

湘西地区微细粒级难选菱锰矿浮选试验研究

代典¹, 梁欢^{1,2}, 何东升³, 郭志豪³, 方晓磊³

(1. 武汉工程大学, 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430073
2. 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430035; 3. 武汉工程大学, 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:湘西地区菱锰矿呈细粒或微细粒状态嵌布, 且脉石繁多结构复杂, 属于难选菱锰矿。采用 X 射线荧光光谱、X 射线衍射及 MLA 等方法对菱锰矿进行了全面的工艺矿物学研究。针对微细粒级难选菱锰矿, 以合适的 Mn 品位和回收率为指标, 考察了磨矿细度、pH 调整剂用量、抑制剂用量以及捕收剂用量对菱锰矿浮选的影响。试验表明, 菱锰矿 (Mn 品位 9.93%) 在磨矿细度 -0.074 mm 95.66 % 的条件下, 采用“一粗一精一扫”的正浮选试验流程, 可获得精矿 Mn 品位 19.04 %、Mn 回收率 88.86 % 的浮选指标。

关键词:菱锰矿; 工艺矿物学; 微细粒浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.012

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0076-06

锰矿是继铁矿、铝矿之后, 排位第三的金属矿, 属于国家战略紧缺矿产之一, 但我国锰矿资源地理分布不均匀^[1], 据统计约有 95% 的锰用于冶金工业, 主要用作金属材料的合金元素和脱氧剂、脱硫剂^[2-3]。锰是钢中除铁以外用量最大的元素, 有“无锰不成钢”之称。在现代工业中, 锰及其化合物作为重要的工业原料, 不仅应用于钢铁工业^[4], 还应用化工行业^[5]、轻工业^[6]、建材行业^[7]等国民经济的各个领域。但我国锰矿资源多以中低品位的贫矿为主, 且锰矿石多为物质组分复杂、嵌布粒度细、伴生金属含量高等特点, 给工业生产带了极大的困难^[8-9]。

湘西地区是我国典型的富锰聚集地, 其中锰矿

资源以菱锰矿储量最大, 但含量最多的菱锰矿矿床都是以细粒或微细粒状态嵌布的, 其中脉石繁多, 结构复杂, 属于难选菱锰矿, 加大了选矿的困难程度^[10], 至今未得到高效开发利用。针对湘西地区难选菱锰矿进行详细的工艺矿物学研究, 通过改变磨矿细度、pH 调整剂用量、捕收剂用量等因素, 选定“一粗一精一扫”的工艺流程, 获得了满足工业生产的 Mn 精矿。

1 矿石的工艺矿物学研究

1.1 矿石的化学成分分析

矿石样品采取于花垣民乐矿区兴银 5 号矿硐, 均匀混合后细碎至 -1 mm, 对矿石样品进行了 X 射线荧光光谱, 结果见表 1。

表 1 矿石的 X 射线荧光光谱分析结果 /%
Table 1 X-ray fluorescence spectrometry results of the ore

Mn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	烧失量
9.93	5.93	2.19	8.43	39.61	0.93	2.55	4.75	0.40	0.28	4.11	18.18

收稿日期: 2019-06-17

基金项目: 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室开放基金资助项目 (KLRLM-KF201905)

