

萤石常温浮选药剂研究现状与展望

曹志明,严 群,钟志刚,朱贤文

(江西理工大学 江西省矿业工程重点实验室,江西 赣州 341000)

摘要:难处理萤石矿常温浮选是选矿的难点之一。萤石常温(15℃)浮选药剂研究包括不同类型萤石矿浮选药剂应用现状、萤石浮选捕收剂的改性研发、萤石新型常温(15℃)捕收剂,萤石高效脉石抑制剂的研究。本文基于萤石矿与含钙脉石及硅酸盐脉石浮选分离困难、传统的油酸及其改性产物作为萤石浮选捕收剂的局限性等现状,为了实现萤石资源更好地开发与利用,总结了萤石矿的分类及其常规浮选药剂方案,重点分述了萤石新型常温(15℃)浮选捕收剂种类及捕收性能、油酸低温浮选药剂改性研究、萤石浮选调整剂及其作用机理,以及萤石常温浮选捕收剂应具备的适宜的极性基团,能够在萤石表面的吸附能力优于脉石,受温度影响较小,熔点应较油酸低,抗硬水,能够在较低的温度保持其溶解度和分散能力等基本性能;最后指出了萤石选矿的难题和今后研究的方向。

关键词:萤石;常温浮选;捕收剂;改性;调整剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.005

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0021-07

萤石(CaF_2)是一种重要的非金属矿产资源^[1],随着社会经济与科技的发展,萤石已广泛运用于冶金、建材、化工工业、炼铝、医药、航天航空等领域,美国及欧洲普遍将萤石列为战略性资源^[2]。我国萤石资源丰富,基础储量居全球首位,但贫矿多,富矿少,含有大量伴生型萤石矿,不易开采用^[3-4]。当前,解决萤石矿浮选所面临的难题,提高萤石选矿技术水平,对提高萤石资源综合利用率具有重要意义。

1 萤石矿浮选难点分析

传统的萤石选矿的方法包括重选和浮选,其中以浮选最为常见,油酸是萤石浮选最常用的捕收剂^[5-6]。近几年,国内选矿工作者对萤石选矿进行了大量的研究^[7-10],发现萤石浮选存在较多的难题,主要体现在:

(1)目前国内有相当一部分萤石矿来自于钨浮选尾矿以及稀土尾矿(如湖南柿竹园黑白钨浮选尾矿和内蒙古白云鄂博回收稀土尾矿),由于药剂残留使萤石的浮选变得困难。

(2)萤石矿与脉石分离困难,尤其是与含钙脉

石及硅酸盐脉石矿物的分离,致使萤石精矿中钙、硅含量偏高,从而影响精矿质量^[10]。

(3)对于石英型萤石矿,现有的工艺通常是在常温条件下采用常规捕收剂油酸对萤石进行浮选,而基于油酸熔点高,在常温下很难在矿浆中分散的物理性质,往往不能获得较好的选别指标;对于方解石型萤石矿,方解石作为含钙脉石,与萤石化学性质类似,采用传统的脂肪酸类捕收剂回收萤石时,矿浆组分溶解或吸附可以使两种矿物表面性质趋同,浮选分离变得困难;对于重晶石型萤石矿,寻求合适的重晶石抑制剂以及耐常温的萤石捕收剂一直是该类型萤石矿的难点。

2 不同类型萤石矿浮选药剂应用现状

萤石常与碳酸盐、石英、硅酸盐和重晶石等脉石矿物共生,且与萤石的比重差较小,并且随着萤石矿的日益贫、细、杂化,脉石与萤石矿物之间镶嵌关系紧密,必须采用细磨或者阶段磨矿阶段选别的磨矿工艺,才能使萤石矿物单体解离^[10]。针对不同的脉石类型,将萤石矿大体分为三个类型:石英型萤石

收稿日期:2016-10-24;改回日期:2016-10-28

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAC11B07)

