菱镁矿浮选精矿中杂质元素的赋存状态研究

谢绍炳, 李育彪, 管俊芳, 魏桢伦

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 通过光学显微镜、X射线衍射、X射线荧光光谱、EDS能谱以及化学分析, 对辽宁省大石桥市某菱镁矿选矿厂浮选精矿进行了工艺矿物学研究。结果表明, 该菱镁矿主要杂质矿物为磷灰石、石英等, 钙杂质主要赋存在含钙菱镁矿和磷灰石中, 铁杂质主要赋存在菱镁矿晶格中。

关键词: 菱镁矿; 工艺矿物学; 类质同象;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.016

中图分类号: TD951 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6532 (2019) 03-0071-03

我国菱镁矿储量占世界储量的1/4, 居世界第一^[1-2], 是我国的优势矿产资源之一, 在我国矿产资源中占有重要的地位, 其产量和出口量均居世界首位^[3-4], 已经为我国带来了巨大的经济效益。菱镁矿应用十分广泛, 煅烧后的主要成分是MgO, 具有很强的耐火性和粘结性等, 因此是生产耐火材料的主要原料^[4-5]。同时菱镁矿也广泛应用于冶金、建材、化工等领域。

随着我国经济的快速发展, 对高品位菱镁矿的需求不断增加^[6]。但随着需求的增加和高品位菱镁矿资源的不断开发, 矿石品位不断降低, 因此人们不得不转向低品位菱镁矿资源的开发利用。但是, 低品位菱镁矿杂质的赋存状态复杂, 如细粒连生、细粒包裹、类质同象、晶格取代等, 用常规的选矿方法去除比较困难^[7]。常见杂质元素如Si、Al、Fe、Ca等会影响耐火制品的耐火度(尤其是杂质Fe元素^[8])、烧结性能、耐压强度性能等^[9-11]。

因此, 在加工处理菱镁矿资源前, 需对矿石性质进行详细工艺矿物学研究, 探究杂质赋存状

态, 为杂质的去除提供基础理论。

1 试验方法及材料

本试验中所有样品来自辽宁省大石桥市某矿厂浮选精矿, 对矿样进行荧光分析、X射线衍射分析、显微镜下观察及电子探针分析等。

2 原料化学组成

用X射线荧光光谱仪对样品进行矿物含量分析, 结果见表1。

表1 XRF测试结果/%
Table 1 XRF results of the ore

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
46.956	0.525	0.161	0.082	0.02
CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Cl	CO ₂
0.652	0.015	0.248	0.034	51.307

由表1可知, 菱镁矿精矿中MgO含量为46.956%, 是主要成分。还含有少量的Ca、Si、Fe、Al等杂质元素, 以及微量的P、S、Mn、Cl等元素。

收稿日期: 2017-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51604205, 51774223); 湖北省自然科学基金项目(2016CFB268); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2016IVA046, 2017IVB018); 武汉理工大学自主创新研究基金项目(2017-ZH-A1-03, 2017-ZH-C1-18)。

作者简介: 谢绍炳(1994-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李育彪(1985-), 男, 博士, 硕士研究生导师, 主要从事湿法冶金、浮选及表面测试技术等研究工作。
E-mail: Yubiao.Li@whut.edu.cn

3 原料的物相分析

3.1 原料 XRD 物相分析

对样品进行物相分析，结果见图 1，其主要成分是菱镁矿，未发现其他杂质物相，可能是杂质含量低于 XRD 检测下限，需通过其他手段进一步分析。

图 1 矿样 XRD 分析图谱
Fig.1 XRD pattern of the ore

3.2 显微镜下物象分析

通过显微镜观察对矿样进一步分析其物相，分析结果如下：

(1) 菱镁矿：偏光下菱镁矿粉为无色，菱形或不规则粒状，铁和钙杂质与菱镁矿赋存；(2) 磷灰石：无色粒状，一级灰的干涉色，在矿粉中零星可见，矿石中含量 0.15% 左右；(3) 石英：无色粒状，颗粒微细，一般小于 0.015 mm。一级灰的干涉色，在矿粉中零星可见，均被周围矿物包裹住，矿石中含量 0.16% 左右；显微镜分析结果中，发现有菱镁矿、石英、磷灰石等矿物含有 Si、Ca 等杂质元素，但是并未发现杂质元素 Fe，所以需要进一步利用电子探针进行杂质元素赋存状况分析。

4 矿石中杂质铁的赋存状态

为进一步研究杂质元素的赋存状态，用电子探针对矿样进行表面微区成分的定性和定量分析，其结果见图 2、3。图 3 中，(a) 为样品背散射图，(b)~(g) 为 EDS 能谱，图 4 为依据电子探针数据得到不同磨片或区域的物象分布情况。

M 为菱镁矿、Q 为石英、A 为磷灰石

图 2 矿石电子探针图谱及 EDS 能谱图
Fig.2 Electron probe and EDS spectra of the ore

A 为纯菱镁矿、B 为含铁菱镁矿、C 为含钙菱镁矿、
D 为含钙铁菱镁矿、E 为磷灰石、F 为磨料及混相、G 为石英

图 3 不同磨片或区域的物象分布情况。

Fig.3 Distribution of mineral phases in six selected areas.

