# 高钙银钒矿反浮选脱钙试验研究①

李若愚[1,2]，刘鑫[1,2]，屈路路[3]，郭文达[1,2]，匡步肖[3]，池汝安[1,2,3]，余洪[1,2]
（1.武汉工程大学 资源与安全工程学院，湖北 武汉 430073；2.磷矿及其共伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室，湖北 武汉 430205；3.湖北三峡实验室，湖北 宜昌 443000）

**摘 要**：针对湖北宜昌高钙银钒矿中银钒品位低、钙含量高的问题，系统探究了反浮选脱除含钙矿物（以白云石为主）的可行性，考察了磨矿细度、抑制剂种类及用量、矿浆 pH 值、捕收剂用量等对脱钙效率及钒回收率的影响。结果表明：磨矿细度-0.074 mm 粒级占 77.19%，硅酸钠用量 400 g/t、油酸钠用量 800 g/t、碳酸钠用量 1 500 g/t 条件下，闭路反浮选可获得 $V_2O_5$ 品位 1.04%、CaO 含量 3.37%、$V_2O_5$ 回收率 93.56%的钒精矿，含钙矿物中 CaO 品位为 27.55%，CaO 脱除率达到 85.34%。

**关键词**：银钒矿；脱钙；反浮选；抑制剂；白云石
**中图分类号**：TD923　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.011
**文章编号**：0253-6099（2025）06-0067-05

# Experimental Study on Decalcification of High-Calcium Silver-Vanadium Ore by Reverse Flotation

LI Ruoyu[1,2], LIU Xin[1,2], QU Lulu[3], GUO Wenda[1,2], KUANG Buxiao[3], CHI Ru'an[1,2,3], YU Hong[1,2]
(1.*School of Resources and Safety Engineering*, *Wuhan Institute of Technology*, *Wuhan* 430073, *Hubei*, *China*; 2.*State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources*, *Wuhan* 430205, *Hubei*, *China*; 3.*Hubei Three Gorges Laboratory*, *Yichang* 443000, *Hubei*, *China*)

**Abstract**: As for the high-calcium silver-vanadium ore from Yichang of Hubei Province, which has low grades of silver and vanadium but high content of calcium, the feasibility of removing calcium-bearing minerals therein, predominantly dolomite, by reverse flotation was explored through experiments, and the effects of grinding fineness, type and dosage of depressant, pH of pulp and collector dosage on decalcification and vanadium recovery were investigated. The results show that with grinding fineness of -0.074 mm 77.19%, sodium silicate, sodium oleate and sodium carbonate at dosage of 400 g/t, 800 g/t and 1 500 g/t, respectively, a closed-circuit reverse flotation test can produce a vanadium concentrate grading 1.04% $V_2O_5$ at 93.56% recovery, with CaO content of 3.37%. It is shown that the calcium-bearing minerals have a CaO grade of 27.55%, showing CaO removal rate reaching 85.34%.

**Key words**: silver-vanadium ore; decalcification; reverse flotation; depressant; dolomite

钒作为一种稀有金属，常用于合金制造[1]和化工[2]，在国防工业[3]、轻纺业、电子工业[4]以及电池储能[5]中发挥着重要作用，已被国家列为重要战略金属[6-7]。自然界中，钒主要存在于钒钛磁铁矿和石煤中[8]。我国含钒石煤资源储量丰富[9]，主要分布于湖南、浙江、湖北和江西等省，以 $V_2O_5$ 计，储量达到1.18 亿 t[10]，是钒钛磁铁矿中 $V_2O_5$ 储量的 6.7 倍[11]。然而，石煤中的 $V_2O_5$ 品位较低，采用常规的浮选、重选等方法难以提高钒精矿的品位，因此，多采用化学焙烧、浸出、萃取等方法从石煤中提钒[4,9]。其中，采用硫酸浸出是石煤提钒的主要化学方法[12]。

20 世纪 70 年代在湖北宜昌兴山县发现的银钒矿，富含银、钒和钙等多种金属，具有较高的综合利用开采价值。然而，由于相关金属品位低、矿物嵌镶关系复杂，该矿床一直未能开发利用。且多年来，针对该矿床的开发研究较少，难以为该矿的实际利用提供理论与技术支持。对此，本课题组针对该银钒矿进行了大量研究，其中前期工艺矿物学研究发现，该银钒矿含有

