

# 方解石-重晶石-萤石型矿石分选研究进展

何天渔<sup>1</sup>,任子杰<sup>1,2</sup>,高惠民<sup>1,2</sup>

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院,湖北 武汉 430070;

2. 武汉理工大学矿物资源加工与环境湖北省重点实验室,湖北 武汉 430070)

**摘要:**作为国家战略型矿物,萤石在很多领域都有应用,对国家的经济建设非常重要。虽然我国的萤石矿储量位居世界前列,但年产量高、出口量大且独立矿床储产比低,这就使得在控制出口量的同时,如何提高伴生萤石矿物的回收率成为了目前急需解决的问题。随着易选的萤石矿日益枯竭,难选的伴生萤石矿受到了越来越多的关注,而由于萤石、重晶石和方解石分离困难,这类矿石也是世界公认的难选伴生萤石矿之一。目前尚缺乏对这类矿石的系统性研究,也没有适用于连续生产的分选方法。近年来对方解石-重晶石-萤石型矿石分选方法的研究主要集中在浮选和重选两个方面。文章从浮游选矿和重力选矿两个方面,对该类矿石的分选方法研究进展进行了综述,为进一步的研究提供参考。

**关键词:**萤石;重晶石;方解石;浮选;重选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.001

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0001-04

萤石是一种用途广泛的矿物,作为助熔剂在冶金行业应用最多,我国每年用于该行业的萤石约占总用量的70%<sup>[1]</sup>。同时萤石也是氟化工基本原料—氢氟酸的主要来源,并在玻璃、陶瓷和水泥等建筑材料的生产中起着关键性的作用。随着科学技术的发展,当今萤石已不仅在传统的冶金行业、氟化工和建材行业上有应用,在轻工、光学、雕刻甚至国防等领域都有广泛的应用。我国2013年萤石储量占全球的10.0%,而该年产量却占全球的64.2%<sup>[2]</sup>,储产比较低,所以开发伴生的萤石矿越来越重要,包括重晶石-萤石矿和方解石-重晶石-萤石矿,后者较前者更难分选。由于这类矿石的嵌布粒度普遍较细,且工艺的局限性导致其难以用重选分离,工业上多采用浮选工艺。而萤石、重晶石和方解石的天然可浮性相近,给浮选作业带来很大困难。

我国萤石储量仅次于南非和墨西哥,但CaF<sub>2</sub>品位为80%以上的萤石富矿储量不到1000万t,大部分是品位为30%~40%的贫矿。目前已探明的莹

石矿区70%以上集中在湖南、浙江、内蒙古、福建和江西几个省,其中以武陵山区为代表,该地区是我国萤石-重晶石共(伴)生矿的主产区,萤石储量3000万t以上,重晶石2500万t以上,但该区域90%以上的萤石矿都与重晶石共生,且两者含量相加接近90%,脉石主要为方解石,是典型的方解石-重晶石-萤石型矿石,选别难度较大,目前选用浮选法处理。具有代表性的还有贵州沿河地区的萤石矿,目前采用重浮联合的分离法处理。

## 1 浮游选矿

### 1.1 工艺流程

目前对于浮选萤石-重晶石-方解石共生矿的主要方法有优先浮选法(抑制重晶石和方解石浮选萤石为主)和混合浮选法(先将萤石和重晶石混合浮选,再抑制重晶石浮选萤石)两种,但前一种方法由于重晶石比重大,且被抑制后很难再活化,导致重晶石可浮性较差,难以获得较高的重晶石回收率,所以目前该种矿石的浮选研究主要集中在混合浮选

收稿日期:2016-05-30;改回日期:2016-06-27

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(2016IVA048)

作者简介:何天渔(1994-),男,学生。

通信作者:任子杰(1987-),男,博士,讲师,研究方向为矿物材料及选矿。E-mail:renzijie@whut.edu.cn。

上<sup>[3]</sup>。在设计浮选流程时,适当地增加精选次数<sup>[4]</sup>是提高萤石精矿品位的重要方法,但过多精选次数会导致萤石的回收率下降,而且由于萤石和重晶石均为目的矿物,所以一般会在流程中加入扫选作业,减少有用矿物的损失,提高其回收率。

### 1.2 捕收剂和抑制剂

常规条件下,萤石和方解石的浮选回收率都在 80% 以上,很少用到活化剂;而浮选所用的捕收剂都有较好的起泡性,所以起泡剂的应用也比较少。因此对该类矿物的浮选药剂研究主要集中于捕收剂和抑制剂方面。