作者简介:曹志明(1993-),男,硕士研究生,主要从事矿物分选工艺及理论研究。

矿、方解石型萤石矿、重晶石型萤石矿^[10]。

对于石英型萤石矿,通常采用水玻璃或改性水玻璃作为石英脉石的抑制剂。史玲等^[11]对陕西古城的萤石矿进行选矿试验研究,该矿石主要的脉石矿物为石英,萤石与石英的接触关系有规则-半规则毗连,也有不规则毗连,试验中考察温度对油酸捕收性能的影响,发现矿浆温度在 15 ~ 20℃,萤石回收率只有 15%,当矿浆温度为 30 ~ 50℃,萤石回收率可达 65% 以上,证实了常规的浮选药剂-油酸,在常温下浮选萤石,很难获得较好的经济指标;孙晓华等^[12]对青海某萤石矿进行常温(当地气温全年不高于 15℃)选矿试验探究,该萤石矿有害杂质 SiO₂ 含量高达 48.52%,且萤石嵌布不均匀,与石英共生,方解石含量较低,属于典型的石英型萤石矿。针对该矿石的性质,使用新型捕收剂 BK-410,酸化水玻璃作抑制剂,在当地常温条件下,获得了品位为 97.40%,回收率为 93.46% 的萤石精矿;云南某铅锌矿浮选尾矿中富含萤石,王成行等^[13]查明试样中主要脉石矿物为石英,属于典型的萤石-石英型萤石矿。在粗选捕收剂为 FC-8 采用新型脉石抑制剂为 FD-1,精选采用空白精选的条件下,最终获得萤石精矿品位为 97.12%,回收率为 93.50%,总回收率为 93.37% 的技术指标。针对石英型萤石矿,常温条件下采用常规捕收剂油酸浮选萤石,回收指标相对较差,究其原因主要是油酸的熔点高,在常温下很难在矿浆中分散,而新型捕收剂或脉石抑制剂的加入能够有效提高萤石选矿指标。

对于方解石型萤石矿,由于萤石与方解石均属于微溶性矿物,化学性质较为接近,矿浆组分溶解或吸附可以使两种矿物表面性质趋同,浮选分离变得困难^[14]。传统的工艺是采用脂肪酸类捕收剂浮选回收萤石,由于方解石的可浮性与萤石相似,甚至优于萤石^[15],因此方解石型萤石的浮选分离,是萤石选矿的一大难题;王乃玲等^[16]针对内蒙古某碳酸盐型萤石,采用硅酸钠和碳酸钠作调整剂,油酸为捕收剂。获得了 CaF₂ 品位为 97.36%,回收率为 86.42% 的萤石精矿,其中精矿中 Ca 含量符合 F97C 萤石粉的国家标准。酸化水玻璃或盐化水玻璃常用作方解石等含钙脉石的抑制剂。采用传统的中矿顺序返回的闭路工艺,碳酸钙在精选过程中不断被抑制在中矿中,萤石在精选过程中得不到较好的富集。因此,方解石在精选中反复循环,是方解石型萤石矿品位

不高的主要原因^[17]。

对于重晶石型萤石矿,通常采用油酸、烷基磺酸钠、环烷酸和氧化石蜡皂等作为萤石捕收剂^[18]。Slaczka^[19]发现,使用十二烷基磺酸钠作为捕收剂分选萤石与重晶石时,超声波可以使十二烷基磺酸钠在萤石表面的吸附大幅度降低。李晔等^[20]发现糊精在萤石表面的吸附遵循 Langmuir 吸附特性曲线,并通过 XPS 发现重晶石的 Auger 参数变化明显高于萤石,较好的解释了糊精对重晶石的抑制作用强于萤石。此外,常用于重晶石型萤石浮选的抑制剂还有水玻璃、碳酸钠、六偏磷酸钠等无机盐类抑制剂,以及淀粉、栲胶等有机抑制剂。曾小波等^[21]对某萤石和重晶石矿开展选矿试验研究,用主要成分为硫酸盐和木质素磺酸盐的 EMY-2 作为抑制剂,一种脂肪酸 EMOL 作为萤石捕收剂,获得 CaF₂ 品位 92.68%,回收率 84.83% 萤石精矿。重晶石型萤石矿除了寻求选择性好的萤石捕收剂的同时,重晶石抑制剂的研发也显得尤为关键。

综上所述,目前萤石浮选捕收剂通常选用油酸,但其在常温下水溶性及分散性不好^[22],对矿浆温度极为敏感,导致浮选效果不佳^[23]。这是因为油酸的凝固点较高,在温度较低时其水溶性和活性均变差^[24],故通常将浮选矿浆加温至 40 ~ 50℃,以改善捕收剂在矿浆中的分散状况,但加温不仅给生产和管理带来不便,同时也增加能耗,造成资源的浪费。为改善其在常温下的捕收性能,国内外选矿工作人员研发了如乳化油酸、复配油酸、改性油酸等系列产品,取得了较好的成果,但所有的捕收剂都是在油酸的基础上研制的,具有一定的局限性。因此,研制一种耐常温捕收剂来突破这个局限是当务之急,基于油酸及其改性产品类萤石浮选捕收剂的应用及局限性,萤石常温浮选药剂的应用研究在国内外逐渐应运而生。