作者简介: 代典 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为浮选分离技术。

通讯作者: 梁欢 (1986-), 男, 讲师, Email: zfslianghuan@163.com。

X射线荧光光谱分析结果显示,该锰矿含锰品位为9.93%,属于低品位锰矿石,主要杂质元素SiO₂含量较高。

1.2 矿石的矿物组成

矿石样品的X射线衍射图谱分析结果见图1。

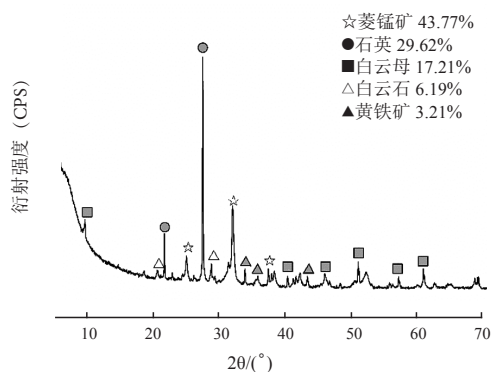


图1 矿石的X射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the ore

X射线衍射图谱分析结果显示,矿石中含锰矿物为菱锰矿,主要脉石矿物为石英、白云母,含少量白云石、黄铁矿等杂质矿物。

1.3 矿物的嵌布特征

采用矿物自动定量检测系统(MLA)测定样品中矿物的嵌布关系,微区能谱分析结果见图2。

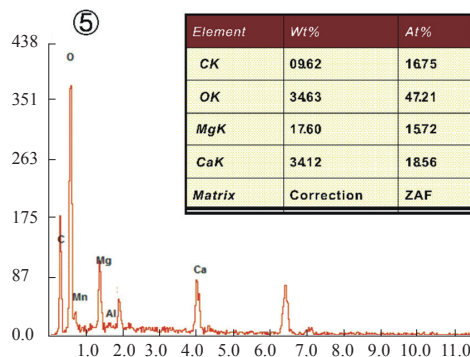
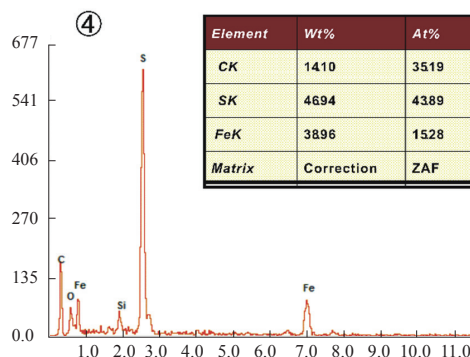
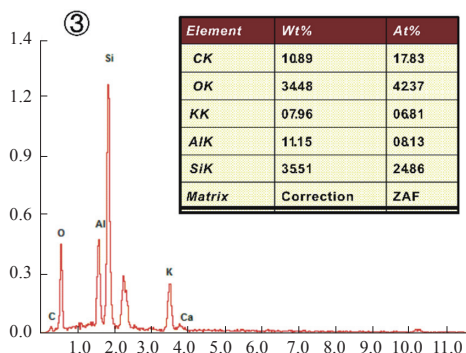
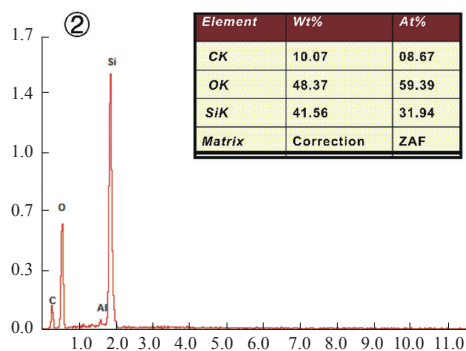
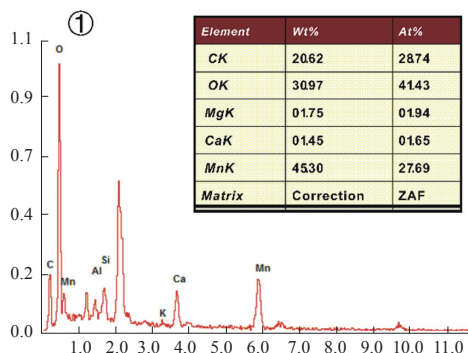
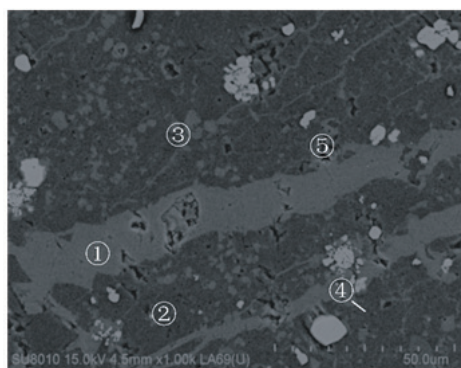


图2 矿石的微区能谱分析图谱

Fig. 2 Micro-area energy spectrum analysis map of the ore

(1) 菱锰矿: 主要呈条带状、粒状及鲕状分布。条带状颗粒粒度范围为5~10 μm, 充填于白云石粒间或裂隙间; 粒状、鲕状颗粒粒度范围为0.2~0.5 μm, 吸附于白云母片层间。由此可见, 菱锰矿与白云石和白云母之间较难解离。

