

从内蒙古某铁选矿厂尾矿回收萤石研究

刘春光¹, 王丽明², 李宏静²

- 包钢矿业公司, 内蒙古 包头 014030;
- 包钢集团矿山研究院, 内蒙古 包头 014030

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0060-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.008

摘要 为高效利用内蒙古某铁选矿厂尾矿中的萤石资源, 对其开展了详细的工艺矿物学分析和浮选试验研究。试验结果表明: 在磨矿、磁选除铁后, 采用硫酸为 pH 调整剂、水玻璃为抑制剂、L-1 001 为捕收剂, 通过一次粗选九次精选二次扫选的闭路浮选流程, 可获得 CaF₂ 品位 97.12%、回收率 85.73% 的浮选精矿, 再经强磁选可获得 CaF₂ 品位 97.78%、全流程回收率 78.25% 的萤石精矿。

关键词 铁矿; 尾矿; 萤石; 浮选

引言

萤石是一种具有战略意义的非金属矿产资源, 主要应用在冶金、化工、陶瓷、航空、医药、原子能工业等产业^[1-2]。据统计, 世界已探明的萤石储量共 2.3 亿 t, 中国萤石储量 4 100 万 t, 居世界第三位^[3]。其中, 内蒙古、浙江、福建以及湖南省的萤石储量占我国总储量的 90% 以上^[4]。我国单一类型萤石矿床占绝大多数, 约占萤石矿床总量的 80%, 但储量仅占萤石总储量的 58% 左右, 伴生萤石储量约占萤石总储量的 42%^[5]。近年来, 萤石精粉价格居高不下, 各地均加大了萤石矿的开发力度, 易选矿石越来越少, 需要加大对难选伴生矿床的开发利用。内蒙古某铁矿中蕴含着大量的萤石资源, 但由于萤石矿物嵌布粒度较细、分选难度较大, 长期以来一直未能得到回收利用, 大量的萤石资源随着选矿厂选铁尾矿直接排入尾矿库中。为提高矿山的资源利用效率, 实现资源的综合利用, 对该矿床选铁尾矿进行研究, 制订合理的选矿工艺流程和最优的浮选药剂制度, 为矿床的资源综合回收提供技术支持。

1 试验给矿性质

试验所用原料取自内蒙古某铁选矿厂尾矿, 为防止尾矿中未选净的铁矿物对萤石浮选产生不利影响, 首先对原尾矿进行磨矿—磁选。所得磁选尾矿为

本次试验给矿。经显微镜下观察, 原尾矿磨至-0.045 mm 占 95% 时铁矿物才基本单体解离, 因此在此条件下对其进行磁选, 获得的磁选尾矿即为本次试验给矿。试验给矿多元素分析和矿物组成分析结果分别见表 1 和表 2。

表 1 试验给矿多元素分析结果

Table 1 Multi-elements analysis results of feeding

元素	TFe	CaF ₂	REO	P	S	MnO	K ₂ O
含量/%	9.80	26.64	4.02	0.38	1.37	1.53	2.850
元素	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SiO ₂
含量/%	0.955	3.74	9.15	5.52	0.49	2.22	24.77

表 2 试验给矿矿物组成分析

Table 2 Mineral composition analysis of feeding

矿物名称	铁矿物	萤石	方解石、白云石	稀土矿物	闪石
含量/%	10.2	29.6	18.6	5.2	2.6
矿物名称	云母	磷灰石、重晶石	辉石	石英、长石	其他
含量/%	3.5	4.3	0.7	25.6	0.7

由表 1 和表 2 可知, 试验给矿中 CaF₂ 含量为 26.64%, TFe 含量 9.80%, REO(稀土氧化物)含量 4.02%, SiO₂ 含量 24.77%。原矿中萤石占 29.6%, 脉石矿物主要有铁矿物、方解石和白云石等碳酸盐矿物、稀土矿物、石英长石和云母等硅酸盐矿物。

