

NaOH - Ca(OH)₂ 分解独居石精矿的研究

张 波¹, 薛向欣¹, 杨 合¹, 李正哲^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 金策工业综合大学, 朝鲜 平壤 999093)

摘 要: 为降低独居石分解工艺的加碱量,并提高独居石分解率,本研究在 NaOH - Ca(OH)₂ 体系中对独居石精矿进行焙烧分解,采用 XRD 对焙烧产物进行物相分析,并结合焙烧矿中稀土元素在盐酸中的浸出率判断独居石分解效果. 实验分别研究了 NaOH 添加量、Ca(OH)₂ 添加量、焙烧温度以及焙烧时间对独居石精矿分解的影响. 结果表明,在 NaOH - Ca(OH)₂ 体系中,独居石精矿分解的最佳工艺条件:NaOH 添加量为 25%, Ca(OH)₂ 添加量为 20%,焙烧温度为 800 ℃,焙烧时间为 1.5 h. 该焙烧条件下独居石全部分解为稀土氧化物,浓盐酸对稀土浸出率可达到 98% 左右. 与现有工业生产工艺相比,本研究工艺中碱添加量降低 55% 左右,独居石分解率提高 2% 左右.

关 键 词: 独居石; NaOH - Ca(OH)₂; 焙烧分解; 物相分析; 稀土浸出率

中图分类号: TF 803

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)09-1284-07

Study on Decomposition of Monazite Concentrate in NaOH-Ca(OH)₂

ZHANG Bo¹, XUE Xiang-xin¹, YANG He¹, LI Jong-chol^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Kim Chaek University of Technology, Pyongyang 999093, DPR of Korea. Corresponding author: YANG He, E-mail: neuyanghe@163.com)

Abstract: In order to decrease alkali dosage and increase decomposition rate of monazite, decomposition experiment of monazite concentrate in system of NaOH-Ca(OH)₂ was implemented by roasting. The roasted products were characterized by using X-ray diffraction. The decomposition effect of monazite was further judged through leaching rate of rare earth in hydrochloric acid. The influence factors for roasting process, such as roasting temperature, NaOH dosage, Ca(OH)₂ dosage and roasting time were investigated. The optimum roasting decomposition parameters are proposed as the following: roasting temperature of 800 ℃, NaOH dosage of 25%, Ca(OH)₂ dosage of 20%, and roasting time of 1.5 h. With these optimum parameters, rare earth phase transformed from REPO₄ into REO. Leaching experiments demonstrated that leaching rate of rare earth in concentrated hydrochloric acid reaches up to 98% in these optimum parameters. Comparing with index of industrial production process, alkali dosage in this process reduces about 55%. Additionally, decomposition rate of monazite increased about 2%.

Key words: monazite; NaOH-Ca(OH)₂; roasting decomposition; phase analysis; rare earth leaching rate

独居石是一类重要的稀土矿物,其中的稀土元素主要以磷酸盐的形式赋存,其稀土含量占世界稀土总量的 28%^[1]. 独居石是一种磷酸矿物的晶体,具有较强热稳定性和化学稳定性,在空气中

加热至 1 700 ℃也不发生分解,也很难直接通过酸溶法的简单质子轰击将其分解^[2]. 目前,可有效分解独居石的方法主要包括浓硫酸分解法、烧碱分解法、压热法、热球磨法、熔融法和纯碱烧结

法等^[3-4].

在工业上,常用的独居石分解方法有浓硫酸分解和烧碱分解两种工艺. 分解独居石过程中,硫酸对设备腐蚀严重,产生的酸性气体易对环境造成污染,精矿中的磷也难以回收,硫酸分解独居石的方法已被碱分解所替代^[5-8]. 目前,独居石的分解普遍采用烧碱分解工艺. 例如,在常压下将 50% ~ 55% 的氢氧化钠溶液与精矿按比例加入反应器中,加热至 135 ~ 140 ℃,搅拌并保温 6 ~ 8 h,精矿平均分解率可达到 97% 以上^[9]. 采用机械球磨法对独居石进行碱分解时,反应温度为 160 ℃,保温时间控制在 2 h,烧碱配加量为精矿质量的 85%,精矿分解率较高可达到 99%,但烧碱用量较多,同时会产生大量碱性废水^[10]. 利用高压反应釜分解独居石时,加热烧碱溶液至 250 ℃,反应持续 6 h,独居石分解率可达到 99%. 该方法的缺点在于,对设备抗压性能要求较高,且反应时间较长^[11]. 采用熔融碱分解独居石,精矿与烧碱按照 1:1 比例混合,在 350 ℃ 分解 1 h,分解率可达到 95%^[12]. 在以上烧碱分解独居石的工艺中,过量的碱需采用水洗的方式予以去除,各工艺均存在废水量过多的问题. 为降低分解过程中产生的废水量,科研人员尝试在 800 ℃ 的焙烧条件下于“CaO - NaCl”熔盐体系中焙烧分解独居石. 当 CaO,NaCl 配加量分别为精矿量的 25% 和 14% 时,独居石分解率可达到 78.4%^[13],熔盐分解独居石有一定效果,但是分解率不够理想.