在萤石-重晶石-方解石型共生矿的浮选分选中,最常用的捕收剂有油酸及部分油酸盐、烷基硫酸钠、环烷酸和氧化石蜡皂等,其中油酸由于价格低廉应用较广,其衍生的油酸钙胶体捕收剂在 10 ~ 20 nm 的距离内会对萤石产生较强的吸附作用,并克服静电斥力,而这种强吸附作用在方解石上没有被发现,所以有一定的选择性<sup>[5]</sup>。还有试验证明<sup>[6]</sup>,增强型的环烷酸钠可以大大降低浮选分离时所需较高的矿浆温度,同样有利于降低生产成本。研究表明<sup>[7]</sup>,浮选萤石、重晶石、方解石所需要的油酸用量从小到大依次为:萤石、重晶石和方解石,并且每种矿物的可浮性先随油酸用量的增加而增加,达到一定值以后,继续增加油酸用量则可浮性小幅下降,这是由于在 pH 值等条件一致的时候,萤石、重晶石和方解石都存在一个完全浮游所需的最小用量,并且一旦油酸量超过临界值,就会发生临界抑制效应。而又因为方解石的溶度积比萤石和重晶石的溶度积都要大,溶解产生的大量  $\text{Ca}^{2+}$  与油酸阴离子产生沉淀,所以方解石必须要在碱性条件下,用较大量的油酸才能完全浮游。

相对于捕收剂,对抑制剂的研究更多,因为只有使用选择性高的抑制剂,才能有效地把萤石和重晶石分离。同时由于萤石精矿  $\text{CaF}_2$  品位要求 (>97%) 高于重晶石的精矿  $\text{BaSO}_4$  品位要求 (>92%), 所以一般是抑制重晶石浮选萤石。应用较多的抑制剂有聚合碳水化合物、无机盐和混合抑制剂三大类<sup>[8]</sup>, 由于价格低、产量大,工业上应用最多的抑制剂有淀粉、糊精、水玻璃、硫酸盐和碳酸钠等,其中碳酸钠还有调整矿浆 pH 值的作用。而新型抑制剂(如 DZ-2 高效选择性抑制剂<sup>[9]</sup>)和各种混合抑制剂(如苛性淀粉和硫酸钠水溶液制成的 SDF 抑制剂<sup>[10]</sup>,以及磺化没食子酸与六偏磷酸钠的混合物配制成的水溶液<sup>[11]</sup>等)的研究也有了一定的进展,并且它们都有较为优异的性能。

以水玻璃抑制剂为例,有研究表明<sup>[12]</sup>,随着水玻璃用量的增加,重晶石受到抑制,萤石精矿的  $\text{CaF}_2$  品位上升,但由于萤石也受到了抑制,回收率也随之下降。而对于一些新型的高选择性抑制剂,虽然也有这个规律,但随着抑制剂用量的增加,萤石的回收率并没有明显的下降。因此必须针对不同矿物的性质确定相应的抑制剂用量。

对于萤石-重晶石-方解石型共生矿中的方解石,由于其对油酸等脂肪酸类捕收剂表现出良好的可浮性,特别是方解石含量较高的时分离更困难,单纯地用水玻璃不能有效抑制其活性,应加入无机抑制剂或使用改性水玻璃。常用的抑制剂有碳酸钠和酸化水玻璃等,其中碳酸钠的用量对萤石的回收率影响不大,且碳酸钠用量过大会使方解石的去除率下降<sup>[13]</sup>。

### 1.3 矿浆 pH 值

在对这类共生矿物的分离方法的研究中<sup>[14]</sup>,冰醋酸可以选择性地溶解方解石,并且考虑到虽然溶解后的  $\text{Ca}^{2+}$  在溶液会产生同离子效应,进而减少冰醋酸对  $\text{CaF}_2$  的溶解,但准确控制 pH 值有利于萤石的浮选,该研究结果显示,使用 10% 的冰醋酸分离效果最好。

