

新型药剂体系在某石英脉型萤石矿浮选中的应用^{*}

黄俊玮^{1,2}, 张成强^{1,2*}, 王守敬^{1,2}, 李洪潮^{1,2}, 刘长淼^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要: 河南某石英脉型萤石矿 SiO_2 含量为 46.47%, CaCO_3 含量为 2.09%, 采用常规浮选药剂较难获得高品质精矿。采用新型耐低温捕收剂 FX6A 和组合抑制剂 ZY401-1 组成的药剂体系对该矿进行了浮选试验。试验结果表明: 原矿经“磨矿—一次粗选—一次扫选—六次精选—中矿集中处理”的选矿工艺流程可获得产率为 41.99%、 CaF_2 含量 98.91%、回收率 94.82%、有害组分 SiO_2 和 CaCO_3 含量分别为 0.23% 和 0.80% 的精矿产品, 选别指标优良。浮选试验表明: 该药剂体系的捕收剂 FX6A 具有耐低温、高选择性等优点; 组合抑制剂 ZY401-1 具有选择性抑制能力强等优点。

关键词: 萤石; 新型药剂体系; 组合抑制剂; 浮选

中图分类号: TD971⁺.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2018)03-0130-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.023

The Application of New Reagents System in a Quartz Vein Type Fluorite Ore Flotation

HUANG Junwei^{1,2}, ZHANG Chengqiang^{1,2}, WANG Shoujing^{1,2}, LI Hongchao^{1,2}, LIU Changmiao^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 2. National Engineering Research Center for Multipurpose Utilization of Nonmetallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: The content of SiO_2 and CaCO_3 were 46.47% and 2.09%, respectively, of the quartz vein type fluorite ore in Henan province, so it was difficult to obtain high quality concentrate by using conventional flotation reagents. The flotation experiment was carried out by using the new low temperature resistant collector FX6A and the combined inhibitor ZY401-1 in this research. The experiment results showed that: the fluorite concentrate could be obtained through the beneficiation process of “grinding – one roughing – one scavenging – six selecting – middling centralized treatment”, and the concentrate with yield 41.99%, CaF_2 content 98.91%, recovery rate 94.82%, the harmful components SiO_2 and CaCO_3 content with 0.23% and 0.80%, respectively, was obtained, and the processing indicators were excellent. The flotation experiment showed that the collector FX6A had the advantages of low temperature resistance and high selectivity; the combination inhibitor ZY401-1 had the advantages of strong selective inhibition.

Key words: fluorite; new reagents system; combined inhibitor; flotation

* 收稿日期: 2018-01-03

基金项目: 河南省产学研合作项目(152107000102)

作者简介: 黄俊玮(1989-), 男, 工程师, 主要从事矿产资源综合利用研究, E-mail: huangjunweisx@163.com。

通信作者: 张成强, 研究员, E-mail: zhangchengqiang@126.com。

前言

萤石是工业上氟元素的主要来源,广泛应用于冶金、玻璃、陶瓷、水泥、化工等领域,许多国家将之列 为战略矿产资源^[1-2]。目前,萤石矿的选矿方法主要有手选、重选和浮选^[3]。手选和重选均对矿石的性质有一定的要求,而浮选则具有较大的普适性,因此浮选是萤石矿最常见的选矿方法。萤石矿浮选的技术难点在于:一是捕收剂的耐低温性和选择性较差;二是萤石资源不断贫化,矿物组成复杂,单一抑制剂的使用效果较差^[4-7]。