3 萤石常温浮选药剂应用研究

3.1 萤石常温浮选新型捕收剂

油酸等羧酸类捕收剂均含有极性的羧基官能团,化学性质活泼,能够与 Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 等多种金属离子形成难溶性盐沉淀,因而广泛用于各种氧化矿的捕收剂。同样也基于此类性质,一方面,其选择性和耐硬水的能力较差;另一方面,由于羧酸类捕收剂与矿物表面金属离子作

用形成的化学键离子性分子较高,该类捕收剂通常需要匹配相当长的非极性碳链(通常为8~18个碳原子)才具有较好的捕收特性,造成其熔点较高,在水中(尤其是常温条件下)的水溶性和分散性差。在过去的一段时间里,人们不仅开展了油酸等羧酸类捕收剂的改性研究,同时也对萤石新型常温浮选捕收剂进行了探索。

3.1.1 新型捕收剂 XL-2

新型捕收剂 XL-2 是中国地质科学院郑州矿产综合利用研究生自行配制的一种脂肪酸类阴离子型捕收剂,具有较强的抗常温性能,在环境温度 10℃ 以下仍能有较好的捕收作用。吕子虎^[25]等将 XL-2 捕收剂应用于某萤石浮选,该萤石矿主要脉石矿物为石英,采用碳酸钠为 pH 值调整剂,水玻璃和单宁酸为脉石抑制剂,通过“两段磨矿—一次粗选—一次扫选—七次精选—中矿顺序返回”的闭路流程,获得了含 CaF_2 97.82%,回收率 87.26% 的萤石精矿产品,可见该种新型捕收剂对萤石具有较高的选择性和捕收能力。

3.1.2 新型环己烯羧酸 HPTECHFA 捕收剂

许海峰等将 HPTECHFA 捕收剂应用于萤石和石英的浮选,发现该药剂对萤石有较强的捕收能力,而对石英的捕收能力很弱,这为浮选石英型萤石矿奠定了理论基础,并发现在 10℃ 以下时,氟化钙浮选回收率比使用油酸时高 16.09%。

石油中常含有少量的环烷酸,精炼石油时,先将石油分馏,然后用硫酸将汽油、煤油等各馏分洗涤,除去不饱和化合物和碱性化合物,得到一种酸渣。用酸洗后的各馏分再用碱洗涤,除去其中的酸性化合物,得到一种碱渣,碱渣含有环烷酸钠,可作为油酸的代替品作为浮选捕收剂^[26-27]。

3.1.3 耐常温捕收剂 T-69

耐常温捕收剂 T-69 的制备方法是以前油酸生产的中间产品粗脂肪酸或混合脂肪酸为原料,向其加入重量为脂肪酸重量 3%~15% 的浓硫酸,再向硫酸化反应产物中加入重量为脂肪酸重量 0.4%~35% 的选矿起泡剂制得而成^[28]。

靳恒洋等^[29]对郎溪萤石矿进行了选矿试验研究,并且考察耐常温萤石捕收剂 T-69 对该石英型萤石矿的适应性,结果表明,T-69 具有比油酸更好的选择性和捕收能力。T-69 具有良好的常温浮选性能是因为它具有适宜的极性基团,增加了物质的溶

解度和吸附能力,有利于在矿浆中分散。在矿浆中抗泥化性和抗硬水性有所增加,使离子缔合能力下降,改善了药剂的常温浮选性能。

3.1.4 捕收剂 YF-01

内蒙古某萤石矿自建成投产以来,采用油酸作为捕收剂,矿浆加温至为 35℃,矿区水质硬度偏高,生产指标一直不理想。杨丽珍^[30]研制出了 YF-01 捕收剂。原矿经“一次粗选、两次扫选、六次精选,中矿顺序返回”的流程,获得了 CaF_2 品位为 97.36%,回收率为 85.64% 的萤石精矿。YF-01 捕收剂在降低选矿成本,节约能耗的同时,还较好的解决了矿区硬水对选矿的不利影响,基本实现了常温或少量加温条件下萤石矿的浮选分离。

