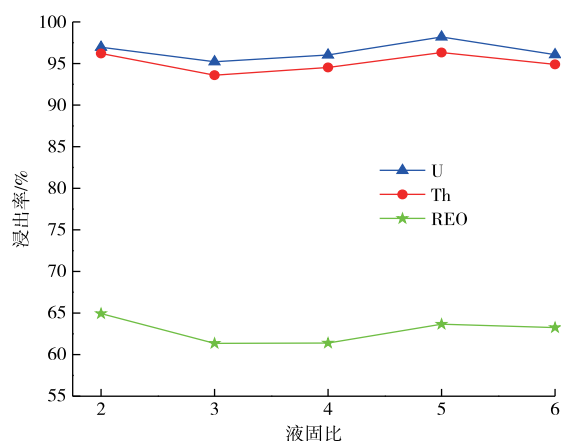


图8 浸出液固体积质量比对铀、钍、稀土浸出率的影响

Fig. 8 Effects of L/S on leaching rate of U, Th, REO

2.6 优溶渣浸出渣的表征

由于酸浸渣是在优溶渣的基础上进一步浸出得到的尾渣,因此绝大部分矿物被分解重构,趋向非晶质化,通过XRD全岩分析(图9),仅识别出锆石、磷钇矿、独居石、石英和尖晶石。

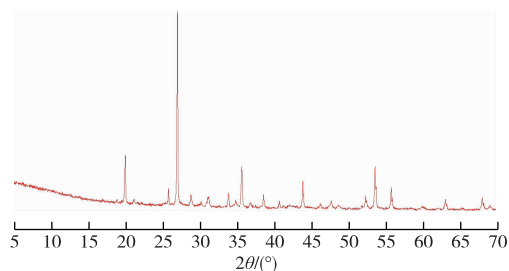


图9 优溶渣酸浸渣 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of acid leached slag of preferential dissolved residue

