

河南省某石英-重晶石型萤石矿选矿试验研究^{*}

宋春光¹, 岳铁兵^{2,3}, 张传祥¹, 李文军^{2,3}, 吕良^{2,3}, 刘磊^{2,3}

(1. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454000; 2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 3. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要: 河南省某石英-重晶石型萤石矿, 萤石嵌布粒度粗细不均, 粗粒多与石英、重晶石紧密共生, 部分细粒被石英、长石包裹, 为了合理开发利用该萤石矿, 以脱硅、除重晶石为重点, 对其进行了选矿试验研究。结果表明: 以 KDP 为重晶石抑制剂, 采用“弱碱性条件粗选脱硅—弱酸性条件精选除重晶石”的方法和“两段磨矿—两段粗选—一次扫选—七次精选, 中矿顺序返回”的选别工艺流程, 可获得产率为 35.92%、 CaF_2 品位为 97.78%、 CaF_2 回收率为 79.08% 的萤石精矿, 其中 BaSO_4 含量为 0.38%, SiO_2 含量为 0.60%。“两段磨矿—两段粗选”闭路与常规闭路(一段磨矿、一段粗选)相比, 能够在萤石回收率基本不变的情况下, 得到更高级别的萤石精矿。

关键词: 萤石; 石英; 重晶石; 两段磨矿; 浮选分离

中图分类号: TD971⁺.5 文献标志码: B 文章编号: 1001-0076(2017)02-0075-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.02.014

Experimental Research on Processing of a Quartz-barite Fluorite Ore in Henan Province

SONG Chunguang¹, YUE Tiebing^{2,3}, ZHANG Chuanxiang¹, LI Wenjun^{2,3}, LU Liang^{2,3}, LIU Lei^{2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Zhengzhou Institute of Multi-purpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 3. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: The fluorite in a quartz-barite fluorite ore from Henan province has uneven dissemination sizes. Most of the coarse-grained fluorite particles are closely associated with quartz and barite, and part of the fine-grained fluorite particles are wrapped by quartz and feldspar. In order to rationally exploit this fluorite ore, an experimental research on removing silicate and barite were conducted. The results showed that the fluorite concentrates with a yield of 35.92%, CaF_2 grade of 97.78% and CaF_2 recovery of 79.08% could be obtained by adopting the method of “roughing in weak basic environment to desilicification, cleaning in weak acidic environment to remove barite” and the process of “two-stage grinding, two-stage roughing, one scavenging, seven-stage cleaning and the middlings returning in order” with using KDP as the inhibitor of barite. The contents of SiO_2 and BaSO_4 in concentrate were 0.60% and 0.38%, respectively. Compared with the conventional closed circuit (one-stage grinding, one-stage roughing), a higher grade of fluorite could be achieved with barely changed recovery.

Key words: fluorite; quartz; barite; two-stage grinding; flotation separation

* 收稿日期: 2016-08-06

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(201311023)

作者简介: 宋春光(1990-), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要研究方向为矿产资源加工利用技术。

通信作者: 岳铁兵(1965-), 男, 研究员, 博士, 主要从事选矿工程及矿产资源综合利用研究。

萤石是一种战略性非金属矿产资源,可广泛应用于冶金、化学、制冷和建材等行业^[1-2]。萤石矿主要有 3 种类型,即石英-萤石型、石英-萤石-方解石型、石英-萤石-重晶石型^[3]。其中,石英-重晶石型萤石矿由于萤石与重晶石表面阳离子同属碱土金属离子,天然可浮性相近,导致重晶石易在萤石精矿中富集,想要得到高品质萤石产品非常困难。而要实现萤石与石英、重晶石的有效分离,重点在于抑制剂的选择^[4-5]。萤石浮选的抑制剂大致可以分为三类,即无机抑制剂、有机抑制剂和组合抑制剂。常见的无机抑制剂有水玻璃及其改性产品、氯化铁、六偏磷酸钠以及硫酸铝等。有机抑制剂有淀粉、栲胶、糊精、木质素磺酸盐等。随着复杂、难选萤石矿的开发利用,单一药剂基本无法取得理想的效果,组合抑制剂和高选择性抑制剂的研发已成为萤石浮选抑制剂未来的研究方向。本试验对河南某石英-重晶石型萤石矿进行详细的选矿试验研究,考察该矿石的可选性,确定合适的重晶石抑制剂、合理的选别工艺与条件,为该资源的开发利用提供技术依据,并为其他类似萤石矿的选矿提供借鉴。

1 矿石性质

矿石的主要矿物为萤石、石英,其次为长石、重晶石,同时含有少量的褐铁矿、高岭石及云母等。有用矿物萤石大部分呈半自形到自形粒状分布,嵌布粒度粗细不均匀,一般在 0.05~2 mm,粗粒多与石英、长石、重晶石紧密共生,部分细粒被石英、长石包裹。石英是矿石中最主要的脉石矿物,多呈棱角状、卵圆状,粒度多集中在 0.1~1 mm,粗粒可达 2 mm。重晶石主要呈粒状、细脉状分布在石英、萤石粒间,嵌布粒度一般在 0.15~2 mm。原矿主要矿物含量见表 1,化学多元素分析结果见表 2。

表 1 原矿主要矿物含量 /%								
矿物	萤石	石英	长石	重晶石	褐铁矿	高岭石	云母	黄铁矿
含量	46.79	31.81	8.28	3.55	4.11	1.73	0.23	0.11

表 2 原矿化学多元素分析结果 /%								
成分	CaF ₂	SiO ₂	BaSO ₄	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaCO ₃	S	Na ₂ O
含量	45.57	40.56	3.40	3.01	1.35	0.67	0.59	0.037

在磨矿细度 -74 μm 粒级含量占 79.98% 的条件下,对筛分所得到的不同粒级产品分别进行化学分析和 **万方数据** 单体解离度分析,结果见表 3。

由表 3 可看出,磨矿产品中萤石的单体解离度随粒度减小而增大,+43 μm 部分解离度增幅较大,-43 μm 部分解离度增幅较小,在试验过程中应合理选择磨矿细度;萤石分布不均,细粒级品位明显高于粗粒级,在试验过程中应加强对细粒萤石的回收。

表 3 原矿磨矿产品筛析结果				
粒级/μm	产率/%	品位/%	分布率/%	单体解离度/%
		CaF ₂	CaF ₂	CaF ₂
+74	20.08	29.57	12.96	82.14
-74 +43	26.52	46.13	26.70	86.48
-43 +30	15.51	55.14	18.67	92.17
-30	37.88	50.41	41.67	93.18
合计	100.00	45.82	100.00	88.78

2 试验研究

根据表面吸附理论,当矿浆 pH 值大于矿物 PZC(零电点)时,矿物表面带负电,阳离子捕收剂能吸附并导致浮选,矿浆 pH 值小于矿物 PZC 时,矿物表面带正电,阴离子捕收剂可以靠静电力在双电子层中吸附并导致浮选^[6]。原料中萤石的 PZC 为 6.2,石英的 PZC 为 2,重晶石的 PZC 为 3.2,在弱酸性(pH=5~6)环境中,萤石表面带正电,容易与油酸阴离子 RCOO⁻ 或 (RCOO)₂²⁻ 吸附^[7-9],为萤石与重晶石、石英分离提供了条件,水玻璃能在弱碱性(pH=8~9)环境中有效抑制石英与长石等硅酸盐脉石^[10]。因此,确定了弱碱性条件粗选脱硅—弱酸性条件精选除重晶石的方法,选用碳酸钠为粗选 pH 调整剂,硫酸为精选 pH 调整剂,水玻璃为硅酸盐抑制剂,油酸+731(质量配比为 1:1)为组合捕收剂。

2.1 粗选磨矿细度试验

为了确定最佳的粗选磨矿细度,固定碳酸钠用量 700 g/t,水玻璃用量 800 g/t,油酸+731 用量 360 g/t 进行磨矿细度条件试验,试验结果见图 1。

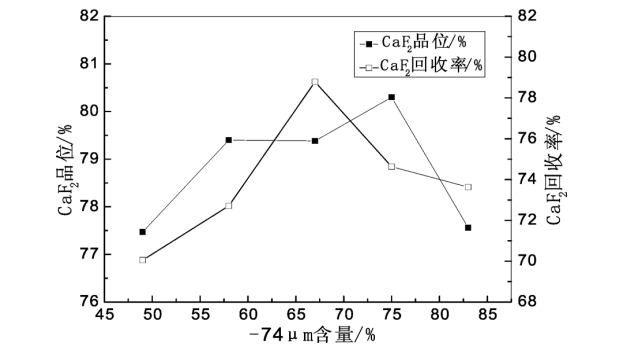


图 1 磨矿细度试验结果

从图 1 可看出,随着磨矿细度的增加,精矿 CaF_2 回收率先增加后减少,当磨矿细度 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 含量为 67% 时,精矿 CaF_2 回收率最高,为 78.79%;当磨矿细度 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 含量为 58%~75% 时,精矿 CaF_2 品位较高。综合考虑,适宜的磨矿细度为 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 含量占 67%。

2.2 粗选药剂用量正交试验

在磨矿细度 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 含量占 67% 的条件下,以碳酸钠、水玻璃、油酸 + 731 为 3 个考察因素,3 种药剂用量为水平做正交试验,对结果进行极差分析,以确定最佳的粗选药剂用量,因素水平见表 4,试验设计及结果见表 5。

表 4 粗选药剂用量正交试验因素水平表			
水平	因素		
	A :碳酸钠(g/t)	B :水玻璃(g/t)	C :油酸 + 731(g/t)
1	1 000	1 500	300
2	500	1 000	480
3	1 500	500	390

表 5 粗选药剂用量正交试验设计及结果					
试验编号	A	B	C	CaF_2 品位/%	CaF_2 回收率/%
S_1	1	1	1	82.07	82.76
S_2	1	2	2	80.26	89.67
S_3	1	3	3	81.89	71.73
S_4	2	1	2	80.18	91.86
S_5	2	2	3	83.11	82.91
S_6	2	3	1	83.48	62.55
S_7	3	1	3	81.34	89.28
S_8	3	2	1	82.62	81.41
S_9	3	3	2	78.99	89.18
品位	K_1	81.41	81.20	82.72	
	K_2	82.25	82.00	79.81	
	K_3	80.98	81.45	82.11	
回收率	K_1	81.39	87.97	75.57	
	K_2	79.11	84.66	90.24	
	K_3	86.62	74.49	81.31	
品位 极差	R_1	1.27	0.80	2.91	
相关	r_1	-0.98	-0.55	-0.95	
回收率 极差	R_2	7.52	13.48	14.66	
相关	r_2	0.97	0.96	0.99	

由表 5 的分析结果可看出, $R_{1C} > R_{1A} > R_{1B}$, 三个因素对于 CaF_2 品位的影响大小依次为:捕收剂(C) > 碳酸钠(A) > 水玻璃(B),捕收剂、碳酸钠对 CaF_2 品位影响较为显著; $R_{2C} > R_{2B} > R_{2A}$, 三

个因素对于 CaF_2 回收率的影响大小依次为:捕收剂(C) > 水玻璃(B) > 碳酸钠(A),捕收剂、水玻璃对 CaF_2 回收率的影响较为显著;相关系数 r_1 皆小于 0,三个因素对于 CaF_2 品位的影响都为负相关;相关系数 r_2 皆大于 0,三个因素对于 CaF_2 回收率的影响都为正相关。综合考虑,确定了 $A_2B_2C_3$ 的药剂条件,即粗选碳酸钠用量为 500 g/t,水玻璃用量为 1 000 g/t,捕收剂用量为 390 g/t。

