

贵州某低品位碳酸锰矿工艺矿物学及选矿试验研究

张周位, 陈文祥, 黄苑龄, 杨国彬

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州省贵金属矿产资源综合利用工程技术研究中心,
贵州 贵阳 550018)

摘要: 贵州某锰矿储量大、品位低, 为使该矿得到合理开发利用, 本文通过化学分析、物相分析、扫描电镜、X 射线分析和 MLA 等方法进行了系统的工艺矿物学研究, 在此基础上制订出适合该矿的选矿工艺流程, 在原矿含 Mn9.52% 条件下, 通过一粗一扫强磁选, 可得到锰品位 15.56%, 回收率 85.54% 的良好指标, 为该矿的高效利用奠定了技术基础。

关键词: 碳酸锰矿; 工艺矿物学; 磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.03.013

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 03-0066-04

矿产资源是不可再生自然资源, 有效合理地利用低品位、难选冶矿产资源已成为当前矿业市场的重中之重^[1-3]。贵州碳酸锰矿储量极大, 但其中大量锰矿品位不足 10%, 属难利用矿产资源^[4-5]。为使该类型矿得到合理利用, 采用经济有效的选矿方法提高锰品位是关键^[6]。本文在系统研究该锰矿工艺矿物学的基础上, 选择合理的选矿方法, 将锰品位提高至可经济利用水平^[7], 为该矿的开发利用提供了理论指导和奠定了技术基础。

1 工艺矿物学研究

1.1 化学分析

原矿化学分析结果见表 1, 矿石中锰, 品位为 9.52%, 矿石的 Mn/Fe=3.16、P/Mn=0.014, 属高磷中铁低锰矿石^[8]。

表 1 试样多项分析结果 /%

Table 1 The analysis results of multi-elements of the samples

Mn	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	S	P
9.52	3.01	38.82	9.36	8.95	1.36	0.13

1.2 物相分析

锰矿石物相分析结果见表 2, 矿石中锰基本以碳酸锰的形式存在, 分布率达 95.69%, 其次在硅酸盐中有少量锰赋存, 仅微量锰分布在硫化锰和氧化锰中。

表 2 锰物相分析结果

Table 2 Analysis results of manganese phase

锰相	碳酸锰	硫化锰	氧化锰	硅酸锰	合计
含量 /%	9.11	0.01	0.04	0.36	9.52
分布率 /%	95.69	0.11	0.42	3.78	100.00

1.3 MLA 与 X 射线衍射分析

经 X 射线衍射分析和 MLA (矿物参数自动分析系统) 测定综合研究查明, 矿石中锰矿物主要为钙菱锰矿, 次为锰方解石, 少量含锰白云石, 偶见硫锰矿; 金属硫化物绝大部分为黄铁矿, 偶见黄铜矿、闪锌矿和毒砂等; 脉石矿物以石英和绢云母居多, 其次是钠长石和绿泥石, 少量磷灰石、炭质物和有机质。其他微量矿物包括磷灰石、金红石、高岭石、磁铁矿、赤褐铁矿、锆石和独

收稿日期: 2017—03—30

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合 SY 字 [2015]3003 号)

作者简介: 张周位 (1986—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事多金属矿选矿技术研究及应用。

通讯作者: 陈文祥 (1966—), 男, 工程硕士, 研究员。

居石等。采用 MLA 对锰矿石样品中主要矿物的重量含量进行了统计, 结果见表 3。

表 3 样品中主要矿物的含量
Table 3 The main mineral contents in the samples

矿物	钙菱锰矿	锰方解石	白云石	黄铁矿	铁矿物	石英	钠长石
含量 / %	22.6	14.2	1.2	2.5	0.2	22.1	6.7
矿物	绿泥石	绢云母	磷灰石	金红石	高岭石 蒙脱石	碳质 物有 机质	其他
含量 / %	7.2	19.5	0.7	0.3	0.5	1.5	0.8

