

山西马家沟冶镁白云石大理岩矿床地质特征及矿石加工利用性能研究

孙连宇¹, 刘继顺¹, 康亚龙², 王天国¹

(1. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083; 2. 四川省核工业地质调查院, 四川 成都 610052)

摘要: 冶镁白云石大理岩矿为近年来马家沟矿区内发现的新型矿种, 其潜在的开发利用价值是目前本区地质工作研究的重点。本文通过详细的野外地质调查和区域地质资料研究, 论述了冶镁白云石大理岩矿床地质特征, 并对矿石进行加工选冶试验研究, 以评价矿石工业利用性能。综合研究表明: 矿体呈层状产于中下元古界中条群余家山组二段地层中, 主矿体厚度较大, 且连续稳定, 矿石分布较集中, 品位变化较均匀, 有害元素含量低, 对矿床开发十分有利; MgO、CaO 含量适中, 热强度差, 煅烧白云石在较宽的温度时间范围内, 具有较稳定的水化活性, 还原镁收率良好, 矿石性能满足皮江法炼镁要求。

关键词: 冶镁白云石大理岩矿; 地质特征; 加工选冶试验; 工业利用性能; 皮江法炼镁

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.010

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0046-06

山西省垣曲县马家沟矿区位于山西省垣曲县城西南 225° 方向, 山西省地矿局 214 队在开展 1:50000 区域地质矿产调查过程中, 发现区内或存在可供利用的冶镁白云石大理岩矿, 本文根据前人的地质勘查资料, 开展了野外调研与白云石大理岩加工工艺试验研究, 为开发利用冶镁白云石大理岩资源, 确定合理的选冶方法、工艺流程, 提供依据。

1 地质背景

山西省垣曲县马家沟冶镁白云石大理岩矿大地构造位置处于华北断块、中条山块隆的南部^[1]。区内主要出露下元古界中条群余家山组和担山石群周家沟组、西峰山组、沙金河组; 中元古界西洋河群许山组和新生界第四系地层。其中下元古界中条群余家山组为主要赋矿层位, 岩性以白云石大理岩为主。

区域构造复杂, 早期构造主要表现为太古代涑水期的韧性变形及韧性剪切构造, 构造线方向

多为北东-南西和近南北向, 晚期断裂构造对矿体有破坏作用。区域内岩浆活动强烈, 岩浆岩分布比较广泛, 岩石类型主要以侵入岩为主, 自超基性岩至酸性岩都有产出, 其中以晋宁期辉绿岩脉及闪长质隐爆角砾岩脉较为普遍^[1-6]。

2 矿床地质特征

2.1 矿体特征

冶镁白云石大理岩矿体赋存于中下元古界中条群余家山组二段地层中, 矿体呈层状产出, 与围岩呈整合接触, 其上覆、下伏地层均为余家山组地层。顶底板围岩为白云石大理岩与矿体界线不明显, 以化学分析样品来控制矿体的边界, 矿体与围岩产状完全一致, 赋矿岩石为白云石大理岩。

到目前为止, 全区共圈定矿体 11 个, 即 1—11 号矿体, 其中 1、6 号矿体为主矿体, 占全区总资源量的 84%。

1 号矿体分布于矿区西部, 呈层状及厚层状产

收稿日期: 2017-01-17

作者简介: 孙连宇 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿产普查与勘探。

出，内部结构简单。

矿石有益组分 MgO 品位 20.53% ~ 21.38%，平均品位 20.87%，变化系数为 1.47%，属组分均匀型。有害组份 SiO₂ 含量 0.41% ~ 2.71%，平均含量 1.87%，变化系数为 44.63%；K₂O+Na₂O 含量 0.02% ~ 0.22%，平均含量 0.15%，变化系数为 52.38%。

6号矿体分布于1号矿体东部，与1号矿体大致平行产出。6号矿体 MgO 品位 20.41% ~ 21.43%，平均品位 20.87%，变化系数为 1.65%，属组分均匀型。SiO₂ 含量 1.43% ~ 2.88%，平均含量 2.47%，变化系数为 20.74%；K₂O+Na₂O 含量 0.03% ~ 0.11%，平均含量 0.06%，变化系数为 42.57%。