为了解决萤石矿浮选的这两大技术难点科研工作者做了大量的研究^[8-10]。罗朝艳等^[11]在处理湖南某高钙高硅质低品位难选萤石贫矿石时,精选段添加水玻璃和硫酸作为抑制剂,矿浆 pH 值控制在 6.4~6.8 范围,最终获得 CaF₂ 品位为 97.80%、回收率为 49.25% 的萤石精矿产品。张晓峰等^[12]在选别某地细粒难选石英型萤石矿时,以自主研发的 ZYM 为萤石低温浮选捕收剂,在矿浆温度为 5~10℃ 的条件下实验室试验和工业生产均获得了良好的选别指标。周文波等^[13]对嵌布粒度极细的浙江某萤石矿进行了选矿试验研究,采用 Na₂CO₃、Na₂SiO₃ 为精选调整剂、油酸为捕收剂、SH 为精选抑制剂可获得含 CaF₂ 98.80% 和 SiO₂ 0.95%、回收率为 78.02% 的萤石精矿产品,新型抑制剂 SH 是精选阶段有效的脉石抑制剂。由此可见,新型耐低温捕收剂和高效抑制剂的使用是浮选获得高品质萤石精矿产品的关键。

本研究依托河南省产学研合作项目《中低品位萤石矿开发利用新技术应用示范》,旨在通过试验研究和应用示范盘活河南桐柏地区的中低品位萤石矿资源。本次试验矿样为河南桐柏某石英脉型萤石矿,试验过程中采用新型耐低温捕收剂 FX6A 和组合抑制剂 ZY401-1,获得了优良的选别指标,较好的解决了该萤石矿低温浮选的难题,为该矿的开发利用提供了一定的技术依据。

1 矿石性质

本研究通过化学多元素分析查明了矿石中主要组分的含量,分析结果见表 1。

由表 1 可知,原矿中有利用价值的组分主要为 CaF₂,对精矿指标有害的组分主要为 SiO₂、CaCO₃ 等,需要在选矿过程中去除。

表 1 原矿多元素分析结果 /%

Table 1 Multi - element analysis result of the raw ore

成分	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	P	S
含量	43.20	46.47	2.09	0.73	0.45	4.03	0.59	1.13	0.04	0.21

通过 XRD 分析(日本理学 Dmax2500)查明了矿物的种类;通过矿物解离度分析仪(MLA650F)查明了主要矿物的相对含量、嵌布粒度、嵌布关系等。矿石中主要矿物的组成及相对含量见表 2。

表 2 矿石中主要矿物的相对含量 /%

Table 2 The relative content of the main minerals in the ore

矿物	萤石	石英	方解石	(绢)白云母	长石	褐铁矿
含量	43.00	40.50	2.00	9.40	2.00	1.60

该矿石的主要矿物为萤石、石英,其次为绢(白)云母、方解石和长石,并含有少量的褐铁矿。岩矿鉴定结果表明:有用矿物萤石多呈他形、半自形粒状,粒度较粗,一般在 0.3 mm 以上,萤石与石英紧密共生,关系最为紧密,其次是绢云母和方解石;石英是矿石中最主要的脉石矿物,呈他形到半自形粒状,粒度多集中在 0.1~0.8 mm;(绢)白云母是除石英外主要脉石矿物,多呈片状,粒度多集中在 0.08~0.35 mm,部分(绢)白云母与萤石紧密共生;方解石主要呈细脉状分布在矿石中,嵌布粒度在 0.15~0.90 mm 之间,方解石与萤石同为含钙矿物,表面性质较为接近,易在萤石精矿中富集,在浮选过程中应特别关注。

2 浮选试验方法及药剂

2.1 浮选试验方法

采用实验室试验,磨矿设备为三辊四筒棒磨机(XBM-70)、浮选设备为 XFD(III)单槽浮选机(1.5 L/0.75 L)。将-2 mm 矿样磨矿至一定细度,放入浮选机搅拌,依次添加调整剂、抑制剂和捕收剂,充气浮选得精矿产品,粗选试验的原则流程如图 1。

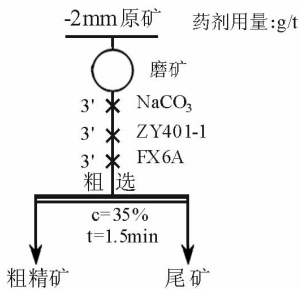


图 1 粗选试验原则流程

Fig. 1 The principle flow of roughing experiment

2.2 浮选药剂

FX6A 是由郑州矿产综合利用研究所刘长森研究员研制的新型萤石矿捕收剂,由油酸、脂肪酸改性复配而成,具有耐低温,选择性强等优点;无机组合抑制剂 ZY401-1 由络合剂和抑制剂组成,该药剂的原理是先用络合剂络合稳定矿浆中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等脉石矿物的活化离子,去除脉石矿物的浮选活化中心,再采用抑制剂抑制脉石矿物,该组合抑制剂具有选择性抑制能力强等特点。