① **收稿日期**：2025-05-06
**基金项目**：湖北省自然科学基金联合基金（2024AFD165）；武汉工程大学第十六届研究生教育创新基金（CX2024057）
**作者简介**：李若愚（2000—），女，山东东营人，硕士研究生，主要从事固废资源化利用。E-mail：liruoyu0113@163.com
**通信作者**：余洪（1986—），男，四川达州人，博士，副教授，硕士研究生导师，主要从事化学选矿及固废综合利用。E-mail：yu908250@126.com

较高的碳酸盐矿物,主要为白云石,后续采用酸浸法提钒将增加酸的消耗。本文采用反浮选脱除含钙碳酸盐矿物,考察了磨矿细度、抑制剂种类及用量、矿浆 pH 值、捕收剂用量等对脱钙效果的影响,为后续钒的进一步利用提供优质原料。

## 1 原料性质

试验原料银钒矿来源于湖北宜昌兴山县。对原矿进行了化学多元素分析,结果见表 1。表 1 表明,该银钒矿中 $V_2O_5$ 和 Ag 的品位分别为 0.65%和 65.57 g/t,含量均较低;主要化合物 CaO、$Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 含量较高,MgO、$K_2O$ 含量也较高,由此可以推断,含钙矿物可能为白云石。

**表 1 银钒矿原矿样化学多元素分析结果(质量分数)**

Table 1 Multi-elemental analysis of silver-vanadium ore %

| $V_2O_5$ | CaO | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.65 | 13.43 | 0.52 | 0.19 | 7.76 | 11.51 | 39.87 | 0.44 |
| $K_2O$ | PbO | $TiO_2$ | $Cr_2O_3$ | MnO | $Fe_2O_3$ | NiO | Ag[1)] |
| 6.07 | 0.02 | 0.76 | 0.33 | 0.11 | 8.01 | 0.05 | 65.57 |

1) 单位为 g/t。

为了查明银钒矿中主要矿物的物相组成,对原矿样进行了 XRD 分析,结果见图 1。银钒矿中主要物相为白云石、二氧化硅,其次为钙、铝、镁等元素的氧化物矿物,还含有少量银、钒等元素的矿物。银钒矿工艺矿物学分析结果表明,有价元素银和钒主要与其他矿物伴生,难以单独分离富集;其中白云石为主要脉石矿物,采用酸浸提取钒时会增大酸耗。

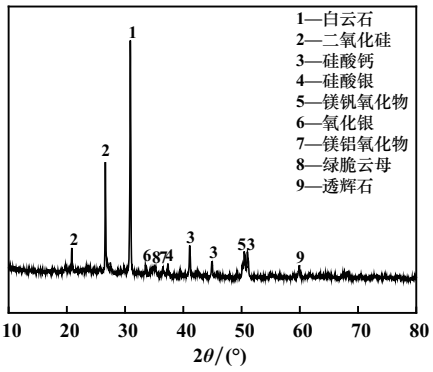



**图 1 银钒矿 XRD 分析结果**

Fig. 1 XRD pattern of silver vanadium ore

对原矿进行了粒度筛分分析,银钒矿粒度组成及主要元素分布情况见表 2。由表 2 可得,原矿 +0.074 mm粒级产率最高,(-0.038+0.023) mm 粒级产率最低,矿样粒级主要集中在 +0.074 mm粒级和 -0.023 mm 粒级,原矿样粒度较粗。其中 V 主要赋存于细粒级中,如果要回收 V,应避免过磨导致的矿样泥化,以免恶化浮选效果。

**表 2 银钒矿粒度组成及主要元素分布**

Table 2 Particle size composition and distribution of main elements in silver-vanadium ore

| 粒级/mm | 产率/% | $V_2O_5$ 品位/% | CaO 品位/% |
|---|---|---|---|
| +0.074 | 67.39 | 0.57 | 13.50 |
| -0.074+0.044 | 3.80 | 0.43 | 18.99 |
| -0.044+0.038 | 2.88 | 0.41 | 18.05 |
| -0.038+0.023 | 2.02 | 0.75 | 18.59 |
| -0.023 | 23.91 | 0.93 | 11.33 |

