非金属矿开发利用

某低品位萤石矿选矿工艺研究*

程建国，廖乾，周韫，李淮湘，解振朝
（长沙矿冶研究院有限责任公司，湖南 长沙 410012）

摘 要：某低品位萤石矿含 CaF_2 为25.20%，在磨矿细度 -0.075 mm 含量70%的条件下，采用碳酸钠为 pH 调整剂、常规水玻璃和酸化水玻璃为抑制剂、油酸为捕收剂，经过一次粗选—粗精矿一次精选脱泥—五次精选，可获得产率为 15.93%、CaF_2 品位98.27%、回收率为62.37%的高品质酸级萤石精矿产品 1；中矿集中处理，经过三次精选，可以获得产率为6.20%、CaF_2 品位82.73%、回收率为20.44%的冶金级萤石精矿产品 2，萤石总回收率达到82.81%。精选添加酸化水玻璃，有助于提升萤石精矿的品级。

关 键 词：萤石；石英；浮选；酸化水玻璃；抑制机理
中图分类号：TD971⁺.5 **文献标志码**：B **文章编号**：1001-0076(2014)06-0042-04
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2014.06.010

Beneficiation Study on a Low Grade Fluorite Ore

CHENG Jianguo, *LIAO Qian*, *ZHOU Yun*, *LI Huaixiang*, *XIE Zhenchao*
(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: A low grade fluorite ore of which the CaF_2 grade was 25.20%, flotation tests were conducted under the condition of grinding fineness -0.075 mm 70%, using sodium carbonate as pH adjusting agent, sodium silicate and acidified sodium silicate as depressant and oleic acid as collector. After a roughing and a cleaning flotation, the rough concentrate was deslimed and moved to another five cleaning flotation. A high quality concentrate assaying 98.27% CaF_2 was obtained with a yield of 15.93% and recovery of 62.37%. The middling products of flowsheet were handled together by three cleaning flotation and another concentrate product was obtained with assaying 82.81% CaF_2, the quality of which reached to metallurgical level. The yield was 6.20% and recovery rate was 20.44%. This fluorite concentrate was upgraded by using acidified sodium silicate.

Key words: fluorite; quartz; flotation; acidification of sodium silicate; inhibition mechanism

萤石是一种很重要的非金属矿物原料，具有广泛的工业用途[1]。20 世纪中期，化学工业开始应用萤石制造氟化物，开辟了萤石应用的新领域；随着科学技术的进步，化学工业对萤石的需求量与日俱增，到目前为止，其消耗量占总消费量的 50% 左右。因此，萤石已成为重要的化工矿产资源。此外，萤石还广泛用于陶瓷、医药、电机、航空等领域[2]。目前，我国已成为世界上最大的萤石出口国之一[3]。随着冶金、化工、建材及陶瓷工业的发展，萤石块矿的消耗量急剧增长，经过浮选加工的高级萤石精矿（粉）的需求量也越来越大[4]。本研究针对某低品位萤石矿，采用浮选的方法，进行了该萤石矿开发工艺研究。

* **收稿日期**：2014-09-17；**修回日期**：2014-11-09
作者简介：程建国（1959-），男，河北邯郸人，高级工程师，硕士，主要从事矿物加工选冶技术研究工作。

1　矿石性质

矿石的主要化学成分分析结果见表 1。由表 1 可知,矿石中可供选矿回收的主要组分是 CaF_2,含量为 25.20%,脉石组分主要为 SiO_2,含量高达 57.42%。$CaCO_3$ 与 $BaSO_4$ 的含量均较低,分别仅为 1.07%、0.37%。矿石性质属于以石英为主、碳酸盐类矿物含量较少的硅酸盐类萤石矿。研究表明,当碳酸钙含量 >6% 时,会对萤石浮选产生不利影响[5]。为获得高品质的萤石精矿产品,应重点加强对石英等硅酸盐脉石矿物的抑制。