3 试验及结果分析

3.1 磨矿细度试验

磨矿细度对浮选指标具有重大的影响,磨矿细度过粗则有用矿物单体解离度低,精矿品位难以提高,磨矿细度过细则矿泥含量增加,药剂消耗增大。按图 1 流程进行磨矿细度试验,磨矿产品 -0.074 mm 含量分别为 41.00%、43.00%、58.73%、74.41%、85.00%; Na_2CO_3 用量为 1 500 g/t,组合抑制剂 ZY401-1 用量为 400 g/t,捕收剂 FX6A 用量为 500 g/t,矿浆温度 26℃,试验结果见图 2。

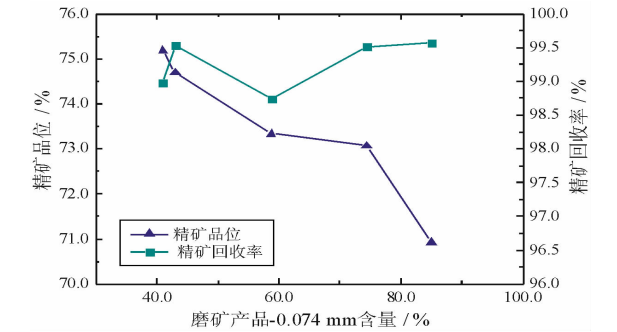


图 2 磨矿细度试验结果

Fig. 2 The result of grinding fineness experiment

由图 2 可知,随着磨矿产品中 -0.074 mm 含量的增加,矿泥上浮量逐渐增加,精矿 CaF_2 含量呈逐渐下降的趋势; CaF_2 回收率较高且变化不大,在 98.74%~99.57% 之间,综合分析,确定磨矿细度为 -0.074 mm 含量 43% 进行后续试验。

3.2 磨矿产品粒度筛析试验

为了了解磨矿产品中各粒级 CaF_2 和 CaCO_3 含量的分布情况,确定浮选之前是否需要脱泥作业,对 -0.074 mm 含量占 43% 左右的磨矿产品进行了粒度筛析试验,试验结果列于表 3。

表 3 磨矿产品粒度筛析试验结果					
Table 3 The sieving experiment result of grinding product					
粒级/mm	产率 /%	CaF_2 含量/%	CaCO_3 含量/%	CaF_2 分布率/%	CaCO_3 分布率/%
+0.15	21.62	33.12	1.98	16.61	20.14
-0.15+0.074	33.72	47.17	2.20	36.90	34.90
-0.074+0.045	12.24	50.87	1.53	14.44	8.81
-0.045+0.030	10.47	49.44	2.77	12.01	13.64
-0.030	21.95	39.35	2.18	20.04	22.51
原矿	100.00	43.11	2.13	100.00	100.00

由表 3 结果可知,磨矿产品中细粒级的 CaF_2 含量较高,无法在浮选作业前进行脱泥抛尾。

3.3 Na_2CO_3 用量试验

按图 1 流程进行 Na_2CO_3 用量试验,用量分别为 0、500、1 000、1 500、2 000 g/t;磨矿产品细度为 -0.074 mm 含量 43.00%,组合抑制剂 ZY401-1 用量为 400 g/t,捕收剂 FX6A 用量为 500 g/t,矿浆温度 26℃,试验结果见图 3。

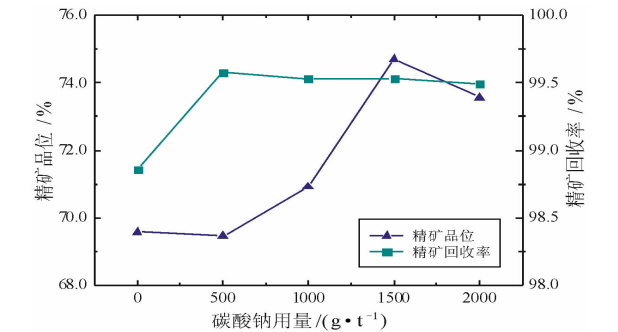


图 3 碳酸钠用量试验结果

Fig. 3 The result of Na_2CO_3 dosage experiment

由图 3 可知,随着碳酸钠用量的增加,精矿 CaF_2 含量呈先增加后减少的趋势,当碳酸钠用量为 1 500 g/t 时精矿 CaF_2 含量最高; CaF_2 回收率较高变化不大,在 98.86%~99.58% 之间,综合分析,确定碳酸用量为 1 500 g/t (pH 值 8.5 左右) 进行后续试验。

3.4 组合抑制剂 ZY401-1 用量试验

通过探索试验发现,与水玻璃、硫酸等常规抑制剂相比,ZY401-1 对方解石具有更好的抑制作用,粗精矿品位高出 2% 左右,因此采用 ZY401-1 作为本试验的抑制剂。按图 1 流程进行 ZY401-1 用量试验,用量分别为 0、400、800、1 200、1 600 g/t;磨矿产品细度为 -0.074 mm 含量占 43.00%, Na_2CO_3 用

量为 1 500 g/t,捕收剂 FX6A 用量为 500 g/t,矿浆温度 26 ℃,试验结果见图 4。

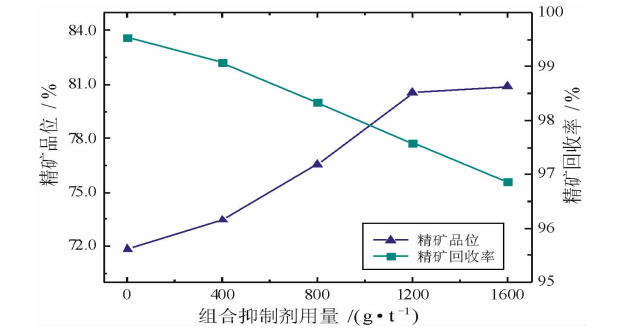


图 4 组合抑制剂 ZY401-1 用量试验结果
Fig. 4 The result of combined inhibitor ZY401-1 dosage experiment

由图 4 可知,随着组合抑制剂用量的增加,精矿 CaF₂ 含量呈逐渐增加的趋势,CaF₂ 回收率呈逐渐降低的趋势,脉石矿物得到了较好的抑制,综合分析,确定组合抑制剂 ZY401-1 用量为 1 200 g/t 进行后续试验。

3.5 捕收剂 FX6A 用量试验

通过探索试验发现,在矿浆温度 8 ℃时,相同的药剂用量下,油酸等常规捕收剂粗精矿回收率不足 50%,而 FX6A 粗精矿回收率仍可达 90% 以上,因此采用 FX6A 作为本试验的捕收剂。按图 1 流程进行 FX6A 用量试验,用量分别为 300、400、500、600、700 g/t;磨矿产品细度为 -0.074 mm 含量占 43.00%, NaCO₃ 用量为 1 500 g/t,ZY401-1 用量 1 200 g/t,矿浆温度 26 ℃,试验结果见图 5。

