

## 辽宁某低品位菱镁矿提纯降杂试验研究

孙乾予,付亚峰,姚金,李东

(东北大学资源与土木学院,辽宁 沈阳 110819)

**摘要:**辽宁镁矿资源储量丰富,菱镁矿降杂提纯是个现实问题。本文针对辽宁某菱镁矿钙镁含量高的特点,通过采用“反—正”浮选的工艺流程来降低菱镁矿中硅钙杂质,对该菱镁矿进行提纯降杂试验。通过条件试验确定磨矿细度 $-0.074\text{ mm}$  70%,反浮选使用混合胺作为捕收剂用量 $150\text{ g/t}$ ;正浮选 pH 值调整剂为碳酸钠用量 $800\text{ g/t}$ ,混合抑制剂为水玻璃和六偏磷酸钠按 $4:1$ 混合用量 $600\text{ g/t}$ ,捕收剂为油酸钠用量 $1200\text{ g/t}$ 的药剂制度。通过二次反浮选二次正浮选的工艺流程最终获得菱镁矿回收率为 $68.21\%$ ,该工艺流程把菱镁矿 $\text{MgO}$ 品位从 $41.78\%$ 提高到 $46.87\%$ , $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ 含量分别从 $4.21\%$ 和 $3.15\%$ 降到 $0.41\%$ 和 $0.91\%$ 的良好指标。该试验研究结果可为低品位菱镁矿提纯降杂提供基础依据。

**关键词:**降硅除钙;低品位菱镁矿;反—正浮选;混合胺捕收剂;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.013

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0059-04

中国菱镁矿资源丰富,主要赋存在辽宁的海城、大石桥、丹东等地区<sup>[1]</sup>。菱镁矿是冶金工业中不可或缺的耐火材料<sup>[2]</sup>。长期以来可供开采的优质菱镁矿资源越来越少,大量的低品位菱镁矿资源未得到充分利用开发。随着国民经济的发展迅速,冶金工业的发展对原料的需求加大,低品位菱镁矿资源的开发利用刻不容缓<sup>[3-6]</sup>。

我国菱镁矿资源大多为层控晶质菱镁矿,伴生的硅钙脉石矿物对菱镁矿的开发利用是一挑战。辽宁地区菱镁矿分为晶质和非晶质两种<sup>[7]</sup>。晶质型菱镁矿为菱面单晶,有完全解离的菱面,莫氏硬度为4,晶体中含有常有钙、铁离子呈类质同象混入,伴生矿物主要有滑石、白云石、石英、方解石等。非晶质型菱镁矿为结构致密的坚硬的块体,无解理和光泽,贝壳状断口,莫氏硬度为4~5,伴生有蛇纹石、蛋白石等硅质矿物, $\text{SiO}_2$ 含量比晶质型菱镁矿多。本文根据辽宁大石桥的菱镁矿的矿石性质,采用反—正浮选工艺进行除硅降钙提镁工艺,获得合格的镁精矿。

### 1 矿石性质

#### 1.1 矿石组成

菱镁矿原矿取自辽宁大石桥地区,原矿含 $\text{MgO}$

$44.78\%$ ;  $\text{CaO}$   $1.15\%$ ;  $\text{SiO}_2$   $2.11\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $0.67\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $0.26\%$ 。XRD 分析见图1,该矿有用矿物为菱镁矿;脉石硅酸盐矿物为滑石、蛇纹石、石英等;碳酸盐矿物以方解石和白云石为主;含铁矿物为少量褐铁矿。

#### 1.2 主要矿物特征

菱镁矿是主要回收矿物,结晶粒度粗细分布不均,以不等粒产出。晶体间隙有石英、滑石等矿物填充,而在粗粒菱镁矿的内部常含有白云石与之紧密呈机械包裹形式。大部分单体解离的菱镁矿粒度为 $0.01\sim 2\text{ mm}$ 。

