

四川某低品位稀土尾矿回收稀土实验研究

周政, 熊文良, 张丽军, 陈达, 蔺慧杰, 欧阳安妮

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川省稀土技术创新中心, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。本研究以四川某稀土尾矿为研究对象, 通过工艺矿物学研究表明尾矿中稀土金属成分的分布矿物较一致, 主要存在矿物为氟碳铈矿及氟碳钙铈矿。由于样品中稀土品位较低, 仅为 1.06%, 采用重选工艺对尾矿中的稀土矿物进行预富集, 以达到降低选矿成本的目的。对预富集的产品开展浮-磁工艺研究, 捕收剂采用自主研发的植物基部分取代氨基苯环的绿色高效药剂 RF802, 抑制剂采用水玻璃, 经一粗三精一扫的浮选工艺和强磁选工艺, 可获得 REO 品位为 53.63%、回收率为 70.54% 的稀土精矿, 实现了该低品位稀土尾矿中稀土矿物的有效回收利用。

关键词: 矿物加工工程; 稀土尾矿; 预富集; 浮选; 磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.010

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0066-05

稀土是国家重要的战略资源, 稀土工业产品广泛应用于国民经济和国防各个领域, 不仅对传统产业技术进步和优化升级产生重大影响, 而且已经成为发展高端制造、节能环保、新能源等战略性新兴产业不可缺少的关键材料^[1-3]。我国稀土储量虽然是世界第一, 但经过半个多世纪的超强度开采, 稀土资源保有储量及保障年限不断下降, 在全球的占有率呈逐年下降趋势, 从 1992 年的 80% 减少到 2015 年的 42%, 至 2020 年稀土储量全球占比仅为 36.67%^[4-6]。开展稀土尾矿中稀土

回收实验研究, 不仅可以提高稀土矿物的回收率, 还可以减少尾矿堆存量, 具有显著的经济和环境效益^[7-8]。

1 实验原料和实验方案

1.1 实验原料

实验所用尾矿取自四川某稀土选厂, 为确定实验样品中各元素的含量, 对该尾矿进行了化学多元素分析, 分析结果见表 1。

表 1 样品化学多项分析结果/%
Table 1 Results of chemical multielement analysis of sample

TREO	SrO	CaF ₂	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S	K ₂ O	MnO	TiO ₂	ThO ₂	Zn	Pb	CaO
1.06	10.77	17.39	3.59	20.24	7.30	1.08	2.88	1.65	2.66	0.14	0.23	0.0032	0.023	0.014	18.12

由表 1 可看出, 除了稀土矿物可以选矿回收外, 尾矿中伴生的萤石和锶矿物也可以考虑综合回收利用。尾矿中 SiO₂ 含量较高, 表明尾矿中主要脉石矿物为硅酸盐类矿物。

通过矿石光、薄片的显微镜观察研究表明, 样品中稀土金属成分的分布矿物较一致, 其主要

的存在矿物为氟碳铈矿及氟碳钙铈矿, 80% 的稀土呈氟碳铈矿形式存在, 其余 20% 呈氟碳钙铈矿。样品中碳铈矿粗细分布不均, 呈零星散布或单体存在, 粒度中均可见到氟碳铈矿与碳酸盐矿物、长石、石英、重晶石或天青石和萤石组成的连生体, 偶见与重晶石或天青石

收稿日期: 2023-06-08

基金项目: 四川省科技计划项目 (2022JDR0355, 2022ZHCG0124, 2022ZYD0126)

作者简介: 周政 (1990-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事稀土矿物资源清洁高效利用研究。

组成的连生体。氟碳铈镧矿呈细粒分布于萤石、天青石中，部分沿萤石等矿物的粒间空隙呈毛刺状晶簇分布，在后期形成的玉髓中氟碳铈镧矿沿硅质晶簇呈环带状，这部分氟碳铈镧矿的产出表现为在后期离析出的稀土成分具有很强的再结晶能力。但由于其结晶环境以及物质供应的条件限制，新生成的矿物多呈细小晶体出现，这部分氟碳铈镧矿在选矿作业中回收难度较大。

