

华阳川铀钍铅低品位多金属矿选矿综合回收技术研究

刘志超^{1,2}, 李春风¹, 贾秀敏^{1,2}, 李广¹, 强录德¹, 马嘉¹, 武翠莲¹, 唐宝彬¹

1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;
2. 自然资源部放射性稀有矿产重点实验室, 北京 101149

中图分类号: TD983 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)03-0132-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.03.019

摘要 针对华阳川低品位铀钍铅多金属矿, 首先利用重选将矿石中的铀钍铅有价金属进行预富集, 通过预先筛分、阶段磨矿等方式减少矿石泥化, 提高了有价金属的重选回收率; 然后从重选精矿中回收伴生的方铅矿和磁铁矿, 得到了放射性和品位均合格的铅精矿和铁精矿, 实现了伴生金属的综合回收; 最后采用苯甲羟肟酸作为捕收剂直接浮选铀钍铀矿, 获得了高回收率和高品位的铀钍精矿。最终指标为: 铅精矿产率 0.67%, 铅品位 57.85%, 回收率 69.48%; 铁精矿产率 3.05%, 铁品位 64.50%, 回收率 65.87%; 铀钍精矿产率 1.76%, 铀品位 0.702%, 回收率 77.89%, 钍品位 0.695%, 回收率 72.55%。

关键词 多金属矿; 铀钍铀矿; 预富集; 综合回收; 苯甲羟肟酸; 浮选

引言

华阳川铀钍铅多金属矿属于“大规模、低品位、多矿种、易开采、潜力大”的综合矿床, 矿床中铀、钍、铅等金属储量巨大, 其中, 五氧化二铀资源量 3.8 万 t, 铅资源量 88.9 万 t, 但各有用组分品位较低, 其中铀品位 0.016%, 钍品位 0.017%, 铅品位 0.56%, 都在边界品位以下, 任何单一元素都达不到经济开发的价值, 只有通过选矿大幅度提高各有价金属的品位, 实现综合利用, 该矿床才可能具有开发价值^[1-2]。

矿石中的主要有用矿物为铀钍铀矿, 其具有难浸出、试剂成本高的特点, 为了降低生产成本, 必须通过浮选进一步富集, 大幅度提高铀品位, 降低后续水冶矿石处理量。查阅国内外相关文献, 前期研究均是采用重选将铀钍铀矿进行初步富集, 然后采用反浮选的方法提高铀品位, 由于目标矿物针对的不是铀矿物, 得到的铀精矿中杂质矿物较多, 铀品位仍然较低, 只有 0.18% 左右, 后续的铀水冶矿石处理量依然较大^[3-4]。此外由于矿石具有放射性, 伴生的磁铁矿、方铅矿在选矿综合回收时, 选矿产品的放射性容易超标。针对以

上问题, 本试验研究了铀钍铀矿直接浮选技术, 优选铀钍铀矿的高效捕收剂, 以期获得高回收率和高富集比的铀钍精矿, 大幅度降低后续浸出的矿石处理量和试剂消耗; 开展伴生有价金属综合回收和放射性脱除试验, 以获得品位及放射性均合格的铅精矿和铁精矿产品, 提高矿床的综合利用价值, 为该矿床的经济开发提供技术支撑。

1 矿石性质

矿石主要由方解石、长石、石英、磁铁矿、含铀重晶石、黄铁矿、方铅矿、榍石、霓辉石、角闪石、黑云母和铀钍铀矿等矿物组成。可工业利用的主要矿物为方铅矿、铀钍铀矿和磁铁矿。93.25% 的铀赋存于铀钍铀矿中, 5.72% 的铀赋存于晶质铀矿中, 其他的铀以类质同象形式存在于长白矿、独居石、褐帘石、磷灰石、天青石和榍石中。89.00% 的 Pb 赋存于方铅矿中, 其余的铅以白铅矿的形式存在^[5-8]。原矿荧光分析结果见表 1, 原矿主要元素化学分析结果见表 2。

由表 1 和表 2 分析结果可知, 该矿石中有价金属的含量均较低, 铀与钍赋存于铀钍铀矿中, 二者的含量

收稿日期: 2021-03-22

基金项目: 中核集团“龙腾 2020”科技创新计划-中核科发[2016]314 号

作者简介: 刘志超(1983-), 男, 山东栖霞人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为放射性金属矿选矿。Email: zcliu1006@sina.com。

通信作者: 李广(1973-), 男, 河北保定人, 硕士, 正高级工程师, 主要从选矿技术研究。Email: hmlghappy@163.com。

表 1 原矿 X 荧光分析结果

Table 1 XRF analysis results of raw ore

元素	U	Si	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	S
含量/%	0.014	24.18	7.61	0.66	5.88	2.4	4.63	1.22	1.09
元素	P	Sr	Ba	Mn	F	Pb	Ti	Nb	La
含量/%	0.11	1.13	0.94	0.20	0.11	0.60	0.16	0.016	0.015

表 2 原矿主要元素化学分析结果

Table 2 Chemical analysis results of main elements in raw ore

元素	U	Nb	Pb	Fe	S	Sr	Al	Ca
含量/%	0.016	0.017	0.56	2.99	0.93	1.24	4.63	7.39
元素	Mg	Mn	P	Ba	K	Si	Na	Ti
含量/%	0.64	0.46	0.08	1.69	3.46	28.47	1.41	0.18

接近,分别为 0.016%、0.017%,铅含量 0.56%,铁含量 2.99%,在分选时要考虑综合回收。

2 试验方案设计

华阳川铀钽铅多金属矿中可综合回收的有用矿物种类多,有用元素品位低,单一的选矿方法难以对有用矿物进行充分地分离富集,针对不同矿物的特性组合使用多种选矿方法,分步分批进行回收。矿石中有用矿物大部分为比重较大的矿物,首先对原矿进行重选,丢弃大部分轻矿物,使有用矿物得到初步富集,再从重选精矿中进一步分离富集有价矿物;硫化矿的可浮性好,与氧化矿之间易于分离,因此优先从重选精矿中浮选出硫化矿,硫化矿主要是方铅矿和黄铁矿,通过进一步分离得到铅精矿;选出硫化矿后的重选精矿中主要是氧化矿,有用矿物有磁铁矿和铀钽铀矿,磁铁矿磁性

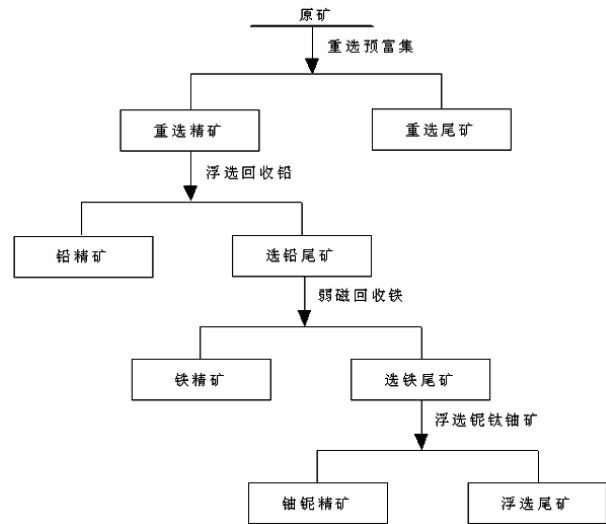


图 1 华阳川铀钽铅低品位多金属矿选矿综合回收原则工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of comprehensive recovery principle for Huayangchuan low grade U - Nb - Pb polymetallic ore

较强,采用弱磁选回收,将磁铁矿先分选出来,可以降低后续铀钽铀矿浮选捕收剂的消耗,提高铀钽铀矿的质量;最后优选铀钽铀矿高效捕收剂,直接浮选铀钽铀矿,得到高品位和高回收率的铀钽铀矿。华阳川铀钽铅低品位多金属矿选矿综合回收原则工艺流程见图 1。

3 试验结果与讨论

3.1 重选预富集试验研究

矿石中脉石矿物主要有方解石、长石、石英和黑云母等,它们的密度在 2.5 ~ 2.9 g/cm³ 之间,有用矿物铀钽铀矿、方铅矿、磁铁矿密度多在 4.5 g/cm³ 以上,因此可以通过重选将有用矿物进行预富集。为了减少矿石泥化,提高有用矿物的重选回收率,采用预先筛分—阶段磨矿—阶段分选的重选工艺,选用螺旋溜槽进行粗选,螺旋溜槽粗精矿再磨后分级, +0.15 mm 粒级和 -0.15 + 0.045 mm 粒级矿石分别采用摇床进行分选,为了提高 -0.045 mm 粒级矿石中有价金属的回收率采用离心选矿机进行分选。重选预富集工艺流程见图 2,试验结果见表 3 所示。

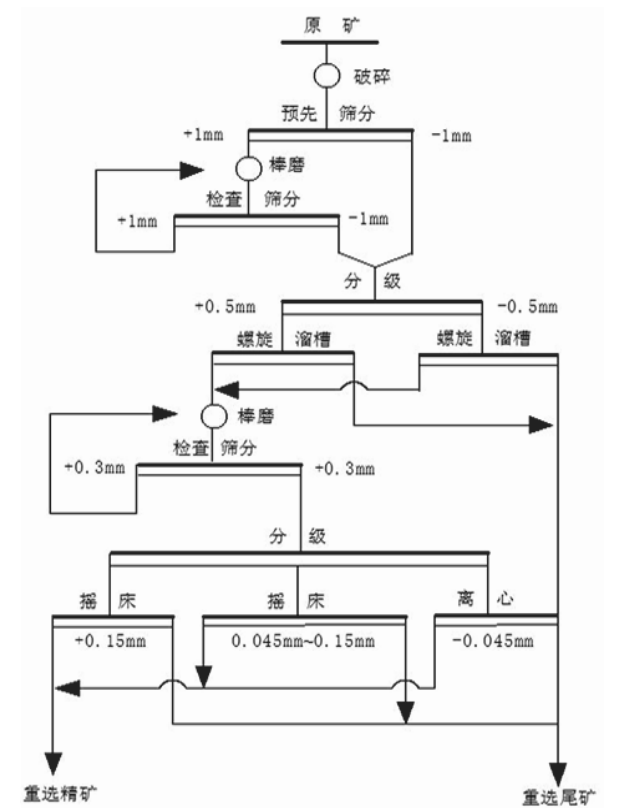


图 2 重选预富集工艺流程

Fig. 2 Process flow of gravity separation preconcentration

表3 重选预富集试验结果

Table 3 Test results of gravity separation and preconcentration

重选产品	产率 /%	品位/%				回收率/%			
		U	Nb	Pb	Fe	U	Nb	Pb	Fe
重选精矿	19.38	0.070	0.071	2.41	11.64	84.88	81.03	84.04	75.46
重选尾矿	80.62	0.003	0.004	0.11	0.91	15.12	18.97	15.96	24.54
原矿	100.00	0.016	0.017	0.56	2.99	100.00	100.00	100.00	100.00

表3 试验结果表明,通过合理的重选工艺和设备,可以将矿石中的有用元素有效预先富集,U、Nb、Pb、Fe 分别富集了 4.38、4.18、4.30 和 3.89 倍,U、Nb、Pb 回收率都大于 80%,可以抛弃产率 80.62% 的尾矿,大幅度降低了后续处理矿石量。

3.2 综合回收伴生有价金属试验研究

(1) 浮选回收铅试验研究

重选精矿中 80% 以上的铅是以方铅矿的形式存在,属于易浮选矿物。但浮选过程中部分铀矿物可能进入铅精矿中,导致放射性超标,因此在浮选铅的同时开展了铅精矿放射性脱除的研究。通过对重选精矿再磨,使方铅矿充分单体解离,在浮选过程中添加淀粉和水玻璃作为铀矿物的抑制剂,选用乙硫氮作为方铅矿的捕收剂,并通过强磁能进一步脱除铅精矿中夹杂的弱磁性铀矿物。铅回收工艺流程见图 3,试验结果见表 4 所示。

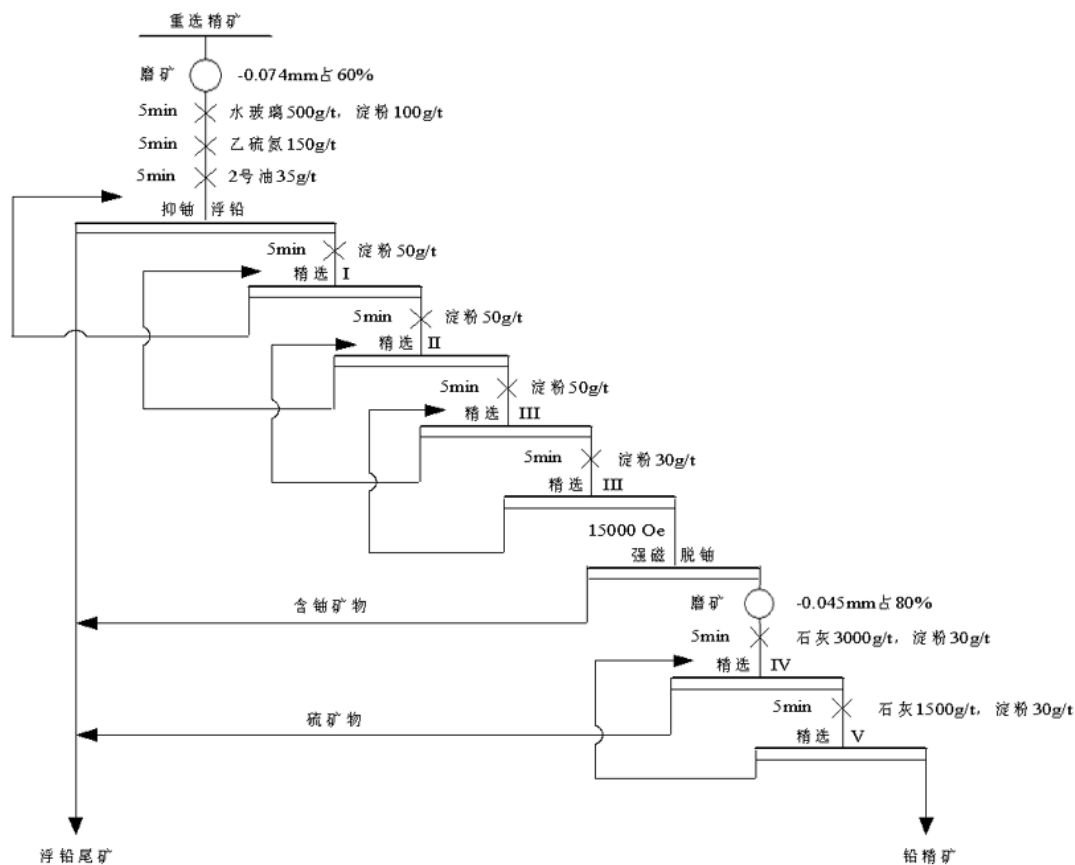


图3 铅回收工艺流程

Fig. 3 Process flowsheet of lead recovery principle

表4 铅回收试验结果

Table 4 Test results of lead recovery

选矿产品	产率 /%	品位/%				回收率/%			
		Pb	U	Nb	Fe	Pb	U	Nb	Fe
铅精矿	3.45	57.85	0.003	0.004	0.53	82.78	0.15	0.19	0.16
浮铅尾矿	96.55	0.43	0.072	0.073	12.04	17.22	99.85	99.81	99.84
重选精矿	100.00	2.41	0.070	0.071	11.64	100.00	100.00	100.00	100.00

表4 试验数据表明,通过浮选可以得到高品位的铅精矿,且铅精矿中铀的含量很低。浮选获得的铅精矿产率 3.45%,铅品位 57.85%,回收率 82.78%,铀品位 0.003%,回收率 0.15%。

(2) 磁选回收铁试验研究

浮铅尾矿中主要剩余磁铁矿和铌钛铀矿两种有用矿物,磁铁矿通过弱磁选回收。铌钛铀矿、晶质铀矿和独居石等铀矿物在弱磁场的条件不会进入磁选精矿,

因此在回收磁铁矿时,增加精选次数,可以减少铈矿物的夹带,防止放射性超标。铁回收工艺流程见图 4,试验结果见表 5 所示。

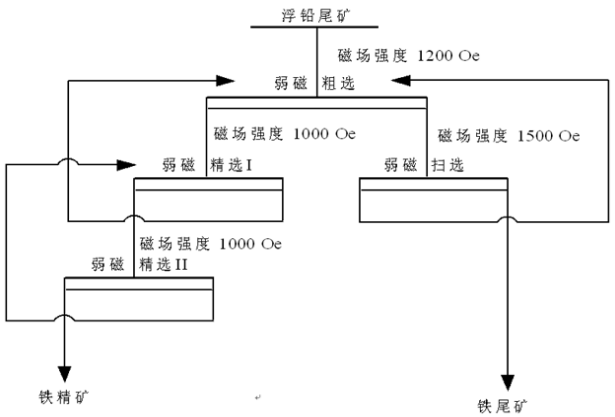


图 4 铁回收工艺流程
Fig. 4 Process flowsheet of iron recovery principle

表 5 铁回收试验结果

Table 5 Test results of iron recovery

选矿产品 / %	产率 / %	品位/ %				回收率/ %			
		Fe	U	Nb	Pb	Fe	U	Nb	Pb
铁精矿	16.32	64.5	0.003	0.004	0.08	87.43	0.65	0.83	3.04
铁尾矿	83.68	1.81	0.085	0.086	0.50	12.57	99.35	99.17	96.96
浮选尾矿	100	12.04	0.072	0.073	0.43	100.00	100.00	100.00	100.00

表 5 试验结果表明,通过磁选可以得到品位合格的铁精矿,且铁精矿中铈的含量很低。磁选得到的铁精矿产率 16.32%,铁品位 64.50%,回收率 87.43%,铈品位 0.003%,回收率 0.65%。

(3) 铅精矿和铁精矿放射性检测

对得到的铅精矿和铁精矿两种选矿产品进行了放射性检测,检测方法依据国家标准 GB/T 11743—2013,放射性检测结果见表 6。

表 6 放射性检测结果

Table 6 Radioactivity test results

检测项目	$^{238}\text{U}/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$^{226}\text{Ra}/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$^{232}\text{Th}/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$^{40}\text{K}/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$
国家标准	1 000	1 000	1 000	10 000
铅精矿	242	400	139	1 978
铁精矿	255	411	122	1 609

表 6 检测结果表明,铅精矿、铁精矿均符合我国《有色金属矿产品的天然放射性限值》(GB 20664—2006)中规定的天然放射性核素的限量值,放射性均合格,达到放射性豁免标准。

3.3 直接浮选铈钨矿试验研究

我国大多数铈钨矿一般不经过选矿,原矿中的铈品位达到 0.1% 以上时,采用直接浸出的方法回收铈。本研究针对矿石中铈品位低、水冶成高的问题,采用浮选法分离富集铈矿物,获得的高品位和高回收率的铈铈精矿,下一步可以直接送水冶工序回收铈。

铈钨铈矿的分子式为 $(\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{U})_{0.8887}(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Si})_2 \cdot 1.3731\text{H}_2\text{O}$, 含有 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 等高价金属离子,而羟肟酸类螯合捕收剂能与含 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 等金属离子的矿物表面作用,发生“O、O”型螯合或者“O、N”型螯合,分别形成五元环螯合物和四元环螯合物使目标矿物疏水,因此考察了羟肟酸类捕收剂对铈钨铈矿的浮选效果^[9-13]。

