

某复杂铈稀土矿石工艺矿物性质及可选性分析

洪秋阳, 梁冬云, 李波, 张莉莉, 饶金山

(广东省科学院资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省
矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: 采用 MLA 结合显微镜鉴定、单矿物提纯、化学分析等研究方法, 对某复杂铈稀土矿石进行详细的工艺矿物学研究, 包括矿石的矿物组成、各主要矿物的嵌布粒度、解离度和嵌布状态, 有价元素在矿石中的赋存状态等, 并在此基础上进行可选性分析, 以期为此类复杂稀土稀有金属矿产资源的开发利用提供参考和依据。矿石中的有价矿物为稀土矿物、磷灰石和铈矿物, 其中稀土矿物以独居石、直氟碳铈矿和胶态相稀土为主, 铈矿物主要是易解石和铈铁矿。矿石中铈、稀土矿物嵌布粒度细, 与磷灰石、褐铁矿连生关系复杂, 解离度较低, 预计采用单一磁选或者浮选方法难以将铈、稀土矿物与磷灰石或褐铁矿进行有效的分离。而磷灰石的嵌布粒度较粗, 解离性好; 磷灰石单矿物中含稀土 REO 1.28%, 且可浮性优于独居石和直氟碳铈矿。因此建议采用物理选矿方法获得稀土-磷混合精矿, 再结合冶金方法处理回收稀土及磷。

关键词: 铈稀土矿石; 独居石; 直氟碳铈矿; 胶态相稀土; 工艺矿物学; MLA

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.029

中图分类号: TD952; P8 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0171-08

稀有金属根据其物理、化学性质及生产方法不同可分为: 稀有轻金属、稀有贵金属、稀有分散金属、稀土金属、难熔稀有金属和放射性稀有金属。其中稀土金属被喻为“工业维生素”, 广泛应用于冶金工业、化工、精密陶瓷、特种玻璃、光学材料、永磁材料、高温超导材料等领域, 是国际公认的战略资源^[1-4]。目前, 在亚洲、欧洲、非洲、大洋洲、北美洲和南美洲六大洲共 37 个国家发现了稀土矿床。尽管目前世界上发现的稀土矿物有 250 多种, 但以目前的技术水平, 具有工业价值的稀土矿物只有氟碳铈矿、独居石、风化壳淋积型稀土、

磷铈矿、硅铈矿、黑稀金矿、褐帘石等 10 余种。因此, 虽然稀土资源储量巨大, 但真正可

供开采利用的稀土并不多, 并且资源分布极不均匀, 主要集中在我国、美国、印度、原苏联国家、南非、澳大利亚等国家^[5-6]。随着工业化进程的加快, 资源的消耗越来越大, 低品位、难处理的复杂共生稀有金属资源的开发利用逐渐提上研究日程。这类矿石一般铁含量较高, 而且伴生了稀土、铈、钽等多种稀有金属元素, 具有重要的开发利用价值, 但是因其矿床物质成分复杂、矿石嵌布粒度细等特点, 多为难选难冶矿石, 至今尚未得到充分的利用^[7]。

工艺矿物学研究为选矿提供矿石的矿物学基础数据和资料, 是选择工艺处理方案、确定工艺理论指标、预测和控制金属损失和评价工艺处理效果的依据。近年来, 随着现代测试技术水平的

收稿日期: 2020-05-19

基金项目: 广东省科技计划项目广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室开放运行 (2017B030314046)

作者简介: 洪秋阳 (1987-), 工程师, 硕士, 矿物加工工程专业, 主要从事工艺矿物学研究。

提高及其他相关学科的不断渗透,尤其是基于扫描电镜的矿物自动分析仪、矿物谱学和微束分析方法广泛应用,工艺矿物学快速发展并取得了一系列的科研成果,使其在矿产资源从评价到开发利用的整个过程中起到了极其重要的作用^[8]。本研究以某铌稀土矿石为研究对象,采用 MLA 矿物自动定量检测系统结合传统的工艺矿物学研究方法,详细研究了矿石基本物化性质、有价矿物的嵌布粒度及有价元素的赋存状态等矿石工艺矿物性质并分析其可选性,希望能为这类复杂稀土稀有金属矿产资源的开发利用提供参考和依据。

1 样 品

本研究样品泥化现象严重,多元素分析结果(B/%)为:REO 2.52、Nb₂O₅ 0.76、Fe 17.55、P₂O₅ 19.90、Ta₂O₅ 0.004、TiO₂ 1.54、Sc 0.01、SiO₂ 8.80、Al₂O₃ 2.11、ZrO₂ 0.13、Mn 0.24、CaO 27.18、MgO 1.33、F 1.75,结果表明矿石中的有价元素为稀土、铌和磷。

2 仪器及方法

样品多元素化学分析委托广东省科学院工业分析检测中心进行,分析方法包括络合滴定法、原子吸收分光光度法等;MLA 检测、嵌布粒度及解离度统计、能谱检测等由广东省科学院资源综合利用研究所工艺矿物研究室完成。实验使用的主要仪器及型号如下:MLA (FEI MLA650)、扫描

电镜(FEI QUANTA650)、X射线能谱仪(BRUKER XFlash5010)、偏光显微镜(Leica DMRXP)、X射线荧光光谱仪(Panalytical AxiosmAX)。

MLA 检测样品制备方法如下:缩取 1 kg 左右 -2 mm 代表性样品,采用行星四筒研磨机研磨将样品分段磨矿至 -0.2 mm。缩取 100 g 左右 -0.2 mm 代表性样品,采用湿筛和水析将样品分成四个粒级:-0.2+0.1 mm, -0.1+0.038 mm, -0.038+0.02 mm -0.02 mm。各粒级产品烘干后取少量代表性样品用环氧树脂进行冷镶嵌,将固化后的环氧树脂片进行切割并选取代表性横切面进行二次冷镶嵌,制成直径 30 mm 的光片,经研磨、抛光、镀碳后进行 MLA 测试。MLA 测试流程:①将测试样品放入电镜样品仓,采用高真空模式;②选择测量方法;③设置测试参数:电镜参数,颗粒化参数,能谱参数;④开始测试。所测得的矿物电镜参数,颗粒化参数,能谱参数通过建立标准、分类统计后,获得所测矿石的工艺矿物学参数^[9-11]。

实验中所用的光片按照中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T 0275.3-2015 制备^[12],薄片按照中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T 0275.2-2015 制备^[13]。

3 结果与讨论

3.1 原矿矿物组成

采用 MLA 测定矿石的矿物组成,见表 1。

表 1 原矿矿物组成及含量
Table 1 Mineralogical composition and content of the ore

矿物	独居石	含铁独居石	胶态相稀土	氟碳铈矿	直氟碳钙铈矿	铌铁矿	烧绿石
含量 / %	1.34	0.26	0.42	0.05	0.54	0.34	0.03
矿物	易解石	铌铁金红石	锆石	水锆石	钛铁矿	钙钛矿	磁铁矿
含量 / %	0.65	1.31	0.04	0.19	0.19	0.09	1.96
矿物	赤铁矿	褐铁矿	云母	石英	绿泥石	磷灰石	方解石
含量 / %	11.82	11.41	2.94	4.66	5.26	49.02	1.72
矿物	白云石 - 铁白云石	硬锰矿	黄铜矿	其他 *	合计		
含量 / %	2.19	0.31	0.01	3.51	100.00		

注: * 主要包括含量小于 1% 的脉石矿物。

结果表明矿石中的稀土矿物主要是独居石、直氟碳钙铈矿和少量氟碳铈矿,此外还有部分胶

态相稀土;铌矿物主要是易解石、铌铁矿和少量烧绿石,含铌矿物有铌铁金红石;磷和含磷矿物

主要为磷灰石，其次为独居石；锆矿物主要是水锆石和少量锆石；其他金属氧化矿物有大量的赤铁矿和褐铁矿，少量磁铁矿、硬锰矿等；脉石矿物主要是绿泥石、石英、云母、白云石、方解石等。

3.2 有价矿物的嵌布粒度

采用 MLA 结合偏光显微镜测定矿石块矿中主要钕、稀土矿物和磷灰石的嵌布粒度，结果见表 2。

表 2 主要矿物的嵌布粒度
Table 2 Grain size distribution of the main minerals

粒级/mm	嵌布粒度分布/%					
	独居石	直氟碳钙铈矿	胶态相稀土	铈铁矿	易解石	磷灰石
-0.64+0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.39
-0.32+0.16	0.00	9.63	0.00	0.00	0.00	13.29
-0.16+0.08	2.18	18.08	1.94	21.13	4.51	27.99
-0.08+0.04	18.77	27.49	11.46	16.05	10.38	27.56
-0.04+0.02	21.71	24.71	30.60	20.58	27.65	19.01
-0.02+0.01	21.70	12.04	25.41	16.60	27.64	7.97
-0.01	35.64	8.05	30.59	25.64	29.82	0.79
合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2 表明，矿石中不同稀土矿物的嵌布粒度变化较大，独居石和胶态相稀土的主要粒度范围为 0.001~0.08 mm，其中 -0.01 mm 分别占 35.64% 和 30.59%；直氟碳钙铈矿的粒度分布比较均匀，主要粒度范围是 0.01~0.32 mm，其中 -0.01 mm 8.05%。铈矿物的嵌布粒度基本都小于 0.16 mm，铈铁矿和易解石在难选的 -0.01 mm 分别是 25.64% 和 29.82%。与铈、稀土矿物的嵌布粒度相比，磷灰石的粒度相对较粗，主要粒度范围为 0.01~0.32 mm，-0.01 mm 仅为 0.79%。

3.3 有价矿物的解离性

采用 MLA 结合偏光显微镜测定在不同磨矿细度下主要钕、稀土矿物和磷灰石的解离度，结果见表 3、4。

表 3 磨矿细度为 -0.075 mm 84.52% 时，主要矿物的解离度测定结果
Table 3 Liberation degree of major minerals at the grinding fineness of -0.075 mm 84.52%

粒级/mm	产率/%	品位/%				解离度/%					
		REO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	独居石	直氟碳钙铈矿	胶态相稀土	铈铁矿	易解石	磷灰石	
+0.075	15.48	1.73	0.44	20.38	52.23	61.37	27.35	38.73	35.68	92.23	
-0.075+0.038	28.18	2.11	0.54	24.43	55.58	68.57	34.26	52.52	48.48	96.90	
-0.038+0.01	36.85	2.71	0.87	23.77	69.37	75.23	65.35	73.81	69.90	98.51	
-0.01	19.49	2.74	1.22	10.82	76.52	82.61	71.46	78.48	74.89	100.00	
合计	100.00	2.40	0.78	20.91	65.62	73.67	54.74	68.01	64.24	97.18	

表 4 磨矿细度为 -0.075 mm 91.32% 时，主要矿物的解离度测定结果
Table 4 Liberation degree of major minerals at the grinding fineness of -0.075 mm 91.32%

粒级/mm	产率/%	品位/%				解离度/%					
		REO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	独居石	直氟碳钙铈矿	胶态相稀土	铈铁矿	易解石	磷灰石	
+0.075	8.68	1.60	0.40	19.37	62.06	65.88	38.41	59.09	50.32	93.08	
-0.075+0.038	27.30	2.03	0.52	23.83	63.89	72.02	53.66	71.82	57.25	97.70	
-0.038+0.01	43.89	2.62	0.81	23.59	76.61	82.71	70.32	78.46	75.79	99.63	
-0.01	20.13	2.75	1.19	11.51	83.93	88.23	74.39	85.58	80.45	100.00	
合计	100.00	2.40	0.77	20.86	74.52	80.54	65.56	78.58	72.68	98.54	

结果表明，由于嵌布粒度细、连生关系复杂，钕、稀土矿物的解离度都比较低。在磨矿细度为 -0.075 mm 84.52% 时，稀土矿物独居石、直氟碳钙铈矿、胶态相稀土的解离度分别为 65.62%，73.67%，54.74%；铈铁矿和易解石的解离度分别为 68.01% 和 64.24%。磨矿细度为 -0.075 mm 91.32% 时，钕、稀土矿物的解离度明显提高，独居石、直氟碳钙铈矿、胶态相稀土、铈铁矿、易

解石的解离度分别为 74.52%，80.54%，65.56%，78.58%，72.68%。磷灰石的嵌布粒度粗，解离性好，在磨矿细度为 -0.075 mm 84.52% 时，解离度可达 97.18%，磨矿细度为 -0.075 mm 91.32% 时，解离度可达 98.54%。

3.4 主要矿物的物化性质及嵌布状态

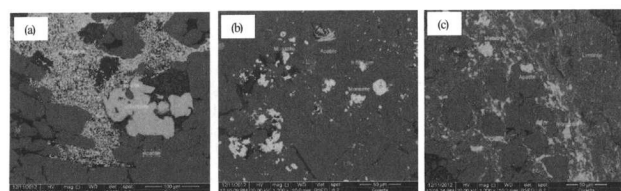
独居石 (Ce, La)[PO]₄：矿石中的独居石能谱检测结果见表 5。

表 5 独居石化学成分能谱检测结果 /%

Table 5 Chemical composition of monazite determined by EDS

测点	La ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	ThO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃
1	17.71	37.76	8.63	3.21	0.43	0.06	0.32	1.18	29.02	0.93	0.37	0.38
2	19.11	36.15	8.82	2.67	0.29	1.53	0.09	2.05	28.42	0.57	0.13	0.17
3	20.59	33.94	9.10	2.75	0.00	0.85	0.04	1.63	29.68	0.73	0.00	0.69
4	17.62	38.18	10.38	3.59	0.16	0.00	0.00	1.88	27.42	0.00	0.00	0.77
5	13.43	35.31	11.21	3.23	0.00	0.00	0.00	6.07	30.07	0.60	0.08	0.00
6	23.96	27.70	13.25	5.23	0.00	0.17	0.17	0.62	28.81	0.08	0.01	0.00
7	18.80	33.94	13.28	4.68	0.00	1.05	0.33	0.44	27.02	0.00	0.00	0.46
8	20.16	26.03	14.44	4.73	0.00	0.00	0.09	4.43	29.43	0.50	0.19	0.00
9	24.56	21.27	15.86	5.15	0.01	0.27	0.02	4.80	27.41	0.50	0.15	0.00
10	21.49	21.04	16.93	4.89	0.00	0.05	0.01	4.90	29.82	0.67	0.20	0.00
11	19.97	22.48	17.49	5.38	0.00	0.31	0.09	5.20	28.80	0.14	0.11	0.03
12	34.88	2.32	19.37	5.00	0.28	0.65	0.00	5.59	30.88	0.89	0.00	0.14
13	26.86	7.21	23.76	6.73	0.00	0.47	0.00	3.56	29.35	1.81	0.25	0.00
14	29.90	1.01	25.24	6.03	0.00	0.04	0.00	4.14	32.98	0.65	0.01	0.00
15	30.47	1.45	26.14	7.39	0.00	0.00	0.01	4.26	29.69	0.47	0.12	0.00
16	29.89	2.01	26.38	7.63	0.00	0.27	0.04	2.70	30.04	0.89	0.15	0.00
17	27.01	0.70	26.57	6.58	0.00	0.68	0.21	4.05	33.98	0.00	0.22	0.00
18	12.88	29.29	14.15	3.79	0.04	11.07	0.49	1.57	0.00	0.24	25.87	0.61
19	22.72	23.40	12.12	4.07	0.11	6.32	0.45	1.43	0.14	0.11	28.79	0.34
20	14.83	32.76	12.52	3.50	0.00	4.71	0.40	2.03	0.89	0.18	27.01	1.17
21	9.28	30.87	16.56	4.76	0.48	8.20	0.64	1.16	0.42	0.16	26.62	0.85
平均	21.72	22.13	16.30	4.81	0.09	1.75	0.16	3.03	29.10	0.52	0.13	0.27

表 5 表明, 该独居石富含铈, 少量独居石的铁含量较高, 可称为含铁独居石。独居石一般具弱磁性, 在 900 ~ 1400 mT 场强下进入磁性产品, 铁含量较高的独居石磁性相对较强, 在 400 ~ 600 mT 场强下进入磁性产品。独居石 (包括含铁独居石) 在矿石中的嵌布状态复杂, 常见微细粒独居石呈集合体充填于磷灰石碎裂缝隙中 (图 1a); 部分独居石呈微细粒包含于磷灰石中, 这是磷灰石富含稀土的原因 (图 1b); 此外, 大量微细粒 (小于 1 μm) 独居石呈浸染状分布在疏松的土状褐铁矿中 (图 1c), 与磷灰石类似, 褐铁矿也是稀土的重要载体; 局部可见独居石蚀变为胶态相稀土或充填于锆铁金红石缝隙中。



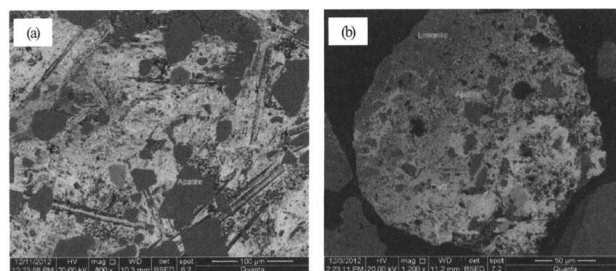
(a) SEM, BSE 图像, 微细粒独居石集合体充填于磷灰石碎裂缝隙中; (b) SEM, BSE 图像, 独居石呈微细粒包含于磷灰石中; (c) SEM, BSE 图像, 微细粒独居石浸染分布在土状褐铁矿中。

图 1 矿石中独居石的嵌布状态显微照片

Fig. 1 Microscopic photographs showing the occurrence of monazite in the ore

胶态相稀土: 胶态沉积相稀土 (不溶的氧化物或氢氧化物相, 如 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等) 是指稀土以

水不溶性的氧化物或氢氧化物胶体沉积在矿物上或与某种氧化物化合形成新的化合物, 这是一种被确定的新的稀土赋存状态。富含稀土的原岩在自然风化条件下, 地下水介质 pH 值略显酸性 (pH 值在 6.0 ~ 7.0), 风化产生的锰和铁都是无定形的氢氧化物, 然后脱水聚合形成表面带羟基的非晶质 Mn-Fe 氧化物。稀土矿物也风化形成氢氧化物, 沉积在非晶质 Mn-Fe 氧化物上, 进一步脱水形成一个高聚合度的类无机高分子氧化物。这种胶态相稀土不能用离子交换的方法提取, 而必须用化学的方法提取^[14-16]。矿石中的胶态相稀土一般呈多孔凝胶状浸染分布于磷灰石或褐铁矿中 (图 2a、2b), 局部也见胶态相稀土浸染状分布在赤铁矿中。

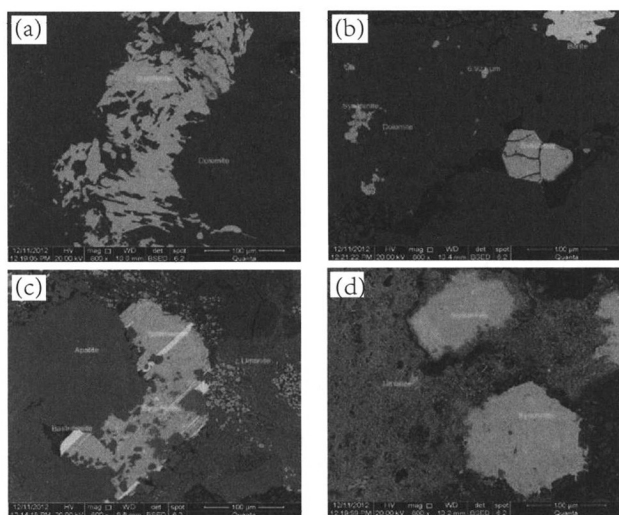


(a) SEM, BSE 图像, 胶态稀土呈浸染状分布在磷灰石的碎裂缝隙中; (b) SEM, BSE 图像, 胶态稀土浸染分布于土状褐铁矿中。

图 2 矿石中胶态稀土的嵌布状态显微照片

Fig. 2 Microscopic photographs showing the occurrence of colloidal rare earth in the ore

直氟碳钙铈矿 $\text{CaCe}[\text{CO}_3]_2\text{F}$ ：矿石中常见直氟碳钙铈矿呈不规则粒状浸染分布于白云石中（图3a），或呈自形~半自形晶嵌布于白云岩裂隙中（图3b）；此外直氟碳钙铈矿与磷灰石的关系也较密切，可见直氟碳钙铈矿与氟碳铈矿连晶充填于磷灰石中（图3c），也见微细粒直氟碳钙铈矿包含于磷灰石中；少量较粗粒的六方柱状晶直氟碳钙铈矿分布于褐铁矿中（图3d）。

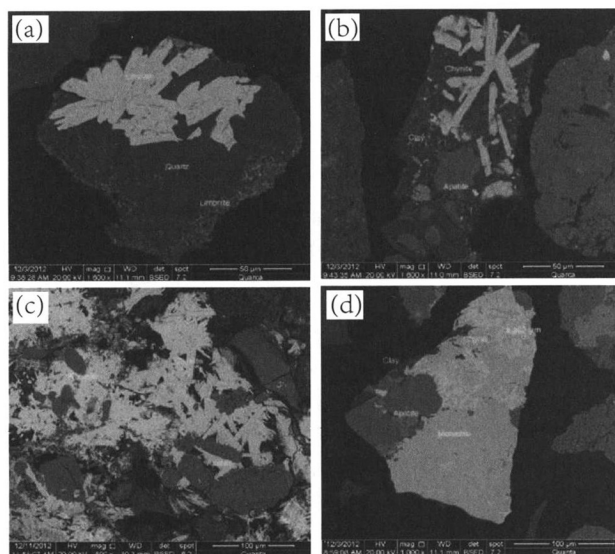


(a) SEM, BSE 图像，直氟碳钙铈矿呈不规则粒状浸染分布于白云石中；(b) SEM, BSE 图像，直氟碳钙铈矿呈自形~半自形晶嵌布于白云石裂隙中；(c) SEM, BSE 图像，直氟碳钙铈矿与氟碳铈矿连晶充填于磷灰石中；(d) SEM, BSE 图像，直氟碳钙铈矿呈六方柱状晶体包含于土状褐铁矿中。

图3 矿石中直氟碳钙铈矿的嵌布状态显微照片

Fig. 3 Microscopic photographs showing the occurrence of synchysite in the ore

易解石 $(\text{Ce}, \text{Y}, \text{Th}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_6$ ：矿石中的易解石富含铈、钕族稀土和钍，具磁性，在 800 ~ 1300 mT 场强范围进入磁性产品。矿石中的易解石大多具有良好的晶形，呈针状单晶或放射状集合体嵌布在石英、粘土之中或磷灰石晶粒之间（图4a、图4b）；部分易解石交代独居石，与独居石或胶态稀土形成复杂的连生关系（图4c、图4d），这种连生关系是造成稀土精矿含铈高的原因之一；少量易解石被钕铁矿交代，呈残晶状包含于钕铁矿之中，还有少量易解石与赤铁矿或褐铁矿连生。

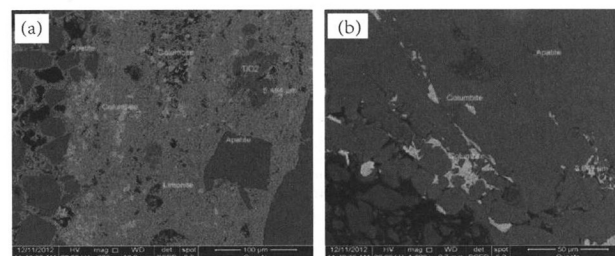


(a) SEM, BSE 图像，易解石呈放射状集合体嵌布于石英之中；(b) SEM, BSE 图像，易解石呈针状晶体充填于粘土中；(c) SEM, BSE 图像，易解石呈放射状集合体交代独居石，两者嵌布于磷灰石晶粒之间；(d) SEM, BSE 图像，微晶状易解石包含于独居石中。

图4 矿石中易解石的嵌布状态显微照片

Fig. 4 Microscopic photographs showing the occurrence of aeschynite in the ore

钕铁矿 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ ：矿石中的钕铁矿多呈微细板状集合体，常与赤铁矿或褐铁矿紧密连生，两者一同充填于磷灰石晶粒间缝隙中（图5a），或者单独沿磷灰石晶粒间缝隙充填（图5b）；少量钕铁矿集合体中包含易解石或烧绿石。



(a) SEM, BSE 图像，钕铁矿呈微细板状浸染分布于褐铁矿中；(b) 钕铁矿充填交代于磷灰石晶粒间缝隙中。

图5 矿石中钕铁矿的嵌布状态显微照片

Fig. 5 Microscopic photographs showing the occurrence of columbite in the ore

磷灰石 $\text{Ca}_2\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ：矿石中的磷灰石单矿物分析结果为：REO 1.28%， Nb_2O_5 0.017%， P_2O_5 39.64%。纯净的磷灰石无磁性，铁染的磷灰石具磁性，其磁性随褐铁矿的含量而变化，一般在 600 ~ 2000 mT 场强下进入磁性产品。矿石中的磷灰石大多呈砂屑状，磨圆度较差，一般为棱角~次棱角状，胶结物数量较少，主要为粘土和土状褐铁

矿。在磷灰石砂屑之间，常有次生的独居石、易解石等稀土和铌矿物充填胶结，局部也见磷灰石重结晶，独居石呈出溶物包含于重结晶的磷灰石之中。

3.5 有价元素的赋存状态

元素的赋存状态研究是确定选矿和冶金工艺流程的关键，也是提高回收率的关键^[17]。根据原矿矿物含量及各矿物的稀土、铌和磷的含量，得出稀土、铌和磷在各矿物中的平衡分配，见表 6。

表 6 主要有价金属在矿石中的赋存状态
Table 6 Occurrence state of valuable elements in the ore

矿物	矿物含量 / %	含量 / %			占有率 / %		
		REO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	REO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅
独居石	1.34	64.96	0.00	29.10	34.48	0.00	1.92
氟碳铈矿	0.05	66.76	0.00	0.00	1.32	0.00	0.00
直氟碳钙铈矿	0.54	41.77	0.03	0.05	8.94	0.02	0.00
胶态相稀土	0.42	51.45	1.32	0.00	8.56	0.73	0.00
铌铁矿	0.34	1.28	62.15	0.00	0.17	27.87	0.00
烧绿石	0.03	15.89	51.11	0.00	0.19	2.02	0.00
易解石	0.65	21.63	37.58	0.00	5.57	32.21	0.00
锆石	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
水锆石	0.19	0.56	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
铌铁金红石	1.31	0.00	4.78	0.00	0.00	8.26	0.00
钛铁矿	0.19	0.00	0.66	0.00	0.00	0.17	0.00
磁铁矿	1.96	0.26*	0.058*	0.68*	0.20	0.15	0.07
赤铁矿	11.82	0.34*	0.34*	0.59*	1.59	5.30	0.34
褐铁矿 / 粘土等	12.19	2.73*	1.32*	3.19*	13.18	21.22	1.91
磷灰石	49.02	1.28*	0.017*	39.64*	24.86	1.10	95.60
石英等非磁性脉石	9.60	0.096*	0.012*	0.13*	0.37	0.15	0.06
云母等磁性脉石	8.41	0.16*	0.072*	0.23*	0.53	0.80	0.10
其他	1.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
合计	100.00	2.524	0.759	20.325	100.00	100.00	100.00

注：表中 * 的为单矿物化学分析结果，其余为能谱检测结果。

表 6 表明，以稀土矿物形式（独居石、含铁独居石、氟碳铈矿、直氟碳钙铈矿）存在的 REO 占原矿总 REO 的 44.73%，胶态相稀土占 8.56%；磷灰石中的稀土占 24.86%；分选稀土矿物（包括独居石、含铁独居石、氟碳铈矿、直氟碳钙铈矿和胶态相稀土），理论回收率 53% 左右，从磷灰石中回收稀土，理论品位 REO 1.28%，理论回收

率 25% 左右。以独立铌矿物（包括铌铁矿、烧绿石、易解石、铌铁金红石）形式存在的 Nb₂O₅ 占原矿总 Nb₂O₅ 的 70.36%，褐铁矿粘土中的 Nb₂O₅ 21.22%，铌分选，理论回收率 70% 左右。分选磷灰石理论品位 P₂O₅ 39.64%，理论回收率约 95%。

3.6 影响矿石分选的矿物学因素分析及选矿小型实验结果

对于不同成因形成的矿石类型，稀土选矿工艺也会有所不同。选矿方法分为重选、磁选和浮选三种。如果单独采用某一种选矿方法，一般效果较差，达不到预计产品的质量指标。因此，需要采用多种选矿方法之间的联合工艺技术。两种或两种以上选矿方法的紧密配合，往往可以获得更优质的产品^[18]。原矿工艺矿物学研究结果表明矿石中的有价矿物为稀土矿物、磷灰石和铌矿物。稀土矿物以独居石、直氟碳钙铈矿和胶态稀土为主；铌矿物主要是易解石和铌铁矿。铌、稀土矿物嵌布粒度细，与磷灰石或褐铁矿连生关系复杂，解离度较低，预计采用单一磁选或者浮选方法难以将铌、稀土矿物与磷灰石、褐铁矿进行有效的分离。而磷灰石的嵌布粒度较粗，解离性好，与稀土矿物嵌布关系密切，单矿物中稀土含量达 REO 1.28%；此外，磷灰石的矿物量远远多于稀土矿物，且可浮性优于独居石和直氟碳钙铈矿^[19-20]。因此可考虑采用物理选矿方法获得稀土 - 磷混合精矿，再结合冶金方法处理回收稀土及磷。

基于以上分析，综合考虑矿石矿物组成、有价矿物的粒度、解离度、比重、磁性、可浮性等因素，选矿小型试验主要是围绕两个流程进行条件试验及闭路试验，这两个流程分别是：（1）稀土、磷混合浮选 - 浮选精矿磁选分离稀土和磷，浮选尾矿磁选回收铌（浮选 - 磁选联合流程）；（2）强磁选 - 磁性物浮选分离稀土和铌，磁选尾矿浮选回收磷（磁选 - 浮选联合流程）。两个流程的闭路实验结果分别见表 7、8。

表 7 浮选-磁选联合流程闭路实验结果
Table 7 Results of t flotation-HIMS locked cycle test

产品名称	产率 /%	品位 /%				回收率 /%			
		REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe
稀土精矿	10.08	7.10	22.49	1.30	16.80	29.07	10.68	14.98	9.63
磷精矿	47.84	1.86	36.41	0.16	1.65	36.15	82.10	8.79	4.49
稀土-磷混合精矿	57.92	2.77	33.99	0.36	4.28	65.22	92.78	23.77	14.12
铌精矿	27.42	2.12	4.28	1.73	39.71	23.64	5.53	54.34	62.02
尾矿	14.66	1.87	2.45	1.30	28.58	11.14	1.69	21.89	23.86
给矿	100.00	2.46	21.22	0.87	17.56	100.00	100.00	100.00	100.00

表 8 磁选-浮选联合流程闭路实验结果
Table 8 Results of HIMS-flotation locked cycle test

产品名称	产率 /%	品位 /%				回收率 /%			
		REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	REO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe
稀土精矿	15.99	5.04	20.06	1.14	22.30	32.29	15.34	22.88	20.62
磷精矿	48.00	1.78	34.22	0.12	1.31	34.23	78.55	7.23	3.64
稀土-磷混合精矿	63.99	2.59	30.68	0.37	6.55	66.52	93.89	30.11	24.26
铌精矿	21.68	2.36	3.62	1.67	43.65	20.50	3.75	45.41	54.70
尾矿	14.33	2.26	3.45	1.36	25.40	12.98	2.36	24.48	21.04
给矿	100.00	2.50	20.91	0.80	17.30	100.00	100.00	100.00	100.00

4 结 论

(1) 原矿工艺矿物学研究结果表明矿石中的
有价矿物为稀土矿物、磷灰石和铌矿物。稀土矿
物以独居石、直氟碳钙铈矿和胶态稀土为主；铌
矿物主要是易解石和铌铁矿。铌和稀土矿物嵌布
粒度细，与磷灰石和褐铁矿连生关系复杂，解离
度较低；磷灰石的嵌布粒度较粗，解离性好。

(2) 基于工艺矿物学研究结果，综合分析有
价矿物的含量、嵌布粒度、解离度、嵌布关系、比重、
磁性、可浮性等影响选矿试验的因素，建议采用
物理选矿方法获得稀土-磷混合精矿，再结合冶金
方法处理回收稀土及磷。选矿闭路试验结果表明
采用浮选法生产稀土-磷混合精矿较为合适。

(3) 选矿试验结果表明，现有技术条件下，
难以获得达到合格品位的铌精矿产品，原因在于
铌矿物粒度微细，与铁、磷等矿物嵌布密切。

参考文献：

[1] 梁冬云,李波. 稀有金属矿工艺矿物学 [M]. 北京:冶金工业出版社,2015:6-7.
LIANG D Y, LI B. Process mineralogy of rare metal ore[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 6-7.
[2] Caili X, Chengbin Z, Renliang L, Yaoyang R, Zhenyue Z. Process mineralogy of Weishan rare earth ore by MLA [J]. Journal of Rare Earths, 2019 (37):334-338.

[3] 曹世明. 氟碳铈矿浮选中金属离子在矿物表面的作用机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
CAO S M. The Interaction Mechanism of Metal Ions with Mineral Surfaces in Bastnaesite Flotation [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
[4] 王浩林. 新型羟肟酸捕收剂制备及其对氟碳铈矿浮选特性与机理研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
WANG H L. Preparation of hydroxamic acid collectors and their flotation characteristics and mechanism for bastnaesite [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
[5] Yasuo K, Masaharu K. Rare earth minerals and resources in the word [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 37 (19):1339-1343.
[6] Zhanheng C. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(1):1-6.
[7] 刘牡丹,刘勇,刘珍珍. 直接还原法处理复杂稀有金属矿新工艺 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2013 (10):36-38.
LIU M D, LIU Y, LIU Z Z. New process of direct reduction to treat complex rare metal ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013 (10):36-38.
[8] 肖仪武,方明山,付强,等. 工艺矿物学研究的新技术与新理念 [J]. 矿产保护与利用, 2018 (3):49-54.
XIAO Y W, FANG M S, FU Q, et al. New techniques and concepts in process mineralogy [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018 (3):49-54.
[9] Jordens A, Marion C, Grammatikopoulos T, Waters K.E. Understanding the effect of mineralogy on muscovite flotation

- using QEMSCAN. [J] International Journal of Mineral Processing, 2016 (155): 6-12.
- [10] Rolf F, Ying G, Debra B, Kurt M, Modern SEM-based mineral liberation analysis. [J] International Journal of Mineral Processing, 2007 (84):310-320.
- [11] Ying G. Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis. [J]Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2003 (2):33-41.
- [12] DZ/T 0275.3-2015. 岩矿鉴定技术规范第 3 部分: 矿石光片制样 [S].
- DZ/T 0275.3-2015. Specification identification of rock and mineral-Part 3: Ore polished section preparation[S].
- [13] DZ/T 0275.3-2015. 岩矿鉴定技术规范第 2 部分: 矿石薄片制样 [S].
- DZ/T 0275.3-2015. Specification identification of rock and mineral-Part 2: Rock thin section preparation[S].
- [14] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金 [M]. 北京: 科学出版社, 2006:21-24.
- CHI R A, TIAN J. Chemical metallurgy of weathered crust elution-deposited rare earth ore [M]. Beijing: Science Press, 2006:21-24.
- [15] Guocai Z, Ruan C, Yinghui X. Separation and recovery of RE and Mn from MN rare earth mud in China [J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59: 163-174.
- [16] 池汝安, 徐景明, 何培炯. 西南某稀土矿黑色风化物中胶态相稀土提取研究 [J]. 稀土, 1994, 15 (3): 15-19.
- CHI R A, XU J M, HE P J. Extraction of colloidal phase rare earths from black weathering of a rare earth ore in Southwest China [J]. Chinese Rare Earths, 1994, 15 (3): 15-19.
- [17] 彭明生, 刘晓文, 刘羽, 等. 工艺矿物学近十年的主要进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31 (3): 210-217.
- PENG M S, LIU X W, LIU Y, et al. The main advances of process mineralogy in China in the last decade [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2012, 31 (3): 210-217
- [18] 张金山, 郝文刚, 屈奇奇. 我国稀土选矿联合工艺的发展现状 [J]. 中国矿业, 2018, 27 (1): 127-132.
- ZHANG J S, HAO W G, QU Q Q. Development status of joint process of rare earth mineral processing in China [J]. China Mining Magazine, 2018, 27 (1): 127-132.
- [19] 郑强. 综合回收白云鄂博弱磁尾矿中铁、稀土、氟和磷的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- ZHENG Q. Studies on comprehensive recovery of iron, rare earth, fluorine and phosphorus from Bayan Obo weakly magnetic tailings [D]. Shenyang Northeastern University, 2018.
- [20] Chelgani S. Chehreh, Rudolph M., Leistner T., Gutzmer J., Peuker Urs A. A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015 (25): 877-883.

Process Mineralogy Characteristics of a Complex Niobium-rare Earth Ore and Implications for Mineral Processing

Hong Qiuyang, Liang Dongyun, Li Bo, Zhang Lili, Rao Jinshan

(Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangdong Academy of Sciences State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: The process mineralogy characteristics of a complex niobium-rare earth ore such as mineralogical composition, grain size, liberation degree, occurrence of valuable minerals and the deportment of each valuable element were studied by MLA combined with conventional methods including microscopic identification, single mineral purification and chemical analysis, and the factors affecting beneficiation were discussed, which is hoped to provide a reference for the development and utilization of such complex rare earth and rare metal mineral resources. The valuable minerals of the ore are rare earth minerals dominated with monazite, synchysite and colloid phase rare earth, apatite and the niobium minerals including aeschynite and columbite. Due to the fine grain size, complex association with apatite or limonite and poor liberation, the niobium and rare earth minerals are difficult to be effectively separated with apatite and limonite by single magnetic separation or flotation. The apatite has a relatively coarse grain size, a good liberation, contains REO 1.28%, and especially has a better floatability than monazite and synchysite. So it is suggested to use the physical beneficiation methods to obtain a rare earth-phosphorus mixed concentrate which is recovered the rare earth and phosphorus by metallurgical methods subsequently.

Keywords: Niobium-rare earth ore; Monazite; Synchysite; Colloidal phase rare earth; Process mineralogy; MLA