

煤系高硫稀有金属复合矿选硫尾矿综合利用实验

冯雪茹, 刘述平, 李超

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川省稀土技术创新中心, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。对重庆某地区煤系高硫稀有金属复合矿选硫尾矿进行综合利用实验研究, 为回收铝、硅、稀土、铌等有价元素提供了可行依据。对该选硫尾矿进行了硫酸常压浸出提铝实验, 通过条件实验得到适宜浸出条件为: 硫酸浓度 70%、浸出时间 3 h、浸出液固比 3、浸出温度 ≥ 135 °C。该条件下 Al_2O_3 浸出率可达 87.25%。酸浸液可用于制备水处理剂硫酸铝产品; 酸浸渣通过 NaOH 浸出转化后富集硅、稀土、铌等有价元素, 可得到 SiO_2 含量达 85 g/L 以上的碱浸液, 用于制取硅酸钠产品; 稀土、铌元素经过富集后, 在碱浸渣中稀土氧化物 (TREO) 总量为 1820 g/t, Nb 含量为 274 g/t, 可用作回收稀土、铌的原料。

关键词: 冶金工程; 选硫尾矿; 综合利用; 浸出; 硫酸铝; 富集

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.025

中图分类号: TD981;TF821 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0169-05

重庆地区许多煤矿的煤层顶底板中含有硫、铝、硅、稀土、铌等有价元素, 可在采煤过程作为含稀有金属的复合矿附带采出, 该类矿石存量巨大。

重庆地质矿产研究院和中国矿业大学 (北京) 对重庆市中梁山南井田、南川苏家湾地区煤系高硫稀有金属复合矿的物化性质进行了联合研究, 初步确定稀有金属含矿层为晚二叠世含煤岩系底部的凝灰岩, 该岩层富含铌、稀土、钛、铝和硅等多种有益元素^[1-3]。研究表明, 该矿石中的硫主要以硫铁矿形态存在, 铝主要以粘土矿形态存在, 部分稀土呈离子吸附形态存在, 为一种新类型的高硫稀有金属复合矿资源^[4-6]。

对重庆某地区高硫稀有金属复合矿开展综合利用新工艺技术研究, 对盘活该类资源、缓解矿产资源供需矛盾、延缓当地煤矿“老化”进程具有重大的现实意义^[7]。前期研究以硫酸铵溶液浸出该矿石中的离子吸附型稀土, 得到的浸出渣通过选矿技术获得了硫品位为 51.34% 的高品位硫精矿, 其尾矿中含有含量较高的铝、硅、稀土、铌

等有价元素^[8-9]。为了进一步回收利用该尾矿, 本文以其为实验原料, 进行了硫酸常压浸出提铝实验, 制备出水处理剂硫酸铝产品; 通过浸出渣碱转化富集了硅、稀土、铌等有价元素, 为其综合利用提供了可行依据^[10]。

1 实验研究方法

1.1 实验原料

实验原料为重庆某地高硫稀有金属复合矿选硫后得到的尾矿, 其化学多项分析结果见表 1。该尾矿中 Al_2O_3 含量为 31.86%、 SiO_2 含量为 40.65%, 并且还有稀土、铌等可利用元素。通过 XRD 分析可知, 该尾矿中的铝、硅主要以高岭石矿物存在。

表 1 选硫尾矿化学多项分析结果/%

Table 1 Chemical multiple analysis results of sulfur tailings								
Al_2O_3	SiO_2	TREO*	Nb*	Fe	S	TiO_2	MgO	CaO
31.86	40.65	695	121	2.11	1.75	3.89	0.29	1.64

*单位为 g/t。

1.2 主要试剂与设备

实验所用主要试剂: 硫酸、氢氧化钠, 均为

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20221697); 四川省科技计划项目 (2021YFG0236)

作者简介: 冯雪茹 (1990-), 女, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为冶金工程。

分析纯试剂。

主要设备：H01-3 恒温磁力搅拌器、2XZ-4X 旋片式真空泵、CS101-3EB 电热鼓风干燥箱。

1.3 实验流程与原理

该煤系高硫稀有金属复合矿选硫尾矿综合利用工艺流程见图 1。

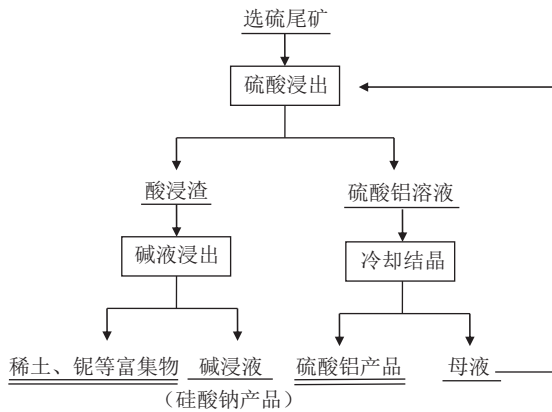
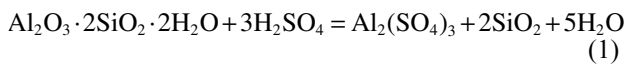


