

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.01.004

湖北某低品位铌钽矿选矿工艺试验研究

张琦¹,唐远¹,刘爽^{2,3},李智力¹,何东升^{1,2}

- (1. 武汉工程大学资源与安全工程学院,武汉 430073;
2. 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室,武汉 430000;
3. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室,武汉 430000)

摘要:针对湖北某花岗岩伟晶岩型铌钽矿进行了选矿试验研究,确定了重磁粗选—粗精矿浮选—酸化焙烧、浸出—萃取、反萃—磁选尾矿浮选分离长石、石英的联合选矿工艺流程。试验获得的铌钽精矿产品中 Nb₂O₅ 品位 53.96%、Ta₂O₅ 品位 21.33%、Nb₂O₅ 回收率 63.48%、Ta₂O₅ 回收率 53.05%。其中,在重磁粗选阶段通过粗磨分级—摇床工艺,考察了磨矿细度和磁场强度对铌钽预富集的影响,试验得到产率 9.47%,可工业应用的一级绢云母产品;针对强磁精矿进行浮选,考察了捕收剂种类对浮选效果的影响,在苯乙烯膦酸与正辛醇用量比 4:1、药剂用量 1500 g/t 的条件下进行两次精选,获得 Nb₂O₅ 品位为 10.578%、Ta₂O₅ 品位为 4.753% 的浮选精矿;在纯硫酸体系下对浮选精矿产品进行了酸化焙烧浸出试验研究,铌钽分解液在低酸条件下采用甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取钽、在高酸条件下采用磷酸三丁酯(TBP)萃取铌,萃取液均采用纯水进行反萃,反萃后的铌、钽液用氨水沉淀后焙烧,得到高纯 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 产品;对磁选尾矿进行浮选获得可工业利用的长石精矿和石英精矿。试验对绝大部分有用矿物实现了富集,高效富集铌钽的同时实现了伴生矿物的综合回收。

关键词:铌钽矿;选矿工艺;综合利用;云母

中图分类号:TD954;TD925+.7

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2024)01-0028-10

Experimental Research on Beneficiation Technology of a Low-grade Niobium-Tantalum Ore in Hubei

ZHANG Qi¹, TANG Yuan¹, LIU Shuang^{2,3}, LI Zhili¹, HE Dongsheng^{1,2}

- (1. School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;
2. Key Laboratory of Rare Earth Rare and Scattered Minerals, Ministry of Natural Resources, Wuhan 430000, China;
3. Hubei Provincial Key Laboratory of Resource and Ecological Environment Geology, Wuhan 430000, China)

Abstract: An experimental study on the beneficiation of a granitic pegmatite type Nb-Ta ore in Hubei province was carried out, and a combined beneficiation flowsheet was determined, which consisted of gravity and magnetic roughing, flotation of rough concentrate, acidification roasting, leaching, extraction and stripping, and flotation of feldspar and quartz from magnetic tailings. The Nb₂O₅ and Ta₂O₅ grade of the Nb-Ta concentrate was 53.96% and 21.33%, respectively, and the recovery of Nb₂O₅ was 63.48% and 53.05%, respectively. The effects of grinding fineness and magnetic field intensity on the preconcentration of Nb and Ta were investigated in the roughing stage of gravity-magnetic separation. A sericite product of first-class with a yield of 9.47% was obtained. The influence of collector types on the flotation performance of the high intensity magnetic concentrate was investigated. Under the conditions of styrene phosphonic acid to n-octanol dosage ratio of 4:1 and reagent dosage of 1500 g/t, the flotation concentrate with Nb₂O₅ grade of 10.578% and Ta₂O₅ grade of 4.753% was obtained by twice

收稿日期:2022-09-18

基金项目:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T2021006);自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室开放基金项目(KLRM-KF202002);湖北省尾矿(渣)资源化利用工程技术研究中心项目(2019ZYD070)

作者简介:张琦(1996—),男,河南漯河人,硕士研究生,主要从事稀有金属选矿工艺与理论研究。

通信作者:唐远(1990—),男,湖北仙桃人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事复杂难选矿分离理论与技术研究。

cleanings. Acidic roasting-leaching test of the flotation concentrate products in pure sulfuric acid system was carried out, tantalum was extracted by methyl isobutyl ketone (MIBK) under low acid condition, niobium was extracted by tributyl phosphate (TBP) under high acid condition, the extract was stripped by pure water, and the stripped niobium and tantalum solution was precipitated by ammonia water and roasted. In this way a high-purity Nb_2O_5 and Ta_2O_5 product was obtained. The feldspar concentrate and quartz concentrate which can be industrially utilized were obtained by flotation of the magnetic separation tailings. Most of the useful minerals were enriched in the test, and the associated minerals were comprehensively recovered and utilized while efficiently enriching Nb and Ta.

Key words: niobium-tantalum ore; beneficiation process; comprehensive utilization; mica

稀有金属资源一直是世界各国都高度重视的战略型矿产资源,并且很多产品均无替代品^[1-2]。稀有金属元素中铌和钽为高新技术产业的关键元素^[3],其相关产品具有良好的耐腐蚀性、超导性和延展性等特性^[4-5],是现代航空航天、医疗、尖端电子、新能源和军事装备等工业中不可或缺的重要金属元素^[6]。我国大部分稀有金属矿产资源的基础储量均居世界前列,但钨钽资源较为短缺^[7],据不完全统计,我国钨钽资源的对外依存度高达80%以上^[8-9],且部分矿床因位于偏远、高寒地区而难于开发,花岗伟晶岩型稀有金属矿床是我国最主要的一类钨钽资源^[10],主要矿区有内蒙古白云鄂博、巴尔哲和湖北竹山庙垭等,其中白云鄂博是我国最大的钨矿集中区,已查明的钨资源总量占全国已探明钨储量的63.4%^[11]。与国外相比,我国钨钽资源矿石品位较低,大约处在0.022%~0.026%,且嵌布粒度较细、矿石矿物组成复杂^[12],元素之间类质同象、相互取代现象普遍。因此,这也给该资源的选矿富集造成了巨大困难^[13]。