2.3 重晶石抑制剂种类及用量试验

重晶石与萤石天然可浮性相近,易混入精矿中,致使精矿品位提高困难。为了得到更高品位的萤石精矿,固定碳酸钠用量 500 g/t,水玻璃用量为 1 000 g/t,油酸 + 731 用量为 300 g/t,重晶石抑制剂用量为 100 g/t,分别选用氟硅酸钠、氯化铁、硫酸铝、焦性没食子酸、KDP(苛性淀粉与六偏磷酸钠按一定比例自配)为重晶石抑制剂,进行了重晶石抑制剂种类试验,试验结果见图 2。

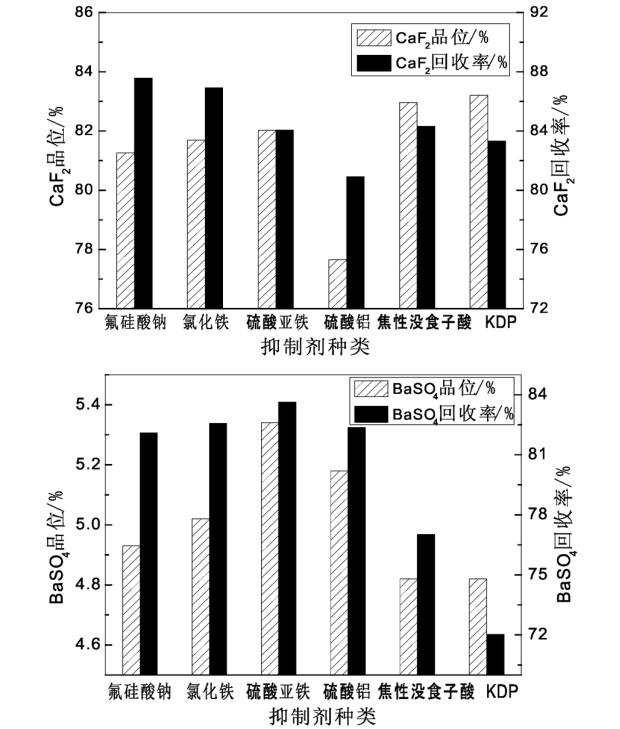


图 2 重晶石抑制剂种类试验结果

从图 2 可看出,KDP 的抑制效果明显优于其他抑制剂,精矿中 BaSO_4 品位和回收率都最低, CaF_2 品位最高, CaF_2 回收率也较高。因此,选择 KDP 为重晶石抑制剂。

分析其抑制机理为:研究表明,在矿浆 pH 值小

于 8.5 时,淀粉对重晶石具有强烈的抑制作用,而对萤石的可浮性影响很小^[11]。KDP 的主要成分为苛性淀粉,其中含有很多 -OH 和 -O- 等极性基团,当苛性淀粉通过化学吸附、氢键作用与重晶石发生吸附后,会与捕收剂形成强烈的竞争吸附关系,大大削弱了重晶石对捕收剂的吸附活性,苛性淀粉中朝向外侧的羟基与水分子吸附,使重晶石表面形成亲水薄膜,从而抑制了重晶石的上浮。

在其他条件不变的情况下进行了 KDP 用量试验,结果见图 3。由图 3 可看出,精矿中 BaSO₄ 品位和回收率、CaF₂ 回收率都随着 KDP 用量的增大而降低;当 KDP 用量为 60 g/t 时,其对重晶石的抑制效果不明显;当 KDP 药剂用量为 120 g/t 时,重晶石受到较强的抑制,但同时也会抑制萤石,导致精矿中萤石回收率较低;当 KDP 用量为 80~100 g/t 时,各项指标良好。综合考虑,确定 KDP 用量为 80 g/t。

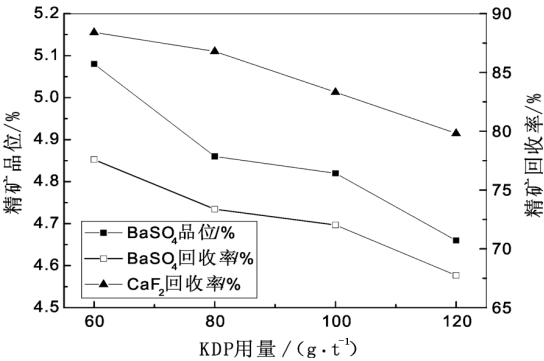


图 3 KDP 用量试验结果

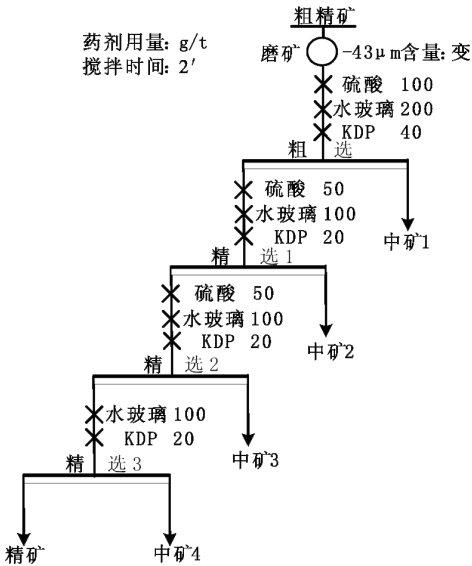


图 4 粗精矿再磨细度试验流程

2.4 粗精矿再磨细度试验

经岩矿鉴定分析,萤石浮选精矿仍有部分萤石被石英包裹,为获得高品质精矿需要再磨。对经过两次精选脱除大量细泥后的粗精矿进行再磨再选试验,再磨细度分别为 -43 μm 含量占 49%、58%、65%、75%,试验条件与流程见图 4,结果见图 5。从图 5 可看出,粗精矿再磨后,当再磨细度 -43 μm 含量占 65% 时,精矿指标较好,CaF₂ 品位和回收率显著提高,随着再磨细度的进一步提高,细粒级含量增加,导致浮选泡沫变粘,精选指标变差。因此,适宜的再磨细度为 -43 μm 含量占 65%。

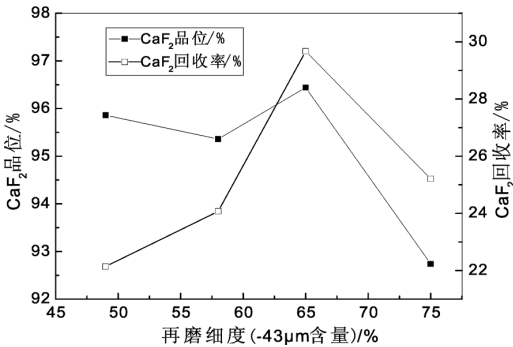


图 5 粗精矿再磨试验结果

2.5 闭路试验

在 -74 μm 含量占 67% 的条件下,采用弱碱性条件粗选脱硅—弱酸性条件精选除重晶石的方法进行闭路试验研究,并对“两段磨矿—两段粗选”闭路与常规闭路(一段磨矿、一段粗选、一次扫选、七次精选,中矿顺序返回)试验结果进行了对比,试验流程及药剂制度见图 6,试验结果见表 6,精矿产品正交偏光照片见图 7。从表 6 可知,原矿经过两段磨矿、两段粗选、一次扫选、七次精选后,最终可获得产率为 31.52%,CaF₂ 品位为 97.78%,CaF₂ 回收率为 79.08% 的萤石精矿,其 BaSO₄ 含量为 0.38%,SiO₂ 含量为 0.60%。

表 6 闭路试验结果

工艺	产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
			CaF ₂	BaSO ₄	SiO ₂	CaF ₂	BaSO ₄	SiO ₂
两段磨矿	精矿	35.92	97.78	0.38	0.60	79.08	4.70	0.53
两段粗选	尾矿	64.08	14.50	4.32	62.96	20.92	95.30	99.47
闭路	原矿	100.00	44.42	2.91	40.56	100.00	100.00	100.00
	精矿	37.85	95.01	0.40		79.89	5.15	
常规闭路	尾矿	62.15	14.56	4.44		20.11	94.85	
	原矿	100.00	45.01	2.91		100.00	100.00	

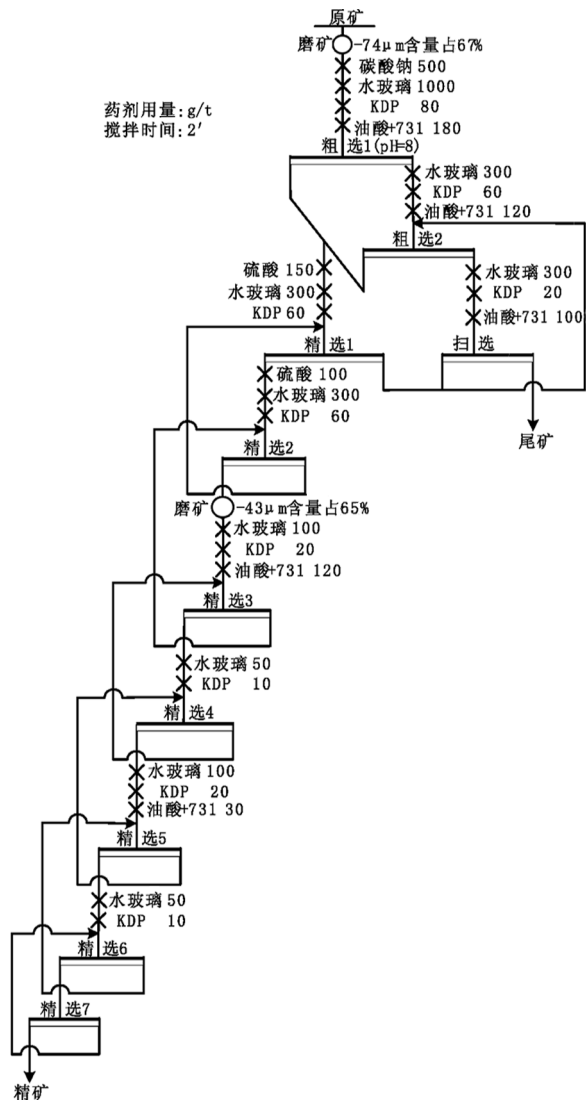


图6 两段磨矿—两段粗选闭路流程

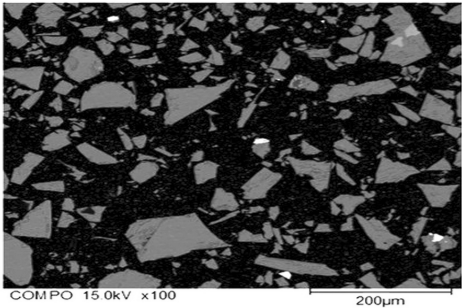


图7 二段磨矿—二段粗选闭路精矿正交偏光照片(×100)

从图7可以看出,精矿中杂质(白色颗粒)以细粒级(−15 μm)为主,仍有部分杂质与萤石呈连体存在。

“两段磨矿—两段粗选”闭路与常规闭路相比,

能够在萤石回收率基本不变的情况下,得到更高品级的萤石精矿。两段粗选能够更好的回收细粒级萤石,从而提高粗选精矿 CaF_2 回收率,再磨能够使萤石解离更充分,从而提高分选效果,达到提高精矿品位的目的,两段磨矿—两段粗选联合作用能够使精矿 CaF_2 回收率基本保持不变而 CaF_2 品位得到提高。