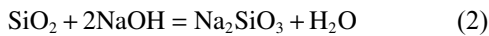
图 1 煤系高硫稀有金属复合矿选硫尾矿综合利用工艺流程

Fig.1 Process flow chart of comprehensive utilization of sulfur separation tailings from high-sulfur rare metal complex ore in coal measure

尾矿硫酸常压浸出提铝主要发生化学反应为：



浸出渣碱液浸出主要发生化学反应为：



2 结果与讨论

2.1 硫酸常压浸出提铝

2.1.1 硫酸浓度的影响

在反应温度 135 ℃、液固比 3、浸出时间 2.5 h 的条件下，考查硫酸浓度对 Al₂O₃ 的浸出率的影响，实验结果见图 2。

由图 2 可知，Al₂O₃ 的浸出率随硫酸浓度的提高先显著增大后趋于平缓，当硫酸浓度为 70% 时，Al₂O₃ 的浸出率达到 86.57%，继续提高硫酸浓度，Al₂O₃ 的浸出率增加不明显，且造成硫酸的过量消耗，不利于生产成本的控制。因此，选择硫酸浓度为 70% 较为合适。

2.1.2 浸出时间的影响

在 H₂SO₄ 浓度为 70%、反应温度 135 ℃、液固比 3 的条件下，考查浸出时间对 Al₂O₃ 的浸出率的影响，实验结果见图 3。

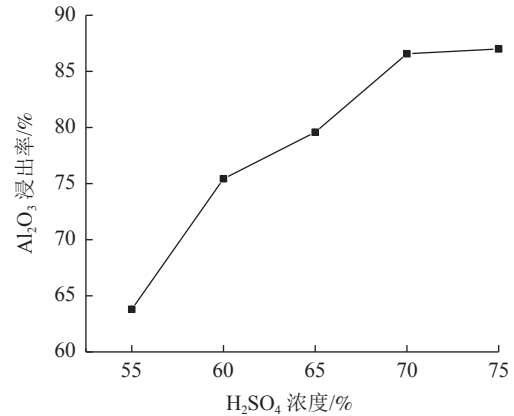


图 2 硫酸浓度对 Al₂O₃ 浸出率的影响
Fig.2 Effect of sulfuric acid concentration on Al₂O₃ leaching rate

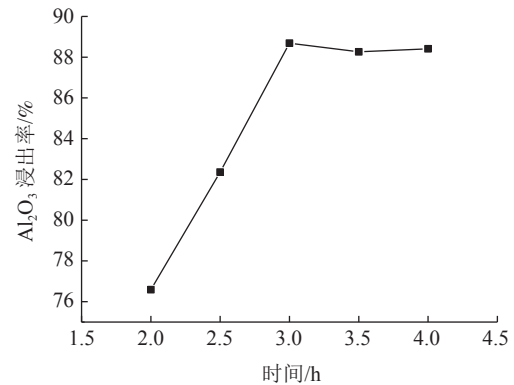


图 3 浸出时间对 Al₂O₃ 浸出率的影响
Fig.3 Effect of leaching time on Al₂O₃ leaching rate

由图 3 可知，随着浸出时间的延长，浸出剂 H₂SO₄ 与尾矿中的铝硅酸盐接触和反应更加充分，Al₂O₃ 的浸出率逐渐升高。当浸出时间为 3 h 时，其浸出率可达 88.69%，继续延长浸出时间，铝的浸出率已无明显改变，故选择反应时间为 3 h。

2.1.3 浸出温度的影响

在 H₂SO₄ 浓度为 70%、反应时间为 3 h、液固比 3 的条件下，考查浸出温度对 Al₂O₃ 浸出率的影响，实验结果见图 4。由图 4 可知，随着浸出温度的升高，Al₂O₃ 的浸出率持续增高，当浸出温度达到 135 ℃ 时，Al₂O₃ 的浸出率即可达到 86.49%，浸出温度升至 145 ℃ 时，Al₂O₃ 的浸出率仅提升 4.96% 提升幅度不大，出于节省能耗的考虑，选择浸出温度为 135 ℃。

综上所述，经过前述考查硫酸浓度、浸出时间、浸出温度，得到该选硫尾矿硫酸浸出的综合条件为：

硫酸浓度 70%、浸出时间 3 h、浸出温度 135 °C、浸出液固比 3。

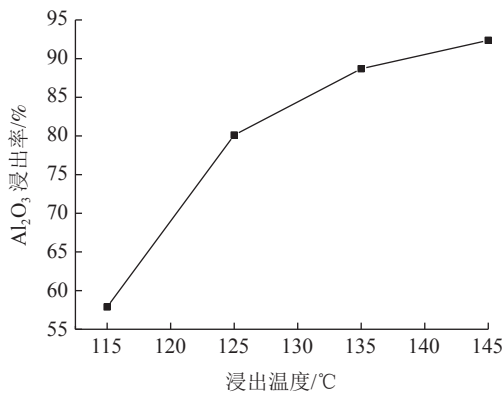


图4 浸出温度对 Al₂O₃ 浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching temperature on Al₂O₃ leaching rate

2.1.4 硫酸常压浸出综合条件实验

在硫酸浸出综合条件下，每次使用 140 g 选硫尾矿进行实验，得到的浸出结果见表 2。从表 2 可知，在适宜条件下，选硫尾矿硫酸常压浸出结果稳定，酸浸液中 Al 平均含量为 35.57 g/L，Al₂O₃ 平均浸出率可达 87.25%。

表 2 硫酸常压浸出综合条件实验结果
Table 2 Test results of comprehensive conditions of sulfuric acid leaching under atmospheric pressure

	编号1	编号2	编号3	编号4
酸浸液Al含量/(g/L)	38.56	32.64	34.72	36.36
Al ₂ O ₃ 浸出率/%	88.65	86.17	86.32	87.84

2.2 水处理剂硫酸铝产品的制备

以硫酸常压浸出适宜条件下得到的酸浸液为原液，在室温下自然冷却结晶，经过滤即可得到含水量较高的硫酸铝。由表 3 可知，Al 的结晶率平均为 65.63%，硫酸铝中 Al 的含量平均为 6.43%、Fe 的含量平均为 0.145%、TiO₂ 含量平均为 0.04%、Mg 的含量平均为 0.035%、TREO 和 Nb 的含量平均小于<0.01%。将结晶形成的硫酸铝混匀后于 60 °C 下烘干，制备而成的硫酸铝产品的指标项目 Al₂O₃ 含量为 15.67%，Fe 含量为 0.072%，符合硫酸铝 I 类产品的质量要求（GB/T 31060-2014 水处理剂硫酸铝 I 类指标要求 Al₂O₃ 的含量 ≥15.6%，Fe 的含量 ≤0.2%），可用于饮用水处理。

为得到杂质含量更低的硫酸铝产品，进行了硫酸铝重结晶实验。取自然冷却结晶条件下制备得到的硫酸铝 100.00 g，将其加入 150 mL pH 值为 2.5 的水中，加热至 90 °C 以上，趁热过滤除去

固体杂质后，在 60 °C 水浴保温 2 h，然后冷却到室温，过滤得重结晶硫酸铝 61.97 g。产出的硫酸铝产品的指标项目 Al₂O₃ 的含量为 15.75%，Fe 的含量为 0.033%。经重结晶后，该母液加入一定量的硫酸后，可用于循环浸出选硫尾矿。

表 3 硫酸铝产品成分分析
Table 3 Composition analysis of aluminum sulfate products

	编号5	编号6	编号7	编号8
Al结晶率/%	65.25	57.32	66.90	73.06
Al含量/%	7.57	6.48	6.30	5.35
Fe含量/%	0.17	0.13	0.16	0.12
Mg含量/%	0.04	0.04	0.03	0.03
TREO含量/%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Nb含量/%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

2.3 硫酸铝结晶母液循环浸出

由硫酸浸出尾矿浸出液冷却结晶析出硫酸铝，固液分离后所得母液的硫酸浓度较高，存在的大量铝离子（约 19 g/L）需加以利用。其主要成分见表 4。

表 4 混合母液主要化学成分/(g/L)
Table 4 Main chemical composition of mixed mother liquor

Al	TREO*	Fe	TiO ₂	H ⁺
19.19	16.2	2.18	1.66	6.29

*单位为 mg/L。

向硫酸铝结晶母液中补加硫酸至一定浓度，用于循环浸出尾矿。浸出实验结果见表 5。当尾矿 70.00 g 时，向滤液中补加浓硫酸 34 mL，Al 的浸出率可达 85.14%，若继续提高酸浓度，补加浓硫酸 57 mL，Al 的浸出率提高幅度不明显，TREO、Fe 等的浸出率变化不大，因此，选择补加浓硫酸 34 mL 即能满足生产要求。

表 5 母液循环浸出实验
Table 5 Mother liquor cyclic leaching test

	编号9	编号10
尾矿重量/g	70	70
母液用量/mL	157	180
H ₂ SO ₄ 用量/mL	57	34
浸出液体积/mL	280	290
浸出液Al含量/(g/L)	39.48	41.84
Al浸出率/%	85.75	85.14

2.4 浸出渣碱液浸出

将适宜条件下硫酸常压浸出获得的酸浸渣作为碱液浸出的原料。由表 6 可知，酸浸渣中含

SiO₂ 66.67%，还含有 797 g/t 的稀土、161 g/t 的铌。在实验条件：NaOH 浓度 45%、时间 1.5 h、液固比 3、温度 120 °C 下将渣中的硅以碱液浸出，SiO₂ 平均浸出率为 78.28%，碱浸液未稀释前其 SiO₂ 含量达 85 g/L 以上。该溶液可用于制取硅酸钠产品。由表 7 可知，碱浸渣的 TREO 含量为 1820 g/t，Nb 含量为 274 g/t，较选硫尾矿提高了约 3 倍，Nb 含量提高了约 2 倍，可用作回收稀土、铌等的原料。

表 6 酸浸渣的主要化学成分/%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	TREO*	Nb*	Fe ₂ O ₃	S	TiO ₂
5.20	66.67	797	161	3.29	4.23	4.25

*单位为：g/t。

表 7 碱转化渣主要化学成分/%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	TREO*	Nb*	Fe ₂ O ₃	S	TiO ₂
10.36	36.76	1820	274	6.95	5.96	9.44

*单位为：g/t。

3 结 论

(1) 选硫尾矿硫酸常压浸出的适宜条件为：硫酸浓度 70%、浸出时间 3 h、浸出液固比 3、浸出温度 135 °C。该条件下浸出结果稳定，Al₂O₃ 平均浸出率可达 87.25%。

(2) 经硫酸常压浸出得到的酸浸液为原液，通过室温自然冷却、结晶过滤、低温烘干后得到的硫酸铝产品中 Al₂O₃ 含量为 15.67%，Fe 含量为 0.072%，符合硫酸铝 I 类产品的质量要求。经过重结晶后，硫酸铝产品质量进一步提高，Al₂O₃ 的含量为 15.75%，Fe 的含量为 0.033%。结晶后的母液可用于循环浸出选硫尾矿。

(3) 酸浸渣可通过 NaOH 溶液浸出转化富集硅、稀土、铌。在实验条件为：NaOH 浓度 45%、时间 1.5 h、液固比 3、温度 120 °C 下浸出酸浸渣，SiO₂ 浸出率平均为 78.28%，碱浸液中 SiO₂ 含量达 85 g/L 以上，该溶液可用于制取硅酸钠产品；碱浸渣的 TREO 含量为 1820 g/t，Nb 含量为 274 g/t，较选硫尾矿提高了约 3 倍，Nb 含量提高了约 2 倍，可用作回收稀土、铌等的原料。

参考文献：

[1] 代世峰,任德胎,周义平,等. 煤型稀有金属矿床:成因类

型、赋存状态和利用评价[J]. 煤炭学报, 2014, 39(8):1707-1715.
DAI S F, REN D Y, ZHOU Y P, et al. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8):1707-1715.

[2] 田和明,代世峰,李大华,等. 重庆南川晚二叠世凝灰岩的元素地球化学特征 [J]. 地质评论, 2014(60)1: 169-177.

TIAN H M, DAI S F, LI D H, et al. Geochemical features of the Late Permian Tuff in Nanchuan district[J]. Geological Review, 2014(60)1: 169-177.

[3] DAI S S, ZHOU Y P, ZHANG M Q, et al. A new type of Nb (Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: Possible economic significance and genetic implications[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 83(1): 55-63.

[4] 李超,刘述平,惠博,等. 重庆地区煤系高硫稀有金属复合矿稀土的铵盐浸出试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(5):55-58.
LI C, LIU S P, HUI B, et al. Research on ammonium salt leaching of rare earth from coal-measures high-sulfur rare metal complex ore in Chongqing[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(5):55-58.

[5] 刘述平,熊文良,冀成庆,等. 高铝铁含量的低浓度稀土溶液利用[J]. 矿产综合利用, 2015(6):45-48.

LIU S P, XIONG W L, JI C Q, et al. Study on the utilization of low concentration rare earth solution with high aluminum and iron[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(6):45-48.

[6] 李博,刘述平,刘东,等. 低品位稀有金属复合矿的浸出性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015(1):18-20.

LI B, LIU S P, LIU D, et al. Study on the leaching properties of the low-grade rare metal complex ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015(1):18-20.

[7] 李诗强,李涛,张慧. 硫铁矿尾矿综合利用发展现状及前景[J]. 中国金属通报, 2021(15):2.

LI S Q, LI T, ZHANG H. Present situation and prospect of comprehensive utilization of pyrite tailings[J]. China Metal Bulletin, 2021(15):2.

[8] 文伟,陈福林,余新文,等. 某含硫萤石重晶石共生萤石重晶石矿硫酸脱除必要性及回收实验 [J]. 矿产综合利用, 2019(6):45-48.

WEN W, CHEN F L, YU X W, et al. Experimental study on the necessity and recovery of sulfur removal from a fluorocarbon-cerium rare earth ore associated with fluorite barite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):45-48.

[9] 何兵兵,刘代俊,王章露,等. 硫铁矿尾矿的综合利用工艺研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2012(6):19-22.

HE B B, LIU D J, WANG Z L, et al. Process study for comprehensive utilization of pyrite tailing[J]. S P & BMH Related Engineering, 2012(6):19-22.

[10] 高桂梅. 粉煤灰中氧化铝硫酸直接浸取工艺优化 [J]. 矿产综合利用, 2019(6):110-116.

GAO G M. Optimization process of extraction of alumina by sulfuric acid direct leaching from the fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):110-116.

Comprehensive Utilization of Sulfur Separation Tailings of High Sulfur Rare Metal Complex Ore in Coal Measure

Feng Xueru, Liu Shuping, Li Chao

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Applied Technology Innovation Center of Rare Earth Resources of Chinese Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Comprehensive utilization of sulfur separation tailings from a coal measure high sulfur rare metal complex ore in Chongqing area was studied, which provided a feasible basis for the recovery of valuable elements such as aluminum, silicon, rare earth and niobium. The experimental results show that the optimum leaching conditions are as follows: sulfuric acid concentration 70%, leaching time 3 h, leaching liquid to solid ratio 3, leaching temperature ≥ 135 °C. Under these conditions, the Al_2O_3 leaching rate can reach 87.25%. Acid leaching solution can be used to prepare aluminum sulfate as a water treatment agent. SiO_2 can be obtained from acid leaching residue after enrichment of valuable elements such as silicon, rare earth and niobium by NaOH leaching. The content of more than 85 g/L alkali leaching solution, used for the preparation of sodium silicate products; After enrichment of rare earth and niobium elements, the content of TREO and Nb in alkali leaching residue is 1820 g/t and 274 g/t, which can be used as raw materials for the recovery of rare earth and niobium elements.

Keywords: Metallurgical engineering; Sulfur tailings; Comprehensive utilization; Leaching; Aluminum sulfate; Enrichment

////////////////////////////////////
(上接第 168 页)

Eco-Geological Environment Carrying Capacity and Resource and Environmental Characteristics of Lithium Ore Belt in Western Sichuan

Dai Li, Tan Hongqi, Zhou Xiong

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Technical Centre for Mine Ecological Protection and Rehabilitation (Western China), CAGS, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of earth sciences. The lithium belt in West Sichuan is the richest area of hard rock lithium resources in China, but the ecological and geological environment in the belt is fragile, so the coordinated development of resources, environment and economy has been a difficult problem for the deep development of regional resources. This paper systematically compares the natural resources, mineral resources, geological environment characteristics and the main environmental geological problems in the lithium belt, constructs an ecological and geological environment carrying capacity evaluation index system based on three subsystems: geological environment, ecological environment and social environment, selects and obtains 19 basic evaluation index data information, and carries out a region-wide carrying capacity evaluation. The results show that: the geological environment of the west Sichuan lithium belt is relatively safe and stable, the existing mining activities in the belt do not have a significant impact on the regional ecological environment, and the impact of human production and life is limited in scope. The proportion of the country area with medium and above carrying capacity reaches 79.16%, the ecological and geological environment carrying capacity in the lithium resource concentration area is high, and the overall ecological and geological environment is in good condition.

Keywords: Earth sciences; Lithium belt in Western Sichuan; Eco-geological environment carrying capacity; Lithium resources; Environmental geology