此两条主矿体均未见断裂构造和岩浆活动对其造成破坏。构造简单，岩浆岩不发育，对矿体影响小。

2.2 矿石特征

2.2.1 矿石矿物特征

矿石矿物成份主要为白云石及粘土质矿物。矿石主要有用矿物为白云石。

白云石：白云石的化学分子式为 Ca·Mg(CO₃)₂，占矿石组份 90% 以上。颜色为灰白色，有时为浅黄、浅褐、浅绿、褐灰、肉红色。光泽为玻璃光泽，解理完全。摩氏硬度 3 ~ 4，晶体呈粒状，粒度一般为 0.01 ~ 0.25 mm，个别粗大者可达 1 mm，彼此之间呈齿状紧密镶嵌，晶体透明度较好。

石英：它形粒状，常和方解石以集合体形式组成细脉，含量 5% 左右。

白云母、绢云母：白云母呈半自形-自形片状，绢云母以细小鳞片状集合体出现，少量。岩石微裂隙发育，且有铁染现象；

方解石、斜长石：表面绢云母化，含量甚微-少量。

2.2.2 矿石的结构、构造及嵌布特征

矿石主要为灰白色-灰色冶镁白云石大理岩，主要矿物成份为白云石，含量 94% ±，其次为石英，含量 4% ±，副矿物为铁质氧化物及粘土矿物，含量 2% ±。

矿石结构为粒状变晶结构，粒状变余变晶结构。矿石构造为块状构造、变余层理构造，一般为厚层状构造和中厚层状构造。少量氧化铁质、粘土质、金属矿物主要以浸染状、粉末状分布于白云石晶体中或晶体间。

2.2.3 矿石化学成份

本区冶镁白云石大理岩矿体单工程 MgO 品位 20.00% ~ 21.66%，平均品位 20.84%；单工程 SiO₂ 含量 0.41% ~ 2.99%，平均含量 2.14%；单工程 K₂O+Na₂O 含量 0.02% ~ 0.30%，平均含量 0.11%。MgO 品位变化系数 1号矿体为 1.47%，6号矿体为 1.65%，属品位变化均匀类型的矿床。

化学全分析表明（表 1），矿石中有害组分 SiO₂ 含量 0.85% ~ 2.10%。K₂O 含量 0.05% ~ 0.11%，Na₂O 含量 0.015% ~ 0.026%，Al₂O₃+Fe₂O₃+Mn₂O₄+SiO₂ 平均含量 1.514% ~ 2.926%，均符合冶镁白云石大理岩的工业质量要求。

表 1 矿石化学全分析结果表 / %
Table 1 Results table of ore chemical analysis

序号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₄	Cl ⁻	烧失量	类型
1	1.57	0.44	0.40	0.009	30.38	20.78	0.11	0.020	0.024	0.005	0.008	0.012	45.45	矿体
2	2.10	0.42	0.40	0.009	30.05	20.78	0.090	0.026	0.027	0.005	0.006	0.014	45.37	矿体
3	30.54	4.80	1.64	0.009	20.18	11.18	1.60	0.054	0.020	0.014	0.007	0.018	29.24	岩石
4	0.85	0.30	0.36	0.009	30.68	20.92	0.05	0.015	0.040	0.006	0.004	0.013	45.97	矿体
5	11.94	0.090	0.34	0.009	27.51	18.58	0.022	0.012	0.038	0.008	0.003	0.018	40.60	岩石

3 矿床成因及找矿标志

区内冶镁白云石大理岩矿床,赋存于余家山组二段地层中。该层白云石大理岩厚度较稳定,呈层状产出,矿石构造以致密块状为主,厚度变化不大,组成成分变化较小,地层即为矿层,可作为找矿标志。

矿床成因与沉积作用密切相关,后期变质重结晶成白云石大理岩,矿床类型为区域沉积变质冶镁白云石大理岩矿床^[6-7]。

4 矿石加工技术性能

炼镁工艺性能试验的样品采自矿区钻探工程揭露的矿体岩芯,矿石主要为冶镁用白云石大理岩,粒状变晶结构,块状构造。样品 MgO 平均品

位 20.78%, SiO₂ 平均含量 2.83%。K₂O+Na₂O 平均含量 0.099%。本次选冶试验采用皮江法炼镁生产工艺。工艺试验对提供的矿石进行破碎,分为三份。用于综合热分析、化学分析、X-射线衍射分析试样研磨至全部过 100 μm 筛;矿石煅烧试验用试样 10~20 mm;矿石热强度试验、压球试验和还原试验用试样 20~30 mm。

4.1 矿石化学成分

取其中一份矿石试样缩分约 100 g,研磨至全部通过 100 μm 试验筛后,置于 105±5℃ 的干燥箱中烘干 2 h,取出,置于干燥器中,冷却至室温待用。利用波长色散 X-射线荧光光谱仪对其进行灼烧减量测定及化学成分分析,得分析结果见表 2。矿物组成分析结果为白云石含量约 96.13%,方解石含量为 1.0%,石英含量约为 2.83%。