本文以清洁生产为目标,借鉴以上熔盐分解独居石的经验,在现行常规烧碱分解工艺中,利用

氢氧化钙替代一部分氢氧化钠对独居石精矿进行分解,探究独居石在氢氧化钠和氢氧化钙共同作用下的分解行为,以减少碱性废水排放量并降低生产成本.

1 实验材料和实验方法

1.1 实验材料与试剂

本实验所用矿物为某海砂型矿经浮选所得独居石精矿,其主要化学成分见表 1. 由表 1 可以看出,独居石精矿稀土品位为 61.19%,稀土品位较高,且稀土元素主要以镧、铈、钕为主,三者比例占稀土总量 88.15% 左右. 图 1 为独居石精矿的 XRD 图,物相分析表明,该精矿中含有少量的石英、赤铁矿等杂质,精矿纯度较高. 实验所用主要试剂包括 NaOH,Ca (OH)₂,双氧水和盐酸,均为分析纯级.

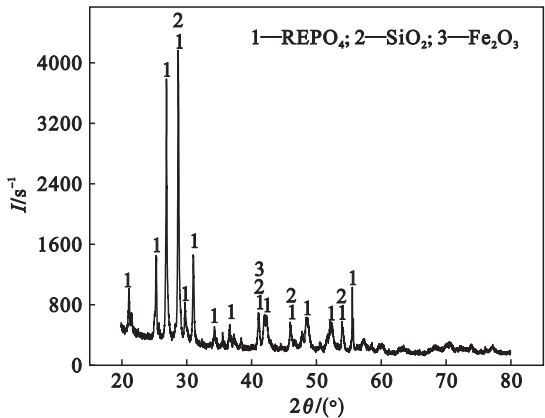


图 1 独居石精矿 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of monazite concentrate

表 1 独居石精矿的化学成分(质量分数)								
Table 1 Chemical composition of monazite concentrate (mass fraction)								
TFe	F	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	REO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
0.73	1.70	24.99	2.99	0.82	61.19	12.55	29.05	12.34

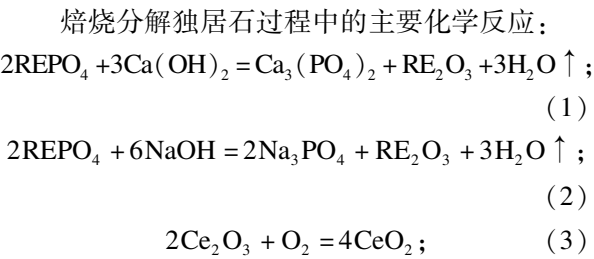
1.2 实验仪器与设备

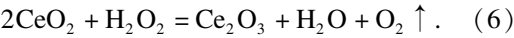
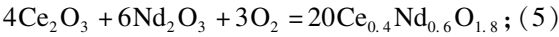
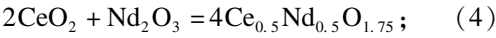
实验仪器与设备主要有 6RJX - 4 - 13 型电阻炉(沈阳长城电炉厂)、SHZ - DIII 型真空抽滤机(巩义瑞力公司)和 DSX120 型电动搅拌机(上海华研公司)、PW3040/60 型 X 射线衍射仪(荷兰 Panalytical 公司)、Prodigy XP 型全谱直读发射光谱仪(美国利曼公司)和 S - 3400N 型扫描电子显微镜(日本日立公司).

1.3 实验原理

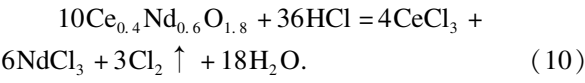
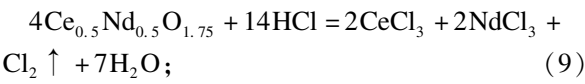
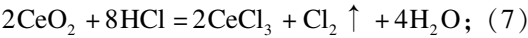
独居石精矿在 NaOH - Ca (OH)₂ 体系中的反应既有液 - 固反应,也有固 - 固反应的过程,精

矿分解产物以易溶于盐酸的稀土氧化物为主. 因此,在以下实验中采用焙烧矿在盐酸中稀土浸出率表征独居石的分解情况^[14]. 焙烧分解独居石精矿和盐酸浸出焙烧矿中稀土的主要化学反应如下^[15-17].