3.1.5 捕收剂 YSB-02

YSB-02 是皂化改性脂肪酸盐并复配十二烷基苯磺酸钠的一种阴离子捕收剂。通过对内蒙古某萤石矿的选矿试验研究,使用了萤石捕收剂 YSB-2,在常温下,采用“一粗七精,中矿集中返回到精 1”的工艺流程,获得了品位为 98.70%,回收率为 89.20%,YSB-2 溶解性好,且耐常温性能好^[31]。

3.1.6 新型常温浮选捕收剂 ZYM

捕收剂 ZYM 是张晓峰^[10]等用自主研发的新型萤石常温浮选药剂,在矿浆温度为 5~10℃ 时浮选萤石,获得较好的精矿指标,且 SiO_2 品位 1.36%,萤石回收率 76.67%;在工业试验生产中,萤石给矿品位为 30.14%,矿浆温度为 10℃,获得萤石精矿指标为: CaF_2 品位 96.37%, SiO_2 品位 1.81%,萤石回收率 71.67%,选别指标较为理想。

综上所述,萤石常温浮选新型捕收剂应该具备的基本性能是:具有适宜的极性基团,能够在萤石表面吸附,并且对萤石的吸附优于脉石。受温度影响较小,熔点应较油酸低,在矿浆中能够抗泥化和抗硬水,能够在较低的温度保持其溶解度和分散能力。

在较长的一段时间里,人们除了在寻求油酸的替代品—新型油酸捕收剂以外,更多的是对油酸等羧酸类捕收剂进行改性研究,主要是对该类捕收剂进行分子改造,包括引入其他的元素或官能团,改变非极性烃基的结构和支链,以改善其适应性不强,捕收能力弱,不耐低温和硬水等缺陷。

3.2 油酸常温浮选“药剂改性”研究

在泡沫浮选中,矿物的表面性质和浮选药剂的性能是决定矿物分选的两个重要的因素。药剂改性

是指通过化学方法改变药剂的分子结构,改善药剂对矿物表面的捕收性能,从而使药剂更好地发挥其作用。油酸作为萤石浮选常用的捕收剂,为了适应常温条件下的浮选,通常需要将油酸改性。在油酸常温浮选改性技术中,主要使用卤代、磺酸化、硫酸化、羟肟化以及引入氮原子获得两性捕收剂等方法。

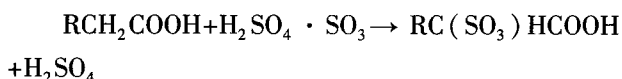
3.2.1 卤代改性

20 世纪 60 年代,国内外就开始对氯化改性进行研究。长沙矿冶院分别以妥尔油、环烷酸和油酸为原料,通过氯化改性提高其浮选性能。研究表明,氯化改性后的产物水溶性和分散性都有了较好的改善,且改性后的药剂耐低温,耐硬水,具有较好的捕收能力^[32]。

A. V. Glebotsky 等人在氯代改性的研究中发现,氯代羧酸的优点主要是:①氯原子的引入,提高了药剂本身的酸性和活性,②氯离子由于体积庞大,能够剥离矿物表面的水化层,使矿物表面疏水性增强,有利于矿物的浮选^[33]。

3.2.2 磺酸化改性

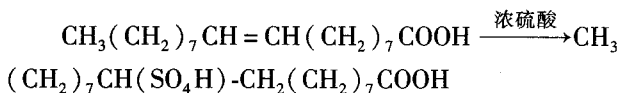
磺酸化改性指在羧酸的非极性基上引入磺酸基团,其化学反应方程式为:



在羧酸的 α 位上引入磺酸基,不仅改变了油酸等羧酸类捕收剂的表面活性,还可以和羧基配合与金属离子形成六元环螯合物,提高了药剂的浮选性能。研究还发现,若能够把 α 位上氢换成较小的烷基,则选择性更好。

3.2.3 硫酸化改性

油酸能够与浓硫酸发生加成反应,生成硫酸化油酸。其化学反应方程式为:



硫酸根本身就是捕收基团,硫酸根的引入,增强了捕收剂在矿物表面的吸附能力,提高了油酸的捕收性能。另外,硫酸化皂的钙、镁盐溶解度较大,故硫酸化改性后的油酸对硬水具有较强的适应性^[38]。