(2) 白云母：主要与黄铁矿混杂分布于菱锰矿集合体的粒隙间，少量与陆源粉砂组成纹层相间分布在纹层状或条带状矿石中。

(3) 白云石：主要呈石英细脉中次要成分形式存在于矿石中，少量分布于菱锰矿集合体显微球粒单晶之间，成为连接锰矿晶粒的“胶结物”，粒径范围为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ，多呈粒状、块状集合体分布。

(4) 石英：主要呈细脉状穿插于矿石之中，脉宽一般为 $0.1 \sim 1 \text{ mm}$ 不等。

(5) 黄铁矿：主要聚集成典型的草莓球状微粒集合体作线状、断线状沿矿石的层理分布，少量呈星散状分布，粒径为 $0.001 \sim 0.03 \text{ mm}$ 。

2 选矿试验

矿石工艺矿物学研究可知，该菱锰矿与石英、白云石、白云母等脉石矿物相互交代混杂，嵌布粒度细，粒度区间为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。试验采用正浮选工艺，有利于菱锰矿和硅酸盐矿物的分离。选择武汉工程大学自制捕收剂 Dd-21 作为菱锰矿捕收剂， Na_2CO_3 作为矿浆 pH 值调整剂，工业水玻璃作为硅酸盐矿物的抑制剂。浮选试验探讨磨矿细度、pH 值调整剂用量及捕收剂药剂用量等因素对菱锰矿浮选的影响。

2.1 磨矿细度单因素试验

矿石经破碎试验后，目标矿物的单体解离度并未达到要求，不能直接用于浮选试验。过粗的矿粒（大于 0.1 mm ）难以附着于气泡表面被气泡带出浮选槽，导致精矿回收率低；过细的矿粒（小于 0.006 mm ）极易上浮，增加浮选过程中的分选难度，导致选择性降低。为了确定浮选的较佳磨

矿细度，选择在不同细度条件下进行对比试验，试验结果见图 3。

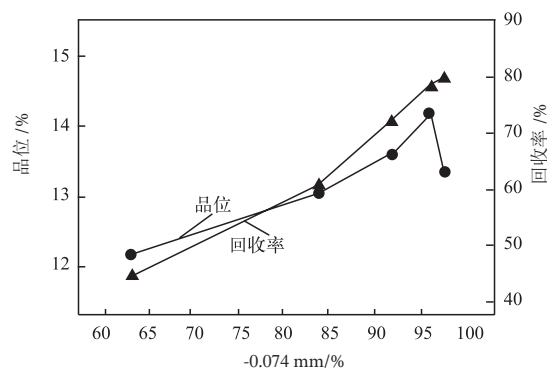


图 3 磨矿细度对浮选指标的影响

Fig. 3 Effect of grinding fineness on flotation index

由图 3 可知，当磨矿细度低于 $-0.074 \text{ mm } 90\%$ 时，菱锰矿与脉石矿物解离不完全，导致精矿中的 Mn 品位较低；随着磨矿细度的增加，菱锰矿与脉石矿物的充分解离，精矿中 Mn 品位明显提升，当磨矿细度 $-0.074 \text{ mm } 95.66\%$ 时，精矿中 Mn 品位达到 14.23% ；继续增大磨矿细度，会使矿浆中微细粒矿物颗粒含量增加，产生泥化现象，从而导致矿浆浮选环境恶化，精矿中 Mn 品位急剧下降。试验结果表明，在磨矿细度为 $-0.074 \text{ mm } 95.66\%$ 左右，锰精矿的回收率和品位达到理想值，分别为 78.33% 和 14.23% 。故选定磨矿细度为 $-0.074 \text{ mm } 95.66\%$ 。

2.2 入选矿石筛析试验

磨矿细度试验结果显示，当磨矿细度为 $-0.074 \text{ mm } 95.66\%$ 时，菱锰矿与脉石矿物实现了充分的解离，因此，需要对磨矿细度 $-0.074 \text{ mm } 95.66\%$ 的入选矿石进行筛析验证试验，试验结果见表 2。

表 2 入选矿石筛析结果

Table 2 Screening results of the selected ore

粒级 /mm	产率 /%	Mn/%		MgO/%		SiO ₂ /%		Al ₂ O ₃ /%	
		品位	分布率	品位	分布率	品位	分布率	品位	分布率
+0.074	3.05	7.86	2.37	1.99	2.65	42.15	3.38	7.91	2.98
-0.074+0.045	6.45	9.59	6.11	1.86	5.23	40.21	6.82	7.68	6.12
-0.045+0.038	9.49	10.45	9.79	2.37	9.82	40.87	10.20	8.17	9.58
-0.038+0.031	6.83	10.66	7.19	2.46	7.32	40.05	7.19	8.18	6.90
-0.031	74.18	10.18	74.54	2.32	74.98	37.11	72.41	8.12	74.42
合计	100.00	10.12	100.00	2.29	100.00	38.02	100.00	8.09	100.00

由表 2 可知，矿石中的 Mn 主要集中在细粒级的区间，在 $-0.038 \text{ mm} \sim +0.031 \text{ mm}$ 粒级品位最高，Mn 含量为 10.66% ；MgO 同样趋向于细粒级累积，在 -0.031 mm 粒级中的含量明显较高；SiO₂

及 Al₂O₃ 在粗粒级的区间品位高，细粒级的区间品位相差不大，但分布率同样向 -0.031 mm 粒级集中。由此可见，该矿石的浮选条件需要采用细磨，同时还需要改善细粒级浮选介质，才能获得良好的浮选指标。

2.3 pH 值调整剂用量单因素试验

Na_2CO_3 可使矿浆中含有镁、钙、铁等有害离子生成难溶性沉淀，消除有害影响，同时使矿浆 pH 值保持在 8~10 之间，防止细泥胶结团聚，提高浮选过程捕收剂选择性。试验改变 Na_2CO_3 用量来进行单因素试验，试验结果见图 4。

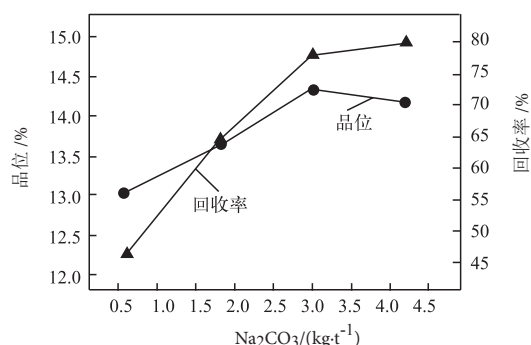


图 4 pH 调整剂用量对浮选指标的影响
Fig. 4 Effect of pH adjuster dosage on flotation index

由图 4 可知，随着 Na_2CO_3 用量的增加，精矿中 Mn 的回收率逐渐升高，Mn 品位变化不大。适当增加 Na_2CO_3 用量对提高精矿中 Mn 回收率有利，当 Na_2CO_3 用量超过 3.0 kg/t 时，精矿中 Mn 回收率趋于平缓，而 Mn 品位呈下降趋势。因此，综合考虑选矿回收率和品位，选定 Na_2CO_3 用量为 3.0 kg/t 为宜。

2.4 抑制剂用量单因素试验

水玻璃含有的硅酸胶粒和 HSiO_3^- 与硅酸盐、铝硅酸盐和石英矿物相似的成分，可吸附在这些矿物表面，形成亲水性水化层，从而产生抑制作用，提高浮选过程的选择性。水玻璃除了起到抑制作用外，还有分散矿泥的作用。试验改变抑制剂水玻璃用量来进行单因素试验，试验结果见图 5。

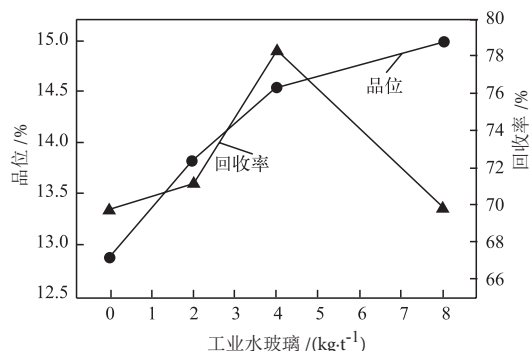


图 5 抑制剂用量对浮选指标的影响
Fig. 5 Effect of inhibitor dosage on flotation index

由图 5 可知，随着水玻璃用量的增大，精矿中 Mn 的回收率先升高后下降，Mn 品位呈上升趋势。进一步加大水玻璃用量，则会使菱锰矿受到抑制，精矿中 Mn 回收率呈下降趋势。因此，综合考虑精矿 Mn 品位和回收率，选定水玻璃用量为 4.0 kg/t 较为适宜。