1.4 扫描电镜分析

碳酸锰矿物包括钙菱锰矿和锰方解石, 是回收锰的目的矿物。

钙菱锰矿 (Mn,Ca)(CO₃): 矿石中富集回收锰的主要目的矿物, 平均锰含量为 35% 左右。根据产出形式可将其分为两种类型:

(1) 早期钙菱锰矿, 广泛分布于大部分矿块中, 多呈不规则粒状, 部分为圆粒状, 晶体粒度大部分小于 0.01 mm, 大部分与锰方解石共生, 呈钙菱锰矿 - 锰方解石的复合碳酸锰集合体形式产出, 少量呈微细粒浸染嵌布在脉石矿物中。复合碳酸锰集合体形态多为条带状、透镜状或不规则状团块状, 内部常包裹有 20% 左右的微细粒石英、绢云母、钠长石和绿泥石等脉石矿物, 且这些微细粒脉石矿物与碳酸锰矿物复杂交生, 接触界线多为不规则的锯齿状或港湾状, 很难通过选矿方法脱除。

(2) 晚期钙菱锰矿, 仅在少量矿块中产出, 常为自形粒状, 可见菱面体晶形, 晶体粒度多在 0.03~0.2 mm 之间, 与晚期形成的石英一起构成细脉状集合体充填产出, 局部聚合成团块状, 集合体粒度粗者可至 1.0 mm 左右。

为查明钙菱锰矿的化学成分特点, 以便分析矿石的选矿指标, 采用扫描电镜对其进行了能谱微区成分分析。能谱微区成分分析共测定了 20 个点, 结果表明, 钙菱锰矿的化学成分因 Mn-Ca-Mg-Fe 的类质同象体系而存在一定的变化区间, Mn 含量

变化于 31.09%~36.91%, 平均为 34.66%。

锰方解石 (Ca,Mn)(CO₃): 矿石中锰的次要赋存矿物, 平均含锰矿量 10% 左右。根据形态及与其他矿物的嵌布关系, 可将锰方解石的产出形式大致分为两类, 一是呈细小粒状, 晶体粒度一般小于 0.01 mm, 与钙菱锰矿共生构成复合碳酸锰集合体, 呈条带状、透镜状或不规则状团块状产出; 二是呈板片状集合体稀疏浸染嵌布在脉石矿物中, 集合体粒度一般分布在 0.05~0.2 mm 之间; 三是呈脉状穿插在早期钙菱锰矿或脉石矿物中, 脉宽变化较大, 粗者可达 1.0 mm, 一般变化于 0.05~0.3 mm。

锰方解石的能谱微区成分分析结果显示, 其化学成分同样因 Mn-Ca-Mg-Fe 的类质同象体系而存在一定的变化区间, Mn 含量变化较大, 高者可达 17.07%, 低者仅为 4.17%, 平均为 10.27%。

白云石 CaMg(CO₃)₂: 矿石中含量较少的碳酸盐矿物。生成时间较晚, 多呈细脉状或细粒浸染状嵌布在早期碳酸锰集合体或脉石矿物中。扫描电镜能谱微区成分分析结果显示, 矿石中白云石因类质同象部分 Mg 被 Mn 替换, 但 Mn 含量较少, 仅 1.92%。

1.5 影响选矿指标的主要矿物学因素分析

碳酸锰矿物含锰量高低直接关系到精矿理论品位。根据碳酸锰矿物的能谱微区成分分析结果, 矿石中碳酸锰矿物含锰量相差较大, 其中钙菱锰矿含锰可达 34.66%, 锰方解石为 10.27%, 通过矿物含量加权平均, 计算出矿石中碳酸锰矿物平均含 Mn 量为 24.51% (表 4), 理论上具有通过选矿提高锰品位的潜力。

表 4 矿样中碳酸锰矿物含量及成分概况
Table 4 Mineral content and composition of manganese carbonate in the ore

矿物种类	钙菱锰矿	锰方解石	白云石	合计	加权平均
矿物量 / %	22.6	14.2	1.2	38.0	/
Mn 含量 / %	34.66	10.27	1.92	/	24.51

