

我国稀土资源现状及选矿技术进展^{*}

刘琦^{1,2}, 周芳^{1,2}, 冯健^{1,2}, 刘旭^{1,2}, 徐源来^{1,2}, 吴晓燕^{2,3}, 池汝安^{2,3}

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 湖北 武汉 430074; 2. 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073; 3. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:我国稀土矿主要分为矿物型稀土矿和风化型稀土矿。前者主要分布在北方,以轻稀土配分为主,多采用浮选法回收稀土。风化型稀土矿主要产于我国南方,以中重稀土配分为主,工业上主要以铵盐浸取获得稀土。目前,矿物型稀土矿生产过程中存在浮选药剂选择性差与回收率不高的问题。风化型稀土矿则面临着氨氮废水污染的问题。综述了我国这两种典型矿产的特征和选别工艺,从回收工艺和绿色药剂两方面对两种矿物的绿色开发研究进展与发展趋势进行了介绍,展望了未来高效清洁技术的发展方向。

关键词:稀土矿;浮选;铵浸;尾矿利用

中图分类号:TD955 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)05-0076-08

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.05.008

Review on Rare Earth Resources and Its Mineral Processing Technology in China

LIU Qi^{1,2}, ZHOU Fang^{1,2}, FENG Jian^{1,2}, LIU Xu^{1,2}, XU Yuanlai^{1,2}, WU Xiaoyan^{2,3}, CHI Ruan^{2,3}

(1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Key of Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education Wuhan 430073, Hubei, China; 3. Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Chinese rare earth minerals are divided into mineral type rare earth ores and weathering type rare earth ores. The former is mostly distributed in the north and its rare earth partitioning mainly chooses light rare earths. Flotation is the main method of utilization for mineral type rare earth ores in industry. The weathering type rare earth ores rich in middle and heavy rare earth is mainly produced in the south of China, which is usually recovered by ammonium salt through the chemical leaching technology. At present, the poor selectivity of flotation reagents and the low recovery of flotation process become the serious problem in industry. Due to the application of ammonia salt as leaching agent, ammonia pollution needs to be solved in the process of weathered crust rare earth ores. In this study, the properties of this two typical rare earth ores and the recovery technology were summarized. The research progress and development trend of green development for the two kinds of minerals are introduced from two aspects including recovery technology and green reagents. The development direction of efficient and clean technology for rare earth ores in the future is also predicted.

Key words: rare earth ore; flotation; ammonium leaching; tailings utilization

* 收稿日期:2019-06-09

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51874212);武汉工程大学科学研究基金项目(K201752)

作者简介:刘琦(1995-),男,湖北武汉人,硕士,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:m13507132042@163.com。

通信作者:周芳(1982-),女,湖北应城人,博士,副教授,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:rebeccazhou6@163.com。

引言

稀土元素包括镧系元素中的镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu),钪(Sc)钇(Y),以及钪和钇共 17 种元素,它们位于元素周期表中第 6 周期,原子序数为 57~71。在 17 个稀土元素中,因钷(Pm)有放射性,且钪(Sc)的获取方式与其他稀土元素有很大不同,故剩下的 15 个元素被称为经济意义上的稀土元素。因在地壳中分散而稀少,而且氧化物像土,故被称为稀土。根据稀土硫酸盐溶解度的差异,稀土元素可被分为轻稀土、中稀土和重稀土三组,其中轻稀土包括:镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd);中稀土有:钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy);钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)和钇(Y)则为重稀土^[1]。

稀土作为一类重要的金属原料,可广泛应用于医疗、新材料等高科技领域。稀土元素可改善镁合金组织及性能,在医用镁合金上有很好的应用前景^[2]。在光伏技术领域,钙钛矿太阳能电池中掺杂稀土离子可提升电池的光电转换效率、提高电池的光伏性能^[3]。紫铜中加入适量稀土可提高紫铜产品纯度与导电性能,同时也对合金产品的强度有所改善^[4]。对于发光材料,稀土可转换纳米材料发光的方法,通过调整 UCNP 的组成材料、采用过渡金属离子、引入协同敏化剂减少材料热效应、添加有机染料、利用等离子体共振增强法以及对 UCNP 进行表面修饰等,使材料的荧光强度大幅提高拓宽了材料的应用范围^[5]。

同时,稀土也被应用于军工制造业^[6],比如战斗机上的夜视装置需要使用镧元素^[7],火箭上会用到稀土超磁致伸缩材料^[8]。稀土作为生产雷达^[9]、储氢材料^[10]、固体氧化物燃料电池的催化材料^[7]等尖端设备中必不可少的材料,其在国内乃至国际上的地位都与日俱增,是一种重要的国家战略物资,已成为发展现代国防工业和建立高水平现代生活体系不可或缺金属。

1 我国稀土资源现状

稀土元素在地壳中十分丰富,但是在世界范围内的分布极不均匀。我国稀土资源储量一直处于世

界首位,根据美国地质调查局 2018 年数据显示,中国稀土储量的占有率达到世界稀土的 33.84%。此外,美国、巴西、澳大利亚、印度等国稀土资源也比较丰富,这些国家和我国的稀土资源基本上构成了世界稀土资源的主体,如表 1 所示。

