

国家自然科学基金项目(41502162和41602172)  
重庆市地质矿产专项资金计划

联合资助

# 重庆晚二叠世煤系地层 稀有金属矿床开发利用研究 ——以中梁山为例

CHONGQING WANERDIESHI MEIXI DICENG  
XIYOUJINZHU KUANGCHUANG KAIFA LIYONG YANJIU  
——YI ZHONGLIANGSHAN WEILI

刘东 邹建华 田和明 刘峰 等著



张外借



中国地质大学出版社  
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

国家自然科学基金项目(41502162 和 41602172)

联合资助

重庆市地质矿产专项资金计划

# 重庆晚二叠世煤系地层 稀有金属矿床开发利用研究

——以中梁山为例

CHONGQING WANERDIESHI MEIXI DICENG  
XIYOUJINSHU KUANGCHUANG KAIFA LIYONG YANJIU  
——YI ZHONGLIANGSHAN WEILI

刘 东 邹建华 田和明 刘 峰 等著



中国地质大学出版社  
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

重庆晚二叠世煤系地层稀有金属矿床开发利用研究:以中梁山为例/刘东等著. —武汉:中国地质大学出版社,2017. 11

ISBN 978-7-5625-4113-4

- I. ①重…
- II. ①刘…
- III. ①晚二叠世-煤系-稀有金属矿床-资源开发-研究-重庆
- IV. ①P618. 671. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 237925 号

重庆晚二叠世煤系地层稀有金属矿床开发利用研究 刘 东 邹建华 田和明 刘 峰等著  
——以中梁山为例

责任编辑:舒立霞 责任校对:周 旭

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号) 邮编:430074  
电 话:(027)67883511 传 真:(027)67883580 E-mail:cbb@cug.edu.cn  
经 销:全国新华书店 Http://cugp.cug.edu.cn

开本:787 毫米×1092 毫米 1/16 字数:218 千字 印张:8.5  
版次:2017 年 11 月第 1 版 印次:2017 年 11 月第 1 次印刷  
印刷:武汉市籍缘印刷厂 印数:1—1000 册

ISBN 978-7-5625-4113-4 定价:58.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

# 《重庆晚二叠世煤系地层稀有金属矿床开发利用研究——以中梁山为例》

## 编委会

主    编:刘  东  邹建华  田和明  刘  峰  
          朱正杰  李  甜  李英娇  张  森  
          周艳红

编    委:邹建华  田和明  刘  峰  刘  东  
          李  甜  李  航  胡  波  程  军  
          朱正杰  李英娇  张  森  周艳红  
          吴国代  张瑞刚  任世聪  陈  阳  
          李良林

# 目 录

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 第一章 绪 论 .....            | (1)  |
| 第一节 含煤岩系共伴生稀有金属研究现状..... | (1)  |
| 一、典型实例 .....             | (1)  |
| 二、地质成因 .....             | (4)  |
| 三、赋存状态 .....             | (4)  |
| 四、提取技术 .....             | (5)  |
| 第二节 本次工作情况.....          | (8)  |
| 第二章 研究区概况 .....          | (9)  |
| 第一节 研究区位置及交通情况.....      | (9)  |
| 第二节 地质背景 .....           | (10) |
| 第三节 样品采集 .....           | (10) |
| 第三章 工艺矿物学研究 .....        | (11) |
| 第一节 矿石的化学组成 .....        | (11) |
| 第二节 矿石的矿物组成 .....        | (12) |
| 第三节 矿石的结构构造 .....        | (13) |
| 一、矿石的结构.....             | (13) |
| 二、矿石的构造.....             | (13) |
| 第四节 主要矿物的嵌布特征 .....      | (14) |
| 一、黄铁矿、白铁矿 .....          | (14) |
| 二、锐钛矿.....               | (15) |
| 三、稀土矿物.....              | (15) |
| 四、其他稀散元素的赋存状态.....       | (16) |
| 五、菱铁矿.....               | (16) |
| 六、黏土矿物——高岭石.....         | (16) |
| 七、其他脉石矿物.....            | (17) |
| 第五节 主要矿物的嵌布粒度 .....      | (17) |
| 第六节 影响选矿的矿物学因素 .....     | (18) |
| 一、硫的回收.....              | (18) |

|                   |      |
|-------------------|------|
| 二、稀土矿的回收          | (18) |
| 三、钛的回收            | (18) |
| 第七节 结 语           | (18) |
| 第四章 选矿试验研究        | (20) |
| 第一节 原则流程的确定       | (20) |
| 第二节 浮硫试验          | (21) |
| 一、不同磨矿方式及磨矿细度对比试验 | (21) |
| 二、捕收剂用量试验         | (23) |
| 三、硫酸铜用量试验         | (24) |
| 四、浮选硫开路试验         | (25) |
| 五、浮选硫闭路试验一        | (26) |
| 六、浮选硫闭路试验二        | (26) |
| 七、浮选硫试验小结         | (27) |
| 第三节 选钛试验          | (28) |
| 一、浮选硫尾矿筛析试验       | (28) |
| 二、浮钛探索试验          | (29) |
| 三、对浮硫尾矿进行离心选矿     | (35) |
| 四、重选与磁选组合试验       | (36) |
| 五、选择性沉降试验         | (37) |
| 六、摇床中矿电选试验        | (38) |
| 七、选钛试验小结          | (39) |
| 第四节 稀土选矿试验        | (39) |
| 一、稀土浮选探索试验一       | (39) |
| 二、稀土浮选探索试验二       | (40) |
| 三、稀土磁选探索试验        | (41) |
| 第五节 高岭土回收试验       | (41) |
| 一、重选-磁选除杂试验       | (42) |
| 二、强磁选除杂试验         | (43) |
| 三、磁选-酸洗除杂试验       | (43) |
| 四、高岭土回收试验小结       | (44) |
| 第六节 硫铁矿浮选闭路试验     | (45) |
| 第七节 产品检测          | (46) |
| 一、产品多元素分析         | (46) |
| 二、沉降试验            | (46) |

|            |      |
|------------|------|
| 第五章 冶金试验研究 | (48) |
|------------|------|

|             |      |
|-------------|------|
| 第一节 样品制备及设备 | (48) |
| 一、样品制备      | (48) |

