

文章编号:1673-0062(2016)01-0006-06

锡林浩特石灰窑花岗岩型铷多金属矿床中 铷矿石选矿实验研究

段先哲^{1,2,3}, 时皓^{4*}, 李南⁵, 谭凯旋^{1,2*}, 谢焱石²,
胡杨², 陈亮², 韩世礼²

(1.南华大学 矿业工程博士后科研流动工作站,湖南 衡阳 421001;2.南华大学 核资源工程学院,湖南 衡阳 421001;
3.湖南省核燃料循环技术与装备协同创新中心,湖南 衡阳 4210001;4.内蒙古矿产实验研究所,
内蒙古 呼和浩特 010031;5.南华大学 国有资产管理处,湖南 衡阳 421001)

摘要:铷金属是非常重要的稀有金属之一,不仅在军事工业和科学技术领域,而且在民用领域有着广泛的用途.随着我国国民经济高速增长,对铷矿产品需求不断加大.我国最近在内蒙古锡林浩特石灰窑地区发现一大型花岗岩型铷多金属矿床,其初步探明的铷总金属量超过 8.7×10^5 t, Rb_2O 平均品位0.163%.矿石中铷主要赋存于云母类矿物和微斜长石中.由于长石中的铷很难提取,为高效回收该铷矿资源,本研究采用富集云母类矿物的方式进行了铷回收实验研究.结果表明,矿石在浮选探索实验中,随着混合胺用量或水玻璃的增加,铷粗精矿的回收率逐渐提高,当混合胺超过150 g/t 或者水玻璃超过1 200 g/t 后,回收率增幅较小,确定混合胺用量以150 g/t 或水玻璃用量以1 200 g/t 为宜,最终可取得 Rb_2O 品位1.59%,回收率约为62.92%的铷精矿.实验指标较好,可实现铷的高效回收.

关键词:铷金属;锡林浩特石灰窑;花岗岩型铷多金属矿床;铷矿石浮选实验

中图分类号:TD954 **文献标识码:**B

Experimental Study on the Beneficiation of Rubidium Ores in the Large Scale of Rubidium Polymetallic Deposit from Shihuiyao Region, Xilinhot City, Inner Mongolia

DUAN Xian-zhe^{1,2,3}, SHI Hao^{4*}, LI Nan⁵, TAN Kai-xuan^{1,2*},
XIE Yan-shi², HU Yang², CHEN Liang², HAN Shi-li²

(1. Mining Engineering Post-doctoral Mobile Research Statim, University of South China,

收稿日期:2015-09-22

基金项目:内蒙古地质勘查专项资金;国防基础科研计划基金资助项目(B3720110004);国家自然科学基金资助项目(41503016);中国博士后科学基金资助项目(2015M582334);南华大学博士科研启动基金资助项目(2014XQD08);湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(15B201);南华大学“蒸湘学者计划”

作者简介:段先哲(1985-),男,湖南娄底人,南华大学核资源工程学院讲师.主要研究方向:地球化学,矿床学.*通讯作者.

Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 3. Cooperative Innovation Center for Nuclear Fuel Cycle Technology and Equipment, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 4. Inner Mongolia Institute of Mineral Experiment, Huhhot, Nei Mongol 010031, China; 5. State-owned Assets Management Department, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Rubidium metal, which is one of the most important rare metals, has not only been widely used in military and science-technological fields, but in civilian areas. There is an increasing demand of rubidium mineral products with the rapid growth of the national economy. Recently, a large scale of granitic rubidium polymetallic deposit with an initially explored total amount of >870 000 tons and average grade of 0.163% have been found in Shihuiyao region, Xilinghot city, Inner Mongolia, China. Rubidium mainly occurs in mica minerals and microcline. In this study, a research on the experiments of rubidium recovery of this deposit was conducted; due to much difficulty in extracting the rubidium in the feldspar, the way of enriching mica minerals rather than feldspar was adopted in order to efficiently recover the rubidium ore resources. The results showed that in the flotation beneficiation experiment, the recovery rate of rubidium crude ore increased with the amounts of mixed amine or water glass, but this increase would be smaller when the content of the mixed amine was more than 150 g/t or that of the water glass was greater than 1200 g/t. In this sense, the amounts of 150 g/t mixed amine or 1200 g/t water glass would be appropriate, which ultimately could produce a type of rubidium ores with 1.59% grade of Rb_2O and 62.92% recovery rate. The experiment index is reasonable, and thus can realize the efficient recovery of rubidium.