表 1 世界稀土资源储量		
Table 1 The rare earth reserves of world		
国家	REO 储量/10 ⁴ t	占比/%
中国	4 400	33.84
巴西	2 200	16.92
越南	2 200	16.92
俄罗斯	1 800	13.85
印度	690	5.31
澳大利亚	340	2.62
格林兰	150	1.15
美国	140	1.08
南非	86	0.66
加拿大	83	0.64
其他国家	911	7.01
总计	13 000	100.00

数据来源:美国地质调查局,2018,以 REO 计。

根据稀土矿床的成因,稀土矿主要可分为矿物型和风化型两类。由含稀土元素的基岩通过沉积作用、变质作用、交代作用三个阶段及其他复杂变化形成的矿床被称为矿物型^[11];由含稀土元素的花岗岩和火山岩通过强烈风化作用形成的矿床被称为风化型^[12]。二者有其各自显著的矿石特征并由此延伸出不同的选别工艺。矿物型稀土矿以氟碳铈矿与独居石为典型,工艺多采用浮选工艺富集稀土,再酸法或碱法处理得到混合氯化稀土、混合硝酸稀土、混合硫酸稀土或混合氧化稀土。风化型稀土矿多为离子型,稀土以离子状态吸附在黏土矿物上,以风化壳淋积型稀土矿为代表,工艺多为电解质溶液浸取稀土离子,得到含稀土离子的溶液,经草酸或碳酸氢铵处理得到稀土沉淀,焙烧后得到混合稀土氧化物产品。

中国稀土资源区别于世界稀土资源最大的特点就是拥有富含中重稀土的风化壳淋积型稀土矿。我国稀土资源集中分布地区有四川、江西、内蒙古、山东、福建、湖南、广东、广西等省区,总体上呈现出南重北轻的分布格局^[13]。我国内蒙古白云鄂博、山东微山等地区主要出产轻稀土配分的氟碳铈矿,江西赣南、广东粤东、福建闽西等地区则出产富含中重稀土

的风化壳淋积型稀土矿,具体储量分布,如表 2 所示。

表 2 我国稀土矿储量 Table 2 The rare earth reserves of China		
省(区)	储量/10 ⁴ t	占比/%
内蒙古	3 652	83
山东	352	8
四川	132	3
南方七省(云南、广西、广东、 福建、浙江、江西、湖南)	132	3
其他	132	3
合计	4 400	100

数据来源:自然资源部,2018 年,以 REO 计。

2 矿物型稀土矿

我国的矿物型稀土矿主要分布在北方,以山东微山、内蒙古的白云鄂博和四川冕宁为代表,矿石类型以氟碳铈矿、独居石为主^[14-16]。表 3 对比了三大矿物型稀土矿区的矿物类型与特点。

表 3 我国典型矿物型稀土矿及其特征三大稀土矿区对比 Table 3 Comparison of three major rare earth ore deposits			
矿山	矿物类型	稀土配分	特点
山东微山	氟碳铈矿	轻稀土	矿石与脉石矿物较简单、储量大、稀土质量优、易开采且可选性好、精矿易深加工和分离
四川冕宁	氟碳铈矿	轻稀土	组成简单且易选,伴生的有价矿物为重晶石和萤石,杂质组分有综合回收意义
白云鄂博	氟碳铈矿+独居石	轻稀土	储量最大,共生金属多,综合回收经济潜力大

数据来源:中国矿业年鉴,2015 年,以 REO 计。

矿物型稀土矿常和一些含稀土元素的矿物伴生在一起,如氟碳铈矿与褐帘石、硅铈石、氟铈矿等。这些稀土矿性质相近,组分复杂,很难将其与共生矿物分离。工业生产中,矿物型稀土矿最常用及最有效的方法是浮选,分选工艺与浮选药剂都对稀土矿物的回收率有较大影响。

2.1 分选工艺

过去常采用单一的浮选工艺分选稀土矿,但回收率不高。随着科学技术的发展,联合选别工艺逐渐成为主流。图 1 列举了目前工业应用的主要选矿工艺及稀土工作者正在设计开发的新型绿色浮选工艺,其中,连续浮选—磁选工艺还处于实验室阶段,弱磁—强磁—浮选工艺成为我国矿物型稀土矿工业

应用最广泛的工艺。表 4 以我国储量最大的白云鄂博稀土矿为例,介绍了我国矿物型稀土矿的浮选工艺发展。

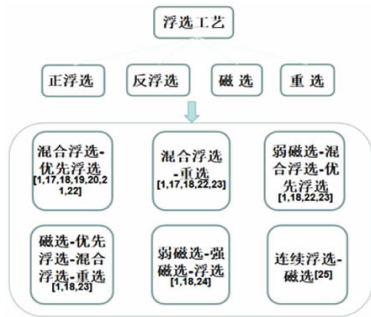


图 1 矿物型稀土矿浮选工艺

Fig. 1 Green and high-efficiency flotation of mineral type rare earth ores

表 4 我国白云鄂博稀土矿浮选工艺发展
Table 4 Development of flotation process for Baiyunebo rare earth ore

