

内蒙古某碳酸盐型萤石矿石试验研究

王乃玲^{1,2}, 卢冀伟², 李天恩¹

(1. 西安天宇矿业科技开发有限责任公司, 陕西 西安 710061;

2. 东北大学 资源与土木学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:针对内蒙古某碳酸盐型萤石矿进行了选矿试验研究,并确定了相应的浮选流程。闭路试验中粗选磨矿细度为-0.074mm 70%,采用硅酸钠和碳酸钠为调整剂、油酸钠为捕收剂。试验通过一粗一扫五精、粗精矿再磨的闭路流程,成功获得了CaF₂品位97.36%、回收率86.42%的萤石精矿,其中SiO₂、CaCO₃含量分别为1.18%和0.55%,均符合F97C萤石粉的国家标准。

关键词:萤石;浮选;磨矿;调整剂;捕收剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.02.009

中图分类号:TD97.5 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)02-0042-05

我国萤石资源丰富,但是难选矿多,易选矿少,品位低,萤石嵌布粒度细,与其他矿物紧密共生^[1-2]。自然界中的萤石矿主要有4种类型,即石英—萤石型、重晶石—萤石型、方解石—萤石型和伴生型萤石矿,根据其矿石类型分选方法不同。常见的选矿方法主要是手选、重选和浮选。手选主要用于萤石矿与脉石界限十分清楚、废石易于剔除的块矿;而重选(对于萤石多为跳汰选矿)主要用于品位较高、粒度较大的萤石粒矿,手选和重选得到的萤石多用于冶金,故称为冶金级萤石块矿。但是随着萤石富矿资源的越来越贫乏,浮选是广泛回收利用萤石的最主要的方法。无论是单一型还是伴生型萤石矿,均可采用浮选得以回收利用^[3-4]。

本文针对内蒙古某碳酸盐型萤石矿石,在原矿石CaF₂品位64.72%,CaCO₃含量为6.60%下,通过对药剂制度优化和工艺流程的选择,最终确定一粗一扫五精的流程,最终闭路试验获得了品位为97.36%,回收率为86.42%的良好指标,为该地萤石资源的开发奠定了技术基础。

1 矿石性质

本试验矿样来自于内蒙古四子王旗某萤石矿,

肉眼观察呈乳白色,部分可见绿色或淡绿色,少量可见紫色,颜色较深,明显可见萤石粗结晶结构。在镜下观察,呈乳灰白色致密状结构,矿物组成较复杂,主要矿物为萤石和石英,其次有方解石、长石、云母、褐铁矿等,其中欲回收的目的矿物萤石大多呈自形晶和半自形晶及少量的它形晶均匀浸染分布,矿物解理较明显,并且与石英、长石、辉石、云母、方解石等紧密嵌生,粒度不均匀,粒径一般在0.15~2.0mm,少量呈微晶,粒度<0.1mm;萤石内部有时可见其他矿物如细粒石英、长石的包裹体或者细粒萤石穿插在石英中;石英多呈它形粒状,分布在萤石中,含量在20%左右,有的石英呈斑点状穿插在萤石中,方解石呈块状浸染在矿石中,有的呈不均匀稀疏浸染在石英中或者脉状穿插在石英中。并对其进行了比重测定,堆比重测定结果为(-2mm)1.55g/m³,真比重测定结果为(-0.038mm)3.03g/m³。

原矿的化学多元素分析见表1。

表1 原矿化学多元素分析结果/%

Table 1 Analysis results of chemical multi-elements analysis of the raw ore

CaF ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	S	P
64.72	16.82	3.70	2.80	1.69	1.24	0.92	0.031	0.024

收稿日期:2013-10-07;改回日期:2013-11-23

作者简介:王乃玲(1987-),女,硕士研究生,工程师,主要研究方向选矿工艺及理论。

由表1可知,该矿为含碳酸盐型中高品位萤石矿石。资料表明当 $\text{CaCO}_3 > 6\%$,要获得优质萤石精矿,技术上比较困难,这是因为方解石和萤石晶格中都含有相同的 Ca^{2+} ,且两种矿物表面物理和化学性质相类似,作用于这两种矿物表面的捕收剂和抑制剂的行为也相类似,因而难以实现方解石与萤石矿的分离^[5]。碳酸盐的存在,可能会影响萤石的选别和最终精矿的质量,应注意选择合适的抑制剂。