3.2.4 羟肟化改性

羟肟酸是一种螯合捕收剂,这种化合物最早由德国人 Popperle 提出,并成功的在选矿中推广应用^[34]。国内外的选矿实践证明羟肟酸是一种高选

择性的捕收剂^[35]。经过研究者多年的研究,开发了多种羟肟酸的合成方法:羧酸酯-羟肟合成法^[36]、酰氯-羟肟合成法、羧酸与羟肟直接反应制取法^[37]、硝酸烷烃的重排反应制取法^[38]、亚硝基化合物与甲醛反应制取法^[39]、酰胺和二级胺的氧化反应制取法^[40-41]等。羟肟酸具有一个肟基,有较高的螯合能力,能够与多种金属离子形成难溶性的螯合物。

综上所述,油酸常温浮选药剂改性研究能在一定程度上有针对性的解决萤石低温浮选的难题,而油酸改性方法的多样性则为萤石低温浮选药剂的改良提供了较多的方向。

3.3 萤石浮选抑制剂及其机理分析

在泡沫浮选里,除了要添加捕收剂、起泡剂之外,还需要按照情况添加各种调整剂,包括抑制剂、活化剂、pH 值调整剂、分散剂、絮凝剂和脱药剂等。其中,抑制剂的作用主要是调整矿物表面性质和矿浆中的离子组成,增大矿物之间的可浮性差异,以提高过程的选择性,这是浮选过程的中心任务及重要环节^[47]。根据脉石矿物种类的不同,萤石浮选抑制剂主要分为水玻璃及其改性产品、大分子有机抑制剂。

3.3.1 水玻璃及其改性产品

水玻璃是萤石浮选中最常用的抑制剂,其抑制脉石的机理一般有两种解释:一种解释为水玻璃的抑制作用,是由 HSiO_3^- 和 H_2SiO_3 引起的,这两种物质能够吸附在矿物表面,它们具有很强的疏水性,使得矿物亲水而起到抑制作用;还有一种解释认为水玻璃在水中水解产物为 HSiO_3^- 或 SiO_3^{2-} ,与方解石表层电离的 Ca^{2+} 发生化学吸附,生成 CaSiO_3 沉淀^[43]。各种矿物表面吸附 HSiO_3^- 和 H_2SiO_3 的能力是不相同的,吸附的越牢固,越容易被抑制。当碳酸钠与水玻璃作为组合抑制剂配合使用时,碳酸钠水解产生的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 与水玻璃的水解产物 HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 之间产生竞争吸附,由于 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 优先吸附于萤石的表面,有效防止了 HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 对萤石的抑制作用;并且 HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 优先吸附在石英表面,降低了石英的疏水性,从而有利于石英与萤石的浮选分离^[44]。

研究发现,酸化水玻璃溶液中的物质组成随着溶液 pH 值的变化而变化。并且当酸化水玻璃的 pH 值为弱酸性或弱碱性时,大量的硅酸胶粒分散于

溶液中,增强了的亲水性和竞争吸附作用,使吸附于方解石表面的捕收剂解吸,实现方解石与萤石的选择性分离^[45-46]。孙晓华^[11]等对青海某石英型萤石矿进行选矿试验研究,采用酸化水玻璃作为抑制剂,相比常规水玻璃作为抑制剂,获得了更好的萤石产品指标。李纪等^[47]用酸化水玻璃作为抑制剂预处理柿竹园白钨浮选尾矿,解决了单一使用水玻璃作为调整剂无法实现萤石与方解石的有效分离。

3.3.2 大分子有机抑制剂

单宁酸(分子中同时带有羧基和酚羟基)在萤石矿浮选中常用于抑制方解石、白云石等含钙、镁的脉石矿物。单宁酸的羧基吸附(或化合)在方解石的表面,而它端的基团向外,和水分子借氢键结合形成水化膜,故亲水而起到抑制作用。吕子虎^[48]等采用水玻璃和单宁酸为脉石抑制剂,常温浮选某石英一方解石型萤石矿,通过“两次磨矿,一次粗选,一次扫选,七次精选”的工艺流程,获得了理想的精矿产品。