盐酸浸出稀土过程中的主要化学反应:



1.4 实验方法

将独居石精矿、氢氧化钠和氢氧化钙按实验比例配料并在球磨机中充分混匀,目的是降低矿物粒度,增大反应物接触面积.然后用坩埚盛装混合料并置于马弗炉中加热分解.待反应结束后,水洗去除焙烧料中过量的 NaOH 及可溶性盐类等杂质离子.在焙烧矿中加入少量双氧水将氧化形成的 CeO_2 还原为 Ce_2O_3 以确保后续浸出过程中铈的顺利浸出.将焙烧矿和浓盐酸溶液按照 1:8 (g:mL) 的固液比加入烧杯中,水浴加热至 85 ℃ 条件下搅拌浸出 1.5 h,过滤并洗涤浸出渣,得到稀土浸出液.检测浸出液中稀土元素含量并计算稀土浸出率.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对独居石分解的影响

工业生产中,氢氧化钠与精矿质量比约为 1:1,氢氧化钠加入量为理论用量的 2 倍左右.本实验以实际生产条件为基础,先行将 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按照独居石精矿量的 45% 和 40% 分别加入精矿,此时碱添加量恰好为独居石分解理论耗碱量的 2 倍.将混合料分别在 600, 700, 800, 900 和 1 000 ℃ 下焙烧 2.5 h.图 2 为不同焙烧条件下所得焙烧矿在浓盐酸中的稀土浸出率,图 3 为不同焙烧温度下分解产物的 XRD 图.

从不同焙烧温度下焙烧矿的稀土浸出率可以看出,在 600 ~ 800 ℃ 焙烧温度范围内,焙烧矿的浸出率是随温度升高逐渐升高的.随后,继续提高焙烧温度,稀土浸出率无明显变化,均处于 97% 左右.从图 3 中可以看出,焙烧温度为 600 ℃ 和 700 ℃ 时,部分独居石已分解为 Nd_6O_{11} , $\text{Nd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$, Nd_2O_3 , Na_3PO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,但仍可明显观察到独居石衍射峰,独居石分解不完全.独居石分解率随温度升高逐渐提高,在 700 ℃ 焙烧所得焙烧矿的稀土浸出率较

600 ℃ 时提高了 10% 左右;当焙烧温度达到 800 ℃ 时,反应物扩散速率及化学反应速率进一步提高,分解反应速率随之提高,稀土浸出率达到 97.2%,独居石分解完全,独居石衍射峰全部消失.在 800 ~ 1 000 ℃ 焙烧区间内,焙烧矿稀土浸出率无明显升高趋势,选取 800 ℃ 为最佳焙烧温度.

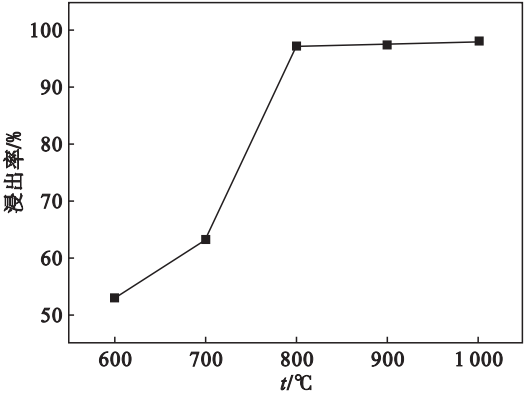
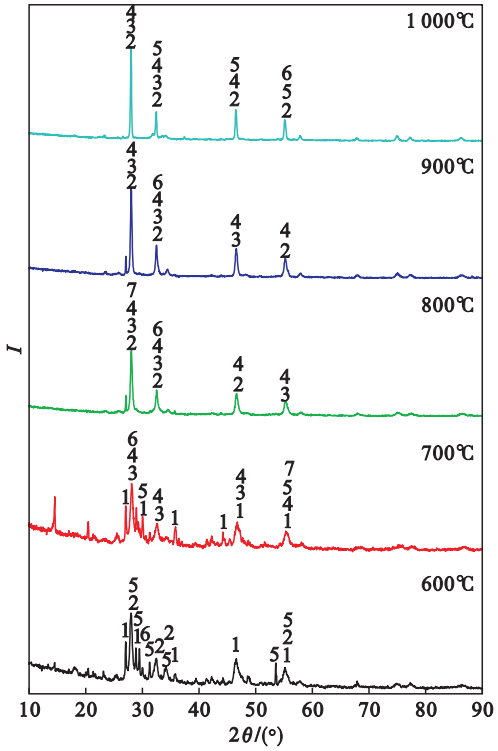