key words: rubidium metal; Shihuiyao region, Xilinhot city; granitic rubidium polymetallic deposit; flotation beneficiation experiment of rubidium ore

0 引言

铷金属是非常重要的稀有金属之一,它不仅军事工业和科学技术领域,而且在民用领域有着广泛的用途,在国民经济中占有重要的地位^[1-10].

铷在地壳中的平均含量为 310×10^{-6} , 丰度列第16位,自然界迄今却未发现铷的独立矿物^[1-3,6,11].铷主要分散在岩石圈和各种矿物中(特别是钾矿物),常与铯、锂、钾共生.铷资源主要赋存于花岗岩、花岗伟晶岩、卤水及钾盐矿床中.现在人们主要从花岗岩和花岗伟晶岩矿床开发回收铷,是锂、铯等金属冶炼过程中的副产物,这些矿物中含有痕量铷.与国外资源相比,我国铷资源具有分布范围广、规模小、低品位、难开发利用等特点^[10-13].由于铷的应用领域和产品研制、开发进展缓慢,市场对铷的需求量有限.

我国目前正处于国民经济高速增长阶段,对矿产品需求不断加大,特别是加入世贸组织后,开始融入世界的主流,这种变化给我国地勘业和矿产生企业带来极大影响和极好的发展机遇.近年来,随着高新技术的发展,铷的应用领域不断拓展,商业价值日益凸显^[10-13].因此,加强铷资源勘探力度和提取工艺研究意义重大.

我国最近在内蒙古锡林浩特地区发现一大型花岗岩型铷多金属矿床,探明金属铷储量超过87万吨^[11].矿石中铷主要赋存于云母类矿物和微斜长石中.该矿床的发现对我国稀有金属矿产勘查和开发具有实际和现实的经济意义.为高效开发利用该大型铷矿资源,对铷矿石进行了选矿实验研究.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

所选的矿石中,铷矿物有:铷锰矿、铷钽铁

矿、铌钽锰矿、锡锰钽矿、细晶石.其它金属氧化物有黑钨矿、锡石、绿柱石,少量的独居石、磷钇矿、钨铅矿、钛铁矿、褐铁矿、赤铁矿.金属硫化物主要包括黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿.其它非金属矿物有铁锂云母、白云母、绿磷云母、黑云母、微斜长石(天河石)等.矿石结构为变余花岗结构、交代残余结构、鳞片变晶结构、糖粒状变晶结构.矿石构造以稀疏浸染状、块状构造为主,次为条带状构造、团块状构造.矿石中铷主要赋存于云母类矿物及微斜长石中.

矿石中的云母类矿物主要由铁锂云母、白云母、绿磷云母及少量黑云母组成,呈鳞片状,颜色为浅褐色、灰绿色、灰白色,具弯曲变形现象,片径

0.2~0.5 mm,大者可达1 mm以上,珍珠光泽.单偏光镜下略带浅褐色,无色,微弱的多色性,一组节理发育,二级干涉色,具有弱的电磁性.

矿石中主要化学成分分析结果见表1和表2中.从表1和表2可知,矿石中主要有益组分主要为钽、铌、铷,有害元素含量甚少.