年份	矿山	工艺	应用情况
1965 ^[21]	白云鄂博	混合浮选—优先浮选和混合浮选—重选工艺	工业应用
1970 ^[21]	白云鄂博	弱磁选—混合浮选—优先浮选	工业应用
1974 ^[21]	白云鄂博	弱磁选—优先浮选脱萤石—混合浮选稀土—摇床重选	工业应用
1986 ^[22]	白云鄂博	弱磁选—半优先半混合浮选—重选—浮选	工业应用
1992 ^[23, 26]	白云鄂博	弱磁选—强磁选—浮选	工业应用
2017 ^[25]	白云鄂博	连续浮选—磁选	实验阶段
2019 ^[26]	白云鄂博	超重力场辅助浮选	实验阶段

尽管弱磁选—强磁选—浮选工艺是目前可工业应用的最先进稀土矿选矿工艺^[26],但是在国家新的环保要求下,新型高效绿色的分选工艺仍然在寻找开发中。凡红立^[25]等对直接浮选白云鄂博矿中稀土的工艺流程进行了探索。设计了粗精矿三次精选—粗尾矿磁选的选矿流程。结果显示,稀土精矿 REO 品位达 41.50%,回收率为 41.87%,粗尾矿一次磁选得到铁精矿 TFe 品位达 67.00%,回收率为 65.67%。这一结果说明直接浮选稀土可以提高稀土的回收率,同时保持较高的稀土及铁精矿品位。兰西^[26]探讨了超重力辅助浮选,通过超重力场克服表面张力,促进含稀土组分与其他组分分离,从而使稀土有效富集。

除了寻找高效选矿工艺以提高精矿品位和回收

率,如何实现伴生资源的回收利用及解决矿山环保问题也是目前亟待解决的问题。

2.2 浮选药剂

大部分稀土元素以 +3 价存在于稀土矿物晶格表面,属于硬酸,与硬碱氧和氮结合稳定,根据软硬酸碱理论^[28]及“软亲软,硬亲硬,软硬结合不稳定”的原则,捕收剂应选择含配位氧或氮的有机物。

现今常用的稀土矿捕收剂有:烷基羧酸类、烷基磷酸类、羟肟酸类、芳烃膦酸类、芳烃羧酸类、芳烃酰胺类等以及它们的组合用药。其中,工业上常用的有烷基羧酸类、羟肟酸类及芳烃羧酸类(表5)。相较于羟肟酸类和芳烃羧酸类捕收剂,烷基羧酸类选择性较弱,但其来源多样易合成,成本低于其它捕收剂^[18-20]。

表5 浮选主要捕收剂^[27]

Table 5 Main collector of flotation

类别	活性基	配合形式	典型代表	选择性	价格
烷基羧酸类	羧酸根	单齿	油酸、油酸钠	较差	低
羟肟酸类	羟肟基	螯环(双齿)	H ₂₀₅ , C ₅ ~C ₆ , 羟肟酸	好	较高
芳烃羧酸类	羧酸基	螯环(双齿)	邻苯二甲酸	很好	较高

注:表中列出的为已工业利用的捕收剂。

羧酸类和羟肟酸类捕收剂作为稀土矿中应用最为广泛的选矿药剂,如何改进以进一步提高浮选效率和对稀土选择性是稀土矿浮选药剂的研究热点。对于羧酸类捕收剂,可通过引入含孤对电子的基团(卤素基团等)来加强捕收效果。朱一民^[18]等合成了改性饱和脂肪酸类药剂 DT-2 作为反浮选捕收剂,结果显示氟碳铈矿的回收率仅 26%,而脉石矿物的回收率超过 95%。

对于羟肟酸类捕收剂,通过碳链上增加有机基团降低其对杂质矿物的捕收效果,通过复配改性改善其各项性质(选择性、水溶性、起泡性、捕收性)。何晓娟^[19]等合成了改性烷基羟肟酸(MAHA),并将其与 C₇~C₉ 羟肟酸、H₂₀₅、L₁₀₂ 进行了分选效果对比。结果表明,MAHA 浮选效果最好,氟碳铈矿回收率可超过 90%,同时还具有较高的选择性。

王浩林^[20]等合成了糠基羟肟酸(FHA)、烟基羟肟酸(NHA)及癸二羟肟酸(SAHA)。与现工业常用的苯甲羟肟酸(BHA)和水杨羟肟酸(SHA)相比,实验结果显示 5 种羟肟酸都是浮选稀土矿物的有效捕收剂,捕收能力大小为:SAHA > SHA > BHA >

