

# 包头某铁矿尾矿综合回收萤石试验研究<sup>①</sup>

刘春光<sup>1</sup>, 李宏静<sup>2</sup>, 王丽明<sup>2</sup>, 贾佳<sup>2</sup>, 苏然然<sup>3</sup>

(1.包钢矿业有限责任公司,内蒙古 包头 014030; 2.包钢集团矿山研究院(有限责任公司),内蒙古 包头 014030; 3.山东微山湖稀土有限公司,山东 济宁 277600)

**摘要:** 内蒙古包头某铁矿尾矿资源储量大,萤石( $\text{CaF}_2$ )含量低,其中脉石矿物铁白云石、方解石和重晶石与萤石可浮性相近,导致萤石回收难度较大。采用抑制剂 DKCS、抑制剂 FX-1、淀粉分别选择性抑制铁白云石、方解石和重晶石,并采用改性油酸 FH 为萤石捕收剂,实现了萤石与脉石矿物的有效分离,闭路试验获得了  $\text{CaF}_2$  品位 90.68%、回收率 64.69% 的萤石精矿,实现了该尾矿中萤石资源的综合回收。

**关键词:** 尾矿综合利用; 浮选; 抑制剂; 捕收剂; 萤石; 白云石; 方解石; 重晶石

中图分类号: TD98

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.019

文章编号: 0253-6099(2024)01-0084-05

## Experimental Study on Recovery of Fluorite from Tailings of Baotou Iron Mine

LIU Chunguang<sup>1</sup>, LI Hongjing<sup>2</sup>, WANG Liming<sup>2</sup>, JIA Jia<sup>2</sup>, SU Ranran<sup>3</sup>

(1. Baotou Iron and Steel Mining Co Ltd, Baotou 014030, Inner Mongolia, China; 2. Mining Research Institute of Baotou Steel (Group) Corp, Baotou 014030, Inner Mongolia, China; 3. Shandong Weishanhu Rare Earth Co Ltd, Jining 277600, Shandong, China)

**Abstract:** The tailings of an iron mine in Baotou, Inner Mongolia, contain fluorite resources with large reserve and low  $\text{CaF}_2$  grade. Unfortunately, the gangue minerals in the tailings, such as ankerite, calcite and barite, share similar floatability with fluorite, resulting in difficulty in fluorite recovery. With DKCS, FX-1 and starch introduced to depress ankerite, calcite and barite respectively, fluorite can be effectively separated from gangue minerals with modified oleate acid FH as the collector. It is shown that a closed-circuit test can result in a fluorite concentrate grading 90.68%  $\text{CaF}_2$  at 64.69% recovery, showing a comprehensive recovery of fluorite resources from the tailings.

**Key words:** comprehensive utilization of tailings; flotation; depressant; collector; fluorite; dolomite; calcite; barite

萤石又称作氟石,主要成分为  $\text{CaF}_2$ <sup>[1]</sup>,它是一种不可再生资源,是现代工业的重要矿物原料,被广泛应用于化工、冶金、建材、光学等领域,近年来逐步应用于新材料和新能源领域。2016年,萤石入选中国“战略性矿产目录”<sup>[2]</sup>。

美国地质调查局数据显示,世界萤石基础储量 4.7 亿吨,可开采储量 2.3 亿吨。其中南非、墨西哥、中国和蒙古萤石储量位列世界前四,这几个国家的萤石可开采量约占全球萤石总开采量的 49.6%。中国萤石基础储量占世界总量的 23.4%,探明可采储量仅占全球总量的 9.1%,产量达全球总产量的 55% 以上<sup>[3-5]</sup>。我

国萤石矿富矿少、贫矿多,单一萤石矿床储量较少,储量较大的多为共伴生型矿床。这类矿石性质复杂、矿物种类多、嵌布粒度细、选矿难度大,很多共伴生萤石资源并未得到有效利用<sup>[6-9]</sup>。随着萤石资源逐步开采,我国单一型萤石矿资源逐年减少,难以满足现阶段工业发展对萤石资源的需求,共伴生型萤石资源的回收利用已成为我国萤石资源回收的发展趋势<sup>[3]</sup>。

内蒙古包头某铁矿尾矿量大,萤石品位较低,脉石矿物包含铁白云石、方解石、重晶石、云母等,脉石矿物与萤石嵌布紧密且粒度较细。采用浮选法回收萤石矿物时,由于矿石中白云石、方解石、重晶石与萤石

① 收稿日期: 2023-09-06

作者简介: 刘春光(1970—),男,辽宁昌图人,高级工程师,主要从事黑色金属选矿生产及非金属萤石技术研究开发。E-mail: 13739973588@163.com

可浮性相近<sup>[10-13]</sup>,且脉石矿物含量显著高于萤石,萤石回收难度较大。本文针对该矿石特性,开发了两段浮选工艺,采用白云石、方解石和重晶石的高效抑制剂,配合高选择性的改性油酸作为萤石捕收剂,既合理回收了包头铁矿尾矿中的萤石矿物,同时也降低了浮选成本。

## 1 试验原料性质及试验方法

### 1.1 试验原料

试验原料取自内蒙古包头某铁矿磁选后的尾矿(以下称原矿),其化学多元素分析结果见表 1,矿物组成分析结果见表 2。由表 1~2 可知,原矿中萤石含量 9.50%,具有可回收价值的矿物主要为萤石,脉石矿物主要为铁白云石、方解石、重晶石、黄铁矿、云母、长石、闪石等,该尾矿萤石回收难度较大,为难选矿石。

表 1 原矿化学多元素分析结果(质量分数) %

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaSO <sub>4</sub>	TFe	SiO <sub>2</sub>
9.50	13.11	10.34	0.90	1.96	8.94	8.55

表 2 原矿矿物组成分析结果(质量分数) %

萤石	磁铁矿	铁白云石	方解石	菱铁矿	磷灰石	钠长石	绿钙闪石	黄铁矿
9.15	3.98	45.07	8.65	1.28	1.38	1.19	0.59	2.28
石英	重晶石	紫苏辉石	黑云母	钾长石	金云母	金红石	铁透闪石	天青石
1.22	2.30	3.80	6.26	2.79	3.81	1.19	0.85	0.65

### 1.2 试验试剂

试验所用药剂主要包括硫酸铜(硫化矿活化剂,配制成质量浓度 2% 的溶液使用)、丁黄药(硫化矿捕收剂,配制成质量浓度 2% 的溶液使用)、碳酸钠(pH 值调整剂,配制成质量浓度 10% 的溶液使用)、草酸(pH 调整剂,配制成质量浓度 5% 的溶液使用)、DKCS(白云石抑制剂,主要有效成分为聚羧酸,购于山东诺辉化工有限公司,配制成质量浓度 2% 的溶液使用)、FX-1(方解石抑制剂,主要成分为单宁酸,购于山东汶河新材料有限公司,配制成质量浓度 2% 的溶液使用)、可溶性淀粉(重晶石抑制剂,配制成质量浓度 2% 的溶液使用)、油酸(萤石捕收剂,直接使用)、皂化油酸(萤石捕收剂,配制成质量浓度 2% 的溶液使用)、改性油酸 FH(萤石捕收剂,购于湖南复多资源科技有限公司,直接使用)。

### 1.3 试验方法

从包头铁矿尾矿中回收萤石的试验原则流程见图 1。试验在 XFD 型挂槽式浮选机上进行,首先称取一定质

量原矿,倒入磨机,磨矿质量浓度 60%,调节磨矿时间,磨至矿石单体解离。将磨好的矿浆倒入浮选槽,注入所需浮选用水,按浮选流程加药浮选。浮选后精矿、尾矿分别过滤、烘干、称重、制样,化验 CaF<sub>2</sub> 含量,计算产率和回收率,闭路试验精矿进行有害杂质含量分析。