2 选矿方法选择

工艺矿物学研究表明,该矿物中 95.69% 为碳酸锰矿物,锰矿物属弱磁性矿物,比磁化系数 $X = 10 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$,在强磁场磁选机中可以得到回收;该锰矿属碳酸盐,具有一定的可浮性,浮选也是可能富集的方法之一,因此将浮选和磁选两种方法进行了粗选比较,试验结果见表 5。

表 5 磁选和浮选粗选结果对比

Table 5 Result comparison of magnetic selection and flotation

选矿方法	产品名称	产率 /%	品位 /%	回收率 /%
浮选	精矿	43.53	11.25	51.43
	尾矿	56.47	8.19	48.57
	原矿	100.00	9.52	100.00
磁选	精矿	39.86	17.03	71.32
	尾矿	60.14	4.54	28.68
	原矿	100.00	9.52	100.00

从表 5 中可以看出,对于该锰矿而言,磁选效果十分明显,品位和回收率均高于浮选,是处理该矿较为理想的选矿方法。

3 结果与分析

3.1 磨矿细度试验

试验条件为磁场强度 0.9 T,脉动冲次 200 次/min,试验结果见图 1。随着细度增加,碳酸锰矿物与脉石解离越充分,品位越来越高,而回收率则是先缓慢增加后下降,下降原因是由于细度增加后,矿物颗粒变小,容易被冲洗水带入尾矿中。因此试验确定磨矿细度为 -0.074 mm 60%。

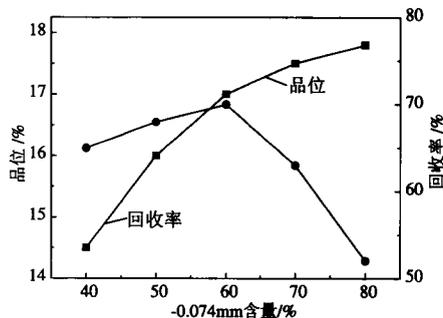


图 1 磨矿细度对磁选粗选影响

Fig. 1 Effect of grinding fineness on magnetic separation

3.2 磁场强度试验

试验条件为磨矿细度 -0.074 mm 含量占 60%,脉动冲次 200 次/min,试验结果见图 2。随着磁场强度的增加,回收率显著升高,而品位在磁场强度较低时影响不大,当大于 0.9 T 后下降明显,因此试验确定磁场强度为 0.9 T。

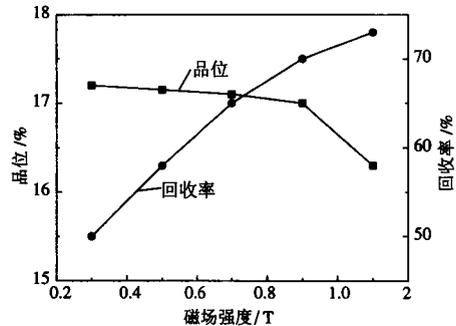


图 2 磁场强度对磁选粗选影响

Fig. 2 Effect of magnetic field strength on magnetic separation

3.3 脉动冲次试验

试验条件为磨矿细度 -0.074 mm 60%,磁场强度为 0.9 T,试验结果见图 3。随着脉动冲次增大,碳酸锰矿物表面的脉石冲洗得越干净,因此品位升高,同时,由于冲洗力增大,导致部分碳酸锰矿物冲入尾矿,回收率下降。综合确定脉动冲次为 200 次/min。