NHA > FHA。

3 风化型稀土矿

含有稀土矿物的原岩在温暖湿润的地区,经过生物、物理和化学作用,原岩风化产生黏土矿物,稀土矿物中稀土风化形成水合或羟基水合稀土离子,并吸附在黏土矿物上。这种稀土元素以离子态吸附在黏土矿物上的稀土矿即为风化型稀土矿,也被称为风化壳淋积型稀土矿。

3.1 矿床特征与配分类型

(1) 矿床特征

风化壳淋积型稀土矿矿床多出丘陵地带,为裸露地面的风化花岗岩或火山岩风化壳,厚度一般为 8~10 m。原矿呈黄、淡红或白色沙土混合物,可直接人工开采;其中大部分稀土以水合或羟基水合离子状态吸附于黏土矿物中,小部分为矿物相或类质同相^[28];稀土品位一般含 REO 在 0.05%~0.3%, -0.78 mm 矿粒中可含半数以上的稀土。从地表到深部,一般重稀土配分比重逐步增加且各个矿区稀土配分有显著差异。

(2) 配分类型

稀土配分是指铈与钪元素以外的 15 个稀土元素或其稳定氧化物含量之间的关系,一般以稀土元素或其稳定氧化物百分比表示^[30]。根据风化壳淋积型稀土矿的稀土配分特征,可将稀土矿分成三大类^[29]:

轻稀土选择型:该型还可分为两个亚型:(1)富镧少铈轻稀土型,矿中稀土元素以轻稀土为主;(2)高铈富镧型,矿中稀土元素以铈和镧为主。

中重稀土选择型:矿中重稀土含量 30%,同时也含有一定量的轻稀土元素,如富钕中钇稀土矿。在已发现的风化壳淋积型稀土矿中约有 80% 是这种配分类型。

重稀土选择型:矿中主要以重稀土为主,又称高钇型重稀土,以钇、铽、镱为代表。

3.2 矿石物理化学性质与稀土元素赋存状态

(1) 物理化学性质

矿石颗粒呈现无规则且疏松状,矿石粒度变化大,风化程度越深粒度越小;由于含大量黏土矿物,故吸水性强;粒度较细的矿石中稀土元素分布得较多;矿石内含有多种形式的水,且矿石初始含水率与

浸出过程呈正相关^[31];吸附在矿物中的稀土离子稳定性较好。

(2) 稀土元素赋存状态

根据赣南地质调查大队的报告,风化壳淋积型稀土矿床中,共有四相八种状态的稀土矿物,简称为“四相八态”,也叫“全相”稀土^[32]。通常说的风化壳淋积型稀土矿床中的稀土,即是包括上述“四相八态”的“全相”稀土。

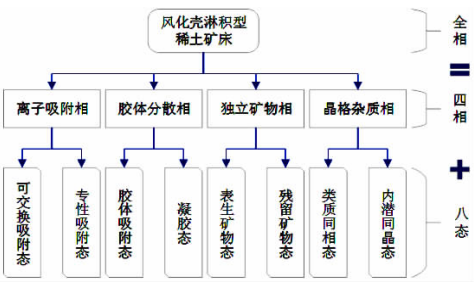


图2 风化壳淋积型稀土矿床中稀土元素赋存状态

Fig. 2 Occurrence state of rare earth elements in weathered crust elution - deposited rare earth ore deposit

3.3 风化型稀土矿选矿技术

根据矿石中稀土以离子相稀土为主的特点,我国科技工作者们提出了采用电解质进行离子交换浸取稀土的方法,并从最初的桶浸逐步发展至池浸、堆浸和原地浸取。浸取剂也从最初的 NaCl 发展到 (NH₄)₂SO₄,再到现在的复配浸取剂和抑杂浸取剂。图3中概括了我国目前工业应用最广泛的两种稀土回收工艺以及目前已工业应用和正在研究的新型绿色浸取剂。

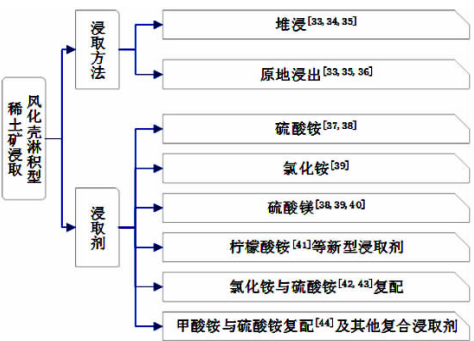


图3 风化壳淋积型稀土矿绿色利用

Fig. 3 Green utilization of weathered crust elution - deposited rare earth ore

3.3.1 浸取方法

(1) 堆浸

堆浸工艺是浸取剂在矿堆中通过渗流和扩散作用有选择的浸出有用成分的方法^[33]。风化壳淋积

型稀土矿堆浸工艺的大范围实施,提高了稀土资源利用率,同时降低了生产成本。此外,堆浸工艺可根据风化壳淋积型稀土矿的矿石特点,设计采矿方式,实现多水平作业,可就地建堆,降低运输成本。研究表明,堆浸更适合地质类型复杂或渗透性差和低品位的矿山,浸出率比原地浸取高出 10% 左右^[34]。