2 试验设备与药剂

试验中采用XMQ- $\Phi 240\text{mm} \times 90\text{mm}$ 型锥形球磨机,每次磨矿量为500g,磨矿浓度为60%;浮选时粗扫选选用1.5L XFD-Ⅲ型实验室用单槽浮选机,精选选用0.75L和0.5L XFD-Ⅲ型实验室用单槽浮选机,浮选浓度约25%,矿浆温度为30~35℃。

3 试验结果与讨论

对于萤石选矿,多采用浮选法处理得到高品位萤石精矿。对于含石英和碳酸盐的萤石矿石,一般情况下采用碳酸钠或硫酸作为矿浆pH调整剂,水玻璃作为脉石的抑制剂,以油酸作为捕收剂即可使萤石和脉石得到良好分离,即可获得合格的萤石精矿,但在浮选过程中要避免金属离子 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等对石英及其他硅酸盐矿物的活化,同时当矿石中碳酸盐矿物较高时,多采用组合抑制剂,对碳酸盐矿物抑制效果较好。

3.1 磨矿细度试验结果

粗选抑制剂硅酸钠1000g/t,捕收剂油酸钠用量为500g/t。在其他浮选条件不变前提下进行粗选磨矿细度试验,试验结果见图1。

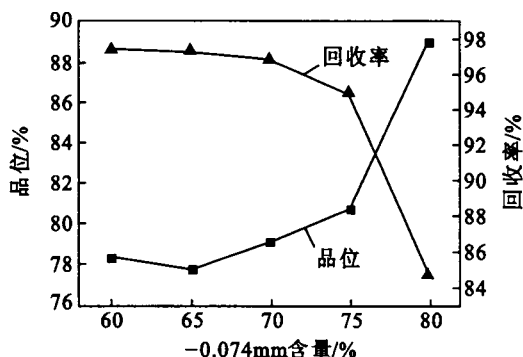


图1 磨矿细度试验结果

Fig.1 Results of grinding fineness

由图1可以看出,随着磨矿细度的增加,萤石精

矿品位逐渐上升,当磨矿细度-0.074mm 75%以上时,精矿品位迅速上升,但回收率也急剧下降。这是因为萤石硬度较小,易磨碎,已单体解离的萤石出现了过磨,可浮性降低,考虑在保证一定品位的前提下,粗选尽可能的多回收萤石,试验最终确定-0.074mm 70%为较佳磨矿细度。同时,结合矿石中萤石粒度呈粗细不均匀嵌布的特点,后续应对粗精进行再磨,才能保证最终精矿质量。

3.2 抑制剂种类试验结果

萤石矿浮选常用的抑制剂既有无机抑制剂如水玻璃、六偏磷酸钠等也有有机抑制剂如淀粉、栲胶等,因此在粗选磨矿细度-0.074mm 70%,捕收剂油酸钠用量为500g/t,碳酸钠1000g/t下,对不同抑制剂进行了试验研究,试验结果见表2。

表2 抑制剂种类试验结果

Table 2 Results of types of depressant

抑制剂名称及用量 /(g·t ⁻¹)	产品名称	产率 /%	品位 /%	回收率 /%
硅酸钠 1000	精矿	75.60	77.63	91.37
	尾矿	24.40	22.72	8.63
	原矿	100.00	64.23	100.00
草酸 500	精矿	54.50	89.08	75.53
	尾矿	45.50	34.58	24.47
	原矿	100.00	64.28	100.00
单宁 500	精矿	60.20	86.36	80.47
	尾矿	39.80	31.69	19.53
	原矿	100.00	64.60	100.00
腐植酸钠 1000	精矿	66.80	83.92	86.26
	尾矿	33.20	26.93	13.74
	原矿	100.00	64.99	100.00
硅酸钠 500	精矿	76.70	79.88	94.11
	尾矿	23.30	16.38	5.89
单宁 500	尾矿	23.30	16.38	5.89
	原矿	100.00	64.86	100.00

由表2结果知,采用单宁、腐植酸钠、草酸作抑制剂时,选出的萤石精矿品位较高,均在83%以上,但是回收率相对较低;采用硅酸钠作抑制剂时,选出的萤石精矿品位较低,但回收率较高,在92%以上,而采用组合抑制剂硅酸钠+单宁,药剂具有协同效应,在尽可能高的品位下,也获得了较好的回收率。因此,采用硅酸钠+单宁作为该试验的抑制剂。

3.3 捕收剂种类及用量试验结果

粗选磨矿细度-0.074mm 70%,抑制剂硅酸钠+单宁各500g/t。在其他浮选条件不变前提下改变捕收剂种类,分别添加捕收剂油酸钠、醚胺、氧化石蜡皂、油酸各500g/t,试验结果见表3。