表 2 矿石化学成分 / %
Table 2 Ore chemical composition / %

MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Zn	灼减
20.78	30.46	0.056	0.178	2.83	0.016	0.007	0.017	0.0082	0.058	0.0069	45.50

矿石呈白色,少量呈浅红色。选取典型矿样,利用扫描电镜观察矿石微观可以看出,白云石呈自形、半自形,颗粒大小较均匀,晶界清晰,晶粒在 50~300 μm 之间。

4.2 矿石综合热分析

综合热分析是分析矿石的热分解性能。白云石在升温过程中会发生分解反应,生成 MgO 和 CaO,其分解反应方程为:



同样利用上述样品进行热分析,得出试样有两个吸热峰,第一吸热峰在 776.1℃,此温度为矿石中 MgCO₃ 的分解温度,第二吸热峰为 901.4℃,此温度为矿石中 CaCO₃ 的分解温度,试样总的失重为 45.4%,这与化学分析中矿石的灼减量基本一致。

4.3 煅烧试验

在高温条件下白云石分解为 CaO 和 MgO 晶体,并且不会发生过分长大和烧结的现象,可提高还原炉料的活性^[8-10]。煅烧试验在箱式高温炉内进

行,矿石粒度 10~20 mm,置于 100 mL 瓷皿中,每个瓷皿装样约 80 g。煅烧试验的温度及时间条件为:煅烧温度:1050℃、1100℃、1150℃,煅烧时间:30 min、60 min、90 min,试验结果见表 3。

表 3 煅烧白云石水化活性结果
Table 3 Results of hydration activity of calcined dolomite

试验编号	试验温度 /℃	试验时间 /min	活性度 /%
1	1050	30	36.13
2		60	36.17
3		90	36.57
4		30	36.39
5	1100	60	36.65
6		90	36.63
7	1150	30	36.4
8		60	35.84
9			35.78

从表 3 结果可知,煅烧条件 1100℃,60 min 水化活性度最高,热强度和还原试验样品处理均采用此条件。

4.4 矿石强度试验

衡量矿石热强度的指标是耐磨指数和灰比^[11-12]。

耐磨指数： $R_1=W-0.5/W+5.0 \times 100\%$

灰比： $R_2=W-0.1/W+0.5 \times 100\%$

在进行强度试验前首先进行煅烧，煅烧温度为1100℃，煅烧时间60 min。试验结果见表4。

表4 矿石热强度测定结果表

Table 4 Measurement results table of ore thermal strength

样品号	项目	总装料量/g	自磨后筛分结果/mm		
			+5.0	-5.0+0.5	-0.1
1#	重量/g	525.26	104.08	22.73	19.86

根据表4结果，计算得出，耐磨指数 $R_1=382.83\%$ ，灰比 $R_2=15.66\%$ 。结果表明样品热强度差。

4.5 压球试验

试验采用的样品为煅烧白云石、硅铁和萤石，其中煅烧白云石为粒度20~30 mm的矿石煅烧后研磨，粒度小于150 μm；硅铁和萤石的粒度均小于125 μm，其化学成分分析结果表5、6。

表5 硅铁化学成分/%

Table 5 Chemical composition of ferrosilicon

Al	Ca	Si	Fe
0.16	0.18	74.14	25.52

表6 萤石化学成分/%

Table 6 Chemical composition of fluorite

CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P	S
97.22	0.12	2.07	0.11	0.026	0.058

将煅烧白云石、硅铁、萤石按一定配比混合，用三维混料机混合均匀，然后在不同的压力下压制成型，计算球团密度，并测量球团强度。球团强度与压球压强的关系见表7。

表7 球团试验结果

Table 7 Result of pellet test

试验编号	压强 ×10 ⁶ /Pa	直径/mm	高度/mm	重量/g	密度/(g·cm ⁻³)	是否破碎
1	1.0	18.24	22.64	9.56	1.67	1次碎
2	1.5	18.24	22.32	9.76	1.67	1次碎
3	2.0	18.24	22.05	9.84	1.71	2次碎
4	2.5	18.24	21.43	9.71	1.73	多次碎
5	3.0	18.24	21.10	9.76	1.77	多次碎
6	3.5	18.24	20.86	9.84	1.81	多次碎