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 二、化学试剂及设备 .....             | (49) |
| 第二节 冶炼原理 .....              | (52) |
| 一、稀土矿物分解方法 .....            | (52) |
| 二、高岭土分解方法 .....             | (53) |
| 三、稀土和镓富集提纯 .....            | (54) |
| 四、浓缩聚合制备聚合氯化铝 .....         | (54) |
| 五、沉淀法制备白炭黑 .....            | (55) |
| 第三节 探索试验 .....              | (55) |
| 一、洗铁试验 .....                | (55) |
| 二、稀酸洗铁试验 .....              | (55) |
| 三、拌酸洗铁试验 .....              | (56) |
| 四、强磁选铁尾矿洗铁试验 .....          | (56) |
| 五、直接浸出试验 .....              | (58) |
| 六、氧化焙烧-硫酸浸出试验 .....         | (59) |
| 七、硫酸熟化/强化焙烧试验 .....         | (60) |
| 八、添加剂焙烧试验 .....             | (62) |
| 九、盐酸/硫酸-氢氧化钠浸出试验 .....      | (63) |
| 十、氧化焙烧-盐酸浸出试验 .....         | (64) |
| 十一、盐酸浸出渣氢氧化钠浸出试验 .....      | (65) |
| 第四节 氧化焙烧-盐酸-氢氧化钠分解法 .....   | (67) |
| 一、氧化焙烧-盐酸浸出 .....           | (67) |
| 二、盐酸用量条件试验 .....            | (67) |
| 三、焙烧温度条件试验 .....            | (69) |
| 四、焙烧时间条件试验 .....            | (70) |
| 五、浸出时间条件试验 .....            | (72) |
| 六、浸出温度条件试验 .....            | (73) |
| 七、浸出液固比条件试验 .....           | (75) |
| 八、氧化焙烧-盐酸浸出验证试验 .....       | (76) |
| 第五节 盐酸浸出渣氢氧化钠浸出试验 .....     | (77) |
| 一、氢氧化钠用量条件试验 .....          | (77) |
| 二、浸出温度条件试验 .....            | (79) |
| 三、浸出时间条件试验 .....            | (80) |
| 四、浸出液固比条件试验 .....           | (82) |
| 五、氧化焙烧-盐酸-氢氧化钠分解法验证试验 ..... | (83) |
| 六、氧化焙烧-盐酸-氢氧化钠分解法扩大试验 ..... | (86) |
| 第六节 盐酸浸出液中有价金属分离工艺 .....    | (89) |
| 一、铝粉除杂 .....                | (90) |
| 二、中和沉淀除杂 .....              | (92) |
| 三、吹脱除盐酸 .....               | (92) |

四、盐酸浸出液浓缩..... (92)

五、草酸沉淀稀土..... (94)

六、离子交换法富集稀土和镓..... (95)

七、溶剂萃取法富集稀土和镓..... (96)

八、萃余液制备聚合氯化铝 ..... (102)

第七节 碱浸液沉淀白炭黑..... (103)

一、pH 值对沉淀白炭黑的影响 ..... (103)

二、不同中和剂对沉淀白炭黑的影响 ..... (104)

三、白炭黑产品 ..... (105)

第八节 碱浸渣处理..... (106)

一、浸渣工艺矿物学 ..... (106)

二、碱浸渣反浮选脱硅试验 ..... (108)

三、碱浸渣盐酸浸出液浸出 ..... (109)

四、碱浸渣焙烧浸出 ..... (110)

第六章 工艺流程和技术经济指标 ..... (112)

第一节 推荐选冶工艺流程..... (112)

第二节 主要技术经济指标..... (114)

一、选矿工艺技术参数 ..... (114)

二、冶金工艺技术参数 ..... (114)

第三节 原材料消耗及成本估算..... (116)

第四节 综合评估..... (117)

第七章 工艺过程中的“三废”..... (119)

第一节 废水..... (119)

第二节 废气..... (119)

第三节 废渣..... (119)

第八章 结 语 ..... (120)

一、取得的主要成果及结论 ..... (120)

二、存在问题 ..... (121)

三、下一步工作建议 ..... (121)

主要参考文献 ..... (122)

# 第一章 绪 论

## 第一节 含煤岩系共伴生稀有金属研究现状

煤和含煤岩系的微量元素组成中不仅有潜在有害的元素,而且也有一些珍贵的有益元素,有的已富集成相当规模的共伴生矿床,被称为煤型稀有金属矿床。Seredin 和 Finkelman (2008)指出“高于世界煤中平均值 10 倍以上的煤可以被称为富金属煤”。许多学者认为随着传统稀有金属矿床的耗竭,煤和含煤岩系将成为提取稀有金属最有前景的原料。代世峰等 (2014)认为在考虑煤型稀有金属矿床的开发利用时需要考虑 4 个因素:一是煤或含煤岩系中稀有金属丰度是否异常富集,规模上是否达到成矿程度;二是稀有金属元素的赋存状态;三是稀有金属在燃烧过程中的行为及其在燃煤产物中的富集程度;四是在当前技术经济条件下是否可以开发利用。