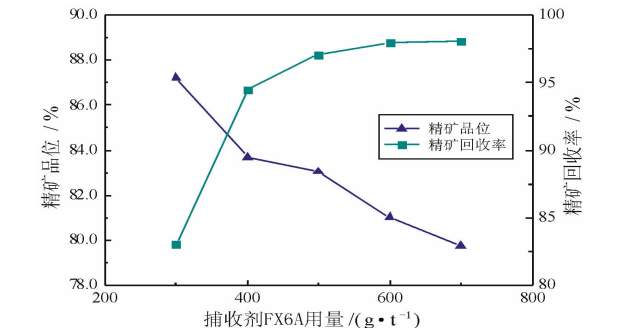


图 5 捕收剂 FX6A 用量试验结果
Fig. 5 The result of collector FX6A dosage experiment

由图 5 可知,随着捕收剂用量的增加,精矿 CaF₂ 含量呈逐渐下降的趋势,CaF₂ 回收率先快速增加,当捕收剂用量达到 500 g/t 后回收率增加趋于平

缓,因此确定捕收剂 FX6A 用量为 500 g/t 进行后续试验。

3.6 矿浆温度试验

冬季矿浆温度低、捕收剂用量大是困扰萤石矿选矿厂浮选的最大难题,因此本研究进行了矿浆温度试验。按图 1 流程进行矿浆温度试验,矿浆温度分别为 8、14、20、26 ℃;磨矿产品细度为 -0.074 mm 含量占 43.00%, NaCO₃ 用量为 1 500 g/t,ZY401-1 用量 1 200 g/t,捕收剂 FX6A 用量为 500 g/t,试验结果见图 6。

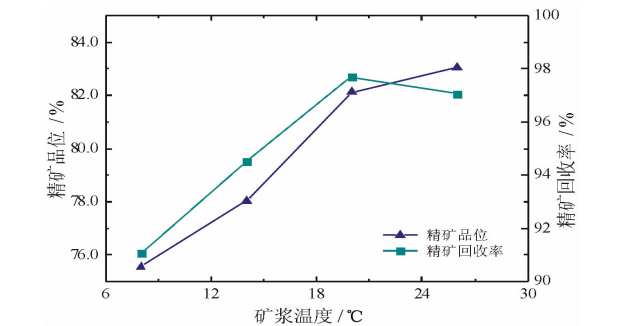


图 6 矿浆温度试验结果
Fig. 6 The result of ore pulp temperature experiment

由图 6 可知,捕收剂 FX6A 在矿浆温度 8 ~ 26 ℃ 范围内均有良好的捕收性能,精矿 CaF₂ 含量均在 75.00% 以上,回收率均在 90% 以上,试验结果表明捕收剂 FX6A 具有良好的耐低温性能。

3.7 全流程闭路试验

通过粗选条件试验等,最终确定了一次磨矿、一次粗选、一次扫选、六次精选、扫选精矿返回粗选,中矿 1 和中矿 2 直接抛尾(开路试验的中矿 1 和中矿 2 品位与尾矿基本一致)、中矿 3 ~ 中矿 6 合并返回精选 1 的全流程闭路试验。闭路试验条件及流程见图 7,结果见表 4,精矿化学多元素分析结果见表 5。

表 4 闭路试验结果				/ %
Table 4 The result of closed circuit experiment				
产品名称	产率	CaF ₂ 含量	CaF ₂ 回收率	
精 矿	41.99	98.91	94.82	
尾 矿	58.01	3.91	5.18	
原 矿	100.00	43.80	100.00	

表 5 精矿化学多元素分析结果						/ %
Table 5 Multi - element analysis result of closed circuit experiment concentrate						
成分	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	P	S	
含量	98.91	0.23	0.80	0.011	0.040	