(2) 原地浸出

原地浸取又称溶浸采矿,即用化学溶液注入天然埋藏的矿体中,选择性地浸取有用成分^[33]。和堆浸工艺相比,原地浸矿成本低,对环境的影响小,不用进行“搬山运动”,极大地降低了对土壤植被的破坏。此外,原地浸矿安全性高,固体废弃物少,对未充分利用的矿物资源有很好的保护作用^[35]。因此,原地浸取工艺成为了目前风化壳淋积型稀土矿工业应用最为广泛的技术,但对于无假地板的矿山仍需要采用堆浸技术。

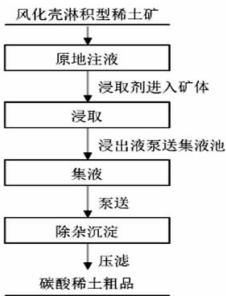


图4 原地浸出示意图

Fig. 4 Schematic diagram of in - situ leaching

3.3.1 浸取剂

风化壳淋积型稀土矿的浸取剂由最初的氯化钠到目前工业应用最广泛的硫酸铵,再到稀土工作者最新提出的抑杂浸取剂和复配浸取剂(表6)。浸取剂的发展使风化壳淋积型稀土矿的利用更加高效,浸取过程对环境的影响更小。

(1) 氯化钠

氯化钠是最早发现并工业应用的风化壳淋积型稀土矿浸取剂,并在这一过程中发现了风化壳淋积型稀土矿可用电解质溶液通过化学浸出回收稀土。然而,随着生产的进行,氯化钠也暴露出消耗量大、环境污染大、浸出液中杂质多等问题,所获得的稀土产品需要溶解后二次焙烧才能达到产品质量要求。

(2) 硫酸铵

针对氯化钠浸取中出现的问题,江西大学首先提出了用硫酸铵取代氯化钠^[34]。NH₄⁺比Na⁺的离

表 6 风化壳淋积型稀土矿浸取剂
Table 6 Reagents of weathered crust elution – deposited rare earth ore

名称	特点	价格/(元·t ⁻¹)	优点	缺点
氯化钠	最早工业应用	252	经济,浸取率高	消耗量大、环境污染大、浸出液杂质含量高
硫酸铵	目前工业应用最广	730	浸取率与浸取速度均高于氯化钠,浸出液杂质含量相对较少	价格高于氯化钠、氨氮废水污染
氯化铵	少量工业应用,复配应用	1 236	浸取率与浸取速度均高于硫酸铵	氨氮废水污染、浸出液杂质含量相对较高、价格较高
硫酸镁	实验室阶段	500	解决氨氮废水、浸出液杂质含量相对较少	浸出率较硫酸铵低

子交换能力强,同时硫酸铵对金属杂质离子有一定的选择性,可降低杂质离子的浸出,且浸出液与草酸沉淀得到的草酸稀土经一次灼烧就可得到合格产品。然而,硫酸铵作为现在使用最普遍的浸取剂,也存在一定的环境污染问题,主要有以下两点:(1)浸取用的硫酸铵溶液浓度为 2%,浸矿时间为 150 ~ 400 d,由于浓度大且时间长,浸取剂使矿山上的植物根系受损,导致植物枯死,对植被造成破坏^[45]; (2)浸取过程中将带走原矿土壤中的钙、镁等营养元素,同时浸取后尾矿中含有大量的硫酸铵,尾矿修复困难^[38]。

(3) 硫酸镁

针对硫酸铵存在的问题,黄小卫院士课题组^[40]研究了硫酸镁浸取风化壳淋积型稀土矿的可能性,并与硫酸铵进行了对比。结果表明,单一稀土元素与稀土总量浸出行为一致。

(4) 其他浸取剂

除了镁盐浸取剂,池汝安课题组^[41]曾经尝试将柠檬酸盐如柠檬酸钠、柠檬酸镁等用于风化壳淋积型稀土矿的浸取,由于柠檬酸根离子参与稀土离子的配合作用,稀土的浸出率得到了有效提高,同时减轻甚至消除氨氮污染。

随着环保要求的日益提高,稀土工作者们不仅仅在寻找单一成分浸取剂,复合浸取剂也成为研究的重点。铵盐作为主流浸取剂,硫酸铵、硝酸铵和氯化铵的复配成为了研究热点。姚慧琴等^[42]等研究了氯化铵和硫酸铵复配用于浸取风化壳淋积型稀土矿,结果表明,两种铵盐混用可以降低浸出液中杂质含量,同时有良好的协同浸取作用。何正艳等^[43]在研究复配铵盐浸取时,发现混合铵盐在提高稀土传质效率的同时并未影响铝离子的传质,这为稀土和铝的分离提供了一种可能性。

