

白云鄂博主、东矿铌矿选别工艺工业应用实践

陈宏超, 刘文丽, 曾永杰, 张 越, 徐春光, 王 亮

(包钢集团宝山矿业有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:白云鄂博主、东矿矿石经选铁、选稀土后, 稀土浮选尾矿 Nb_2O_5 含量由 0.14% 富集到 0.19%。针对易浮矿物含量高、铌矿物与铁矿物紧密共生且连生包裹, 采用混合浮选预先将易浮矿物选出, 降低泥沙中易浮矿物对后续选铌的影响, 采用混合浮选尾矿 - 优先浮硫 - 浮铁 - 铁尾矿铌浮选 - 铌精矿强磁选的浮磁联合工艺进行工业选铌。在磨矿细度 -0.043 mm 粒级占比为 90%、TD-V 捕收剂用量为 1.0 kg/t、抑制剂水玻璃用量为 2.0 kg/t 条件下进行混合浮选, 在丁基黄药用量为 1.4 kg/t 的条件下进行硫浮选, 在氟硅酸铵用量为 8.5 kg/t、SZ 脂肪酸钠盐类捕收剂用量为 0.5 kg/t 的条件下进行铁浮选, 在 CMC 用量为 1.2 kg/t、 C_5-9 用量为 2.2 kg/t、明矾用量为 0.72 kg/t 的条件下进行铌粗选。采用一粗一精的铌浮选流程, 获得 Nb_2O_5 品位为 2.21% 的浮选铌精矿, 再经过 1.7 T 强磁选, 获得 Nb_2O_5 品位为 4.41% 的铌精矿和 0.96% 的次铌精矿, 浮 - 磁联合作业铌金属回收率为 34.85%。

关键词:白云鄂博主、东矿; 浮选; 选铌; 强磁选

中图分类号: TD923

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2025)03-0020-06

Industrial Application Practices on Beneficiation Technology of Niobium Ore in Main and East Mines of Bayan Obo

Chen Hongchao, Liu Wenli, Zeng Yongjie, Zhang Yue, Xu Chunguang, Wang Liang

(Baotou Steel Group Baoshan Mining Co., Ltd., Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: After the separation of iron and rare earth for ore in Main and East Mines of Bayan Obo, the content of Nb_2O_5 in rare earth flotation tailings is enriched from 0.14% to 0.19%. The bulk flotation is adopted to separate easy-floating minerals in advance so as to reduce the impacts of easy-floating minerals in desilting on subsequent niobium flotation as well as the combined process of flotation and magnetic separation that bulk flotation of tailings - selective flotation of sulfur - flotation of iron - niobium flotation of iron tailings - high intensity magnetic separation of niobium concentrate is adopted to separate niobium industrially aiming at the high content of easy-floating minerals as well as close paragenesis and inclusions of niobium minerals and iron minerals. The bulk flotation is carried out under the conditions that the proportion of size fraction of -0.043 mm for grind fineness is 90%, dosage of TD-V collecting agent is 1.0 kg/t and dosage of depressor, the sodium silicate is 2.0 kg/t, sulfur flotation is carried out under the condition that dosage of butyl xanthate is 1.4 kg/t, iron flotation is carried out under the conditions that dosage of ammonium fluosilicate is 8.5 kg/t and dosage of collecting agent, the SZ fatty acid sodium salts is 0.5 kg/t as well as niobium roughing is carried out under the condition

收稿日期: 2024-11-01

作者简介: 陈宏超(1971-), 男, 河南省舞阳市人, 高级工程师, 现从事矿产资源综合利用产业化研究工作。

that dosages of CMC, C_{5-9} and alum are 1.2 kg/t, 2.2 kg/t and 0.72 kg/t respectively. The niobium concentrate of flotation with grade of Nb_2O_5 of 2.21% is obtained by adopting the niobium flotation process of one roughing and one concentration as well as the niobium concentrate with grade of Nb_2O_5 of 4.41% and sub-niobium concentrate with grade of Nb_2O_5 of 0.96% are obtained through high intensity magnetic separation of 1.7 T so that recovery rate of niobium metal is 34.85% with the combination process of flotation and magnetic separation.

Key words: Main and East Mines of Bayan Obo; flotation; niobium flotation; high intensity magnetic separation

我国铌资源非常丰富,储量居世界第二位,仅次于巴西,其中白云鄂博铌资源储量最大,占我国铌资源储量的95%,远景储量为660万t,工业储量为157万t。随着铌工业迅速发展,应用领域不断扩大,我国的铌消费量也不断增加。2005年,我国铌消费量约为6500t,但主要靠进口来满足国内的需求;2010年,我国铌消费量约占全球总消费量的四分之一,且逐年攀升。自从白云鄂博铌资源被发现以来,对其做了大量的研究,并取得了一系列的成果。但由于铌矿物在所有矿体中赋存复杂,含量低,嵌布粒度细,矿物种类多,一直未得到工业化应用^[1-3]。

2006—2010年国家科技支撑计划把“大型金属

矿产基地资源综合利用关键技术研究——包头铌资源综合利用关键技术研究”列入重点项目。2012年,“包钢氧化矿选矿搬迁及白云鄂博铌资源综合利用工程”落户白云鄂博。该项目处理白云鄂博氧化矿600万t/a,具有选铁、选稀土、选铌、选萤石、选硫和选钨6条生产线,是国家铌、钨重要战略资源产业基地。其中“选铌部分”为该项目资源综合利用的主体部分之一,2023年选铌研究成果工业化运行后,该项目真正实现了工业产线全流程贯通运行。

1 矿石性质

本文选铌原料为稀土浮选尾矿,粒度分析见表1。

表1 稀土尾矿化学成分及粒度分析(质量分数)

粒度/mm	产率	化学成分					分布率				
		TFe	REO	S	Nb_2O_5	CaF_2	TFe	REO	S	Nb_2O_5	CaF_2
>0.074	17.09	9.5	3.80	0.848	0.19	24.18	11.14	20.83	9.44	17.25	18.09
0.043~0.074	23.05	12.7	4.85	1.614	0.19	23.25	20.08	35.86	24.23	23.10	23.46
0.038~0.043	7.25	14.7	3.70	1.653	0.17	19.72	7.31	8.61	7.81	6.77	6.26
0.030~0.038	13.51	14.5	2.80	1.521	0.17	19.34	13.44	12.13	13.38	11.99	11.44
<0.030	39.10	17.9	1.80	1.773	0.20	23.81	48.02	22.58	45.15	40.89	40.76
加权平均值		14.57	3.12	1.540	0.19	22.84					

从表1可知,稀土尾矿中 Nb_2O_5 含量为0.19%,全铁含量为14.57%,REO含量为3.12%,S含量为1.540%, CaF_2 含量为22.84%。铌矿物分布规律与萤石矿物分布规律基本一致,说明此两种矿物的粒度特性及嵌布特性非常接近;铌矿物与铁矿物、硫矿物分布走向一致,说明铌矿物与铁矿物和硫矿物共生关系密切。由于硫矿物含量较低且可通过硫浮选有效脱除,所以选铌的主要难点是先将易浮的稀土和萤石矿物脱除,再将铁、铌矿物有效分离。

2 试验方案

采用稀土浮选尾矿-混合浮选-混合沉沙硫浮

选-硫尾矿铁正浮选-铁尾矿铌浮选-浮选铌精矿强磁选工艺流程进行选别。

2.1 混合浮选

稀土尾矿磨至-0.043mm粒级占比为90%时,在浮选浓度为45%,浮选温度为40℃的条件下进行混合浮选,矿浆pH值为8.0~8.5,抑制剂水玻璃用量为2.0kg/t,捕收剂TD-V用量为1.0kg/t,可获得萤石含量为2.234%、稀土含量为1.31%的混合沉沙。由于稀土尾矿粒度粗,现场浓缩大井运行压力高,自动提耙,浮选机沉槽。磨矿至-0.038mm粒级占比为90%时,在显微镜下观察,铌矿物的单体解离度没有明显提高,只不过是由大的连生体、包裹体变为小的连生体和包裹体,且产生了大量的细

泥,对目标矿物的可选性产生了不良的影响。混合沉沙工艺矿物学分析见表 2—表 4。

表 2 混合沉沙多元素分析结果及烧损(质量分数)

									%
TFe	FeO	SiO ₂	P	S	F	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
25.10	1.90	40.41	0.12	1.569	1.09	0.41	6.18	2.00	2.52
Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Zn	BaO	Sc ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	REO	I _g
0.88	0.83	0.90	0.031	0.36	0.034 662	0.26	0.020	1.31	2.81

表 3 混合沉沙矿物组成分析结果(体积分数)

									%
铁矿物	萤石	白云石、方解石	硅酸盐矿物	稀土矿物	重晶石、磷灰石	石英、长石	铈矿物	其他	
25.73	2.96	2.01	43.01	2.45	0.93	20.1	0.96	1.85	

表 4 混合沉沙铁物相分析结果(质量分数)

						%
TFe	Fe - 磁铁矿	Fe - 赤/褐铁矿	Fe - 硅酸铁	Fe - 黄铁矿	Fe - 菱铁矿	
25.10	1.3	12.5	9.64	1.26	0.4	

从表 2—表 4 可知,混合沉沙中主要回收矿物 Nb₂O₅ 含量升高至 0.26%,与铈矿物共生关系密切的全铁含量升高至 25.10%,硫含量为 1.569%。混合沉沙中铁主要以赤/褐铁矿形式存在,其次为硅酸铁,磁铁矿含量很低。

主要含铈矿物为易解石和铈铁金红石,少量铈铁矿和黄绿石,极少的褐钨铈矿和包头矿。从显微镜下看,黄绿石多数与硅酸盐矿物连生,其他铈矿物主要与铁矿物紧密相嵌,与稀土矿物和萤石矿物的

连生较多,有的铈矿物则以细小包裹体的形式嵌布于铁及其他矿物中。

2.2 硫浮选

混合沉沙 - 0.043 mm 粒级占比为 87.5% 时,直接进行硫浮选,丁基黄药用量为 1.4 kg/t,2[#]油用量为 33.3 g/t,一次粗选后,可获得硫含量为 0.18%、全铁含量为 19.04% 的硫浮选尾矿。硫浮选尾矿工艺矿物学分析见表 5、表 6。

表 5 硫浮选尾矿多元素分析结果及烧损(质量分数)

									%
TFe	FeO	SiO ₂	P	S	F	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
19.04	1.85	48.46	0.12	0.18	1.13	0.37	6.14	2.12	2.46
Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Zn	BaO	Sc ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	REO	I _g
0.9	0.81	0.94	0.016	0.33	0.034 834	0.28	0.022	0.65	0.849

表 6 硫浮选尾矿矿物组成分析结果(体积分数)

									%
铁矿物	萤石	白云石、方解石	硅酸盐矿物	稀土矿物	重晶石、磷灰石	石英、长石	铈矿物	其他	
22.13	3.12	2.78	46.42	0.96	0.5	22.09	0.5	1.5	

从表 5、表 6 可知,硫尾矿中的 Nb₂O₅ 含量升高至 0.28%,铈矿物粒度普遍较细,粒径在 10 ~ 20 μm,极少量颗粒粒径可达 30 μm。易浮矿物萤石、白云石、方解石、稀土矿物、重晶石、磷灰石等在硫尾矿中含量均较低,硫尾矿主要矿物为硅酸盐矿

物、石英和长石、铁矿物,含量分别为 46.42%、22.09% 和 22.13%。

2.3 铁正浮选

现场运行之初,铁正浮尾矿铁品位设定在 12% 以下,尽可能降低对下一步铈浮选的干扰。实际工

业运行中,铁正浮选作业中 69.97% 的钕金属进入铁正浮泡沫,铁泡沫中钕含量为 0.38%,铁沉沙中钕含量为 0.15%,出现倒挂现象。铁正浮选稳定性很差,大量的钕矿物从铁泡沫中流失,导致铁尾矿矿量波动极大,钕浮选无法稳定运行。后期为保流程矿量稳定,选钕全流程能正常推进,正浮选铁尾矿中铁品位指标由小于 12% 更改为小于 19%,保证了钕给矿量;钕浮选精矿 Nb_2O_5 品位由大于 3.5% 更改为大于 1.5%,稳定钕浮选指标,减少浮选工序钕矿

物损失。

铁正浮选,浮选温度为 40 °C,矿浆 pH 值为 5.5,抑制剂氟硅酸铵加药量为 8.5 kg/t,捕收剂 SZ (脂肪酸钠盐为 20% ~ 45%,松脂酸钠盐为 3% ~ 10%,游离碱 < 1%,水为 40% ~ 60%,不皂化物 < 5%) 药剂用量为 0.5 kg/t,一次粗选,尾矿中铁品位降低到 17.35%, Nb_2O_5 含量升高至 0.31%。铁尾矿工艺矿物学分析见表 7、表 8。

表 7 铁尾矿多元素分析结果及烧损(质量分数)

									%
TFe	FeO	SiO ₂	P	S	F	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
17.35	1.10	52.86	0.053	0.042	1.14	0.62	7.63	1.39	3.11
Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Zn	BaO	Sc ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	REO	I _g
1.21	0.77	0.30	0.011	0.19	0.041 177	0.31	0.041	0.28	1.06

表 8 铁尾矿矿物组成分析结果(体积分数)

									%
铁矿物	萤石	白云石、方解石	硅酸盐矿物	稀土矿物	重晶石、磷灰石	石英、长石	钕矿物	其他	
22.55	1.83	1.26	55.94	0	0	15.55	1.12	1.4	

从表 7、表 8 可知,铁尾矿中主要矿物为硅酸盐矿物、铁矿物、石英和长石,已解离的钕矿物颗粒粒径普遍在 10 μm 以下;未解离的钕矿物贫连生体、包裹体较多,微细粒包裹体相对较多,微细粒中钕矿物多与硅酸盐矿物和铁矿物关系密切。铁正浮选作业中,进入铁泡沫中的钕多为易解石和钕铁矿,基本为微细粒矿物,且矿泥含量较大,目前在工业生产中无法有效回收该部分矿物。

2.4 钕浮选

铁尾矿 - 0.074 mm 粒级占比为 90%、- 0.043 mm 粒级占比为 65% 时,钕矿物单体解离度低,且单体解离的钕矿物粒径为 10 μm。为进一步提高钕矿物单体解离度,现场生产调试期间,铁正浮选尾矿使用艾砂磨细磨至 - 0.043 mm 粒级占比为 80%、90% 时,分别进行试验、取样分析。进一步磨

矿后,单体解离度并没有提高,但泥化现象严重,增加了现场选别难度,故该段磨矿工序取消,铁尾矿直接进行钕浮选。

钕浮选采用一粗一精,粗选主要药剂用量:抑制剂 CMC 为 1.2 kg/t,捕收剂 C₅₋₉ 为 2.2 kg/t,明矾为 0.72 kg/t,用硫酸调整矿浆 pH 值。但实际工业生产时,上道工序铁正浮选矿浆 pH 值为 5.5,在不加酸调浆的情况下,钕浮选矿浆 pH 值也可维持在 6.0,满足浮选矿浆酸碱度要求,浮选温度为 50 °C。根据现场原矿性质变化、浮选泡沫现象和泡沫状态,偶尔需要在粗选加入 34 ~ 67 g/t 的 2# 油以稳定泡沫层,防止气泡兼并,确保生产指标的稳定。精选一般不加药。浮选钕精矿 Nb_2O_5 品位达到 2.21%,尾矿中 Nb_2O_5 品位可降至 0.1% 的水平。钕浮选精矿工艺矿物学分析见表 9、表 10。

表 9 钕浮精矿多元素分析结果及烧损(质量分数)

									%
TFe	FeO	SiO ₂	P	S	F	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
51.10	4.25	9.13	0.093	0.221	1.40	0.14	1.58	1.46	0.71
Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Zn	BaO	Sc ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	REO	I _g
0.94	0.47	3.89	0.014	0.32	0.022 05	2.21	0.11	2.17	1.00

表 10 钕浮精矿矿物组成分析结果(体积分数)

铁矿物	萤石	白云石、方解石	硅酸盐矿物	稀土矿物	磷灰石、重晶石	石英、长石	其他(包括钕矿物)	%
67.8	0.1	2.5	18.9	3.3	0.5	0.6	6.3	

从表 9、表 10 可知,浮选钕精矿中, Nb_2O_5 品位为 2.21%, 全铁含量为 51.10%, 主要为铁矿物。矿样中除少数云母类硅酸盐矿物粒径达 50 μm 左右, 其余矿物粒度较均匀, 钕矿物粒径普遍不大于 20 μm , 个别钕矿物颗粒(多为钕铁金红石)粒径可达 100 μm 。少部分钕矿物与硅酸盐矿物或石英组成富连生体。主要含钕矿物钕含量由高到低为易解石、黄绿石、钕铁金红石、钕铁矿(较少)、褐钇钕矿

(偶见)、包头矿(罕见)。

2.5 强磁选

为获得更高品位的钕精矿, 根据钕矿物与铁矿物的比磁化系数差异, 经过实验室验证并推广至现场使用, 在钕浮选作业后增加强磁选作业, 采用 1.7 T 强磁选机对浮选钕精矿进行磁选分离。强磁钕精矿工艺矿物学分析见表 11—表 13。

表 11 强磁钕精矿多元素分析结果及烧损(质量分数)

TFe	FeO	SiO ₂	P	S	F	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	%
52.72	5.98	3.36	0.070	0.544	0.40	0.12	0.30	1.12	0.37	
Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Zn	BaO	Sc ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	REO	I _g	%
0.58	1.17	6.07	0.046	0.21	0.012 93	4.41	0.21	3.70	0.10	

表 12 强磁钕精矿矿物组成分析结果(体积分数)

铁矿物	萤石	白云石、方解石	硅酸盐矿物	稀土矿物	磷灰石、重晶石	石英、长石	其他(包括钕矿物)	%
67.6	1.2	0.5	7.7	5.4	0.3	6.8	10.5	

表 13 强磁钕精矿铁物相分析(质量分数) %

赤铁矿	黄铁矿	磁黄铁矿	其他
53	0.8	0.7	45.5

强磁钕精矿样粒度整体均匀, 钕矿物较多, 主要为已解离单体, 粒径在 15 ~ 30 μm , 呈细粒状或不规则板状; 未解离钕矿物多与铁矿物或稀土矿物(多为氟碳酸稀土矿物)构成富连生体。主要含钕矿物钕含量由高到低为易解石、褐钇钕矿、黄绿石、钕铁矿、钕钙矿(罕见)、钕钇矿(罕见)、贝塔石(极罕见)。强磁钕精矿中可明显观察到褐钇钕矿、含钇钕易解石或钕钇矿, 且此类矿物大多伴随重稀土元素(Dy、Gd、Eu 等)的明显富集。另外, 大部分钕铁矿中均检测到一定量的钷。强磁钕精矿中 Nb_2O_5 品位为 4.41%, 全铁含量为 52.72%; 铁物相分析显示, 赤铁矿含量为 53%, 其他矿物含量为 45.5%, 黄铁矿和磁黄铁矿极少。强磁钕精矿面扫描图见图 1。

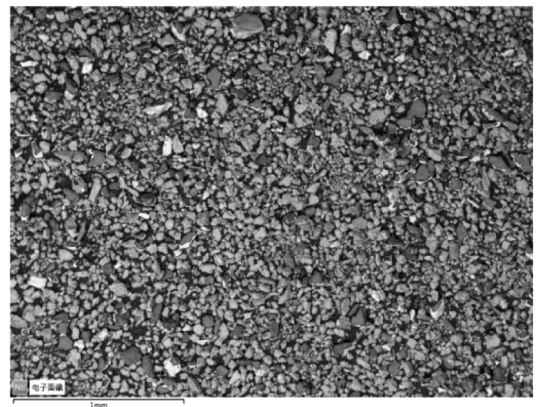


图 1 强磁钕精矿面扫描(Mapping)下钕矿物总览

3 全流程指标分析

选钕原则流程见图 2, 全流程数质量指标见表 14。由表 14 可知, 稀土尾矿选钕全流程钕金属回收率为 7.98%, 钕浮选-磁选作业钕金属回收率为 34.85%。

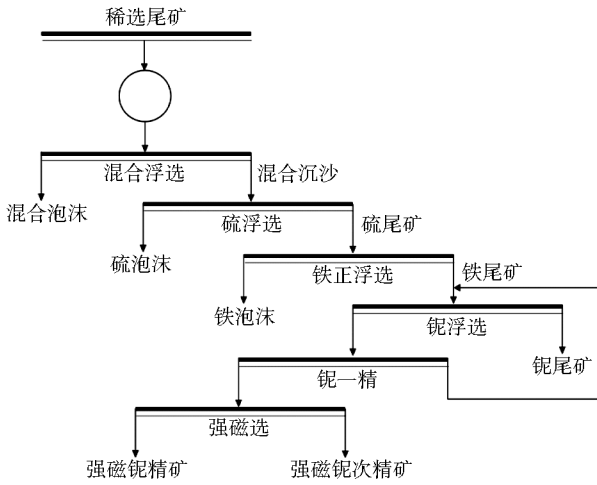


图2 选钨全流程图

表 14 选钨全流程数质量指标(质量分数) %

名称	Nb ₂ O ₅ 含量	钨金属回收率
稀土尾矿	0.19	100
混合沉沙	0.26	92.21
硫尾矿	0.28	68.76
铁尾矿	0.31	23.05
钨浮选精矿	2.21	7.98
强磁钨精矿	4.41	3.76
强磁钨次精矿	0.96	4.22

4 结论

(1) 稀土浮选尾矿磨矿至 -0.043 mm 粒级占比为 90%，通过稀土浮选尾矿 - 混合浮选 - 混合沉沙硫浮选 - 硫尾矿铁正浮选 - 铁尾矿钨浮选 - 浮选钨精矿强磁选工艺，获得 Nb₂O₅ 品位为 4.41% 的钨精矿和 0.96% 的次钨精矿，稀土尾矿选钨全流程钨金属回收率为 7.98%，钨浮选 - 磁选作业钨金属回收率为 34.85%。

(2) 从现场运行来看，铁正浮选作业控制比较关键，尾矿铁品位降低到 12% 以下时，尾矿量少，钨矿物从铁泡沫中流失较大，钨浮选矿量难以稳定，生产无法正常推进；将正浮选铁尾矿铁品位放宽为 19%，同时将钨浮选精矿 Nb₂O₅ 品位由大于 3.5% 更改为大于 1.5%，该措施可有效实现矿量平衡，稳定钨浮选指标，减少浮选工序钨矿物损失。

(3) 根据钨、铁比磁化系数差异，增加 1.7 T 强磁选作业，钨精矿品位有所提高。强磁钨精矿中全铁含量为 52.72%；铁物相分析中赤铁矿含量为 53%，其他矿物含量为 45.5%，黄铁矿和磁黄铁矿极少。强磁钨精矿中主要含钨矿物钨含量由高到低排列为易解石、褐钨钨矿、黄绿石、钨铁矿、钨钙矿（罕见）、钨钼矿（罕见）、贝塔石（极罕见）。可明显观察到褐钨钨矿、含钨钨易解石或钨钼矿，且此类矿物大多伴随重稀土元素（Dy、Gd、Eu 等）的明显富集。

参 考 文 献

- [1] 罗晓锋, 杨占峰, 王振江, 等. 白云鄂博东矿萤石型钨 - 稀土 - 铁矿石中钨的赋存状态及分布规律 [J]. 矿物学报, 2022, 42 (5): 659 - 668.
- [2] 黎洁, 谢贤, 吕晋芳, 等. 钨矿资源概述及选钨技术研究进展 [J]. 金属矿山, 2021 (2): 120 - 126.
- [3] 秦玉芳, 王其伟, 金海龙, 等. 白云鄂博矿萤石型稀土矿石中钨的赋存状态与分布规律研究 [J]. 矿产保护与利用, 2021, 41 (3): 144 - 149.