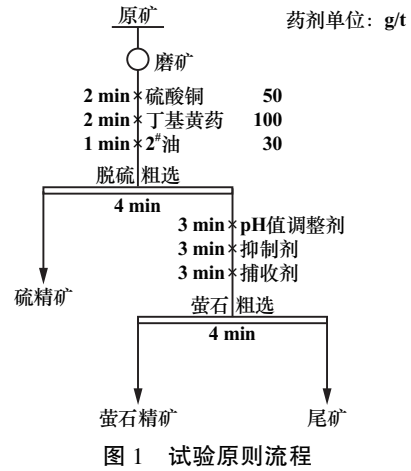


图 1 试验原则流程

采用化学滴定法检测样品化学成分;采用 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射分析;采用美国 FEI 公司生产的 MLA650 矿物分析仪检测样品矿物成分。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 磨矿细度试验

原矿中萤石与脉石矿物嵌布紧密且粒度较细,不磨矿直接浮选难以实现萤石与脉石矿物的高效分离。按图 1 所示流程,在抑制剂 DKCS 用量 200 g/t、抑制剂 FX-1 用量 300 g/t、抑制剂淀粉用量 200 g/t、捕收剂 FH 用量 200 g/t 条件下进行了磨矿细度试验,结果见图 2。由图 2 可知,随着磨矿细度增加,萤石精矿作业产率和作业回收率均呈现先增加后降低的趋势,精矿 CaF<sub>2</sub> 品位略有波动。综合考虑品位和回收率,磨矿细度选择 -0.074 mm 粒级占 84.90%。

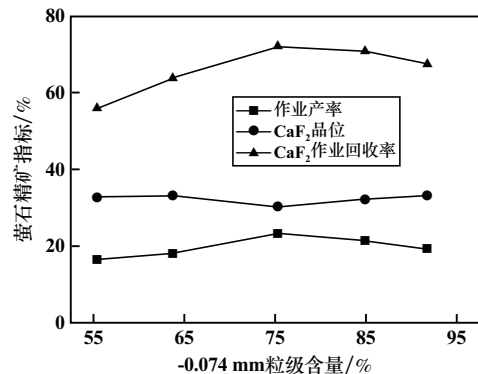


图 2 磨矿细度试验结果

## 2.2 抑制剂条件试验

由原矿性质可知,矿石中主要脉石矿物为铁白云石、方解石、重晶石和云母。在脂肪酸浮选体系中,铁白云石、方解石、重晶石与萤石可浮性相近,难以分离,需要添加高选择性抑制剂来强化萤石与脉石矿物的界面性质差异<sup>[14-15]</sup>。

### 2.2.1 铁白云石抑制剂试验

该原矿中铁白云石含量 45.07%,是含量最高的脉石矿物。DKCS 是一种复配抑制剂,含有机抑制剂和无机抑制剂,可有效抑制铁白云石。按图 1 所示流程,在磨矿细度-0.074 mm 粒级占 84.90%,抑制剂 FX-1 用量 200 g/t、抑制剂淀粉用量 200 g/t、捕收剂 FH 用量 200 g/t 条件下,进行了抑制剂 DKCS 用量试验,结果见图 3。由图 3 可知,随着 DKCS 用量增加,精矿  $\text{CaF}_2$  品位显著增加,精矿中  $\text{MgO}$  含量显著降低,表明 DKCS 能有效抑制铁白云石。同时,随着 DKCS 用量增加,精矿  $\text{CaF}_2$  作业回收率呈现先增加再降低的变化趋势,表明 DKCS 用量过多也会影响萤石的回收。综合考虑萤石精矿品位和回收率,DKCS 用量选择 300 g/t。

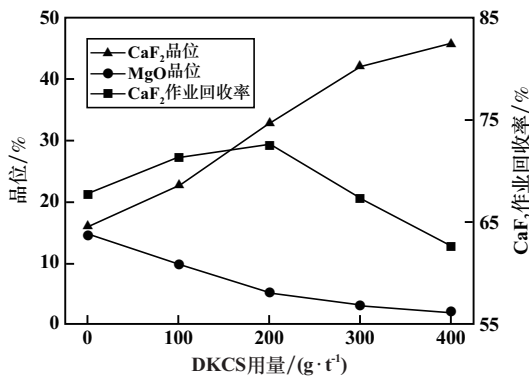


图 3 铁白云石抑制剂 DKCS 用量试验结果

### 2.2.2 方解石抑制剂试验

磨矿细度-0.074 mm 粒级占 84.90%,抑制剂 DKCS 用量 300 g/t、抑制剂淀粉用量 200 g/t、捕收剂 FH 用量 200 g/t 条件下,进行了方解石抑制剂 FX-1 用量试验,结果见图 4。油酸浮选体系中方解石可浮性较好,不添加抑制剂 FX-1 时,精矿中  $\text{CaCO}_3$  含量由原矿的 13.11% 富集至 28.75%;添加抑制剂 FX-1 后,方解石被显著抑制,随着抑制剂 FX-1 用量增加,精矿中  $\text{CaCO}_3$  含量显著降低,FX-1 对方解石表现出优良的抑制效果。同时,随着 FX-1 用量增加,精矿  $\text{CaF}_2$  品位显著增加,  $\text{CaF}_2$  作业回收率逐渐降低,FX-1 用量过大对萤石回收存在一定影响。综合考虑萤石精矿品位和回收率,FX-1 用量选择 200 g/t。

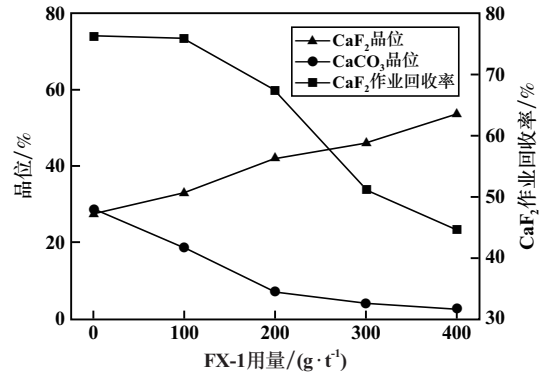


图 4 方解石抑制剂 FX-1 用量试验结果

### 2.2.3 重晶石抑制剂试验

磨矿细度-0.074 mm 粒级占 84.90%,抑制剂 DKCS 用量 300 g/t、抑制剂 FX-1 用量 200 g/t、捕收剂 FH 用量 200 g/t 条件下,进行了重晶石抑制剂淀粉用量试验,结果见图 5。油酸浮选体系中,不添加重晶石抑制剂时,精矿中  $\text{BaSO}_4$  含量由原矿的 1.96% 提高至 4.75%,对萤石精矿品质有一定影响。淀粉是重晶石良好的抑制剂,随着淀粉用量增加,精矿中  $\text{BaSO}_4$  含量逐渐降低,  $\text{CaF}_2$  品位小幅增加。淀粉用量过大也会影响萤石回收,适宜的淀粉用量为 200 g/t。

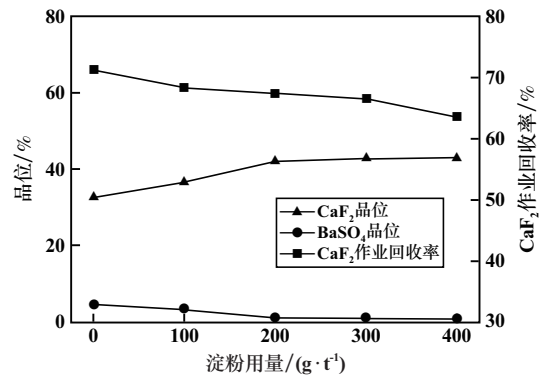


图 5 重晶石抑制剂淀粉用量试验结果

## 2.3 矿浆 pH 值试验

按照图 1 所示流程,以碳酸钠和草酸为 pH 值调整剂,在磨矿细度-0.074 mm 粒级占 84.90%,抑制剂 DKCS 用量 300 g/t、抑制剂 FX-1 用量 200 g/t、抑制剂淀粉用量 200 g/t、捕收剂 FH 用量 200 g/t 条件下,进行了矿浆 pH 值试验,结果见图 6。由图 6 可知,弱酸性 (pH=6.13) 条件下,萤石精矿  $\text{CaF}_2$  品位较高,但作业回收率较低;弱碱性 (pH=8.25) 条件下,萤石精矿  $\text{CaF}_2$  作业回收率高于弱酸性条件,但萤石精矿  $\text{CaF}_2$  品位明显降低;中性 (pH=7.10) 条件下,萤石精矿  $\text{CaF}_2$  品位介于酸性和碱性条件之间,萤石精矿作业回收率与碱性条件相当。选择矿浆 pH 值中性条件进行

浮选为宜。

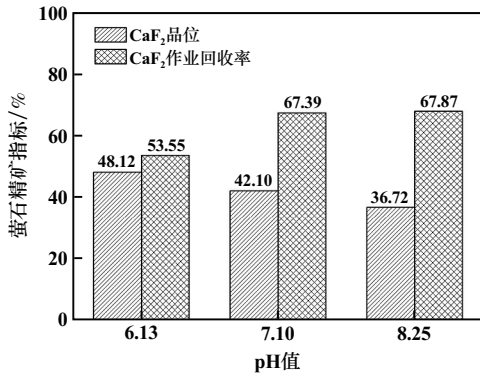


图 6 矿浆 pH 值对浮选指标的影响

### 2.4 捕收剂种类试验

按照图 1 所示流程,在磨矿细度-0.074 mm 粒级占 84.90%,抑制剂 DKCS 用量 300 g/t、抑制剂 FX-1 用量 200 g/t、抑制剂淀粉用量 200 g/t、捕收剂用量 200 g/t 条件下,对比了捕收剂油酸、皂化油酸和改性油酸 FH 的浮选效果,结果见图 7。由图 7 可知,用量相同时,改性油酸 FH 可以获得更高的精矿 CaF<sub>2</sub> 品位和作业回收率,表明改性油酸 FH 具有较好的捕收性和选择性。选择改性油酸 FH 作为萤石捕收剂。

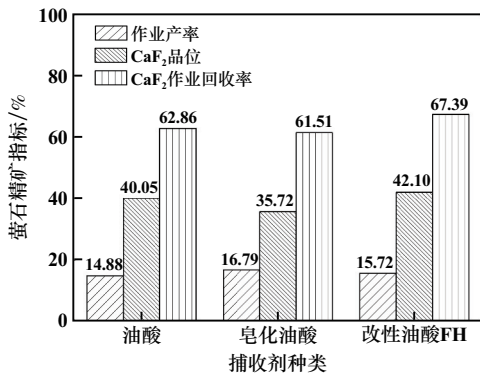


图 7 捕收剂种类对比试验结果

### 2.5 优化试验

原矿萤石含量较低,大量抑制剂同时添加虽然能得到较高的萤石精矿品位,但萤石回收率较低。为进一步提高萤石回收率,同时降低抑制剂用量,对浮选工艺流程进行了优化,采用两段浮选作业,一段浮选抑制大部分铁白云石和方解石,二段浮选抑制剩余铁白云石和重晶石,试验流程见图 8,结果见表 3。由表 3 可知,两段浮选作业可获得 CaF<sub>2</sub> 品位 90.68%、回收率 64.69%的萤石精矿。

萤石精矿 MLA 检测结果见表 4。由表 4 可知,精矿中萤石含量 90.45%,萤石精矿中主要脉石矿物为铁白云石、紫苏辉石、蛇纹石和方解石。

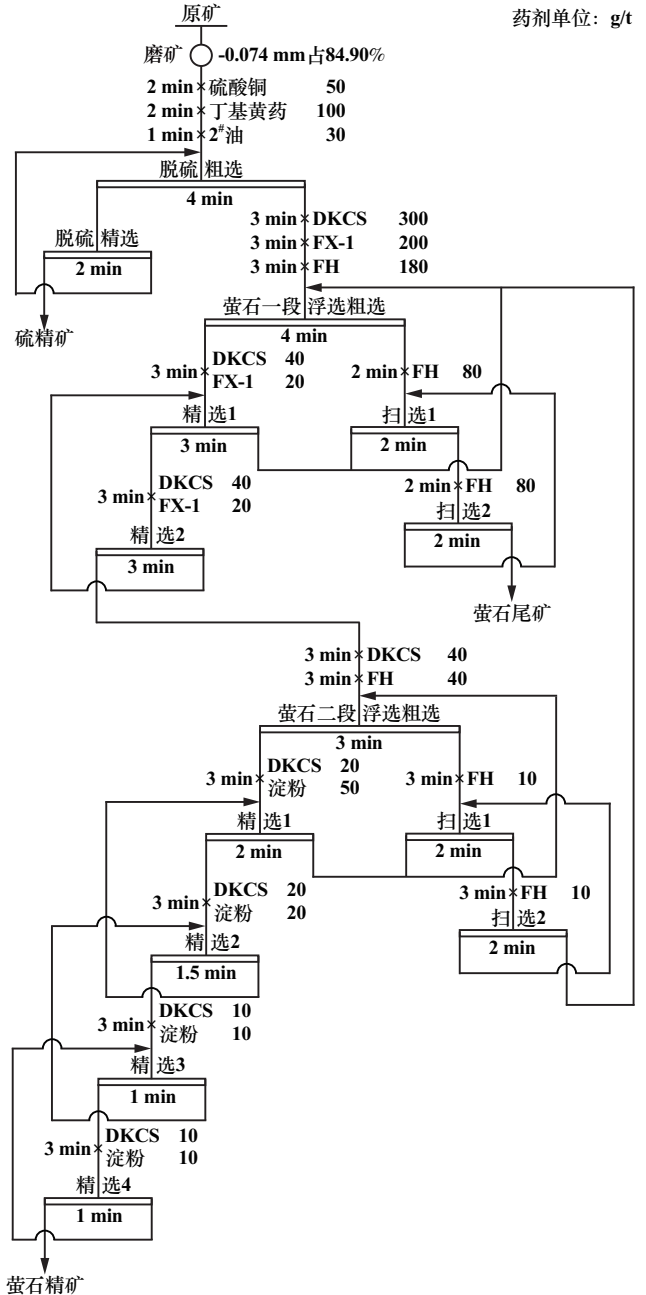


图 8 萤石浮选优化试验流程

表 3 优化试验结果

产品名称	产率/%	CaF <sub>2</sub> 品位/%	CaF <sub>2</sub> 回收率/%
硫精矿	10.57	5.25	5.99
萤石精矿	6.61	90.68	64.69
萤石尾矿	82.82	3.28	29.32
合计	100.00	9.27	100.00

表 4 萤石精矿主要矿物成分检测结果(质量分数) %

萤石	透辉石	紫苏辉石	方解石	铁白云石	蛇纹石	重晶石
90.45	0.52	1.25	0.88	1.59	1.25	0.17
菱镁矿	石英	磁铁矿	磁黄铁矿	金云母	闪锌矿	金红石
0.14	0.27	0.26	0.07	0.33	0.64	0.17

### 3 结 论

1) 内蒙古包头某铁矿尾矿中萤石含量 9.50%, 脉石矿物主要为铁白云石、方解石、重晶石、黄铁矿、云母、长石和闪石等。由脉石矿物种类和含量可知, 该尾矿中萤石回收难度较大, 为难选矿石。

2) 在油酸体系中, 脉石矿物铁白云石、方解石和重晶石与萤石可浮性相近, 增加了萤石富集回收的难度。采用两段浮选作业, 在磨矿细度-0.074 mm 粒级含量 84.90% 条件下, 采用铁白云石抑制剂 DKCS、方解石抑制剂 FX-1、重晶石抑制剂淀粉、萤石捕收剂改性油酸 FH, 可以获得  $\text{CaF}_2$  品位 90.68%、回收率 64.69% 的萤石精矿, 实现了萤石与脉石矿物的有效分离。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. 全国矿产资源规划(2016—2020年)[M/OL]. 2016-11-15. [https://www.mnr.gov.cn/gk/ghjh/201811/t20181101\\_2324927.html](https://www.mnr.gov.cn/gk/ghjh/201811/t20181101_2324927.html).
- [3] 吴迪, 王洪岭, 孟庆波, 等. 内蒙古某多金属尾矿回收萤石实验研究[J]. 矿产综合利用, 2022(6): 155-158.
- [4] 曾小波, 印万忠. 共伴生型萤石矿浮选研究进展与展望[J]. 矿产

综合利用, 2021(1): 1-7.

- [5] 宋宪伟, 梅光军, 周杰强, 等. 新型抑制剂对高钙萤石矿抑制机理及工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 65-68.
- [6] 阳华玲, 王长福, 刘铭, 等. 复杂低品位伴生萤石高效回收技术研究与应用[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 67-70.
- [7] 冯青舒, 陈文胜, 王舰, 等. 从湖南某钨多金属尾矿中回收伴生萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 68-71.
- [8] 许道刚, 龙冰, 王小生, 等. 高泥尾砂浮选萤石实验研究[J]. 矿产综合利用, 2022(2): 150-153.
- [9] 赵旋, 曾永杰, 赵凯轩, 等. 某高方解石含量萤石矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(4): 72-74.
- [10] 文伟, 陈福林, 余新文, 等. 某含硫萤石重晶石共伴生氟碳铈稀土矿硫脱除必要性及回收试验[J]. 矿产综合利用, 2019(6): 45-48.
- [11] 马强, 李育彪, 李万青, 等. CMC 浮选分离萤石与方解石作用机理研究[J]. 金属矿山, 2022(7): 187-192.
- [12] 王涛. 萤石、重晶石和方解石浮选分离行为及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [13] 崔瑞, 王旭, 魏骞, 等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2): 70-74.
- [14] 蒋海勇, 张发明, 陈志杰, 等. 酸化水玻璃对重晶石与白云石浮选分离行为的影响[J]. 矿产综合利用, 2022(2): 121-126.
- [15] 刘奕沛, 肖骏, 陈代雄, 等. 组合抑制剂对重晶石与白云石浮选分离的影响[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(9): 35-38.

引用本文: 刘春光, 李宏静, 王丽明, 等. 包头某铁矿尾矿综合回收萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1): 84-88.

(上接第 83 页)

回收铜金属量约 2 080 t, 除去生产处理成本, 产生利润约 580 万元, 实现了老铜渣二次资源挖潜增效、变废为宝, 减少了固体废弃物堆存量, 获得了较好的经济收益。

#### 参考文献:

- [1] 吴尧, 邓朝安, 夏自发. 铜渣选矿工艺在我国的应用现状[J]. 采矿工程, 2022(2): 40-42.
- [2] 薛超龙, 李慧, 梁精龙, 等. 铜渣资源回收的研究现状及展望[J]. 中国冶金, 2022, 32(2): 108-114.
- [3] 王林松, 高志勇, 杨越, 等. 铜渣综合利用回收研究现状[J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5237-5250.

- [4] 谢文东, 陈雯, 沈强华, 等. 选矿技术贫化铜渣的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(4): 91-97.
- [5] 张淑会, 王宝勇, 兰臣臣, 等. 铜渣中有价金属元素回收技术的研究现状及展望[J]. 中国有色冶金, 2022(3): 84-93.
- [6] 汪江敏. 选矿技术在铜渣综合利用中的应用[J]. 冶金与材料, 2019, 39(1): 117-119.
- [7] 罗仁昆, 吴星琳, 王俊娥, 等. 铜渣高温浮选药剂遴选与药剂制度优化研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 33-36.
- [8] 余志翠. 浮选药剂 Z200 在某铜渣选矿中的应用研究[J]. 世界有色金属, 2019, 39(2): 29-30.

引用本文: 罗春华, 苏晓晖, 陆斌刚, 等. 某堆存铜渣中回收铜金属的选矿试验研究及生产应用[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1): 81-83.