3 结论

(1)矿石中主要有用矿物为萤石,脉石矿物主要为石英、长石、重晶石,萤石嵌布粒度粗细不均,粗粒多与石英、长石、重晶石紧密共生,部分细粒被石英、长石包裹。重晶石与萤石天然可浮性相近,易混入萤石精矿,想要获得高品质萤石产品比较困难。获得高品质萤石产品的关键在于实现萤石与石英、重晶石的有效分离,重点在于找到适宜的选择性抑制剂。

(2)KDP作为重晶石抑制剂,具有较强的选择性,抑制效果较好,各项指标良好。选用KDP为重晶石抑制剂,采用“两段磨矿—两段粗选—一次扫选—七次精选,中矿顺序返回”的选别工艺流程,可获得产率35.92%、 CaF_2 品位97.78%、 CaF_2 回收率79.08%的萤石精矿,其 SiO_2 含量为0.6%, BaSO_4 含量为0.38%。

(3)“两段磨矿—两段粗选”闭路与常规闭路相比,两段粗选能够更好地回收细粒萤石,从而提高粗选精矿 CaF_2 回收率,再磨能够提高萤石解离度,从而提高精矿 CaF_2 品位,“两段粗选—两段磨矿”工艺能够在萤石回收率基本不变的情况下,得到更高品级的萤石精矿。

参考文献:

[1] 李丽匣,刘廷,袁致涛,等. 我国萤石矿选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用,2015(6):46-53.
[2] 邹灏,张寿庭,方乙,等. 中国萤石矿的研究现状及展望[J]. 国土资源科技管理,2012(5):35-42.
[3] 李洪潮,张成强. 河南某难选萤石矿选别工艺研究[J]. 非金属矿,2008(5):17-19.
[4] 喻福涛,高惠民,史文涛,等. 某萤石重晶石混合精矿浮选分离药剂筛选[J]. 金属矿山,2013(1):86-89.
[5] 林海,崔林. 萤石与重晶石浮选分离新工艺及机理研究[J]. 有色金属,1993(1):47-51,60.
[6] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科技

- 术出版社,1988.
- [7] 岳成林. 萤石、重晶石和方解石的可浮性研究[J]. 化工矿物与加工,2001(9):8-10.
- [8] Chennakesavulu K, Raju G B, Prabhakar S, et al. Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 90(1-4):101-104.
- [9] 贾木欣,孙传尧. 几种硅酸盐矿物零电点、可浮性及键价分析[J]. 有色金属(选矿部分),2001(6):1-9.
- [10] 付长行,高惠民,喻福涛,等. 湖南某重晶石-石英型萤石矿选矿试验研究[J]. 非金属矿,2014(5):34-36.
- [11] 钱有军,高莉. 萤石与方解石、重晶石等盐类矿物浮选分离现状[J]. 中国非金属矿工业导刊,2014(4):18-21.

雄安新区矿产资源概况

雄安新区规划范围涉及河北省雄县、容城、安新3县及周边部分区域,地处北京、天津、保定腹地,区位优势明显、交通便捷通畅、生态环境优良、资源环境承载能力较强,现有开发程度较低,发展空间充裕,具备高起点高标准开发建设的基本条件。

雄县境内天然气储量10亿 m^3 以上,年产原油70万t、天然气1800万 m^3 ;地热面积360 km^2 ,地热水储量821.78亿 m^3 。容城县已发现的矿产资源主要有两种:一是砖瓦制造用粘土;二是建筑用沙。两种均属于不可持续开采的矿种。安新县境内蕴藏的地热资源储藏面积达350多 km^2 ,储量150多亿t,并且埋藏浅、水温高、水质好、自喷力强。