石英是菱镁矿中的主要含硅矿物,与菱镁矿紧密共生,以不规则状、细脉状、柱状等多种形式产出。

白云石呈细脉状和小块状在菱镁矿裂隙间分布,还有呈半自形、他形晶体集合零星分布在菱镁矿间,粒度 $0.1\sim 0.5\text{ mm}$ ,微细粒包裹体不均匀嵌布在菱镁矿内部,粒度变化较大, $0.001\sim 0.2\text{ mm}$ 不等。

### 2 试验试剂及设备

捕收剂:混合胺(自制),油酸钠(分析纯);调整剂:碳酸钠(分析纯);水玻璃(模数2.5),工业级;六偏磷酸钠(分析纯);气泡剂:2<sup>#</sup>油(工业纯)。试验设备:XMQ-240×50型球磨机;XFD<sub>IV</sub>单槽浮选机。

收稿日期:2016-08-24

基金项目:国家自然科学基金(5150405)辽宁省博士启动基金(201501157)

作者简介:孙乾予(1988-),男,博士,主要研究方向为浮选理论与工艺。

通讯作者:付亚峰(1991-),男,博士研究生,邮箱 787547917@qq.com。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 磨矿细度试验

适宜的磨矿细度使菱镁矿与脉石矿物充分解离,提高分选效果。采用一段反浮选考察磨矿细度对浮选的影响。捕收剂为混合胺 100 g/t, 2<sup>#</sup>油用量 10 g/t, 充气浮选 3 min, 试验结果见图 1。

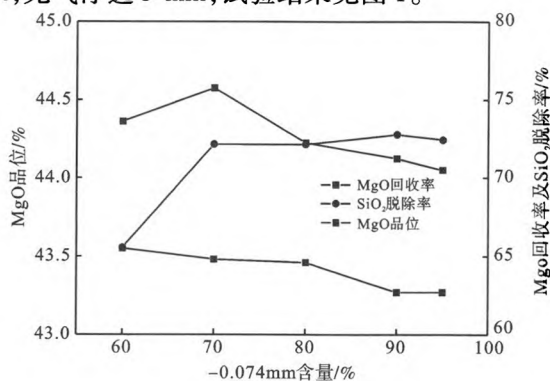


图 1 磨矿细度试验结果

Fig. 1 The result of grinding fineness test

由图 1 可知,随着磨矿细度的增加, SiO<sub>2</sub> 的脱除率呈增加趋势,精矿中 MgO 的品位和回收率呈逐渐降低趋势,说明虽然含硅矿物与菱镁矿不断解离,但过分磨矿会产生大量菱镁矿细泥,降低了菱镁矿的品位和回收率。当磨矿细度为 -0.074 mm 70% 时, SiO<sub>2</sub> 脱除率增加明显, MgO 回收率最高。综合考虑,确定磨矿细度为 -0.0747 mm 70% 合适。

#### 3.2 反浮选捕收剂用量试验

考察捕收剂用量对低品位菱镁矿反浮选除硅的影响。试验条件:磨矿细度 -0.074 mm 70%, 2<sup>#</sup>油用量 10 g/t, 充气浮选 3 min, 试验结果见图 2。

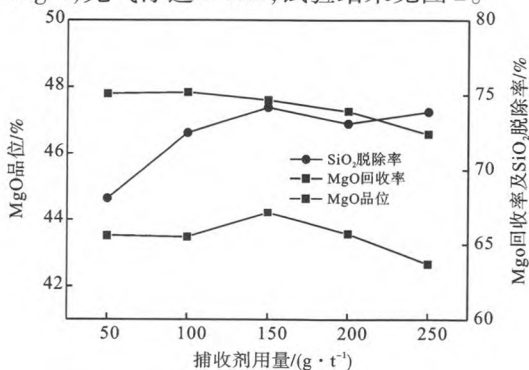


图 2 反浮选捕收剂用量试验结果

Fig. 2 The result of reverse flotation collector of dosage test

图 2 试验结果表明,随着混合胺用量的增加,精矿中 MgO 品位先增加后降低,精矿中 MgO 回收率呈小幅降低的趋势,反浮选 SiO<sub>2</sub> 脱除率也逐渐增

加;当混合胺用量为 150 g/t 时, SiO<sub>2</sub> 脱除率达到最大。综合考虑,确定混合胺用量为 150 g/t。

#### 3.3 pH 值调整剂用量试验

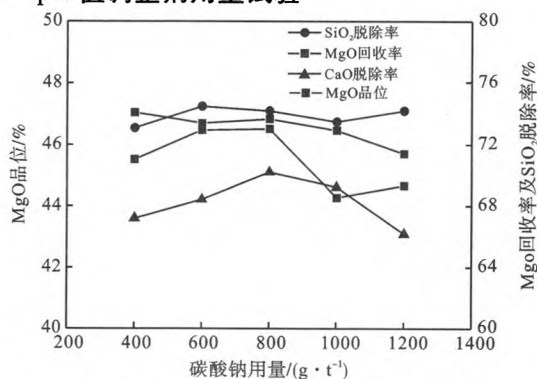


图 3 碳酸钠用量试验结果

Fig. 3 The result of sodium carbonate of dosage test

采用碳酸钠为正浮选 pH 值调整剂,使矿浆 pH 值保持稳定同时能消除矿浆中的难离子。确定反浮选条件后,进行正浮选试验,捕收剂油酸钠用量 600 g/t,抑制剂为水玻璃:六偏磷酸钠按 4:1 混合用量 1000 g/t,试验结果见图 4。

由图 3 可知,随着碳酸钠用量的增加,矿浆 pH 值从 8 升高到 9.5,精矿 MgO 品位和 CaO 脱除率呈先上升后下降趋势, MgO 回收率呈下降趋势, SiO<sub>2</sub> 脱除率无明显变化。综合考虑,确定 pH 值调整剂碳酸钠用量为 800 g/t。

#### 3.4 抑制剂用量试验

采用混合抑制剂水玻璃:六偏磷酸钠按 4:1 混合对硅酸盐和含钙矿物进行抑制。这是因为钙、镁离子易与磷酸氢根和磷酸二氢根生成沉淀,而难溶性沉淀吸附在白云石表面而被抑制,水玻璃水解产生 HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和胶体硅酸吸附矿物表面被水分子强烈水化。试验条件为 pH 值调整剂碳酸钠用量 800 g/t,捕收剂油酸钠用量 600 g/t。试验结果见图 4。

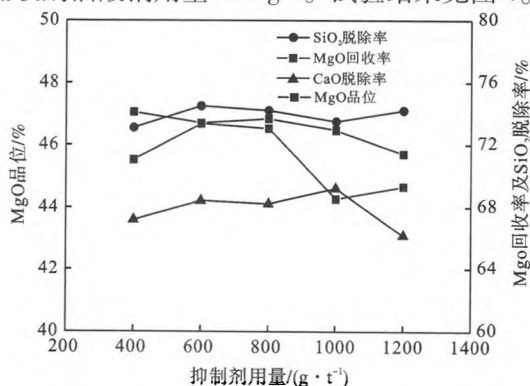


图 4 正浮选抑制剂用量试验结果

Fig. 4 The result of direct flotation depressor of dosage test

从图 4 分析,随着抑制剂用量的增加,精矿 MgO 品位逐渐下降,回收率也缓慢下降,CaO 脱除率先上升后下降,SiO<sub>2</sub>脱除率缓慢下降。综合考虑混合抑制剂用量为 600 g/t。

3.5 正浮选捕收剂用量试验

正浮选所采用的油酸钠为脂肪酸类阴离子捕收剂,具有耐低温、成本低等优点,与氧化石蜡皂、油酸钠常规捕收剂相比浮选效果较好。菱镁矿易断裂键是 Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>为离子键,表面断裂离子易于被脂肪酸类捕收剂捕收;石英等硅酸盐矿物中断裂的是 Si<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>键不易被脂肪酸类捕收剂吸附<sup>[8]</sup>。试验条件 pH 值调整剂碳酸钠用量 800 g/t,混合抑制剂 600 g/t,试验结果见图 5。

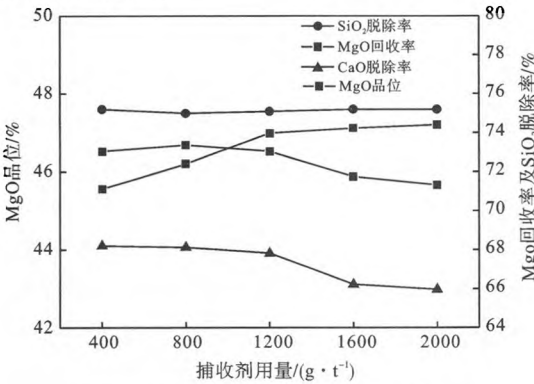


图 5 正浮选捕收剂用量试验结果

Fig. 5 The result of direct flotation collector of dosage test

从图 5 分析,随捕收剂用量的增加,MgO 品位逐渐下降,MgO 回收率逐渐上升,SiO<sub>2</sub>脱除率基本无变化,CaO 脱除率逐渐下降。综合考虑,确定捕收剂用量为 1200 g/t。

3.6 闭路流程试验

在条件试验基础上,进行“反-正”浮闭路流程试验。试验流程采用一段磨矿,-0.074 mm 70%,一粗一精反浮选除硅降杂和一粗一扫正浮选菱镁矿的试验流程。试验流程见图 6。试验结果见表 1。

表 1 闭路试验结果

Tab. 1 The result of closed-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO
精矿	68.21	46.87	0.41	0.91	76.52	6.64	19.71
尾矿	31.79	30.86	12.36	7.96	23.48	93.36	80.29
原矿	100.00	41.78	4.21	3.15	100.00	100.00	100.00

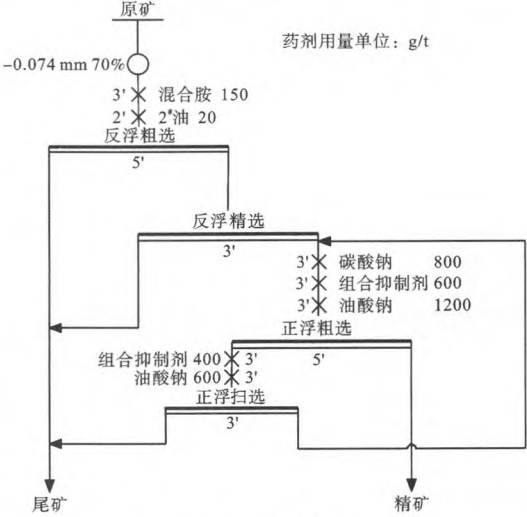


图 6 闭路试验流程

Fig. 6 The closed-circuit test process

从上述结果可知,采用一粗一精反浮选脱硅和一粗一扫正浮选提镁降钙工艺流程,精矿中 MgO 的品位达到 46.87%,回收率可以达到 78.52%,SiO<sub>2</sub>的品位降到了 0.41%,CaO 的品位降到了 0.91%。反浮选工艺可以实现含硅钙矿物同菱镁矿的有效分离,脱硅率可达 70%,正浮选过程则实现了钙镁矿物的分离,同时进一步降低了最终精矿中的 SiO<sub>2</sub>品位,最终精矿指标符合工业生产需求。

4 结 论

(1) 辽宁大石桥某菱镁矿含 MgO 品位 41.78%,SiO<sub>2</sub>和 CaO 含量为 4.21%,3.15%。该矿属于高硅高钙菱镁矿石,杂质硅钙含量较高,主要的脉石矿物为滑石、石英、白云石、蛇纹石等,因此,浮选提镁降硅钙难度较大。

(2) 在合适的药剂制度下,采用一粗一精反浮选脱硅,一粗一扫正浮选提镁降钙,获得的精矿产率为 46.87%,其中 MgO 品位为 46.87%;精矿中 SiO<sub>2</sub>、CaO 含量降到 0.41%、0.91%,最终精矿指标符合工业生产需求,反-正浮选除硅降钙工艺取得了较好的效果。

参考文献:

[1]王兆敏.中国菱镁矿现状与发展趋势[J].中国非金属矿工业导刊,2006(5):6-8.  
[2]陈肇友,李红霞.镁资源的综合利用及镁质耐火材料的发展[J].耐火材料,2005,39(1):6-15.

- [3]郭如新. 镁资源、镁质化工材料现状与前景[J]. 无机盐工业, 2012, 44(10): 1-7.
- [4]于传敏. 低品位菱镁矿选矿脱硅技术研究[J]. 轻金属, 2007(1): 4-8.
- [5]张一敏. 低品级菱镁矿提纯研究[J]. 金属矿山, 1990(10): 39-42.
- [6]程建国, 余永富. 海城三级菱镁矿浮选提纯的研究[J]. 矿冶工程, 1993(4): 21-28.
- [7]周文波, 张一敏, 肖志东. 伊朗隐晶质菱镁矿磁浮联合选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(5): 43-45.
- [8]姚金, 印万忠, 王余莲, 等. 油酸钠浮选体系中菱镁矿与白云石和石英的交互影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(9): Vol. 34, 1330-1334.

## Experimental Study on Flotation Reducing Impurities Technique For Low-grade Magnesite Ore from Liaoning Province

Sun Qianyu, Fu Yafeng, Yao Jin, Li Dong

(College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract:** The magnesium ore resource reserve is abundant in Liaoning, but Magnesite miscellaneous purification is a reality problem. According to the characteristic of high content of calcium and magnesium in some magnesite in Liaoning, we adopted the technical process of "reverse-direct flotation" to reduce impurities of calcium and silicon in the magnesite, and to carry out purification and impurity reducing test on the magnesite. Through conditional tests, the grinding fineness of -0.074 mm was determined to be 70%. For reverse flotation, mixed amine was used as the collector and the dosage was 150g/t; for direct flotation, sodium carbonate was used as the pH regulator and the dosage was 800g/t, water glass and sodium hexametaphosphate were used as the mixed inhibitors with the ratio of 4:1 and the mixed dosage was 600g/t, sodium oleate was used as the collector and the dosage was 1200g/t. Finally, the recovery rate of the magnesite was 68.21% using the technical process of two-time reverse flotation and two-time direct flotation, the grade of the magnesite MgO was raised to 46.87% from 41.78%, and the contents of SiO<sub>2</sub> and CaO were reduced to 0.41% and 0.91% from 4.21% and 3.15%, respectively. The results of this study can provide practical reference bases for purification and reducing impurity of low-grade magnesite.

**Keyword:** Reduction silicon and elimination calcium; Low-grade magnesite; Reverse-direct flotation; Mixed amine collector;

(上接 54 页)

## Study on New Process for a Low-grade Zinc Oxide Ore

Xu Xiaoyang, Li Liting, Xie Hongzhen, Ding Wentao, Guo Jinyi

(Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen, Fujian, China)

**Abstract:** The resource reserve of zinc oxide ore in China is abundant, while the ores are almost refractory ores, and the rich ores are rare. Because of the low grade, high impurity content and complicated recovery processing, the low grade zinc oxide ore is not used effectively. Zinc was recovered from low grade zinc oxide ore applying the process of solvent extraction in pulp. The results show that the zinc leaching rate is above 97%, extraction rate is above 99%, and high stripping rate can be obtained by sulfuric acid solution. And the optimum process conditions of extraction and stripping were as follows: the pulp density was 33%, initial sulfuric acid concentration was 20 g/L, extractant (30% P<sub>204</sub> + 70% kerosene) and sulfuric acid were added into the pulp at the same time, and extraction time was 60 min, stripping agent was sulfuric acid with the concentration of 200 g/L, the phase rate (O/A) was 4:1, stripping time was 15 min.

**Keyword:** Low-grade zinc oxide ore; Solvent extraction in pulp; Acid leaching; Stripping