木质素磺酸盐常用于抑制方解石、重晶石,也可以是云母矿浮选分离的脉石抑制剂^[49]。曾小波等^[50]对渝东南某萤石-重晶石进行研究,采用脂肪酸 EMOL 作为萤石捕收剂,烷基硫酸盐 EMRC 作为重晶石捕收剂,EMY-2(主要成分为硫酸盐和木质素磺酸盐)为重晶石抑制剂,通过“混选-优选萤石-再选重晶石”流程工艺处理,获得萤石精矿品位为 CaF_2 84.83%,回收率为 97.84% 的指标。

淀粉及改性淀粉也通常作为萤石,尤其是重晶石型萤石矿浮选分离的选择性抑制剂,改性淀粉常见的有苛性淀粉、羧甲基淀粉、糊精等。研究表明^[51],在萤石与重晶石浮选分离中,苛性淀粉对重晶石的抑制效果较羧甲基淀粉和糊精对重晶石的抑制效果更好,并且还发现苛性淀粉的苛化程度对其选择性抑制效果有较大的影响。

李梅等^[52]针对内蒙古白云鄂博稀土尾矿中含有大量的萤石,采用苛化淀粉和水玻璃的组合药剂作为一段浮选抑制剂,再以酸化水玻璃作为抑制剂进行二段浮选,较好的解决了稀土尾矿综合回收萤石的难题。Hanna^[53]研制了一种改性的 S-淀粉能够抑制重晶石,萤石等盐类矿物,分析原因认为主要是 S-淀粉能够与盐类矿物表面解离的 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 发生键合作用。通过试验也发现 S-淀粉对于重晶石的抑制效果要优于萤石,利用这一特性,可以在浮选过

程中使用一定量的 S-淀粉来抑制重晶石,实现两者的分离。

4 结论与展望

随着环保及节能降耗意识的增强,萤石常温浮选药剂研究仍将会是今后的发展趋势,高效捕收剂及抑制剂的研发工作显得尤为重要。

(1)对于石英型硅酸盐类萤石矿,采用传统的萤石浮选工艺,可以较为容易实现脉石与萤石的分离,获得萤石精矿。对于含方解石型碳酸类萤石矿,因为方解石和萤石两种矿物晶格中均含有 Ca^{2+} ,两种矿物可浮性相近,不易实现浮选分离,寻求更有效的捕收剂和调整剂是当前研究的趋势。对于重晶石型萤石矿,一般是混合浮选重晶石和萤石,再抑制重晶石浮选萤石或抑制萤石浮选重晶石。

(2)萤石矿常温浮选药剂仍然是目前萤石矿浮选的瓶颈,尤其在可浮性非常相近的方解石和萤石矿常温浮选分离中运用较少;同时萤石矿新型常温浮选捕收剂成为西北等地萤石矿亟待解决的难题,当前已有的常温萤石矿浮选捕收剂由于针对性太强而缺乏普遍适应性。

(3)利用油酸改性获得萤石低温浮选捕收剂一直以来都是萤石浮选药剂研究的主要方向,主要包括引入其他的元素或官能团,改变非极性烃基的结构和支链,以改善其适应性不强,捕收能力弱,不耐低温和硬水等缺陷。油酸常温浮选药剂改性研究能在一定程度上,有针对性的解决萤石低温浮选的难题,由于油酸改性方法的多样性,为萤石低温浮选药剂的改良提供了较多的方向。

(4)大分子有机抑制剂及其改性、组合用药应该成为萤石与脉石矿物浮选分离研究的一个方向。

(5)新型常温浮选捕收剂应该具备的性能是:具有适宜的极性基团,能够在萤石表面的吸附能力优于脉石,受温度影响较小,熔点应较油酸低,抗硬水,能够在较低的温度保持其溶解度和分散能力,这也是萤石常温浮选捕收剂今后需要突破的基本研究方向。

参考文献:

- [1]牛丽坚,张寿庭.中国萤石产业战略发展思考[J].中国矿业,2010,19(8):21-24.
- [2]田江涛,葛敏,庞玉龙,等.河南某萤石矿选矿实验[J].中国矿业,2014,23(2):109-112.