表 1　矿石的主要化学成分分析结果　　/%

组分	CaF_2	$CaCO_3$	$BaSO_4$	SiO_2	TFe	Au*	Ag*	Sb
含量	25.20	1.07	0.37	57.42	2.68	0.15	20.37	0.099

注:“*”单位为 g/t。

2　试验方法

萤石矿种类有硅酸盐类萤石矿、碳酸盐类萤石矿、重晶石共生萤石矿以及多金属共生萤石矿。对于以石英为主的硅酸盐类萤石矿,普遍采用浮选方法,用油酸作捕收剂、碳酸钠作调整剂、水玻璃作为脉石的抑制剂,即可实现萤石与脉石的分离,获得优质酸级萤石精矿。

本研究从工艺流程简单,药剂来源广泛等角度考虑,采用 XMQ-Φ240×90 mm 球磨机进行磨矿,添加碳酸钠、常规水玻璃及酸化水玻璃、油酸作浮选药剂,采用 XFD-1.5 L、1.0 L、0.5 L 单槽浮选机分别进行粗、扫选以及精选,考察低品位萤石矿选矿回收效果。

3　结果与讨论

3.1　磨矿细度试验

要获得萤石优质精矿,首先必须实现萤石与脉石矿物单体解离。为考察磨矿细度的变化对萤石浮选的影响,在粗选碳酸钠用量 2 000 g/t、水玻璃用量 2 000 g/t、油酸用量 200 g/t 时,进行了不同磨矿细度试验,试验结果见图 1。

图 1 结果表明,在磨矿细度为 -0.075 mm 粒级含量 65% ~85% 时,粗精矿 CaF_2 的含量为 52.97% ~58.65%,回收率为 91.93% ~95.60%。当磨矿细度从 65% 提高到 75% 时,精矿品位下降,而回收率上升,继续提高磨矿细度,精矿品位和回收率变化幅度不大。为确保粗精矿中 CaF_2 含量以及回收率,同时希望所选择的磨矿细度在工业上能够一段磨矿实现,确定适宜的磨矿细度为 -0.075 mm 粒级含量占 70%。

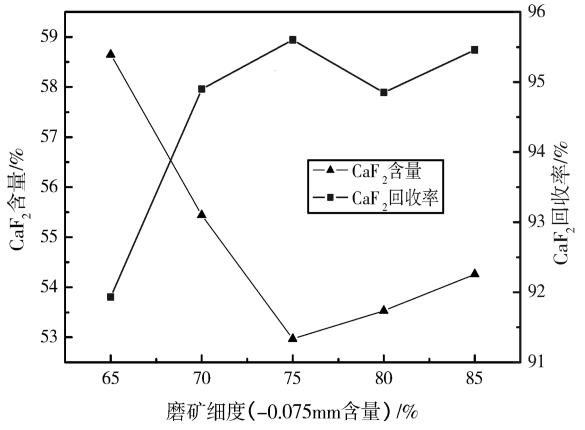

图 1　磨矿细度对粗精矿 CaF_2 品位及回收率的影响

3.2　碳酸钠用量试验

参考同类矿石浮选的试验,在 pH=8~9.5 范围时,用油酸作捕收剂,萤石有较好的可浮性[6]。采用碳酸钠作 pH 调整剂,在磨矿细度 -0.075 mm 含量 70%、水玻璃用量 2 000 g/t、油酸钠用量 200 g/t 条件下,考察了粗选不同用量碳酸钠对萤石粗选的影响,试验结果见图 2。