由于钨钽矿石性质复杂,单一选别工艺往往无法获得合格的钨钽精矿产品^[14]。一般来说,钨钽矿

粗选主要采用摇床、溜槽及跳汰机等重选设备进行预富集,再采用磁选、浮选、化学选矿或电选等工艺进行精选^[15]。对于微细粒钨钽矿,常采用以羟肟酸、脂肪酸以及磷酸等作为捕收剂的浮选工艺,实现对钨钽矿物的高效富集^[16-17]。对某些低品位难选钨钽矿,还可采用还原焙烧、浸出和萃取等化学工艺,也都取得了较好的选别效果^[18]。

湖北某花岗伟晶岩型钨钽矿含铌、钽等稀有金属资源,矿石中 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 品位较低,且矿物组分复杂,脉石矿物种类较多,若采用常规单一选矿工艺难以达到预期的分选效果。因此,针对该钨钽矿的分离富集,探究联合选矿工艺对矿石中有益矿物的分选回收效果,为该矿的开发利用提供一定的技术指导。

1 材料与方 法

1.1 试验原料

试验矿样取自湖北某花岗伟晶岩型钨钽矿床。采用X射线荧光光谱仪(XRF)进行化学成分分析,分析结果见表1,矿物组成及相对含量见表2。

表1 试样化学成分分析结果

Table 1 Results of chemical composition analysis of the ore sample

/%

成分	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3
含量	0.0112	0.0054	66.71	19.76	6.61	1.73	0.82
成分	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	TiO_2	Rb_2O	其他
含量	0.64	0.14	0.080	0.030	0.027	0.022	3.414 4

表2 试样矿物组成及相对含量

Table 2 Mineral composition and relative content of the ore sample

/%

矿物名称	钨钽铁矿	钨钽锰矿	钠长石	石英	白云母	黑云母	高岭石	钾长石
含量	0.013	0.0052	59.31	21.17	7.96	4.33	3.15	1.19
矿物名称	绿泥石	一水铝石	锰铁榴石	电气石	磁铁矿	磷灰石	橄榄石	其他
含量	1.06	0.46	0.22	0.080	0.030	0.030	0.020	0.971 8

由表1可知,试验矿样中 Nb_2O_5 含量为0.0112%, Ta_2O_5 含量为0.0054%;其他主要化学成

分有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 和 Fe_2O_3 ,还含有部分CaO、MgO、MnO、 P_2O_5 ,稀有元素钛、铷氧化物含量

分别为 0.027% 和 0.022%，Rb₂O 含量低于一般工业品位要求。

由表 2 可知，矿样中主要矿物为钠长石和石英，矿物含量分别为 59.31% 和 21.17%，同时含有部分白云母、黑云母、高岭石和钾长石等，云母含量总和达到 12.29%；矿物中的铌和钽以铌钽铁矿和铌钽锰矿的形式存在，矿物含量占比总和为 0.0182%，其他脉石矿物有绿泥石、一水铝石、锰铁榴石和电气石等。

取 1 kg 试验矿样，采用泰勒标准筛进行筛分，不同粒径产品烘干称重后制样测试 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 品位，分析结果见表 3。由表 3 可知，矿样在各个粒级的产率、品位和分布相差不大，在 -0.038 mm 粒级 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 品位最高，分别为 0.0155% 和 0.0063%；在 -0.075+0.038 mm 粒级时，Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 品位和分布率都保持较高水平，分布率分别为 17.99% 和 18.64%。总体来说，Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 品位在各粒级分布较为均匀。

表 3 矿样粒度筛分结果

Table 3 Results of particle size screening tests of the ore sample

/%

粒级/mm	产率	品位		分布率	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
+0.9	12.95	0.009 5	0.004 3	11.03	10.31
-0.9+0.5	17.33	0.007 1	0.003 9	10.97	9.45
-0.5+0.25	15.46	0.012 9	0.008 3	17.83	19.99
-0.25+0.15	16.31	0.008 5	0.005 9	12.45	14.06
-0.15+0.106	7.01	0.011 2	0.002 2	7.01	5.25
-0.106+0.075	6.11	0.013 5	0.003 0	7.36	7.09
-0.075+0.038	13.74	0.014 7	0.007 8	17.99	18.64
-0.038	11.09	0.015 5	0.006 3	15.36	15.21
合计	100.0	0.011 2	0.005 4	100.0	100.0

1.2 试验仪器和试剂

试验所使用的主要仪器设备：DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司)；SHB-III 型循环水式真空泵(郑州长城科工贸有限公司)；DHG-9030A 型电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)；JE203 型电子天平(上海浦春计量仪器有限公司)。

试验所使用的主要化学试剂：硫酸(95%~98%)；磷酸(≥85%)；硝酸(65%~68%)；钼酸铵(≥99%)；柠檬酸(≥99.5%)；氯化铵(99.5%)；氢氧化钠(≥96%)；酚酞(分析纯)。试验用水全部为去离子水，电导率为 18MΩ·cm。

1.3 试验方案

由矿石性质可知，云母在矿石中总含量为 12.29%，与石英和长石等其他脉石矿物嵌布关系较为简单，容易解离，且存在一定的比重差，可考虑粗磨后通过重选工艺先回收云母产品。此外，矿石中脉石矿物钠长石和石英与目标矿物铌钽铁矿、铌钽锰矿均存在一定的比磁化系数的差异，可考虑回收云母后采用细磨—磁选回收铌钽，磁选尾矿浮选分离长石、石英，基于长石、石英浮选分离技术较为成熟，探究无氟少酸法进行有效分选；重磁铌钽粗精矿通过浮选法探究优选捕收剂进行精选，浮选精矿采用硫酸酸化焙烧—硫酸浸出—有机液萃取—纯水反

萃的工艺路线进行精选。

试验最终确定采用重磁粗选—粗精矿浮选—酸化焙烧、浸出—萃取、反萃—磁选尾矿浮选分离长石、石英的联合选矿工艺流程。试验原则流程如图 1 所示。

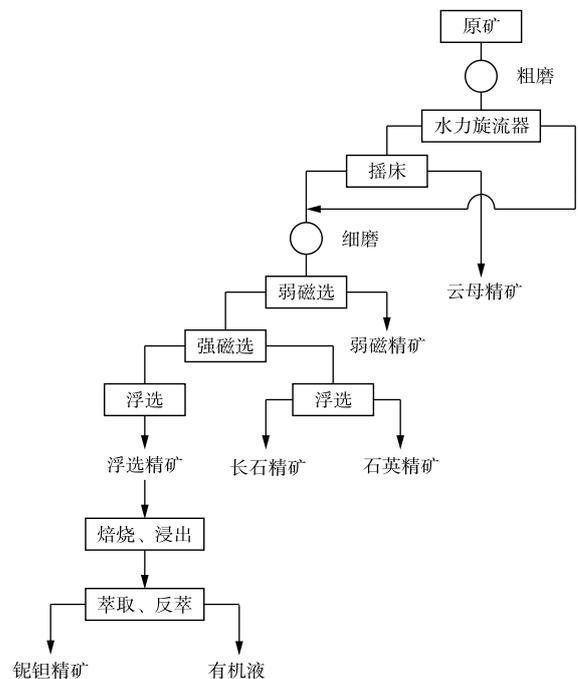


图 1 试验原则流程

Fig. 1 Principle flowsheet of the test

2 选矿试验及结果讨论

2.1 钨钽选矿试验

2.1.1 磨矿细度和磁场强度对钨钽预富集的影响

根据矿石矿物组成,以钨钽矿预富集为主,开展重选回收云母的粗选试验。试验中采用摇床分离富集云母,摇床尾矿和水力旋流器溢流细泥合并后进行细磨,磨矿产品采用弱磁选机脱除铁等强磁性杂质,再采用强磁选机回收钨钽,考察了磨矿细度和磁场强度对钨钽预富集的影响,试验流程如图2所示。

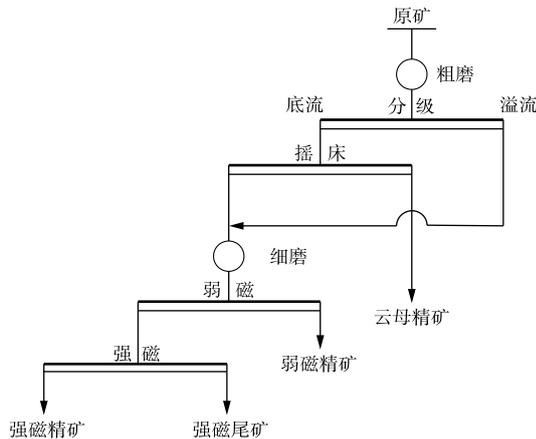


图2 钨钽预富集试验流程

Fig. 2 Flowsheet of the niobium and tantalum preconcentration tests

在弱磁选磁场强度为50 kA/m、强磁选磁场强度为1 600 kA/m的条件下,考察细磨阶段磨矿细度

(以-0.075 mm 粒级含量表示)对强磁精矿产品指标的影响,试验结果见表4。由表4可知,随着磨矿细度增加,精矿中Nb₂O₅和Ta₂O₅回收率均逐渐升高,品位先升高后降低。当磨矿细度为-0.075 mm占72.33%时回收富集效果最好,Nb₂O₅和Ta₂O₅品位分别为0.996 4%和0.480 2%,回收率分别为82.32%和82.28%。

在磨矿细度为-0.075 mm占72.33%时,考察强磁选磁场强度对强磁精矿产品的影响,试验结果见表5。由表5可知,提高磁场强度对钨钽矿物的回收富集效果提升明显。当磁场强度为1 700 kA/m时,精矿产品中Nb₂O₅和Ta₂O₅品位达到最高,分别为1.199 6%和0.567 1%,且回收率均保持在95%以上,保证高回收率的同时实现了钨钽矿物的有效预富集。

在各项优选指标条件下进行如图2所示的钨钽粗选试验,试验结果见表6。由表6可知,利用钨钽矿物和脉石矿物的磁化系数差异通过弱磁除杂—强磁选精的粗选选别流程是可行的,实现了钨钽的高效回收和有效富集,获得了产率0.91%,Nb₂O₅和Ta₂O₅品位分别为1.199 6%和0.567 1%、回收率分别为97.89%和95.98%的钨钽粗精矿,富集效果显著;同时获得产率9.47%,Al₂O₃、SiO₂和K₂O品位分别为23.35%、64.20%和6.31%的云母产品,云母产品达到了有色金属行业YS/T 467—2004标准中一级绢云母产品的质量标准。

表4 磨矿细度试验结果

Table 4 Results of the grinding fineness tests

磨矿细度(-0.075 mm)	-0.075 mm	品位		分布率	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
61.26	0.94	0.791 4	0.370 7	66.63	64.73
72.33	0.93	0.996 4	0.480 2	82.32	82.28
80.96	0.97	0.843 3	0.411 7	73.25	74.17
91.35	0.98	0.780 1	0.369 7	68.39	67.22

表5 磁场强度试验结果

Table 5 Results of the magnetic field strength tests

场强/(kA·m ⁻¹)	精矿产率	品位		回收率	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
1 500	0.98	0.865 1	0.421 2	75.43	76.17
1 600	0.93	0.996 4	0.480 2	82.32	82.28
1 700	0.91	1.199 6	0.567 1	97.89	95.98
1 800	0.97	1.039 8	0.504 1	90.04	90.54

表6 铌钽预富集试验结果

Table 6 Results of the niobium and tantalum preconcentration tests

/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
强磁精矿	0.91	1.199 6	0.567 1	97.89	95.98
弱磁精矿	4.35	0.000 8	0.001 4	0.31	1.09
云母精矿	9.47	0.001 6	0.001 4	1.32	2.47
尾矿	85.27	0.000 06	0.000 03	0.48	0.46
原矿	100.0	0.011 2	0.005 4	100.0	100.0

2.1.2 强磁精矿浮选试验

铌钽强磁精矿浮选试验选取水扬羟膦酸、苯乙烯膦酸以及分别与正辛醇的组合作为浮选捕收剂,固定捕收剂用量为1 500 g/t,考察捕收剂种类对强磁精矿浮选粗选效果的影响,试验结果见表7;针对确定的优选捕收剂进行了一粗两精一扫的试验,试验流程图3,试验结果见表8。

由表7可知,单一捕收剂无法对铌钽矿进行高效浮选,两种捕收剂与正辛醇组合使用均使精矿品位和回收率呈现一定程度的提升,当苯乙烯膦酸与正辛醇用量比为4:1,药剂用量为1 500 g/t时,精

矿 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 品位达到 2.784% 和 1.226%, 铌、钽回收率均保持在 80% 以上。

根据表7试验结果,采用优选捕收剂进行如图3所示的浮选试验,试验结果见表8。由表8可知,强磁精矿经过两次精选试验最终可得到 Nb₂O₅ 品位为 10.578%、Ta₂O₅ 品位为 4.753%,作业回收率分别为 64.56% 和 61.33% 的浮选精矿;中矿产品均保持 10% 左右的 Nb₂O₅、Ta₂O₅ 作业回收率,尾矿中 Nb₂O₅、Ta₂O₅ 作业回收率均在 4% 以下。由此可见,苯乙烯膦酸与正辛醇对强磁精矿具有较好的富集回收效果。

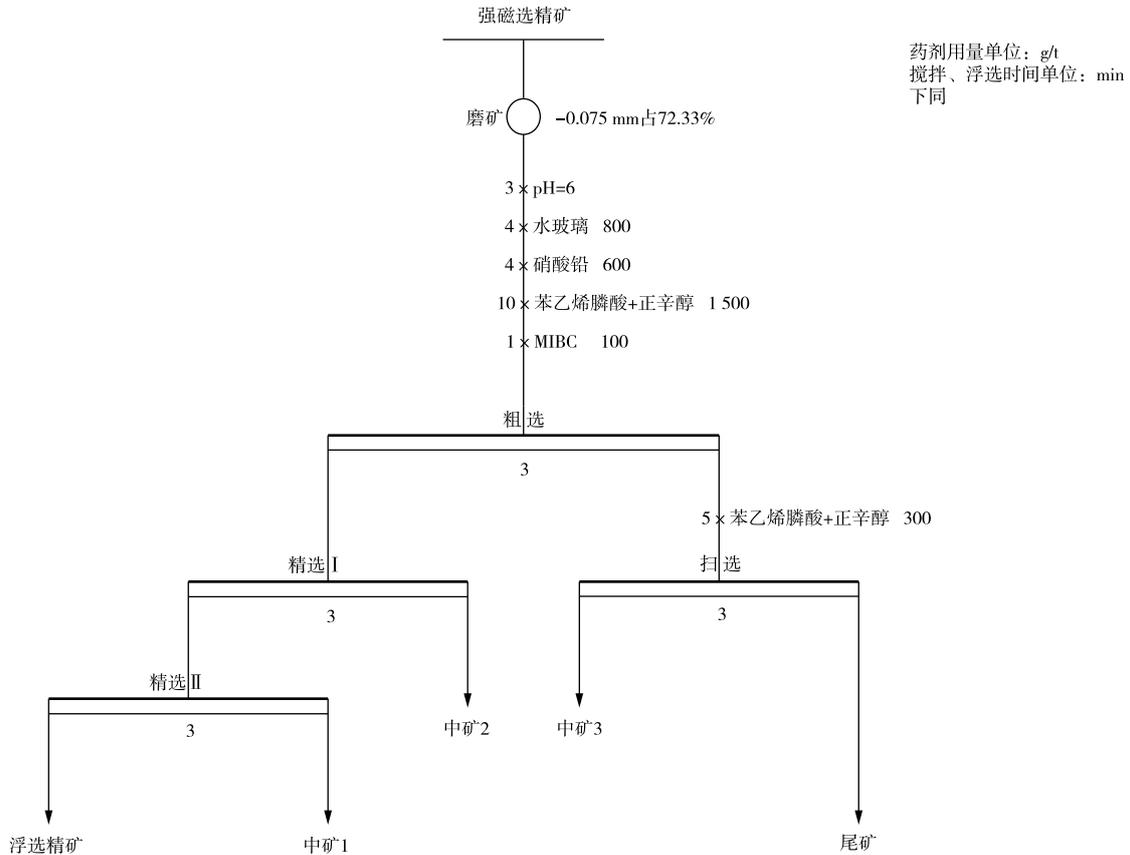


图3 强磁精矿浮选试验流程

Fig. 3 Flowsheet of the flotation tests on high intensity magnetic concentrate

表7 强磁精矿浮选粗选捕收剂种类试验结果

Table 7 Results of flotation rougher collector type tests on high intensity magnetic concentrate /%

捕收剂种类	产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
			Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
水杨羟肟酸	浮选精矿	25.46	2.080 4	0.963 9	44.15	43.28
	尾矿	74.54	0.898 9	0.431 4	55.85	56.72
	给矿	100.0	1.199 7	0.567 0	100.0	100.0
苯乙烯膦酸	浮选精矿	29.67	2.160 2	0.957 4	53.42	50.11
	尾矿	70.33	0.794 6	0.402 1	46.58	49.89
	给矿	100.0	1.199 8	0.566 9	100.0	100.0
水杨羟肟酸: 正辛醇 4:1	浮选精矿	34.45	2.695 5	1.204 8	77.41	73.19
	尾矿	65.55	0.413 4	0.231 9	22.59	26.81
	给矿	100.0	1.199 6	0.567 1	100.0	100.0
苯乙烯膦酸: 正辛醇 4:1	浮选精矿	37.03	2.784 0	1.226 0	85.96	80.07
	尾矿	62.97	0.267 0	0.179 0	14.04	19.93
	给矿	100.0	1.199 5	0.567 1	100.0	100.0

表8 强磁精矿浮选试验结果

Table 8 Results of flotation tests on high intensity magnetic concentrate /%

产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
浮选精矿	7.32	10.578 0	4.753 0	64.56	61.33
中矿 1	11.56	0.865 3	0.479 9	8.34	9.78
中矿 2	17.14	0.870 5	0.473 6	12.44	14.31
中矿 3	15.36	0.860 5	0.396 3	11.02	10.73
尾矿	48.62	0.089 8	0.044 9	3.64	3.85
给矿	100.0	1.199 4	0.567 3	100.0	100.0

2.1.3 浮选精矿焙烧浸出试验

针对浮选精矿进行了纯硫酸体系下酸化焙烧浸出试验,在低酸条件下采用甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取钽、在高酸条件下采用磷酸三丁酯(TBP)萃取铌,萃取液均采用纯水进行反萃,反萃后的铌、钽液用氨水沉淀后焙烧,得到高纯 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 产品,试验流程见图 4。

在酸化焙烧阶段硫酸用量占比 70%,在 200 °C 条件下焙烧 1 h,浸出阶段采用 25% 质量比的 H₂SO₄,在液固比 4:1、85 °C 的条件下浸出 2.5 h 得到铌钽浸出液,铌浸出率达到 91.46%,钽浸出率达到 88.33%;萃取阶段对铌钽浸出液采用 MIBK 在相比 1:1 的条件下震荡 15 min 萃取钽,分别得到

含钽有机液和含铌水相;含铌水相通过 H₂SO₄ 和 HF 调酸到 H⁺ 为 7.5 mol/L 后采用 TBP 萃取铌,分别得到含铌有机液和水相,含钽有机液、含铌有机液混合后用纯水在 1:1 的条件在震荡 15 min 反萃后得到铌、钽液,之后滴入氨水直到透明液体变成淡黄色稳定浑浊液后抽滤,滤渣在 800 °C 环境下焙烧 3 h 得到高纯铌钽产品,高纯铌钽产品分析结果见表 9。由表 9 可知,酸化焙烧—浸出—萃取、反萃工艺流程对浮选精矿的富集效果提升明显,Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 品位分别达到 53.96% 和 21.33%。浮选精矿中的铌钽组分在焙烧浸出阶段损失较小,浸出萃取阶段 Nb₂O₅ 作业回收率为 98.33%,Ta₂O₅ 作业回收率为 86.50%。

表9 高纯铌钽产品分析结果

Table 9 Results of the niobium and tantalum products analysis /%

化学成分	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量	53.96	21.33	13.43	6.47	2.49	1.03	0.52
化学成分	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Rb ₂ O	其他
含量	0.41	0.18	0.07	0.030	0.020	0.020	0.040

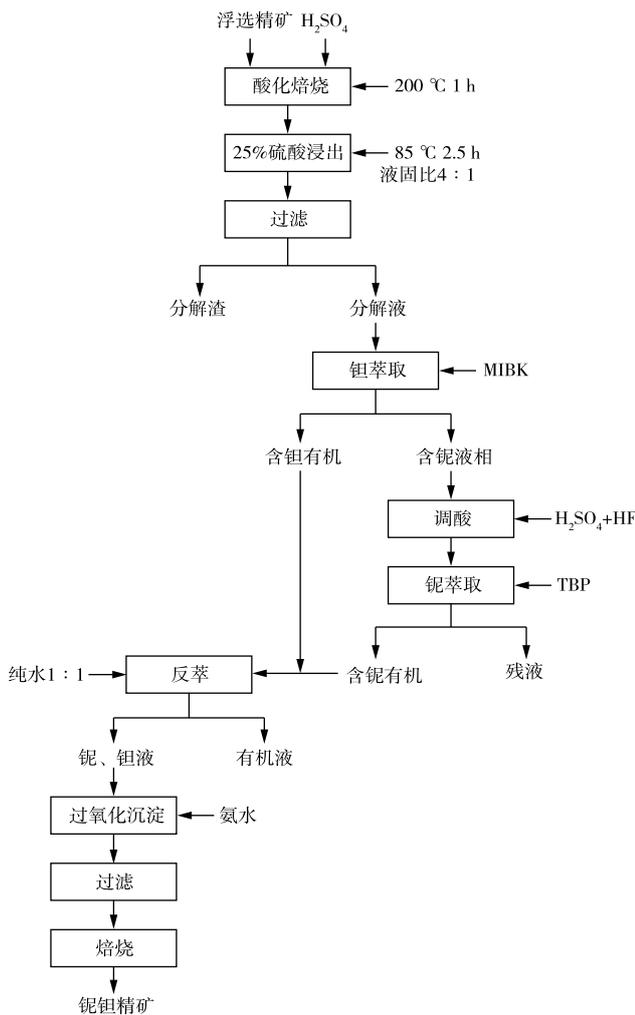


图4 浮选精矿焙烧浸出试验流程

Fig. 4 Flotation concentrate chemical beneficiation test process

2.2 强磁尾矿浮选回收石英、长石试验

经过铌钽矿粗选试验,矿石中铌、钽元素基本完全赋存在强磁精矿中,伴生的长石和石英等非金属

表10 强磁尾矿浮选回收长石、石英试验结果/%

Table 10 Test results of recovering feldspar and quartz tests from high intensity magnetic tailings by flotation