- [3] 袁俊宏. 我国萤石资源开发利用情况[J]. 有机氟工业, 2005, 29(2): 27-29.
- [4] 孔志刚, 朱杰勇, 杨杰. 中国萤石矿开发利用与产业发展趋势分析[J]. 化工矿物与加工, 2011(4): 1-4.
- [5] Viadimir Vigdergauz. Electrochemistry and mineral processing[J]. Solid State Electrochem, 2000(4): 63.
- [6] Corby G Anderson. The design-of-experiment optimization and development of cobaltite ore mineral processing[J]. JOM, 2006, 58(10): 43-46.
- [7] 周菁, 朱一民. 从黄沙坪低品位钼铋浮选尾矿中浮选回收萤石的试验研究[J]. 矿冶工程, 2011, 32(1): 29-31.
- [8] 张颖, 石常省, 王大鹏, 等. 浮选柱分选萤石矿的试验研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(2): 48-50.
- [9] 刘振军, 肖光华, 刘志芳, 等. 一种高碳酸钙低品位萤石选矿方法研究[J]. 广州化工, 2013, 41(16): 118-119.
- [10] 张晓峰, 朱一民, 周菁, 等. 细粒难选石英型萤石矿常温浮选试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2015(2): 39-43.
- [11] 史玲, 谢建宏. 萤石常温浮选新技术研究[J]. 矿业快报, 2007(3): 27-29.
- [12] 孙晓华, 赵玉卿. 青海某萤石矿常温浮选试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2013(2): 36-39.
- [13] 王成行, 童雄, 胡真, 等. 云南某铅锌尾矿伴生萤石综合回收的工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(1): 43-45.
- [14] 石伟, 黄国智. 萤石和方解石的溶解特性及浮选分离研究[J]. 非金属矿, 2000(4): 11-12.
- [15] 张国范, 邓红, 魏克帅. 酸化水玻璃对萤石与方解石浮选分离作用研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(1): 80-82.
- [16] 王乃玲, 卢冀伟, 李天恩. 内蒙古某碳酸盐型萤石矿石试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(2): 42-45.
- [17] 窦源东, 王惠, 贾珍, 等. 低贫萤石矿酸化水玻璃浮选应用[J]. 现代矿业, 2009(12): 21-23.
- [18] PUGH R J. The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite[J]. Colloids and Surfaces, 1986, 18(1): 19-41.
- [19] WIE J M, FUERSTENAU D W. The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1974, 1(1): 17-32.
- [20] 李晔, 邓小莉, 许时. 糊精在重晶石和萤石表面吸附特性及作用机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 1997(1): 317-323.
- [21] 曾小波, 刘人辅, 张新华. 萤石重晶石共生矿综合利用技术研究[J]. 非金属矿, 2012(4): 27-28.
- [22] 凌石生, 肖婉琴, 肖巧斌, 等. 新型捕收剂 BK401 在某萤石矿中的运用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2010(6): 34, 48-50.
- [23] 朱一民, 陈文胜, 张晓峰, 等. 白钨浮选尾矿回收萤石常温浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(1): 25-27.
- [24] 张行荣, 朴永超, 尚衍波, 等. 一种耐常温型捕收剂在萤石浮选中的运用[J]. 矿产综合利用, 2015(3): 28-31.
- [25] 吕子虎, 卫敏, 吴东印, 等. 新型捕收剂在萤石浮选中的应用研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(5): 56-58.
- [26] 叶志平, 何国伟. 柿竹园萤石浮选捕收剂的研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2007(1): 47-49.
- [27] ZHANG Y, SONG S. Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme[J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 597-600.
- [28] 上官正明, 靳恒洋, 王介良, 等. 一种萤石浮选捕收剂的制备方法[P]. 中国专利: CN1150065, 1997-05-21.
- [29] 靳恒洋, 上官正明, 王宽, 等. T-69 石浮选剂选别性能研究与生产实践[J]. 金属矿山, 1997(258): 37-39.
- [30] 杨丽珍. YF-01 捕收剂在内蒙古某萤石矿的应用[J]. 化工矿产地质, 2007, 29(4): 245-248.
- [31] 冷阳, 高慧民, 荆正强. 内蒙古某萤石矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(4): 21-24.
- [32] 陈让怀. 羧酸类捕收剂改性研究进展[J]. 矿业工程, 1994(3): 34-38.
- [33] Glebotsky. A. V. 苏联的硫化矿和非硫化矿新浮选药剂[J]. 国外金属矿选矿, 1989, (5): 5.
- [34] Popperle J. German Patent[P], 1940, 700-735.
- [35] 高颖剑, 林江顺. 国内外羧酸的合成及其在浮选中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1997: 54-56.
- [36] Shchukina, N. E. et al. U. S. S. R. 390074, 1973.
- [37] Kampf, Hans Jurgen, Gor. Rep. Announce Index(1982): 82(10).
- [38] Geffken, Detlef, Chem-Etg. (1983), 107(10), 308-10.
- [39] Strah, Marija, et al. Croat. Chem. Acta. (1989), 62(3), 529-35.
- [40] Neset, Siren Mareussen, et al. Acta. Chem. Scand. (1993), 47(11), 1141-3.
- [41] Murahashi, S, et al. J. Org. Chem. (1990). 55(6), 1744-9.
- [42] 胡岳华, 冯其明. 矿物资源加工技术与设备[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [43] 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): 146-152.
- [44] 胡熙庚, 黄和慰, 毛钜凡. 浮选理论与工艺[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1991.
- [45] 李雪, 赵海雷, 李兴旺. 硫酸—水玻璃体系的成胶特点