4.6 还原试验

通过初步试验和目前镁冶炼厂实际生产温度确定还原温度为1200℃，还原时间为45 min，

75 min和90 min，测定三个还原时间镁收率。将炉子加热到1200℃，加入球团料并抽真空，约10 min后，还原罐内真空达到5 Pa。还原试验数据见表8、图1。

表8 还原试验数据

Table 8 Test data of reduction

试验编号	时间/min	料重/g	渣重/g	料/镁/%	镁回收率/%	硅利用率/%	烧损率/%
1	45	67.37	55.80	10.68	82.4	70.4	1.32
2	75	70.59	57.62	11.70	86.1	73.7	1.8
3	90	74.53	60.68	12.91	90.0	77.0	1.26

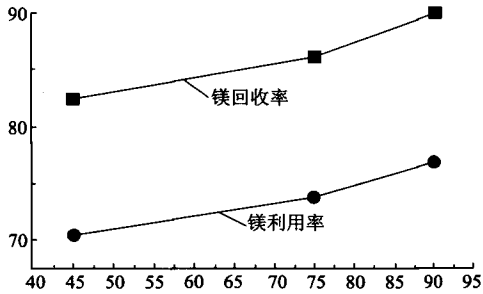


图1 镁收率、硅利用率随时间的变化曲线

Fig. 1 Curves of magnesium yield and utilization ratio of silicon with time

由图1可以看出，随着还原时间的延长，镁收率逐步提高。还原45 min，镁收率相对较低，还原进行75 min后，镁收率有了大幅度的提高，继续延长还原时间，镁收率增长趋缓，还原进行到90 min，镁收率达到90.0%。与镁收率的增长趋势相同，硅利用率也随还原时间的延长而上升，但增长趋势相对较小。

试验对还原出来的粗镁进行了化学成分分析，分析结果见表9。

表9 粗镁化学成分/%

Table 9 Chemical composition of crude magnesium

Mg	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Ti	Zn	Si
余量	0.0032	0.0032	0.032	<0.0005	0.017	<0.001	<0.0001	0.013	0.011

5 矿石工业利用性能评价

(1) 矿石含MgO 20.78%，CaO 30.46%，能很好地满足皮江法炼镁工艺要求，且在还原过程中不需要再加入。Fe₂O₃+Al₂O₃含量<0.3%，可以保证还原反应过程中不产生低熔点化合物，不会在罐中结疤，不影响镁蒸汽的逸出，可以保证还原过程中有较高的镁收率和镁的还原速度。

(2) 矿石中主要矿物是白云石, 含量 96.13% 左右, 有少量方解石、石英, 微晶结构。

(3) 矿石热强度试验显示矿石耐磨指数 $R_1=382.83\%$, 灰比 $R_2=15.66\%$ 。结果表明样品热强度差。

(4) 矿石在 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 煅烧 30 min 活性即可以达到 36% 以上, 随着温度的升高和煅烧时间的延长, 水化活性基本保持平衡, 说明矿石的煅烧温度范围很广, 有利于生产控制。

(5) 小型还原试验表明, 当还原时间达到 45 min 时, 镁收率可以达到 82% 以上, 延长还原时间, 在试验的时间范围内, 最高镁收率可以达到 90.0%, 表明矿石具有良好的还原性;

(6) 粗镁化学成分表明, 还原出来的粗镁符合国标《GB/T 3499-2011 原生镁锭》中 Mg9990 牌号 [8,13,14]。

6 结 论

(1) 矿体呈层状产出, 矿体与围岩产状一致、整合接触。矿种单一, 组分均匀, 厚度稳定, 无构造明显破坏, 矿体连续稳定, 较适于露天开采。

(2) 本矿床内矿石分布较集中, 主矿体厚度较大, 且连续稳定, 矿石品位变化较均匀, 有害元素含量低, 对矿床开发十分有利。

(3) 矿石加工技术性能研究表明, 该白云石大理岩矿 MgO、CaO 含量适中, 热强度差; 煅烧白云石在较宽的温度时间范围内, 具有较稳定的水化活性; 还原镁收率良好。综合评价, 该矿石性能满足皮江法炼镁要求。

(4) 建议矿山进一步进行可行性论证, 开采

中注意贫化, 提高矿石入选品位及回采率, 提高经济效益。

参考文献:

- [1] 武铁山. 山西省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1989.669-671.
- [2] 王晓青, 樊李涛. 论中条山地区冶镁白云岩地质特征及找矿方向 [J]. 华北国土资源, 2013 (4): 75-78.
- [3] 郭雅儒, 陈平, 张铁林, 等. 山西省非金属矿产及利用 [M]. 太原: 山西人民出版社, 1989.
- [4] 罗僧抱. 山西省冶镁白云岩资源调查报告 [R]. 太原: 中国建筑材料工业地质勘查中心山西总队, 2005.
- [5] 杨云亭. 山西省冶镁白云岩资源概况及勘查开发建议 [J]. 华北国土资源, 2016(2):34-36.
- [6] 赵文艳. 山西省灵丘县西口头冶镁白云岩矿床地质特征 [J]. 西部探矿工程, 2011(6): 124-126.
- [7] 允孚, 夏文杰. 沉积岩石学 [H]. 北京: 地质出版社, 1986.165-170.
- [8] 李波, 褚丙武. 高硅白云石皮江法炼镁实验 [J]. 有色矿冶, 2015,31(6):32-38.
- [9] 孙晓思. 金属镁生产工艺概述 [J]. 山西冶金, 2011, 3(34): 1-4.
- [10] GAO Feng, NIE Zuo-ren. Assessing environmental impact of magnesium production using Pidgeon process in China [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: 749-754.
- [11] 徐日瑶. 硅热法炼镁理论与实践 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- [12] 蒋汉祥, 赵奇强. 白云石生产金属镁的工艺技术 [J]. 重庆大学学报, 2006(9): 64-67.
- [13] MENG Shu-kun. Report for the magnesium industry of China in 2005 [J]. China Metal Bulletin, 2006(21): 3-10.
- [14] Mordike bl, Ebert t. Magnesium properties application-potential [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 302: 37-45.

Study on geological characteristics and ore processing and utilization performance of dolomite marble deposit for magnesium smelting in Majiagou, Shanxi

Sun Lianyu¹, Liu Jishun¹, Kang Yalong², Wang Tianguo¹

(1.School of Geosciences and Info-Physics,Central South University, Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring,Ministry of Education,Central South University, Changsha, Hunan, China; 2.Sichuan Institute of Nuclear Geology,Chengdu,Sichuan, China)

Abstract: Dolomite marble deposit for magnesium smelting is a new type of mineral discovered in Majiagou mining area in recent years, and its potential development and utilization value is a key point in the study of geological work in this area. Through the detailed field geological survey and research on regional geological data, the geological characteristics of the dolomite marble for magnesium smelting are expounded; The ore dressing and smelting experiments are carried out in order to evaluate the utilization performance of the mineral industry. Comprehensive research shows that the ore body is layered in the second member of Yujiashan Formation, of the Zhongtiao Group in the Middle-Lower Proterozoic. The main ore body is thick and stable. The ore distribution is concentrated, and the grade is uniform, and the content of harmful elements is low, which is very beneficial to the deposit exploitation. The content of MgO and CaO is moderate, and the thermal strength is poor. The calcined dolomite has relatively stable hydration activity in a wide temperature range, and it has a good yield of reduction magnesium. Therefore the ore properties meet the requirements of Pidgeon magnesium smelting.

Keywords: Dolomite marble for magnesium smelting; Geological characteristics; Processing and smelting test; Performance of industrial utilization; Pidgeon magnesium smelting

////////////////////////////////////
(上接 92 页)

Experimental Study on the Beneficiation of Graphite from a Refractory Scaly Graphite Ore

Xiao Jun, Dong Yanhong, Yang Jianwen, Chen Daixiong

(Hunan Research Institute for Non-ferrous Metals, Hunan Provincial Key Laboratory for Complex Copper Lead Zinc Associated Metal Resources Comprehensive Utilization, Changsha, Hunan, China)

Abstract: In view of the properties of a crystalline graphite ore in Henan province, an experimental study on ore dressing was carried out on the basis of technological mineralogy. The dissemination size of graphite in the scaly graphite ore is fine, and intergrew with easy-floating gangue. On the basis of exploration test, different condition test and contrast test were carried out. According to the characteristics of the ore, through the conditions of test and comparative tests, determining the stage of grinding process. The comparative tests of different types of collectors showed that the study used the emulsified kerosene to recover scaly graphite and superfine stirring mill to improve the grade of concentrate in the re-grinding operations using sodium silicate as inhibitor. The closed-circuit test results showed that while the run-of-time ores have 6.83% of fixed carbon, using the process of one roughing one scavenging six cleaning, the carbon concentrate contains 93.70% of fixed carbon and the recovery rate of fixed carbon is 74.38%, which has a certain reference function for the same type of mine.

Keywords: Scaly; Graphite ore; Ultrafine grinding; Emulsified kerosene