优溶渣酸浸渣样品与优溶渣情况相似,组成物质大多为非晶结构,但根据部分物质的元素组成可以划分相似的矿物类型(图10)。除锆石外,矿物名称仅代表相似的化学组成。

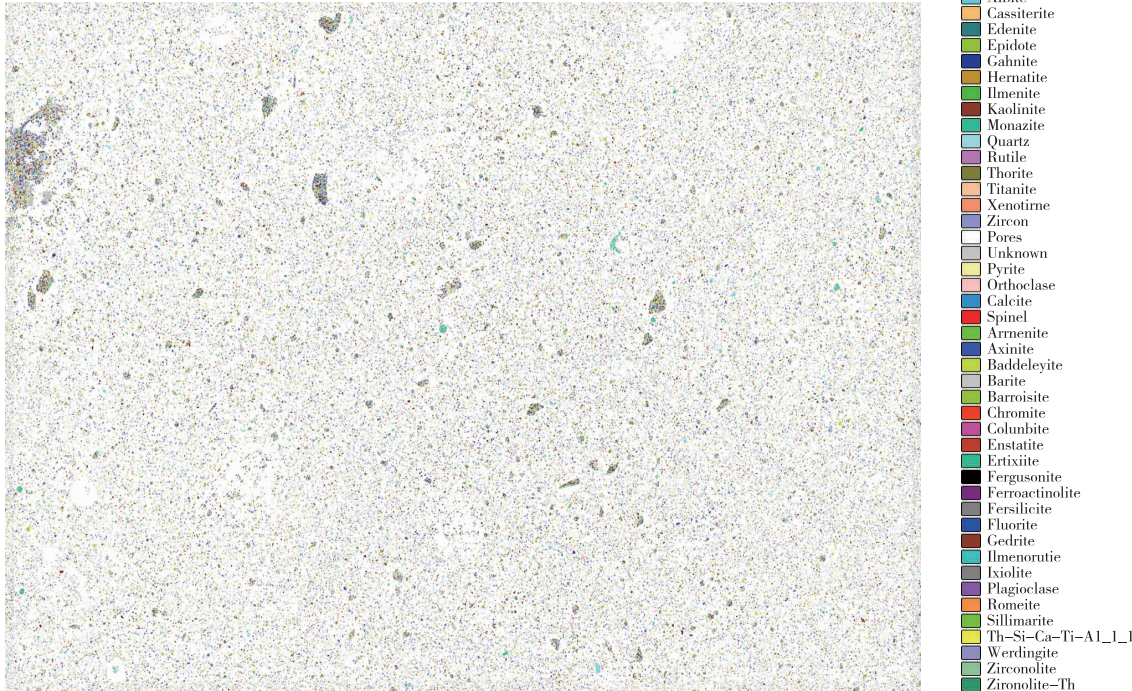
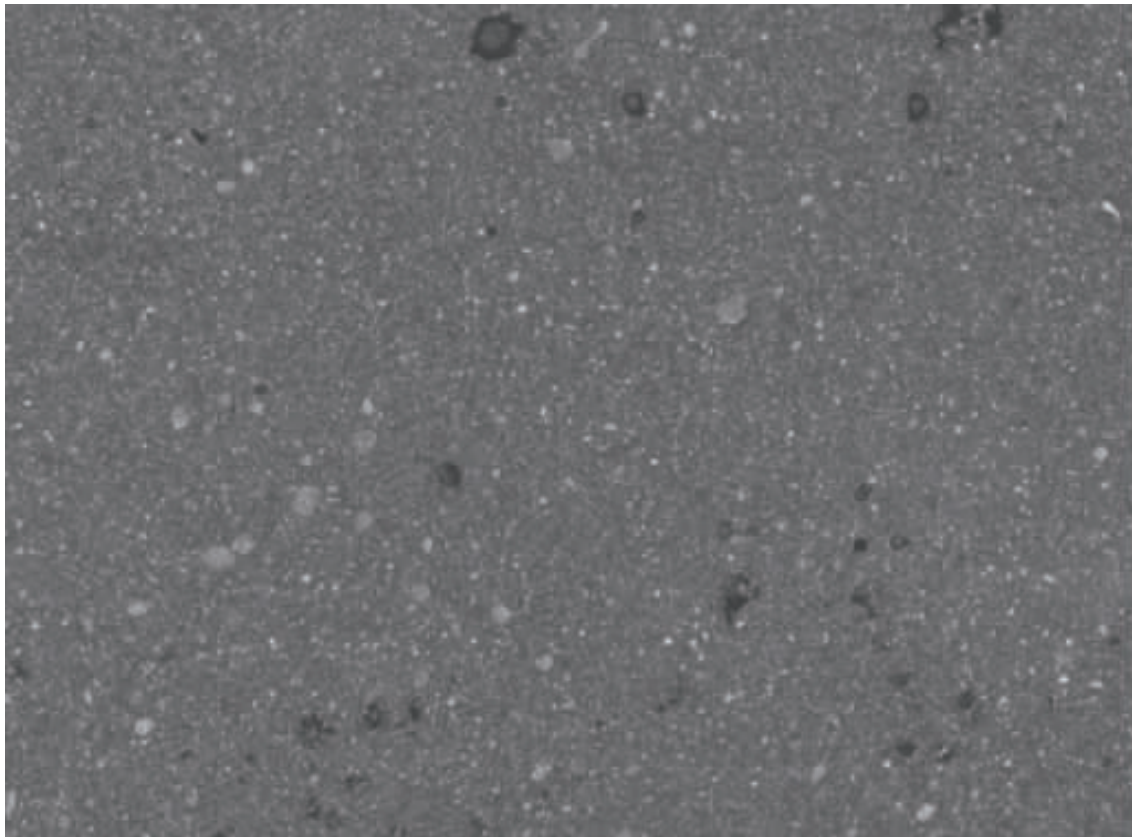


图 10 酸浸渣背散射图像及矿物类型划分

Fig. 10 Backscattering image and classification of mineral types of acid leached slag

优溶渣酸浸渣主要由锆石、钽化合物和石英等脉石矿物组成。其中,脉石矿物占比由优溶渣中的 4% 增加到 38%, 而独居石含量由优溶渣中的 44%

降至 3%, 钽化合物含量也明显降低(表 1)。样品中的稀土矿物以独居石为主, 其分布少量磷钇矿和褐钇铌矿。其中独居石、钽化合物、磷钇矿是本次研究

重点, Th、REE、U 元素多赋存于这些物质当中。

表 1 优溶渣和优溶渣酸浸渣物质组成

Table 1 Mineral compositions of preferential dissolved residue and acid leached slag