1.2 实验方案

根据尾矿中稀土矿物的物化性质，考虑到尾矿中 REO 品位较低，本次研究首先选择合适的预富集工艺对尾矿中的稀土进行预富集，以达到降低选矿成本的目的。对预富集的样品采用浮选-强磁工艺回收稀土，浮选-强磁工艺通过自主研发的 RF802 捕收剂的螯合作用，增大细粒级稀土矿物表观粒度尺寸，强化细粒稀土矿物高效回收和富集，通过抑制剂的靶向吸附，增大脉石矿物的亲水性，强化脉石矿物与稀土矿物的分离，通过浮选形成稳定的稀土疏水聚团，人为增大稀土粗细集合体与脉石间的磁性差异，稀土疏水聚团再经加密网状介质高梯度强磁选机进行磁选提纯，最终得到稀土精矿^[9]。

2 选矿实验

2.1 稀土预富集实验

根据稀土矿物的物化性质，考虑到尾矿中 REO 品位较低，本次研究采用强磁选和重选工艺对尾矿中的稀土进行预富集实验，实验流程见图 1，以达到降低选矿成本的目的，并对比两种工艺的优劣，选择合适的预富集工艺。尾矿进行强磁预富集时，尾矿不磨矿可获得 REO 品位 7.05%，REO 回收率 22.25% 的强磁精矿，回收率较低，尾矿磨矿后进行强磁选，精矿中稀土回收率提升到 32.45%，但增幅不显著，综合考虑，不采用强磁选作为该尾矿中稀土的预富集工艺。采用摇床预富集，实验结果见图 2。

由图 2 结果可看出，采用摇床重选预富集工艺可对尾矿中的稀土矿物进行有效的预富集，随着磨矿细度的增加，摇床精矿产率以及回收率呈下降趋势，由不磨矿时摇床精矿产率 28.87%，REO 回收率 69.36% 下降至 -0.074 mm 60% 时摇床精矿产率 18.56%，REO 回收率 58.77%，精矿品位则呈上升趋势，由不磨矿时摇床精矿 REO 品位 2.87% 上升至 -0.074 mm 60% 时 REO 品位 3.54%。

综合考虑精矿产率以及回收率，选择尾矿不磨矿进行摇床重选预富集。

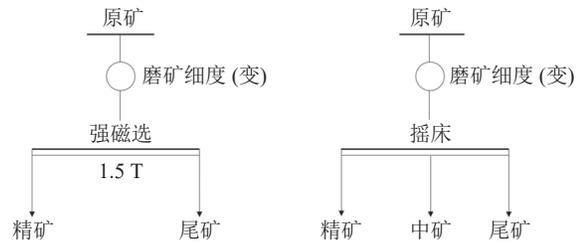


图 1 预富集探索实验流程
Fig.1 Test flow of preconcentration

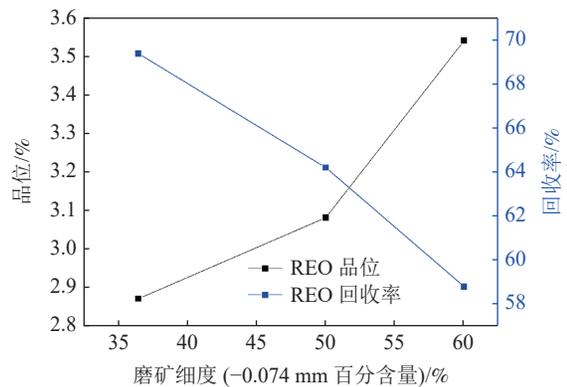


图 2 摇床预富集实验结果
Fig.2 Test results of shaking table preconcentration

2.2 稀土浮选实验

稀土选矿实验以摇床重选所制精矿样品为研究对象，以浮选为主要手段，辅以强磁选工艺，考察稀土回收利用情况。

2.2.1 磨矿细度实验

磨矿是以解离有用矿物和脉石矿物为目的，使有用矿物和脉石矿物在磨矿过程中得到充分解离，提高后续选别作业的可选性。磨矿作业一方面决定着分选矿物的粒度分布特征和单体解离度，另一方面也直接影响着分选作业的分选效果，因此合理的磨矿细度是分选的关键^[10]。固定浮选药剂条件，考察不同磨矿细度对稀土浮选的影响。实验流程见图 3，实验结果见图 4。

