从龙泉浮选尾矿中回收萤石

曹占芳[1,4] 金火荣[2] 周金城[2] 宋 英[3] 钟 宏[1,4*] 刘广义[1,4] 王 帅[1,4] 夏柳荫[1,4]

(1 中南大学 化学化工学院，湖南 长沙 410083；2 龙泉磅矿有限责任公司，浙江 龙泉 323706；3 浙江工业大学 药学院，浙江 杭州 310014；4 中南大学 有色资源化学教育部重点实验室，湖南 长沙 410083)

摘 要 试验所用浙江龙泉萤石尾矿有用矿物为萤石，脉石矿物以石英为主，并有方解石及少量的绢云母、铁质物。采用高效萤石捕收剂KY-2以及粗精矿再磨、6次精选、中矿返回再磨工艺流程能取得较好的选矿指标：CaF_2品位为98.40%，二氧化硅为0.75%，CaF_2回收率为93.24%。

关键词 萤石 浮选 石英 捕收剂 尾矿

中图分类号：TD926.4+2 文献标识码：A 文章编号：1000-8098(2011)06-0023-03

Comprehensive Recovery of Fluorite from Longquan Flotation Tailings

Cao Zhanfang[1,4] Jin Huorong[2] Zhou Jincheng[2] Song Ying[3] Zhong Hong[1,4*] Liu Guangyi[1,4] Wang Shuai[1,4] Xia Liuyin[1,4]

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083 ; 2 Longquan Fluorspar CO., LTD., Longquan, Zhejiang 323706; 3 College of pharmaceutical science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014; 4 Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Central South University, Changsha, Hunan 410083)

Abstract The mineral available for comprehensive recovery from the longquan flotation tailings is fluorite, quartz was the major phase of the gangue, minor amounts of calaite, sericite and ferric mineral were also present. According to the characteristic of Longquan fluorite ore, fluorite flotation tests have been investigated by using KY-2. The test results show that high grade fluorite concentrate which contains 98.40% CaF_2, 0.75% SiO_2 can be acquired by using a flotation flowsheet consisting of regrinding and six stage cleaning, and the recovery of CaF_2 is 93.24%.

Key words fluorite calcite flotation process collector agent tailings

浙江龙泉磅矿有限公司现有尾矿约100万t，每年新增尾矿约5~6万t。要利用这些尾矿资源，必须针对性地开展攻关研究，研发出适合于该尾矿性质的实用新技术，降低尾矿再选和再处理的成本，提高产品的附加值[1-4]。本实验对浙江龙泉磅矿有限公司萤石尾矿的处置问题，以及再浮选工艺进行了较深入研究。结果表明，以中南大学化工冶金研究所开发的新型药剂KZ-2为抑制剂，KY-2为捕收剂，采用粗精矿再磨再选获得CaF_2品位超过97%、回收率超过90%的萤石精矿，实现了萤石尾矿资源的综合开发利用。

1 实验部分

1.1 *原矿性质* 对萤石尾矿的主要元素进行了分析，结果见表1。由表1可知，该萤石尾矿主要有用矿物为萤石，脉石矿物以石英为主，并有方解石及少量的绢云母、铁质物，微量的硫化物——黄铁矿。萤石(CaF_2)含量约30%，比重为3.18，硬度为4。组成矿石的萤石呈半自-自形及它形柱状，彼此紧密镶嵌或与石英组成显微粒状镶嵌结构、花岗变晶镶嵌结构，部分单一的萤石晶体紧密镶嵌，呈脉状或重结晶，组成粒状结构[5]。

表1 萤石尾矿多元素分析

化学成分	CaF_2	$CaCO_3$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
含量/%	30.33	3.33	61.32	3.65	0.66

1.2 *试验方法* 试验过程中，每次取矿样500 g，在XMB Φ200×400锥形球磨机中进行磨矿，磨矿矿浆质量分数为50%。浮选作业中，粗选采用1.5 L XFD-63型单槽浮选机，精选采用0.5 L XFD-63型单槽浮选机，浮选温度为28~35 ℃。试验所用油酸、碳酸钠等常规浮选药剂均为工业级；所用药剂KZ-2、KY-2为中南大学化工冶金研究所开发的新型石英抑制剂和萤石捕收剂，其中KZ-2为改性水玻璃，KY-2为油酸与某种螯合化合物的复配捕收剂。

2 结果及分析

2.1 *磨矿细度及KZ-2添加点试验* 磨矿细度及KZ-2添加试验流程见图1，试验条件及结果见表2。由表2可知，尾矿库中的尾矿直接浮选难以形成矿化泡沫，不能回收萤石；在磨矿细度-0.074 mm为50.04%~56.06%时，油酸和KY-2两种捕收剂下萤石回收率均超过90%，但-0.074 mm占56.06%时取得的指标更好，尾矿中萤石的含量较低，后续试验选

收稿日期：2011-09-23

基金项目：浙江省重大科技专项基金资助项目(2010C13016)，中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(2011QNZT050)，国家自然科学基金资助项目(21106188)。

*通讯作者：Tel: 0731-88836603。

定磨矿细度为 -0.074 mm 占 56.06 %，在该磨矿细度下，KZ-2 加在球磨或粗选对萤石浮选影响很小。

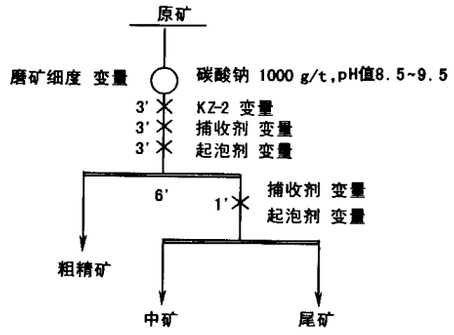


图1　开路条件试验流程

表2　磨矿细度及KZ-2添加点试验条件及其结果

试验条件	产品	产率/%	CaF_2 品位/%	CaF_2 回收率/%
磨矿：不磨矿，尾砂直接选	粗精矿			
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	泡沫空，浮选不矿化，		
油酸 360 g/t	尾矿	无精矿		
扫选：没有扫选	原矿			
磨矿：-0.074 mm 占 50.04 %	粗精矿	38.84	84.71	90.94
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	1.41	54.36	2.36
油酸 360 g/t	尾矿	63.75	3.41	6.70
扫选：油酸 70 g/t	原矿	100.00	32.45	100.00
磨矿：-0.074 mm 占 56.06 %	粗精矿	34.66	84.09	91.23
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	2.21	50.21	3.47
油酸 360 g/t	尾矿	63.13	2.68	5.30
扫选：油酸 70 g/t	原矿	100.00	31.95	100.00
磨矿：-0.074 mm 占 56.06 %	粗精矿	34.57	86.53	91.29
KZ-2 1000 g/t	中矿	2.20	52.65	3.54
粗选：油酸 360 g/t	尾矿	63.23	2.68	5.17
扫选：油酸 70 g/t	原矿	100.00	32.77	100.00
磨矿：-0.074 mm 占 50.04 %	粗精矿	35.75	81.05	92.63
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	1.33	57.77	2.46
KY-2 360 g/t	尾矿	62.92	2.44	4.91
扫选：KY-2 60 g/t	原矿	100.00	31.28	100.00
磨矿：-0.074 mm 占 56.06 %	粗精矿	34.23	85.61	93.63
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	1.89	47.78	2.89
KY-2 360 g/t	尾矿	63.88	1.71	3.49
扫选：KY-2 60 g/t	原矿	100.00	31.30	100.00

2.2　捕收剂种类及用量试验　捕收剂种类及用量试验流程见图 1，试验结果见表 3。由表 3 可知，KY-2 捕收能力比油酸更强，能充分回收萤石连生体，在相同用量条件下，其能取得更高的粗精矿回收率和更低的尾矿萤石含量，且粗精矿萤石品位相差不大；与 KY-2 用量为 720 g/t 相比，KY-2 用量为 360 g/t 时萤石回收率相差不大，但粗精矿中萤石品位更高。初步确定粗选 KY-2 用量为 360 g/t、扫选为 60 g/t。

表3　捕收剂种类及用量试验条件及结果

捕收剂种类及用量	产品	产率/%	CaF_2 品位/%	CaF_2 回收率/%
磨矿：-0.074 mm 占 56.06 %	粗精矿	34.66	84.09	91.23
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	2.21	50.21	3.47
KY-2 360 g/t	尾矿	63.13	2.68	5.30
扫选：油酸 70 g/t	原矿	100.00	31.95	100.00
磨矿：-0.074 mm 占 56.06 %	粗精矿	34.23	85.61	93.63
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	1.89	47.78	2.89
KY-2 360 g/t	尾矿	63.88	1.71	3.49
扫选：KY-2 60 g/t	原矿	100.00	31.30	100.00
磨矿：-0.074 mm 占 56.06 %	粗精矿	37.80	76.18	94.98
粗选：KZ-2 1000 g/t，	中矿	1.60	30.23	1.60
KY-2 720 g/t	尾矿	60.59	1.71	3.42
扫选：KY-2 120 g/t	原矿	100.00	30.32	100.00

2.3　粗精矿再磨再选试验　再磨细度试验流程见图 2，试验结果见表 4。由表 4 可知，磨矿细度 -0.038 mm 为 76.63 % 时，粒度为 +0.076 mm 的产品中萤石回收率只占 0.92 %，且其 CaF_2 品位与粒度为 +0.076 mm 的产品相差明显。因此，确定再磨粒度为 -0.038 mm 占 76.63 %。

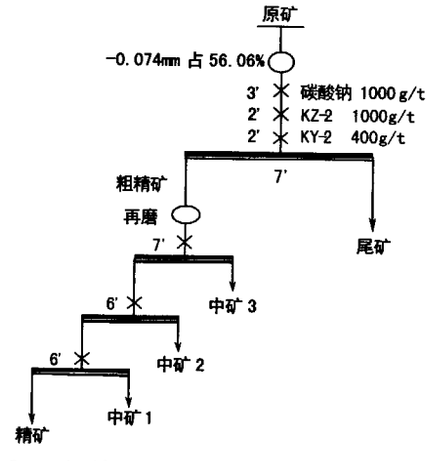


图2　粗精矿再磨和精选条件试验流程

表4　再磨细度及萤石分布结果

再磨时间/min	产品	产率/%	CaF_2 品位/%	CaF_2 回收率/%
4	-0.038	69.15	75.81	69.73
	+0.038~0.076	28.27	73.86	27.78
	+0.076	2.58	72.88	2.50
	粗精矿	100	75.18	100.00
5	-0.038	76.63	75.81	76.18
	+0.038~0.076	22.32	78.25	22.90
	+0.076	1.06	66.30	0.92
	粗精矿	100.00	76.25	100.00
6	-0.038	81.38	77.27	80.88
	+0.038~0.076	17.89	80.15	18.44
	+0.076	0.73	72.15	0.68
	粗精矿	100.00	77.75	100.00

2.4　闭路试验　全流程闭路试验流程见图3,试验结果见表5。由表5可知,采用高效萤石捕收剂KY-2以及粗精矿再磨、6次精选、中矿返回再磨工艺流程取得了较好的闭路选矿指标:CaF_2品位为98.40%,二氧化硅为0.750%,CaF_2回收率为93.24%。萤石精矿的X衍射分析结果见图4。由图4可知,所得产品是比较干净的CaF_2。

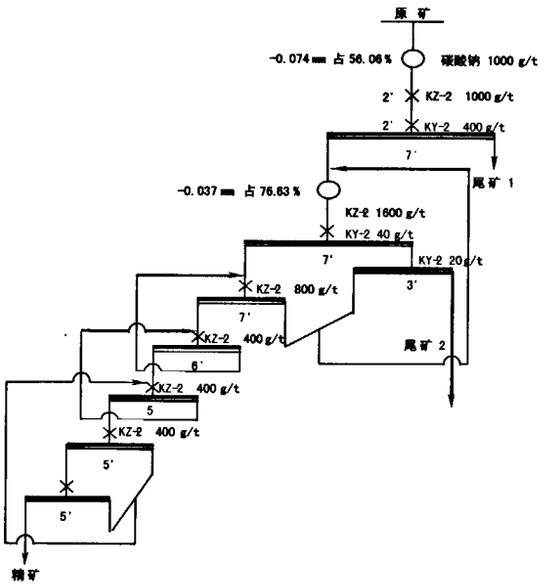


图3　全流程闭路浮选试验流程

表5　闭路试验结果

产品	产率/%	CaF_2品位/%	CaF_2回收率/%	SiO_2品位/%
精矿	27.54	98.40	93.24	0.75
尾矿2	9.03	7.72	2.40	
尾矿1	63.43	1.20	4.36	
原矿	100.00	29.06	100.00	

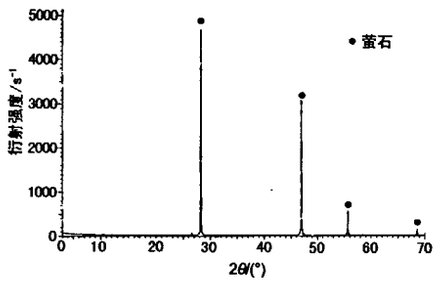


图4　浮选精矿X衍射分析图

3　结论

对于浙江龙泉砩矿有限公司萤石尾矿,采用高效萤石捕收剂KY-2以及粗精矿再磨、6次精选、中矿返回再磨工艺流程能取得较好的选矿指标:CaF_2品位为98.40%,二氧化硅为0.75%,CaF_2回收率为93.24%。

参考文献:

[1] S Song, A Lopez-Valdivieso, C Martinez-Martinez, et al. Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing[J]. Minerals engineering, 2006, 19(9): 912-917.

[2] W Aliaga, C H Sampaio, I A S Brum, et al. Flotation of high-grade fluorite in a short column under negative bias regime[J]. Minerals engineering, 2006, 19(13): 1393-1396.

[3] DONG Yanwu, JIANG Zhouhua, LIANG Lianke, et al. Hydrogen permeability of slags containing calcium fluoride[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(4): 1063-1067.

[4] ZHANG Jian-feng,HU Yue-hua,WANG Dian-zuo,XU Jing.Depressing effect of phenoxyl acetic acids on flotation of minerals containing Ca^{2+}/Mg^{2+} gangues[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(6): 763-767.

[5] 周文波,邓玉珍. 难选萤石矿矿石浮选工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2004 (3): 10-13.

(上接第22页) 附量,使膨胀石墨的高效吸油性能与TiO_2的光催化氧化性能有机结合。

4. 由于实验中所使用的紫外光波长属于阳光中的紫外部分波长范围内,因此TMEG有望发展成为直接利用空气中氧和太阳能降解有毒有害污染物的绿色光催化材料。松散的粉体结构能够自由分散,适用于多种环境场合,并在污染现场进行降解。使用后,通过一定方法能将油污脱附出来,实现循环利用。

参考文献:

[1] Toyoda M, Moriya K, Inagaki M. Sorption Mechanism of Heavy Oil into Exfoliated Graphite[C]. Euro carbon International Conference, Berlin, Germany, 2000, 7.

[2] 曹曼,欧阳福承,于健. 光催化氧化法处理焦化废水中难降解有机毒物的研究 [J]. 中国环境科学,1991,11(3):235-238.

[3] 赵文宽, 单榆林,方佑龄. 水面石油污染物的光催化降解 [J]. 催化学报,1999, 20(3):368-372.

[4] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechloination of PCB'S in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bull Environ Contain Toxical, 1976, 16: 697-706.

[5] Savoskin M V, Yaroshenko A P, Lazarev N I, et al. Using graphite intercalation compounds for producing exfoliated graphiteamorphous carbon-TiO_2 composites[J]. J Phy Chem Solids, 2006, 67: 1205-1207.

[6] 李冀辉, 贾志欣, 冯莉莉,等. 二氧化钛嵌入膨胀石墨材料制备 [J]. 非金属矿, 2006,29 (5):39-41.

[7] 黄绵峰,郑治祥,徐光青,等. 膨胀石墨负载纳米二氧化钛光催化剂的制备、表征与其光催化性能 [J]. 硅酸盐学报,2008,36(3):325-329,336.

从龙泉浮选尾矿中回收萤石

万方数据 WANFANG DATA 文献链接

作者： 曹占芳， 金火荣， 周金城， 宋英， 钟宏， 刘广义， 王帅， 夏柳荫， Cao Zhanfang， Jin Huorong， Zhou Jincheng， Song Ying， Zhong Hong， Liu Guangyi， Wang Shuai， Xia Liuyin

作者单位： 曹占芳,钟宏,刘广义,王帅,夏柳荫,Cao Zhanfang,Zhong Hong,Liu Guangyi,Wang Shuai,Xia Liuyin(中南大学化学化工学院,湖南长沙410083;中南大学有色资源化学教育部重点实验室,湖南长沙410083)， 金火荣,周金城,Jin Huorong,Zhou Jincheng(龙泉砩矿有限责任公司,浙江龙泉,323706)， 宋英,Song Ying(浙江工业大学药学院,浙江杭州,310014)

刊名： 非金属矿 ISTIC PKU

英文刊名： Non-Metallic Mines

年，卷(期)： 2011,34(6)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fjsk201106007.aspx