为了考察萤石与其他矿物的共生关系,利用 MLA 开展了试验给矿中萤石的解离度分析。结果见表 3。

由表 3 可知,原尾矿经磨矿—磁选除铁后,萤石矿物已基本单体解离,其解离度可达 95.70%。萤石与铁、稀土连生体总量为 2.70%,萤石和铁矿物连生居

多,稀土矿物次之,主要分布在 20 μm 粒级以上,但在 -20 μm 粒级的产品中仍含部分铁矿物和稀土矿物,可能会对萤石精矿的品质产生不利影响。萤石与其他矿物间的嵌布情况如图 1、图 2 和图 3 所示。

表 3 试验给矿中萤石解离度分析结果

Table 3 Analysis results of fluorite dissociation in feeding

粒级/ μm	-60	-20	-10	-8	-7	-5	-4	-3	总计
原矿石粒级产率/%	7.7	10	32.51	16.37	15.26	7.71	6.75	3.70	100.00
萤石单体解离度/%	46.7	71.0	87.00	-	89.20	93.10	98.90	97.20	95.70
萤石单体解离量/%	8.6	16.10	23.00	15.4	15.10	7.20	6.70	3.60	95.70
萤石与稀土连生量/%	1.70	1.60	2.60	-	1.60	0.20	0.02	0.04	7.40
萤石与铁矿物连生量/%	1.90	1.70	3.80	-	1.40	0.30	0.06	0.06	9.20
萤石与铁稀土连生量/%	0.50	0.60	1.10	-	0.20	-	-	-	2.70

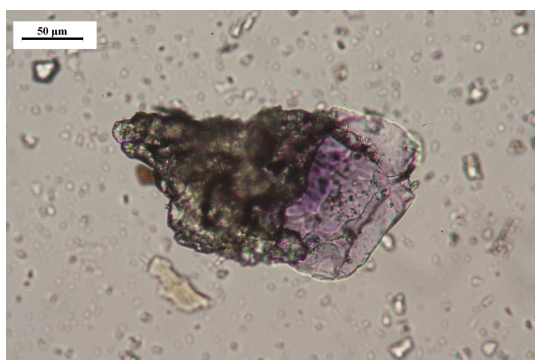


图 1 萤石与氟碳铈矿的嵌布状态(MLA 图,黄色为氟碳铈矿)

Fig. 1 Image of intercalation relationship between fluorite and bastnaesite



图 2 萤石与独居石的嵌布状态(MLA 图,红色为独居石)

Fig. 2 Image of intercalation relationship between fluorite and monazite



图 3 萤石与赤铁矿的嵌布状态(MLA 图,蓝色为磁铁矿)

Fig. 3 Image of intercalation relationship between fluorite and hematite

至很细才能让萤石矿物大部分单体解离,微细粒矿物在碱性矿浆中、脂肪酸类捕收剂的作用下会产生大量的泡沫,对浮选造成消极影响,因此本文采用稀硫酸作为 pH 调整剂,将矿浆调整为酸性进行试验。主要考察硫酸作调整剂,水玻璃、六偏磷酸钠和栲胶作抑制剂,油酸、C-180、脂肪酸、L-1001(复合药剂)作捕收剂时的试验效果。其中,C-180 是油酸皂化改性得到的磺酸盐,由于其分子中的磺酸基能够形成亲水官能团,因此拥有较强的耐低温性能。L-1001 是油酸经皂化后与十二烷基苯磺酸钠进行复配的产物,可增大混合药剂的胶束浓度,改善捕收剂分子分配的均匀性和选择性,发挥亲固性强的羧基和亲固性较弱的磺酸基的协同效应^[6]。

2 试验方法

根据矿样性质分析,脉石矿物主要是硅酸盐类矿物、稀土矿物和铁矿物,在使用脂肪酸类药剂作捕收剂时,稀土矿物和萤石的可浮性远大于硅酸盐矿物和铁矿物,而稀土矿物与萤石可浮性十分相似,不易通过浮选实现分离。原矿中萤石嵌布粒度较细,需要磨