到目前为止,从煤和含煤岩系中成功提取利用的稀有金属主要有煤-锆矿床、煤-铀矿床、煤-镓矿床。另外,煤-铈(钽)-镓-稀土多金属矿床、煤-稀土矿床已成为煤型稀有金属矿床研究的下一个热点和难点。

### 一、典型实例

#### 1. 煤-锆矿床

锆属于稀有金属,因其良好的半导体性能,广泛应用于红外光学、光纤通讯、航空航天、医学等领域,全球市场的需求量很大,其年度消费量也成为衡量一国科技水平的重要标准。现在世界锆来源主要有两个方面:一是从伴生于铜铅锌的硫化物矿床进行提取,二是从伴生于煤中的锆矿床进行提取,锆也是煤中唯一连续成功提取超过 50 年的稀有元素,并且煤已经成为世界上工业用锆的主要来源。世界上最早的煤-锆矿床于 20 世纪 50 年代末在苏联地区的安格连河谷(现乌兹别克斯坦境内)发现,随后在俄罗斯远东地区和中国境内陆续发现规模更大的煤-锆矿床。俄罗斯远东地区、中国内蒙古和云南临沧为煤-锆矿床分布最为集中的地区,分别拥有锆资源量 6000~7000t、5600t 和 1060t。世界上最大的煤-锆矿床为内蒙古伊敏煤田的五牧场煤-锆矿,预计资源量达到 4000t,但对该矿床的成矿机理、提取等研究还较为薄弱。现在,世界上工业化利用的大型煤-锆矿床包括云南临沧、内蒙古乌兰图嘎、俄罗斯远东地区巴甫洛夫,这 3 个正在开采和提取的煤-锆矿床已经成为世界上工业用锆的最主要来源(占 50% 以上)。

## 2. 煤-铀矿床

第二次世界大战后,随着铀作为核原料在军工中应用,在美国怀俄明州和北达科他州先后发现放射性煤,各国十分重视对具有战略意义的煤中铀矿产的地质调查和研究,煤中的铀成为美国和苏联工业及军事铀的主要来源之一。当煤灰中的铀含量达到  $1000 \times 10^{-6}$ ,就可以考虑该煤中的铀提取和利用。中亚是世界上富铀煤最为集中的地区。世界上两个最大的煤-铀矿床为 Koldzhatsk 铀矿床(铀的资源量为 37 000t)和 Nizhneillisk 铀矿床(铀的资源量为 60 000t)。在俄罗斯远东地区、美国、法国、捷克和中国发现一些中、小型的煤-铀矿床。

中国在紧临中亚的新疆伊犁盆地、云南(腾冲、砚山)、贵州(贵定、紫云)、广西(合山)也发现了一些富铀的煤-铀小型矿床,其中腾冲煤中铀在几十年前曾被用作工业用铀的来源。现今检测到煤中铀的最高值为新疆伊犁煤-铀矿床,其煤中铀高达  $7200 \times 10^{-6}$ 。

## 3. 煤-镓矿床

镓是典型的分散元素,在国防科学、高性能计算机的集成电路、光电二极管、激光二极管、光电探测器和太阳能电池、液晶等离子电视、无线通讯器材、激光照排印刷和光学仪器等方面有着广泛应用,并被称为“电子工业的粮食”。世界煤中镓的含量均值为  $5.8 \times 10^{-6}$ ,中国煤中镓的含量均值为  $6.55 \times 10^{-6}$ ,根据唐修义等(2004)提供的资料,美国、澳大利亚、苏联煤中镓的含量的平均值分别是: $5.7 \times 10^{-6}$ 、 $5 \times 10^{-6}$ 、 $10 \times 10^{-6}$ 。虽然有些学者报道过自然界个别煤中镓达到了工业品位( $30 \times 10^{-6}$ ),但这些煤层也仅仅是局部富集镓,不足以达到成矿规模,不具有开采利用价值。

而内蒙古准格尔发现的超大型煤-镓矿床,其中黑岱沟镓的保有资源量为 63 400t,为分散元素镓的成矿机理研究和富镓铝粉煤灰的利用提供了重要素材。俄罗斯著名地质科学家 Seredin 博士将这次发现视为继煤中铀、锆之后的第三个里程碑。

而在煤中镓的利用评价方面,代世峰等(2014)认为现行国家标准规定的煤中镓的综合利用品位( $30 \times 10^{-6}$ )不完全合理,因为此标准未考虑煤层的厚度、煤的灰分产率等因素。代世峰等(2014)认为煤中镓一般是从煤的燃烧产物粉煤灰中提取的,因此,在综合考虑煤层厚度和煤的灰分产率的同时,以煤灰中的镓含量评价其开发利用,更具有合理性。

## 4. 煤-铈(钽)-镓-稀土多金属矿床

在西南地区黔西、川南、滇东和重庆晚二叠世含煤岩系底部,广泛分布一层经次生风化残积作用形成的含黄铁矿高岭石化凝灰岩,该岩石呈浅灰色、浅灰白色,略具滑感和贝壳状断口,含 5%~40% 的黄铁矿。代世峰等(2010,2011)首次在滇东和重庆地区该层凝灰岩中发现铈、稀土元素和镓高度富集,部分地区富集钽,并认为这是一种新型的与煤共伴生的多金属稀有金属矿床。该层多金属矿床的一个显著特征是自然伽马正异常,在分析了 300 多个钻孔自然伽马曲线基础之上,发现只要自然伽马曲线异常值大于 250API,该矿层都会显著富集铈(钽)、稀土和镓,因此,应用该地球物理特征可以快速地识别该类型的矿床,也可以综合利用已有煤炭钻孔测井资料来寻找更多该类型的矿床。这些高度富集的稀有金属元素主要归因于同时期大规模喷发的碱性火山灰,是峨眉山大火成岩省地幔柱消亡阶段的产物。由于该层凝灰岩广泛分布于西南地区,可能在贵州西部、四川南部发现类似的矿床。