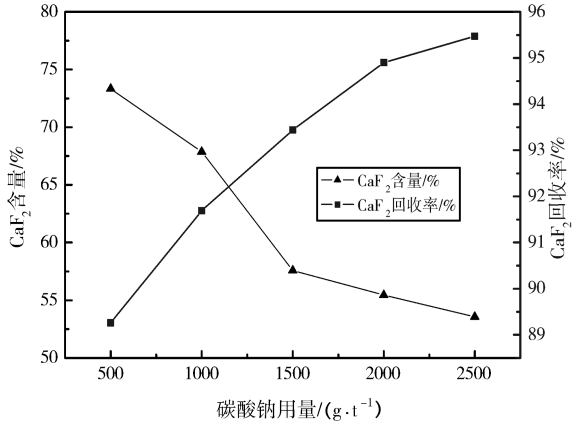

图 2　碳酸钠用量对粗精矿 CaF_2 品位及回收率的影响

由图 2 结果可知,随着碳酸钠用量的增加,粗精矿 CaF_2 回收率逐渐升高,CaF_2 品位则呈现下降趋势。粗选要尽可能保证高的萤石回收率,同时兼顾精矿品位,确定粗选碳酸钠用量以 2 000 g/t 为宜。

3.3 水玻璃用量试验

水玻璃是石英等硅酸盐脉石矿物较好的抑制剂,有利于提高粗精矿 CaF_2 品位。在磨矿细度 -0.075 mm 粒级含量占 70%、碳酸钠用量 2 000 g/t、油酸用量 200 g/t 条件下,考察了粗选不同用量水玻璃对萤石浮选的影响,试验结果见图 3。

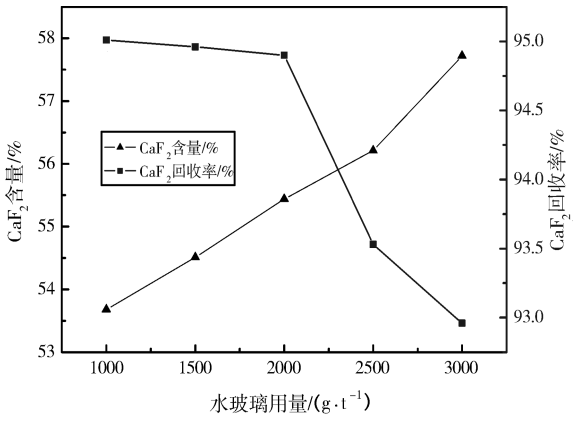

图 3 水玻璃用量对粗精矿 CaF_2 品位及回收率的影响

由图 3 可知,随着水玻璃用量的增加,粗精矿 CaF_2 品位上升,回收率则呈现下降趋势。水玻璃可以提高粗精矿中 CaF_2 品位,但也要确保回收率不能有太大幅度的降低,确定合适的水玻璃用量为 2 000 g/t。

3.4 油酸用量试验

选用经典的脂肪酸类捕收剂—油酸作为萤石浮选的捕收剂,在磨矿细度 -0.075 mm 粒级含量占 70%、碳酸钠用量 2 000 g/t、水玻璃用量 2 000 g/t 条件下,考察了不同用量油酸对萤石浮选的影响,试验结果见图 4。

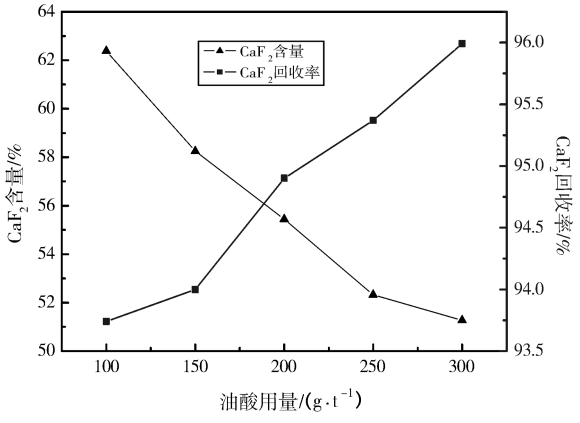

图 4 油酸用量对粗精矿 CaF_2 品位及回收率的影响

由图 4 结果可以看出,随着油酸用量增加,粗精矿 CaF_2 回收率随之增大,而 CaF_2 品位随之降低。粗精矿既要保证回收率,同时也要保证一定的 CaF_2 含量,对后续精选作业有利,确定油酸用量为 200 g/t。