2.1 试验步骤

浮选试验所用设备为 XFD-1000、XFD-400、XFD-100 单槽浮选机、电子天平、pH 计、真空过滤机、真空干燥箱等。试验所用的 pH 调整剂为硫酸;抑制剂为水玻璃、六偏磷酸钠、栲胶等,捕收剂选用油酸、C-180 和 L-1001。

每次试验称取 1 000 g 矿样, 将其加入 XFD 型单槽浮选机中进行调浆, 矿浆温度保持在 40℃。矿浆搅拌均匀后按调整剂、抑制剂和捕收剂的顺序依次添加, 充分搅拌后充气并刮泡, 浮选过程结束后对浮选泡沫产品和槽内产品分别过滤、烘干、称重、制样和化学分析, 对得到的数据进行总结分析, 确定最佳的试验条件。

3 试验结果

3.1 抑制剂试验

抑制剂是萤石矿物与脉石矿物分离的最主要因素, 针对该尾矿中的脉石矿物, 考察水玻璃、六偏磷酸钠和栲胶三种抑制剂对萤石浮选的影响。在硫酸用量 400 g/t、油酸用量 1 500 g/t 的条件下, 分别进行水玻璃、六偏磷酸钠和栲胶的用量试验, 结果分别见图 4、图 5 和图 6。

由图 4、图 5 和图 6 可知, 在水玻璃作抑制剂时, 最佳用量为 1 000 g/t; 在六偏磷酸钠作抑制剂时, 最佳用量为 400 g/t; 在栲胶作抑制剂时, 最佳用量为 510 g/t。

综合比较而言水玻璃和六偏磷酸钠作为抑制剂

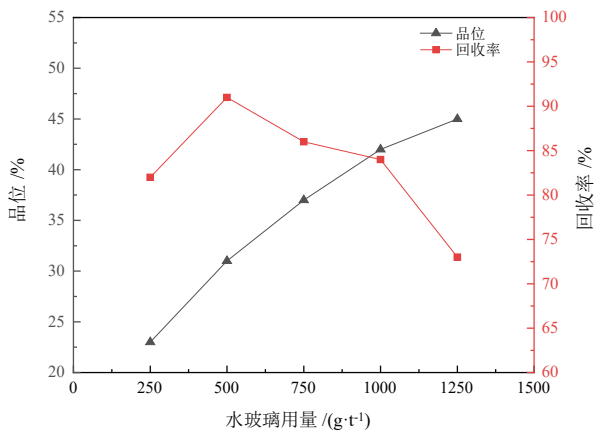


图 4 水玻璃用量对萤石浮选的影响
Fig. 4 Effect of sodium silicate dosage on fluorite flotation

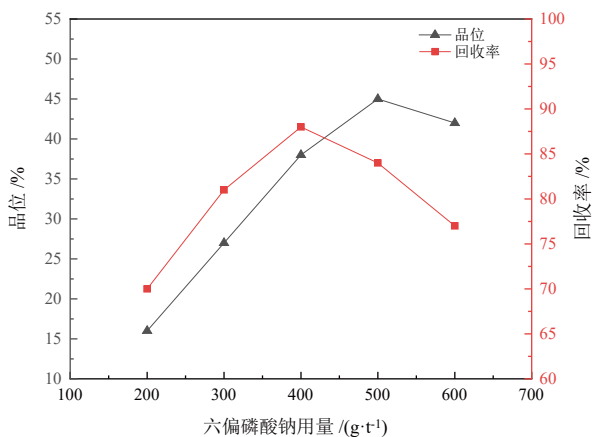


图 5 六偏磷酸钠用量对萤石浮选的影响
Fig. 5 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on fluorite flotation