矿石中铷主要以类质同象的形式分散在云母类矿物(铁锂云母、白云母、绿磷云母及少量黑云母)及微斜长石中,脉石矿物主要为条纹长石、钠长石、石英、黄玉、萤石等.云母类矿物比重为2.8~3.1 t/m³、石英比重为2.5~2.8 t/m³、长石比重为2.5~2.7 t/m³,萤石比重为3.0~3.2 t/m³.

表1 光谱半定量分析结果

Table 1 Results of spectral semi-quantitative analysis

元素	Fe	Cu	Zn	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Mo
含量/%	0.24	<0.005	0.015	<0.01	<0.01	0.22	<0.005	<0.005	<0.01
元素	Ba	Pb	K	Na	Mg	Mn	Cr	Ni	Se
含量/%	<0.005	0.014	0.09	0.71	0.072	0.055	<0.005	<0.005	<0.01
元素	Al	Sb	Sn	Sr	Ti	V	As	Li	
含量/%	0.97	<0.01	<0.01	0.011	<0.005	<0.01	<0.005	0.126	

表2 定量分析结果

Table 1 Results of quantitative analysis

组分	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Rb ₂ O	Li ₂ O	Cs ₂ O	BeO	SiO ₂
含量/%	0.012	0.0088	0.149	0.23	0.007	0.008	71.34
组分	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	WO ₃	Ti
含量/%	11.72	0.12	0.27	2.54	4.44	0.0078	0.055
组分	Fe	Mn	S	P	F	C	Zr
含量/%	0.26	0.088	0.01	0.0040	0.24	0.25	0.040

1.2 实验方法

由上述矿石性质可知,含铷矿物和脉石矿物的比重差异很小,采用重选法处理的可选性准则E值小于1.25,属于重选极难分选的矿石,因此理论上采用重选法回收该矿石中的铷可行性不高.

矿石中的白云母、绿磷云母及微斜长石为非磁性矿物,铁锂云母磁性非常弱,脉石矿物亦为非磁性矿物,因此采用磁选法回收该矿石中的铷可行性也不高.

目前,国内外云母类矿物的回收主要采用浮选法^[12-13],因此本实验主要研究了浮选法回收铷矿物.

浮选探索实验分别采用氧化石蜡皂和混合胺作为捕收剂,进行了铷浮选探索实验(包括探索实验一和实验二).探索实验选用钽铌重选尾矿作为给矿,其中Rb₂O品位略有提高,为0.160%.探索实验一和实验二的实验流程分别见图1和图2.

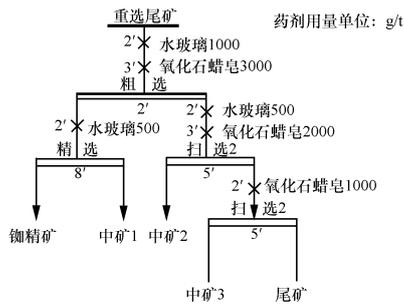


图1 铷浮选探索实验流程一

Fig.1 The experimental flow path 1 of rubidium flotation exploration

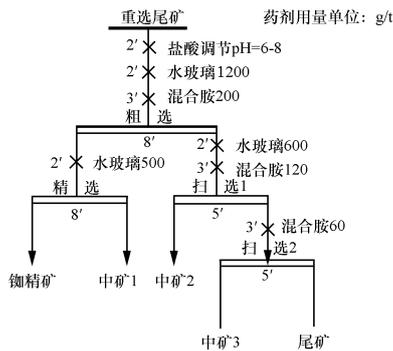


图2 铷浮选探索实验流程二

Fig.2 The experimental flow path 2 of rubidium flotation exploration

水玻璃和混合胺用量实验流程分别见图3和图4.

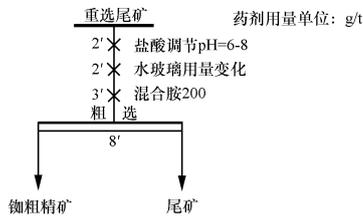


图3 水玻璃用量实验流程

Fig.3 Experimental flow path of water glass

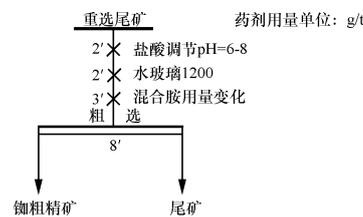


图4 混合胺用量实验流程

Fig.4 Experimental flow path of mixed amine

2 结果与讨论

2.1 浮选探索、水玻璃和混合胺实验

浮选探索实验一和实验二结果分别见表3和表4.

表3 铷浮选探索实验结果一

Table 3 Experimental result 1 of rubidium flotation exploration

产品名称	作业产率/%	Rb ₂ O 品位/%	Rb ₂ O 作业回收率/%
铷精矿	23.47	1.050	42.80
中矿1	8.85	0.243	10.85
中矿2	7.83	0.482	13.54
中矿3	6.27	0.230	6.83
尾矿	53.58	0.110	25.98
重选尾矿	100.00	0.160	100.00

表4 铷浮选探索实验结果二

Table 4 Experimental result 2 of rubidium flotation exploration

产品名称	作业产率/%	Rb ₂ O 品位/%	Rb ₂ O 作业回收率/%
铷精矿	24.83	1.590	62.92
中矿1	8.14	0.193	8.78
中矿2	7.64	0.462	12.61
中矿3	6.38	0.260	7.24
尾矿	53.01	0.070	8.45
重选尾矿	100.00	0.160	100.00

由浮选探索实验结果(表3和表4)可以看出,混合胺对该矿石中的铷矿物具有较好的捕收能力,以下采用混合胺作为捕收剂,进行铷重选尾矿选铷的浮选实验.

水玻璃和混合胺用量实验结果分别见图5和图6.

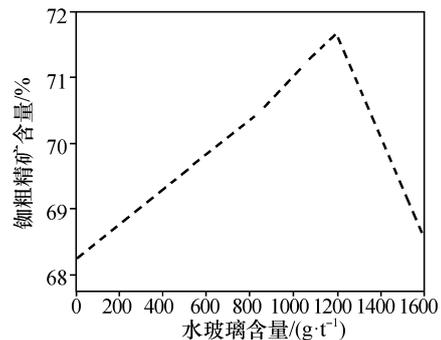


图5 水玻璃用量实验结果

Fig.5 Experimental results of water glass

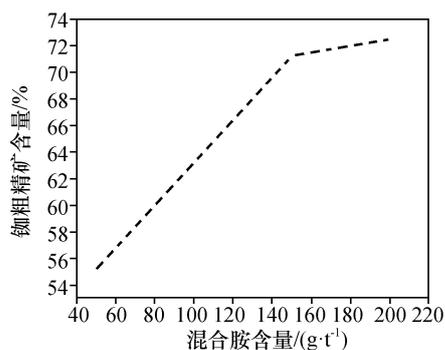


图6 混合胺用量实验结果

Fig.6 Experimental results of mixed amine

由水玻璃实验结果(图5)可知,随着水玻璃用量的增加,铷粗精矿的回收率逐渐提高,当水玻璃超过1 200 g/t后,回收率增幅较小,确定水玻璃用量以1 200 g/t为宜。

由混合胺实验结果(图6)可知,随着混合胺用量的增加,铷粗精矿的回收率逐渐提高,当混合胺超过150 g/t后,回收率增幅较小,确定混合胺用量以150 g/t为宜。

2.2 尾矿中长石回收利用的建议

矿石中含有大量的长石、石英矿物,在回收稀有金属后回收长石、石英有比较成熟的工艺流程方案,以前较常用的方法是从重选尾矿中先浮选出云母,然后用氟化物作调整剂浮选分离石英和长石。铷浮选尾矿中 K_2O 含量为2.02%, Na_2O 含量为6.35%, Al_2O_3 含量为7.93%, Fe_2O_3 含量为0.14%。鉴于目前各玻璃厂所需原料为长石和石英的混合产品,以及浮选长石时使用的氟化物污染环境,建议该矿石在回收钽、铌及铷矿物之后,尾矿中长石、石英无需分离,作为混合产品综合利用。