3.5 精选试验

酸化水玻璃对萤石 - 石英型矿石中的 SiO_2 具有很强的选择性抑制作用[7]。在不同磨矿细度时,碳酸钠 2 000 g/t、水玻璃 2 000 g/t、油酸 200 g/t 条件下,进行一次粗选,得到萤石粗精矿,粗精矿分别添加常规水玻璃和酸化水玻璃进行五次精选得到萤石精矿。酸化水玻璃由水玻璃和硫酸按质量比 1∶1 混合配制而成。

采用常规水玻璃精选时,第 1 次至第 4 次精选常规水玻璃用量分别为 600、400、200、200 g/t,第 5 次精选为空白精选。采用酸化水玻璃进行精选时,第 1 次、第 3 次和第 4 次酸化水玻璃用量分别为 600、400 和 100 g/t,第 2 次和第 5 次精选为空白精选。试验结果见表 2。

表 2 粗精矿不同水玻璃精选试验结果 /%

精选水玻璃	磨矿细度	产品名称	产率	CaF_2 含量	回收率
常规	70	萤石精矿	19.6	94.22	73.28
	75	萤石精矿	21.0	93.51	77.93
	85	萤石精矿	20.2	93.66	75.08
酸化	65	萤石精矿	12.7	99.23	50.01
	70	萤石精矿	13.5	99.12	53.10
	85	萤石精矿	14.4	98.95	56.54

表 2 结果表明,采用常规水玻璃作萤石粗精矿精选抑制剂,在磨矿细度为 70% ~85% 时,精矿的 CaF_2 品位为 93.51% ~94.22%,均低于 98%;用酸化水玻璃作精选抑制剂时,在磨矿细度为 65% ~85% 时,精矿 CaF_2 品位均达到 98% 以上。常规水玻璃较酸化水玻璃作精选抑制剂,常规水玻璃用量大,萤石精矿 CaF_2 品位反而相对较低,而回收率较高。从确保获得精矿产品 CaF_2 品位达到 98% 以上的角度出发,确定采用酸化水玻璃作为粗精矿精选的抑制剂。

酸化水玻璃的抑制机理主要为[7-8]:(1)酸化水玻璃使矿浆 pH 值呈弱酸性,H_2SiO_3 在酸性介质中主要以胶粒形式存在,H_2SiO_3 胶粒会优先吸附在 SiO_2 矿物表面,产生特性吸附,因而酸化水玻璃对

SiO_2 矿物有很强的选择性抑制作用。(2)用酸化水玻璃作抑制剂时,介质 pH 值变为弱酸性,因而石英不会受到水中存在的难免金属离子,特别是矿浆中大量的 Ca^{2+} 的活化,从而强化了抑制 SiO_2 的作用。(3)脂肪酸类捕收剂在碱性及弱碱性介质中浮选泡沫发粘,易夹带脉石,酸化水玻璃的脆性化消泡作用有助于改善泡沫的特性,强化泡沫的二次富集作用,这对精选除杂极为有利。

3.6　全流程试验

根据萤石浮选特性,第一次精选尾矿作为最终尾矿丢弃,有利于提高精矿品位,改善浮选条件[9]。对石英 - 萤石型矿的中矿,如果对精矿品质要求不高时,可采用顺序返回[6,9]。本研究希望得到 CaF_2 含量大于98%的高品质酸级萤石精矿 1 以及 CaF_2 含量大于80%的冶金级萤石精矿 2。在萤石粗选条件试验及精选试验的基础上,为保证精矿品质及萤石总回收率,确定第一次精选槽内作为最终尾矿,中矿不进行顺序返回,而进行集中精选处理,按照图 5 所示的工艺流程,进行了萤石矿粗精矿第一次精选抛尾—精选—中矿集中精选全流程试验,试验结果见表 3。

全流程试验取得了良好的选别指标:萤石精矿 1 中 CaF_2 品位为 98.27%,达到酸级萤石精矿要求,CaF_2 回收率为 62.37%;萤石精矿 2 中 CaF_2 品位为 82.73%,达到冶金级萤石精矿要求,CaF_2 回收率为 20.44%。CaF_2 总回收率达到 82.81%。

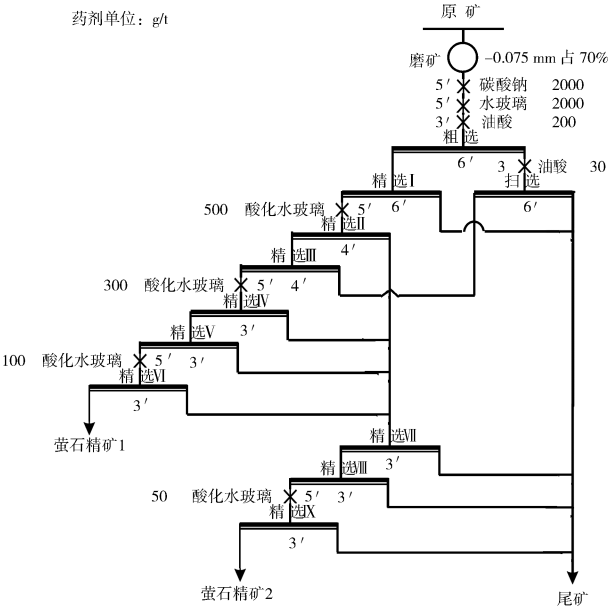

图 5　全流程试验工艺流程

表 3　全流程试验结果　　/%

产品名称	产率	CaF_2 含量	CaF_2 回收率
萤石精矿 1	15.93	98.27	62.37
萤石精矿 2	6.20	82.73	20.44
尾矿	77.87	5.54	17.19
原矿	100.00	25.10	100.00

注:萤石精矿 1 碳酸钙含量为 0.42%,萤石精矿 2 碳酸钙含量为 0.79%。

4　结 语

(1)磨矿细度 -0.075 mm 粒级含量占 70% 时,经过 1 次粗选—粗精矿 1 次精选脱泥—5 次精选,可获得产率为 15.93%、CaF_2 品位 98.27%、回收率 62.37% 的高品质酸级萤石精矿 1;中矿集中处理,经过 3 次精选,可以获得产率为 6.20%、CaF_2 品位 82.73%、回收率 20.44% 的冶金级萤石精矿 2。CaF_2 总回收率达到 82.81%。

(2)酸化水玻璃与常规水玻璃相比,对 SiO_2 具有较强的选择性抑制作用,精选添加酸化水玻璃,有利于提高精矿品质。

(3)两产品工艺方案既可实现资源利用的最大化,又可确保获得高品级的萤石精矿,工艺流程结构简单,药剂来源广,易于实现产业化。

参考文献:

[1] 苑金生. 萤石的开发利用及发展动向[J]. 矿产保护与利用,1999(3):45 - 47.
[2] 我国萤石矿开发应用及资源状况[J]. 化工矿物与加工,2004(9):40 - 41.
[3] 杨金林,张红梅,姚燕燕,等. 常温浮选萤石研究[J]. 化工矿物与加工,2005(8):5 - 6.
[4] 周维志. 萤石浮选技术的新进展[J]. 广东有色金属学报,1998(1):1 - 2.
[5] 胡瑞彪,吉红,陈典助,等. 湖南某方解石型萤石矿选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用,2013(2):15 - 18.
[6] 罗朝艳,吴伯增,陈建华. 湖南某低品位萤石矿浮选工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2013(1):39 - 42.
[7] 朱友益,张强,卢寿慈. 酸化水玻璃在萤石浮选提纯中的作用[J]. 矿冶工程,1996,16(1):29 - 32.
[8] 窦源东,王慧,贾珍,等. 低贫萤石矿酸化水玻璃浮选应用[J]. 现代矿冶,2009(12):21 - 23.
[9] 田学达. 萤石浮选研究现状与发展方向[J]. 矿产保护与利用,1994(4):18 - 20.