

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2021.03.009

云南某低品位碳酸盐型萤石矿浮选试验研究

刘文彪^{1,2}, 郑永明², 王剑飞³, 万邦隆², 文书明¹

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南云天化股份有限公司研发中心, 昆明 650228;

3. 红河州质量技术监督综合检测中心, 云南 蒙自 661199)

摘要: 由于碳酸盐脉石与萤石的可浮性相似, 使用常规捕收剂来浮选分离碳酸盐型萤石矿的效果不理想, 尤其是对于 CaF_2 含量 20% 左右的低品位碳酸盐型萤石矿。因此, 开发高效的萤石矿浮选捕收剂及选矿工艺流程就显得尤为重要。云南某碳酸盐型低品位萤石矿 CaF_2 含量仅为 22.38%, 通过化学分析和扫描电镜分析查明, 方解石含量高达 56.46%, 属于典型的低品位碳酸盐型萤石矿。根据矿石工艺矿物学分析结果, 自主开发了高效碳酸盐型萤石捕收剂 CYY-1, 同时采用碳酸盐脉石抑制剂单宁酸, 在磨矿细度—0.075 mm 占 72.03% 的条件下, 通过一粗一扫五精浮选闭路试验流程很好的实现了萤石和方解石的分离, 获得了萤石精矿 CaF_2 品位为 96.59%、回收率为 73.94% 的良好指标。

关键词: 碳酸盐型萤石矿; 浮选; 低品位; 捕收剂

中图分类号: TD923; TD97

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2021)03-0050-06

Experimental Study on Flotation of a Low-grade Carbonate-type Fluorite Ore in Yunnan

LIU Wenbiao^{1,2}, ZHENG Yongming², WANG Jianfei³,WAN Banglong², WEN Shuming¹

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China;

3. Honghe Center of Quality Supervision and Inspection, Mengzi 661199, Yunnan, China)

Abstract: Because the flotability of carbonate gangue is similar to that of fluorite, it is not ideal to use conventional collectors to separate carbonate-type fluorite ore, especially for low-grade carbonate-type fluorite ore with about 20% CaF_2 . Therefore, the development of efficient fluorite flotation collector and mineral processing technology is particularly important. The CaF_2 content of a carbonate-type low-grade fluorite ore in Yunnan is only 22.38%. Through chemical analysis and scanning electron microscope analysis, it is found that the calcite content is as high as 56.46%, which belongs to the typical low-grade carbonate-type fluorite ore. According to process mineralogical analysis results of the ore, a high-efficiency carbonate fluorite collector CYY-1 is independently developed, tannic acid is used as a carbonate gangue inhibitor, and the separation of fluorite and calcite is well realized through the closed-circuit flotation test flow of one roughing, one scavenging and five cleanings under the condition that the grinding fineness is 72.03%—0.075 mm. The grade of CaF_2 in fluorite concentrate is 96.59% and the recovery is 73.94%.

Key words: carbonate-type fluorite ore; flotation; low-grade; collector

萤石是一种极其重要的非金属矿产资源, 其用途相当广泛, 不仅在冶金、陶瓷和医药等传统行业被广泛的应用, 而且在新能源、电子和国防等新兴领域中

的应用也愈来愈广, 已成为我国不可或缺的一种战略性矿产资源。统计数据显示, 我国已探明的萤石储量大约为 2.3 亿 t, 处于世界第二^[1-3]。近年来, 随着我国

收稿日期: 2020-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974093)

作者简介: 刘文彪(1982-), 男, 云南罗平人, 博士, 高级工程师, 主要从事磷矿等非金属矿浮选研究。

萤石矿资源的大量开发,易选萤石矿越来越少,所以研究如何对难选萤石矿资源进行有效开发和利用成为支撑我国国民经济发展的一个重要课题^[4]。我国碳酸盐型萤石矿总储量大约为1 200万t左右,是一种比较难选的萤石矿之一。该类萤石矿的主要有用矿物是萤石,脉石矿物主要是方解石和石英,部分还伴有少量的硫化矿。其难选的关键原因主要有两个:1)金属钙离子同时存在于方解石和萤石的晶体中,导致他们的可浮性十分相似;2)萤石与方解石的混合矿浆中含有大量游离的 F^- 和 CO_3^{2-} ,二者会在矿物表面发生反应,导致两种矿物的表面会彼此转化^[5-7]。因此,要想高效开发和利用此类萤石矿,开发高效的萤石矿捕收剂及合理的选矿工艺流程十分必要。本文通过对 CaF_2 含量仅为22.58%的云南某低品位碳酸盐型萤石矿进行研究,探索能够实现萤石和与其伴生的碳酸盐矿物高效分离的新工艺及新型药剂制度,以期为该类型资源的开发和利用提供技术支撑。

1 矿样性质

试验以云南某低品位碳酸盐型萤石矿为研究对象,该矿样粒度较细,0.074 mm粒级含量占72.03%。对矿样进行了主要化学组分分析和矿物组成分析,分析结果见表1、2。

表1 矿样主要化学组分分析结果

Table 1 Results of main chemical components analysis of ore sample

组分	CaO	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	K ₂ O
含量	47.85	10.99	9.69	7.76	6.81	2.39

表2 矿样矿物组成及含量

Table 2 Mineral composition and content of ore sample

矿物名称	方解石	萤石	白云母	石英	白云石	白钨矿	钠长石	合计
含量	56.46	22.38	20.14	0.47	0.26	0.15	0.14	100.0

由表1、2结果可知,矿样中 CaF_2 含量较低,属于低品位萤石矿;主要矿物为萤石、方解石和白云母,并含有少量的石英、白云石、白钨矿等,其中主要有用矿物为萤石,脉石矿物为方解石、白云母,还有微量的石英、白云石和白钨矿等矿物。由图1可知,扫描电镜下的萤石多呈长条状颗粒、块状构造,粒度一般为0.02~0.1 mm,最大颗粒为0.4 mm;方解石为白色粉状颗粒,多成棱角状颗粒和块状结构,最大颗粒为0.6 mm;白云母为白色颗粒,多成片状、针状颗粒,部分为块状,最大颗粒为0.4 mm。此外,通过矿物解离度分析发现,萤石、方解石和白云母等主要矿物解离情况良好,整体解离度均达93%以上。

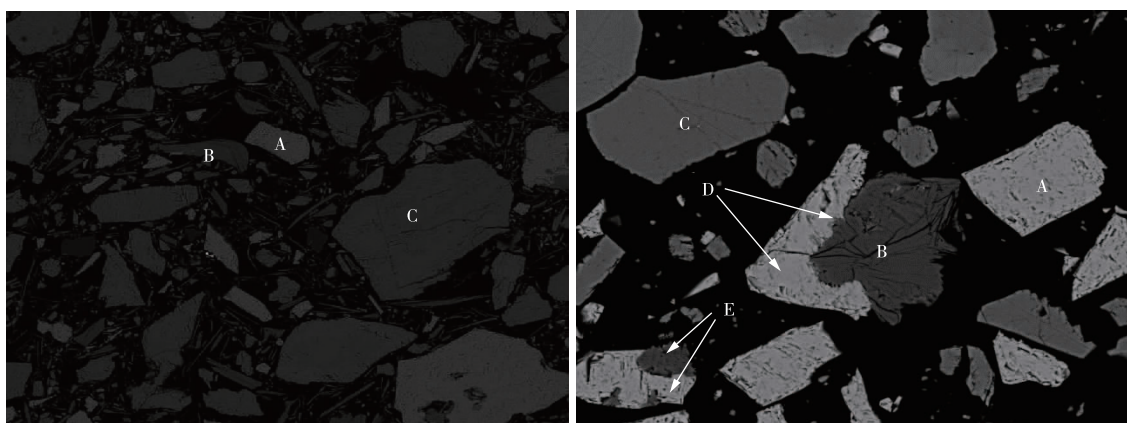


图1 矿样在扫描电镜下的BSED图

(A—萤石;B—白云母;C—方解石;D—萤石与白云母连生体;E—萤石与方解石连生颗粒)

Fig. 1 BSED diagram of ore sample under SEM

(A-Fluorite;B-Muscovite;C-Calcite;D-Fluorite and muscovite intergrowth;

E-Fluorite and calcite intergrown grains)

2 试验设备及药剂

试验所用的主要设备有:XFD-63型单槽式浮选机,容积为1.0、0.75、0.5 L;pHB-1笔型pH计;101-4型电热鼓风干燥箱;XTLZΦ260/Φ200型真空

过滤机、TMP-500电子精密天平等。

试验所用的主要药剂有:碳酸钠、六偏磷酸钠、单宁酸、栲胶、糊精、水玻璃;油酸、脂肪酸类高效萤石捕收剂PK和CYY-1。其中PK和CYY-1化学性能稳定,耐低温、水溶性好,选择性好,捕收能力强。

3 结果分析与讨论

3.1 pH 值试验

从扫描电镜图来看,矿样粒度较细且解离度较高,无需进一步磨矿,通过充分混匀和多次缩分后获取具有代表性的试验矿样开展整个试验。矿浆 pH 值是矿物浮选作业的一个至关重要的条件,pH 值的变化会对分选效果造成显著影响^[8]。为考察矿浆 pH 值对萤石浮选效果的影响,选择碳酸钠作为 pH 调整剂进行调浆,在不同的 pH 值条件下进行了常温粗选试验,试验流程见图 2,试验结果见图 3。

由图 3 结果可以看出,pH 值从 6.0 上升到 8.1 时,粗精矿 CaF_2 品位和回收率均呈明显的增加趋势。这是因为当矿浆 pH 值呈弱碱性时,脂肪酸类捕收剂会解离出大量活性的脂肪酸离子,提升对萤石的捕获能力;当 pH 由 8.1 上升到 9.0 时,粗精矿 CaF_2 品位趋于平缓,回收率下降趋势明显,因为当矿浆 pH 值过高时,会改变萤石矿的表面化学性质,这种改变会使萤石矿在浮选过程中很难随泡沫上浮,进而降低回收率;当 pH 值高于 9.0 时,粗精矿 CaF_2 出现下降趋势,是因为矿浆 pH 值过高会对方解石、白云石的抑制作用变弱,使方解石、白云石随泡沫上浮进入到萤石粗精矿产品中,从而导致粗精矿品位下降^[9-10]。综合考虑,确定粗选合适的矿浆 pH 值为 8.1,对应的碳酸钠用量为 800 g/t。

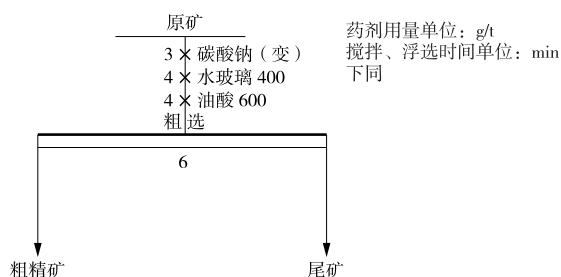


图 2 粗选条件试验流程

Fig. 2 Flowsheet of roughing condition tests

3.2 抑制剂种类试验

根据矿样性质分析,脉石矿物主要是碳酸盐类,而碳酸盐矿物与萤石可浮性十分相似,不易通过浮选实现分离^[11-12]。因此,选择高效的抑制剂对分离萤石和碳酸盐矿物很关键。试验选择了单宁酸、栲胶、糊精、酸化水玻璃、六偏磷酸钠 5 种抑制剂,固定矿浆 pH 值为 8.1,油酸用量 600 g/t,常温下进行了粗选抑制剂种类试验,试验流程同图 2,试验结果见表 3。由表 3 结果可知,五种抑制剂中,采

用单宁酸和六偏磷酸钠作抑制剂时,粗精矿 CaF_2 品位均较高且二者相差不大;但前者的回收率明显高于后者,说明单宁酸对提高粗选的回收率以及对脉石的选择性抑制效果更好。因此,选用单宁酸作为抑制剂。

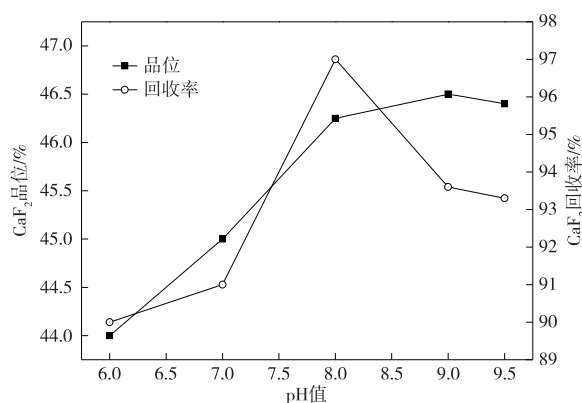


图 3 矿浆 pH 值对萤石选矿指标的影响

Fig. 3 Effect of pH value of pulp on beneficiation index of fluorite

表 3 抑制剂种类试验结果

Table 3 Results of depressant type tests /%

抑制剂种类及用量/ (g · t ⁻¹)	粗精矿产率	CaF_2 品位	CaF_2 回收率
单宁酸 400	40.32	52.64	94.84
栲胶 400	46.05	46.33	95.34
糊精 400	43.89	48.47	95.07
酸化水玻璃 400	41.51	50.02	92.77
六偏磷酸钠 400	29.62	53.14	70.32

3.3 抑制剂用量试验

萤石矿浮选过程中,抑制剂主要用于抑制脉石矿物,进而实现脉石矿物与有价矿物的有效分离,其抑制的效果与其用量密切相关,用量过少,抑制作用不明显;用量过大,大量萤石也会被抑制^[8]。因此,需要对抑制剂用量进行优化。固定矿浆 pH 值为 8.1,油酸用量 600 g/t,温度为常温,进行了单宁酸粗选用量试验,试验流程同 2,试验结果见图 4。从图 4 可看出,粗精矿 CaF_2 品位随着单宁酸用量的增加而上升,这是因为单宁酸化学成分中的羧基与方解石表面的钙离子产生物理吸附和化学吸附,影响了方解石的疏水性,从而使大部分方解石受到抑制,提高了捕收剂的选择性;当单宁酸的用量大于 1 000 g/t 时, CaF_2 品位继续增加,但回收率开始下降,这是因为单宁酸用量过大时,会强化对萤石的抑制效果,从而造成 CaF_2 回收率下降。综合考虑,确定粗选单宁酸的适宜用量为 1 000 g/t。

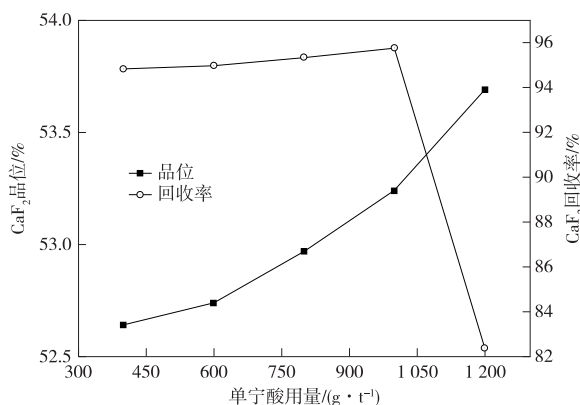


图 4 单宁酸用量对萤石选矿指标的影响

Fig. 4 Effect of tannic acid dosage on mineral processing index of fluorite

3.4 捕收剂种类试验

油酸是萤石浮选的常规捕收剂,但由于凝固点较高,可溶性不好,不易在水中分散,会对萤石矿选厂的生产实践带来不利影响。在气温较低条件下,需要采用加温的办法来确保浮选效果,这将提高生产成本^[13-14]。为了降低生产成本,同时获得优异的选矿指标,需要对萤石捕收剂性能进行优化。本试验用新研发的萤石捕收剂 PK 和 CYY-1 与油酸进行对比,考察各自的捕收效果。固定矿浆温度为常温,抑制剂单宁酸用量 1 000 g/t,矿浆 pH 值为 8.1,进行了捕收剂种类对比试验,试验见表 4。从表 4 结果可以看出,三种药剂中,CYY-1 对萤石捕收能力较好,粗精矿 CaF₂ 品位为 53.69%,CaF₂ 回收率达到 96.84%。综合考虑,选择 CYY-1 作为该萤石矿浮选的捕收剂。

表 4 捕收剂种类试验结果

Table 4 Results of collector type tests /%

捕收剂种类及用量/ (g · t ⁻¹)	粗精矿产率	CaF ₂ 品位	CaF ₂ 回收率
PK 600	42.05	51.03	95.88
油酸 600	40.27	53.24	95.79
CYY-1 600	40.37	53.69	96.84

3.5 捕收剂用量试验

为确定捕收剂 CYY-1 的最佳用量,固定单宁酸用量为 1 000 g/t,矿浆温度为常温,粗选 pH 值为 8.1,进行了粗选 CYY-1 用量试验,试验流程同图 2,试验结果见图 5。图 5 结果表明,随着 CYY-1 用量增加,粗精矿 CaF₂ 回收率先显著上升后趋于平缓,CaF₂ 品位先升后降。当 CYY-1 用量较低时,由于药剂用量不够导致 CaF₂ 回收率偏低;当 CYY-1 用量达到 600 g/t 时,粗精矿 CaF₂ 回收率达到 96.84%;当

CYY-1 用量超过 600 g/t 时,药剂会吸附在中等可浮性颗粒(连生体)表面,此时泡沫产品中夹杂的脉石增多,药剂选择性变差,粗精矿 CaF₂ 品位下降。兼顾药剂成本和选别指标,粗选 CYY-1 合适用量确定为 600 g/t。

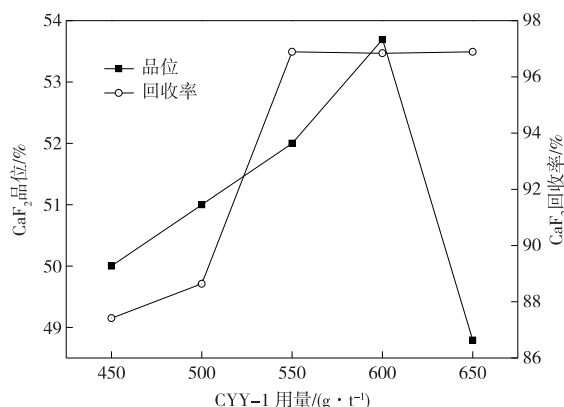


图 5 捕收剂 CYY-1 用量对萤石选矿指标的影响

Fig. 5 Effect of collector CYY-1 dosage on beneficiation index of fluorite

3.6 温度试验

在萤石分选过程中,受捕收剂低温性能的制约,矿浆温度对分选指标也是一个关键的影响因素。在较高温度条件下,溶液中各分子的热运动更剧烈,此时浮选药剂的分散速度也会更快,进而缩短矿物表面与药剂的相互作用过程;当矿浆温度较低时,药剂溶解性较差,其主要以凝固态形式存在于矿浆中,无法保证药剂与矿物之间的充分接触,进而导致药剂捕收性能变差,影响选别效果^[15]。为了考察脂肪酸类捕收剂 CYY-1 的耐低温性,进行了温度试验。固定捕收剂 CYY-1 用量为 600 g/t,抑制剂单宁酸用量为 1 000 g/t,矿浆 pH 值为 8.1,进行了粗选矿浆温度对萤石选矿效果的影响试验,试验流程同图 2,试验结果见图 6。

由图 6 结果可知,矿浆温度在 10~30 ℃ 内变化时,粗精矿 CaF₂ 品位逐渐增加但变化幅度不大。当矿浆温度为 10 ℃ 时,粗精矿 CaF₂ 品位为 47.11%,CaF₂ 回收率为 91.85%;当温度大于 14 ℃ 后粗精矿 CaF₂ 品位和回收率趋于平稳,但较 10 ℃ 时变化不大,说明 CYY-1 对浮选温度的适应性较强,在矿浆温度较低的情况下,也能获得优异的选矿指标,在生产实践中既能够简化作业流程,又能够降低成本,对此类萤石矿资源的有效开发和利用具有重要意义。

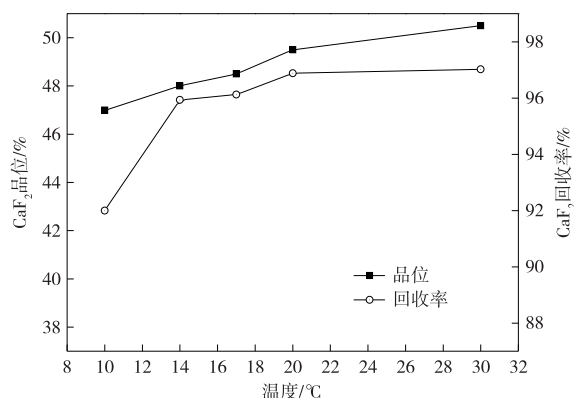


图6 矿浆温度对萤石选矿指标的影响

Fig. 6 Effect of pulp temperature on beneficiation index of fluorite

3.7 开路试验

固定磨矿细度为 -0.074 mm 占 72.03% 、矿浆pH值为 8.1 、单宁酸用量为 $1\ 000\text{ g/t}$ 、CYY-1用量为 600 g/t 、采用一粗一扫五精的工艺流程,在常温条件下进行了浮选开路试验,试验流程见图7,试验结果见表5。表5结果表明,采用一粗一扫五精的浮选流程可获得 CaF_2 品位为 98.51% 、回收率为 64.57% 的萤石精矿,达到优质精矿标准。

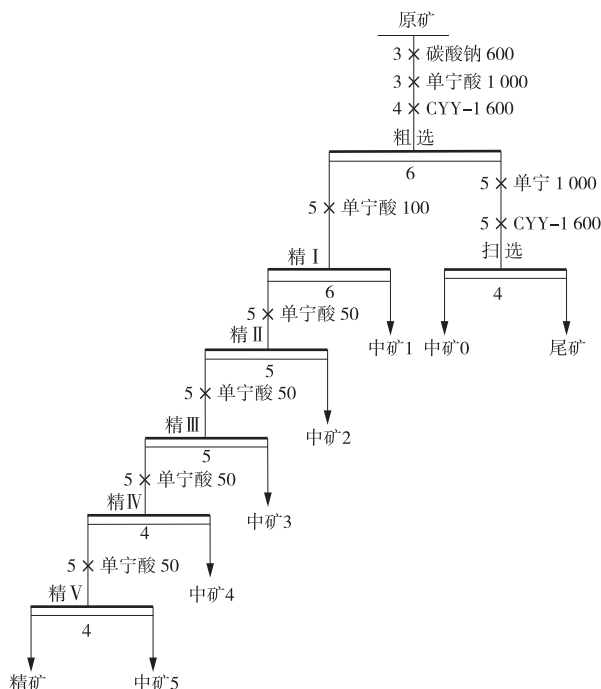


图7 开路试验流程

Fig. 7 Flowsheet of open-circuit tests

3.8 闭路试验

在条件试验和开路试验基础上,进行了全流程的浮选闭路试验,试验流程见图8,通过十次完整的闭路循环试验,最后三次试验的矿量及金属量达到平衡,将这三次试验所得数据的平均值作为闭路试

验最终结果,见表6。由表6结果可看出,在捕收剂CYY-1用量为 600 g/t 、抑制剂单宁酸分步少量添加,总用量为 $1\ 300\text{ g/t}$ 条件下,通过浮选闭路试验可以获得萤石精矿 CaF_2 品位为 96.59% 、 CaF_2 回收率为 73.94% 的优异指标。

表5 开路试验结果

产品名称	产率	CaF_2 品位	CaF_2 回收率
精矿	14.67	98.51	64.57
中矿0	7.21	10.17	3.28
中矿1	10.06	9.16	4.32
中矿2	9.52	11.24	4.78
中矿3	8.76	12.34	4.83
中矿4	7.43	13.12	4.36
中矿5	6.32	31.16	8.80
尾矿	36.03	3.14	5.06
原矿	100.0	22.38	100.0

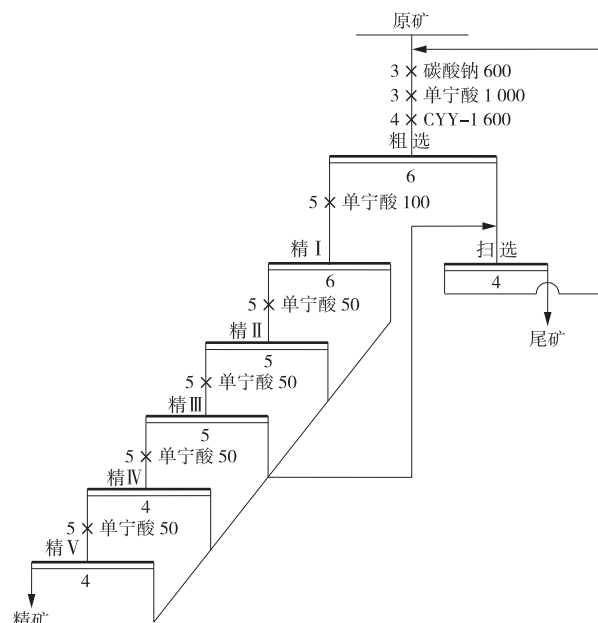


图8 闭路试验流程

Fig. 8 Flowsheet of closed-circuit tests

表6 闭路试验结果

产品名称	产率	CaF_2 品位	CaF_2 回收率
精矿	17.13	96.59	73.94
尾矿	82.87	7.03	26.06
原矿	100.0	22.38	100.0

4 结论

1)经过分析,该矿萤石含量为 22.38% ,属于低品位碳酸盐型萤石矿,脉石矿物主要为方解石、白云母,还有微量的石英、白云石和白钨矿等矿物。

2)在常温、矿浆pH值为 8.1 、抑制剂单宁酸采用分步少量多次添加,总用量 $1\ 300\text{ g/t}$ 、CYY-1用

量为 600 g/t 的条件下采用一粗一扫五精的闭路试验流程,获得了 CaF_2 品位 96.59%、 CaF_2 回收率 73.94% 的萤石精矿。

3)自主研发的脂肪酸类萤石捕收剂 CYY-1 化学性能稳定,耐低温,水溶性好,适应性强。固定矿浆 pH 值为 8.1,在捕收剂 CYY-1 与抑制剂单宁酸共同作用下,能较好地实现萤石与方解石的高效分离,为此类低品位碳酸盐型萤石矿的综合开发和利用提供技术参考。

参考文献

- [1] 李强,李奇勇,张银英. 福建某铅锌尾矿中萤石的选矿回收试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2017(2): 29-32.
LI Qiang, LI Qiyong, ZHANG Yinying. Experimental research on comprehensive recovery of fluorite from a lead-zinc tailings in Fujian [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(2): 29-32.
- [2] 张晓峰,朱一民,周菁,等. 细粒难选石英型萤石矿低温浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015(2): 39-43.
ZHANG Xiaofeng, ZHU Yiming, ZHOU Jing, et al. Low temperature flotation experiment study of a certain fine-grained refractory quartz-type fluorite ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(2): 39-43.
- [3] 金赛珍,欧乐明,石晴. 溶液中阴离子对萤石和方解石可浮性的影响[J]. 中国有色金属学报,2019,29(6): 1324-1330.
JIN Saizhen, OU Leming, SHI Qing. Effect of negative ions in solution on flotation behavior of fluorite and calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1324-1330.
- [4] 车丽萍. 新型药剂在萤石与方解石、重晶石、石英浮选分离中的应用[J]. 有色金属(选矿部分),2000(6): 36-40.
CHE Liping. Application of new reagent in flotation separation of fluorite from calcite, barite and quartz[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2000(6): 36-40.
- [5] 张旺,张国范,陈文胜,等. 某碳酸盐型萤石矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2014(4): 48-52.
ZHANG Wang, ZHANG Guofan, CHEN Wensheng, et al. Research on the flotation process of a carbonate type fluorite ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(4): 48-52.
- [6] 林东. 碳酸盐型萤石矿浮选选择性抑制及机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
LIN Dong. Study on selective inhibition and mechanism of flotation of carbonate fluorite ore [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [7] 陈建建. 含云母方解石型萤石浮选试验研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.
CHEN Jianjian. Experimental research on flotation of micaceous calcite-type fluorite [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2015.
- [8] 马贤健. 某石英型萤石矿浮选-粗选实验研究[J]. 河南科技, 2019(19): 131-133.
MA Xianjian. Study on flotation-rough separation of quartz fluorite ore [J]. Journal of Henan Science and Technology, 2019(19): 131-133.
- [9] 任海洋. 抑制剂对萤石与方解石浮选分离的影响及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
REN Haiyang. Effect and inhibitory mechanism of depressant on floatation of fluorite and calcite [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [10] 宋建文,刘全军,高扬,等. 某高钙石英型萤石矿浮选试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(1): 50-53.
SONG Jianwen, LIU Quanjun, GAO Yang, et al. Experimental study on flotation of quartz-fluorite ore with high calcium [J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(1): 50-53.
- [11] 王东,林东,聂光华. 某碳酸盐型萤石矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(5): 40-43.
WANG Dong, LIN Dong, NIE Guanghua. Experimental study on flotation technology for carbonate-type fluorite ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(5): 40-43.
- [12] 李琅琅,李梅,高凯,等. 白云鄂博萤石与稀土浮选分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(3): 43-46.
LI Langlang, LI Mei, GAO Kai, et al. Experimental study on flotation separation of fluorite and rare earth from Bayan Obo mine [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(3): 43-46.
- [13] 张旺. 萤石与方解石浮选分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
ZHANG Wang. Study on the flotation separation of fluorite and calcite [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [14] 张校熔. 洛阳燕子坡萤石矿浮选工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
ZHANG Xiaorong. Technological research on floatation of fluorite from Yangzipo in Luoyang [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [15] 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.
ZHANG Guofan, DENG Hong, WEI Keshuai, et al. The effect of acidized sodium silicate on flotation separation of fluorite and calcite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(1): 80-82.