由图 4 结果可看出，随着磨矿细度的增加，精矿品位呈先增加后降低的趋势，精矿回收率则逐渐增加；当磨矿细度从 -0.074 mm 75% 增加至 -0.074 mm 85% 时，精矿回收率从 68.80% 增加至 69.51%，增幅不大，而精矿品位从 13.68% 降低至 11.59%；从浮选现象上看，过细的磨矿细度恶化了浮选环境。综合考虑，选择磨矿细度为 -0.074 mm 75% 比较合适。

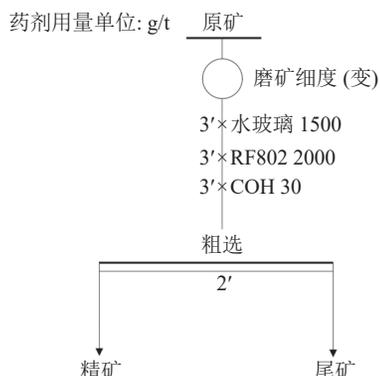


图3 磨矿细度实验流程

Fig.3 Test flow of grinding fineness

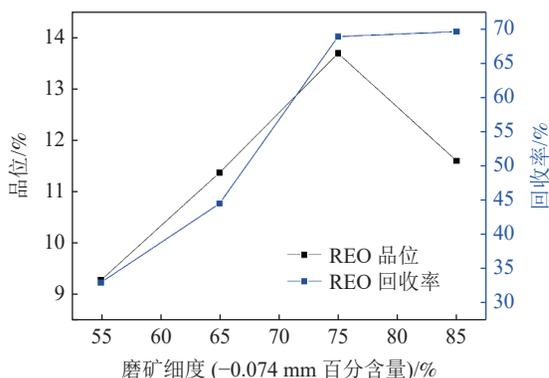


图4 磨矿细度实验结果

Fig.4 Test results of grinding fineness

2.2.2 水玻璃用量实验

水玻璃是非硫化矿浮选时广泛使用的石英及硅酸盐矿物抑制剂，同时也有矿泥分散的作用，由于水化性很强的 HSiO_3^- 离子和硅酸分子及胶粒吸附在矿物表面上，使矿物表面呈现亲水性，而受到抑制，同时，荷负电硅酸胶粒及 HSiO_3^- 吸附在矿泥表面，使这些带有相同电荷的矿泥粒子互相排斥，处于稳定的分散状态。由于尾矿样品中含有黄铁矿等硫化矿物，在确定了磨矿细度的基础上，浮选脱硫后再开展稀土浮选水玻璃用量实验。实验流程见图5，实验结果见图6。

由图6结果可看出，随着水玻璃用量的增加，精矿品位从3.52%呈逐渐上升至15.54%，精矿回收率则呈先增加后降低的趋势，在水玻璃用量1500 g/t时达到峰值。当水玻璃用量较小时，矿浆pH值较低，不利于稀土矿物的上浮；当水玻璃用量过大时，稀土矿物也受到了抑制。综合考虑，合适的水玻璃用量为1500 g/t。

2.2.3 捕收剂用量实验

RF802系列捕收剂是由中国地质科学院矿产综合利用研究所自行研制的新型稀土捕收剂。该

药剂具有易于分散、无腐蚀性、毒性小等特点，可于阴凉处长期储存，对稀土矿物有良好的选择性和捕收性，能够用于稀土矿、特别是矿泥含量大、矿物嵌布粒度细、脉石矿物复杂的稀土矿浮选，应用时对浮选体系的温度及酸碱度无严格要求，适用性强，具有较好的市场推广价值。在确定了水玻璃用量的基础上，开展了捕收剂RF802的用量实验，以确定合适的捕收剂用量。实验流程见图7，实验结果见图8。

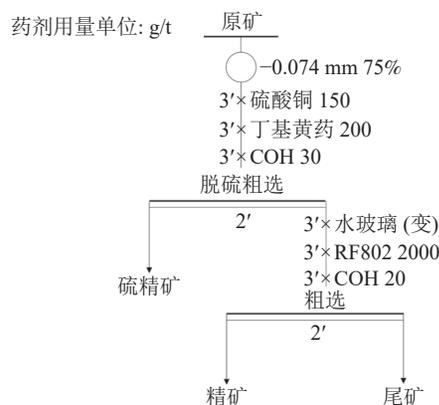


图5 水玻璃用量实验流程

Fig.5 Test flow of sodium silicate dosage

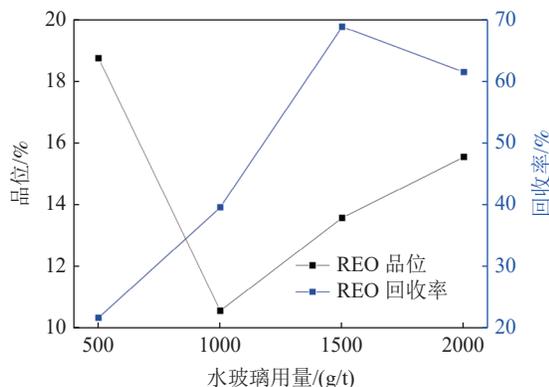


图6 水玻璃用量实验结果

Fig.6 Test results of sodium silicate dosage

由图8结果可看出，随着捕收剂用量的增加，精矿回收率呈上升趋势，当药剂用量为1000 g/t时，精矿回收率为38.58%，药剂用量增加至为2500 g/t时，精矿回收率为69.71%。精矿品位则呈先增加后降低的趋势，当捕收剂用量大于2000 g/t时，精矿回收率增幅不大，而精矿品位有所降低，可见过量的捕收剂导致选择性变差。综合考虑，合适的捕收剂用量为2000 g/t。

2.2.4 闭路实验

参考确定的粗选较佳药剂用量，确定了实验稀土矿浮选工艺精扫选的药剂用量，并进行了浮

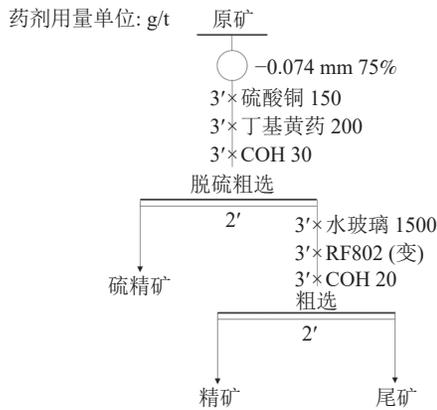


图7 捕收剂用量实验流程
Fig.7 Test flow of collector dosage

选开路实验，以检验药剂制度的合理性，在开路实验的基础上，又进行了入浮物料的浮选闭路实验研究，以查明中矿返回对浮选指标的影响，调

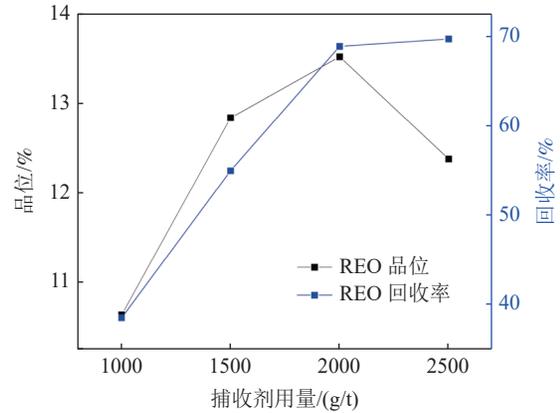


图8 捕收剂用量实验结果
Fig.8 Experimental results of collector dosage

整因中矿循环引起的药剂用量变化，检查和校对所拟定的浮选流程，确定可能达到的浮选指标，浮选闭路实验流程见图9，实验结果见表2。

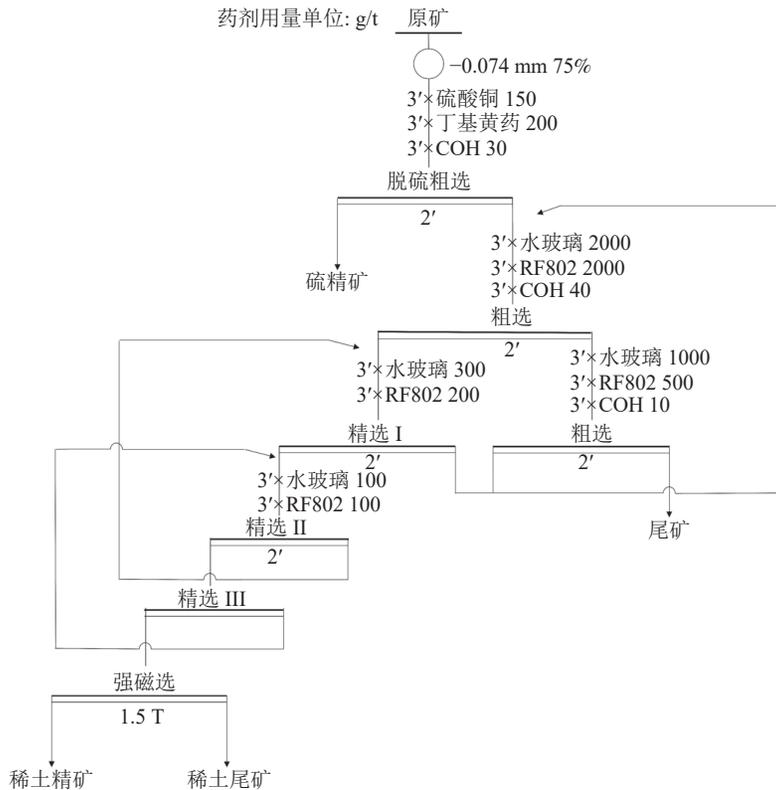


图9 闭路实验流程
Fig.9 Flow chart of closed circuit test

由于矿石性质复杂，在闭路浮选过程中，随着中矿的返回，中矿中矿泥以及残留药剂对浮选作业造成了不良的影响，经多次尝试后，增加了水玻璃用量和起泡剂用量，最终获得了比较理想的实验指标。由表2可看出，闭路实验获得的浮选精矿经强磁选作业后，可获得 REO 品位 53.63%、作业回收率 70.54% 的稀土精矿，实验结果比较理想。

表2 闭路实验结果
Table 2 Test results of closed circuit

产品名称	产率/%	REO品位/%	REO回收率/%
硫精矿	4.90	3.08	5.48
稀土精矿	3.63	53.63	70.54
稀土尾矿	2.02	1.22	0.89
尾矿	89.45	0.71	23.09
给矿	100.00	2.76	100.00

3 结 论

(1) 尾矿中稀土矿物呈氟碳铈镧矿和氟碳钙铈镧矿存在, 以单体颗粒分布为主, 但有部分稀土矿物呈细分散状分布, 对稀土的回收有一定影响。伴生的萤石、锶也可以考虑综合回收利用。

(2) 尾矿样品中稀土品位较低, 仅有 1.06%, 对比了强磁选和摇床预富集工艺, 由于强磁选回收率较低, 实验采用摇床进行预富集, 可得到 REO 品位 2.87%, REO 回收率 69.36% 的摇床精矿。

(3) 针对摇床精矿, 在合理药剂制度条件下进行了一粗三精一扫浮选闭路实验, 浮选精矿通过强磁选进一步提质降杂, 最终可获得 REO 品位 53.63%、REO 回收率 70.54% 的稀土精矿产品, 实现了低品位稀土尾矿的回收利用, 有助于尾矿减排, 生产企业提质增效。

