

湖南某多金属选矿厂尾矿中萤石综合回收选矿技术研究^①

赵洪冬, 唐雪峰, 刘旭, 朱煜腾
(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 湖南某多金属选矿厂尾矿 CaF_2 品位 26.56%, 具有一定经济价值, 但受前端主矿物钨钼铋综合回收过程中残余药剂的影响以及含钙脉石的干扰, 萤石综合回收难度极大。以自主研发的新型药剂 NH-1 为萤石活化剂、CY-63 为萤石捕收剂、SWG+SZY 为硅酸盐与微细粒脉石抑制剂、CYAB 为含钙脉石抑制剂, 采用选择性再磨-强磁选抛废-萤石浮选工艺, 闭路试验获得了 CaF_2 品位 90.50%、 CaCO_3 品位 1.35%、 CaF_2 回收率 79.50% 的萤石精矿, 实现了尾矿资源高效综合利用。

关键词: 尾矿综合利用; 萤石; 浮选; 活化剂; 捕收剂; 抑制剂; 含钙脉石

中图分类号: TD923

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.02.010

文章编号: 0253-6099(2025)02-0060-04

Beneficiation Technology for Reclaiming Fluorite from Tailings of Polymetallic Ore Concentrator in Hunan Province

ZHAO Hongdong, TANG Xuefeng, LIU Xu, ZHU Yuteng

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: In a Hunan polymetallic ore concentrator, the tailings with CaF_2 grade of 26.56% exhibit certain economic value. However, due to the influence of residue reagents in the upstream processing of main tungsten-molybdenum-bismuth minerals and the interference of calcium-bearing gangue, it is extremely difficult to recover fluorite from the tailings. A process consisting of selective regrinding, tailings discarding by high intensity magnetic separation, and fluorite flotation was adopted with a new reagent NH-1 as activator of fluorite, CY-63 as collector of fluorite, SWG+SZY as depressant of silicate and micro-fine gangue, and CYAB as depressant of calcareous gangue. As a result, fluorite concentrate with CaF_2 grade of 90.50%, CaCO_3 content of only 1.35% and CaF_2 recovery of 79.50% was finally reclaimed in the closed-circuit test. It is concluded that such tailings resources can be comprehensively utilized by adopting this process.

Key words: comprehensive utilization of tailings; fluorite; flotation; activator; collector; depressant; calcium-bearing gangue

萤石作为战略性非金属矿产资源, 在化工、冶金以及新能源、新材料等领域具有不可替代的战略地位^[1-3]。我国伴生型萤石资源储量大, 但萤石品位低, 尤其是碳酸盐型伴生萤石矿, 主要脉石矿物方解石与萤石具有相似的表面活性位点, 在磨浮过程中表面离子的溶解与再吸附导致二者相互转化, 表面性质趋于同化^[4], 浮选分离极为困难。

湖南某钨钼铋多金属选矿厂外排浮选尾矿 CaF_2 品位 26.56%, 但受上游钨、钼、铋浮选作业残留药剂影响, 尤其是钨浮选中添加了大量盐化水玻璃, 硅酸胶粒

$\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 吸附在萤石表面, 使得萤石可浮性显著降低^[5-8], 加之尾矿中方解石含量较高, 分选难度大, 浮选尾矿一直外排, 造成巨大的资源浪费。本文针对该浮选尾矿进行选矿技术研究, 旨在突破常规技术限制, 实现萤石高效综合回收。研究成果可为国内外同类型尾矿资源的综合利用提供技术支持和借鉴。

1 矿样性质

试验矿样取自湖南某钨钼铋多金属选矿厂的外排尾矿, 其化学多元素分析结果见表 1, 主要矿物种类及

① 收稿日期: 2024-10-16

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC2904801)

作者简介: 赵洪冬(1985—), 男, 湖南长沙人, 工程师, 长期从事有色金属选矿及尾矿资源二次综合利用。E-mail: 515945970@qq.com

通信作者: 唐雪峰(1976—), 男, 湖南东安人, 正高级工程师, 长期从事复杂难选多金属矿选矿技术研究及药剂开发。E-mail: 365316077@qq.com

含量见表 2。该矿样可供选矿回收的主要元素仅 CaF_2 ;脉石矿物主要为方解石、石英、长石、云母、石榴石、绿泥石和角闪石等,其中方解石、石榴石、角闪石及绿泥石表面均存在与萤石表面相似的价键不饱和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,是萤石浮选的主要干扰因素。