矿物类型/%	优溶渣	优溶渣酸浸渣	矿物类型/%	优溶渣	优溶渣酸浸渣
独居石	44.86	3.09	金红石	0.23	0.98
钍化合物	31.16	18.97	浅闪石	0.09	0.83
锆石	9.31	30.27	铁氧化物	0.07	0.05
磷钇矿	0.46	1.42	钾长石	0.04	0.22
褐钇铋矿	—	<0.01	尖晶石	0.04	0.33
绿帘石	1.28	0.11	钛铁矿	0.01	0.02
Ca-Si-Al	0.88	8.82	方解石	0.01	0.01
Al-Si-Fe	—	6.78	钠长石	0.01	0.15
Al-Si-O	—	3.68	黄铁矿	<0.01	0.01
高岭石	0.67	3.59	楣石	<0.01	0.02
石英	0.57	9.53	钠角闪石	<0.01	0.38
铋尖晶石	0.28	1.49	其他脉石矿物	0.01	1.70

3 结论

1) 采用盐酸浸出工艺综合回收优溶渣中 U、Th、REO 等有价值组分是可行的, 采用此工艺一方面有利于获得较高的金属回收率, 另一方面也与目前所用的独居石处理工艺能够更好地衔接。

2) 通过单因素试验所获得的优化工艺参数为: 盐酸浓度 6 mol/L、浸出时间 1.5~2 h、浸出温度 60 °C、液固比 3 mL/g, 在此优化条件下铀、钍、稀土的浸出率分别达到 90%~95%、92%~93%、>60%, 实现了较高的资源回收率。

3) 优溶渣酸浸渣的工艺矿物学分析表明, 其包含锆石、磷钇矿、独居石、石英和尖晶石等组分, 这些组分在独居石碱溶过程中未完成转化, 因此其原始矿物并不能被盐酸直接浸出。

参考文献

[1] 覃波, 桑园, 张友芳. 独居石优溶渣综合利用现状及发展前景[J]. 有色冶金节能, 2016, 32(5): 44-47.
QIN B, SANG Y, ZHANG Y F. Monazite selectively dissolved residue's current situation and prospect of comprehensive utilization[J]. Energy Conservation of Nonferrous Metallurgy, 2016, 32(5): 44-47.

[2] 王作录, 朱甲林, 王新辉. TOPO-TBP 萃淋树脂在盐酸、硝酸溶液中萃取铀、钍平衡常数的测定[J]. 光谱实验室, 1996, 13(3): 38-40.
WANG Z L, ZHU J L, WANG X H. Determination of equilibrium constant of uranium or thorium on TOPO-TBP extracting resin in hydrochloride or nitric acid solution[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1996, 13(3):

38-40.

[3] 李琼清, 李德谦. 二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸从盐酸介质中萃取钍(IV)的机理[J]. 应用化学, 1995, 12(4): 58-61.
LI Q Q, LI D Q. Extraction mechanism of Th(IV) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid from hydrochloric acid medium[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1995, 12(4): 58-61.

[4] 王顺昌, 范家骏, 邱伟之. 用异烷基膦酸二丁酯从盐酸溶液中萃取分离铀、铁、钍及稀土[J]. 铀矿冶, 1985, 4(2): 15-23.
WANG S C, FAN J J, QIU W Z. Separation of U, Fe, Th, RE from HCl solution by dibutyl isoalkyl phosphonate solvent extraction[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1985, 4(2): 15-23.

[5] 郑清远, 罗重庆. 用甲基膦酸二甲庚酯(P350)自盐酸溶液中萃取钍的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1980, 11(3): 88-93.
ZHENG Q Y, LUO C Q. The study of the extraction of thorium (IV) from hydrochloride acid solution by di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate (P350)[J]. Journal of Central South China Institute of Mining and Metallurgy, 1980, 11(3): 88-93.

[6] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 253-265.
LI H G. Rare metals metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Press, 1990: 253-265.

[7] 邱玉珍, 王超, 徐海波. P507-盐酸体系中氯化铵对 RE³⁺ 萃取分离的影响研究[J]. 稀土, 2017, 38(4): 68-75.
QIU Y Z, WANG C, XU H B. Influences of ammonium chloride on extraction and separation of rare earth ions in P507-hydrochloric acid system[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(4): 68-75.

[8] LAPIDUS G T, DOYLE F M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. single-stage oxalate leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 102-110.