参考文献:

- [1] 任旭东. 我国稀土矿产资源开采利用现状及发展策略浅析[J]. *轻金属*, 2012(9):8-11.
REN X D. Analysis of the current situation and development strategy of rare earth mineral resources exploitation and utilization in China[J]. *Light metals*, 2012(9):8-11.
- [2] 干勇, 彭苏萍, 毛景文, 等. 我国关键矿产及其材料产业供应链高质量发展战略研究[J]. *中国工程科学*, 2022, 24(3):1-9.
GAN Y, PENG S P, MAO J W, et al. Research on high-quality development strategy of supply chain of key mineral and its materials industry in China[J]. *China Engineering Science*, 2022, 24(3):1-9.
- [3] 翟明国. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. *中国科学基金*, 2019, 33(2):106-111.
HUO M G. Strategic key metal mineral resources: current

situation and problems[J]. *China Science Foundation*, 2019, 33(2):106-111.

[4] 王盼盼, 陈林, 杨晓军, 等. 四川典型轻稀土赋存状态[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):60-64.

WANG P P, CHEN L, YANG X J, et al. Study on occurrence of rare earth in Dalucao, Dechang, Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):60-64.

[5] 文登学. 白云鄂博稀选尾矿中铈的回收实验[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):121-126.

WEN D X. Experiment of recovery of niobium in the tailings of Baiyun Ebo[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):121-126.

[6] 黄雯孝, 卢可可. 攀西钒钛磁铁矿尾矿中钨的提取工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):135-139.

HUANG W X, LU K K. Study on scandium extraction technology for Panxi vanadium titanium magnetite tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):135-139.

[7] 邓善芝, 邓杰, 熊文良, 等. 某稀土尾矿综合利用技术研究[J]. *稀土*, 2018(4):77-85.

DENG S Z, DENG J, XIONG W L, et al. Research on comprehensive utilization technology of rare earth tailings[J]. *Rare earth*, 2018(4):77-85.

[8] 秦玉芳, 马莹, 李娜. 白云鄂博尾矿库及其资源利用研究概况[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):100-109.

QING Y F, MA Y, LI N. Research situation of Baiyun Obo tailings pond and its resource utilization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):100-109.

[9] 熊文良, 邓善芝, 曾小波, 等. 稀土矿的“浮团聚-磁选”新技术研究[J]. *稀土*, 2015, 36(6):61-67.

XIONG W L, DENG S Z, ZENG X B, et al. Research on new technology of floating agglomeration-magnetic separation of rare earth ore[J]. *Rare earth*, 2015, 36(6):61-67.

[10] 袁帅. 东鞍山贫赤铁矿石阶段磨选新技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.

YAN S. Research on new technology of stage grinding and separation of poor hematite ore in Donganshan[D]. Shenyang: Northeast University, 2015.

Experimental Study on the Recovery of Rare Earth from a Low Grade Rare Earth Tailings in Sichuan

Zhou Zheng, Xiong Wenliang, Zhang Lijun, Chen Da, Lin Huijie, Ouyang Anni

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Technical Innovation Center of Rare Earth Resources, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. This study focuses on a rare earth tailing in Sichuan province. Mineralogy research shows that the distribution minerals of rare earth metal composition in the tailing are relatively consistent and the main minerals are bastnasite and synchisite. For the reason that the low grade of rare earth in the sample, only contains 1.06%, the gravity separation process is adopted to preconcentrate the rare earth minerals in the tailing to reduce the cost of processing. The floating-magnetic process is carried out on the preconcentration product with a self-developed mixed collector and water glass as inhibitor. The combined flotation process of "one roughing-one sweeping-three cleanings" and high intensity magnetic separation could obtain a rare earth concentrate with REO grade of 53.63% and recovery of 70.54% which successfully achieves the recycling rare earth from the low-grade rare earth tailings.

Keywords: Mineral processing engineering; Rare earth tailing; Preconcentration; Flotation; Magnetic separation