见图 2 可知，依据杂质种类及含量，矿样中存在纯菱镁矿、含钙菱镁矿、含铁菱镁矿、含钙铁菱镁矿、石英和磷灰石。从图 3(a)~(f) 可知，磷灰石和石英含量较少，大部分为菱镁矿。但纯菱镁矿所占比例不高，比例最高的是图 3(e) 所示区域，有 27.59%，其他区域中纯菱镁矿比例都小于 20%。其余部分菱镁矿都含有杂质元素 Ca、Fe 等，含钙菱镁矿中 CaO 含量范围是 0.08% ~ 30.94%，含铁菱镁矿中 FeO 含量范围是 0.29% ~ 1.35%、含钙铁菱镁矿中 CaO 含量范围是 0.08% ~ 29.88%，FeO 含量范围是 0.27% ~ 16.92%。

通常，菱镁矿中的 Fe 杂质以独立铁矿物和类质同象状态两种赋存形式存在，独立铁矿物则在显微镜下即可以观察到^[12]，而该样品中杂质 Fe 元素均匀分布在矿样中，且未发现其他 Fe 的相关物相。所以，杂质铁元素是以类质同象的形式赋存

在于该浮选精矿样品中。

综上所述，该菱镁矿浮选精矿中杂质元素 Si 以细粒状石英被菱镁矿包裹，杂质 Ca 除赋存在菱镁矿中，还有少量赋存在磷灰石上。Fe 主要以类质同象的形式赋存在菱镁矿中。因此常规的选矿不能去除菱镁矿内的结构 Fe 和 Ca，理论上可以去除少量磷灰石中的 Ca。

4 结 论

(1) 该浮选精矿的矿物组成除主要矿物菱镁矿之外，还有少量的磷灰石、石英。

(2) 该菱镁矿杂质赋存状态较为复杂，杂质 Ca 除赋存在菱镁矿上，还有少量赋存在磷灰石中，杂质 Fe 大部分以晶格取代形式赋存菱镁矿中。

(3) 常规选矿不能有效去除菱镁矿内的结构 Fe 和 Ca，理论上可以去除少量磷灰石中的 Ca。

参考文献：

- [1] 张永奎. 我国菱镁矿的开发利用现状及前景分析 [J]. 科技信息, 2013 (5): 424-425.
[2] L. Wang, P. Tai, C. Jia, 等. Magnesium Contamination

in Soil at a Magnesite Mining Region of Liaoning Province, China[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2015, 95(1): 90-96.

[3] 邱素梅. 我国菱镁矿资源及市场 [J]. 非金属矿, 2001, 24(1): 5-6.

[4] 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.

[5] 何勇, 姜明. 我国菱镁矿资源的开采利用现状及存在的问题 [J]. 耐火与石灰, 2012, 37(3): 25-28.

[6] 赵琪, 黄肿, 李颖, 等. 中国菱镁矿需求趋势分析 [J]. 中国矿业, 2016, 25(12): 38-42.

[7] 王倩倩, 李晓安, 魏德州, 等. 对菱镁矿浮选精矿磁选除铁的试验研究 [J]. 非金属矿, 2012, 35(6): 29-31.

[8] 张兴业. 镁钙砖的使用性能及其影响因素分析 [J]. 山东冶金, 2010, 32(3): 3-7.

[9] 徐忠本. 陶瓷和耐火材料工艺学 (第2册) 耐火材料工艺学 [M]. 北京: 建筑工程出版社, 1958.

[10] 张盈森. 耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.

[11] 顾立德. 特种耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

[12] 王倩倩. 菱镁矿矿石精细提纯研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.

Study on Occurrence of Impurities in Magnesite Flotation Concentrate

Xie Shaobing, Li Yubiao, Guan Junfang, Wei Zhenlun

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The process mineralogy of flotation concentrates in a magnesite concentrator in Dashiqiao, Liaoning Province was studied by optical microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction, energy spectrum and chemical analyses. The results showed that the main impurities of the magnesite were apatite, dolomite, quartz, etc. Calcium was found in Ca-bearing magnesite and apatite. In addition, a significant portion of iron may be present in the magnesite crystal lattice.

Keywords: Magnesite; Process mineralogy; Isomorphism