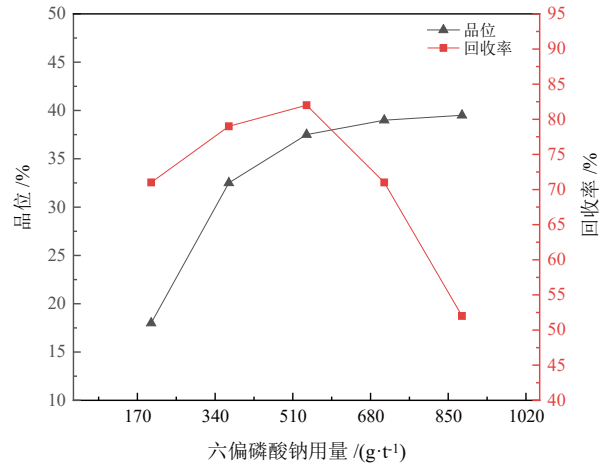


图 6 栲胶用量对萤石浮选的影响
Fig. 6 Effect of tannin extract dosage on fluorite flotation

试验效果较优。这是由于水玻璃可选择性地吸附在脉石矿物表面, 增加脉石矿物的亲水性, 间接改变脉石矿物表面电性^[7], 使脉石矿物和萤石矿物表面均呈负电, 增大萤石与脉石矿物之间静电斥力^[8], 降低矿粒的凝聚作用, 提高浮选体系的分散性^[9]。六偏磷酸钠能够在水中溶解, 并且能在矿物表面和液相中的方解石表面形成络合物 $\text{CaNaP}_6\text{O}_{18}$, 而 $\text{NaP}_6\text{O}_{18}$ 无法完全滞留在方解石表面^[10]。且六偏磷酸钠在浮选过程中还起到分散剂的作用^[11], 这是由于脉石矿物泥化后覆盖在萤石表面, 对浮选过程非常不利, 而添加一定量的六偏磷酸钠会减少萤石表面泥化脉石矿物的覆盖率。但出于经济性的考虑, 最终选择水玻璃作抑制剂。

3.2 调整剂硫酸试验

试验采用硫酸作为 pH 调整剂。在萤石浮选过程中, 加硫酸不仅可以调整萤石浮选矿浆的 pH 值, 还可以在萤石矿物表面发生特性吸附, 增加萤石矿表面的活化位点, 使得捕收剂更容易吸附在萤石矿物表面。在水玻璃用量 1 000 g/t、油酸用量 1 500 g/t 的条件下进行硫酸用量条件试验, 结果如图 7 所示。

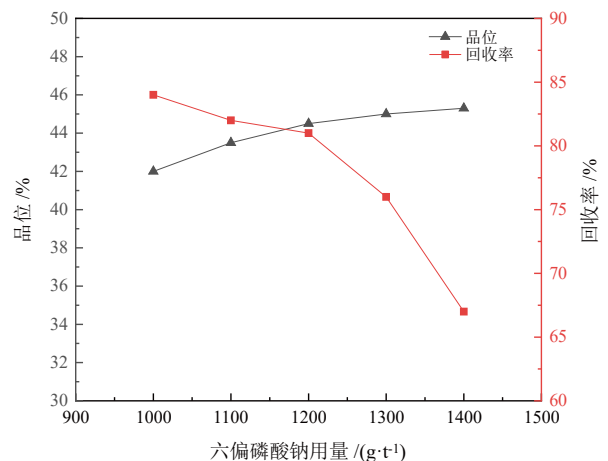


图 7 硫酸用量对萤石浮选的影响
Fig. 7 Effect of sulphuric acid dosage on fluorite flotation

图 7 表明, 随着硫酸用量的增加, 萤石粗选 CaF_2 品位不断升高, 但萤石的回收率不断下降, 说明硫酸用量与萤石粗选 CaF_2 品位呈正相关, 与 CaF_2 回收率呈负相关。综合考虑, 选取硫酸用量 1 200 g/t。

3.3 捕收剂试验

在硫酸用量 1 200 g/t、水玻璃用量 1 000 g/t 的条件下, 分别采用 C-180、油酸和 L-1001 作捕收剂进行试验, 试验工艺流程见图 8, 试验结果见表 4。