冯健^[44]等用硫酸铵和甲酸铵组成的复合浸取剂对风化壳淋积型稀土矿进行浸取。实验结果表

明,甲酸铵可有效提高稀土浸出率,同时显著抑制铝的浸出率。0.1 mol/L 硫酸铵与 0.032 mol/L 甲酸铵复配时,稀土的浸出率可达到 92.97%,铝浸出率仅为 37.79%,同时甲酸铵显著增强了硫酸铵在矿体中的渗流速度,这种复合药剂有望实现难渗透风化壳淋积型稀土矿的开采。

4 稀土尾矿利用

无论是矿物型稀土矿还是风化壳淋积型稀土矿,在经过浮选或浸取后都会产生大量尾矿。矿物型稀土矿浮选出独居石与氟碳铈矿后,还遗留有萤石、重晶石、方解石等其他矿物;风化壳淋积型稀土矿在浸取后留下吸附着铵根离子与其他杂离子的黏土矿物,特别是堆浸工艺,留下了尾矿组成的废弃堆浸场。

这些尾矿中剩余的稀土或其他贵金属以现有工艺尚无法利用,矿场对待这些尾矿,或堆弃或收集存入尾矿库。随着生产的进行,尾矿的量越来越大,不仅造成了资源的浪费,也造成了环境污染。

4.1 减量化

减量化是通过再次提取尾矿中的有用成分,从而减少尾矿的最终产生量,以达到减量的目的。

白云鄂博作为我国最大的稀土矿床,其生产产生大量尾矿。对此学者们展开研究,在氮气环境下焙烧磁化稀土尾矿,再经弱磁选可得到 TFe 品位达 61.5% 的铁精矿,回收率超过 75%^[46]。张悦等^[47]对包钢稀土尾矿中的稀土进行二次浮选,采用 1 粗 3 精 2 扫、中矿顺序返回流程,得到 REO 品位达 45.08%,回收率达 75.25% 的稀土精矿,品位提高了近 8 倍。

此外,四川和山东地区也有相关报道。通过两段磨矿两段脱泥浮选工艺,可从牦牛坪稀土尾矿中获得的重晶石和萤石的质量比均超过 90%,且重晶石、萤石回收率分别超过 90% 和 55%^[48]。张才学等^[49]针对四川冕宁地区稀土矿,尝试从低品位稀土

尾矿(REO 1.36%) 中再回收稀土, 最终得到稀土 REO 含量达 57.48% 的稀土精矿, 浮选稀土回收率达 75.38%。针对山东微山稀土矿, 冯婕等^[50] 综合回收了尾矿中的硫和重晶石, 得到的硫精矿和重晶石精矿的品位分别超过了 36% 和 93%, 同时富集了铈。

4.2 资源化

除了通过再回收减少尾矿的量, 也可将尾矿应用于其他领域, 如作为原料生产功能性材料、作为催化剂促进反应进行等。

龚志军^[51] 等利用白云鄂博稀土矿物催化半焦燃烧并探究了脱硝特性。实验考查了白云鄂博稀土原矿、稀土精矿、稀土尾矿三种矿物催化活性。发现添加稀土矿物后, 半焦燃烧活性提高, 着火、燃尽温度提前, 燃烧时间缩短, 燃烧效率提高, 同时 NO 与 CO 生成量减少, 氮氧化物脱除效率提高。其中, 稀土尾矿的催化能力最强。

王蕾等^[52] 以白云鄂博稀土尾矿为原料制备了稀土基掺杂型复合氧化物催化材料。实验以稀土尾矿制备前驱体, 用水热/溶剂热方法制备催化材料。所得材料催化氧化还原反应的半波电位可达 0.78 V, 具有较好的氧化还原电催化性能。

严义云等^[53] 以风化壳淋积型稀土矿尾矿为原料制备了地聚合物多孔材料并研究了其性能。结果表明, 多孔材料保温系数在 0.123 8 ~ 0.215 0 W/(m · K), 保温性能良好, 且稳定性较好。

陈心心等^[54] 利用稀土尾矿和建筑垃圾制备了沸石陶粒, 稀土尾矿的加入有效降低了烧结温度, 所获得的沸石化陶粒对铅废水及磷酸根离子都有去除效果, 吸附量分别达到 95.238 1 mg/g 和 8.547 0 mg/g。

由于风化壳淋积型稀土尾矿中主要矿物为黏土矿物, 研究黏土矿物的吸附性能, 制备一种矿物吸附材料并应用于水处理、稀土离子再回收等方面也获得了越来越多的关注^[55,56]。

5 结论

我国稀土矿无论是矿物型稀土矿还是风化壳淋积型稀土矿, 历经长久的发展, 根据其自身特点, 形成了各自的开采回收工艺。随着科技的发展, 研究的深入, 浮选和浸取两大工艺都得到了改进。然而, 环境问题的日益突出, 对各行各业都提出了新的要求——在高效生产的同时如何减少对环境的影响。高效、绿色地回收利用稀土成为科技工作者研究的重点:

(1) 针对矿物型稀土矿, 当前常用的羧酸类与油酸类浮选药剂都存在着不同程度的问题。例如羧酸类效果较好但是价格较高, 而价格低廉的油酸类效果较差。因此, 寻找兼顾浮选效果与经济成本的浮选药剂是当前的研究重点之一。

(2) 对于风化型稀土矿, 尽管当前采用的铵盐浸出体系效果较好, 但是选择性差, 且残留在土壤中的铵以及大量的废水对矿山环境产生不利影响。因此, 使用无铵浸取剂或寻找经济有效的土壤脱铵工艺也成为当下的研究热点。

(3) 矿物型与风化型稀土矿的开采利用产生了大量尾矿, 尾矿的堆砌不仅浪费有限的土地资源, 其中残留的化学药剂也会向下渗透污染土壤及地下水, 且尾矿中富含的物质尚有利用价值, 若能加以利用, 将实现稀土矿绿色高效利用。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土(第二版)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995.
- [2] 吴存, 梁敏洁, 廖海洪, 赵占勇, 王彬. 稀土元素在医用镁合金中应用的研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(18): 15-17, 24.
- [3] 张梦炎, 陈杰, 孙利杰, 等. 稀土元素上转换材料在钙钛矿太阳能电池中应用的研究进展[J]. 红外与毫米波学报, 2018, 37(3): 344-350.
- [4] 孙雄飞, 王丽丽, 严静. 稀土在紫铜中应用的研究进展[J]. 铜业工程, 2018(4): 47-51.
- [5] 徐榕, 冯爱玲, 王彦妮, 等. 优化稀土上转换纳米材料发光的方法[J]. 化学通报, 2018, 81(12): 1059-1071.
- [6] 石富. 稀土冶金技术(第2版)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2015.
- [7] 张倩, 张亚如. 稀土材料的应用及发展[J]. 科技风, 2019(12): 135.
- [8] 游晓莉, 彭蜀晋, 张丹, 等. 稀土材料应用简介[J]. 化学教育, 2011, 32(9): 3-6.
- [9] 刘肖燕, 李欣茹, 李和兴. 稀土应用于电化学储能的研究进展[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2017, 46(6): 769-779.
- [10] 叶羽锦, 甘家毅, 蒋艺. 稀土材料及其节能应用[J]. 广西节能, 2016(3): 20-21.
- [11] 王中刚, 李绍柄, 苏贤泽. 沉积变质-热液交代型稀土、铁矿床的成因特征[J]. 地球化学, 1973(1): 5-11.
- [12] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [13] 黄静丽. 世界稀土资源储量分布及供需现状分析[J]. 中国集体经济, 2015(6): 109-110.
- [14] 张臻悦, 何正艳, 徐志高, 等. 中国稀土矿稀土配分特征[J]. 稀土, 2016, 37(1): 121-127.
- [15] 李春龙, 李小钢, 徐广尧. 白云鄂博共生伴生矿资源综合利用技术开发与产业化[J]. 稀土, 2015, 36(5): 151-158.
- [16] 张铁柱, 王建英, 李保卫, 等. 白云鄂博稀土、铈、钆在矿石中分布规律及伴生关系[J]. 稀土, 2015, 36(5): 87-91.
- [17] 云正宽. 冶金工程设计 第2册 工艺设计[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.