表 3 捕收剂种类试验结果

Table 3 Results of types of collector

捕收剂 名称	产品 名称	产率 /%	品位 /%	回收率 /%
油酸钠	精矿	77.00	79.05	95.83
	尾矿	23.00	11.54	4.17
	原矿	100.00	63.52	100.00
氧化石蜡皂	精矿	75.60	79.14	93.88
	尾矿	24.40	16.96	6.12
	原矿	100.00	69.90	100.00
醚胺	精矿	62.95	85.02	84.14
	尾矿	37.05	27.24	15.86
	原矿	100.00	63.61	100.00
油酸	精矿	67.60	86.19	88.89
	尾矿	32.40	22.49	11.11
	原矿	100.00	65.54	100.00

由表 3 结果可知,采用硅酸钠+单宁作抑制剂时,采用油酸作捕收剂时精矿品位最高,其次为醚胺,品位略低,但是回收率比油酸低 4 个百分点;氧化石蜡皂和油酸钠精矿品位差不多,但是采用油酸钠的回收率要高于氧化石蜡皂,考虑到油酸在矿浆中不易分散和粗选以提高回收率为主,因此,选用油酸钠作捕收剂。

3.4 捕收剂油酸钠用量试验结果

在确定油酸钠作捕收剂时,在碳酸钠用量为 1000g/t、硅酸钠+单宁各 500g/t 下,考察油酸钠用量对萤石精矿指标的影响,结果见图 2。

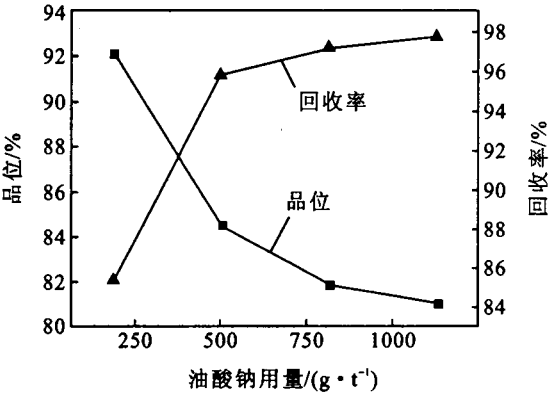


图 2 油酸钠用量试验结果

Fig. 2 Results of the dosage of sodium oleate

由图 2 结果可知,油酸钠用量从 250g/t 到 1000g/t 时,精矿品位从 92.13%降到 81.68%,而回收率却上升较快,由 71.78%升高到 92.99%;综合考虑品位和回收率以及最终产品质量的要求,确定油酸钠的用量为 500g/t。

3.5 粗精矿再磨细度试验结果

根据萤石在矿石中呈粗细不均匀嵌布的特点和萤石选矿的实践,要获得较高质量的萤石和高的回收率需要对粗精矿进行再磨。再磨的目的是使萤石与脉石充分单体解离,提高萤石精矿品位,降低萤石精矿中硅及碳酸钙的含量。试验中粗选试验条件不变,改变再磨细度-0.038mm 含量,试验结果见表 4。

表 4 再磨细度试验结果

Table 4 Results of regrinding fineness

-0.038mm 含量/%	产品 名称	产率 /%	品位/% CaF ₂ SiO ₂ CaCO ₃	CaF ₂ 回 收率/%
70	精矿	54.10	97.12 2.18 0.98	80.69
	中矿 2	5.90	65.73	5.96
	中矿 1	7.60	35.12	4.10
	尾矿	32.40	18.57	9.25
	原矿	100.00	65.11	100.0
	精矿	52.00	97.31 1.14 0.50	76.61
75	中矿 2	4.60	76.66	5.45
	中矿 1	8.80	49.18	6.68
	尾矿	34.60	21.07	11.26
	原矿	100.00	64.78	100.0
	精矿	44.60	97.76 1.12 0.34	67.95
	中矿 2	6.40	81.97	8.18
80	中矿 1	11.40	58.17	10.33
	尾矿	37.60	23.10	13.54
	原矿	100.00	64.17	100.0

由表 4 结果知,随着粗精再磨细度不断增大,经一粗两精后,萤石精矿品位逐渐升高,且精矿中杂质 SiO₂ 和 CaCO₃ 含量均有所降低,但是回收率下降,原因可能是一些单体解离的萤石再磨后细度变的更细,可浮性降低,损失在尾矿中。综合考虑后,确定粗精再磨细度为-0.038mm75%。

3.6 开路流程试验结果

在条件试验的基础之上进行了开路试验,为了最终可以获得>97%的合格精矿和较好的回收率,开路进行了五次精选和一次扫选,试验流程见图 3,试验结果见表 5。

表 5 开路试验结果

Table 5 Results of open-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
精矿	46.00	97.90	69.22
尾矿	29.10	15.73	7.04
中 1	7.16	44.67	4.92
中 2	3.75	56.36	3.25

续表			
产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
中 3	5.02	45.26	3.49
中 4	3.96	67.76	4.12
中 5	2.49	72.23	2.76
中 6	2.52	87.92	3.41
原矿	100.00	65.06	100.00

由表 5 可知,开路所得萤石精矿品位为 97.90%,回收率为 69.22%,产品满足要求。

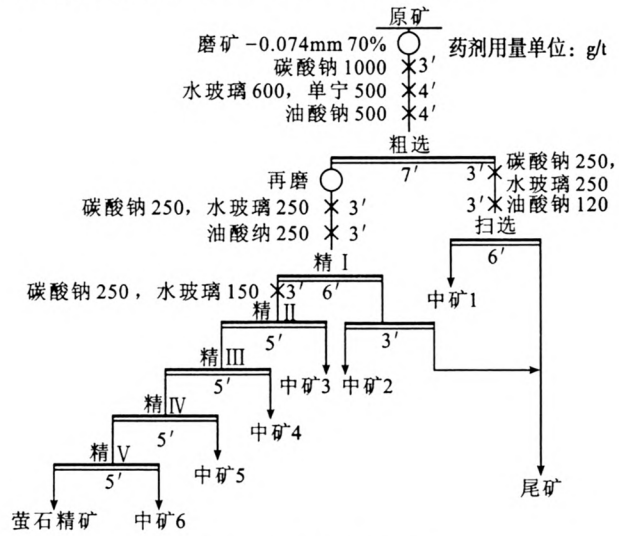


图 3 开路试验流程
Fig. 3 Flowsheet of open-circuit test

3.7 闭路流程试验

在开路试验的基础上进行了闭路试验,其流程及药剂制度与开路相同,中矿顺序返回,闭路试验数质量流程图见图 4,试验结果见表 6。

表 6 闭路试验结果

产品名称		品位/%			回收率/%
		CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	
精矿	58.00	97.36	1.18	0.55	86.42
尾矿	42.00	21.12			13.58
原矿	100.00	65.34			100.00

由表 6 可以看出,闭路获得的萤石精矿品位为 97.36%,其中 SiO₂ 含量为 1.18%, CaCO₃ 含量 0.55%,回收率为 86.42%,萤石精矿质量达到了国家对 F97C 萤石粉的标准。

4 结 论

(1)经化学分析可知该矿石含 CaF₂64.72%,CaCO₃6.60%,属于中高品位碳酸钙型萤石矿石;主要有

用矿物为萤石,脉石矿物为方解石、石英、长石、云母、褐铁矿等,其中方解石和萤石同为含钙矿物,可浮性相似,会给方解石与萤石矿的分离带来一定的影响;

(2)通过对抑制剂和捕收剂种类的选择和用量的优化以及磨矿细度的确定,最终制定了一粗一扫五精、粗精矿再磨的浮选流程,闭路试验获得了 CaF₂品位 97.36%、回收率 86.42%的萤石精矿,其中 SiO₂、CaCO₃含量分别为 1.18%和 0.55%,均符合 F97C 萤石粉的国家标准。