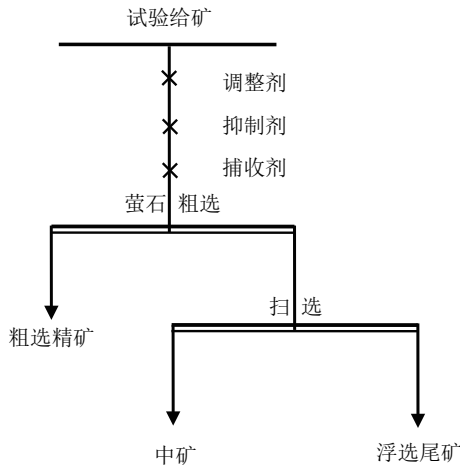


图 8 捕收剂试验工艺流程
Fig. 8 Process flow of collector tests

表 4 不同种类捕收剂浮选试验结果

Table 4 Results of flotation tests of different collectors

捕收剂名称	产品名称	CaF_2 品位/%	CaF_2 回收率/%
C180	粗精矿	42.67	48.05
	中矿	29.48	33.03
	尾矿	12.55	18.91
	给矿	26.64	100.00
油酸	粗精矿	42.28	56.03
	中矿	25.66	24.08
	尾矿	14.32	19.09
	给矿	26.44	100.00
L-1001	粗精矿	50.18	64.04
	中矿	28.60	28.99
	尾矿	4.76	6.97
	给矿	26.64	100.00

由表 4 可知, L-1001 捕收剂选择性好, 捕收能力较强, 粗精矿 CaF_2 品位及回收率均最高, 因此选择 L-1001 为本次试验的捕收剂, 其最佳粗选用量为 600 g/t。

3.4 闭路试验

在硫酸用量 1 200 g/t、水玻璃用量 1 000 g/t、L-1001 用量 600 g/t 的条件下进行闭路浮选试验, 其工艺流程见图 9, 闭路试验结果见表 5。