图 2 焙烧矿浸出率与焙烧温度的关系
Fig. 2 Relationship between leaching rate and roasting temperature



1— REPO_4 ; 2— Nd_6O_{11} ; 3— $\text{Nd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$; 4— $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$; 5— Nd_2O_3 ; 6— $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 7— Na_3PO_4 .
图 3 不同焙烧温度下独居石分解产物的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of monazite decomposed products at different temperatures

2.2 氢氧化钠添加量对独居石分解的影响

氢氧化钠可直接和独居石发生反应分解独居石,还可以利用其低温熔融的特点,在低温条件下

加强反应体系的传质,进而促进固体反应物 Ca(OH)₂同独居石反应.实验研究了氢氧化钙添加量达到理论添加量 40% 时,氢氧化钠添加量在 5%~45% 范围内变化时对独居石精矿分解的影响.图 4 为焙烧矿稀土浸出率随 NaOH 添加量改变的变化趋势.图 5 为添加不同量的 NaOH 时焙烧矿的 XRD 图.

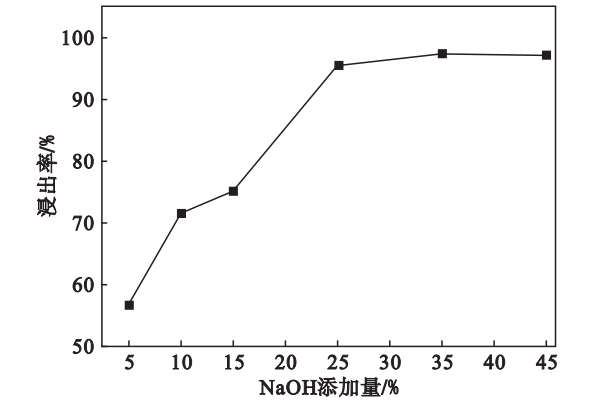


图 4 焙烧矿稀土浸出率与氢氧化钠添加量的关系
Fig. 4 Relationship between leaching rate and NaOH dosage

由图 4 可知,当 Ca(OH)₂ 添加量均为 40% ,焙烧时间为 2.5 h,最佳焙烧温度 800 ℃ 分解独居石时,焙烧矿的稀土浸出率随着 NaOH 添加量的增加而相应提高.当 NaOH 添加量达到 25% 时,焙烧矿稀土浸出率可达到 95% 左右,独居石精矿接近全部分解.且不同焙烧条件下焙烧产物的 XRD 图(图 5)也表明,NaOH 添加量为 25% 时,焙烧产物全部以独居石的碱分解产物形式存在,赋存于独居石中的稀土元素全部转化为易溶于盐酸的稀土氧化物.若独居石分解反应体系中的分解剂全部采用 Ca(OH)₂,由化学反应式(1)计算可知,40% 的 Ca(OH)₂ 添加量恰好达到理论添加量.而实验结果证实,在 Ca(OH)₂ 加入量达到理论添加量的基础上,仍需添加一定比例的 NaOH,方可实现独居石精矿的完全分解.由此可见,NaOH 在独居石分解过程中是不可或缺的,对于加速分解反应的进行至关重要.一方面,其在低温下的液相传质作用极大地改善了反应物的扩散条件;另一方面,氢氧化钠同独居石间的液-固反应速率远高于氢氧化钙同独居石间的固-固反应速率.因此,在焙烧分解过程中,完全利用氢氧化钙替代氢氧化钠来保证独居石的高效分解是很难实现的.可酌量使用氢氧化钙替代部分氢氧化钠,在保证独居石分解率的同时,适量减少氢氧化钠添加量.条件实验表明,氢氧化钠最佳添加量应为精矿质量的 25% 左右.

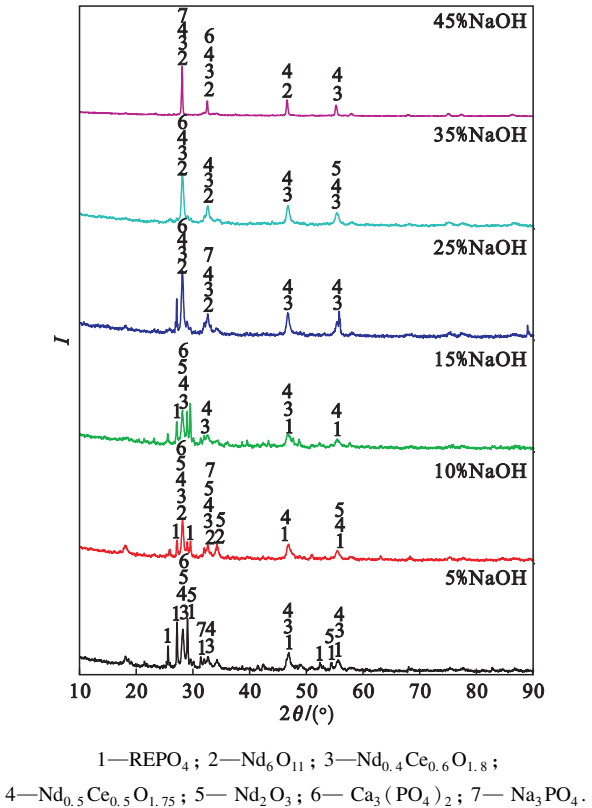


图 5 不同氢氧化钠添加量下独居石精矿焙烧矿的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of monazite concentrate roasted with different NaOH dosages

2.3 氢氧化钙添加量对独居石分解的影响

在 2.2 节实验中,独居石完全分解时碱性分解剂 NaOH 和 Ca(OH)₂ 的添加量在理论上是过量的,本实验将在最佳 NaOH 添加量下,逐量减少 Ca(OH)₂ 的添加,以期在保证独居石分解率的前提下,减少 Ca(OH)₂ 的用量,进而降低后续稀土浸出过程中对酸的消耗量.图 6 为不同 Ca(OH)₂ 添加量下独居石焙烧产物的 XRD 图.

从图 6 中可看出,在 Ca(OH)₂ 添加量介于 5%~20% 时,焙烧矿中独居石衍射峰消失,稀土物相发生转变,分解产物以稀土氧化物和 NaCe(PO₄)₂ 为主.该现象说明在 NaOH 和 Ca(OH)₂ 分解独居石时,分解反应的产物 Na₃PO₄ 也参与了独居石的分解,其化学反应方程式可表示为 CePO₄ + Na₃PO₄ = Na₃Ce(PO₄)₂. 当 NaOH 添加量为 25% ,Ca(OH)₂ 添加量达到 30% 时,碱分解剂添加量超过独居石分解的理论添加量,此时 XRD 图中可见明显的 CaO 衍射峰,且该条件下独居石分解产物全部以氧化物形式存在,Na₃Ce(PO₄)₂ 衍射峰消失.由热力学参数计算可知^[18],当焙烧温度为 800 ℃ 时,化学反应 2Na₃PO₄ + 3Ca(OH)₂ = Ca₃(PO₄)₂ + 6NaOH 的

标准吉布斯自由能变 $\Delta G^\ominus = -60.83 \text{ kJ/mol}$, 从热力学角度分析该反应是可自发进行的. 因此, NaOH 和独居石反应生成的 Na_3PO_4 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的作用下会持续转化为 NaOH , NaOH 又参与到独居石的分解反应中. 由此可见, 氢氧化钙既可以直接作用于独居石, 又可以间接生成 NaOH 参与独居石的分解反应. 故当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量较低时, Na_3PO_4 直接同独居石反应生成 $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$, 当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过量时, 分解产物中无 $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ 物相出现.

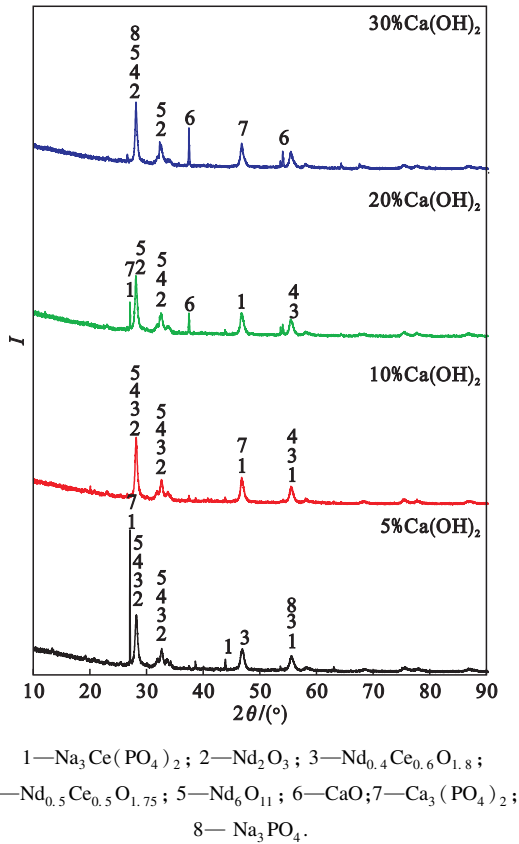


图 6 不同氢氧化钙添加量下独居石焙烧矿的 XRD 图
Fig. 6 XRD pattern of monazite roasted with different $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosages

图 7 为焙烧矿稀土浸出率与氢氧化钙添加量的关系曲线. 当焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量由 5% 增加至 10% 时, 焙烧矿稀土浸出率从 47.89% 升高至 95.32%; 继续增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量至 20%, 焙烧矿稀土浸出率缓慢提高至 98% 左右. 该阶段主要是易溶于酸的稀土氧化物 (REO) 及 $\text{Na}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ 中的稀土元素被盐酸浸出. 继续增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量, 焙烧矿的稀土浸出率无明显变化, 该阶段主要是稀土氧化物中的稀土在酸浸出过程中进入盐酸溶液. 综合分析 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 协同分解独居石的效果, 焙烧过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的最佳添加量应为独居石精矿

量的 20% .

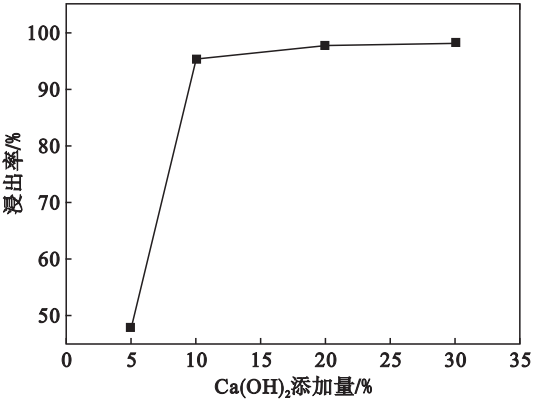
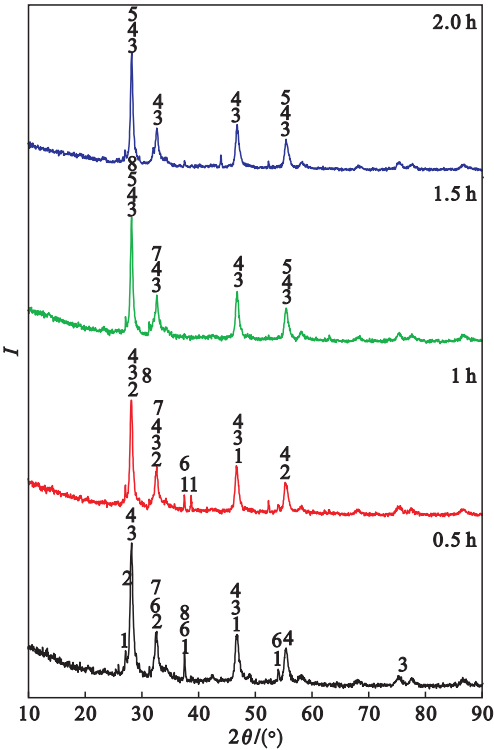


图 7 焙烧矿稀土浸出率与氢氧化钙添加量的关系
Fig. 7 Relationship between leaching rate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosage

2.4 焙烧时间对独居石分解的影响

以上实验表明在独居石精矿中加入 25% 的氢氧化钠和 20% 的氢氧化钙, 将混合料在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2.5 h, 独居石精矿可获得较高的分解率. 在前期实验的基础上, 本组实验将研究焙烧时间低于 2.5 h 时焙烧产物的物相, 并结合焙烧矿的稀土浸出率确定最佳焙烧时间. 图 8 和图 9 依次为不同焙烧时间下所得焙烧矿的 XRD 图和稀土浸出率.



1— REPO_4 ; 2— Nd_2O_3 ; 3— $\text{Nd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$; 4— $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$;
5— Nd_2O_3 ; 6— CaO ; 7— $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 8— Na_3PO_4 .

图 8 不同焙烧时间下独居石焙烧矿的 XRD 图
Fig. 8 XRD pattern of monazite roasted at different roasting time

从图 8 中可以看出,当精矿焙烧时间为 0.5 h 和 1 h 时,在 XRD 图中可明显观察到尚未分解的独居石相,同时伴有 Ca(OH)₂ 热分解的产物相 CaO,说明混合料未能充分反应. 由于实验所确定的 NaOH 和 Ca(OH)₂ 添加量已非常接近独居石分解所需的理论加入量,因此,需要通过适当延长反应时间来实现独居石精矿的完全分解. 当焙烧时间超过 1 h 时,焙烧矿中的独居石相和氧化钙相同时消失,稀土相全部转变为稀土氧化物,同时分解产物物相中伴有磷酸钙和磷酸钠. 从图 9 中焙烧矿稀土浸出率随焙烧时间的变化趋势可以看

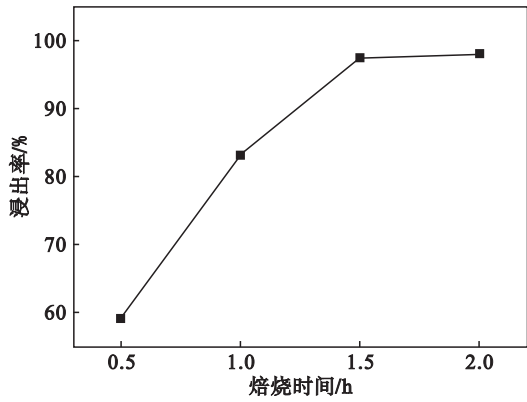


图 9 焙烧矿稀土浸出率与焙烧时间的关系
Fig. 9 Relationship between leaching rate and roasting time

出,在 0.5 ~ 1.5 h 焙烧时间段内,焙烧矿的稀土浸出率随时间延长大幅提高;超过 1.5 h 后,稀土浸出率趋于稳定,维持在 98% 左右. 在对焙烧矿物相变化规律进行分析的基础上,结合不同焙烧时间下焙烧矿的稀土浸出率可得出,独居石精矿的最佳焙烧分解时间为 1.5 h.

综合以上焙烧分解条件可知,当氢氧化钠、氢氧化钙和独居石精矿按照质量比 25: 20: 100 混合,并在 800 ℃ 下焙烧 1.5 h,精矿中的独居石几乎全部分解. 据报道,在烧碱分解独居石的工业实践中,烧碱和精矿质量比通常介于 1: 1.3 ~ 1.5,保温分解时间为 6 ~ 8 h^[12]. 与工业分解条件相比,在 NaOH – Ca(OH)₂ 体系中焙烧分解独居石,利用 Ca(OH)₂ 替代部分 NaOH,可减少反应体系中碱性分解剂的添加量,碱添加量降低量工业用量的 45% 左右,可有效降低生产成本,减少废水排放量,减轻环境压力,同时可缩短焙烧分解时间,提高生产效率.

2.5 焙烧矿微观分析

图 10a 为独居石精矿在 NaOH – Ca(OH)₂ 体系中 800 ℃ 焙烧时所得分解产物的 BSE 图像,图 10b 为独居石精矿的 SEM 图像. 表 2 为独居石分解产物及独居石精矿中不同区域的能谱分析数据.

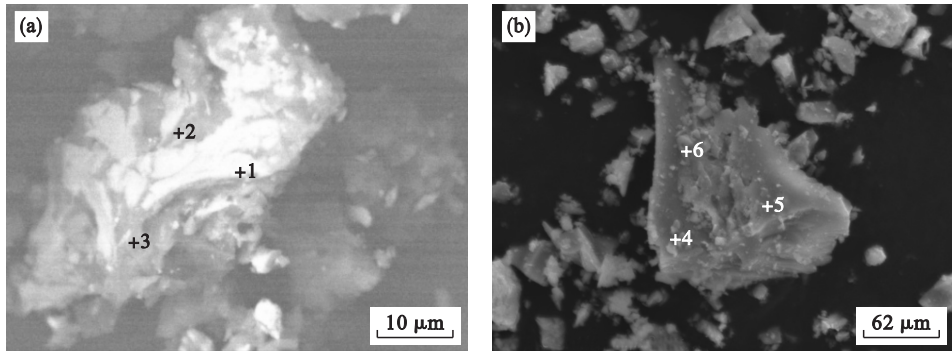


图 10 独居石分解产物的 BSE 图像和独居石精矿的 SEM 图像
Fig. 10 BSE image of decomposition products and SEM image of monazite concentrate
(a)—分解产物(BSE); (b)—独居石精矿(SEM).

表 2 图 10 中点 1 ~ 6 的能谱分析
Table 2 EDS analysis of points 1 ~ 6 in Fig. 10

点号	w/%									
	O	Na	P	Ca	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th
1	37.27	10.85	4.06	5.92	11.31	22.69	—	7.90	—	—
2	27.33	7.19	15.58	40.99	—	8.90	—	—	—	—
3	49.55	29.04	7.65	13.77	—	—	—	—	—	—
4	18.91	—	13.13	1.16	13.50	28.75	3.12	10.84	2.31	8.28
5	19.37	—	13.67	1.32	13.02	28.05	2.25	10.97	1.55	9.79
6	16.99	—	13.58	1.17	13.24	30.52	2.29	11.34	2.33	8.55

从图 10a 中可以看出,图中亮区物质和暗区物质界限清晰,根据能谱分析数据可判定亮区物质主要以新生成的稀土氧化物为主,并附着有少量的钠、钙以及磷等杂质元素,暗区物质主要为磷酸钠及磷酸钙.与图 10b 中独居石精矿 SEM 分析结果相比,焙烧产物中形成界限分明的稀土氧化物赋存区和磷酸盐赋存区,该结论与 XRD 分析结果相吻合.

3 结 论

1) 海砂型独居石精矿是以镧、铈、钕等元素为主的轻稀土矿,镧、铈、钕在精矿中配分约为 88.15%. 其中含有少量杂质,包括石英和赤铁矿等.

2) 在 $\text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解体系中,当 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的添加量低于独居石分解的理论添加量时,分解产物 Na_3PO_4 会和独居石发生反应生成 $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$; 碱性分解剂添加量足够时,独居石精矿经碱焙烧分解,稀土元素可全部转化为稀土氧化物.

3) 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下,氢氧化钙难以完全替代氢氧化钠实现对独居石的高效分解. 采用氢氧化钙碱法分解独居石时,需添加一定量的氢氧化钠以加速分解反应速率.

4) 氢氧化钠、氢氧化钙和独居石精矿以 25:20:100 质量比混合,并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 1.5 h,独居石完全分解. 若采用浓盐酸浸出焙烧矿,稀土浸出率可达到 98% 左右. 与工业生产条件相比,氢氧化钠添加量降低 75%,总碱量降低 55% 左右,有效减少分解过程中产生的碱性废水.

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土:上册[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:4. (Xu Guang-xian. Rare earths: Volume 1 [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1995:4.)
- [2] John D,Elizabeth H, Gamini S, et al. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate; effect of bake temperature from 200 to 800 degrees C [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179(8): 254 – 267.
- [3] Hikichi Y, Hukuo K, Shiokawa J, et al. Solid state reaction between rare earth orthophosphate and oxide [J]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 2006, 53(5): 1455 – 1456.
- [4] Kumari A, Panda R, Jha M K, et al. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 79(3): 102 – 115.
- [5] 肖勇,陈月华. 独居石与独居石渣的利用进展[J]. 稀土, 2016, 37(4): 129 – 135.

- (Xiao Yong, Chen Yue-hua. Research progress on the utilization of monazite and monazite slag [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(4): 129 – 135.)
- [6] Berry L, Galvin J, Agarwal L, et al. Alkali pug bake process for the decomposition of monazite concentrates [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 109(1): 32 – 41.
- [7] Panda R, Kumari A, Jha M K, et al. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(3): 2035 – 2042.
- [8] Xu Y H, Liu H J, Meng Z J, et al. Decomposition of bastnasite and monazite mixed rare earth minerals calcined by alkali liquid [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(2): 155 – 158.
- [9] 吴文远. 稀土冶金学 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2005:38. (Wu Wen-yuan. Rare earths metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005:38.)
- [10] 孙培梅,李洪桂,李运蛟,等. 机械活化碱分解独居石新工艺[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(1): 36 – 38. (Sun Pei-mei, Li Hong-gui, Li Yun-jiao, et al. New technology on decomposition of monazite by mechanical activation and caustic decomposition [J]. *Journal of Central South University Technology*, 1998, 29(1): 36 – 38.)
- [11] 谭庆麟,阙振宝,王永禄. 独居石的分解方法 [J]. 科学通报, 1960, 11(13): 412 – 414. (Tan Qing-lin, Que Zhen-bao, Wang Yong-lu. Decomposition methods of monazite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1960, 11(13): 412 – 414.)
- [12] 李良才. 稀土提取与分离 [M]. 赤峰:内蒙古科学技术出版社, 2007:102. (Li Liang-cai. Extraction and separation of rare earths [M]. Chifeng: Inner Mongolia Science and Technology Press, 2007:102.)
- [13] 吴文远,陈旭东,陈杰,等. $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$ 焙烧分解独居石的研究 [J]. 稀土, 2004, 25(2): 16 – 19. (Wu Wen-yuan, Chen Xu-dong, Chen Jie, et al. Study on roasting decomposition of monazite in $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$ [J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, 25(2): 16 – 19.)
- [14] 刘海蛟. 浓 NaOH 溶液分解包头混合稀土矿的工艺研究 [D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2010. (Liu Hai-jiao. Study of the technology for the decomposition of Baotou rare earth concentrate by concentrated NaOH solution [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2010.)
- [15] Zhang J, Edwards C. Mineral decomposition and leaching processes for treating rare earth ore concentrates [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, 52(3): 243 – 248.
- [16] Kim W, Bae I, Chae S, et al. Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1/2): 610 – 614.
- [17] Nebeal F, James T, Rahul R, et al. Investigation into coal-based magnetizing roasting of an iron-rich rare earth ore and the associated mineralogical transformations [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 114(5): 37 – 49.
- [18] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学手册 [M]. 沈阳:东北大学出版社, 1993:92 – 93. (Liang Ying-jiao, Che Yin-chang. Inorganic thermodynamics manual [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 92 – 93.)