产品名称	作业产率	品位			作业回收率		
		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
长石精矿	42.19	48.01	10.03	2.21	30.05	67.06	79.69
中矿	14.33	36.46	8.54	1.14	7.75	19.39	13.96
石英精矿	43.48	96.45	1.96	0.17	62.20	13.55	6.35
给矿	100.0	67.42	6.31	1.17	100.0	100.0	100.0

2.3 全流程试验

在强磁精矿回收铌钽和强磁尾矿回收长石、石英的条件试验基础上进行了全流程试验,即重磁粗选—粗精矿浮选—酸化焙烧、浸出—萃取、反萃—磁

矿大部分保留在磁选尾矿中。强磁尾矿产率85.27%,为实现有益矿物回收利用,采用浮选的方法对磁选尾矿中的长石、石英进行分离回收试验。以硫酸作调整剂,草酸作辅助调整剂同时活化长石,水玻璃作石英抑制剂,采用十二胺(DDA)和十二烷基磺酸钠(SDS)为捕收剂,强磁尾矿浮选试验流程见图5,试验结果见表10。

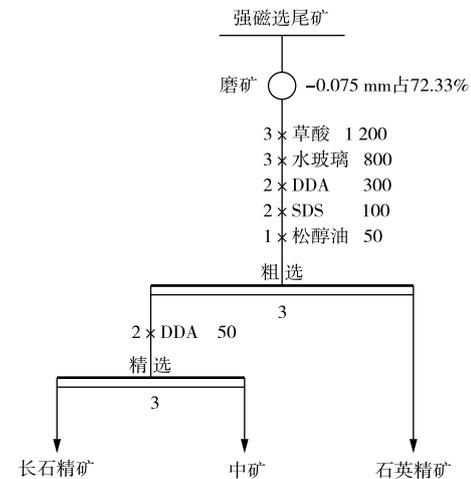


图5 强磁尾矿浮选回收长石、石英试验流程

Fig. 5 Test flowsheet of recovering feldspar and quartz tests from high intensity magnetic tailings by flotation

由表10可知,铌钽强磁尾矿采用浮选工艺流程获得作业产率为42.19%,Na₂O+K₂O含量为12.24%的长石精矿;作业产率43.48%,SiO₂含量96.45%的石英精矿,在无氟少酸的环境下通过药剂间的组合作用实现了对尾矿中长石、石英的回收。产品分析结果显示,长石精矿满足工业制备陶瓷的钾钠含量标准,石英精矿满足工业玻璃原料的现行标准。

选尾矿浮选分离长石、石英的联合选矿工艺流程,得到高纯铌钽精矿及相关副产品。试验流程见图6,试验结果见表11。

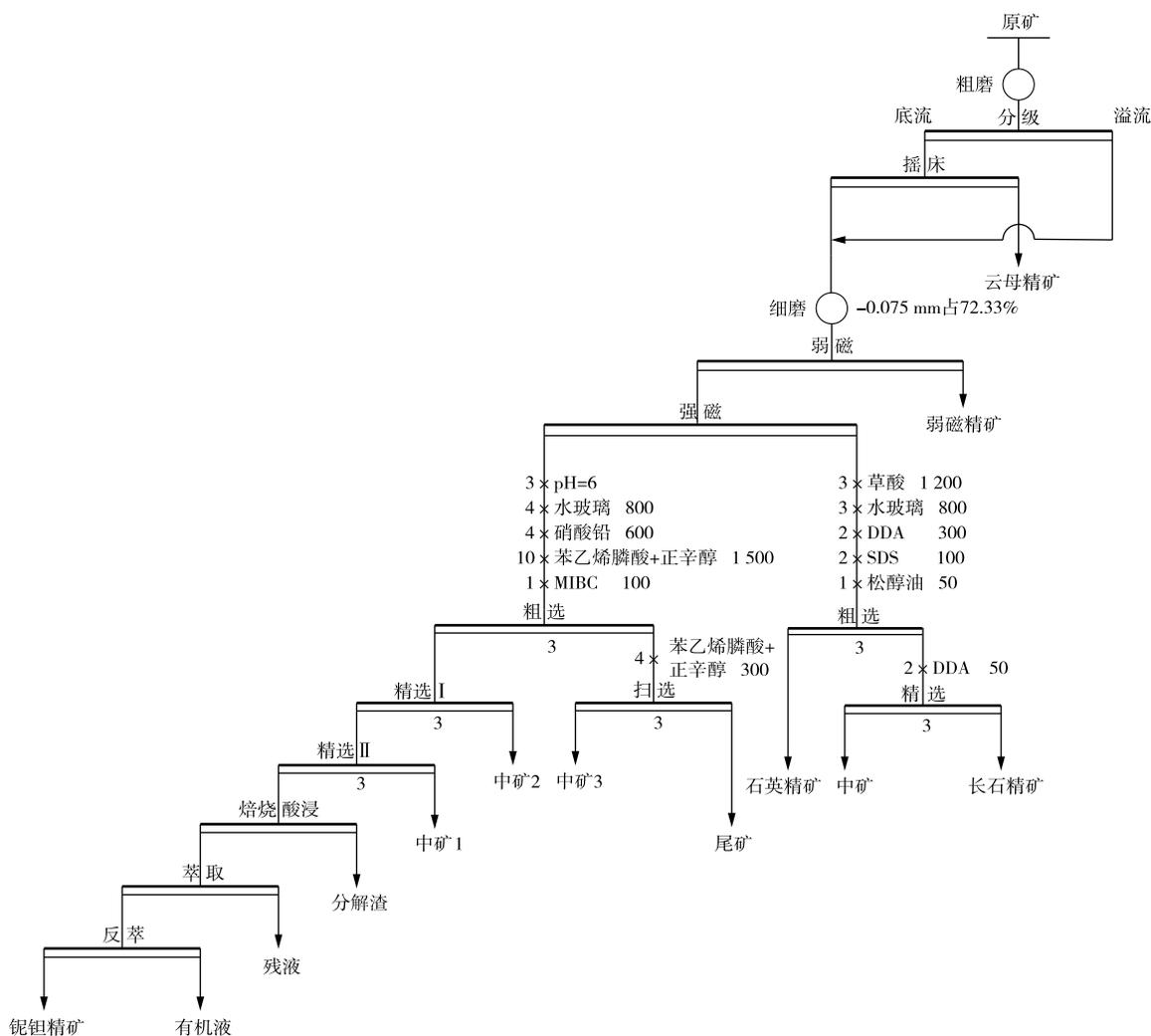


图 6 全工艺试验流程

Fig. 6 Test flowsheet of the whole process

表 11 全工艺试验结果

Table 11 Test results of the whole process

/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
铌钽精矿	0.013 2	53.96	21.33	63.59	52.14
石英精矿	35.98	6.47×10 ⁻⁵	3.02×10 ⁻⁵	0.208	0.201
中矿	12.22	7.52×10 ⁻⁵	3.62×10 ⁻⁵	0.082	0.082
长石精矿	37.07	5.35×10 ⁻⁴	2.55×10 ⁻⁵	0.177	0.175
弱磁精矿	4.35	0.000 8	0.001 4	0.31	0.13
云母精矿	9.47	0.001 6	0.001 4	1.35	2.46
中矿 1	0.105	0.856 3	0.479 9	8.03	9.33
中矿 2	0.156	0.870 5	0.473 6	12.12	13.68
中矿 3	0.14	0.860 5	0.396 3	10.76	10.27
分解渣	0.041 9	0.358 2	0.171 4	1.34	1.33
残液	0.005 9	0.341 7	0.155 6	0.18	0.17
有机液	0.006 0	0.003 8	0.001 7	0.15	0.14
尾矿	0.442	0.043 2	0.120 9	1.703	9.89 2
原矿	100.0	0.011 2	0.005 4	100.0	100.0

由图6可知,通过全流程试验,在获得高纯铌钽精矿的同时回收了云母、长石和石英。由此也可看出,该工艺流程具有如下优点:1)利用密度差,通过粗磨和摇床首先实现对云母的回收;2)利用正辛醇对苯乙烯磷酸的优化效果,采用以苯乙烯磷酸为主的组合捕收剂,实现了铌钽矿物的有效富集,较大程度节约了工艺成本;3)通过无氟少酸的环境下对强磁尾矿进行浮选,采用草酸有效活化长石实现了长石、石英的有效分选;4)以硫酸酸化焙烧代替传统铌钽浸出中添加氢氟酸提高浸出率,解决了传统铌钽浸出工艺氢氟酸对设备要求高、操作难度大、后期处理成本高以及环境污染等问题,整个工艺流程科学高效。

从表11可以看出,选冶联合工艺重选摇床阶段获得了产率为9.47%的云母精矿;强磁精矿浮选最终获得了产率0.0132%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 品位75.29%的高纯铌钽精矿产品,铌钽综合回收率为59.87%;强磁尾矿浮选获得了产率为37.07%的长石精矿和产率为35.89%的石英精矿。中矿、尾矿和分解渣、残液等产品中铌、钽含量较低,有价值组分损失较小。结合产品分析可知,云母精矿中 Al_2O_3 、 SiO_2 和 K_2O 品位分别为23.35%、64.20%和6.31%,元素含量符合绢云母一级产品标准;长石精矿中 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 综合含量为12.24%,满足工业制备陶瓷的钾钠含量标准;石英精矿中 SiO_2 含量为96.45%,满足工业玻璃原料的现行标准。总的来说,该工艺对矿石中的铌钽矿物实现了高效富集,铌钽综合品位从原矿的0.0166%富集到75.29%,综合回收率为59.87%;同时对原矿中的非金属矿也进行了回收利用。

3 结论

1)湖北某低品位铌钽矿中 Nb_2O_5 含量0.0112%, Ta_2O_5 含量0.0054%,矿石中铌、钽元素主要以铌钽铁矿、铌钽锰矿的形式赋存,脉石矿物以钠长石、石英、云母为主,其次有部分高岭石和绿泥石等,铌钽元素在各粒级分布较为均匀。

2)根据矿石性质,提出重磁粗选—粗精矿浮选—酸化焙烧浸出—萃取、反萃—磁选尾矿浮选分离长石、石英的联合选矿工艺流程,最终获得产率0.0132%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 品位为75.29%(Nb_2O_5 53.96%, Ta_2O_5 21.33%)、综合回收率为59.87%(Nb_2O_5 为63.48%, Ta_2O_5 为53.05%)的铌钽精矿产品。

3)原矿采用粗磨,通过水力分级和摇床有效分离云母,得到产率为9.47%的云母精矿,元素含量满足现行一级绢云母行业标准;强磁尾矿产率为85.27%,采用浮选流程分选可得到 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含量为12.24%的长石精矿和 SiO_2 含量96.45%的石英精矿,两者元素含量分别满足工业制备陶瓷的钾钠含量标准和工业玻璃原料的现行标准,实现了有益矿物的回收利用。

4)基于矿石铌钽矿品位较低、矿物组成成分复杂等问题提出了联合选矿工艺流程。强磁精矿浮选采用苯乙烯磷酸和正辛醇作为捕收剂实现了铌钽的有效富集,浮选精矿浸出阶段以 H_2SO_4 酸化焙烧代替传统氢氟酸助浸工艺;磁选尾矿浮选探究了无氟少酸的分选方案,实现铌钽高效富集的同时兼顾了长石、石英、云母等伴生组分的综合回收。

参考文献

- [1] 曹飞,杨卉,张亮,等.全球铌钽矿产资源开发利用现状及趋势[J].矿产保护与利用,2019,39(5):56-67,89. CAO Fei, YANG Huipeng, ZHANG Liang, et al. Current situation and trend analysis of global tantalum and niobium mineral resources [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39 (5): 56-67,89.
- [2] 李荣改,李彦令,孙景敏,等.河南某铌钽铍稀有多金属综合利用研究[J].有色金属(选矿部分),2020(3):67-72. LI Ronggai, LI Yanling, SUN Jingmin, et al. Study on comprehensive utilization of Nb-Ta-Beryllium rare and multi-metal in Henan [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(3):67-72.
- [3] 李春风,刘志超,张新,等.某稀有稀土多金属矿的预先抛尾工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2023(2):78-83. LI Chunfeng, LIU Zhichao, ZHANG Xin, et al. Study on pre-discarding tailings process of a rare metal and rare earth polymetallic ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(2):78-83.
- [4] 王汾连,赵太平,陈伟.铌钽矿研究进展和攀西地区铌钽矿成因初探[J].矿床地质,2012,31(2):293-308. WANG Fenlian, ZHAO Taiping, CHEN Wei. Advances in study of Nb-Ta ore deposits in Panxi area and tentative discussion on genesis of these ore deposits [J]. Mineral Deposits, 2012, 31(2):293-308.
- [5] 张琦,李智力,刘爽,等.某低品位铌钽矿磁选试验研究[J].有色矿冶,2020,36(6):22-26,40. ZHANG Qi, LI Zhili, LIU Shuang, et al. Experimental study on magnetic separation of Nb-Ta ore [J]. Non-

- Ferrous Mining and Metallurgy, 2020, 36(6): 22-26, 40.
- [6] 梁冬云, 喻连香, 张永进, 等. 花岗伟晶岩型钽铌矿石的工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(5): 1-3.
LIANG Dongyun, YU Lianxiang, ZHANG Yongjin, et al. Processing mineralogy feature in the granite-pegmatite tantalite pattern tantalite-columbite ore[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2004(5): 1-3.
- [7] 王登红, 王瑞江, 孙艳, 等. 我国三稀(稀有稀土稀散)矿产资源调查研究成果综述[J]. 地球学报, 2016, 37(5): 569-580.
WANG Denghong, WANG Ruijiang, SUN Yan, et al. A review of achievements in the three-type rare mineral resources(rare resources, rare earth and rarely scattered resources) survey in China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2016, 37(5): 569-580.
- [8] 何海洋, 何敏, 李建武. 我国钽矿资源供需形势分析[J]. 中国矿业, 2018, 27(11): 1-5.
HE Haiyang, HE Min, LI Jianwu. Analysis of the niobium resources supply and demand pattern in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(11): 1-5.
- [9] 李美荣, 孟庆波, 梁冬云, 等. 江西宜春钽铌矿矿物学特性及钽铌赋存状态研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 17-26.
LI Meirong, MENG Qingbo, LIANG Dongyun, et al. Study on mineralogical characteristics and occurrence state of tantalum-niobium mine in Yichun, Jiangxi[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(6): 17-26.
- [10] 张琦. 低品位钽铌矿联合选矿工艺[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
ZHANG Qi. Combined beneficiation process for low-grade niobium-tantalum ore [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2022.
- [11] 黎洁, 谢贤, 吕晋芳, 等. 钽矿资源概述及选矿技术研究进展[J]. 金属矿山, 2021, 50(2): 120-126.
LI Jie, XIE Xian, LÜ Jinfang, et al. Overview of niobium resources and research progress in mineral processing technology[J]. Metal Mine, 2021, 50(2): 120-126.
- [12] 卢烁十, 陈经华. 细晶石为主的钽铌矿工艺矿物学及可选性研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(5): 1-6, 12.
LU Shuoshi, CHEN Jinghua. Study on process mineralogy and mineral processing of tantalum-niobium ore mainly as microlite[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2016(5): 1-6, 12.
- [13] 魏均启, 朱丹, 王芳, 等. 湖北断峰山钽铌矿矿物学特征和钽铌赋存状态[J]. 矿物学报, 2021, 41(3): 319-326.
WEI Junqi, ZHU Dan, WANG Fang, et al. Mineralogical characteristics and occurrence state of niobium and tantalum in the Duanfengshan Nb-Ta deposit in Hubei province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(3): 319-326.
- [14] 黄万抚, 李新冬, 肖莞华, 等. 从次生细泥中回收钽铌的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(1): 138-141.
HUANG Wanfu, LI Xindong, XIAO Yuanhua, et al. Beneficiation process for tantalum and niobium recovery from primary slime of tantalum-niobium ore[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(1): 138-141.
- [15] 高玉德, 邹霓, 董天颂. 钽铌矿资源概况及选矿技术现状和进展[J]. 广东有色金属学报, 2004, 14(2): 87-92.
GAO Yude, ZOU Ni, DONG Tiansong. General situation of tantalum-niobium ore resource and advances of mineral processing technology of tantalum-niobium ore [J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals, 2004, 14(2): 87-92.
- [16] 高玉德, 邹霓, 董天颂. 细粒钽铌矿选矿工艺流程及药剂研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(1): 30-33.
GAO Yude, ZOU Ni, DONG Tiansong. A new flowsheet to recovery fine tantalite-columbite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2004(1): 30-33.
- [17] 刘龙利, 范志鸿, 何伟. 膦酸类药剂的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(2): 67-70.
LIU Longli, FAN Zhihong, HE Wei. Study on phosphonic acid reagent[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2012(2): 67-70.
- [18] 林璠, 张琦, 何东升, 等. 含钽粗精矿中钽的浸出试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(12): 69-74.
LIN Pan, ZHANG Qi, HE Dongsheng, et al. Leaching of niobium from niobium-bearing rough concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(12): 69-74.

(本文编辑 刘水红)