表 1 矿样化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Chemical multielement analysis results of ore sample %

CaF_2	WO_3	Bi	Mo	Sn	Pb	Zn
26.56	0.10	0.02	0.008	0.02	0.045	0.015
Be	Fe	MnO	SiO_2	CaCO_3	Al_2O_3	MgO
0.012	5.04	0.78	29.18	17.08	11.53	1.24
TiO_2	Rb	K_2O	Na_2O	P	S	烧失
0.12	0.10	1.72	0.94	0.01	0.08	8.82

表 2 矿样主要矿物种类及含量(质量分数)

Table 2 Main minerals and contents in ore sample %

萤石	方解石	石英	长石	云母	石榴石	绿泥石	角闪石	其他
24.7	17.1	12.4	4.5	13.6	12.7	5.4	4.6	5.0

样品中萤石粒度不均匀,个别粗者可至 0.15 mm,一般小于 0.1 mm,呈单体产出者占 65%左右,其余部分主要与石英、云母、石榴石紧密镶嵌,相互之间常表现出毗连型连生体的特征。样品中石榴石为等轴粒状,粒度常变化于 0.03~0.15 mm 之间,个别粗者可达 0.2 mm,呈单体产出者约占 70%,其余部分主要与石英、绢云母、萤石、方解石和角闪石镶嵌,但以毗连型连生体居多。

2 试验结果与讨论

2.1 试验原则流程

针对该尾矿矿样性质,拟通过预选抛废技术脱除石榴石、绿泥石等易浮难分选弱磁性矿物以提高入浮 CaF_2 品位并改善萤石浮选环境,然后对预选粗精矿进行萤石活化处理,再由易到难依次脱除硅酸盐类脉石、碳酸盐类脉石及微细粒脉石,最终获得合格萤石精矿产品。试验原则流程如图 1 所示。

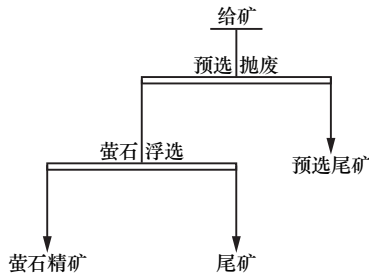


图 1 试验原则流程

Fig. 1 Basic flowsheet of test

2.2 预选抛废工艺对比试验

为提高萤石回收率,进行了预选抛废工艺对比试验,试验条件见表 3,结果见表 4。由表 4 可知,采用选择性再磨-强磁选抛废工艺,能够降低因毗连损失在预选尾矿中的萤石矿物,预选尾矿中 CaF_2 品位由 16.69% 降至 13.68%,在预选精矿 CaF_2 品位相近的情况下, CaF_2 回收率可提高 5.58 百分点。

表 3 预选抛废工艺试验条件

Table 3 Test conditions for preconcentration

工艺流程	作业条件
强磁选	尾矿直接采用 ZH-560 型强磁机,在磁场强度 1.8 T、尾矿冲洗水流量 300 L/h 条件下进行一次强磁选
选择性再磨-强磁选	尾矿经预先分级,+0.045 mm 粒级经再磨后与-0.045 mm 粒级合并,在给矿细度-0.038 mm 粒级占 82.11% 条件下采用 ZH-560 型强磁机,在磁场强度 1.8 T、尾矿冲洗水流量 300 L/h 条件下进行一次强磁选

表 4 预选抛废工艺试验结果

Table 4 Test results of preconcentration

工艺流程	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			CaF_2	CaCO_3	CaF_2	CaCO_3
强磁选	预选精矿	75.77	29.51	22.12	84.69	96.73
	预选尾矿	24.23	16.69	2.34	15.31	3.27
	给矿	100.00	26.40	17.33	100.00	100.00
选择性再磨-强磁选	预选精矿	81.16	29.45	21.34	90.27	98.56
	预选尾矿	18.84	13.68	1.34	9.73	1.44
	给矿	100.00	26.48	17.57	100.00	100.00

2.3 萤石浮选试验

2.3.1 粗选活化剂条件试验

以选择性再磨-强磁选抛废工艺所得预选精矿为给矿进行萤石浮选试验研究。在调整剂碳酸钠用量 500 g/t、捕收剂 CY-63 用量 1 000 g/t 条件下,进行了粗选活化剂 NH-1 用量条件试验,结果见图 2。其中捕收剂 CY-63 和离子型萤石活化剂 NH-1 均为自主研发的药剂。由图 2 可知,粗精矿 CaF_2 回收率随着 NH-1