## 2 试验结果与分析

银钒矿工艺矿物学分析结果表明,可采用反浮选[13-14]的方法脱除原矿中的白云石,降低钒精矿中碳酸盐含量。反浮选脱钙条件试验流程如图 2 所示。

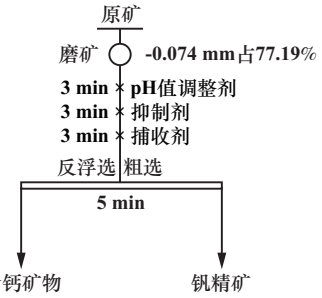



**图 2 银钒矿反浮选脱钙条件试验流程**

Fig. 2 Flowchart of reverse flotation condition test for decalcification of silver-vanadium ore

### 2.1 抑制剂种类及用量试验

#### 2.1.1 抑制剂种类

采用图 2 所示流程,以碳酸钠调节矿浆 pH 值至 8,捕收剂油酸钠用量 1 000 g/t,抑制剂硅酸钠和可溶性淀粉用量分别为 800 和 400 g/t,考察不同磨矿细度条件下抑制剂种类对反浮选脱钙效果的影响。

不添加抑制剂时,不同磨矿细度条件下的反浮选脱钙效果见图 3。随着磨矿细度增加,含钙矿物 CaO 品位、回收率无规律性变化,而钒精矿 $V_2O_5$ 品位、回收率均先上升后下降,磨矿细度-0.074 mm 粒级占 77.19%时,含钙矿物 CaO 品位、回收率和钒精矿 $V_2O_5$ 品位、回收率均达到峰值,分别为 20.15%、76.24%和 1.27%、96.13%。

抑制剂硅酸钠用量 800 g/t,不同磨矿细度条件下的反浮选脱钙效果见图 4。随着磨矿细度增加,含钙

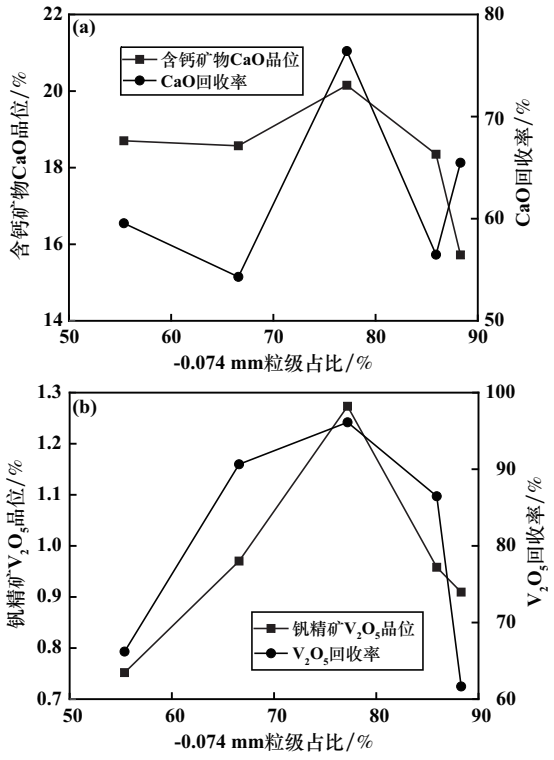



**图 3　无抑制剂时磨矿细度对反浮选脱钙效果的影响**

Fig. 3　Effect of grinding fineness on decalcification by reverse flotation without depressant