- [J]. 化工学报, 2007, (2): 501-506.
- [46] 周强. 酸化水玻璃在低模数碳酸盐—萤石矿分选中的作用[J]. 矿冶工程, 1990, 10(2): 36-39.
- [47] 李纪, 李晓东, 黄伟生. 钨尾矿浮选回收萤石预处理试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2013(5): 28-30.
- [48] 吕子虎, 卫敏, 吴东印, 等. 常温浮选萤石的工艺研究[J]. 中国矿业, 2013, 22(10): 113-116.
- [49] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理(修订版)[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- [50] 曾小波, 刘人辅, 张新华, 等. 萤石重晶石共生矿综合利用技术研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 27-28, 31.
- [51] 吴永云, 龚焕高. 淀粉及改性淀粉作为萤石与重晶石的选择性抑制剂的研究[J]. 非金属矿, 1989(3): 18-22.
- [52] 李梅, 高凯, 柳召刚, 等. 白云鄂博尾矿萤石浮选工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(6): 55-58.
- [53] Hanna HS. Adsorption of some starches on particles of sparminerals[C]. Recent Advances in Science and Technology Materials. New York: Plenum Press, 1973.

Status and Prospect of Room Temperature on the Flotation of Fluorite

Cao Zhiming, Yan Qun, Zhong Zhigang, Zhu Xianwen

(Jiangxi Key Laboratory of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: Room temperature flotation of refractory fluorite ore is one of the difficult points in mineral processing. Fluorite at room temperature (15°C) flotation reagent research comprises the application status of flotation reagents in different types of fluorite ores, a collection agent modified research and development, fluorite new room temperature (15°C) collector fluorite flotation collectors, and efficient gangue inhibitor of fluorite. Based on the present situation of the difficulties of fluorite ore and gangue and calcium silicate gangue flotation separation, traditional oleic acid and its modified products have limitations as fluorite flotation collector. In order to achieve better development and utilization of fluorite resources, this paper executive summary of fluorite ore classification and conventional flotation reagent scheme, focusing on the flotation of fluorite new room temperature (15°C) capture agent types and catchability, oleic acid low-temperature flotation reagent change research, fluorite flotation adjustment agent and its mechanism of action, and suitable polar groups of fluorite flotation collectors at room temperature, in the fluorite surface adsorption capacity is better than that of gangue, less affected by temperature, the melting point is low oleic acid, anti hard water, can maintain its solubility and basic properties of dispersion ability at low temperature, etc. Finally it is pointed out that the fluorite ore dressing of the problems and the research direction in the future.

Keywords: Fluorite; Room temperature (15°C) flotation; Collector; Modification; Regulator

(上接 45 页)

Experimental Study on Desulphurization by Flotation for a Magnetite Ore from Canada

Su Jianfang, Wang Zhongming, Liu Shujie, Liu Fang, Zhao Jie

(State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology,

Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing, China)

Abstract: According to the properties of a magnetite ore from Canada, experimental study on desulphurization by flotation had been conducted. The pyrrhotite was successfully separated from magnetite with sulphuric acid and cupric sulfate as activators, isoamyl xanthate and ammonium butyl as collectors, BK204 as a frother. A closed-circuit flotation test was conducted on the basis of conditional experiments and open-circuit flotation experiments, with which an iron concentrate of 67.51% Fe and 0.16% S with a Fe recovery of 92.69% and a Desulphurization rate of 94.72% was obtained.

Keywords: Magnetite; Pyrrhotite; Desulphurization; Flotation