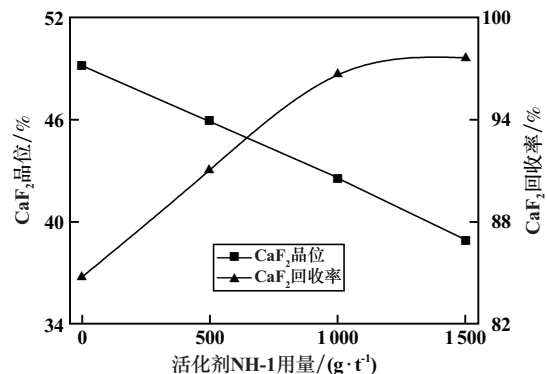


图 2 萤石活化剂 NH-1 用量对粗选指标的影响

Fig. 2 Effect of NH-1 dosage on roughing indices

用量增加逐渐增加, CaF_2 品位则呈下降趋势。综合考虑, 活化剂 NH-1 用量 1 000 g/t 为宜。

2.3.2 粗选捕收剂条件试验

在调整剂碳酸钠用量 500 g/t、活化剂 NH-1 用量 1 000 g/t 条件下, 进行了捕收剂种类条件试验, 捕收剂 CYP-01、CY-50、CY-63 均为自主研发的脂肪酸类阴离子捕收剂, 用量均为 1 000 g/t, 结果如图 3 所示。由图 3 可知: 捕收剂 CY-63 选择性显著优于油酸钠, 在粗精矿 CaF_2 回收率相当的情况下, CaF_2 品位高出 6.21 百分点; CY-63 捕收能力强于 CY-50 和 CYP-01, 在粗精矿 CaF_2 品位相当的情况下, CaF_2 回收率均提高了约 4 百分点。CY-63 通过对脂肪酸中羧基、双键及 α -H 进行改性获得, 该药剂溶解性好, 分散性强, 能达到强化捕收萤石矿物的效果。

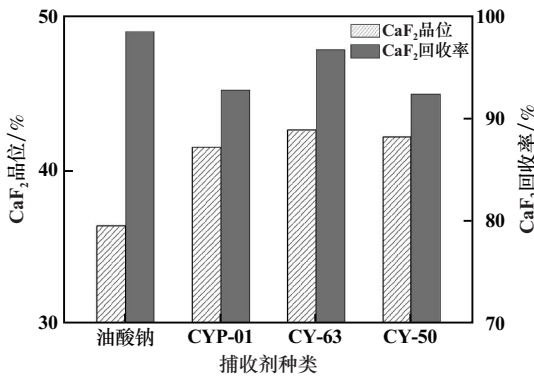


图 3 捕收剂种类对粗选指标的影响

Fig. 3 Effect of collector types on roughing indices

2.3.3 精选抑制剂条件试验

进行了精选抑制剂种类遴选试验, 抑制剂用量均为 100 g/t, 试验流程见图 4, 试验结果见图 5。其中 SWG 为特殊改性水玻璃, CYZ-1 为改性栲胶, CYAB 是自主研发的小分子有机酸。由图 5 可知, 几种抑制剂对方解石抑制能力强弱依次为: $\text{CYZ-1} > \text{单宁酸} > \text{CYAB} > \text{SWG}$ 。CYZ-1 对方解石抑制能力虽强, 但选择性差, 对萤石也产生了抑制作用。CYAB 对方解石具有选择性抑制效果, 能将方解石集中抑制在中矿中, 且对萤石无抑制作用, 对应的 CaF_2 回收率较 CYZ-1 高 15.59 百分点。

2.4 全流程闭路试验

在条件试验及开路试验基础上, 适当调整药剂制度后进行了全流程闭路试验, 试验条件见表 5, 试验结果见表 6, 试验流程见图 6。采用选择性再磨-强磁选抛废-萤石浮选工艺, 可获得 CaF_2 品位 90.50%、 CaF_2 回收率 79.50% 的萤石精矿, 有效回收了尾矿中的萤石资源。

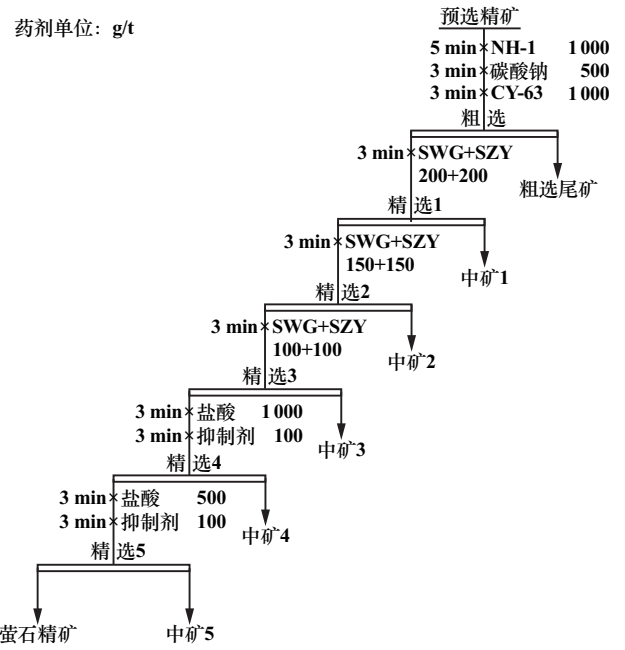


图 4 精选抑制剂种类条件试验流程

Fig. 4 Flowchart for condition test of depressant types

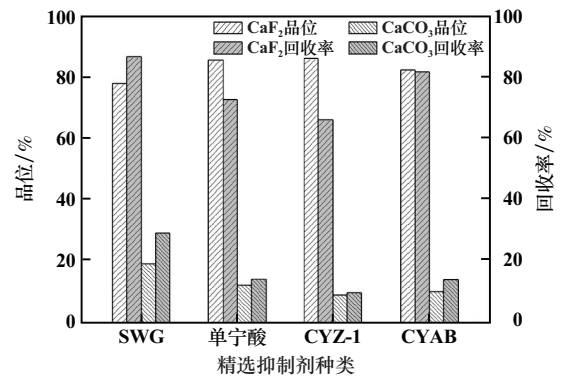


图 5 精选抑制剂种类对精选指标的影响

Fig. 5 Effect of depressant types on cleaning indices

表 5 闭路试验条件

Table 5 Closed-circuit test conditions

作业名称	试验条件
预选抛废	磁场强度 1.8 T
萤石粗选	NH-1 810 g/t, Na_2CO_3 405 g/t, CY-63 485 g/t
精选 1	SWG 162 g/t, SZY 162 g/t
精选 2	SWG 121 g/t, SZY 121 g/t
精选 3	SWG 81 g/t, SZY 81 g/t
精选 4	盐酸 810 g/t, CYAB 81 g/t
精选 5	盐酸 405 g/t, CYAB 81 g/t
精选 6~9	SWG 81 g/t, SZY 81 g/t

表 6 闭路试验结果

Table 6 Closed-circuit test results

产品名称	产率 / %	品位 / %		回收率 / %	
		CaF_2	CaCO_3	CaF_2	CaCO_3
萤石精矿	23.32	90.50	1.35	79.50	1.78
综合尾矿	76.68	7.10	22.69	20.50	98.22
给矿	100.00	26.56	17.08	100.00	100.00