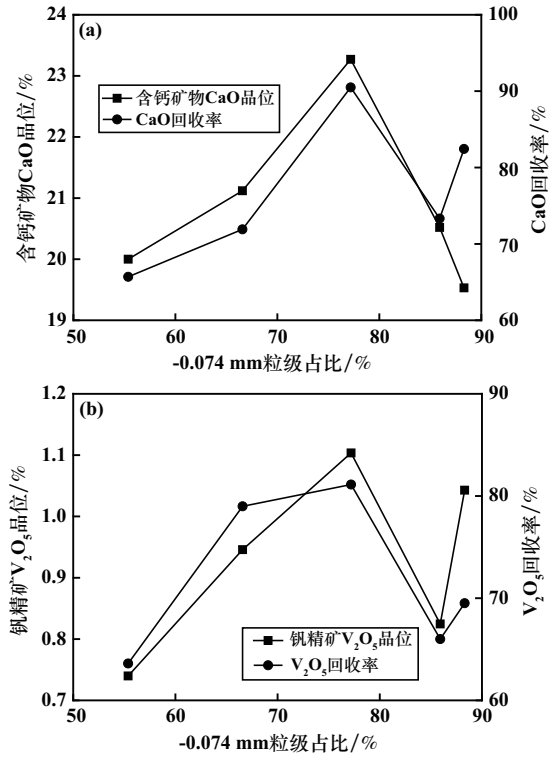



**图 4　以硅酸钠为抑制剂时磨矿细度对反浮选脱钙效果的影响**

Fig. 4　Effect of grinding fineness on decalcification by reverse flotation with sodium silicate as depressant

矿物 CaO 回收率、钒精矿 $V_2O_5$ 品位和回收率均先上升后下降再上升,磨矿细度−0.074 mm粒级占 77.19%时,CaO 品位、回收率和 $V_2O_5$ 品位、回收率均达到峰值,分别为 23.27%、90.49%和 1.10%、81.12%。

抑制剂淀粉用量 400 g/t,不同磨矿细度条件下的反浮选脱钙效果见图 5。由图 5 可知,随着磨矿细度增加,含钙矿物 CaO 品位下降,含钙矿物 CaO 回收率以及钒精矿 $V_2O_5$ 品位和回收率均先上升后下降,磨矿细度−0.074 mm粒级占 77.19%时,CaO 品位、回收率和 $V_2O_5$ 品位、回收率分别为 19.44%、77.21%和 0.91%、70.20%。

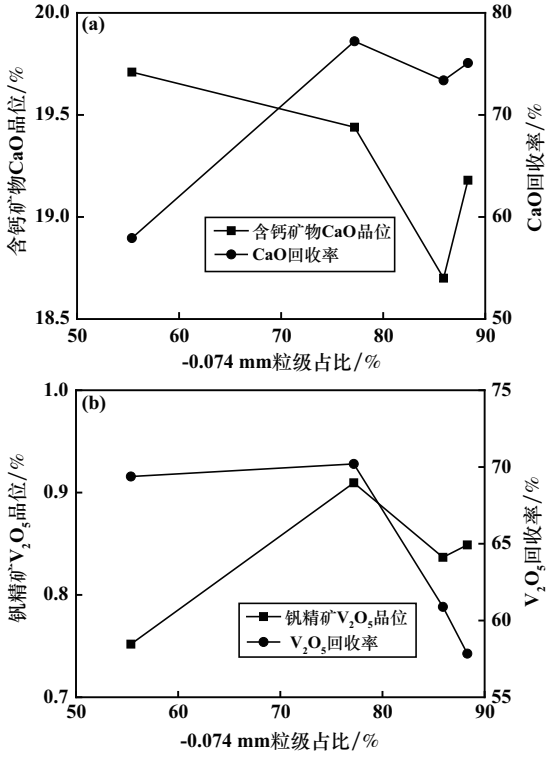



**图 5　以淀粉为抑制剂时磨矿细度对反浮选脱钙效果的影响**

Fig. 5　Effect of grinding fineness on decalcification by reverse flotation with starch as depressant

结果表明,磨矿细度−0.074 mm 粒级占 77.19%、以硅酸钠为抑制剂时,反浮选脱钙效果较好。

2.1.2　抑制剂用量

在磨矿细度−0.074 mm 粒级占 77.19%,pH 值调整剂碳酸钠用量 1 500 g/t、捕收剂油酸钠用量 1 000 g/t 条件下,探讨了抑制剂硅酸钠用量对反浮选脱钙效果的影响,结果见图 6。随着硅酸钠用量增加,CaO 回收率降低,CaO 品位先降低后升高,$V_2O_5$ 品位和回收率均先升高再降低;硅酸钠用量 400 g/t 时,CaO 品位和回收率达到峰值,分别为 22.88%和 90.15%;硅酸钠用量 1 200 g/t 时,$V_2O_5$ 品位和回收率达到峰值,分别为 1.21%和 99.07%。确定适宜的硅酸钠用量为 400 g/t。