资料表明,萤石、重晶石和方解石的零电点分别为 6.2、3.2 和 5.5,只有当 pH 值小于零电点即 pH 值较低的时候,矿物表面才带正电,并靠静电力吸附油酸阴离子,同时形成于矿物表面的油酸盐沉淀还对矿物有粘接作用<sup>[15]</sup>,这是一种物理吸附。而当 pH 值较高时,油酸则通过形成多层油酸钙来吸附矿物,且多层油酸钙与萤石的积聚现象要比其与方解石明显<sup>[16]</sup>,即以化学吸附为主。但由于方解石的溶度积比萤石和重晶石大得多溶解产生的大量  $\text{Ca}^{2+}$  会与油酸阴离子反应产生沉淀,使得油酸对方解石的物理吸附作用不明显,主要是化学吸附,并且在强碱条件下可浮性才好<sup>[7]</sup>。相比之下,萤石和重晶石都有一个可浮性最好的 pH 值范围,这样的酸碱度下油酸和矿物之间既有物理吸附又有化学吸附,共同作用达到最好的吸附效果。研究表明<sup>[7]</sup>,萤石和重晶石可浮性相近,其可浮性最好的范围在中性 pH 值附近,并且这个范围随着油酸用量的增大而增大,方解石则只有在强碱条件下(pH 值>10)可浮性才能达到最好,并且 pH 值继续升高可浮性不会有衰减。

在以 SDS(十二烷基硫酸钠)为捕收剂的试验中<sup>[17]</sup>,SDS 与萤石反应形成十二烷基硫酸钙而形成化学吸附的同时,也有静电吸附,其中化学吸附在

PH<7 的时候较为明显,而方解石与 SDS 主要以静电相互作用为主,所以优先浮选萤石的 pH 值以 7 以下为宜。

综上,控制各步的矿浆 pH 值,对最终的浮选效果至关重要,应该根据所选浮选药剂确定各矿物可浮性最好的 pH 值。

#### 1.4 磨矿粒度

在对武陵山区萤石矿的浮选试验研究中发现<sup>[18]</sup>,随着-0.074 mm 粒级含量的提高,萤石回收率升高,但磨矿粒度过细的时候回收率又有一定程度的下降,同时精矿的品位也随着-0.074 mm 粒级含量的增大而降低,这是由于过磨的微细粒优先吸附药剂,且吸附无选择性,在目的矿物与脉石矿物表面的吸附效果相近。同时磨矿越细耗能越高,所以需要根据矿石性质权衡精矿品位、回收率与磨矿成本的高低。

## 2 重力选矿

### 2.1 单一重选

对于结晶度较大的矿石,仅采用重选就能得到品位较高的精矿,但对于粒度较小且分布不均匀的矿石则难以达到很好的效果。由于重庆黔江地区的重晶石-萤石矿重晶石结晶较粗,所以采用跳汰-螺旋溜槽-摇床的重选工艺可获得品位为 92.51% 的重晶石精矿<sup>[19]</sup>,设备简单,分离成本较低,但回收率仅为 73.76%,且尾矿中有大量萤石矿残留,经济效果不佳。

### 2.2 重-浮联合

由于矿石性质的限制,国内目前单独使用重选的案例很少,常使用重选加浮选联合分选流程,可以在获得较高品位重晶石精矿的同时回收伴生的萤石<sup>[13,19]</sup>,对于重晶石含量较高的矿石可以使用这种方法,但是较为复杂的流程导致该方法投资大、成本高、管理较困难。

## 3 结 语

虽然我国萤石储量位居世界前列,但用量大、出口量大,使得必须在合理开采的基础上研究更高效、经济的难选伴生萤石矿的分选方法。对于浮选分离萤石、重晶石和方解石的方法,研究主要集中在抑制剂的种类、用量以及浮选过程的溶液化学条件等方面,但研究较为分散,缺乏系统性的研究,且大多停留在实验室试验阶段,在实际的连续生产中较难发挥作用。所以在前人研究的基础上为该类矿石的

选别方法做出系统性的实验室研究与连选研究,并获得稳定的选别指标,是复杂难选萤石矿必须解决的课题。

### 参考文献:

- [1] 卢冀伟,王乃玲,印万忠,等. 我国萤石矿选矿进展与展望[A]. 中国采选技术十年回顾与展望[C]. 2012. 6.
- [2] Sally Jewell, Suzette M. Kimball. Mineral Commodity Summaries 2014[R]. Reston, Virginia: U. S. Geological Survey, 2014.
- [3] 曾小波,刘人辅,张新华. 萤石重晶石共生矿综合利用技术研究[J]. 非金属矿, 2012; 27-28, 31.
- [4] 宋常青. 白云鄂博氧化矿尾矿中萤石资源回收试验研究[A]. 中国稀土学会采选专业委员会 2012 年中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会论文集[C]. 国家稀土学会地采选专业委员会, 2012. 5.
- [5] Keqing Fa, Tao Jiang, Jakub Nalaskowski, Jan D. Miller. Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation[J]. Langmuir, 2003(19): 10523-10530.
- [6] Y. Zhang, S. Song. Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme[J]. Minerals Engineering, 2003(16): 597-600.
- [7] 岳成林. 萤石、重晶石和方解石的可浮性研究[J]. 化工矿物与加工, 2001(09): 8-10.
- [8] 爱格列斯 M A. 浮选调整剂[M]. 北京:冶金工业出版社, 1982. 20-22.
- [9] 巨星,杨晓军,张才学,等. 新型药剂 DZ-2 在某萤石-重晶石分离试验中的应用[J]. 现代矿业, 2015(2): 105-106.
- [10] 张德海,周训华. 萤石与重晶石浮选分离的新型抑制剂[J]. 化工矿物与加工, 2000(9): 1-3.
- [11] 巨星,杨晓军,张巍,等. 萤石重晶石共生伴生矿浮选分离药剂[P]. 中国:CN105149109A, 2015-12-16.
- [12] 高起方. 稀土尾矿中萤石和重晶石的高效富集与分离试验研[J]. 矿产综合利用, 2015(2): 64-66, 80.
- [13] 聂光华,孙体昌,鹿必阳,等. 重晶石-萤石矿重选尾矿碳酸盐脱除试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2013: 18-20, 24.
- [14] 王峰,倪海燕. 萤石重晶石方解石共生非金属矿物分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2013: 449-455.
- [15] Schubert H., Baldauf H., Kramer H., Schoenherr J. The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1990(30): 185-193.
- [16] Giesecke E. W., Harris P. J., Study of the selective flotation of fluorite from calcite by the use of a single bubble-stream microflotation cell[J]. Council for Mineral Technology, 1985(1): 269-277.
- [17] Takamori T., Tsunekawa M. Separation of calcite from fluo-

rite ore by the adsorption-washing-flotation method [J].  
CIM, 1983(1):1-12.

试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2015:13-15.

[18] 陶世杰, 喻福涛, 高惠民, 等. 武陵山区典型萤石矿选矿

[19] 韩远燕. 重庆黔江区重晶石-萤石共生矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.

## Development of the Investigation on the Progressing of Fluorite-calcite-barite Ore

He Tianyu<sup>1</sup>, Ren Zijie<sup>1,2</sup>, Gao Huimin<sup>1,2</sup>

(1. School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China;

2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** As a national strategic mineral, fluorite can be used in many fields, and it is important for the country's economic development. The reserves of fluorite in China is larger than most of other countries in the world, but the high yield, the large quantities of export and the low proportion of reserves and yield made the question that how to control the export and improve the recovery rate of associated fluorite minerals became urgent. As the fluorite ore which is easy to purify is increasingly depleted, the fluorite ore which is had to purify has been more and more attention, and because the separation of fluorite, barite and calcite is so hard that this kind of ore has been considered to be one of the ore which is had to purify. There is no systematic study of this kind of ore and also no purification methods suitable to continuous production. In recent years, there were many researches on the purification method of fluorite from calcite and barite, mainly focused on flotation and gravity concentration. This paper summarized the progress in research on purification methods of this kind of ore in two aspects of flotation and gravity separation, and provided a reference for further research.

**Keywords:** Fluorite; Barite; Calcite; Flotation; Gravity separation

(上接 12 页)

## Research Status on Grinding and Re-separation of Coking Middlings

Zhu Zhanglei<sup>1</sup>, Zhang Chengan<sup>2</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. Taiyuan Heating Power co., Taiyuan, Shanxi, China)

**Abstract:** The storage and use status of coking coal resources in China were described, the trend of recycling the qualified coking coal from coking middlings and making full use of the existing resources is imperative. The research status on grinding and re-separation status of coking middlings were introduced from the coal quality analysis, the grinding exploring (including the pretreatment) and the separation method. The advantages and disadvantages of different separation methods were compared. Clay minerals are mainly minerals in coal, distributing in the organic components at the particle size of 5 ~ 30  $\mu\text{m}$  mostly. Suitable grinding pretreatment not only promotes dissociation between minerals and organic components in coal, but also is conducive to reduce the ash content. On the condition of low cleaned coal yield relatively, the rough grinding has lots of advantages, including low grinding energy consumption, low reagent consumption, avoiding over grinding effectively, simple process etc. Although the recovery rate of clean coal is little higher by the deep grinding, but it usually leads to huge energy consumption, huge reagent consumption, and other shortcomings. All factors taken into account, the sheet of pretreatment-coarse grinding-coarse flotation and cleaning flotation is considered as one of effective and feasible ways to recycle the coking middlings.

**Keywords:** Coking middlings; Grinding; Flotation.