- [18] 池汝安,王淀佐. 稀土矿物加工[M]. 北京:科学出版社,2014.
- [19] 朱一民,吕小羽,陈通,等. 新型饱和脂肪酸改性类药剂 DT-2 反浮选氟碳铈矿[J]. 矿产保护与利用,2018(3):145-150.
- [20] 何晓娟,饶金山,罗传胜,等. 改性烷基羧酸浮选氟碳铈矿机制研究[J]. 中国稀土学报,2016,34(2):244-251.
- [21] 王浩林. 新型羧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.
- [22] 曹永丹,曹钊,李解,等. 白云鄂博稀土浮选研究现状及进展[J]. 矿山机械,2013,41(1):93-96.
- [23] 余永富. 我国稀土矿选矿技术及其发展[J]. 中国矿业大学学报,2001(6):11-16.
- [24] 车丽萍,余永富. 我国稀土矿选矿生产现状及选矿技术发展[J]. 稀土,2006(1):95-102.
- [25] 凡红立,王建英,屈启龙,等. 白云鄂博矿直接浮选稀土工艺流程研究[J]. 稀土,2017,38(3):76-84.
- [26] Xi Lan, Jintao Gao, Yu Du, Zhancheng Guo. Effect of super gravity on successive precipitation and separation behaviors of rare earths in multi-components rare-earth system[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228, doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115752.
- [27] 余永富,邓育民,周东. 白云鄂博中贫氧化矿石选矿综合回收铁、稀土选别新工艺工业试生产实践[J]. 金属矿山,1992(1):39-44.
- [28] Purcell K F, Katz J C. Inorganic Chemistry[M]. St. Louis: W B. Saunders Company, 1977.
- [29] 池汝安,王淀佐,离子型稀土选矿工艺和技术及进展[J]. 湖南有色金属,1990,6(3):29.
- [30] 张若华. 稀土元素化学[M]. 天津:天津科学出版社,1987.
- [31] Fang Zhou, Qi Liu, Jian Feng, et al. Role of initial moisture content on the leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. Separation and purification technology, 2019, 217: 24-30.
- [32] 赣南地质调查大队. 赣南花岗岩类风化壳离子吸附型稀土成矿规律研究[R]. 赣州:赣南地质调查大队,1986.
- [33] 池汝安,田君. 风化壳淋积型稀土矿评述[J]. 中国稀土学报,2007(6):641-650.
- [34] 魏东东. 弱渗透性离子型稀土矿堆浸浸矿工艺优化[D]. 赣州:江西理工大学,2016.
- [35] 丁嘉榆. 对离子型稀土矿“原地浸出”与“堆浸”工艺优劣的探讨[J]. 稀土信息,2017(12):26-31.
- [36] 曹飞,杨大兵,李乾坤,等. 风化壳淋积型稀土矿浸取技术发展现状[J]. 稀土,2016,37(2):129-136.
- [37] 田君,尹敬群,欧阳克氙,等. 风化壳淋积型稀土矿提取工艺绿色化学内涵与发展[J]. 稀土,2006(1):70-72,102.
- [38] 赖兰萍,欧阳红,伍莺,等. 离子型稀土矿无氨浸出研究[J]. 金属矿山,2014(10):95-97.
- [39] 肖燕飞,黄小卫,冯宗玉,等. 镁盐浸出离子吸附型稀土矿的环境影响评价及展望[J]. 中国稀土学报,2015,33(1):1-9.
- [40] Yan-fei XIAO, Ying-ying CHEN, Zong-yu FENG, et al. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(11):3784-3790.
- [41] 池汝安,李琼,徐志高,等. 一种风化壳淋积型稀土矿浸矿剂及其提取稀土的方法:201310481335.5[P]. 2014-01-01.
- [42] 姚慧琴,欧阳克氙,饶国华. 用复合浸出剂浸取风化壳淋积型稀土矿中的稀土研究[J]. 江西科学,2005(6):721-723,726.
- [43] Zhengyan He, Zhenyue Zhang, Junxia Yu, et al. Process optimization of rare earth and aluminum leaching from weathered crust elution-deposited rare earth ore with compound ammonium salts[J]. Journal of rare earth, 2016, 34(4):413-419.
- [44] Jian Feng, Fang Zhou, Ruan Chi, et al. Effect of a novel compound on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Minerals engineering, 2018, 129, 63-70.
- [45] 高志强,周启星. 稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J]. 生态学杂志,2011,30(12):2915-2922.
- [46] 王建英,杜继宇,张雪峰. 从白云鄂博稀土尾矿回收铁的新工艺[J]. 中国稀土学报,2017,35(3):413-417.
- [47] 张悦,林海,董颖博,李国栋,等. 包钢稀土尾矿中稀土矿物的浮选再回收[J]. 金属矿山,2016(3):176-179.
- [48] 付明旭. 牦牛坪稀土尾矿回收重晶石和萤石的试验研究[J]. 世界有色金属,2014(4):34-37.
- [49] 张才学,巨星,张巍,等. 冕宁稀土尾矿回收稀土新技术研究[J]. 有色金属(选矿部分),2016(2):56-59.
- [50] 冯健,吕彦海,潘明友. 微山稀土矿尾矿综合利用试验研究[J]. 有色矿山,2000(4):22-26.
- [51] 龚志军,武文斐,张凯,等. 白云鄂博稀土矿物催化半焦燃烧与脱硝特性的研究[J]. 中国稀土学报,2018, 36(5):564-570.
- [52] 王蕾. 以白云鄂博稀土尾矿为原料制备稀土基掺杂型复合氧化物催化材料的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学,2017.
- [53] 严义云. 利用离子型稀土尾矿制备地聚合物多孔材料及其性能研究[D]. 赣州:江西理工大学,2016.
- [54] 陈心心. 稀土尾矿基沸石陶粒的制备与应用研究[D]. 内蒙古大学,2017.
- [55] Fang Zhou, Jian Feng, Xiong Xie, et al. Adsorption of lanthanum(Ⅲ) and yttrium(Ⅲ) on Kaolinite: Kinetics and adsorption isotherms[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55(4):928-939.
- [56] Bingzhe Yu, Zhenyu Hu, Fang Zhou, Jian Feng, Ruan Chi. Lanthanum(Ⅲ) and yttrium(Ⅲ) adsorption on montmorillonite: the role of aluminum ion in solution and minerals[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019: 1-10, doi:10.1080/08827508.2019.1575215.

引用格式:刘琦,周芳,冯健,刘旭,徐源来,吴晓燕,池汝安. 我国稀土资源现状及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(5):76-83.

LIU Qi, ZHOU Fang, FENG Jian, LIU Xu, XU Yuanlai, WU Xiaoyan, CHI Ruan. Review on rare earth resources and its mineral processing technology in China[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(5):76-83.