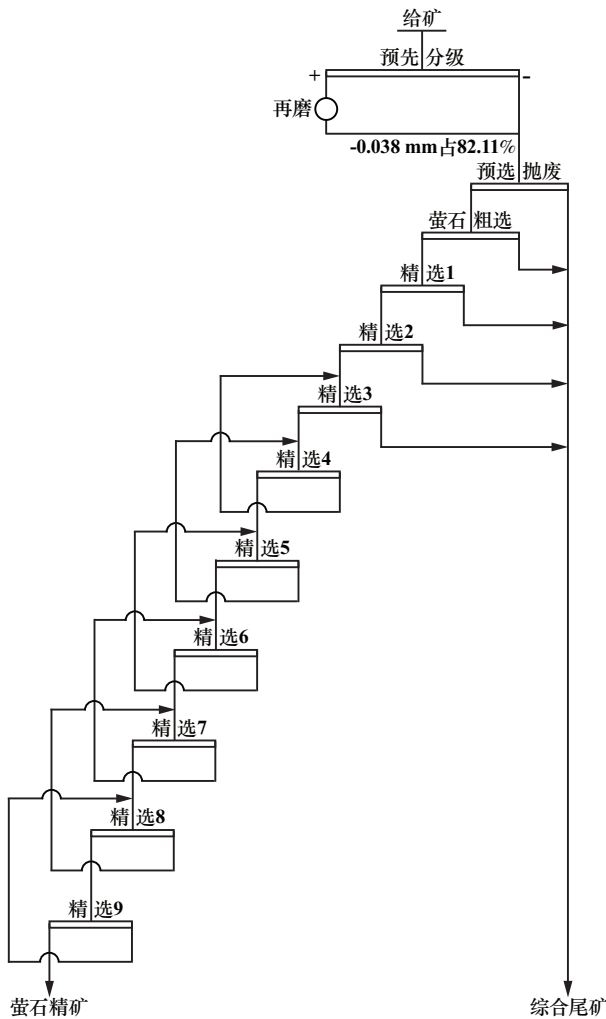


图6 闭路试验流程

Fig.6 Closed-circuit test flowchart

3 结论

1) 湖南某钨钼铋多金属选矿厂外排浮选尾矿 CaF_2 品位 26.56%、 CaCO_3 品位 17.08%，具有较高二次回收价值，受选矿技术制约，未能实现综合回收。

2) 自主研发的新型萤石活化剂 NH-1 能有效脱除覆盖在萤石矿物表面的残留药剂，大幅提高粗选 CaF_2 回收率。采用选择性再磨-强磁选抛废-萤石浮选工艺，以 NH-1 为萤石活化剂、CY-63 为萤石捕收剂、SWG+SZY 为硅酸盐与微细粒脉石抑制剂、CYAB 为含钙脉石抑制剂，闭路试验可获得 CaF_2 品位 90.50%、 CaCO_3 品位仅 1.35%、 CaF_2 回收率 79.50% 的萤石精矿，实现了尾矿资源高效综合利用。研究成果可为国内外同类型尾矿资源的综合利用提供技术支持和借鉴。

参考文献 (References) :

- [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(2):50-58.
LI Yubiao, YANG Xu. Overview of fluorite resources and processing technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022(2):50-58.
- [2] TAO Liming, WANG Jianjun, ZHANG Wanxia, et al. Selective separation of fluorite from calcite using sodium N-lauroylsarcosinate and its mechanism[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022,32(6):1810-1820.
- [3] 李维斯,严伟平,曾小波,等. 某萤石-方解石共生矿浮选实验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):68-71.
LI Weisi, YANG Weiping, ZENG Xiaobo, et al. Experimental study on flotation of fluorite-calcite symbiotic ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(1):68-71.
- [4] 魏大为,王若琳,韩海生,等. 基于萤石溶解/表面转化的含钙矿物表面定向调控浮选技术及机理研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):48-52.
WEI Dawei, WANG Ruolin, HAN Haisheng, et al. Flotation technique with directional regulation for calcium minerals based on dissolution and surface transformation of fluorite and its theory[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(5):48-52.
- [5] 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.
YANG Hualing, WANG Changfu, LIU Ming, et al. Research and application of efficient recovery technology for complex low-grade associated fluorite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(4):67-70.
- [6] 曾礼强,蒋巍,陈文胜,等. 钨矿浮选残余药剂对伴生萤石浮选的影响研究与实践[J]. 中国钨业, 2021,36(6):33-39.
ZENG Liqiang, JIANG Wei, CHEN Wensheng, et al. Effect of tungsten ore flotation residual reagent on the flotation of associated fluorite[J]. China Tungsten Industry, 2021,36(6):33-39.
- [7] 冯青舒,缪亚兵,陈文胜,等. 某冶金级萤石精矿提质降杂试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):73-76.
FENG Qingshu, MIAO Yabing, CHEN Wensheng, et al. Experimental study on improving quality and reducing impurities of metallurgical grade fluorite concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(3):73-76.
- [8] 冯青舒,陈文胜,王舰,等. 从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):68-71.
FENG Qingshu, CHEN Wensheng, WANG Jian, et al. Recovering associated fluorite from tailings of tungsten-containing polymetallic ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(1):68-71.

引用本文:赵洪冬,唐雪峰,刘旭,等. 湖南某多金属选矿厂尾矿中萤石综合回收选矿技术研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(2):60-63.

ZHAO Hongdong, TANG Xuefeng, LIU Xu, et al. Beneficiation technology for reclaiming fluorite from tailings of polymetallic ore concentrator in Hunan Province[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(2):60-63.