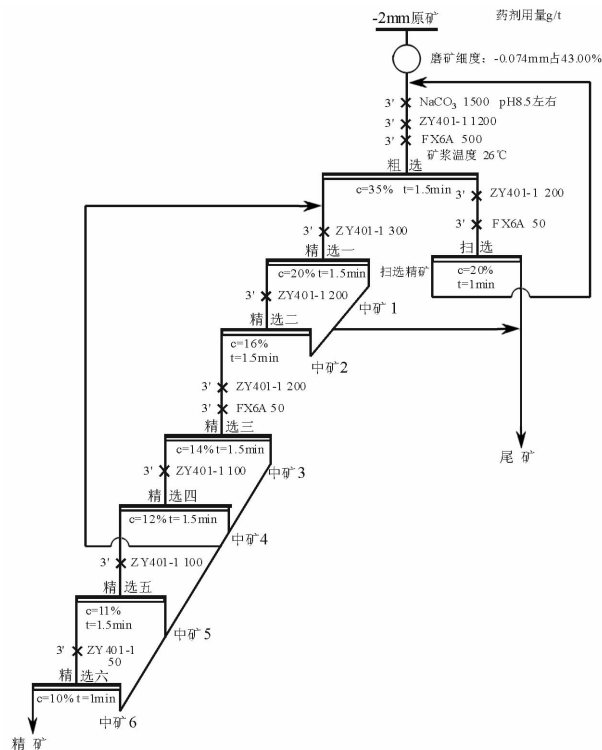


图7 闭路试验工艺流程

Fig. 7 The process flow of closed circuit experiment

全流程闭路试验获得了产率 41.99%、含 CaF_2 98.91%、回收率 94.82% 的萤石精矿产品,产品质量达到化学工业酸级萤石粉精矿一级品的质量要求。

4 结语

(1)河南某萤石矿为石英脉型萤石矿,该矿中的脉石矿物石英易被金属离子活化,较难抑制;方解石由于与萤石表面性质接近,易在精矿中富集,也较难抑制。

(2)本研究采用新型耐低温捕收剂 FX6A 和组合抑制剂 ZY401-1 组成的药剂体系进行选矿试验,原矿经“磨矿—一次粗选—一次扫选—六次精选—中矿集中处理”的选矿工艺流程,可获得产率为 41.99%、 CaF_2 含量 98.91%、回收率 94.82%、有

害组分 SiO_2 和 CaCO_3 含量分别为 0.23% 和 0.80% 的精矿产品,产品质量达到化学工业酸级萤石粉精矿一级品的质量要求。

(3)相对于油酸等萤石矿常规捕收剂,新型捕收剂 FX6A 在矿浆温度 8℃ 的情况下粗精矿回收率提高 40% 以上,具有良好的耐低温性,选择性也较好;与水玻璃、硫酸等常规抑制剂相比,ZY401-1 对方解石具有更好的抑制作用,粗精矿品位高出 2% 左右。

参考文献:

- [1] 黄俊玮,张成强,郭珍旭. 萤石矿浮选研究进展[J]. 现代矿业,2017(5):129-132.
- [2] 邓湘湘,廖德华. 萤石选矿技术研究现状[J]. 怀化学院学报,2015,34(11):94-96.
- [3] 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.
- [4] 吕子虎,卫敏,吴东印,等. 低温浮选萤石的工艺研究[J]. 中国矿业,2013,22(10):113-116.
- [5] 钱愉红,崔天放,张菁. 萤石浮选捕收剂研究进展[J]. 辽宁化工,2015,44(2):148-152.
- [6] 罗溪梅,童雄,王云帆. 萤石浮选药剂的研究状况[J]. 湿法冶金,2009,28(3):146-153.
- [7] 周利华,陈志勇,冯博,等. 萤石浮选药剂研究现状与展望[J]. 有色金属科学与工程,2016,7(4):91-97.
- [8] 张凌燕,洪礼,王芳,等. 某难选萤石矿低温浮选试验研究[J]. 中国矿业,2009,18(7):71-75.
- [9] 许霞. DW-1 捕收剂低温浮选某石英型萤石矿的试验研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
- [10] 周玉才,朱一民,周菁. 某萤石矿低温浮选试验研究及工业实践[J]. 湖南有色金属,2014,30(2):15-19.
- [11] 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.
- [12] 张晓峰,朱一民,周菁,等. 细粒难选石英型萤石矿低温浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015(2):39-43.
- [13] 周文波,邓玉珍. 浙江某萤石矿矿石性质和浮选工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2005(3):26-28.

引用格式:黄俊玮,张成强,王守敬,等. 新型药剂体系在某石英脉型萤石矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用,2018(3):130-134.

HUANG Junwei, ZHANG Chengqiang, WANG Shoujing, et al. The application of new reagents system in a quartz vein type fluorite ore flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3):130-134.