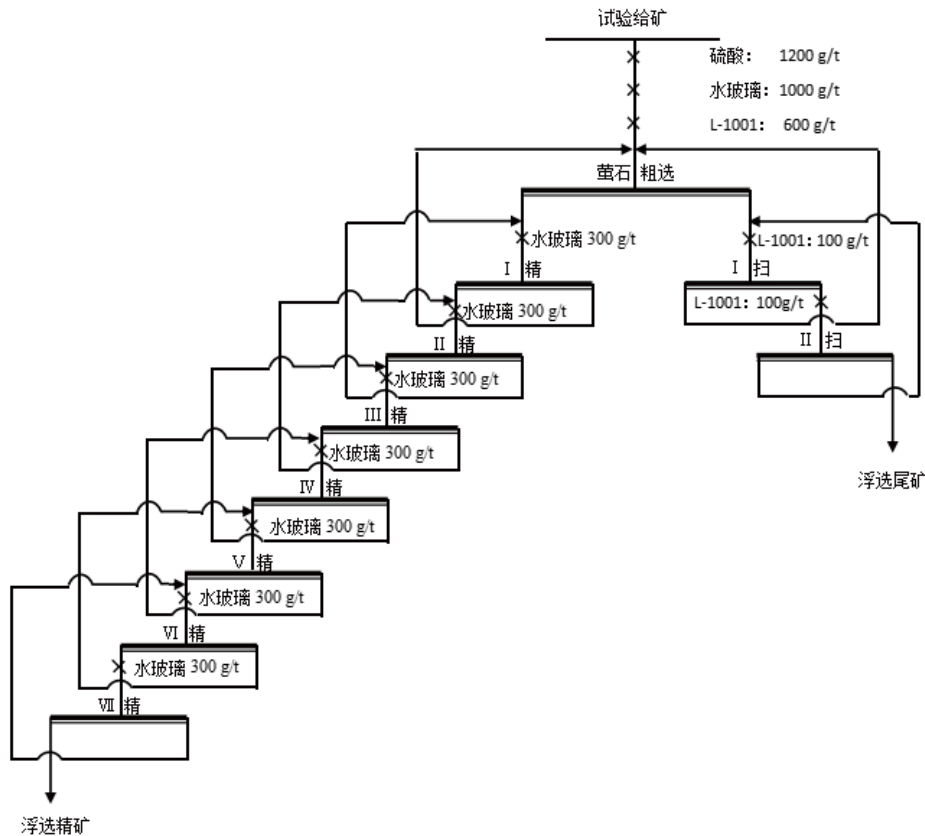


图 9 萤石浮选闭路试验工艺流程
Fig. 9 Closed circuit test process flow of fluorite flotation

表 5 萤石浮选闭路试验结果

Table 5 Closed circuit test results of fluorite flotation

产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%	REO品位/%	REO回收率/%
浮选精矿	23.52	97.12	85.73	1.22	30.35
浮选尾矿	76.48	4.97	14.27	4.88	59.65
给矿	100.00	26.64	100.00	4.02	100.00

由表 5 可知,原矿经磨矿—磁选—一次粗选七次精选二次扫选闭路浮选可得到 CaF₂ 品位 97.12%、回收率 85.73% 的萤石精矿,萤石精矿中 REO 含量为 1.22%,为消除稀土和铁矿物对萤石精矿质量的影响,

进一步提升 CaF₂ 品位,采用赣州金环 Slon-100 型平环脉动高梯度磁选机对萤石精矿进行强磁选,磁场强度为 1 600 kA/m,试验结果如表 6 所示。

表 6 强磁选试验结果

Table 6 Test results of high intensity magnetic separation

产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%	REO品位/%	REO回收率/%
萤石精矿	90.66	97.78	91.28	0.34	25.27
磁选尾矿	9.34	90.67	8.72	9.76	74.73
给矿	100.00	97.12	100.00	1.22	100.00

由表 6 可知,萤石浮选精矿经强磁除杂后可获得 CaF₂ 品位 97.78%、全流程回收率 78.25% 的萤石精矿。对最终萤石精矿进行主要化学元素分析,结果见表 7。

表 7 萤石精矿主要化学元素分析结果

Table 7 Analysis results of main chemical elements of fluorite concentrate

元素	CaF ₂	CaCO ₃	S	P	SiO ₂	REO
含量/%	97.78	0.86	0.08	0.16	0.48	0.34

根据国家冶金行业标准 YB/T 5217—2019,该精矿符合酸级萤石三级品质量要求。

4 结论

(1)内蒙古某铁矿选矿厂尾矿在磨矿粒度-0.045 mm 粒级占 95%、磁场磁感应强度 183 kA/m 的条件下进行磁选除铁,获得 CaF₂ 含量为 26.64% 的萤石浮选给矿,其主要矿物有萤石、重晶石、磁铁矿、氟碳铈矿、独居石、白云石、方解石以及硅酸盐等。

(2)在硫酸用量 1 200 g/t、水玻璃用量 1 000 g/t、捕收剂 L-1001 用量 600 g/t 的粗选条件下,通过一次粗选七次精选二次扫选闭路浮选工艺可获得 CaF₂ 品位为 97.12%、回收率 85.73% 的萤石浮选精矿,再强磁除杂后可获得 CaF₂ 品位 97.78%、全流程回收率 78.25% 的萤石精矿,该精矿符合酸级萤石三级品质量标准。

(3)该工艺合理回收了选铁尾矿中的萤石资源,对减少尾矿排放、减轻尾矿库压力也有重要作用,为矿床的资源综合回收提供了技术支撑。

参考文献:

[1] 王春连,王九一,游超,等. 战略性非金属矿产厘定、关键应用和供

需形势研究[J]. 地球学报, 2022, 43(3): 267-278.
 WANG C L, WANG J Y, YOU C, et al. A study on strategic non-metallic mineral definition, key applications, and supply and demand situation[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2022, 43(3): 267-278.
 [2] 陈正国, 颜玲亚, 高树学. 战略性非金属矿产资源形势分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(2): 1-8+23.
 CHEN Z G, YAN L Y, GAO S X. Analysis on the situation of strategic non-metallic mineral resources[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2021(2): 1-8+23.
 [3] 赵立群. 全球氟材料发展现状及趋势[J]. 化学工业, 2018, 36(4): 7-14.
 ZHAO L Q. The development status and trend of fluorine materials abroad[J]. Chemical Industry, 2018, 36(4): 7-14.
 [4] 赵鹏, 郑厚义, 张新, 等. 中国萤石产业资源现状及发展建议[J]. 化工矿产地质, 2020, 42(2): 178-183.
 ZHAO P, ZHENG H Y, ZHANG X, et al. Resource actualities and demand countermeasures of fluorite in China[J]. Geology of Chemical Minerals, 2020, 42(2): 178-183.
 [5] 张丹仙, 亢建华, 黄红军, 等. 萤石资源开发利用现状与战略意义[J/OL]. 过程工程学报: 1-14[2022-12-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20220616.1459.004.html>.
 ZHANG D X, KANG J H, HUANG H J, et al. Present situation and strategic significance of fluorite resources development and utilization[J/OL]. The Chinese Journal of Process Engineering: 1-14[2022-12-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20220616.1459.004.html>.
 [6] 张凌燕, 洪礼, 王芳, 等. 某难选萤石矿低温浮选试验研究[J]. 中国矿业, 2009, 18(7): 70-72+75.
 ZHANG L Y, HONG L, WANG F, et al. A flotation experimental research on low temperature flotation of a refractory fluorite ore[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(7): 70-72+75.
 [7] 李育彪, 杨旭. 我国萤石资源及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 49-58.
 LI Y B, YANG X. Overview of fluorite resources and processing technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 49-58.

- [8] 张静茹. 微细粒萤石与石英分散行为及机理研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古科技大学, 2021.
ZHANG J R. Dispersion behavior and mechanism of micro-fine fluorite and quartz[D]. Huhhot: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2021.
- [9] 曹志明, 严群, 钟志刚, 等. 萤石常温浮选药剂研究现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2017(4): 21-27.
CAO Z M, YAN Q, ZHONG Z G, et al. Status and prospect of room temperature on the flotation of fluorite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 21-27.
- [10] 郑仁基. 不同缺陷类型萤石浮选行为与机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
ZHENG R J. Study on the flotation behavior and mechanism of the fluorites with different defect types[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [11] 张绍彦. 含钙矿物与石英浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
ZHANG S Y. Research on the reciprocal influences between calcium-containing ores and quartz in flotation [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.

Investigation on Recovering Fluorite from Tailings of an Iron Ore Concentrator in Inner Mongolia

LIU Chunguang¹, WANG Liming², LI Hongjing²

1. Baogang Mining Company, Baotou 014030, Inner Mongolia, China;

2. Baotou Iron and Steel Group Mining Research Institute, Baotou 014030, Inner Mongolia, China

Abstract: To achieve efficient utilization of fluorite resources in the tailings of an iron concentrator in Inner Mongolia, process mineralogy and flotation tests were carried out. The results showed that following iron removal by grinding and magnetic separation, flotation concentrate with CaF_2 grade of 97.12% and recovery of 85.73% was obtained by using sulfuric acid as pH regulator, sodium silicate as inhibitor, and L-1001 as collector through the closed circuit flotation comprising one roughing, nine cleaning, and two scavenging. Further, the fluorite concentrate with CaF_2 grade of 97.78% and full process recovery rate of 78.25% could be obtained through high intensity magnetic separation.

Keywords: an iron ore; tailings; fluorite; flotation

引用格式: 刘春光, 王丽明, 李宏静. 从内蒙古某铁选矿厂尾矿回收萤石研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 60-65.

LIU Chunguang, WANG Liming, LI Hongjing. Investigation on recovering fluorite from tailings of an iron ore concentrator in Inner Mongolia[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 60-65.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn