

新疆某萤石选矿试验研究

Experimental Study on Beneficiation of a Fluorite from Xinjiang

熊立^{1,2,3}, 袁承浪³, 方霖^{1,2}

(1. 江西省地质局生态地质大队, 江西 南昌 330000; 2. 江西省地矿资源勘查开发有限公司, 江西 南昌 330000;
3. 崇义县金竹矿业有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要:新疆某萤石矿以萤石和方解石为主,分别为32.90%和53.63%,石英次之,为7.43%。矿石中部分萤石矿物粒度较粗,另有一部分萤石形成细脉,成脉状构造,同时还有萤石交代其他矿物,较难解离。根据矿石性质进行选矿试验研究,试验表明,在磨矿细度-0.074 mm为70%,采用“一粗-六精-一扫”的浮选流程,酸化水玻璃和AB-123C做抑制剂,两种抑制剂用量为600 g/t和300 g/t,AB-CD做捕收剂,用量为450 g/t,最终获得精矿产率26.69%、CaF₂品位97.21% (FC-97A品质)、CaF₂回收率83.13%、CaCO₃品位0.55%的萤石精矿。

关键词:萤石; 方解石; 选矿试验研究; 捕收剂; 抑制剂

中图分类号: TD97 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-609X(2023)01-0041-06

Abstract: In a fluorite mine in Xinjiang, the main content is fluorite and calcite (32.90% and 53.63%, respectively), followed by quartz (7.43%). Some of the fluorite minerals in the ore have coarse grain size, and some of the fluorite forms veins and vein-like structure. At the same time, some fluorite metasomatism other minerals, which is difficult to dissociate. Beneficiation test research was carried out according to the ore properties. The test showed that when the grinding fineness of -0.074 mm was 70%, the flotation process of “one coarse-six concentrate-one sweep” was adopted, acidized sodium silicate and AB-123C were used as inhibitors, the dosage of the two inhibitors were 600 g/t and 300 g/t, and AB-CD was used as collector, the dosage of which was 450 g/t. A fluorite concentrate with a concentrate rate of 26.69%, a CaF₂ grade of 97.21% (FC-97A quality), a CaF₂ recovery of 83.13% and a CaCO₃ grade of 0.55% was obtained.

Key words: fluorspar; calcite; experimental research on mineral processing; collector; inhibitor

1 前言

萤石作为重要的非金属战略矿产资源,不仅在冶金、玻璃、水泥等行业广泛应用之外,在新能源、军事、电子等领域也是不可替代的,其战略地位不言而喻。其中氟化工行业因其产品具有高性能、高附加值而被誉为“黄金产业”^[1],而萤石是氟化工最重要的工业原料,具有不可替代的战略地位^[2]。

随着优质萤石矿的不断开采利用,萤石原矿逐渐呈现出贫、细化,而浮选则是目前解决该问题以获得高品质萤石精矿的最优方法^[3]。以方解石为主要脉石的萤石矿又面临更难的问题,由于方解石与萤石晶体结构中的阳离子相同(均为钙离子),这就导致二者表面具有相似的物理化学性质,增加了浮

选分离难度。周晓彤等人^[4]针对湖南某方解石型萤石矿,采用NC+TT、NA+TH和TD三组组合药剂作为抑制剂,对微细粒方解石和云母进行抑制,最终获得品位为97.50%的萤石精矿,并且CaCO₃品位只有0.89%;张国范等人^[5]使用酸化水玻璃在萤石矿浮选中抑制方解石,结果显示,在弱酸和弱碱条件下,酸化水玻璃可以生成亲水性的硅胶粒,并可以选择性吸附于方解石表面,进而抑制方解石;宁江峰等人^[6]则将Fe³⁺引入到水玻璃中作为方解石的组合抑制剂,研究发现,Fe³⁺的加入,使得溶液中产生大量的Si(OH)₄和Fe-水玻璃聚合物,这两种物质会选择性吸附于方解石表面,占据油酸钠(捕收剂)吸附位点,导致油酸钠无法吸附在方解石表面,达到抑制方解石的效果;窦师等人^[7]以萤石、方解石等纯矿物作为研究对象进行了抑制剂的筛选工作,工作结果表明,柠檬酸和酸性水玻璃可以作为方解石型萤石矿中方解石的有效抑制剂;邱仙辉等人^[8]研究了腐殖酸钠、单宁酸和六偏磷酸钠对萤石、方解石

[作者简介] 熊立(1990—),工程师,从事金属矿、非金属矿选矿工作。

[引用格式] 熊立,袁承浪,方霖. 新疆某萤石选矿试验研究[J]. 中国矿山工程,2023,52(1):41-46.

浮选分离的影响,研究表明,相较其他两种抑制剂,在不影响萤石可浮性前提下,单宁对方解石抑制效果最好;宋晓明^[9]则将单宁酸与腐殖酸钠联合应用于方解石型萤石矿的浮选分离中,相较单独使用,联合使用可以获得品位和回收率更高的萤石精矿。

本文旨在通过对新疆某萤石矿进行工艺矿物学研究和选矿试验研究,在现有研究的基础上进一步探究其最佳的萤石选矿方法、工艺流程、药剂制度、最

佳条件和技术指标,实现萤石与方解石为主脉石矿物的有效分离,最终达到为工业生产提供指导的目的。同时为其他碳酸盐型萤石高效综合利用提供一定的参考价值,为我国萤石资源的高效利用做出一份贡献。

2 原矿性质

原矿多元素分析结果见表1,原矿矿物组成见表2。

表1 原矿多元素分析结果

成分	Ca	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S	CO ₂	As*
含量/%	38.32	10.88	8.88	0.82	0.72	0.48	0.19	0.54	0.24	0.01	24.77	12.00

表2 原矿矿物组成

矿物名称	方解石	萤石	石英	长石	伊利石	磷灰石	云母	赤铁矿	绿泥石	其他
含量/%	53.63	32.90	7.43	1.49	1.47	0.98	0.81	0.35	0.32	0.62

由表1结果可知,Ca、F、SiO₂和CO₂是矿石中的主要成分,四者含量之和超过了80%。由表2结果可知,矿石中矿物以萤石和方解石为主,石英次之,这三类矿物的含量约占矿物总量的94%;其他矿物还包括长石、伊利石、磷灰石、云母、赤铁矿、绿泥石等矿物,但含量很低,总计含量约在6%。

通过光学显微镜观察,发现本萤石矿矿石结构主要以粒状结构为主,其次还有板柱状-放射状

结构、放射状结构、包体结构、交代结构和交代残余结构;矿石构造主要以块状构造、条带状构造和脉状构造为主,具体如图1所示。矿石中部分萤石矿物粒度较粗。另有一部分萤石形成细脉,和方解石、石英形成的细脉互相穿插,还有萤石交代其他矿物,其接触界限呈港湾状及其他他形不规则状,并留下众多残余体。这一部分萤石较难与其他矿物解离。

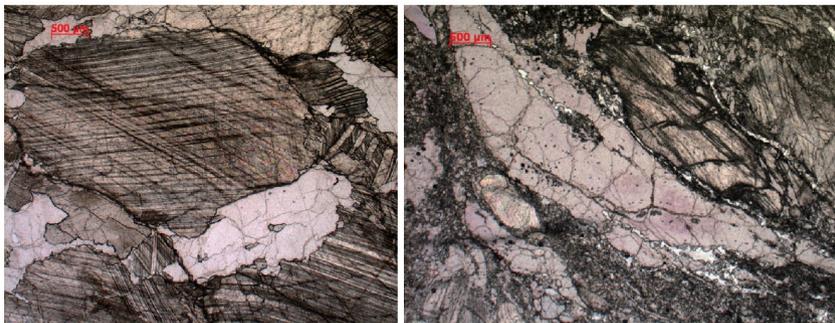


图1 偏光显微镜下萤石和方解石(单偏光)

3 选矿试验研究

3.1 浮选试验方案探索

目前,浮选法成为萤石选矿的主要方法。新疆某萤石矿属于碳酸盐型萤石,方解石和萤石间的分离一直是困扰业界的难题,根据前文各种文献中浮选萤石方法,选择抑制方解石浮选萤石的工艺进行浮选试验,针对浮选药剂种类和用量、磨矿细度、浮选温度进行试验,探索其最佳使用条件。

采用SSB和AB-123C为调整剂,AB-CD为捕收剂,进行浮选流程探索,发现在经过一次粗选、六

次精选后,获得萤石精矿产率20.77%,品位CaF₂96.31%,CaF₂回收率65.33%的指标,再经过进一步调整,探索其最佳条件后,预计可以获得较好品质的萤石精矿,满足工业生产需求。其中SSB为酸化水玻璃,AB-123C和AB-CD为国内某研究所自主研发的方解石抑制剂和萤石捕收剂。

3.2 浮选条件试验

1) 浮选药剂种类对比试验

本次试验主要探索AB-123C和AB-CD新型药剂的使用效果,选择常用的方解石抑制剂单宁酸和栲胶与AB-123C进行对比,选择萤石捕收剂油

酸与 AB-CD 进行对比。

固定浮选温度在 25 ℃,磨矿细度 -0.074 mm 占 78%,捕收剂和抑制剂的用量,改变药剂种类,进行一粗一精短流程试验,试验流程图如图 2 所示,试验结果见表 3、表 4。

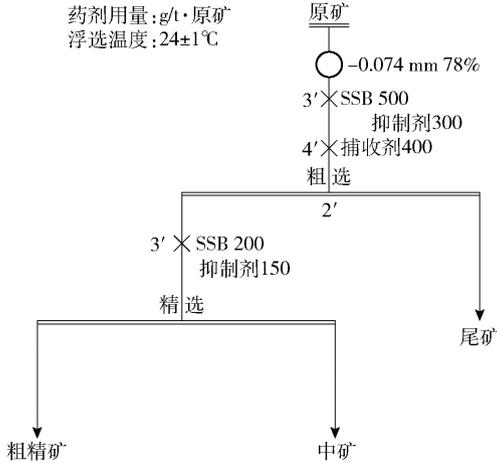


图 2 浮选药剂对比试验流程图

由表 3 试验结果可知,常温条件下(24 ℃),在抑制剂用量 AB-123C 同为 300 g/t,捕收剂用量同为 400 g/t 时,经过一次粗选一次精选,油酸做捕收剂时的粗精矿萤石回收率略高于 AB-CD 做捕收剂时,但采用 AB-CD 获得的粗精矿 CaF₂ 品位明显优于油酸。

表 3 捕收剂对比试验结果

药剂名称	产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%
油酸	粗精矿	65.57	44.73	96.55
	中矿	15.29	3.32	1.67
	尾矿	19.14	2.83	1.67
	原矿	100.00	30.38	100.00
AB-CD	粗精矿	56.18	52.80	94.83
	中矿	18.25	3.71	2.16
	尾矿	25.57	3.68	3.01
	原矿	100.00	31.28	100.00

由表 4 试验结果可知,常温条件下(24 ℃),在抑制剂用量同为 300 g/t,捕收剂 AB-CD 用量同为 400 g/t 时,采用栲胶、单宁和 AB-123C 经过一次粗选一次精选,粗精矿的萤石回收率各为 95.97%、92.19% 和 94.83%,粗精矿 CaF₂ 品位分别为 44.38%、50.65% 和 52.80%,综合考虑采用 AB-123C 的效果明显优于前两者。

浮选药剂对比试验表明,对于提升 CaF₂ 品位,AB-123C 和 AB-CD 相较于常用的栲胶和油酸具

有较明显的效果,但 CaF₂ 回收率会有 1%~2% 的下降,生产时可以针对具体情况选择。

表 4 抑制剂对比试验结果

药剂名称	产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%
栲胶	粗精矿	66.25	44.38	95.97
	中矿	15.82	3.87	2.00
	尾矿	17.93	3.48	2.04
单宁	原矿	100.00	30.64	100.00
	粗精矿	54.92	50.65	92.19
	中矿	24.82	6.41	5.27
AB-123C	尾矿	20.26	3.78	2.54
	原矿	100.00	30.17	100.00
	粗精矿	56.18	52.80	94.83
AB-123C	中矿	18.25	3.71	2.16
	尾矿	25.57	3.68	3.01
	原矿	100.00	31.28	100.00

2) 磨矿细度试验

固定浮选温度 25 ℃,粗选条件 SSB、AB-123C 和 AB-CD 用量分别为 500 g/t、200 g/t 和 400 g/t,改变磨矿细度分别为 -0.074 mm 占 61%、66%、70%、78%,进行磨矿细度试验,经过一次粗选,试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,常温下,随着磨矿细度的增加,粗精矿 CaF₂ 回收率略有下降,但 CaF₂ 品位逐渐升高,当磨矿细度到 -0.074 mm70% 时,CaF₂ 品位升至 38.15%,继续增加磨矿细度,粗精矿 CaF₂ 品位开始下降。综合考虑精矿品位和回收率,选择磨矿细度 -0.074 mm70%。

3) 抑制剂 SSB 和 AB-123C 用量试验

固定浮选温度 25 ℃,磨矿细度 -0.074 mm70%,粗选条件 AB-123C 和 AB-CD 用量分别为 200 g/t 和 400 g/t,改变 SSB 用量分别为 300 g/t、450 g/t、600 g/t、750 g/t,进行 SSB 用量试验,经过一次粗选,试验结果如图 4 所示。

固定浮选温度 25 ℃,磨矿细度 -0.074 mm70%,粗选条件 SSB 和 AB-CD 用量分别为 600 g/t 和 400 g/t,改变 SSB 用量分别为 200 g/t、300 g/t、400 g/t,进行 AB-123C 用量试验,经过一次粗选,试验结果如图 5 所示。

由图 5 可知,常温条件下,随着 SSB 用量的增加,粗精矿 CaF₂ 回收率略有下降,但 CaF₂ 品位逐渐升高。当 SSB 用量升至 600 g/t 时,CaF₂ 品位升至 38.52%,回收率为 94.80%。继续增加 SSB 用量,

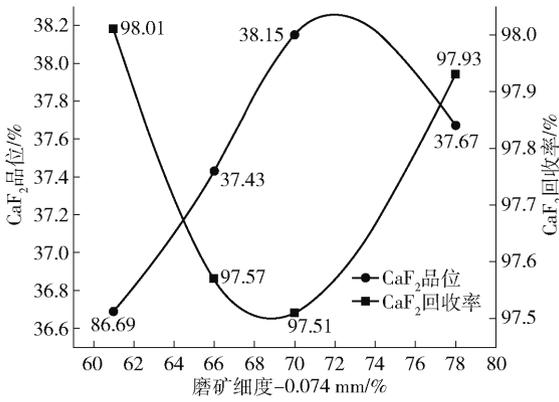


图3 磨矿细度试验结果

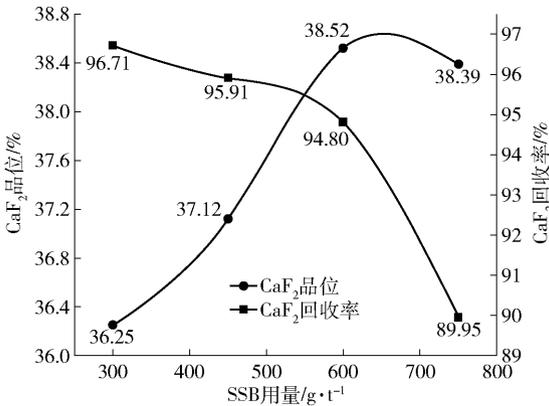


图4 SSB用量试验结果

粗精矿 CaF₂回收率大幅下降,品位也开始下降。综合考虑精矿品位和回收率,选择 SSB 用量 600 g/t。

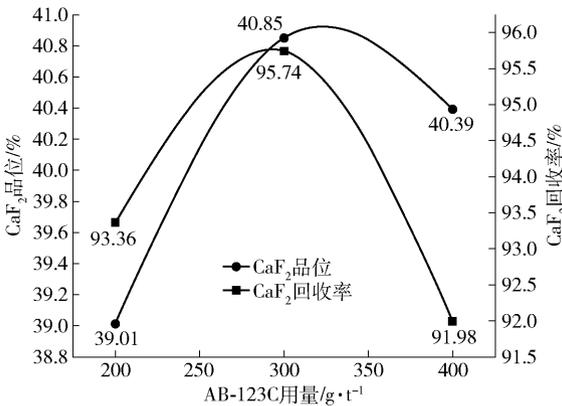


图5 AB-123C用量试验结果

由图5可知,常温条件下,随着 EM-326C 用量的增加,粗精矿 CaF₂品位和回收率均逐渐升高,当 AB-123C 用量超过 300 g/t 时,粗精矿回收率显著降低。综合考虑精矿品位和回收率,选择 AB-123C 用量 300 g/t。

4) AB-CD 捕收剂用量试验

固定浮选温度 25 ℃,磨矿细度 - 0.074 mm 70%,粗选条件 SSB 和 AB-123C 用量分别为 600 g/t

和 300 g/t,改变 AB-CD 用量分别为 350 g/t、400 g/t、450 g/t、500 g/t,进行 AB-CD 用量试验,经过一次粗选,试验结果如图6所示。

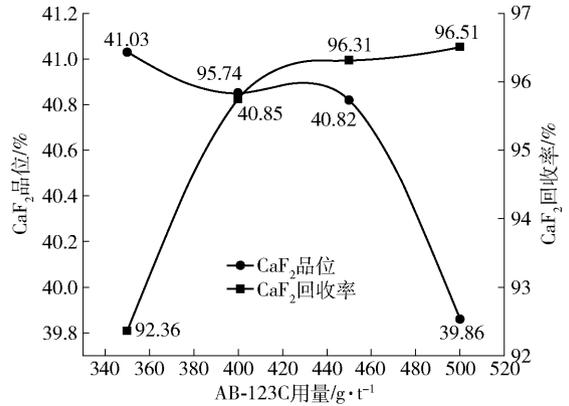


图6 AB-CD用量试验结果

由图6可知,常温条件下(24 ℃),随着 AB-CD 用量的增加,粗精矿 CaF₂回收率逐渐增加,但 CaF₂品位略有下降。当 AB-CD 用量增至 450 g/t 时,粗精矿品位达到了 CaF₂ 40.82%,回收率达到了 96.31%,继续增加捕收剂用量,粗精矿回收率变化不大,但粗精矿品位明显下降。综合考虑精矿品位和回收率,选择 AB-CD 用量 450 g/t。

5) 浮选温度试验

由于新疆属于高海拔地区,针对地理气候不同,在常温浮选的基础上进行了低温(15 ℃)和加温(35 ℃)浮选试验。

固定磨矿细度 - 0.074 mm 70%,抑制剂 SSB 和 AB-123C、捕收剂 AB-CD 的用量,改变浮选温度分别为 15 ℃、24 ℃和 35 ℃,进行一次粗选六次精选的开路试验,试验结果如图7所示。

由图7可知,以 SSB 和 AB-123C 为抑制剂,AB-CD 为捕收剂,随着温度的升高,萤石精矿 CaF₂回收率逐步升高,捕收剂的用量逐步减少,这是因为捕收剂在水中的分散性和活性与温度有一定的关系,温度越高分散性和活性越好。试验表明,国内某研究所自主研发的萤石捕收剂 AB-CD 的耐低温性较好,在 15 ℃时的浮选指标与常温 24 ℃时非常接近,但捕收剂用量要多 10% 左右。

3.3 开路试验

根据条件试验得出的最佳浮选参数,进行一次粗选,六次精选的开路试验流程,试验结果见表5。

由表5开路试验结果可知,常温条件下(24 ℃),以 SSB 和 AB-123C 为抑制剂,以 AB-CD 为捕收剂,经过一次粗选六次精选,在原矿品位 CaF₂

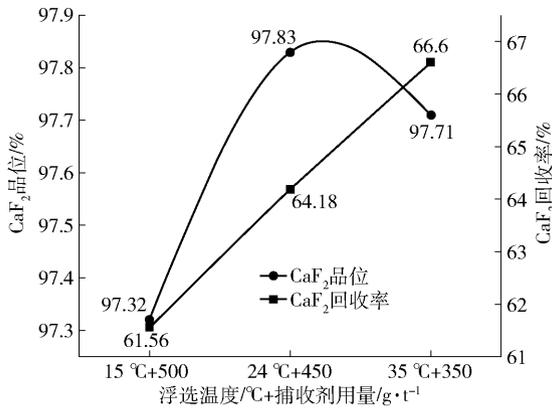


图 7 浮选温度试验结果

31.37% 情况下,开路试验可以获得 CaF₂ 品位为 97.83%、回收率为 64.18%、产率为 20.58% 的萤石精矿。

表 5 开路试验结果

产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%
萤石精矿	20.58	97.83	64.18
中矿 VI	5.31	80.75	13.67
中矿 V	6.21	50.38	9.97
中矿 IV	7.85	11.90	2.98
中矿 III	8.50	6.47	1.75
中矿 II	9.82	6.18	1.93
中矿 I	19.94	4.85	3.08
尾矿	21.79	3.50	2.43
原矿	100.00	31.37	100.00

3.4 闭路试验

根据开路试验结果,尾矿和中矿 I 中 CaF₂ 品位均低于 5%,闭路试验时均可作为尾矿,中矿 II ~ IV 中 CaF₂ 品位也较低,循序返回后会造精矿品位下降明显。因此,闭路试验选择将中矿 II ~ IV 合并进行精扫选,精扫选精矿返回粗选,中矿 V ~ VII 顺序返回上一级精选。闭路试验流程图如图 8 所示,试验结果见表 6。

表 6 闭路试验结果

产品名称	产率	CaF ₂ 品位	CaF ₂ 回收率
萤石精矿	26.69	97.21	83.13
尾矿 III	32.15	10.37	13.32
尾矿 II	20.33	5.56	3.79
尾矿 I	20.57	4.15	2.83
原矿	100.00	31.52	100.00

由表 6 闭路试验结果可知,对于 CaF₂ 品位 31.52% 的原矿,在常温(24 °C 左右)时,以 SSB 和 AB-123C 为抑制剂,AB-CD 为捕收剂,经过一次粗选七次精选,采用部分中矿集中再选返回,部分中矿顺序返回的闭路流程,获得了产率 26.69%、品位 CaF₂ 97.21%、CaF₂ 回收率 83.13% 的萤石精矿。

同时,对闭路试验所获得的萤石精矿进行化学多项分析,分析结果见表 7,结果表明,闭路试验所获得的萤石精矿其中有害杂质含量分别为 CaCO₃ 0.55%、SiO₂ 0.62%、S 0.03%、Fe₂O₃ 0.02%、P 0.03%、As ≤ 5 × 10⁻⁶,萤石精矿质量达到萤石行业标准(YB/T 5217—2005)FC-97A 品质要求。

表 7 萤石精矿化学多项分析结果

成分	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	S	Fe ₂ O ₃	P	As *
含量/%	97.21	0.55	0.62	0.03	0.02	0.03	≤ 5 × 10 ⁻⁶

4 结论

(1)新疆某萤石矿矿石结构主要有粒状结构、板柱状-放射状结构、放射状结构、包体结构、交代结构和交代残余结构;矿石构造主要有条带状构造,块状构造、脉状构造、角砾状构造。矿石中部分萤石矿物粒度较粗。另有一部分萤石形成细脉,和方解石、石英形成的细脉互相穿插,还有萤石交代其他矿物,其接触界限呈港湾状及其他他形不规则状,并留下众多残余体。这一部分萤石较难与其他矿物解离。

(2)新疆某萤石矿属于碳酸盐型萤石矿,含萤石与方解石矿物的分离一直是业界难题,本试验中所用的国内某研究所自主研发的萤石浮选抑制剂 AB-123C 和捕收剂 AB-CD 具有良好的效果,最终获得产率 26.69%、CaF₂ 品位 97.21%、CaF₂ 回收率 83.13%、CaCO₃ 品位 0.55% 的萤石精矿。

(3)试验得出捕收剂 AB-CD 具有很好的耐低温性能,开路试验时,捕收剂用量提高 10%,15 °C 时的浮选指标可以接近常温 24 °C 时的浮选指标,适合在新疆高海拔高寒地区使用。

(4)试验在磨矿细度 -0.074 mm70%,采用一次粗选、六次精选、一次扫选的浮选流程,酸化水玻璃,AB-123C 做抑制剂,用量分别为 600 g/t 和 300 g/t,AB-CD 做捕收剂,用量为 450 g/t,最终获得 CaF₂ 品位 97.21% (FC-97A 品质)、CaF₂ 回收率 83.13% 的萤石精矿。

药剂用量: g/t·原矿
浮选温度: 24±1 °C

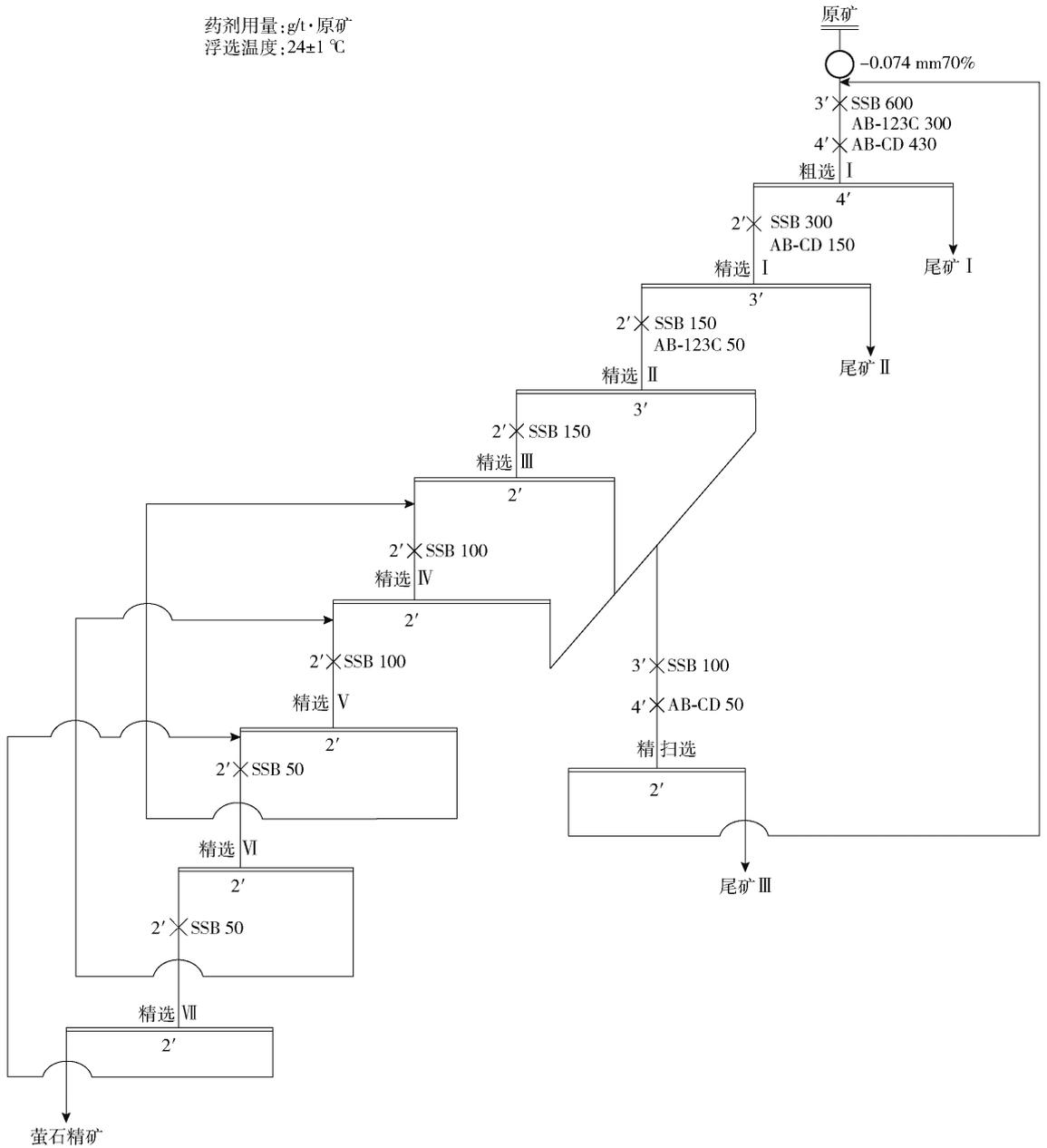


图8 闭路试验流程图

[参考文献]

[1] 张紫桐. 萤石的研究现状及其地质学意义[J]. 地球科学前沿, 2021, 11(4): 473 - 479.

[2] 李军, 王露, 李朋, 等. 新疆某萤石矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2018, 27(4): 118 - 123.

[3] 李丽匣, 刘廷, 袁致涛, 等. 我国萤石矿选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2015(6): 46 - 53.

[4] 周晓彤, 邓丽红. 萤石与方解石和云母浮选分离的研究[J]. 广东有色金属学报, 2006(4): 236 - 239.

[5] 张国范, 邓红, 魏克帅, 等. 酸化水玻璃对萤石与方解石浮选分离作用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014

(1): 80 - 82.

[6] 宁江峰, 李茂林, 崔瑞, 等. Fe³⁺ 与水玻璃组合抑制剂对萤石和方解石浮选分离的影响[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 64 - 70.

[7] 窦帅, 高惠民, 喻福涛, 等. 萤石、重晶石和方解石浮选分离抑制剂筛选[J]. 金属矿山, 2017(8): 113 - 117.

[8] 邱仙辉, 马强, 袁勤智, 等. 不同抑制剂对萤石与方解石浮选分离影响[J]. 非金属矿, 2017, 40(6): 60 - 62.

[9] 宋晓明. 单宁酸与腐殖酸钠联合抑制剂对方解石萤石矿浮选分离的影响[J]. 新疆有色金属, 2021, 44(6): 29 - 30.