针对回收完铁后的重选精矿,优选苯甲羟肟酸作为铈钨铈矿的捕收剂,直接浮选铈钨铈矿,铈钨铈矿直接浮选工艺流程见图 5,试验结果见表 7。

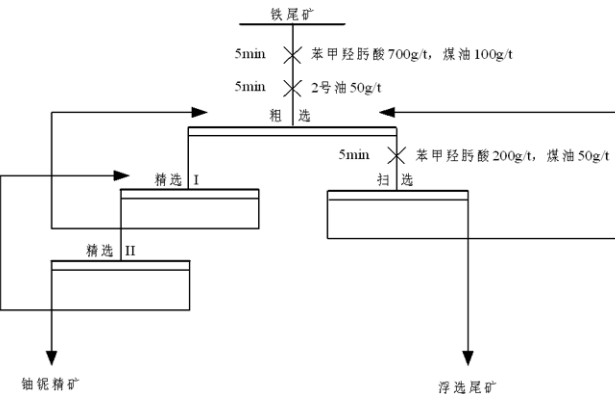


图 5 铈钨铈矿直接浮选工艺流程
Fig. 5 Process flowsheet of direct flotation of betafite

表 7 铈钨铈矿直接浮选试验结果

Table 7 Test results of direct flotation of betafite

选矿产品 / %	产率 / %	品位/ %				回收率/ %			
		U	Nb	Fe	Pb	U	Nb	Fe	Pb
铈钨精矿	11.23	0.702	0.695	1.96	0.45	93.02	91.50	12.16	10.11
浮选尾矿	88.77	0.007	0.009	1.79	0.51	5.98	8.50	87.84	89.89
铁尾矿	100.00	0.085	0.086	1.81	0.50	100.00	100.00	100.00	100.00

表 7 试验结果表明,直接浮选铈钨铈矿是可行的,苯甲羟肟酸是铈钨铈矿的高效捕收剂,可以得到高品位和高回收率的铈钨精矿。铈钨精矿浮选产率 11.23%,铈品位 0.702%,回收率 93.02%,钨品位 0.695%,回收率 91.50%。

3.4 全流程选矿综合回收试验结果

针对该铈钨铅低品位多金属矿,采用重选使有用

矿物得到了初步富集;然后分别通过浮选和磁选回收铅和铁,得到了放射性和品位均合格的铅精矿和铁精矿;最后直接浮选铌钽铀矿,获得了高富集比和高回收率的铌钽精矿。全流程选矿综合回收试验结果见表8。

表8 全流程选矿综合回收试验结果

Table 8 Test results of the comprehensive recovery of the whole process

选矿产品	产率 /%	品位/%				回收率/%			
		U	Nb	Pb	Fe	U	Nb	Pb	Fe
铌钽精矿	1.76	0.702	0.695	0.45	1.96	77.89	72.55	1.42	1.15
铅精矿	0.67	0.003	0.004	57.85	0.53	0.13	0.16	69.48	0.12
铁精矿	3.05	0.003	0.004	0.08	64.50	0.58	0.73	0.44	65.87
浮选尾矿	13.90	0.007	0.009	0.51	1.79	6.14	7.43	12.73	8.32
重选尾矿	80.62	0.003	0.004	0.11	0.91	15.26	19.14	15.93	24.54
原矿	100.00	0.016	0.017	0.56	2.99	100.00	100.00	100.00	100.00

表8 试验数据表明,通过选矿可以大幅度提高铌钽精矿中铀、铌的品位,铀品位从0.016%提高到0.702%,富集比43.9,回收率77.89%,铌品位从0.017%提高到0.695%,富集比40.9,回收率72.55%,铌钽精矿产率仅1.76%,可以大幅度降低后续水冶矿石处理量;综合回收了伴生金属铅和铁,铅精矿产率0.67%,铅品位57.85%,回收率69.48%,铁精矿产率3.05%,铁品位64.50%,回收率65.87%。

4 结论

(1) 华阳川铌钽铅低品位多金属矿采用合理的重选工艺可以抛弃80%以上的尾矿,有价金属得到有效预富集,铀、铌的重选回收率在80%以上。

(2) 采用矿石再磨、添加铀矿物抑制剂,强磁脱铀、增加精选次数等方法,可以有效降低铅精矿和铁精矿中铀矿物含量,获得品位和放射性均合格的铅精矿和铁精矿,实现了铅、铁的综合回收,增加了矿床的经济价值。

(3) 苯甲羟肟酸是铌钽铀矿的高效捕收剂,直接浮选铌钽铀矿是可行的,获得了高回收率和高品位的铌钽精矿,铌钽精矿浮选作业产率11.23%,铀品位0.702%,回收率93.02%,铌品位0.695%,回收率91.50%;铌钽精矿相对于原矿产率仅为1.76%,铀回收率77.89%,铌回收率72.55%,可以大幅度降低后续水冶矿石处理量,有利于降低生产成本。

参考文献:

- [1] 洪斌跃,彭瑞强,魏星星,等. 华阳川铀多金属矿床铀成矿地质特征[J]. 四川地质学报,2018(1):97-100.
- [2] 高成,康清清,江宏君,等. 秦岭造山带发现新型铀多金属矿:华阳川与伟晶岩脉和碳酸岩脉有关的超大型铀-钼-铅-稀土矿床[J]. 地球化学,2017(5):446-455.
- [3] 孟广寿,赵满常,李文霞,等. 低品位含铀钼钽矿选矿和综合利用的工艺研究[J]. 铀矿冶,1982(3):11-17.
- [4] 黄美媛. 某低品位铀钼铅矿综合利用试验[J]. 矿产保护与利用,2006(4):34-36.
- [5] 惠小朝,何升. 陕西华阳川铀、钼、铅多金属矿床工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2016(5):85-90.
- [6] 康清清,江宏君,李鹏,等. 陕西华阳川铀钼铅矿床矿石矿物学特征[J]. 东华理工大学学报:自然科学版,2018(2):111-123.
- [7] 武翠莲,刘志超,马嘉,等. 华阳川多金属矿床中铀的赋存状态研究[J]. 铀矿冶,2015(1):30-34.
- [8] 王守敬. 华阳川铀多金属矿床工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2019(4):116-120.
- [9] 高玉德,邱显扬,冯其明. 钼钽矿捕收剂的研究[J]. 广东有色金属学报,2003(2):79-82.
- [10] 王介良,曹钊,王建英,等. 辛基羟肟酸在氟碳铈矿表面的吸附机理[J]. 中南大学学报:自然科学版,2019(4):762-770.
- [11] 胡岳华,韩海生,田孟杰,等. 苯甲羟肟酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. 矿产保护与利用,2018(1):42-47.
- [12] SONG C, ZHOU YY, LIU QJ, et al. Effects of BaCl₂ on K-feldspar flotation using dodecyl amine chloride under natural pH [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(11): 2335-2340.
- [13] 邱显扬,高玉德. 苯甲羟肟酸与钼钽矿作用机理的研究[J]. 有色金属:选矿部分. 2005(6):37-40.

Study on Comprehensive Recovery Technology of Hua Yangchuan Low Grade U – Nb – Pb Polymetallic Ore

LIU Zhichao^{1,2}, LI Chunfeng¹, JIA Xiumin^{1,2}, LI Guang¹, QIANG Lude¹, MA Jia¹, WU Cuilian¹, TANG Baobin¹

1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;

2. Key Laboratory of Radioactive and Rare scattered Minerals, Ministry of Natural Resources, Beijing 101149, China

Abstract: For the Hua Yangchuan low – grade uranium niobium lead polymetallic ore, the valuable metals in the ore were preconcentrated by gravity separation, and the slime of ore was reduced by prescreening and stage grinding, which could improve the gravity separation recovery rate of valuable metals. Then the associated galena and magnetite were recovered from the gravity concentrate, and the lead concentrate and iron concentrate with qualified radioactivity and grade were obtained, which realized the comprehensive recovery of associated metals. Finally, benzohydroxamic acid was used as a collector to directly flotation betafite, and the uranium – niobium concentrate with high recovery and high grade was obtained. The final indicators were obtained with the lead concentrate yield of 0.67%, lead grade of 57.85%, lead recovery of 69.48%; iron concentrate yield of 3.05%, iron grade of 64.50%, iron recovery of 65.87%; uranium niobium concentrate yield of 1.76%, uranium grade of 0.702%, uranium recovery of 77.89%, niobium grade of 0.695%, niobium recovery of 72.55%.

Key words: betafite; polymetallic ore; preconcentration; comprehensive recovery; benzohydroxamic acid; flotation

引用格式:刘志超,李春风,贾秀敏,李广,强录德,马嘉,武翠莲,唐宝彬. 华阳川铀钼铅低品位多金属矿选矿综合回收技术研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 132 – 137.

Liu ZC, Li CF, Jia XM, Li G, Qiang LD, Ma J, Wu CL, and Tang BB. Study on comprehensive recovery technology of Hua Yangchuan low grade U – Nb – Pb polymetallic ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 132 – 137.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn