

新型捕收剂浮选回收白云鄂博选矿厂尾矿中的白云石

江峰¹, 刘剑飞¹, 任慧^{2,3}, 葛文成^{2,3}

1. 包钢集团矿山研究院, 内蒙古 包头 014030;
2. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
3. 难采选铁矿资源高效开发利用技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD923⁺.13; TD973⁺.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0085-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.011

摘要 为实现白云鄂博尾矿萤石选别后尾矿中白云石的综合回收,以白云鄂博尾矿中萤石与白云石分离粗选尾矿为浮选给矿,进行了新型捕收剂 DWZ-2、水玻璃用量条件试验及浮选闭路试验。结果表明,以 DWZ-2 为捕收剂,以水玻璃为抑制剂,采用一段粗选四段精选工艺流程闭路浮选所得精矿中白云石含量 83.62%、回收率 80.49%,SiO₂ 含量为 0.86%,SiO₂ 的去除率为 84.10%,其白度为 45.7%。因此白云石改性后具备成为深色橡胶填充材料制备原料的可能性。该研究对于提高白云鄂博矿资源综合利用水平、减少尾矿的排放量、减轻环境压力、增加企业经济效益等具有重要意义。

关键词 白云鄂博;尾矿;白云石;浮选;捕收剂;综合回收

引言

白云鄂博矿床作为罕见的超多金属共生矿床,据相关资料报道现已探明矿体内存在 175 种矿物。由于矿床内主要包含的矿物为含铁矿物和稀土矿物,故之前白云鄂博矿产资源的利用采用“以铁为主,兼顾稀土”的开发方针^[1]。但随着矿产资源的持续开发应用,未能有效利用的矿物均堆放于尾矿坝。而尾矿的堆存不仅存在着资源利用率低的问题,同时对周边环境也存在着较大的危害。因此针对尾矿资源化综合利用研究对于提高资源利用率与环境保护均具有重要意义^[2,3]。

目前,广大学者已针对白云鄂博尾矿综合回收稀土、铁、铈、硫和萤石等资源综合回收工艺进行了大量研究^[4-14]。其中,秦玉芳^[4]等对选铁尾矿中的稀土回收进行了相关研究,结果表明在捕收剂为 LF-P8、抑制剂为水玻璃及起泡剂为松醇油时,在矿浆 pH 值为 9.0、温度 60 °C 下,浮选闭路试验可获得品位 (REO) 为 50.52%、回收率 (REO) 为 81.30% 的稀土精矿。李宏静^[7]等开展了尾矿资源中的萤石回收,应用自主研发的新型抑制剂获得了 CaF₂ 含量为 95.62%、SiO₂ 含量为 0.69%、CaCO₃ 含量为 0.34% 的萤石精矿,回收率为 59.46%,该萤石精矿符合萤石精矿酸级三级标准。

同时,针对白云石的高值化利用研究则主要集中在耐火材料、化工、建材以及农业等领域^[15]。蒋为^[16]等通过对白云石与菱镁矿按比例混合进行复合型镁质胶凝材料研究,以广西临桂县白云石为原料制备的复合型胶凝材料与锯屑、氯化镁溶液调制而成的混凝土抗压强度达到国标要求。贾建业^[17]等将活性白云石粉作为聚丙烯和热塑性弹性体的填充剂进行研究,试验结果表明活性白云石粉可以代替轻钙作为填充材料。

从以上研究结果可知,随着矿产资源开发过程中对资源利用效率的提高和尾矿堆存所导致环境问题的重视,开展白云鄂博尾矿资源化利用研究具有较好的经济价值和社会效益。但目前对尾矿中的稀土、铁、铈以及萤石等资源的综合回收利用研究相对成熟,而其中的白云石回收利用研究较少。因此通过对白云鄂博尾矿萤石选别后尾矿中的白云石进行回收研究以及白云石高附加值产品的开发,对于提高白云鄂博矿资源综合利用水平、减少尾矿的排放量、减轻环境压力、丰富公司的产品结构、增加企业经济效益等均具有重要意义。

现阶段白云石的浮选回收研究主要集中在脂肪酸类捕收剂的相关研究,李彩霞^[18]等在碱性条件下对菱镁矿与白云石进行分离浮选研究,最终在油酸钠用量为 170 mg/L 时获得回收率为 66% 的白云石精矿。王

雪^[19]等人则在油酸钠浓度为 10.0×10^{-4} mol/L 时白云石的回收率较高,但在酸性条件下受溶液中离子影响其回收率会显著降低。因此,李锋^[20]等人运用化学修饰改性手段合成新型脂肪酸类捕收剂进行胶磷矿与白云石浮选分离研究,结果表明 α -羟基油酸与大豆油酸相比具有较强的选择性且在水中的溶解性显著强于后者。综合以上研究现状可知,白云石浮选回收时常用脂肪酸类捕收剂如油酸钠等,但存在捕收性能差、溶解性差等问题,故基于脂肪酸类捕收剂进行改性研究以提高其捕收性能具有重要的研究意义。

本研究以萤石与白云石分离粗选尾矿为研究对象,考察了新型捕收剂 DWZ-2 与水玻璃用量对白云石浮选回收行为的影响。在最佳药剂制度下进行浮选闭路试验研究并对其精矿产品进行分析,考察其是否具备后续高附加值产品的开发研究。

1 试验原料与研究方法

1.1 试验原料

本研究所选矿样为白云鄂博尾矿综合回收萤石与白云石后进行分离粗选时的尾矿,矿石中主要矿物为白云石,其次包含少量石英、萤石、方解石以及镁铁闪石与金云母等矿物。对该矿物进行化学多元素检测及粒度分析,结果如表 1、图 1 所示。

表 1 试验样品化学多元素分析结果 /%

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of experimental samples

成分	CaO	MgO	F	SiO ₂	Fe	Mn	烧失率
含量	23.60	13.91	1.22	5.20	6.53	1.79	35.66

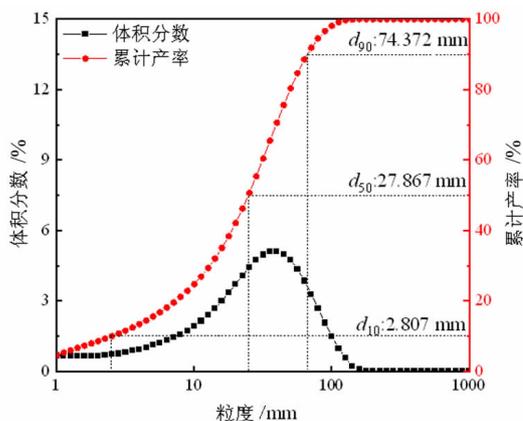


图 1 试验样品粒度分析结果

Fig. 1 Results of particle size analysis of experimental samples

由表 1 可知,试验样品中白云石为含铁锰白云石,且由于试验样品中含有少量的含钙矿物与含镁矿物均导致计算所得白云石含量与实际含量相差较大。在样

品烧失率测试中主要烧失成分包括水分、二氧化碳、有机物,但由于该试验样品中水分与有机物含量较低,综合考虑不同计算方法的误差,确定该样品中白云石的含量通过采用烧失率计算更为准确,以及资料表明 900 °C 时白云石完全分解^[21],故由计算结果可知样品中白云石含量为 74.54%。而主要脉石矿物石英、云母、萤石的含量分别约为 3.47%、1.73%、2.5%。同时,由图 1 可知,该样品粒度较细, -0.074 mm 占比在 90% 左右。

1.2 试验方案的确定

DWZ-2 是由脂肪酸改性阴离子捕收剂和两性捕收剂按一定比例复配而成的组合捕收剂,脂肪酸改性的阴离子捕收剂主要以化学吸附的形式作用在白云石表面,而两性捕收剂则主要以静电吸附、氢键吸附作用在白云石表面^[22]。因此开展了 DWZ-2 与油酸钠在白云石浮选回收流程中药剂捕收性能的对比试验研究。水玻璃能够选择性吸附在硅酸盐矿物表面,且含有大量的亲水基团能使吸附了水玻璃的硅酸盐矿物亲水性增加,从而抑制硅酸盐矿物的浮选捕收。最终在试验样品中白云石的浮选回收流程中实现白云石的有效富集。

在工作电压 15 kV、工作距离 8.5 mm、光阑 60 μm 的条件下,对精矿产品开展 EDS 检测以及白度检测对其性质进行表征,以确定其是否具备后续高附加值产品的开发研究。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂种类及用量对比试验研究

在矿浆 pH 值为 7、水玻璃用量为 200 g/t 条件下,分别考察了油酸钠、DWZ-2 在不同用量条件下对白云石回收率的影响。试验结果如图 2、图 3 所示。

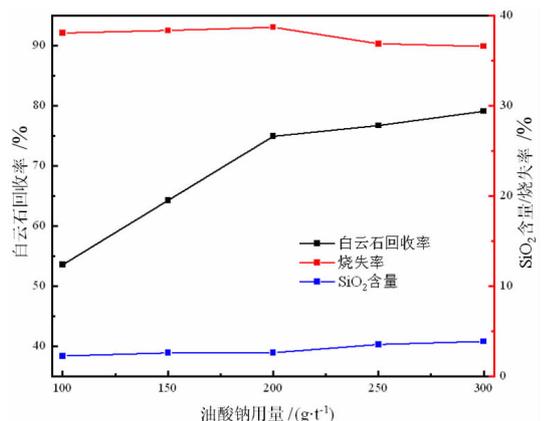


图 2 油酸钠用量对浮选效果的影响

Fig. 2 Effect of Sodium oleate dosage on flotation performance

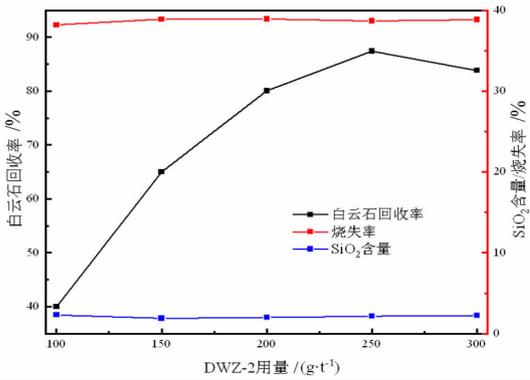


图 3 DWZ-2 用量对浮选效果的影响
Fig. 3 Effect of DWZ-2 dosage on flotation performance

对比图 2、图 3 可知,当油酸钠与 DWZ-2 捕收剂用量逐渐增加时,烧失率均在 38% 左右小幅度波动。油酸钠作为捕收剂时,随着其用量的增大白云石回收率增幅较小,在油酸钠用量为 200 g/t 时,白云石回收率为 74.92%。而 DWZ-2 在其用量为 200 g/t 时,白云石的回收率为 80.06%,随着用量的增大白云石的回收率仍有显著增加。在该试验条件下,应用 DWZ-2 浮选所得精矿中 SiO₂ 含量变化趋势呈先降低再增加,且 SiO₂ 含量均降低至 2.30% 以下。综合以上分析,确定 DWZ-2 用量为 250 g/t 进行后续试验研究。

2.2 水玻璃用量试验研究

在矿浆 pH 值为 7、DWZ-2 用量为 250 g/t 条件下,分别考察了水玻璃用量为 150 g/t、200 g/t、250 g/t、

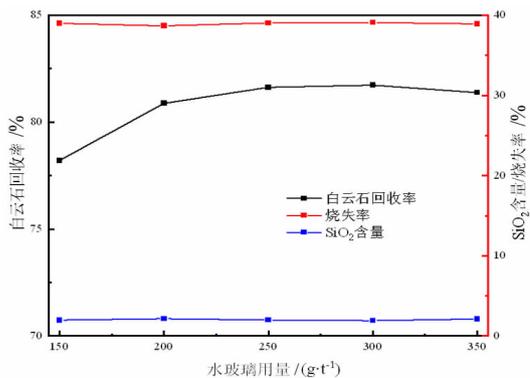


图 4 水玻璃用量对浮选效果的影响
Fig. 4 Effect of Sodium silicate dosage on flotation performance

表 3 闭路浮选试验结果

Table 3 Results of closed-circuit flotation tests

样品名称	产率	含量						回收率					
		白云石	SiO ₂	CaO	MgO	TFe	Mn	白云石	SiO ₂	CaO	MgO	TFe	Mn
精矿	72.52	83.62	0.86	26.43	13.62	6.94	2.37	80.49	15.9	81.25	70.53	68.58	78.53
尾矿	27.48	53.46	12.02	16.09	15.02	8.39	1.71	19.51	84.1	18.75	29.47	31.42	21.47
合计	100.00	75.33	3.93	23.59	14.00	7.34	2.19	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

300 g/t、350 g/t 时对白云石回收率的影响。试验结果如图 4 所示。

从图 4 可知,当抑制剂用量由 150 g/t 逐渐增加至 300 g/t 时,精矿中白云石回收率在 80% 左右波动;精矿中杂质成分 SiO₂ 含量在 2% 左右, SiO₂ 去除率随着抑制剂增加呈增加趋势。当抑制剂用量为 200 g/t 时,白云石精矿中白云石回收率为 87.40%,故确定水玻璃用量为 200 g/t。

2.3 浮选闭路试验研究

在如图 5 所示药剂制度下,进行白云石浮选回收闭路浮选试验研究。

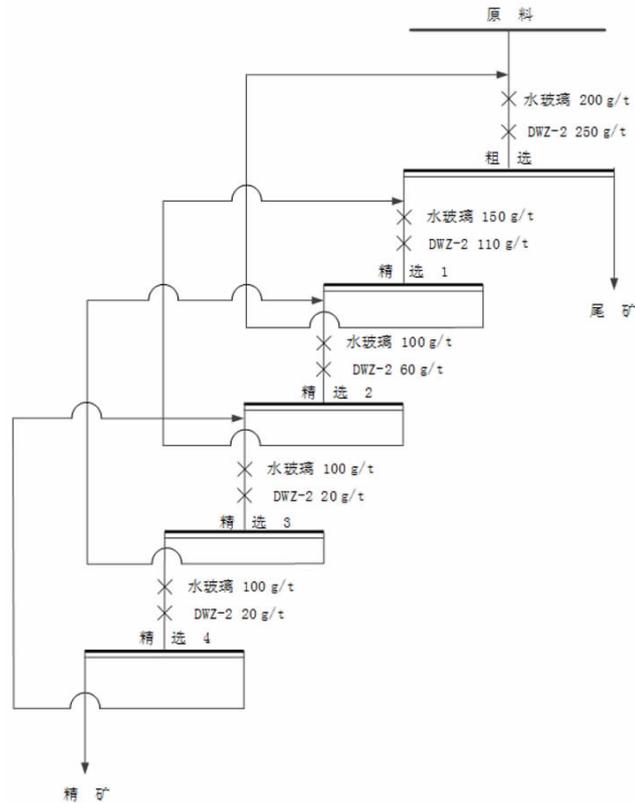


图 5 浮选闭路试验流程
Fig. 5 Flowsheet of closed-circuit flotation tests

闭路浮选试验结果如表 2 所示,并对浮选所得精矿进行如表 3 所示化学多元素分析及图 6、图 7 所示主要元素在矿物中的分布分析。

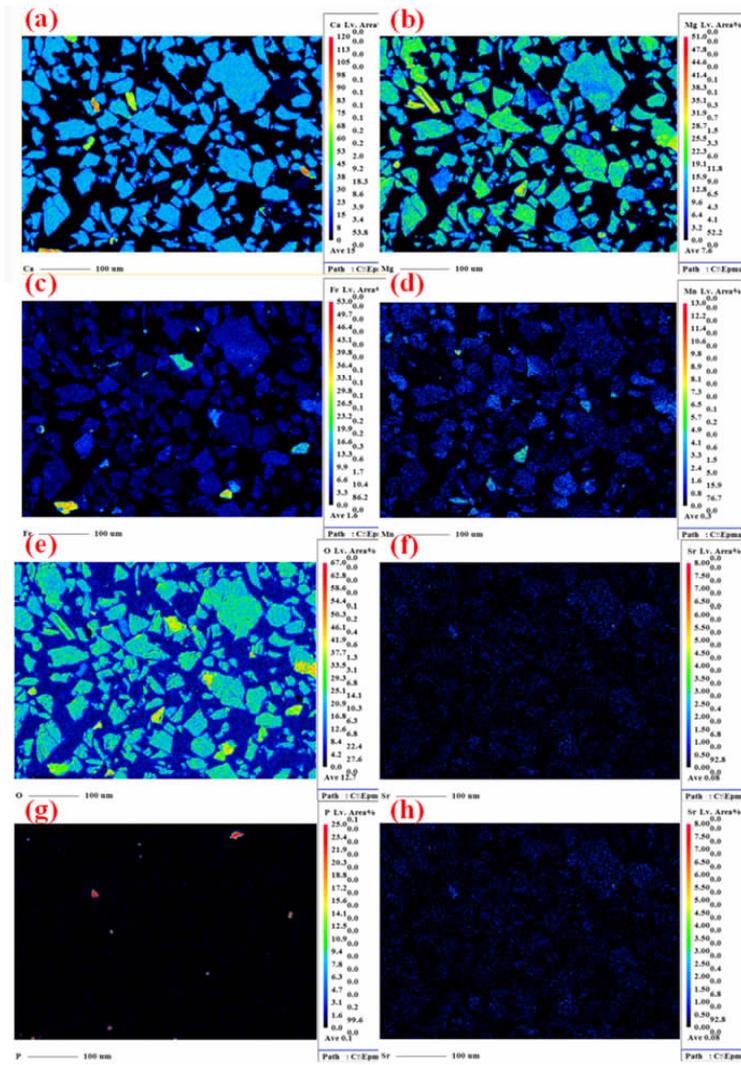


图 7 元素面扫描分析结果
Fig. 7 Results of elemental surface scan analysis

表 4 浮选精矿化学多元素分析结果 /%

Table 4 Results of chemical multi-element analysis of flotation concentrate

成分	CaO	TFe	MgO	Mn	SiO ₂	SrO	P ₂ O ₅	SO ₃	Al ₂ O ₃
含量	26.43	6.94	13.62	2.37	0.86	0.59	0.36	0.26	0.23
成分	TiO ₂	K ₂ O	BaO	F	ZnO	Ce ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
含量	0.16	0.14	0.12	0.06	0.05	0.05	0.03	0.02	0.016

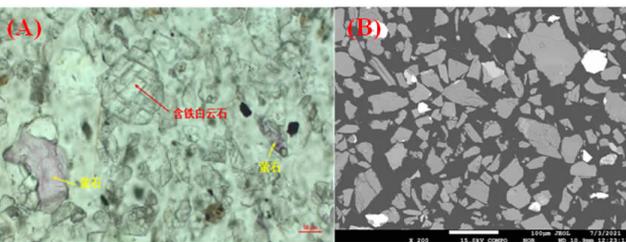


图 6 浮选精矿形貌及背散射电子图
Fig. 6 Morphology and backscattered electron map of flotation concentrate

从表 4 可知,试验样品经一粗四精闭路试验,可获得白云石含量 83.62%、回收率 80.49% 的精矿指标,精矿中 CaO 含量为 26.43%,MgO 含量为 13.62%,SiO₂ 含量为 0.86%,SiO₂ 的去除率为 84.10%。结合图 6、图 7 可知,该矿石大部分的白云石中都均匀地分布有 Fe、Mn 等元素,致使主元素 Ca、Mg 含量降低,这是由于含铁白云石中的 Fe、Mn 是以类质同象形式占据白云石 Ca、Mg 晶格结点位置。同时依据电子探针面扫描、EDS 能谱分析结果可知,Ca 元素绝大部分赋存于含铁白云石中,含铁白云石是其载体矿物,少部分分布于萤石、方解石和磷灰石中。Mg 元素绝大部分赋存于含铁白云石中,含铁白云石是其载体矿物,少量分布于金云母中。Fe 元素部分赋存于含铁白云石中,部分以磁铁矿、赤铁矿独立矿物形式赋存,很少部分赋存于金云母中,磁铁矿、赤铁矿、含铁白云石是 Fe 元素的主要载体矿物。Mn 元素部分赋存于含铁白云石中,部分以菱锰矿独立矿物形式赋存,含铁白云石、菱锰矿是 Mn 的主要载体矿物。

白云石可用于涂料、橡胶、塑料等填充料方面,在

一定程度上可替代轻质碳酸钙或重质碳酸钙等常用填料,例如白云石粉体通过改性可代替轻质碳酸钙做橡胶填料。因此对精矿白度进行检测可知,其白度为45.7%,具备作为深色橡胶填充材料原料的可能性。

3 结论

(1)白云鄂博尾矿中萤石粗选尾矿中白云石含量为74.54%,基本具备回收应用价值。通过与油酸钠进行对比可知,DWZ-2具有更佳的捕收性能,且以DWZ-2为捕收剂,以水玻璃为抑制剂,采用一段粗选四段精选工艺流程浮选闭路试验所得浮选精矿中白云石含量83.62%、回收率80.49%,SiO₂含量为0.86%,SiO₂的去除率为84.10%。

(2)由于白云鄂博尾矿中白云石主要为含铁锰白云石,且浮选所得白云石精矿中含有微量的磁铁矿、赤铁矿等深色矿物,因此其白度为45.7%。白云石改性后可替代轻质碳酸钙作为橡胶填料,故该浮选精矿具备成为深色橡胶填充材料制备原料的可能性。

参考文献:

[1] 第五界别活动组——白云鄂博矿区矿产资源及稀土产业调研报告[J]. 稀土信息,2020(4):26-27.
The fifth sector activity group - research report on mineral resources and rare earth industry in baiyun ebo mining area [J]. Rare Earth Information, 2020(4): 26-27.

[2] 胡俊. 尾矿综合利用技术探讨[J]. 铜业工程,2021(1):45-47.
HU J. Comprehensive utilization technology of tailings[J]. Copper Engineering, 2021(1): 45-47.

[3] 石晓莉,杜根杰,张铭,等. 尾矿综合利用产业存在的问题及建议[J]. 现代矿业,2022.38(2):38-40+44.
SHI X L, DU G J, ZHANG M, et al. Problems and suggestions of tailings comprehensive utilization industry [J]. Modern Mining, 2022, 38(2): 38-40+44.

[4] 秦玉芳,李娜,马莹,等. 白云鄂博选铁尾矿优先浮选稀土试验研究[J]. 矿冶,2021,30(1):32-37.
QIN Y F, LI N, MA Y. WANG Q W. Experimental study on preferential flotation of rare earths from iron ore processing tailings in Baiyun Ebo [J]. Mining and Metallurgy, 2021,30(1): 32-37.

[5] 钱淑慧,李宏静,高俊德. 白云鄂博氧化矿尾矿中萤石资源回收试验[J]. 现代矿业,2014,30(9):47-51.
QIAN S H. LI H J. GAO J D. Experimental recovery of fluorite resources from the tailings of Baiyun Ebo oxide mine[J]. Modern Mining, 2014, 30(9): 47-51.

[6] 姚志明,宋传兵,张齐. 从白云鄂博尾矿中浮选回收稀土[J]. 金属矿山,2014(9):39-42.
YAO Z M, SONG C B, ZHANG Q. Recovery of rare earths from Baiyun Ebo tailings by flotation[J]. Metal Mining, 2014(9): 39-42.

[7] 李宏静,钱淑慧. 白云鄂博稀选尾矿中萤石资源回收工艺研究[C]//中国稀土学会2020学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会摘要集,2020:64.
LI H J, QIAN S H. Study on the recovery process of fluorite resources from Baiyun Ebo diluted tailings [C]// China Rare Earth Society 2020 Annual Academic Conference and Jiangxi (Ganzhou) Rare Earth Resources Green Development and Efficient Utilization Conference Abstracts Collection, 2020: 64.

[8] 黄小宾. 白云鄂博稀土尾矿萤石提质降杂试验研究[D]. 包头:内蒙古科技大学,2019.

HUANG X B. Experimental study on fluorite quality reduction of Baiyun Ebo rare earth tailings[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology,2019.

[9] 郑强,边雪,吴文远. 白云鄂博稀土尾矿的工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2017,38(8):1107-1111.
ZHENG Q, BIAN X, WU W Y. Process mineralogy of Baiyun Ebo rare earth tailings [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2017,38(8): 1107-1111.

[10] 贺宇龙. 白云鄂博尾矿综合回收稀土、萤石、铈、钽选矿新工艺[D]. 包头:内蒙古科技大学,2020.
HE Y L. New process for comprehensive recovery of rare earth, fluorite, niobium and scandium beneficiation from Baiyun Ebo tailings[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology,2020.

[11] 汤家焰,王文才,祝雯. 白云鄂博尾矿中萤石浮选工艺研究[J]. 化工矿物与加工,2018,47(9):22-26.
TANG J Y, WANG W C, ZHU W. Research on fluorite flotation process in Baiyun Ebo tailings [J]. Chemical Minerals and Processing,2018,47(9): 22-26.

[12] 李梅. 白云鄂博尾矿萤石浮选新技术[D]. 包头:内蒙古科技大学,2015-10-28.
LI M. New technology of fluorite flotation in Baiyun Ebo tailings[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2015-10-28.

[13] 李梅,高凯,柳召刚,等. 白云鄂博尾矿萤石浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2014(6):55-58.
LI M, GAO K, LIU Z G, et al. Research on fluorite flotation process of Baiyun Ebo tailings [J]. Non-ferrous metals (mineral processing part), 2014(6): 55-58.

[14] 边雪,岑鹏. 白云鄂博弱磁尾矿中铁、稀土、氟和磷的研究[C]//中国稀土学会2021学术年会论文摘要集,2021:40.
BIAN X, CEN P. Study of iron, rare earths, fluorine and phosphorus in the weakly magnetic tailings of Baiyun Ebo [C]//Proceedings of the 2021 Annual Academic Conference of the Chinese Rare Earth Society, 2021: 40.

[15] 张巍. 白云石的应用进展[J/OL]. 矿产保护与利用,2018(2):130-144.
ZHANG W. Progress in the application of dolomite [J/OL]. Mineral Conservation and Utilization, 2018(2): 130-144.

[16] 蒋为,蒋述兴. 苛性白云石与菱苦土复合镁质胶凝材料的制备及其应用[J]. 桂林理工大学学报,2012,32(4):588-595.
JIANG W, JIANG S X. Preparation of caustic dolomite and rhodochrosite composite magnesium cementitious materials and their applications [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2012, 32(4): 588-595.

[17] 贾建业,宁平. 活性白云石粉替代轻钙在塑料和热塑性弹性体中的应用[J]. 非金属矿,2001(1):15-17.
JIA J Y, NING P. Application of active dolomite powder as a substitute for light calcium in plastics and thermoplastic elastomers[J]. Nonmetallic Minerals, 2001(1): 15-17.

[18] 李彩霞,刘高全,白阳,等. 油酸钠体系中菱镁矿-白云石浮选试验研究[J]. 非金属矿,2018,41(4):77-79.
LI C X. LIU G Q. BAI Y. WANG F F. Experimental study on magnesite-dolomite flotation in sodium oleate system[J]. Nonmetallic Minerals, 2018,41(4): 77-79.

[19] 王雪,陈平,王晓军,黎艳. 油酸钠体系下白云石、高岭土、石英的浮选性能[J]. 非金属矿,2016,39(4):80-83.
WANG X. CHEN P. WANG X J. LI Y. Flotation performance of dolomite, kaolinite and quartz in the sodium oleate system[J]. Nonmetallic Minerals, 2016,39(4): 80-83.

[20] 祁宗,孙传尧. 脂肪酸作捕收剂白云石浮选规律及其机理研究[J]. 中国矿业大学学报,2013,42(3):461-465.
QI Z. SUN C Y. Study on the flotation law of dolomite with fatty acid as trapping agent and its mechanism [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2013,42(3): 461-465.

[21] 陈永弟. 白云石的热分解规律及其应用[D]. 长春:吉林大学,2012.

CHEN YD. Thermal decomposition law of dolomite and its application [D]. Changchun: Jilin University, 2012.

LI S Y. Study on the flotation performance of a new flotation agent for barite associated fluorite ore [D]. Shenyang: Northeastern University 2021.

[22] 李思阳. 重晶石伴生型萤石矿新型浮选药剂的浮选性能研究[D]. 沈阳:东北大学 2021.

Recovery of Dolomite from Tailings of Baiyun Ebo Processing Plant by Flotation with a Novel Collector

JIANG Feng¹, LIU Jianfei, REN Hui^{2, 3}, GE Wencheng^{2, 3}

1. Mining and Metallurgy Research Institute, Baotou Iron and Steel (Group) Co. , Baotou 014030, China;

2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. National - local Joint Engineering Research Center of High - efficient Exploitation Technology for Refractory Iron Ore Resources, Shenyang 110819, China

Abstract: In order to realize the comprehensive recovery of dolomite in the tailings after fluorite separation of Baiyun Ebo tailings, the tailings after fluorite roughing were used as flotation feed, the experiments were carried out in detail with DWZ - 2 as collector and sodium silicate as depressant. The results showed that the dolomite content in the concentrate obtained by closed - circuit flotation with one - stage roughing and four - stage cleaning process was 83.62% , the recovery rate was 80.49% , the SiO₂ content was 0.86% , the removal rate of SiO₂ rate was 84.10% , and the whiteness was 45.7% . Modified dolomite may be a raw material for preparing dark rubber filler materials. This study is of great significance to improve the comprehensive utilization of dolomite resources, reduce the emission of tailings and improve the environment.

Keywords: Baiyun Ebo; tailings; dolomite; flotation; collector; comprehensive recovery

引用格式:江峰,刘剑飞,任慧,葛文成. 新型捕收剂浮选回收白云鄂博选矿厂尾矿中的白云石[J]. 矿产保护与利用,2022,42(2):85 - 90.

JIANG Feng, LIU Jianfei, REN Hui, GE Wencheng. Recovery of dolomite from tailings of Baiyun Ebo processing plant by flotation with a novel collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 85 - 90.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E - mail:kebh@chinajournal.net.cn