

某含硫萤石重晶石共伴生氟碳铈稀土矿硫脱除必要性及回收试验

文伟^{1,2}, 陈福林^{1,2}, 余新文^{1,2}, 何婷¹

(1. 四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081;
2. 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要: 对四川省冕宁某含硫萤石重晶石共伴生型氟碳铈稀土矿进行了矿石性质简述根据矿石性质, 进行了硫的脱除方案对比, 从理论上解释了试验结果; 并通过试验确定了该类型矿石硫脱除工艺和综合回收硫的药剂条件, 硫精矿产品中有效 S 含量达 46.34%, 有效 S 回收率为 96.95%。

关键词: 含硫; 共伴生; 硫脱除; 氟碳铈稀土矿

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.010

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0045-04

四川是我国第二大稀土资源省, 以轻稀土为特色, 主要分布于四川西部较为重要的轻稀土矿成矿带-攀西稀土成矿带, 该成矿带是我国单一氟碳铈矿成矿区及内生碱性岩热液型稀土成矿带^[1-3]。该成矿带长约 270 Km, 宽约 15 Km, 包括牦牛坪超大型、大陆槽特大型、木洛中型和里庄小型稀土矿床及一系列矿点及矿化点^[4]。该区稀土矿很多矿床富含含硫矿物, 其含硫矿物主要以黄铁矿形式存在, 部分矿体含方铅矿、闪锌矿、辉钼矿和少量的黄铜矿。黄铁矿易浮, 比重在 4.9~5.2, 其相对磁吸力为 0.203, 比磁化系数 $11.30-70.36 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$,

属弱磁性矿物^[5-6]。由于黄铁矿具上述物理性质, 从而使得氟碳铈稀土矿在回收过程中黄铁矿的存在影响选别指标。本文进行了含硫萤石、重晶石共伴生型氟碳铈稀土矿选矿试验研究, 为该类型矿石回收稀土及硫综合回收提供了技术基础。

1 矿石性质

1.1 化学多项分析

该样品采自于四川冕宁木洛稀土矿区。试验样品化学多项分析见表 1。

表 1 样品化学多项分析结果 /%

Table 1 Chemical multiple analysis results of samples

TREO	BaSO ₄	CaF ₂	SiO ₂	P	Fe ₂ O ₃	SrSO ₄	CaCO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	有效 S	K ₂ O	Na ₂ O	Pb
3.21	17.51	16.12	45.85	0.10	3.91	0.27	14.50	1.32	3.44	2.82	0.86	1.63	0.13

1.2 矿物组成

矿石以非金属矿物为主, 金属矿物量约占 5%。样品中非金属矿物广泛存在, 集合体颗粒 (不同脉石矿物构成的集合体、同种脉石矿物构成的集合体)、单晶颗粒均可见, 集合体颗粒一般相对较大。非金属矿物以方解石、重晶石、萤石和石英为主, 云母和长石次之, 偶见石榴石。金属矿

物以氟碳铈矿和黄铁矿为主, 少量针铁矿、方铅矿及磁铁矿, 偶见黄铜矿。

2 选矿试验

为了查明含硫矿物 (主要是黄铁矿) 与氟碳铈稀土矿在选矿回收时相关性, 试验中特进行了回收氟碳铈稀土矿几种原则工艺的选矿试验。

收稿日期: 2019-01-02

基金项目: 四川省科技计划项目 (2018SZ0297) 资助

作者简介: 文伟 (1984—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事难选矿物选矿技术及资源综合利用研究工作。

2.1 重选试验

试验设备采用刻槽摇床。试验条件如下：固定冲程 15 mm、冲次 100 次 /min、坡度 5°、给矿浓度 10%、横向冲洗水 200mL/s、磨矿细度变量。试验流程见图 1，试验结果见表 2。

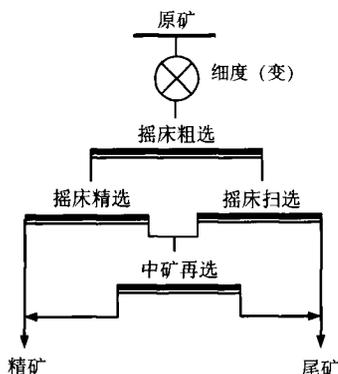


图 1 重选磨矿细度条件试验流程

Fig .1 Condition test procedure for grinding fineness of condition gravity separation

表 2 重选磨矿细度条件试验结果

Table 2 Condition test results of of grinding fineness condition of gravity separation