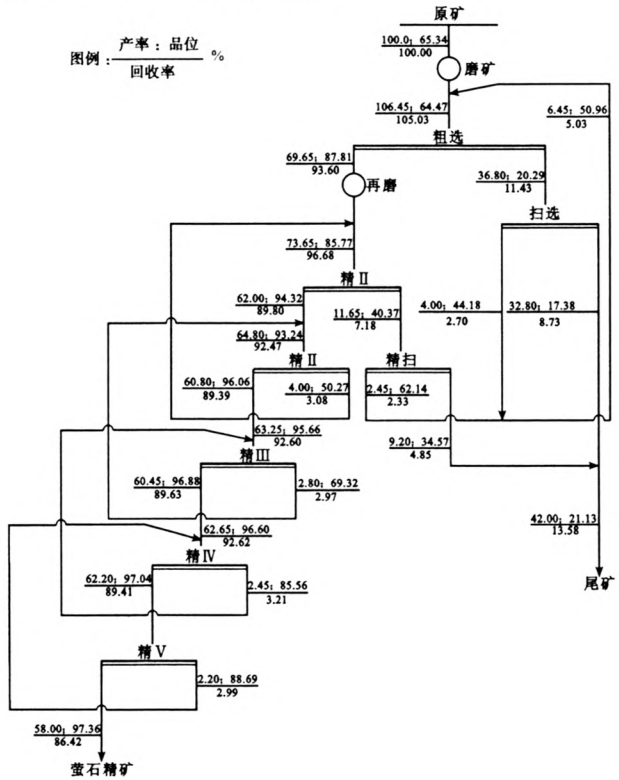


图 4 闭路数质量流程
Fig. 4 Flowsheet of closed-circuit quantity and quality

参考文献:

[1]非金属矿工业手册编辑委员会. 非金属矿工业手册(下册)[M]. 北京:冶金工业出版社,1992. 878-879.
[2]牛云飞,黄敏. 晴隆碳酸盐型萤石矿选矿生产实践[J]. 矿产保护与利用,2010(3):16-19.
[3]印万忠,吕振福,李艳军. 平泉方解石型萤石矿选矿试验研究[J]. 矿冶,2008,17(1):1-4.
[4]卢冀伟,王乃玲,印万忠,等. 我国萤石矿选矿进展与展望[C]. 中国采选技术十年回顾与展望,济南:2012 年.
[5]孟宪毅. 印度某萤石矿选矿工艺研究[J]. 有色金属:选矿部分,1999. (3):13-15.

(下转 53 页)

- 灰分可膨胀石墨[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, 21(1): 27-30.
- [3] 王太津, 陈灵晶, 王力, 等. 用 CrO_3 作氧化剂制备无硫可膨胀石墨[J]. 广州化工, 2010, 38(2): 103-105.
- [4] 刘定福, 陆海洁, 吴子典, 等. 超细鳞片石墨制备可膨胀石墨工艺及影响因素[J]. 炭素技术, 2013, 32(2): 17-19.
- [5] 庞秀言, 董兆洋, 李晓雷. 细鳞片石墨化学氧化法制备可膨胀石墨技术问题探讨[J]. 炭素, 2007(2): 35-37.

Preparation of Sulfur-free Expandable Graphite with Fine Flaky Graphite

Shao Jingjing¹, Zhu Peng², Li Chenglin³

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Helongjiang, China;

2. College of Graduate, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Helongjiang, China;

3. Engineering Institute of Graphite New Materials, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Helongjiang, China)

Abstract: Expanded graphite was prepared by chemical method using natural flake graphite, concentrated nitric acid and phosphoric acid as intercalation agent, and potassium permanganate as oxidant. The conditions for preparing the expanded graphite was optimized by an orthogonal test method and XRD, SEM testing of products. Results showed that sulfur-free and expanded graphite of 150 mL/g could be produced under the optimum conditions with the ratio of natural flake graphite(g) : potassium permanganate(g) : concentrated nitric acid(mL) : phosphoric acid(mL) being 10 : 1.0 : 22 : 32, reaction time of 30 min, and reaction temperature 75℃. The descending order of affecting factors is potassium permanganate, reaction temperature, reaction time, concentrated nitric acid and phosphoric acid. XRD tests show that the expanded graphite crystal unspoiled, graphite structure of SEM visible wormlike expansion.

Keywords: Expandable graphite; Sulfur-free; Fine flaky graphite; Oxidant; Intercalation

(上接 45 页)

Experimental Research on Carbonate Fluorite Ore in Inner Mongolia

Wang Nailong^{1,2}, Lu Jiwei², Li Tianen¹

(1. Xi'an Tianzhou Mining Industry Science and Technology Development Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, China;

2. School of Resources & Civil Engineer, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The Carbonate-type fluorite ore in Inner Mongolia was studied, and the corresponding flotation processes was formulated at the same time. Using sodium silicate and sodium carbonate as the adjusting agent, sodium oleate as collector, closed-circuit test were carried out in the condition that the roughing grinding fineness was -0.074mm 70%. The fluorite concentrate was obtained by one roughing-five cleaning-one scavenging and coarse concentrate regrinding closed-circuit process, whose grade and recovery were 97.36% and 86.42% respectively, and the content of SiO_2 and CaCO_3 was 1.18% and 0.55%, meeting the national standards.

Keywords: Fluorite; Flotation; Grinding; Regulator; Collector