## 5. 煤-稀土矿床

稀土元素通常指镧系元素和钇(REY),具有独特的物理和化学性质,在信息、生物、新能

源、新材料、空间和海洋六大科技群中,稀土元素发挥着非常重要的作用,需求量日益增长。目前稀土元素来源主要有两个方面:一是碳酸盐岩矿床;二是风化壳淋滤型矿床(离子吸附型)。这两种类型的稀土矿床基本上为中国所独有,并供应了全球绝大部分稀土消费。碳酸盐岩矿床(主要为氟碳铈矿)通常具有较高的稀土含量(1%~10%)和储量(几百万吨至几千万吨),但主要为轻稀土元素(La,Ce,Pr,Nd 和 Sm);而风化壳淋滤型矿床具有稀土元素含量低(0.03%~0.25%)、储量小(3000~12 000t)但稀土配分齐全尤其是富含中重稀土元素等特点,尽管如此,由于提取工艺简单且富含关键稀土元素(Eu,Tb,Dy,Y),风化壳稀土元素已被成功开采多年。

然而,随着世界经济和工业的发展,对传统稀土矿床的消耗越来越大,尤其是风化壳淋滤型稀土矿床仅能供应 15~20 年。21 世纪,全球稀土消费呈现出指数级增长并且在可预见的将来还将继续增长,例如 2001 年全球稀土消费 9000t,在 2011 年达到 130 000t,据预测 2020 年全球稀土元素需求将达到 220 000~300 000t/a。然而,如何提供大量的稀土原料,以满足世界日益增长的稀土元素需求,至今尚未有明确的思路和办法。事实上,由于新材料和新能源技术发展的日新月异,全球工业已经进入了长时间的稀土元素“供应危机”。

如何应对稀土元素供应危机?一般认为勘探、开发新的稀土矿床是解决危机的唯一办法,但目前的勘探仍然聚焦于传统稀土矿床。尽管近年来全球投入了大量的资金和力量来寻找新的稀土矿床,但在可预见的将来,稀土元素“供应危机”仍然没有希望得到解决。鉴于此,地质学家将眼光转移到了寻找新型的非传统稀土矿床,其中煤作为提取稀土元素潜在的原料,受到了较多的关注,许多学者认为从煤和含煤岩系中提取稀土元素是继从煤中成功提取 Ge 和 Ga 后,最有希望成功提取的稀有金属元素,煤可以在将来作为提取稀土元素的主要原料。

煤中稀土元素含量一般偏低,但在特定的地质条件下,煤中稀土元素可以异常富集,并且在煤的燃烧过程中稀土元素由于化学性质稳定,熔点和沸点较高,在煤灰中可以进一步富集。煤中稀土元素异常最早发现于俄罗斯远东地区新生代含煤岩系中(其煤灰中稀土元素含量达到 0.2%~0.3%),并紧接着在俄罗斯远东地区其他含煤盆地多个煤层中发现了类似甚至更高含量的稀土元素(煤灰中稀土元素可高达 1.0%)。自此开始,在美国和中国含煤盆地煤层中也发现了稀土元素异常。另外,在一些含煤盆地煤层围岩中也检测到高含量的稀土元素,甚至某些煤层基底岩石中稀土元素含量达到 4%~11%。

另外,在国内一些地区某些煤层中也发现了稀土元素异常,主要分布在内蒙古准格尔煤田哈尔乌素矿和黑岱沟矿 6 号煤层(煤灰中 REO<sup>①</sup> 为 0.12%~0.16%)、大青山煤田阿刀亥矿 CP2 煤层(煤灰中 REO 为 0.09%),贵州六枝煤田大草坝矿 14 号煤层(煤灰中 REO 为 0.3%),云南曲靖桃树坪矿 K16 和 K19 号煤层(煤灰中 REO 为 0.12%~0.13%),广西扶绥煤田广龙矿 1 号煤层(煤灰中 REO 为 0.12%~0.14%),合山煤田石村二矿(煤灰中 REO 为 0.11%)和四川华蓥山煤田绿水洞矿 K1 煤层(煤灰中 REO 为 0.11%~0.65%)。重庆晚二叠世煤层中相继发现了伴生稀土元素异常,其中松藻煤田 12 号煤层煤灰中 REO 为 0.2%~0.23%,11 号煤层煤灰中 REO 为 0.11%~0.23%,10 号煤层煤灰中 REO 为 0.15%~0.18%,8 号煤层煤灰中 REO 为 0.1%~0.11%。重庆天府煤田磨心坡矿 K2 煤层煤灰中发现 REO 为 0.36%,超过了 Seredin 和 Dai(2012)提出的煤灰中提取稀土元素的最低工业品位。

