

稀土矿物硫酸化焙烧工艺研究进展

谢康龙

核工业北京化工冶金研究院, 北京 101100

DOI: 10.61369/SSSD.2025020031

摘 要： 硫酸焙烧法作为成熟且适应性广的主流工艺，广泛应用于氟碳铈矿、独居石及包头混合型稀土矿（占全球储量80%）的处理。我国90%包头稀土精矿采用第三代硫酸法：通过浓硫酸强化焙烧使钍/磷生成焦磷酸盐入渣，稀土转化为可溶性硫酸盐，再经水浸、除杂获得稀土溶液。但该工艺存在三大缺陷：①内热式加热导致设备腐蚀加剧、热效率低；②温度控制困难引发SO₂排放增加及窑头结疤；③含硫氟酸性废气与放射性废渣污染环境。独居石硫酸焙烧工艺对品位要求低，但需深度净化含Th/U的浸出液。氟碳铈矿：适配浓硫酸动态焙烧（如冕宁矿与包头矿配比），梯度焙烧后水浸除杂，获得高纯稀土溶液。流化床焙烧：传热效率达回转窑3倍，反应时间缩短至30–40分钟，浸出率96–98%，但需解决熔融粘结与尾气处理问题；微波辅助焙烧：效率高，220℃低温焙烧8分钟即可实现92.55%浸出率，但规模化受限且设备成本高。未来方向需聚焦低温/中温焙烧改进（如预酸化熟化、添加铁助剂），以降低污染并综合回收有价值元素。

关 键 词： 稀土元素；硫酸化焙烧；工艺研究

Research Progress on Sulfation Roasting Process of Rare Earth Minerals

Xie Kanglong

Beijing Institute of Chemical Metallurgy, Nuclear Industry, Beijing 101100

Abstract： The sulfuric acid roasting method, as a mature and widely adaptable mainstream process, is widely used in the treatment of fluorocarbon cerium ore, monazite, and Baotou mixed rare earth ore (accounting for 80% of global reserves). 90% of Baotou rare earth concentrates in our country use the third-generation sulfuric acid method: through concentrated sulfuric acid enhanced roasting, thorium/phosphorus is converted into pyrophosphate into slag, rare earth is converted into soluble sulfate, and then water leaching and impurity removal are used to obtain rare earth solution. But this process has three major defects: ① Internal heating leads to intensified equipment corrosion and low thermal efficiency; ② Difficulty in temperature control leads to increased SO₂ emissions and kiln head scarring; ③ Sulfur containing fluorinated acidic waste gas and radioactive waste residue pollute the environment. The sulfuric acid roasting process for monazite has low grade requirements, but requires deep purification of leaching solution containing Th/U. Fluorocarbon Cerium Ore: Suitable for dynamic roasting with concentrated sulfuric acid (such as the ratio of Mianning ore to Baotou ore), gradient roasting followed by water leaching to remove impurities and obtain high-purity rare earth solution. Fluidized bed roasting: The heat transfer efficiency is three times that of a rotary kiln, the reaction time is shortened to 30–40 minutes, and the leaching rate is 96–98%, but the problems of melting bonding and tail gas treatment need to be solved; Microwave assisted roasting: High efficiency, 92.55% leaching rate can be achieved by low-temperature roasting at 220℃ for 8 minutes, but the scale is limited and the equipment cost is high. The future direction needs to focus on improving low-temperature/medium temperature roasting (such as pre acidification and aging, adding iron additives) to reduce pollution and comprehensively recover valuable elements.

Keywords： rare earth elements; sulfuric acid roasting; process research

引言

作为战略资源，稀土元素广泛应用于新能源、电子信息、国防等领域。目前，已发现的稀土矿物类型有250种以上，重要的稀土矿物主要有磷酸盐与氟碳酸盐两类，其中有工业开采价值的只有10余种，目前广泛开展稀土提取研究的矿物只有独居石、氟碳铈矿、磷钇矿等数种^[1]。硫酸焙烧法因其工艺成熟、适用性广，成为稀土精矿（如氟碳铈矿、独居石）处理的主流技术之一。近年来，焙烧工艺不断发展，围绕工艺优化、反应机理、环保与资源综合利用等方面，取得了显著进展。

一、稀土矿硫酸焙烧工艺研究进展

硫酸化焙烧是一种通过高温下硫酸与矿物反应，将稀土元素转化为可溶性硫酸盐的预处理工艺，适用于稀土精矿的分解和稀土元素的提取。最早是美国矿务局的一篇研究汇报提出浓硫酸焙烧法的，工艺大体步骤为：先将稀土精矿与硫酸进行反应，升温至650℃进行焙烧，在该温度下焙烧，一些硫酸盐杂质将会被分解，随后采用水洗，降低其杂质含量与酸度，最后与碱反应生成氢氧化稀土^[2]。

不过，在该工艺中要控制好焙烧温度，过高的温度会导致生成难以水浸的物质，造成稀土的损失。因为要产出符合要求的稀土化合物，这就增加了整个流程的困难度，使得该工艺变得复杂难以控制。

（一）硫酸化焙烧工艺研究现状

硫酸化焙烧在我国稀土冶金领域广泛应用，作为我国三大稀土资源中储量占绝对优势的稀土矿产，包头混合型稀土矿也是世界上储量最大的单体稀土矿床，其由氟碳铈矿和独居石共生，矿物结构和组成复杂。其中90%的包头稀土精矿采用第三代硫酸法专利技术进行冶炼^[3]：将稀土精矿与浓硫酸混合在回转窑中进行强化焙烧分解，钍和铈生成难溶性焦磷酸盐进入渣中，稀土矿物转化为可溶性硫酸稀土，经水浸、中和除杂后得到硫酸稀土溶液。该工艺的广泛应用为我国稀土工业的发展做出了巨大的贡献，取得了巨大的经济效益。但存在以下不足：

1）采用内热式加热工艺，加热烟气和工艺尾气混合，导致加热烟气中的水分被浓硫酸吸收，加剧了设备腐蚀，循环酸浓度低，浓缩费用高；尾气量大，处理成本高、难度大，且大量余热被尾气带走，装置整体热效率低。同时由于尾气量大，造成炉体内气速较大，大量的粉末原料随尾气被带走，使原料损耗较大。

2）内热式反应温度不容易控制，反应温度过高时，增加了硫酸分解，使尾气中二氧化硫增多，增加了尾气处理难度且增加了硫酸消耗；

3）精矿中一些杂质成分在焙烧过程中形成低温共熔物在进料端发生结疤、结圈现象，导致生产无法连续化。为了减轻窑头结疤、结圈现象，操作时加入大量的硫酸进行冲洗，导致硫酸严重过量。

4）浓硫酸、稀土精矿在窑内依靠窑体转动混合，窑内无专门的混合设备，物料混合均匀性不足，导致物料反应不充分，分解率较低。

由于在高温焙烧的过程中产生大量的含硫、氟、强酸性废气和放射性废渣，不仅造成环境的污染，而且也浪费了钍、氟资源，制约了稀土产业的可持续发展。

就焙烧过程中的环境污染问题，国内诸多研究机构开展了绿色清洁工艺的研发。中国恩菲工程技术有限公司联合保定稀土材料厂改进了传统低温硫酸焙烧工艺^[4]，将精矿预先采用浓硫酸进行酸化并在低温下熟化，再进行矿物焙烧，提高了矿物分散性和稀土分解率，可以解决焙烧过程中的结窑壁问题，并降低酸耗量，为包头混合型稀土精矿低温动态硫酸焙烧工艺实现工业化提

供了一条新途径。有研稀土^[5]在进行硫酸化焙烧时添加含铁助剂，随后用水或稀酸浸出，使稀土、钍和部分铁、磷等有价值元素溶于水。该工艺流程简单灵活，能耗低，能综合回收稀土、钍及铁、磷有价值元素。从工业生产实际来看，浓硫酸低温焙烧法关键是解决焙烧过程回转窑结壁问题。

由于浓硫酸焙烧法的对混合型稀土矿中的氟碳铈矿和独居石矿有较好的分解能力，且相比于碱法对精矿品位和品种要求更低，稀土工业生产中硫酸法一直沿用至今，是冶炼分离混合型稀土矿最多的工艺^[6]。

在稀土冶金工艺中，焙烧工艺需精确调控焙烧温度，避免生成的硫酸盐再进一步分解生成难溶性稀土氧化物等，从而使稀土浸出率下降。此类复杂矿物相导致酸浸动力学参数劣化，且 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 配位效应竞争，致使稀土选择性浸出的效率降低，增加了整个流程的困难度，使得该工艺变得复杂，需要精细化控制，对不同矿物采用不同的工艺流程。

（二）主要稀土矿物的硫酸化焙烧工艺

1. 独居石

独居石是一种主要含有铈和镧的磷酸盐稀土矿物，中文学名“磷铈镧矿”，是提取铈、镧的主要矿物^[7]。

目前，工业应用的处理独居石方法主要用浓硫酸焙烧或用氢氧化钠分解。碱法分解（NaOH）是处理高品位独居石精矿的首选方法，而硫酸焙烧通常用于低品位矿石/精矿。一般情况下，独居石经选矿后品位提高，常采用碱法焙烧，更具有经济性。20世纪初，硫酸焙烧处理工艺首次被用于加工来自矿砂矿床的独居石精矿^[8]。

传统焙烧工艺中，独居石用浓硫酸焙烧后，其磷酸盐结构被破坏，然后在水中浸出过滤，得到含有稀土硫酸盐（ $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$ ）和硫酸钍（ $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ ）的浸出液。



反应完成后，所得到的产物通常含有 Th、U、稀土硫酸盐和其他未反应的矿物和杂质。后用水浸出，得到的 Th、U 和 REE 硫酸盐会溶于水，但也有相当部分杂质也进入溶液中，需要进一步处理。

2. 氟碳铈矿

氟碳铈矿为铈氟碳酸盐矿物，主要化学成分为 CeFCO_3 。氟碳铈矿是目前全球稀土储量最大的矿物。内蒙古白云鄂博盛产是氟碳铈矿和独居石的混合矿，总量占世界储量的80%，是我国主要稀土产地。

氟碳铈矿可在高温下被浓硫酸分解^[9]：



氟碳铈矿因其低磷特性更适配浓硫酸动态焙烧工艺，相较于白云鄂博混合矿，其矿物相重构反应活化能更低，稀土回收率也更高。甘肃稀土公司^[60]采用冕宁氟碳铈矿（ $\sum \text{REO}=68\sim72\%$ ）与包头矿（ $\sum \text{REO}=50\sim55\%$ ）按7:3质量比配矿，经 $\Phi 4 \times 60\text{m}$ 回转窑实施梯度焙烧（ H_2SO_4 浓度93–98wt%）。后续水浸工序可实现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 杂质深度去除（残留量 $\leq 50\text{ppm}$ ）。所得硫酸稀土

溶液 (REO=120-150g/L) 经 P507-HCl 体系萃取分离或直接碳酸铵沉淀制备混合碳酸稀土。

(三) 流化床焙烧技术在稀土硫酸化焙烧中的研究进展

1. 技术优势

流化床内气固剧烈混合使传热效率达传统回转窑的3倍以上, 稀土精矿 (如氟碳铈矿) 在 550-600℃ 下反应时间缩短至 30-40 分钟, 相比传统工艺需 2 小时, 稀土浸出率提升至 96-98%^[9]。

包头混合稀土精矿项目采用直径 4.2m 循环流化床焙烧系统, 年处理量 15 万吨, 酸耗降低 18%, SO₃ 排放浓度控制在 200mg/Nm³ 以下^[10]。

2. 技术难题

当前流化床技术在流动过程中, 会产生熔融粘结问题, 导致浆料流动性差; 反应产生的尾气得不到有效处理, 造成环境污染问题; 而且温度过高, 设备耐腐蚀性能也有一定要求。所以仍需进一步改进。

(四) 微波辅助焙烧技术在稀土硫酸化焙烧中的进展

1. 硫酸焙烧中微波辅助技术研究现状

白云鄂博矿多金属资源综合利用国家重点实验室研发的 "微波加热低温酸浸" 新工艺针对低品位稀土精矿硫酸焙烧浸出过程展开研究。结果表明: 稀土精矿微波酸浸焙烧的升温速率随酸矿比和微波功率增大而加快; 同时稀土浸出率随温度升高、酸矿比增加及焙烧时间延长而提升。确定最佳浸出条件为焙烧温度 220℃、酸矿比 1.5、焙烧时间 8 分钟, 此时稀土浸出率达 92.55%, 且水浸渣中的钍未形成焦磷酸钍, 利于后续提取。相较于现行稀土精矿硫酸高温焙烧工艺和常规低温酸浸焙烧工艺, 该微波焙烧低温酸浸工艺在保障较高稀土浸出率与钍回收可行性的前提下, 将焙烧时间压缩至常规低温工艺的 1/15, 显著提升了浸出效率^[11]。

2. 技术瓶颈

微波辅助焙烧技术存在规模化限制, 微波辅助稀土矿物硫酸焙烧过程的最大单机处理量仅 2t/h (传统流化床达 20t/h), 且研发成本等微波设备投资为传统设备的 2.3 倍, 需高品位矿支撑成本, 部分矿物介电性差, 如独居石微波吸收弱于氟碳铈矿, 需添加吸波剂。

三、总结

硫酸焙烧法因工艺成熟、适应性广, 成为处理氟碳铈矿和独居石的主流技术, 尤其适用于包头混合型稀土矿 (占全球储量 80%)。我国 90% 包头稀土精矿采用第三代硫酸法: 浓硫酸强化焙烧使钍/磷生成焦磷酸盐入渣, 稀土转化为可溶硫酸盐, 经水浸、除杂得稀土溶液。但该工艺存在显著缺陷:

1. 设备腐蚀与能耗: 内热式加热导致烟气与工艺尾气混合, 浓硫酸吸湿加剧腐蚀, 尾气余热未利用, 热效率低;
2. 操作控制困难: 温度过高增加 SO₂ 排放与酸耗, 低温共熔物引发窑头结疤, 需过量硫酸冲洗;
3. 环境污染: 含硫、氟酸性废气及放射性废渣污染环境, 钍/氟资源未回收。

对于独居石硫酸焙烧过程, 矿物的品位要求低: 常规浓硫酸焙烧→水浸, 得含 Th/U 的稀土硫酸盐溶液, 需深度净化。

而氟碳铈矿常采用浓硫酸动态焙烧 (如甘肃稀土公司配矿: 冕宁矿 70%+ 包头矿 30%), 梯度焙烧 (93-98% H₂SO₄) → 水浸除杂 (Fe³⁺/Al³⁺ ≤ 50ppm), 获高纯硫酸稀土溶液 (REO=120-150g/L)。

对于硫酸焙烧改进工艺研究, 有流化床、微波辅助焙烧两个新研究方向

流化床焙烧具有高传热的优点, 传热效率达回转窑 3 倍, 反应时间缩短至 30-40 分钟 (传统需 2 小时), 稀土浸出率 96-98%, 酸耗降 18%, SO₃ 排放 <200mg/m³; 但仍存在熔融粘结影响流动性, 高温腐蚀设备, 尾气处理难度大的问题需要进一步解决。

微波辅助焙烧在 220℃ 低温焙烧 8 分钟, 稀土浸出率可达 92.55%, 时间仅为常规工艺 1/15, 且钍未生成焦磷酸盐便于回收; 但微波辅助焙烧工艺单机处理量仅 2t/h (流化床达 20t/h), 设备成本为传统 2.3 倍, 独居石等低介电矿物需添加吸波剂。

针对环境污染问题, 需研究聚焦低温/中温焙烧改进 (如预酸化熟化、添加铁助剂), 降低酸耗并综合回收钍/磷。

参考文献

- [1] 张苏江, 张立伟, 张彦文, 尚磊, 李建波. 国内外稀土矿产资源及其分布概述 [J]. 无机盐工业, 2020, 52(1): 9-16.
- [2] Borst, Anouk M., et al. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-15.
- [3] 崔建国, 孟志军, 郝肖丽, 高婷, 侯睿恩, 王哲, 张丽. 浓硫酸高温焙烧稀土矿水浸效率因素分析及工艺优化 [J]. 稀土, 2018, 4(2): 102-106.
- [4] 覃波, 唐建文, 邱爽. 恩菲稀土低温焙烧关键技术进展 [C]//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论文集. 2020: 8-8.
- [5] 李超, 刘述平, 徐凌飞, 黄雯孝, 梁冠杰, 何兰军. 高铁稀土精矿硫酸焙烧—浸出试验 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2021(4): 36-40
- [6] 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.
- [7] 王琦, 陈月华, 任萍, 等. 独居石资源综合利用绿色循环工艺 [C]//2016 全国稀土冶炼与环境保护技术交流会论文集. 2016: 100-103.
- [8] Loren Berry, Vivek Agarwal, Jennifer Galvin, M. Sadegh Safarzadeh. Decomposition of monazite concentrate in sulphuric acid[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018, 57(4): 422-433.
- [9] 杨英, 孙树臣, 涂肇峰, 等. 我国氟碳铈矿焙烧分解过程与机理研究进展 [J]. 稀土, 2014, 35(4): 98-101.
- [10] Liu Y. Enhanced rare earth leaching via fluidized bed roasting: Kinetics and industrial validation. Hydrometallurgy 2023.
- [11] 中国稀土集团. 年处理 15 万吨稀土精矿流化床焙烧生产线技术报告 [R]. 2023.
- [12] 李解, 李成元, 李保卫, 等. 微波加热低品位稀土精矿酸浸实验研究 [J]. 稀有金属, 2014, 38(5): 839-845.