2.5 捕收剂用量单因素试验

捕收剂用量过少，会使矿物得不到充分选别，导致精矿回收率过低；捕收剂用量过大，会使脉石矿物夹杂在有用矿物中上浮，导致精矿品位不高。试验改变捕收剂用量来进行单因素浮选试验，试验结果见图 6。

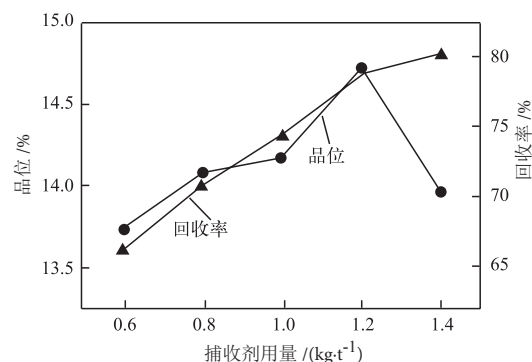


图 6 捕收剂用量对浮选指标的影响
Fig. 6 Effect of collector dosage on flotation index

由图 6 可知，随着捕收剂用量的增大，锰精矿的回收率逐渐增高，品位则是先升高后下降。由于碳酸锰矿中的矿泥和金属离子的影响，捕收剂用量较低时，矿浆中捕收剂浓度远低于半胶束浓度，捕收剂的携矿能力大打折扣，精矿产率低，Mn 回收率低。当捕收剂用量达到 1.2 kg/t 时，精矿中 Mn 回收率大幅提升，Mn 品位相应提高到 14.47%。继续增大药剂用量，精矿中 Mn 品位降低为 13.98%。因此考虑药剂成本和选矿指标，选定捕收剂用量为 1.2 kg/t 较为适宜。

2.6 浮选闭路试验

在流程结构和开路试验的基础上，进行“一粗一精一扫”闭路试验，连续重复进行了 5 组浮选试验，试验用水全部循环回用，将浮选所得的中矿模仿工厂连续生产过程，给到下一组浮选试验中，直到试验浮选结果达到平衡为止。闭路试验流程和药剂制度见图 7，试验结果见表 3。

表 3 闭路试验结果
Table 3 Results of closed-circuit test

序号	精矿		尾矿	
	Mn 产率 / %	Mn 品位 / %	Mn 产率 / %	Mn 品位 / %
1	46.28	19.12	53.72	2.21
2	48.57	18.41	51.43	2.57
3	49.39	18.68	50.61	2.26
4	48.16	19.12	51.84	2.23
5	48.41	19.07	51.19	2.28

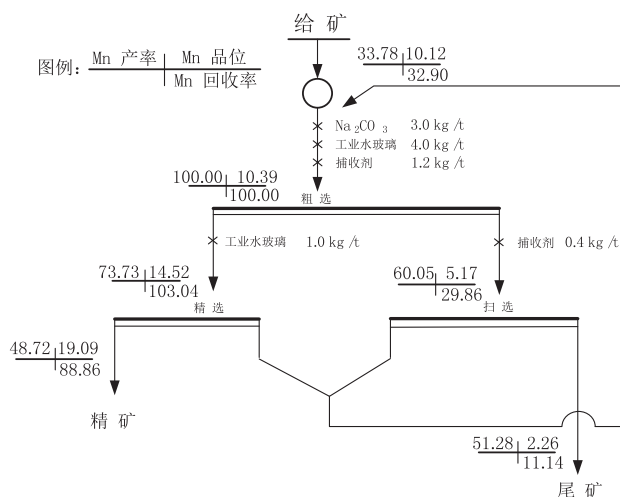


图 7 闭路工艺数质量流程

Fig. 7 Quantity-quality flowsheet of closed-circuit test

由图 7 可知, 当磨矿细度 -0.074 mm 95.66 %, Na_2CO_3 用量为 3.0 kg/t , 工业水玻璃用量为 4.0 kg/t , 捕收剂 Dd-21 用量为 1.2 kg/t 时, 采用“一粗一精一扫”闭路试验流程, 可获得精矿 Mn 品位 19.04 %、Mn 回收率 88.86 % 的浮选指标, 达到优质锰精矿的要求。