磨矿细度	产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
			TREO	有效 S	TREO	有效 S
-0.45 mm (-0.034 mm 45.03%)	精矿	13.08	18.63	19.18	74.52	84.75
	尾矿	86.92	0.96	0.52	25.48	15.25
	原矿	100.00	3.27	2.96	100.00	100.00
-0.25 mm (-0.074 mm 55.83%)	精矿	10.07	22.82	23.83	71.37	83.32
	尾矿	89.93	1.03	0.53	28.63	16.68
	原矿	100.00	3.22	2.88	100.00	100.00
-0.15mm (-0.074 mm 70.32%)	精矿	8.56	25.35	26.60	67.18	82.20
	尾矿	91.44	1.16	0.54	32.82	17.80
	原矿	100.00	3.23	2.77	100.00	100.00

从表 2 中数据可知：随着磨矿细度的增大，

①精矿产率逐渐降低；②精矿产品中 TREO 及有效 S 含量逐渐提高；③ TREO、有效 S 回收率逐渐降低。试验表明，氟碳铈稀土矿与硫铁矿在摇床重选过程呈正相关关系，其原因在于两种矿物的比重相差不大，而氟碳铈矿硬度较黄铁矿低，从而使得磨矿细度增大后摇床精矿中氟碳铈矿回收率降低幅度较大。为此，要想使氟碳铈矿与硫铁矿有效分离，重选方法不可行。

2.2 磁选试验

试验过程中采用弱磁 - 强磁联合流程，弱磁的目的是脱除样品中强磁性矿物及磨矿过程中产

生的铁粉，强磁采用 Slon-500-1.3T 高梯度磁选机。试验流程见图 2，试验结果见表 3。

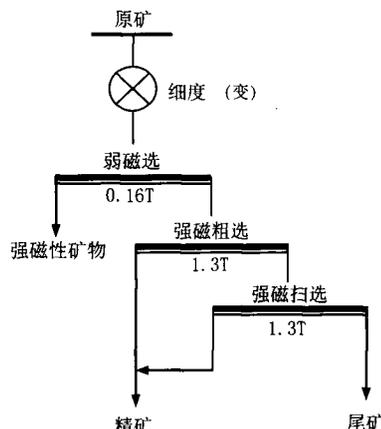


图 2 磁选试验磨矿细度条件试验流程

Fig .2 Condition test procedure for grinding fineness of magnetic separation test

表 3 磁选试验磨矿细度条件试验结果

Table 3 Condition test results of grinding fineness of magnetic

磨矿细度	产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
			TREO	有效 S	TREO	有效 S
-0.45 mm (-0.074 mm 45.03%)	强磁性矿物	0.15	0.33	1.42	0.02	0.08
	精矿	32.57	8.63	4.61	87.56	53.82
	尾矿	67.28	0.59	1.91	12.42	46.10
-0.25 mm (-0.074 mm 55.83%)	强磁性矿物	0.17	0.28	1.38	0.01	0.08
	精矿	31.98	9.01	5.13	89.21	56.77
	尾矿	67.85	0.51	1.84	10.78	43.15
-0.15 mm (-0.074 mm 70.32%)	强磁性矿物	0.16	0.35	1.36	0.02	0.08
	精矿	26.36	10.31	6.22	83.37	57.94
	尾矿	73.48	0.74	1.62	16.61	41.98
原矿	100.00	3.26	2.83	100.00	100.00	

研究表明，随着磨矿细度的增加：①精矿产率逐渐降低；②精矿中 TREO、有效 S 含量逐渐升高，但幅度都不大；③精矿中 TREO 回收率先升高后降低，有效 S 回收率逐渐升高。这说明采用磁选的办法也不能使硫铁矿与氟碳铈稀土矿有效分离，究其原因主要因氟碳铈稀土矿与部分硫铁矿皆为弱磁性矿物，其比磁化系数和相对磁吸力相差不大。

2.3 浮选试验

为了查明该矿石中氟碳铈稀土矿与硫铁矿可

浮性差别及采用单一浮选回收稀土的可能性，实验室中采用氟碳铈稀土矿通用捕收剂羟肟酸进行选别；考虑到浮选细粒上限及细磨会使氟碳铈稀土矿过磨，磨矿细度采用 -0.25 mm。浮选试验流程见图3，试验结果见表4。

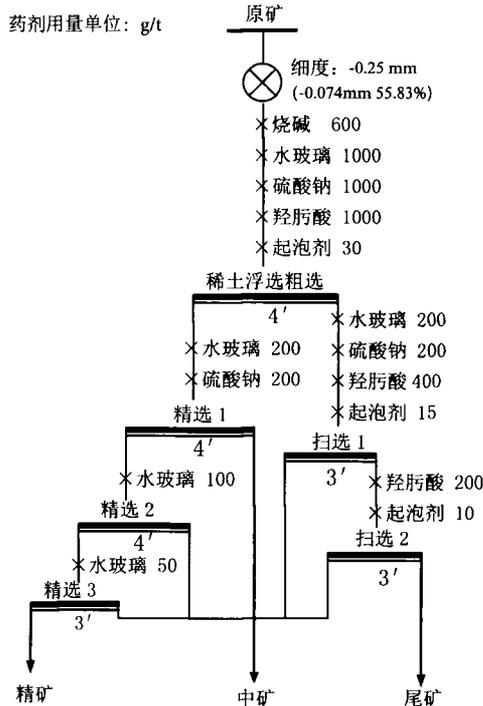


图3 浮选试验流程

Fig.3 Flotation test process

表4 浮选试验结果

Table 4 Flotation test results

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		TREO	有效 S	TREO	有效 S
精矿	9.16	27.63	22.22	78.60	72.43
中矿	10.63	4.14	3.43	13.67	12.98
尾矿	80.21	0.31	0.51	7.73	14.59
原矿	100.00	3.22	2.81	100.00	100.00

研究表明，采用单一浮选回收氟碳铈稀土矿时，精矿中的硫铁矿的富集比与回收率与氟碳铈稀土矿呈正相关关系。究其原因，主要是因为氟碳铈稀土矿中主要金属元素如铈、镧等的羟肟酸金属离子稳定常数与硫铁矿中的二价铁相差不大^[7]，故而采用羟肟酸单一浮选回收氟碳铈稀土矿时很难与硫铁矿有效分离。

2.4 浮选脱硫 - 磁选试验

考虑到浮选粒度上限及氟碳铈稀土矿容易过

磨，试验中选用磨矿细度为 -0.25 mm，试验药剂条件及工艺见图4，试验结果见表5。

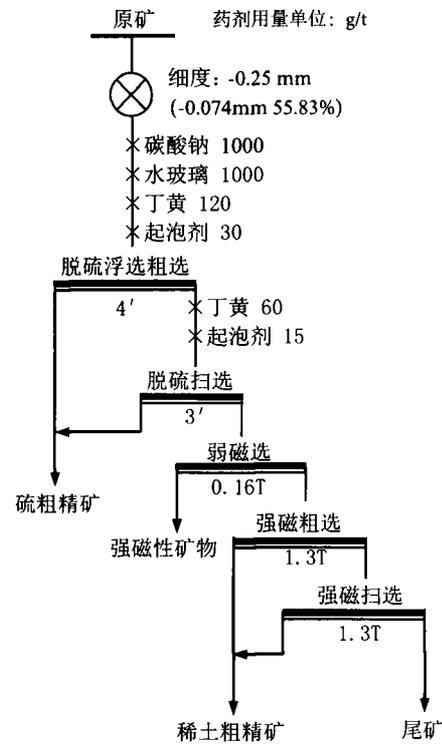


图4 浮选脱硫 - 磁选试验流程

Fig.4 Flotation desulfurization - magnetic separation test process

表5 浮选脱硫 - 磁选试验结果

Table 5 Flotation desulfurization - magnetic separation test results

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		TREO	有效 S	TREO	有效 S
硫粗精矿	10.62	1.77	26.39	5.86	97.99
强磁性矿物	0.12	0.25	0.31	0.01	0.01
稀土粗精矿	25.58	10.65	0.08	84.87	0.72
尾矿	63.68	0.47	0.06	9.26	1.28
原矿	100.00	3.21	2.86	100.00	100.00

试验表明，采用浮选预先脱硫 - 脱硫尾矿磁选工艺可以使得该稀土矿种硫铁矿与氟碳铈稀土矿有效分离，浮选硫精矿中 TREO 和磁选稀土精矿中有效 S 含量很低，且采用该工艺可以回收该矿石中共伴生的含硫矿物资源，从而提高了资源的综合利用率。

2.5 硫浮选回收试验

经过系统的浮选条件试验，确定了该稀土矿中共伴生硫铁矿浮选回收工艺及药剂条件见图5，试验结果见表6。

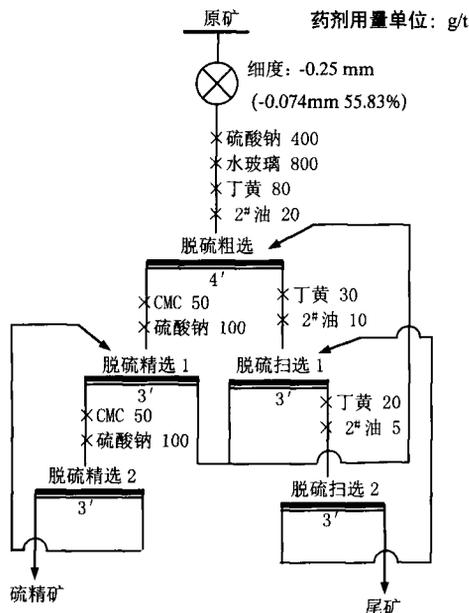


图 5 硫浮选回收闭路试验流程

Fig .5 Closed-circuit test process for sulfur recovery by flotation recovery

表 6 硫浮选回收闭路试验结果

Table 6 Closed-circuit test results of sulfur recovery by flotation

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		TREO	有效 S	TREO	有效 S
硫精矿	5.90	0.75	46.34	1.38	96.95
尾矿	94.10	3.36	0.09	98.62	3.05
原矿	100.00	3.21	2.82	100.00	100.00

研究表明，该矿石磨至适宜的粒度，采用浮选法和适当的浮选药剂制度，可以使该含硫、萤石重晶石共伴生氟碳铈稀土矿中的硫得到很好的浮选分离效果，从而使其伴生的硫资源得到综合利用。

3 结论

(1) 所采样品为高硫、萤石、重晶石共伴生型氟碳铈稀土矿，硫、萤石、重晶石皆具综合回收价值。

(2) 由于硫铁矿与氟碳铈稀土矿在比重、比磁化系数、相对磁吸力等性质相近，从而使得采用重选、磁选和单一浮选回收氟碳铈稀土矿时硫铁矿与氟碳铈稀土矿难以有效分离。

(3) 采用预先浮选脱硫 - 脱硫尾矿磁选的工艺可以有效的解决硫铁矿与氟碳铈稀土矿分离问题，且能使得该矿石中伴生的丰富的硫资源得到有效的综合利用，从而为后续的氟碳铈稀土矿、萤石、重晶石的回收铺平了道路。

参考文献：

[1] 陈云, 邱雪明, 陈伟华. 浅谈四川稀土产业状况 [J]. 铜业工程, 2015(1):39-43.
 [2] 周学军. 凉山州稀土工艺发展情况 [J]. 四川稀土, 2006(1):23-24.
 [3] 陈福林, 汪传松, 巨星, 刘志刚. 四川稀土矿开发利用现状 [J]. 现代矿业, 2017(2): 102-105.
 [4] 侯增谦, 田世洪, 谢玉玲, 等. 川西冕宁 - 德昌喜马拉雅期稀土元素成矿带: 矿床地质特征与区域成矿模型 [J]. 矿床地质, 2008(4): 145-176.
 [5] 周乐光. 矿石学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
 [6] 《选矿手册》编辑委员会. 选矿手册第三卷第三分册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
 [7] 张泾生, 阙焯兰. 矿用药剂 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.

Experimental Study on the Necessity and Recovery of Sulfur Removal from a Fluorocarbon-cerium Rare Earth ore Associated with Fluorite Barite

Yu Xinwen^{1,2}, Chen Fulin^{1,2}, Yang Xiaojun^{1,2}, He Ting¹

(1.Chengdu Integrated Testing Center of Rocks and ores of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Chengdu, Sichuan, China; Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Rare Earth Resource Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The authors studied the ore properties of the fluorocarbon-cerium rare earth ore which is associated with sulfur and barite and fluorite from Mianning country in Sichuan Province. According to the ore properties, the author studied the sulfur removal scheme comparison, and expounded the test results with the theory. The sulfur removal process of this type of ore and the chemical conditions for comprehensive recovery of sulfur were determined through tests by the authors. By adopting this method the content of effective sulfur in sulfur concentrate products was 46.34% and the recovery rate of effective sulfur in sulfur concentrate products was 96.95%.

Keywords: Sulfur; Concomitant; Sulfur Removal; Fluorocarbon-cerium rare earth ore