

· 学科进展与展望 ·

# 我国稀土资源的开发利用现状与发展趋势\*

黄小卫 张永奇 李红卫

(北京有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心, 北京 100088)

**[摘要]** 我国不仅稀土资源居世界首位,而且稀土生产量、出口量和应用量均居世界第一。本文主要介绍了我国稀土资源采选冶领域的发展状况及研究进展等,重点对包头混合型稀土精矿、四川氟碳铈矿和南方离子吸附型稀土矿3类主要稀土工业资源的冶炼分离工艺、新技术、新成果及其在稀土产业发展中的应用情况进行了综合评述,探讨了我国稀土选冶领域的发展趋势,分析了稀土行业存在的主要问题,并提出了下一步的发展建议。

**[关键词]** 稀土,提取,评述

## 1 引言

稀土元素独特的电子层结构,使其具有优异的磁、光、电等特性,被广泛应用于冶金机械、石油化工、电子信息、能源交通、国防军工和高新材料等13个领域的40多个行业。稀土是当今世界各国改造传统产业、发展高新技术和国防尖端技术不可或缺的战略资源。我国稀土资源丰富,根据美国地质调查局2010年1月《矿产品摘要》公布的数据,我国稀土资源量为3600万吨(REO),占世界总资源量9900万吨的36%,居世界之首<sup>[1]</sup>。目前,我国稀土冶炼能力达25万吨/年(REO)以上,2009年稀土冶炼分离产品产量为12.7万吨(REO),占世界稀土产量的95%以上,国内稀土年消费量达7.3万吨,占稀土总产量的57.5%。因此,我国不仅是稀土资源大国,而且已成为世界稀土生产、出口和消费大国。迫于中国的稀土冶金技术的进步与低廉的成本,国外稀土冶炼分离企业相继关停,相关的研究也逐渐减少。中国的稀土产业虽然已占据世界主导地位,但随着稀土产业规模的不断扩大,稀土资源回收利用过程中产生的三废污染问题日趋严重,急需开发高效实用的绿色采选冶工艺,解决三废对环境的污染问题,同时要进一步降低产品单耗和提高资源的综合利用率。

## 2 我国稀土采选冶领域发展现状

我国稀土工业开发利用的稀土矿物主要有3种:包头混合型稀土矿、四川氟碳铈矿、南方离子吸附型稀土矿。由于矿物种类、成分和结构不同,所采用的工艺也不一样<sup>[2-3]</sup>。

### 2.1 稀土采选工艺

(1) 包头混合型稀土矿:即白云鄂博稀土矿,与铁镍共生,主要稀土矿物有氟碳铈矿和独居石。该矿采用露天开采,稀土随铁矿采出,首先采用弱磁、强磁浮选联合选矿工艺生产铁精矿,稀土进入选铁尾矿,部分尾矿再经过磁选、浮选生产品位(REO)为50%左右的稀土精矿,稀土精矿生产成本低。但随铁矿采出的稀土的利用率仅10%—15%,未回收的稀土随尾矿排到包钢尾矿坝。

(2) 离子吸附型稀土矿:南方7省的离子型稀土矿属外生淋积型矿床,主要赋存于花岗岩风化壳中,原矿中60%—95%的稀土呈离子状态吸附于以高岭土为主的硅铝酸盐矿物上,用一定浓度的电解质溶液即可将稀土离子置换下来。离子型稀土矿开采利用始于上世纪70年代,先后经历了池浸、堆浸和原地浸矿3种不同的工艺技术,池浸和堆浸的地表剥离面大,对植被破坏严重,资源利用率只有30%—40%;原地浸矿不开挖山体,对生态环境影响较小,但技术难度较大,特别是地质结构复杂的矿

\* 国家自然科学基金重点项目(50934004)和国家“863”计划稀土重大专项(2010AA03A405)。

本文于2011年2月10日收到。

体,易造成稀土浸出液泄漏,使稀土回收率大幅度降低,并污染地下水。

(3) 四川氟碳铈矿:四川稀土矿主要集中在冕宁和德昌,稀土矿物为氟碳铈矿。冕宁氟碳铈矿还伴生有重晶石、萤石等矿物,原矿中稀土品位为4%左右,矿物粒度粗,磷和铁等杂质含量低。该矿以露天开采为主,成本低,大量地表群采,随着地表矿越来越少,开采难度增大,向深部采掘需现代化技术装备,造成采矿成本增加,产品竞争力下降。冕宁稀土矿所采用的选矿工艺以重选-磁选、重选-浮选联合工艺流程为主,目前只回收其中的稀土矿物,稀土选矿回收率可达75%左右,稀土精矿品位为60%—70%。德昌氟碳铈矿是含大量铈钒的多金属矿,其稀土的赋存状态与冕宁稀土矿有很大差别,氟碳铈矿的自然粒度细,一般在0.2 mm以下,并与天青石、方解石嵌布在一起,单独选别困难。目前选矿采用重选-磁选联合流程进行少量生产,稀土精矿品位达到50%,但稀土回收率不到30%。

## 2.2 稀土冶炼工艺

(1) 包头稀土矿冶炼分离工艺。包头稀土矿是由氟碳铈矿和独居石组成的混合型稀土矿,由于其矿物结构和成分复杂,被世界公认为难冶炼稀土矿种。目前,90%的包头稀土矿采用北京有色金属研究总院自主开发成功的第三代硫酸法专利技术冶炼。该工艺连续易控制,适于大规模生产,对精矿品位要求不高,运行成本低,稀土回收率高。但在包头矿冶炼分离过程中,每处理1吨包头稀土矿(REO计),产生约1吨渣,总比放活度 $2.1 \times 10^5$  Bq/kg,属于I级低放废物,需建坝堆放;产生约60 000 m<sup>3</sup>的焙烧废气,其中含氟化物、SO<sub>2</sub>和硫酸雾,一般采用三级碱液喷淋的方法吸收,所产生的废水呈酸性,采用石灰中和处理;共产生80—100 m<sup>3</sup>废水,含氨氮1.3吨左右<sup>[4]</sup>。

(2) 四川氟碳铈矿冶炼分离工艺。目前工业上几乎全部采用氧化焙烧-盐酸浸出法。稀土矿经过氧化焙烧,氟碳铈矿分解生成可溶于盐酸的氧化稀土、氟化稀土或氟氧化稀土,铈被氧化为4价不溶于盐酸,酸溶渣经过碱分解除氟,得到的富铈渣可用于制备硅铁合金,或经还原浸出生产纯度为97%—98%的二氧化铈,盐酸优溶得到的少铈氯化稀土,经过P<sub>507</sub>萃取分离为单一稀土。该工艺的特点是投资小,铈产品生产成本较低,但存在工艺不连续,盐酸浸出过程中4价铈、钍、钷不溶解留在渣中,渣经过碱转化后,氟以氟化钠形式进入废水排放,钍、钷分

散在渣和废水中难以回收,对环境造成污染,而且铈产品纯度仅97%—98%,价值低。因此,针对氟碳铈矿,有待进一步开发能同时回收稀土、钍及钷的高效清洁综合回收工艺<sup>[5]</sup>。

(3) 南方离子型稀土矿冶炼分离工艺。南方离子型稀土矿经过浸出、碳铵沉淀或草酸沉淀富集回收稀土,得到混合稀土碳酸盐或氧化物,再经过盐酸溶解得到混合氯化稀土溶液,采用皂化P<sub>507</sub>、环烷酸等萃取剂进行萃取分离制备99%—99.999%的单一稀土化合物<sup>[3]</sup>。由于萃取分离过程中有机相采用氨水或液碱皂化,萃取分离1吨稀土氧化物需消耗1吨左右的液氨,导致稀土分离成本高,并产生大量氨氮废水,而且氨氮回收处理成本高,处理不完全,对水资源造成严重污染。

## 2.3 稀土金属及合金制备

目前,我国生产稀土金属及合金的主流工艺有熔盐电解法、中间合金法、真空还原-蒸馏法和热还原法4种。熔盐电解法又以氟化物熔盐体系氧化物电解法为主,用于制备轻稀土金属(La、Ce、Pr、Nd、混合稀土金属)和重稀土铁、镁、铝合金(Dy-Fe合金、Gd-Fe合金、稀土镁合金、稀土铝合金等),金属热还原法用于制备重稀土金属、真空还原-蒸馏法用于制备中重稀土金属。

熔盐电解法是生产轻稀土金属和中重稀土合金的主流工艺,即以氟化稀土和氟化锂为熔盐电解质,稀土氧化物或部分添加合金元素氧化物为原料,采用惰性阴极电解得到金属La、Ce、Pr、Nd、混合稀土金属、稀土镁合金等,或通过自耗阴极得到Dy-Fe合金、Gd-Fe合金等。氧化物电解法以其工艺短、投资少、成本低、污染少等特点在上世纪90年代迅速在国内推广应用,主流槽型规模为4000—6000安培,万安培电解槽在国内少数几家企业投入生产运行,25000安培电解槽型仅在个别企业运行,其经济技术指标还有待于进一步提升。目前熔盐电解制备稀土金属及合金工艺和装备能量利用率还很低(约14%),电流效率也只有75%左右,吨金属耗电为10000 kW·h左右,约为理论能量消耗量的7倍。因此稀土电解过程高能耗、高排放问题亟待解决。

## 2.4 稀土金属提纯技术

超高纯稀土金属是研究稀土本征性质、开发稀土新材料的物质基础,稀土金属的纯度也是影响和制约稀土功能材料性能的关键因素之一,在研究、开发高新稀土功能材料中起着至关重要的作用。国外高纯稀土金属制备技术及应用研究始于上世纪60

年代,以美国 Ames 实验室和英国伯明翰大学为代表的研究机构在高纯稀土金属的制备和提纯技术的研究方面做了大量卓有成效的工作,开发了真空蒸馏(升华)、区域熔炼、电解精炼、电迁移、区熔-电迁移联合法等多种较为成熟的提纯方法。国外稀土金属提纯技术及装备已经相当成熟,稀土金属绝对纯度大于 99.99 wt. %。

我国从上世纪 90 年代开始高纯稀土金属的制备技术产业开发,重点开展了真空蒸馏提纯工艺的研究,稀土金属绝对纯度一般只能达到 3N-3N5。其中北京有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心、有研稀土新材料股份有限公司自主研发了大型高温高真空蒸馏炉和层馏技术,单炉提纯量可达 20 kg,可以提纯 14 种稀土金属,产品相对纯度达到 4N,绝对纯度(包括气体杂质)达到 3N5,部分产品达到 3N8。

### 3 技术进步及发展趋势

近 10 年来,在国家科技计划项目支持下,稀土采选冶技术得到了长足发展,取得了一些重要研究成果,并逐步在行业推广应用。

#### 3.1 稀土采选工艺技术研究进展与发展趋势

(1) 复杂地质条件离子型稀土矿原地浸取新工艺<sup>[2]</sup>。原地浸矿工艺不需要开挖矿体,对生态环境影响小,资源利用率高,但早期开发的原地浸矿工艺仅适用于矿体底板完好的矿山,对于地质条件复杂的矿山,经常出现浸矿液泄漏,导致稀土回收率大幅度降低。“十五”以来,赣州有色金属冶金研究所国家科技攻关项目支持下,开发了适用于复杂地质条件下的原地浸矿技术,其中浸液导流、人造底板全面截流等技术的开发,避免了浸矿液的泄漏,稀土综合利用率达到 75% 以上。

(2) 包钢尾矿稀土、铈综合选矿技术。“十一五”期间,包钢集团矿山研究院开展了包钢尾矿综合利用选矿试验研究,同时回收稀土、钍、铁、萤石和铈等有用元素,并开发了氟碳铈精矿和独居石精矿分选新技术,精矿品位和回收率分别达到 60% 和 86%,60% 的钍进入稀土精矿,铁和铈也得到了较好的回收。

#### 3.2 稀土冶炼分离技术研究进展与发展趋势

针对稀土冶炼分离过程中存在的化工材料消耗高、资源综合利用率低、三废污染严重等问题,各研究机构和企业开发了一系列高效、清洁环保的冶炼分离工艺,从源头解决了部分三废污染问题,提高了

资源综合利用率,减少了消耗,降低了生产成本<sup>[6-7]</sup>。

(1) 稀土模糊萃取、联动萃取分离工艺。为了进一步降低萃取分离过程酸、碱消耗,研究开发了模糊萃取分离稀土工艺。北京大学应用稀土串级萃取理论进行优化设计,开发出联动萃取分离新工艺,并在多家稀土企业应用,使稀土萃取分离过程酸碱消耗减少 30% 以上。

(2) 非皂化或镁(钙)皂化清洁萃取分离技术。为了解决氨氮废水污染问题,部分企业采用液碱皂化有机相进行稀土萃取分离,但生产成本增加一倍,并产生高盐度氯化钠废水。为此,胡建康等开发了钙皂化萃取分离技术、有机相溶解碳酸稀土技术;北京有色金属研究总院、有研稀土新材料股份有限公司针对不同稀土资源和萃取体系,开发了酸平衡技术、浓度梯度技术、协同萃取技术等多项非皂化萃取分离技术,在多家大型稀土企业应用,消除了氨氮污染,并大幅降低生产成本<sup>[8]</sup>。

(3) 包头混合型稀土精矿绿色冶炼技术。包头混合型稀土精矿采用浓硫酸焙烧分解工艺,氟进入尾气,钍固化在渣中,对环境造成污染,有价资源未有效回收利用。对此,包钢稀土集团与长春应用化学研究所合作完成了浓硫酸低温静态焙烧-伯胺萃取-P<sub>204</sub>或皂化 P<sub>507</sub>萃取转型生产混合氯化稀土工业试验,水浸渣可达到国家低放射性渣的标准,该工艺可有效回收稀土矿中的钍,但静态低温焙烧工艺难以实现连续规模化生产,而且存在余酸量大、容易结壁等问题。中国有色工程设计研究总院和保定稀土材料厂针对结壁问题对低温焙烧工艺进行了改进研究,通过采用低温熟化技术,可实现连续低温动态焙烧。北京有色金属研究总院开发了中温硫酸化焙烧-水浸-过滤-中和沉淀获得可溶性钍渣,再采用酸溶解-伯胺萃取回收钍,渣可以达到国家低放射性渣的标准,但目前钍市场需求很小,可将钍渣集中储存。上述新工艺有待于进一步开展工程化研究开发。

(4) 氟碳铈矿绿色冶炼分离技术。四川氟碳铈矿含有 7%—8% 的氟,0.2% 的钍,目前的冶炼分离工艺均未进行回收利用,二者进入废水或废渣,不仅浪费资源,而且污染环境。对此,长春应用化学研究所开发了从氟碳铈矿硫酸浸出液中多溶剂萃取分离铈、钍的工艺,在四川方兴稀土公司进行了应用示范,其特点是氧化铈纯度高,钍能够有效回收,工艺连续,但分离铈(IV)、钍(IV)和 3 价稀土采用 3 类有机萃取体系,且三烷基膦氧化物萃取剂价格昂贵,

生产成本高。“十一五”期间,北京有色金属研究总院、北京大学和乐山盛和稀土公司等单位合作开展了四川氟碳铈矿伴生的钍、氟综合回收工艺研究,在回收稀土的同时将钍、氟以副产品形式回收,消除钍、氟对环境的污染,钍纯度达到 99.95%—99.99%,生产成本约高于现有工艺,正在进行产业化开发<sup>[9]</sup>。

#### 4 存在的主要问题及发展建议

目前我国稀土工业普遍存在以下问题:(1) 开采方式粗放,稀土资源利用率低;(2) 节能环保意识薄弱,环境污染问题突出;(3) 稀土伴生资源难以回收,二次资源再生利用率低;(4) 知识产权保护不力;(5) 稀土应用不平衡;(6) 监管措施不力,市场秩序混乱。

因此为了使我国稀土工业能够健康可持续发展,建议:(1) 加大科技投入和环保投入,加强高效清洁生产工艺研究及产业化开发与推广应用,严格执行“稀土工业污染物排放标准”,全面提高稀土工业的环保水平和生态保护能力,推进节能减排;(2) 鼓励技术创新,加强知识产权保护,建立和完善知识产权及标准保障体系;(3) 加强稀土资源勘探,

鼓励对伴生资源综合回收及二次资源再生利用;(4) 鼓励钍的高效清洁回收,加强钍的应用研究,国家以成本价对钍产品进行收储,保护潜在的核能资源。

#### 参 考 文 献

- [1] U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2010.
- [2] 刘余九,王国珍,卢忠效. 中国可持续发展矿产资源战略研究. 有色金属卷,北京:科学出版社,2005,448—451.
- [3] 徐光宪. 稀土第2版(上册). 北京:冶金工业出版社,1995,399—420.
- [4] Huang X W. The chemical and mineralogical characteristics of Beiyunoboite and its metallurgical processes. Proce 2th RE cong in Rio De Janeiro, Brazil, 1998, 22—27.
- [5] 张国成,黄小卫. 氟碳铈矿冶炼工艺述评. 稀有金属,1997,22(3):193—199.
- [6] Huang X W, Long Z Q, Li H W et al. Development of rare earth hydrometallurgy technology in China. J Rare Earths, 2005,23(1):1—4.
- [7] Huang W M, Huang X W. RE separation and attainment of high purity products in China. Proce 2th RE cong in Rio De Janeiro, Brazil, 1998, 56—71.
- [8] 黄小卫,李建宁,彭新林等. 一种非皂化磷类混合萃取剂萃取分离稀土元素的工艺. CH pat:200510137231. 8.
- [9] 黄小卫,张国成,龙志奇等. 从稀土矿中综合回收稀土和钍工艺方法. CH pat:200510085230. 3.

### DEVELOPMENT TREND AND RESEARCH PROGRESS OF RARE EARTH EXTRACTION IN CHINA

Huang Xiaowei Zhang Yongqi Li Hongwei

(General Research Institute for Non-Ferrous Metals, National Engineering Center for Rare Earth Materials, Beijing 100088)

**Abstract** The development status of RE metallurgy and technological progress in China were introduced. Especially, advanced metallurgy processes and techniques for Baotou mixed-type RE concentrate, bastnaesite, and ionic adsorption deposit and R&D circumstance were reviewed. Moreover, the development trend of RE industry was predicted and the existing problems of RE industry were put forward. Further more, the direction and emphases fields of research and development were also brought forward.

**Key words** rare earth, extraction, status, progress, review