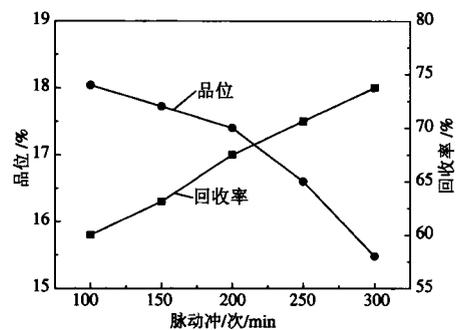


图 3 脉动冲次对磁选粗选影响

Fig. 3 Effect of pulsating impulse on magnetic separation

3.4 较优条件试验

在磨矿细度、磁场强度和脉动冲次试验的基础上,进行了较优条件试验,并进行扫选试验,扫选试验条件同粗选,试验条件为:磨矿细度 -0.074 mm 含量占 60%,磁场强度 0.9 T,脉动冲程 200 次/min 分钟。试验结果见表 6。从表 6 中可以看

出, 通过高梯度磁选, 可将锰品位从 9.52% 提高至 15.56%, 达到了可利用水平, 同时回收率达 85.54%, 效果较为理想。

表 6 磁选试验结果
Table 6 Results of magnetic separation

产品名称	产率 /%	品位 /%	回收率 /%
精矿	52.36	15.56	85.54
尾矿	47.64	2.89	14.46
原矿	100.00	9.52	100.00

同时, 试验结果显示锰品位与回收率较工艺矿物学研究的理论品位与回收率均有一定的差距, 这是由于在选矿过程中碳酸锰矿物与脉石矿物不可能完成解离, 选矿所得精矿中会含有一定含量的脉石所致。

4 结 论

(1) 工艺矿物学研究表明: 该矿属高磷中低锰矿石, 矿石中锰矿物主要为钙菱锰矿和锰方解石, 少量含锰白云石, 普通选矿方法分选矿石中锰矿物时锰的最大回收率为 95.69%, 锰理论品位为 24.51%。

(2) 在原矿含 Mn9.52% 条件下, 通过一粗一扫高梯度强磁选后, 可得含 Mn15.56% 的混合锰精矿, 回收率达 85.54%。锰品位达到了一般工业指标, 为该矿的开发利用提供了理论指导和奠定了技术基础。

参考文献:

[1] 姚敬劬. 我国优质富锰矿资源短缺的应对策略 [J]. 中国矿业, 2005 (5):1-3.

[2] 李赋屏, 朱国才, 田君. 从低品位碳酸锰矿石中富集回收锰的绿色化学工艺研究 [J]. 矿产与地质, 2005 (1):93-96.

[3] 袁明亮, 邱冠周. 锰矿直接制备高纯碳酸锰工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2001 (6): 13-16.

[4] 余文刚, 毛治超, 孙春叶. 我国锰矿资源及评价方法综述 [J]. 金属世界, 2013 (2): 22-24.

[5] 张去非. 国内外锰矿选矿工艺概述 [J]. 中国矿山工程, 2004 (6):16-18.

[6] 汪镜亮. 锰矿产资源及其加工和应用 [J]. 矿产保护与利用, 1993 (3):39-46.

[7] 朱昌洛, 沈明伟. 低品位碳酸锰矿的选矿技术现状及进展 [J]. 矿产综合利用, 2010 (5):30-33.

[8] 黄枢, 肖琪. 锰矿石脱磷新工艺的研究 [J]. 中国锰业, 1993 (4):27-31.

Experimental Study on Process Mineralogy and Mineral Processing of a Low-grade Manganese Carbonate Ore in Guizhou

Zhang Zhouwei, Chen Wenxiang, Huang Yuanling, Yang GuoBin

(Guizhou Center Laboratory of Geological & Mineral Resource, Guizhou Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Precious Metals Mineral Resources, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: Aiming at the characteristics for low-grade and rich- reserves in a manganese from Guizhou in order to make a reasonable development and utilization of the mine, the process of mineralogy was studied by chemical analysis, phase analysis, scanning electron microscopy, X-ray analysis and MLA, to develop a suitable for the ore dressing process. Under the conditions of Mn 9.52% in the raw ore, the results were obtained as follows: manganese content in manganese concentrate is 15.56% and recovery is 85.54%, which laid the technical foundation for the efficient use of the mine.

Keywords: Manganese carbonate ore; Process mineralogy; Magnetic separation