① 注:REO 为稀土元素氧化物。

## 二、地质成因

在元素物化性质一定的情况下,不同的成煤地区和时代,总有一种或多种地质因素对煤和含煤岩系中微量元素的富集起控制作用,稀有金属一般也属于微量元素,理所当然地也遵循此规律。在成煤作用过程中,稀有金属富集可以在泥炭作用、成岩作用以及变质作用等阶段发生,盆地中稀有金属输入的模式可以固体颗粒物和溶解态的形式存在,稀有金属富集的介质分为风、地表水和地下水。任德贻等(2006)将煤和含煤岩系中稀有金属富集成因类型分为:陆源富集型、岩浆热液作用富集型、火山作用富集型、大断裂-热液作用富集型、地下水作用富集型和沉积环境-生物作用富集型。代世峰等于2008年提出了海底喷流的富集作用类型。到目前为止,中国煤中微量元素富集成因可以用以下模式进行解释,分别为陆源富集型、海洋环境富集型、热液流体富集型(包括岩浆热液、低温热液、海底喷流)、地下水作用富集型、火山灰作用富集型。

现发现的煤型稀有金属矿床主要有煤-锆矿床、煤-铀矿床、煤-镓矿床、煤-铋(钽)-镓-稀土多金属矿床、煤-稀土矿床,其成因各不相同。

煤-锆矿床中锆主要是来自于盆地边缘或基底的花岗岩,煤是锆成矿极有利的场所,其中的腐殖质很容易将周围溶液中的锆固定下来。

煤-铀矿床中高度富集的铀都与流经或循环于盆地中的富铀地表水或地下水有关,富铀地表水或地下水的性质、类型和时代直接决定了煤-铀矿床的构造以及铀的资源量。大型煤-铀矿床中铀的富集一般属于后生入渗型成因,铀富集始于煤化作用阶段;而形成于泥炭堆积和早期成岩阶段的煤-铀矿床规模比后生成因的小几十到几百倍。因此,后生的煤-铀矿床一般更为人所熟知,例如世界最大的Koldzhatsk铀矿床和Nizhneilisk铀矿床均为此类型,铀的后生矿化作用又可以分为3种类型:达科他型、科罗拉多型和吉尔吉斯型。

煤-镓矿床以内蒙古准格尔煤田黑岱沟矿最为典型,煤中镓、铝及其载体勃姆石属于沉积成因,来源于盆地北偏东隆起的本溪组风化壳铝土矿。在泥炭聚积期间,盆地北部隆起的本溪组风化壳铝土矿的三水铝石胶体溶液被短距离带入泥炭沼泽中,在泥炭聚积阶段和成岩作用早期经压实脱水凝聚而形成。

煤-铋(钽)-镓-稀土多金属矿床以滇东和重庆最为典型,这些元素的高度富集归因于同时期大规模喷发的碱性火山灰。

煤-稀土矿床中稀土元素富集成因主要有火山灰作用、热液流体(出渗型和入渗型)、沉积源区供给3种类型。酸性和碱性火山灰可以导致煤型稀土矿床的形成。碱性火山灰成因的煤-稀土矿床往往也高度富集铋(钽)、锆(钪)和镓。热液成因的煤-稀土矿床在新生代煤盆地(如俄罗斯滨海边区)和中生代煤盆地(如俄罗斯的外贝加尔和中西伯利亚的通古斯卡盆地)有发现,稀土元素在这些矿床煤灰中一般为1%~2%。四川华蓥山煤-稀土矿床(K1煤层)中稀土元素的富集是碱性流纹岩和热液流体共同作用的结果。

## 三、赋存状态

煤型稀有金属矿床中元素和矿物的赋存状态研究非常重要,因为一方面不仅可以对煤型

稀有金属矿床的地质成因研究起到一定的指示作用,而且对于将来稀有金属的提取研究具有重要的指导作用。目前,煤型稀有金属矿床中元素赋存状态研究的方法可以分为直接方法和间接方法。间接方法包括数理统计、浮沉试验和化学方法(逐级化学提取);直接方法主要是指各种显微探针方法(电子、离子和 X 射线探针)和谱学方法(如 X 射线吸收精细结构谱方法)。

根据目前相关文献,煤-锆矿床中锆主要是以有机配合物的形式存在,并且越来越多的证据表明,在多种成矿因素的共同作用下,富含无机锆的热水溶液与煤层的相互作用是导致煤中锆超常富集的主要因素。

煤-铀矿床中铀一般以有机态为主,有时会发现稀有的铀矿物,如沥青铀矿( $\text{UO}_2$ )、钛铀矿( $\text{UTi}_2\text{O}_6$ )和铀石。

煤-镓矿床以内蒙古准格尔最为典型,煤中镓主要赋存于勃姆石中。

研究发现,云南滇东煤-铈(钐)-镓-稀土多金属矿床中没有含铈、钆、稀土和镓的独立矿物(诸如铈铁矿、铈钇矿、烧绿石、钆石等),因此推测该矿床中稀有元素是以离子吸附的形式存在。重庆中梁山煤-铈(钐)-镓-稀土多金属矿床中铈主要赋存于铈钛矿中,稀土主要赋存于氟碳铈矿中,镓可能主要赋存于高岭石中。

煤-稀土矿床中同生阶段来自沉积源区的碎屑矿物和来自火山碎屑矿物(如独居石和少量的磷钇矿),或以类质同象形式存在于陆源碎屑矿物和火山碎屑矿物中(如锆石、磷灰石等);成岩或后生阶段的自生矿物[如含稀土元素的磷酸盐和硫酸盐矿物、含水的磷酸盐矿物如水磷钨(铈)石或含硅的水磷钨(铈)石、碳酸盐矿物或含氟的碳酸盐矿物如氟碳钙铈矿和比较少见的氧化物矿物];赋存于有机质中和以离子吸附形式存在。

## 四、提取技术

提取技术是煤型稀有金属矿床研究的重点,是决定煤型稀有金属矿床能否开发利用的关键。提取技术目前比较成熟的主要是煤-锆矿床,已工业利用多年。

煤-锆矿床的提取工艺有 2 种,一种为水冶法,也叫无机酸浸出锆法,是直接从原煤中提取锆的工艺方法,基本流程是先将原煤磨碎调浆,然后利用浓度不小于  $7\text{mol/L}$  的盐酸溶液,将煤中锆直接浸出蒸馏,得到  $\text{GeCl}_4$ 。另一种为火冶法,具体流程是将含锆褐煤在氧化气氛(空气)中燃烧,褐煤中的锆以  $\text{GeO}_2$  形式挥发到烟尘中,收集含锆烟尘(又称锆精矿)后,进一步采用其他方法(主要是湿法)提取烟尘或飞灰中的锆。目前工业上最为常见的是氯化蒸馏法(图 1-1),用盐酸对含锆烟尘进行氯化浸出,形成  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  的沸点比其他可溶物的沸点低,在氯化浸出的条件下,  $\text{GeCl}_4$  很容易首先被蒸馏出来,经水解后会生成  $\text{GeO}_2$ ,以高纯  $\text{GeO}_2$  为原料,在高温下(约  $650\sim 675^\circ\text{C}$ ),经过  $\text{H}_2$  还原和进一步的区域提纯(温度为  $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ ),得到纯度较高的金属锆,最后经过拉制,得到单晶锆。

煤-铀矿床中铀的提取一般是从煤灰中回收铀,包括火法处理和湿法处理两部分。火法处理主要包括含铀褐煤的破碎和磨细、煤粉燃烧和煤灰收尘,湿法处理主要包括煤灰酸浸出、矿浆萃取和铀沉淀(图 1-2)。

目前,世界上绝大多数镓是从氧化铝生产中回收的。主要通过对采用拜尔法时镓富集于水解偏铝酸钠后的返回母液中,或采用烧结法时,富集于碳酸化偏铝酸钠沉淀后的碳分母液中等方式回收镓。目前常用的有溶剂萃取法、萃淋树脂法、液膜法以及分步碳分法等。煤-镓矿

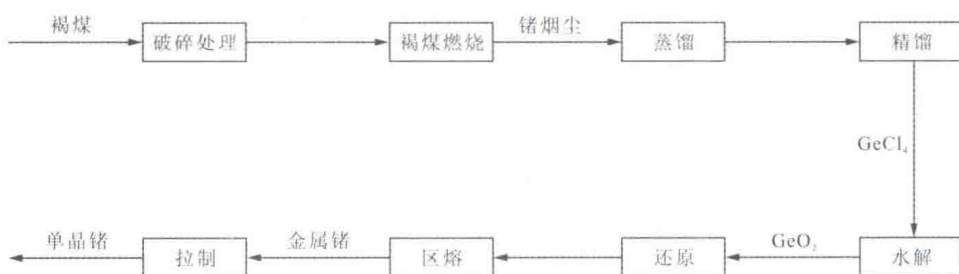


图 1-1 从褐煤到单晶锗的生产流程示意图

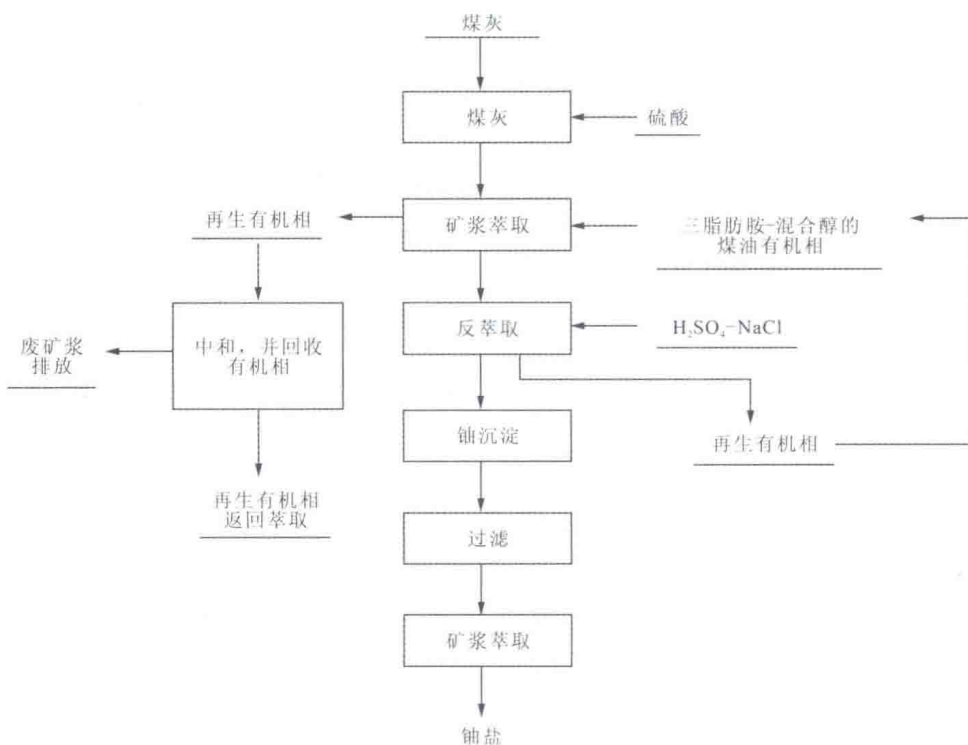


图 1-2 粉煤灰提铈的原则流程图

床中镓一般是从粉煤灰中提取,对于粉煤灰中镓的提取利用,神华集团于 2011 年建设年产 150t 镓的生产线。粉煤灰中镓的回收可以直接在提取铝过程所创造的酸性或碱性环境中进行,在适当的工艺条件下获得较高的回收率。比较酸性体系萃取法和碱性体系碳酸化法对镓的提取可知,碳酸化法工艺简单,原料价格低廉,碳酸化沉淀析出的氧化铝粒度均匀纯度较高,但是其工艺流程长(图 1-3),对实验条件要求严格且不易控制,适合于对镓品位较高溶液的分离富集。

煤-稀土矿床的提取技术如今已是研究的热点之一,2015 年 12 月,美国能源部出资 1000 万美元资助了 10 家研究机构研究从煤和煤的副产品中提取稀土元素的技术,有希望研发出一套经济、适用的从煤和煤的副产品中提取稀土元素的工艺。

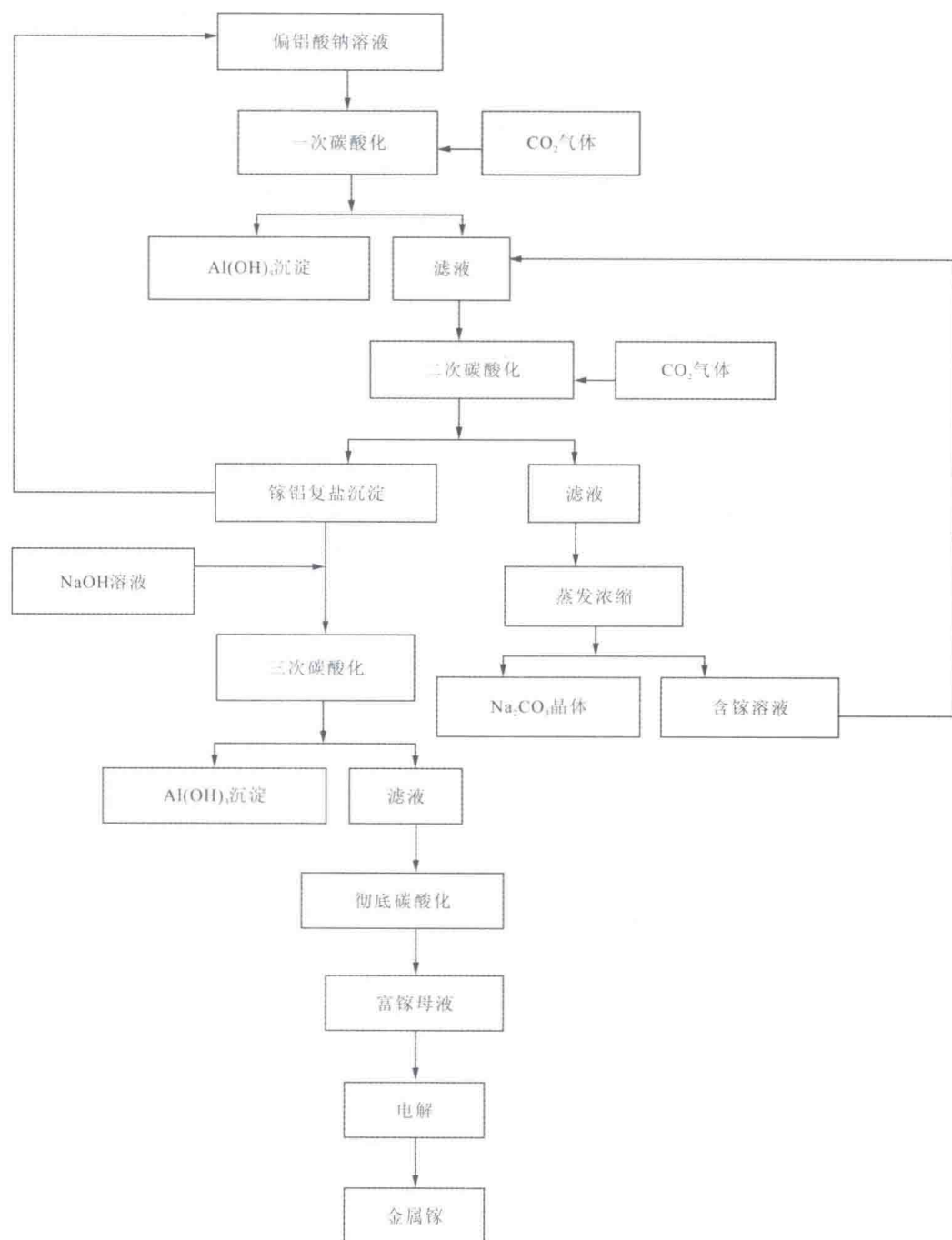


图 1-3 碳酸化法提取金属镓工艺流程图

煤-钕(钽)-镓-稀土多金属矿床提取技术研究比较薄弱,本书就是针对该类型的矿床,以重庆中梁山为例,采用“硫浮选-氧化焙烧-酸浸-碱浸”选冶联合工艺,初步制备出优质硫铁矿、聚合氯化铝、白炭黑、混合稀土、镓以及富钽和钕残渣,达到综合利用的目的。

## 第二节 本次工作情况

近年来,重庆地质矿产研究院和中国矿业大学(北京)联合组成的研究团队在国家自然科学基金等项目的资助下,开展了重庆含煤岩系中稀有金属的富集成矿与分布的研究,发现重庆晚二叠世含煤岩系中 Nb、Ti、Ga 和 REY 异常富集,部分超过了相关规范规定的最低工业品位,并圈定了 2 个勘查靶区,分别为南川区苏家湾矿区和九龙坡区中梁山矿区。为验证该发现,重庆地质矿产研究院以中梁山为重点研究区,开展了重庆市九龙坡区中梁山南井田共伴生稀有金属资源普查,探获  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  金属氧化物量 4273t、 $\text{TiO}_2$  金属氧化物量 81.5 万 t、Ga 金属量 1152t、稀土氧化物(REO)金属量 17 833t。

虽然前期对重庆晚二叠世含煤岩系中共伴生稀有金属开展了一些研究和勘查工作,取得了一定的成果,但是由于这是一种新型的煤型稀有金属矿床,在矿床开发利用方面面临着许多技术瓶颈,需要进行深入研究:①稀有金属元素的赋存状态如何?是以何种载体存在的?目前尚不清楚,需要开展研究。②这些稀有稀土元素能否提取出来?提取出来是否经济?也需要开展工作来进行回答。

为解决上述问题,重庆地质矿产研究院开展了“重庆晚二叠世煤系地层稀有金属矿床开发利用研究”,并以中梁山为例,开展矿石的工艺矿物学研究,查清矿石的物质组成、目标矿物的赋存状态和嵌布特征;根据矿石性质和矿物工艺特性开展选矿试验研究,研究适合该类矿石性质特点及符合环保要求的选矿新工艺,确定合理的技术经济指标;研发出一套综合提取煤系地层共伴生的 Nb、Ti、Ga 和 REY 等有益金属的实验室工艺流程,为同类矿石的开发利用提供新的选冶工艺技术。

# 第二章 研究区概况

## 第一节 研究区位置及交通情况

本次主要以重庆晚二叠世含煤岩系底部的凝灰岩为研究对象,并将中梁山作为重点研究区。中梁山位于重庆市主城区境内,地理位置十分优越,交通四通八达(图 2-1)。成(成都)渝(重庆)公路和成(成都)渝(重庆)高速公路从井田北面通过;上(桥)界(石)高速公路从井田东面通过;成(成都)渝(重庆)、襄(樊)渝(重庆)铁路分别从井田南、北通过,矿井专用铁路分别于小南海、梨树湾附近和成(成都)渝(重庆)铁路、襄(樊)渝(重庆)铁路相接,矿井往南约 7km 为大型编组站——重庆西站;四季通航的长江、嘉陵江主要航运码头距矿区约 10~15km。总体而言,交通十分方便。

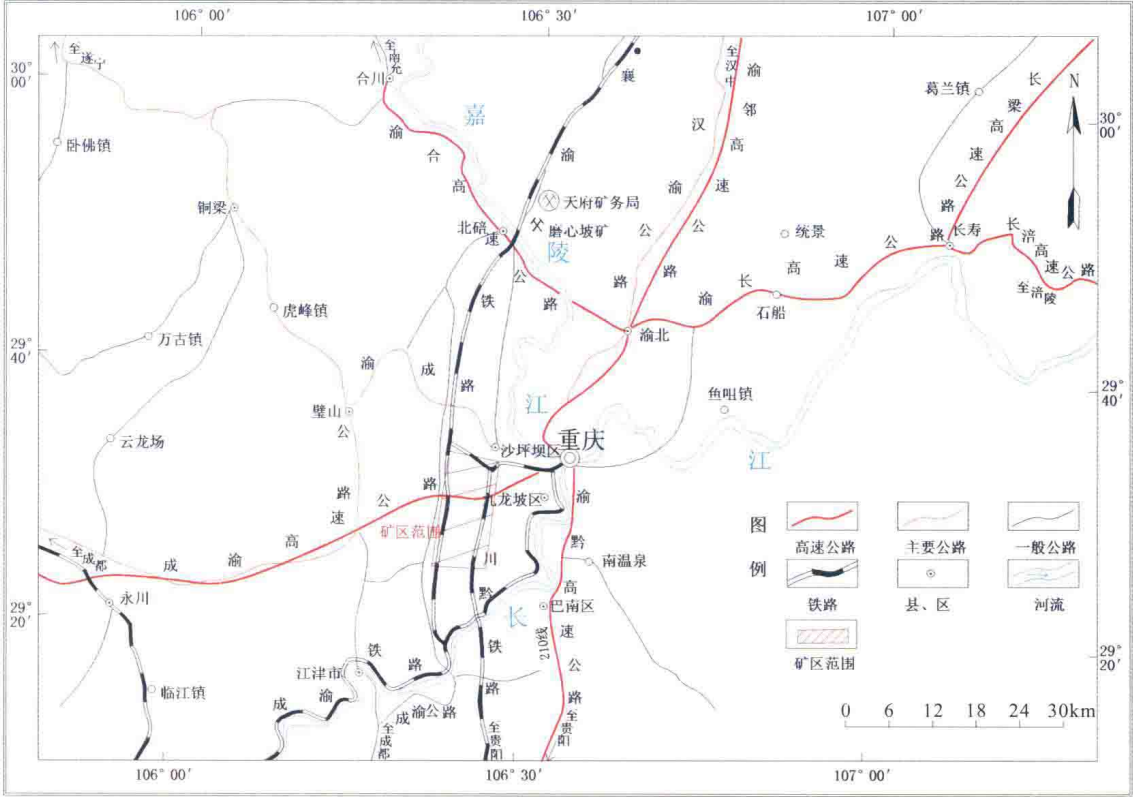


图 2-1 研究区交通位置图