2.7 浮选产品的粒度分析

采用马尔文激光粒度分析仪, 对闭路试验流程的浮选产品粒度特性进行表征, 分析结果见图 8。

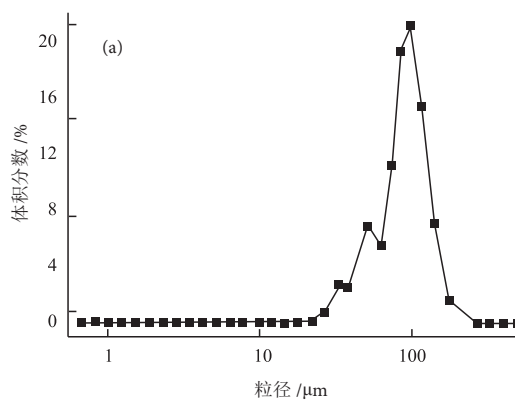
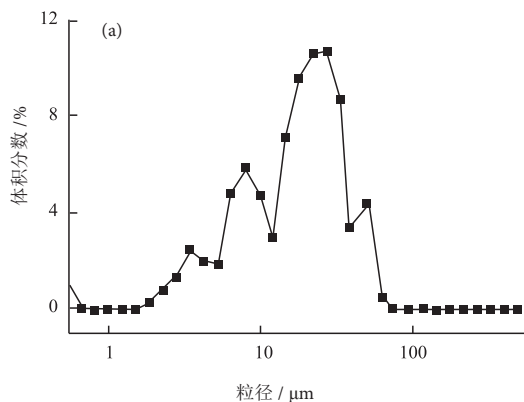


图 8 浮选产品的粒度分布

Fig. 8 Particle size distribution of flotation products

由图 8 可知, 精矿产品主要集中在细粒级区间, 粒度区间为 $-0.038 + 0.011\text{ mm}$, 累积百分比 51.04 %, 0.033 mm 的粒径达到积分峰值; 而尾矿产品主要集中在粗粒级区间, 粒度区间为 $-0.116 \sim +0.085\text{ mm}$, 累积百分比 63.25 % 以上。由此可见, 该菱锰矿需要采用细磨, 才能获得良好的浮选指标。

3 结 论

(1) 湘西地区锰矿石含锰矿物为菱锰矿, Mn 品位为 9.93%, 主要脉石矿物为石英、白云母、白云石、黄铁矿等。菱锰矿主要呈条带状充填于白云石粒间或裂隙间, 嵌布粒度细, 粒度范围为 $5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$, 少量呈粒状、鲕状颗粒吸附于白云母片层间, 粒度范围为 $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$, 属于难选菱锰矿。

(2) 该锰矿石中的 Mn 主要集中在细粒级的区间, Mn 含量在 $-0.038 + 0.031\text{ mm}$ 粒级品位最高, Mn 含量为 10.66 %; SiO_2 及 Al_2O_3 在粗粒级的区间品位高, 细粒级的区间品位相差不大, 但分布率同样向 -0.031 mm 粒级集中。因此, 该锰矿石需要采用细磨, 同时还需要改善细粒级浮选介质, 才能获得良好的浮选指标。

(3) 该锰矿石在磨矿细度 -0.074 mm 95.66 % 的条件下, Na_2CO_3 用量为 3.0 kg/t , 工业水玻璃用量为 4.0 kg/t , 捕收剂 Dd-21 用量为 1.2 kg/t 时, 采用“一粗一精一扫”闭路试验流程, 可获得精矿 Mn 品位 19.04 %、Mn 回收率 88.86 % 的浮选指标。试验结果为湘西地区难选菱锰矿选的开发利用提供