2.3 产品分析

铷精矿的主要化学成分分析结果见表5。

表5 铷精矿的主要化学成分分析结果
Table 5 Analytical results of major chemical composition of rubidium concentrate ore

组分	Rb_2O	K_2O+Na_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3
含量/%	1.762	8.43	0.52	7.97

由表5可以看出,铷精矿中的杂质含量低于我国铷精矿质量标准中的含量,采用该工艺流程得到的铷精矿符合我国钽铌精矿质量标准。

3 结论

1) 内蒙锡林浩特石灰窑铷多金属矿床中,

Rb_2O 平均品位0.163%,初步探明铷总金属量超过 8.7×10^5 t。矿石中铷主要赋存于云母类矿物和微斜长石中。矿石中的云母类矿物主要由铁锂云母、白云母、绿鳞云母及少量黑云母组成,呈鳞片状,颜色为浅褐色、灰绿色、灰白色,具弯曲变形现象,片径0.2~0.5 mm,大者可达1 mm以上,珍珠光泽。单偏光镜下略带浅褐色,无色,微弱的多色性,一组节理发育,二级干涉色,具有弱的电磁性。

2) 矿石在浮选探索实验中,随着混合胺用量或水玻璃的增加,铷粗精矿的回收率逐渐提高,当混合胺超过150 g/t或者水玻璃超过1 200 g/t后,回收率增幅较小,确定混合胺用量以150 g/t或水玻璃用量以1 200 g/t为宜,最终可取得 Rb_2O 品位1.59%,回收率约为62.92%的铷精矿。实验指标较好,可实现铷的高效回收。

参考文献:

- [1] 孙艳,王瑞江,元锋,等.世界铷资源现状及我国铷开发利用建议[J].中国矿业,2013,22(9):11-13.
- [2] Shan Z Q,Shu X Q,Feng J F,et al.Modified calcination conditions of rare alkali metal Rb-containing muscovite ($KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$)[J].Rare Metals,2013,32(6):632-635.
- [3] 刘建坤,郑荣华,骆宏玉,等.粉末压片-X射线荧光光谱法测定矿石中高含量铷[J].理化检验(化学分册),2014,50(11):1451-1452
- [4] 杨世宇,涂建辉,冯浩,等.改进铷原子频标中微波功率频移的试验研究[J].原子能科学技术,2012,46(6):764-768.
- [5] 廖元双,杨大锦.铷的资源和应用及提取技术现状[J].云南冶金,2012,41(4):27-30.
- [6] 连健,丁克永,吴小平,等.地质资料管理与服务国外发展形势跟踪研究[J].中国矿业,2013,22(7):63-67.
- [7] 王黔驹,颜世强,丁克永,等.推进地质资料信息服务集群化产业化的初步思路与构想[J].中国矿业,2011,20(12):20-23.
- [8] 张云霞,杨书畅.天津滨海新区地质资料信息服务系统建设及应用[J].国土资源信息化,2011(6):18-22.
- [9] 李铁刚,武广,刘军,等.大兴安岭北部甲乌拉铅锌银矿床 Rb-Sr 同位素测年及其地质意义[J].岩石学报,2014,31(1):257-270.
- [10] 刘力.中国铷资源、技术现状[J].新疆稀有金属,2013(S1):158-165.
- [11] 孙艳,王瑞江,李建康,等.锡林浩特石灰窑铷多金属矿床白云母 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 年代及找矿前景分析[J].地质论评,2015,61(2):463-468.
- [12] 曹冬梅,张雨山,高春娟,等.提铷技术研究进展[J].盐业与化工,2011,40(5):44-47.
- [13] 王丹,曾强,金明,等.某铷矿石选矿试验[J].金属矿山,2015(5):97-100.