[9] 陈文浚, 王云龙, 傅仕碧. 铀(VI)和铁(III)在盐酸-有机溶剂混合介质和阴离子交换树脂间的交换行为及其分离[J]. 核化学与放射化学, 1989, 11(3): 136-141.
CHEN W J, WANG Y L, FU S B. The anion exchange of uranium(IV) and iron(III) and their separation from each other in HCl-organic media[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1989, 11(3): 136-141.

[10] LAPIDUS G T, DOYLE F M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: II. approaches to enhance the removal of radioactive contaminants[J]. Hydrometallurgy, 2015, 155: 161-167.

- [11] 陆莎莎. 独居石资源开发利用现状及政策建议[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(9): 79-81.
LU S S. Status and policy suggestions on the development and utilization of monazite resources[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023, 41(9): 79-81.
- [12] 雷鑫, 徐略渭, 何秉轩. 独居石碱分解热力学研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 136-143.
LEI X, XU L W, HE B X. Thermodynamics of alkali decomposition of monazite [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4): 136-143.
- [13] 吴旭, 胡轶文, 曹钊. 复合药剂对独居石与萤石浮选分离效果的影响及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(2): 609-618.
WU X, HU Y W, CAO Z. Effect and mechanism of compound reagents on flotation separation of monazite and fluorite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(2): 609-618.
- [14] JOHN D, ELIZABETH H, KARIN S. Beneficial effect of iron oxide/hydroxide minerals on sulfuric acid baking and leaching of monazite[J]. Hydrometallurgy, 2022, 211: 105864. DOI:10.1016/j. hydromet. 2022. 105864.
- [15] ALVES R C, NASCIMENTO M. Selection of a hydrometallurgical process for rare earths extraction from a Brazilian monazite[J]. Hydrometallurgy, 2021, 200: 105556. DOI:10.1016/j. hydromet. 2021. 105556.
- [16] 张海燕, 任燕, 舒祖骏. 用盐酸从独居石碱饼中溶解铀、钍及稀土[J]. 湿法冶金, 2018, 37(6): 447-451.
ZHANG H Y, REN Y, SHU Z J. Dissolution of uranium, thorium and rare earths from hydroxide cake of monazite using hydrochloride acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(6): 447-451.
- [17] 周祖铭, 毛家骏, 张文来. 磷酸三丁酯从盐酸体系中萃取铀(VI)的动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1984, 6(1): 13.
ZHOU Z M, MAO J J, ZHANG W L. Kinetic studies of the solvent extraction of uranium(VI) chloride in the TBP-HCl system [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1984, 6(1): 13.
- [18] 罗媛媛, 贾香, 田晓照. 某稀土矿优溶渣中铀的超声强化浸出试验研究[J]. 云南冶金, 2022, 51(1): 82-85.
LUO Y Y, JIA X, TIAN X Z. Experimental study on ultrasonically enhanced leaching of uranium in selective solution slag of one rare earth minerals [J]. Yunnan Metallurgy, 2022, 51(1): 82-85.

(上接第 91 页)

- [17] 谭赞麟, 魏寿昆, 朱元凯. 包头铁水铈渣的氯化及脱锰机理[J]. 稀有金属, 1989, 13(2): 137-141.
TAN Z L, WEI S K, ZHU Y K. Chlorination and demanganization mechanism of niobium slag in Baotou molten iron[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1989, 13(2): 137-141.
- [18] MCMASTER S A, RAM R, FARIS N, et al. Uranium leaching from synthetic betafite; $[(Ca, U)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_7]$ [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 160: 58-67.
- [19] MCMASTER S A, RAM R, POWNCEBY M I, et al. Characterization and leaching studies on the uranium mineral betafite $[(U, Ca)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_7]$ [J]. Minerals Engineering, 2015, 81: 58-70.
- [20] 姬俊梅. 包头矿铈矿物的综合回收研究[J]. 矿业快报, 2005(10): 18-20.
JI J M. Study on comprehensive recovery of niobium minerals in Baotou mine [J]. Mining Express, 2005(10): 18-20.
- [21] 任国兴, 肖松文, 李家林, 等. 复杂铈矿高温还原熔炼-炉渣冷却结晶富集铈试验[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 79-83.
REN G X, XIAO S W, LI J L, et al. High temperature reduction smelting of complex niobium ore-slag cooling crystallization enrichment niobium test [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2021, 41(4): 79-83.