了基础依据。

参考文献：

- [1] 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.
- Zhu C L, Shen M W. Status and progress of mineral processing technology for low-grade manganese carbonate [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2010(5):30-33.
- [2] Ali W, LI M Y, GAO P Y, et al. Hydrogenation properties of Ti-Fe-Mn alloy with Cu and Y as additives [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(4):2229-2238.
- [3] Polulyakh L A, Dashevskii V Y, Yusfin Y S. Manganese-ferroalloy production from russian manganese ore [J]. Steel in Translation, 2014, 44(9):617-624.
- [4] 徐娟萍, 付豪, 王正, 等. 中锰钢的研究进展与前景 [J]. 工程科学学报, 2019, 41(5):557-572.
- Xu J P, Fu H, Wang Z, et al. Research progress and prospect of medium manganese steel [J]. Journal of engineering science, 2019, 41(5):557-572.
- [5] 周宏研, 陈平, 赵艳荣, 等. 电解锰渣对热焖钢渣活性的硫酸盐激发 [J]. 无机盐工业, 2019, 51(05):66-69.
- Zhou H Y, Chen P, Zhao Y R, et al. Sulfate stimulation of electrolytic manganese slag on the activity of hot stew steel slag [J]. Inorganic salt industry, 2019, 51(5):66-69.
- [6] 张健, 冯学愚, 刘小彬, 等. 抑制浓度下锰铁对啤酒废醇

母产 LYCD 活力影响 [J]. 生物技术, 2010, 20(2):84-87.

Zhang J, Feng X Y, Liu X B, et al. Effect of ferromanganese on LYCD activity of waste beer yeast under inhibition [J]. Biotechnology, 2010, 20(2):84-87.

[7] 孙国宁, 徐萌波, 马文字, 等. 新型建筑用铝锰合金的热变形行为 [J]. 金属热处理, 2019(5):138-143.

Sun G N, Xu M B, Ma W Y, et al. Thermal deformation behavior of new aluminum and manganese alloys for construction [J]. Metal Heat Treatment, 2019(5):138-143.

[8] 陈佳伟, 梁欢, 李信, 等. 湘西地区低品位碳酸锰矿的工艺矿物学研究 [J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(4):38-41.

Chen J W, Liang H, Li X, et al. Process mineralogy of low-grade manganese carbonate ore in western hunan [J].

Chemical minerals and processing, 2019, 48(4):38-41.

[9] 张周位, 陈文祥, 黄苑龄, 等. 贵州某低品位碳酸锰矿工艺矿物学及选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2018(3):66-69.

Zhang Z W, Chen W Y, Huang Y L, et al. Mineralogy and mineral processing experiment of a low-grade manganese carbonate ore in Guizhou [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2018(3):66-69.

[10] 李少平, 郭腾博, 黄超军, 等. 碳酸锰矿浮选药剂研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2018(1):140-145.

Li S P, Guo T B, Huang C J, et al. Progress in the study of flotation reagents in manganese carbonate [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(1):140-145.

Experimental Study on the Flotation of a Micro-grained Refractory Rhodochrosite in Western Hunan Area

Dai Dian¹, Liang Huan^{1,2}, He Dongsheng³, Guo Zhihao³, Fang Xiaolei³

(1. Wuhan Institute of Technology, National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorus Resources, Wuhan, Hubei, China; 2. Key Laboratory of Rare Mineral Ministry of Land and Resources; Wuhan Hubei, China; 3. Wuhan Institute of Technology, Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The rhodochrosite in the western Hunan area is in the form of fine or fine grain and the vein stone is complicated to be embedded, which belongs to the refractory rhodochrosite. A comprehensive process mineralogy study was carried out on a rhodochrosite by X-ray fluorescence spectrum, X-ray diffraction and MLA. Aiming at the micro-grained refractory rhodochrosite, the effects of grinding time, pH adjuster dosage, inhibitor dosage and collector dosage on flotation of rhodochrosite were investigated with appropriate Mn grade and recovery rate. Experiments showed that: grinding fineness -0.074 mm accounted for 95.66%, after the positive flotation simulation closed-circuit test process of one roughing, one cleaning, one scavenging, the concentrate Mn grade was increased from 9.93% to 19.04%, and the Mn recovery rate was 88.86%.

Keywords: Rhodochrosite; Process mineralogy; Fine particle flotation