

稀土矿细泥合理选矿工艺探索实验研究

李沛伦^{1,2,3}, 邱显扬^{1,2,3*}, 胡 真^{1,2,3}

- (1. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510651;
2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510651;
3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510651)

摘 要: 稀土矿细泥中 REO 含量为 7.23%, 但 $-5\text{ }\mu\text{m}$ 组分含量超过 80%, 粒度极细, 回收难度大。通过分析该矿样中的矿物组成, 充分了解到稀土元素仍以氟碳铈矿等独立矿物的形式存在, 存在分选的可能。因此进行了物理分选及化学分选的探索实验研究, 结果表明, 采用化学分选方法中水浴加热浸出的方法, 在硫酸浓度 5 mol/L, 搅拌时间 40 min, 浸出温度 90 ℃, 矿浆浓度 20%, 搅拌转速 430 rpm 的条件下, 浸渣 REO 品位可降至 2.15%, 可以获得 85.85% 的浸出率。

关键词: 稀土矿; 细泥; 酸浸

中图分类号: TD923

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2019)01-0115-06

稀土(rare earth)具有“工业维生素”、“工业黄金”的美称, 现如今已成为极其重要的战略资源。稀土资源的全球分布存在明显的不均衡现象, 全球稀土主要分布在中国、巴西、美国、印度和澳大利亚。随着稀土资源勘查力度的不断加大, 近年来在加拿大、格陵兰、南非以及东南亚等国家和地区都有稀土资源重要发现^[1]。随着新一批稀土矿床的出现, 可能对未来全球稀土资源的供应格局产生较大影响, 那么如何提高稀土资源的利用率便成为亟待解决的技术难题。作为“战略资源”的稀土资源可以说是不可浪费的^[2], 但是其中难回收利用的稀土矿矿泥却没有得到足够的重视^[3], 对稀土矿矿泥

的研究也较少, 可借鉴引用的文献资料不多。

稀土元素化学性质活泼, 常以稀土氧化物(REO)的形式存在^[4], 形成的矿石硬度不高, 散乱分布于脉石矿物中, 稀土矿床多产生于大基岩边部的舌状突出部位或复式岩体的补充侵入岩体风化壳中。在温暖潮湿的气候条件下有利于岩石发生风化^[5], 在长时间的风化作用下产生大量的稀土矿矿泥。稀土矿泥所具有的质量轻、动量小、比表面积大、表面能高等特点, 正是由于该特殊性, 在生产现场很少能够比较好地将其中的有价矿物综合回收利用, 大多以放任的形式流入尾矿, 或者脱泥后直接排入尾矿库, 造成巨大的资源浪费。

收稿日期: 2017-05-27

基金项目: 广东省科学院南粤百杰项目(2017GDASCX-0301); 四川省科技计划项目(15ZC1801); 广东省科技计划项目(2016B070701026)

作者简介: 李沛伦(1989-)男, 辽宁沈阳人, 硕士, 工程师, 主要从事稀贵金属、稀土选冶实验及理论的研究。

* 通讯联系人(E-mail: 119483507@qq.com)

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201901015

本研究样品取自国外某稀土矿的旋流器溢流产品,对原矿产率超过 20%, $-5\text{ }\mu\text{m}$ 组分含量超过 80%,粒度极细,回收难度大,但稀土元素总含量高达 7.23%,远高于行业标准(DZ/T 0204-2002)中指出的轻稀土工业品位 $\text{REO} \geq 2\%$ 的最低要求,因此具有很好的利用前景和研究价值。

1 实验部分

1.1 原料矿石性质

实验矿样 REO 品位为 7.23%,与国内类似轻稀土矿山相比,含量较高,其他元素主要为钡和铁,硅、钙、镁和铝等脉石元素含量较少。MLA 矿物自动定量检测系统分析结果表明,尽管细泥矿样粒度极细,但样品中的稀土元素仍以氟碳铈矿的形式存在,而非离子吸附状态,存在物理分选的可能,大量的脉石矿物为粘土类矿物,此外还有含量为 13.32%的重晶石,其他脉石含量较少。粒度组成分析结果表明, -0.005 mm 粒级的产率及稀土占有率均最高。原料的多元素分析结果如表 1,矿物组成及含量分析结果如表 2,粒度组成分析结果如表 3。

表 1 样品主要元素分析结果/%

Table 1 Main chemical composition of the slurry/%					
Elements	REO	BaSO ₄	TFe	Nb ₂ O ₅	Mn
Contents	7.23	14.23	38.16	0.21	2.36
Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅
Contents	3.52	4.31	0.15	0.12	0.62

表 2 矿物组成及含量分析结果/%

Table 2 Mineral composition of the ore slurry/%						
Minerals	Earthy limonite					
	Bastnaesite	Barite	Clay and crandallite	Hematite	Limonite	Rest
Contents	2.86	13.32	71.26	5.63	3.27	3.66

1.2 实验方案确定

在处理微细粒物料的诸多方法中,物理选矿具

有成本低、污染小等优点,但挑战性较大,化学选矿在回收率方面具有绝对的优势,但污染大、成本高的缺点又是无法回避的,因此本研究从这两种方法入手,综合评价各种方法的优势与劣势。

表 3 细泥粒度组成分析结果/%

Table 3 The size distribution of the slurry/%			
Particle size/mm	Yield	REO grade	REO recovery
$-0.02+0.01$	6.29	7.31	6.35
$-0.01+0.005$	8.63	6.22	7.41
-0.005	85.08	7.34	86.24
Slimes	100.00	7.24	100.00

稀土原矿的物理选矿方法通常有磁选^[6]、重选、浮选^[7]或者联合流程,针对该矿样粒度极细的特点,因此决定采用细粒重选设备、絮凝浮选法、细粒磁选介质进行重、浮、磁三种方法的探索实验研究^[8]。稀土精矿的冶炼方法有:酸分解法^[9]、碱分解法、氧化焙烧法、氯化法等,因此借鉴类似的方法^[10]并结合细泥矿样的自身特性,计划采用直接酸浸及焙烧—酸浸两个方案进行探索实验研究。

1.3 实验仪器及药剂

本实验所使用仪器设备主要有尼尔森离心选矿机、圆锥悬振选矿机^[11]、XFD 单槽浮选机、干式磁选机、周期式高梯度磁选机、马弗炉、IKA 搅拌器等。实验药剂主要为聚丙烯酰胺、水玻璃、羟肟酸类捕收剂 GX-7、2#油、硫酸、盐酸等。

2 结果与讨论

2.1 物理分选实验

2.1.1 重选实验

针对本矿样粒度极细的现状,并结合氟碳铈矿与脉石矿物存在比重差异的特点,进行了尼尔森离心机和圆锥悬振选矿机探索实验。首先研究采用尼尔森离心选矿机进行了转速实验,给矿浓度为 15%,实验结果见图 1。

离心重选实验结果表明,随着离心机转速的增

加,精矿产率逐渐增加,但精矿稀土品位逐渐降低,说明虽然有一部分的重矿物能够富集在精矿中,但稀土矿物却没有得到富集。

此外,还研究采用昆明理工大学的圆锥悬振选矿机进行了探索实验,实验结果见表 4。实验结果表明,尾矿 REO 品位仍高于精矿,说明采用该设备也没有较好的富集效果。

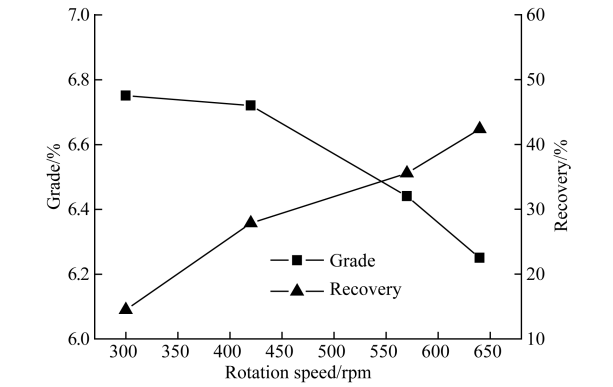


图 1 离心选矿机转速对精矿品位与回收率影响

Fig. 1 Effect of the centrifuge speed on grade and recovery of concentrate

表 4 圆锥悬振选矿机实验结果/%

Table 4 Test results of hanging vibrating cone (HVC) concentrator/%			
Products	Yield	REO grade	Recovery
Concentrate	14. 62	6. 73	13. 63
Middlings	17. 54	6. 98	16. 97
Tailings	67. 85	7. 38	69. 40
Feed	100. 00	7. 21	100. 00

2. 1. 2 絮凝浮选实验

研究采用聚丙烯酰胺作为絮凝剂,在固定抑制剂水玻璃用量为 3000 g/t,羟肟酸类捕收剂 GX-7 用量为 10000 g/t,起泡剂 2[#]油为 20 g/t 的条件下,进行了絮凝剂用量实验,实验流程见图 2,结果见图 3。实验结果表明,随着絮凝剂用量的增加,精矿品位并没有明显提高,回收率却越来越低,可能是絮凝剂吸附了过多的药剂造成的,说明并没有形成选择性絮凝,因此该方法还有待进一步研究。

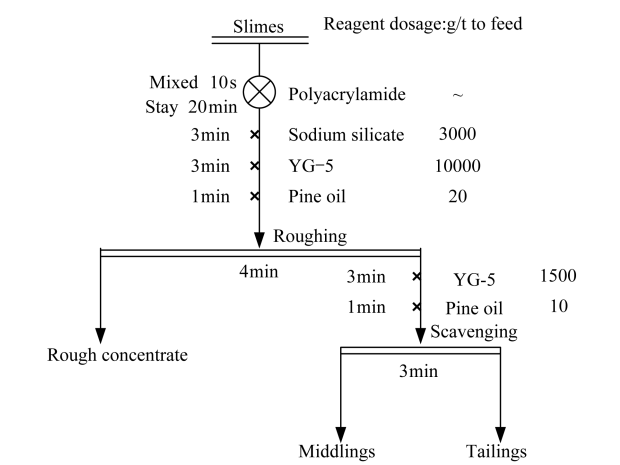


图 2 絮凝浮选实验流程图

Fig. 2 Flowsheet of floc flotation test

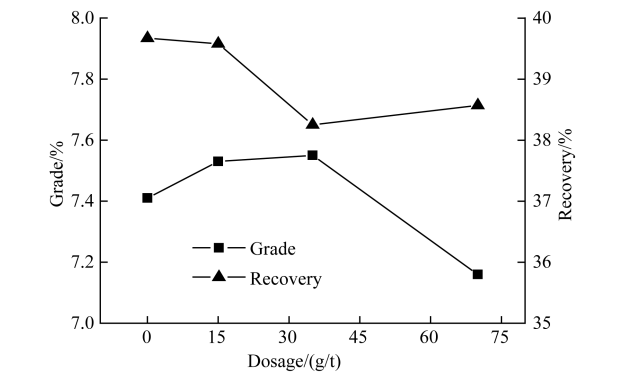


图 3 絮凝剂用量对精矿品位与回收率影响

Fig. 3 Effect of the flocculants dosage on grade and recovery of concentrate

2. 1. 3 磁选实验

由于氟碳铈矿与铁矿物等脉石矿物存在磁性差异,因此分别进行干式磁选机和湿式高梯度磁选机探索实验。干式磁选机是一种分选精度较高的磁选设备,需考查不同磁场下,对稀土的回收效果,实验结果见图 4。实验结果表明,随着磁场强度的增加,磁性产品产率急剧上升,但品位并没有提高,这可能是由于给矿粒度极细,稀土矿物与脉石矿物,特别是铁矿物之间的磁性差异变小导致的。

此外,还采用湿式脉动高梯度磁选机进行实验,进行了两种磁介质的对比实验,两种介质均为钢棒介质,高度 100 mm,普通介质的钢棒空隙为

2 mm,细介质为 1 mm,磁选机脉动冲次 30 rpm,磁场强度 0.2 T。

实验结果表明,细介质的分选效果略优于其他介质,但仍达不到富集或者抛尾的目的。

至此,物理分选探索实验表明,重选法、磁选法、浮选法,均未能实现有用矿物的富集或者脉石矿物的抛尾。

出的方式进行实验,硫酸浓度 5 mol/L,搅拌时间 40 min,浸出温度 90 ℃,矿浆浓度 20%,搅拌转速 430 rpm。实验结果见表 6。通过四组平行实验,最终平均指标为尾渣 REO 品位 2.15%,浸出率为 85.85%。

表 6 直接酸浸实验结果/%

Table 6 Acid leaching test results/%

Number	Product	Yield	REO Grade	Leaching rate
1	Residues	48.20	2.16	85.60
	Feed	100.00	7.23	100.00
2	Residues	46.40	2.13	86.33
	Feed	100.00	7.23	100.00
3	Residues	48.42	2.04	86.34
	Feed	100.00	7.23	100.00
4	Residues	46.80	2.30	85.11
	Feed	100.00	7.23	100.00
Average	Residues	47.46	2.15	85.85
	Feed	100.00	7.23	100.00

2.2.2 焙烧-浸出实验

氟碳铈矿在 390 ℃~421 ℃时开始分解,一些研究发现,在 430 ℃时只是部分分解,510 ℃时才完全分解^[12],但即使未完全分解的氟碳铈矿,精矿焙烧后,其晶格也趋于松散化,更有利于被酸性溶液浸出,起到活化的作用。同时考虑到本矿样中存在大量的铁矿物,焙烧温度更不易过高,否则会导致结团等后果,将严重影响浸出效果。

研究进行了焙烧温度探索实验,焙烧时间 3 h,浸出实验条件同直接浸出实验。实验结果表明,通过焙烧可以有效活化样品中的稀土矿物,500 ℃为最佳条件,浸出率提升至 90.40%。

化学分选实验结果表明,直接酸浸工艺的浸出渣 REO 品位可降至 2.15%,回收率可达到 85.11%,采用焙烧—酸浸工艺可进一步提高 REO 回收率至 90%左右,总体来说化学选矿能够有效地回收大部分的稀土矿物。

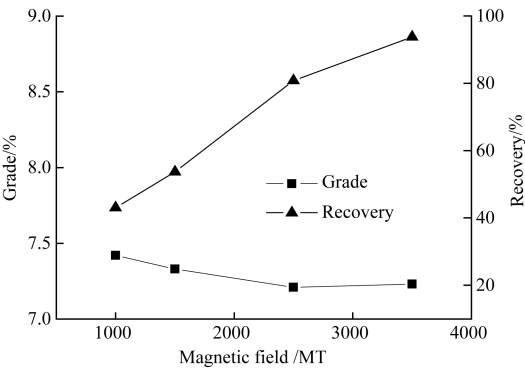


图 4 磁场强度对精矿品位与回收率影响

Fig. 4 Effect of magnetic field intensity on grade and recovery of concentrate

表 5 湿式磁选实验结果/%

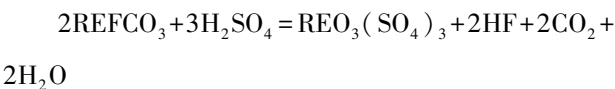
Table 5 Magnetic separation test results/%

Matrix	Products	Yield	REO grade	Recovery
Normal (2 mm)	Magnetics	44.76	7.03	43.80
	Non-magnetics	55.24	7.31	56.20
	Feed	100.00	7.18	100.00
Fine (1 mm)	Magnetics	51.97	7.23	52.04
	Non-magnetics	48.03	7.21	47.96
	Feed	100.00	7.22	100.00

2.2 化学分选实验

2.2.1 直接酸浸实验

矿石中的氟碳铈矿在硫酸体系下会发生以下反应:



据此进行酸浸探索实验研究,采用水浴加热浸

表 7 焙烧温度实验结果/%

Table 7 Effect of roast temperature on leaching rate of RED/%				
T/℃	Product	Yield/%	REO grade/%	Leaching rate/%
300	Residues	41.80	2.85	83.52
	Feed	100.00	7.23	100.00
400	Residues	41.40	1.83	89.52
	Feed	100.00	7.23	100.00
500	Residues	41.80	1.66	90.40
	Feed	100.00	7.23	100.00
600	Residues	40.80	2.10	88.15
	Feed	100.00	7.23	100.00

3 结论

- 1.实验样品稀土含量高,有用矿物与粘土胶结严重,粒度极细,综合回收难度大。
- 2.物理分选实验中,重选、絮凝浮选、干湿磁选等探索性研究均无法有效回收稀土矿物。
- 3.化学分选实验中,采用水浴加热浸出的方法,在硫酸浓度 5 mol/L,搅拌时间 40 min,浸出温度 90 ℃,矿浆浓度 20%,搅拌转速 430 rpm 的条件下,通过四组平行实验,可以获得浸出率为 85.85%实验结果,样品焙烧活化后,浸出效果更佳。

参考文献:

[1] 谢锋斌,李颖,陆挺,等.未来全球稀土供需格局分析[J].中国矿业,2014,23(10):5-8.
Xie F B, Li Y, Lu T. Analysis of future global rare earth supply and demand pattern [J]. China Mining Magazine, 2014,23(10):5-8.

[2] 闫包成,安忠梅,郝戊.我国稀土产业可持续发展的战略思考[J].开发研究,2011,36(2):43-46.
Yan B C, An Z M, H W. Strategic thinking on sustainable development of rare earth industry in China [J]. Research on Development, 2011,36(2):43-46.

[3] 薛峰.论我国稀土产业应走可持续发展之路[J].稀土信息,2008,24(8):26-28.
Xue F. Rare earth industry of China should take the road

of sustainable development [J]. Rare Earth Information, 2008,24(8):26-28.

[4] Gromet L P, Silver L T. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1983,47(5):925-939.

[5] U. Köbler, Ch. Sauer. Properties of compounds with tri-valent rare earth elements [M].Part C: Hexagonal Ferrites. Special Lanthanide and Actinide Compounds [C]. Springer Berlin Heidelberg, 1982.175-183.

[6] 李沛伦.稀土矿中伴生萤石和重晶石的综合回收实验研究及机理初探[D].昆明:昆明理工大学,2014.2-18.
Li P L. Study on the comprehensive recovery of fluorite and barite in the rare earth ore and theory researching [D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology,2014.2-18.

[7] 王成行.碱性岩型稀土矿的浮选理论与应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2013.5-9
Wang C H. Study on flotation theory and application of alkaline rock type rare earth ore [D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology,2013.5-9.

[8] 张巍.西南某稀土尾矿选矿预富集工艺实验[J].现代矿业,2016,32(2):63-65,70.
Zhang W. Beneficiation preenrichment process experiment on a rare earth tailing in southwest China [J]. Modern Mining,2016,32(2):63-65,70.

[9] 刘佳,李梅,柳召刚,等.包头混合稀土精矿络合浸出的研究[J].中国稀土学报,2012,30(6):673-679.
Liu J,Li M,Liu S G,et al. Coordination leaching of Bao-tou mixed rare earth concentrate [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths,2012,30(6):673-679.

[10] 王晴,王帅,周纯洁.稀土提取与分离技术研究进展[J].应用化工,2015,44(2):336-339,354.
Wang Q, Wang S, Zhou C J. Research progress on extraction and separation of rare earth [J]. Applied Chemical Industry,2015,44(2):336-339,354.

[11] 李小娜,杨云萍,张雨田.悬振选矿机对微细粒矿物的选矿技术研究与应用实践[J].矿山机械,2016,44(3):4-8.
Li X N,Yang Y P,Zhang Y T. Research and application

practice on micro-fine mineral separation technology by suspended vibration separator [J]. Mining & Processing Equipment, 2016, 44(3): 4-8.

[12] 洪秋阳, 李波, 梁冬云. 氟碳铈矿型稀土矿石工艺矿物学研究[J]. 稀土, 2015, 36(4): 148-151.

Hong Q Y, Li B, Liang D Y. Process mineralogy of a rare earth ore dominated by bastnaesite [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(4): 148-151.

Study on the Mineral Processing Technology for Rare Earth Ore Slurry

LI Pei-lun^{1,2,3}, QIU Xian-yang^{1,2,3*}, HU Zhen^{1,2,3}

(1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510651, China;
2. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510651, China;
3. The Key Laboratory for Mineral Resources R&D and Comprehensive Utilization of Guangdong, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Content of REO in rare earth ore slurry is up to 7.23%, and 80% of it exists in particle size smaller than 0.005 mm. Rare earth in the slurry exists as bastnaesite. Physical beneficiation and chemical processing test on the slurry were conducted. The results showed that by heating in water bath, under conditions of acid dosage 5 mol/L, leaching time 40 min, temperature 90 °C, pulp density 20% and rotation speed 430 rpm, REO grade of residue was 2.15%, and leaching rate of REO reached 85.85%.

Key words: rare earth ore; slurry; acid leaching