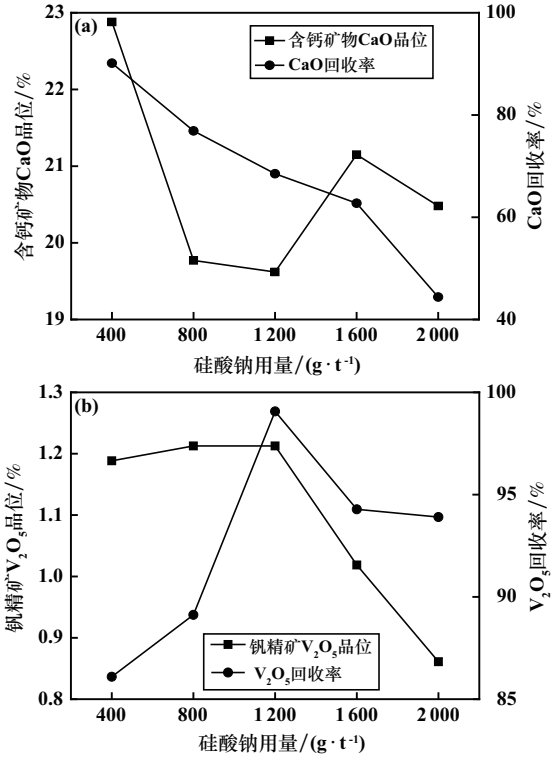



图6 硅酸钠用量对反浮选脱钙效果的影响

Fig. 6 Effect of sodium silicate dosage on decalcification by reverse flotation

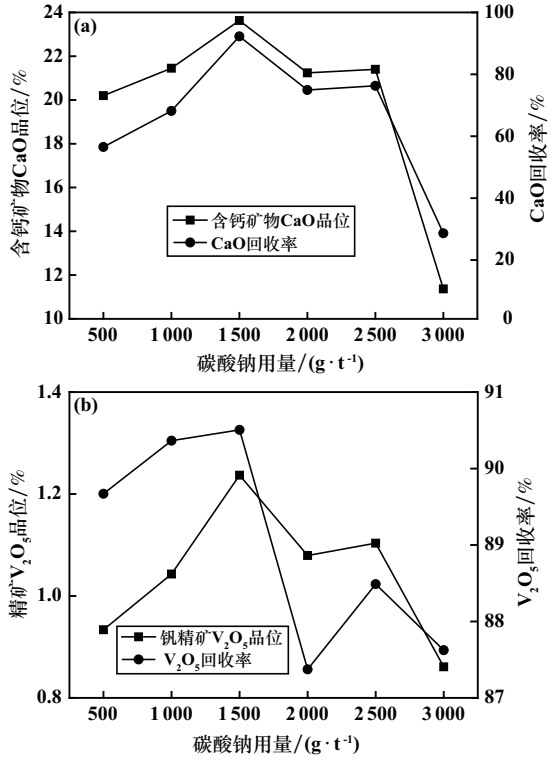



图7 矿浆 pH 值对反浮选脱钙效果的影响

Fig. 7 Effect of pulp pH on decalcification by reverse flotation

## 2.2 矿浆 pH 值试验

按图2所示流程,在磨矿细度-0.074 mm 粒级占77.19%,抑制剂硅酸钠用量 400 g/t、捕收剂油酸钠用量1 000 g/t 条件下,考察了矿浆 pH 值对反浮选脱钙效果的影响,结果见图7。随着碳酸钠用量增加,pH 值升高,CaO 和 $V_2O_5$ 品位和回收率都先上升后下降,碳酸钠用量1 500 g/t 时,CaO 和 $V_2O_5$ 品位和回收率均达到峰值,分别为23.63%、92.28%和1.24%、90.51%。适宜的碳酸钠用量为1 500 g/t,此时矿浆 pH 值为9.18。

## 2.3 捕收剂用量试验

磨矿细度-0.074 mm 粒级占77.19%、碳酸钠用量1 500 g/t、硅酸钠用量 400 g/t 条件下,探讨了捕收剂油酸钠用量对反浮选脱钙效果的影响,结果见图8。随着油酸钠用量增加,含钙矿物 CaO 品位和回收率均先增加后减少,钒精矿 $V_2O_5$ 品位整体呈增加趋势,$V_2O_5$ 回收率整体呈减少趋势。油酸钠用量 800 g/t 时,CaO 品位和回收率达到峰值,分别为21.02%和88.33%。适宜的油酸钠用量为800 g/t。

## 2.4 闭路浮选试验

在条件试验和开路试验基础上进行了闭路浮选试验。闭路浮选试验数质量流程见图9。原矿经一粗两精一扫、中矿顺序返回的闭路浮选,最终获得了CaO品位27.55%、$V_2O_5$品位0.10%、CaO 回收率85.34%的

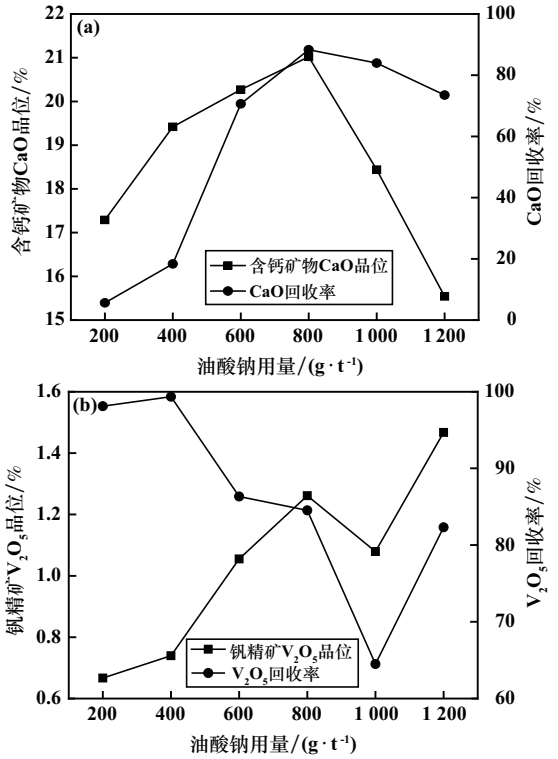



图8 油酸钠用量对反浮选脱钙效果的影响

Fig. 8 Effect of sodium oleate dosage on decalcification by reverse flotation

含钙矿物和 $V_2O_5$ 品位 1.04%、回收率 93.56%的钒精矿,其中 CaO 含量 3.37%,实现了原矿脱钙、钒主要富集于钒精矿的目标。

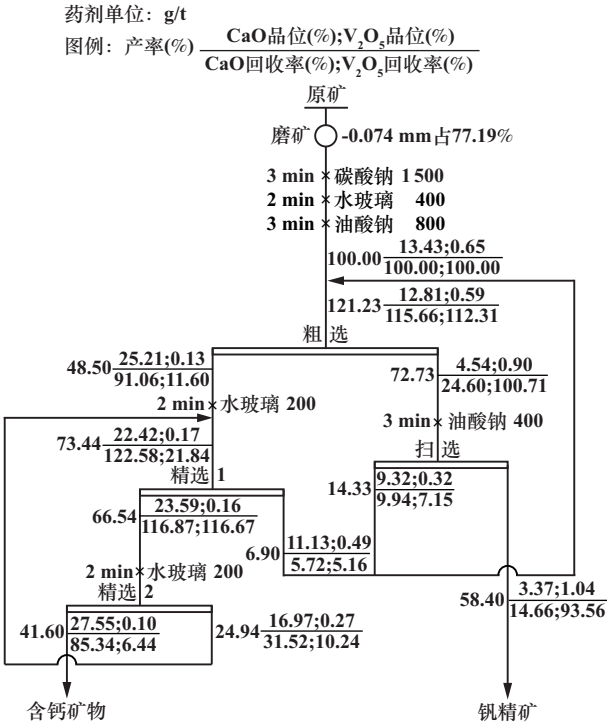



**图 9　闭路浮选试验数质量流程**

Fig. 9　Mass and metallurgical balance of closed-circuit flotation test

## 3　结论

磨矿细度-0.074 mm 粒级占 77.19%,pH 值调整剂碳酸钠用量 1 500 g/t、抑制剂水玻璃用量 400 g/t、捕收剂油酸钠用量 800 g/t 时,反浮选脱钙效果较好。原矿经一粗两精一扫、中矿顺序返回的闭路浮选,最终可以获得 CaO 品位 27.55%、CaO 回收率 85.34%、$V_2O_5$ 品位 0.10%的含钙矿物和 $V_2O_5$ 品位 1.04%、回收率 93.56%的钒精矿,其中 CaO 含量 3.37%,实现了原矿脱钙、钒主要富集于钒精矿的目标。

**参考文献**(References):


[1] ZHANG Y, ZHANG T A, LV G Z, et al. Synergistic extraction of vanadium(IV) in sulfuric acid media using a mixture of D2EHPA and EHEHPA[J]. Hydrometallurgy, 2016,166:87-93.

[2] 李霞,高肖汉,黄雪,等. 钒氧化物光催化降解有机染料的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2024,40(6):1549-1563.
LI Xia, GAO Xiaohan, HUANG Xue, et al. Research progress on the photocatalytic degradation of organic dyes with vanadium oxide[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2024,40(6):1549-1563.

[3] 丁超山. 新型钒掺杂半绝缘 4H-SiC 光导开关结构设计及仿真研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2022.
DING Chaoshan. Structural design and simulation study of a new vanadium doped semi-insulated 4H-SiC photoconductive switch[D]. Xi'an: Xidian University, 2022.

[4] 彭浩,周巧,刘华平,等. 钒渣提钒技术研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2025,44(1):216-226.
PENG Hao, ZHOU Qiao, LIU Huaping, et al. Research progress on vanadium extraction technology from vanadium slag[J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2025,44(1):216-226.

[5] 牟俊,肖艳,毛柠. 浅析国内钒电池产业现状及发展趋势[J]. 四川化工, 2023,26(4):4-8.
MOU Jun, XIAO Yan, MAO Ning. Analysis of the current situation and development trend of vanadium redox battery industry in China[J]. Sichuan Chemical Industry, 2023,26(4):4-8.

[6] 曾少乾,陈昊,秦毅,等. 湖南省某黑色页岩钒矿选冶试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2020,40(1):108-112.
ZENG Shaoqian, CHEN Hao, QIN Yi, et al. Experimental study on beneficiation and metallurgy of a black shale vanadium ore in Hunan Province[J]. Mining Research and Development, 2020,40(1):108-112.

[7] 彭英健,吕超. 钒钛磁铁矿综合利用现状及进展[J]. 矿业研究与开发, 2019,39(5):130-135.
PENG Yingjian, LYU Chao. Comprehensive utilization status and progress of vanadium titano-magnetite[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(5):130-135.

[8] 时金玲,余良晖. 国内外钒资源供需分析与思考[J]. 中国矿业, 2025,34(1):63-69.
SHI Jinling, YU Lianghui. Analysis and reflection on the supply and demand of vanadium resources at home and abroad[J]. China Mining Magazine, 2025,34(1):63-69.

[9] BAI Z J, ZHONG H, HU R Z, et al. World-class Fe-Ti-V oxide deposits formed in feeder conduits by removing cotectic silicates[J]. Economic Geology, 2021,116:681-691.

[10] 王振文,尹飞,邹维,等. 石煤硫酸浸出过程中含钒矿物的浸出行为[J]. 有色金属工程, 2023,13(4):45-54.
WANG Zhenwen, YIN Fei, ZOU Wei, et al. Leaching behavior of vanadium-bearing minerals during sulfuric acid leaching of stone coal[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023,13(4):45-54.

[11] 瞿金为,马娜,胡月芳,等. 钒资源现状与石煤钒矿提钒新工艺进展[J]. 矿产综合利用, 2025,46(1):194-199.
QU Jinwei, MA Na, HU Yuefang, et al. Current situation of vanadium resources and new process progress of vanadium extraction from the stone coal vanadium ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025,46(1):194-199.

[12] 邹凯. 矿物定向重构强化复杂低品位钒矿石中钒的提取新工艺及机理研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2023.
ZOU Kai. Study on new technology and mechanism of vanadium extraction from complex low-grade vanadium ores by directional mineral reconfiguration enhancement[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023.


**引用本文**:李若愚,刘鑫,屈路路,等. 高钙银钒矿反浮选脱钙试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):67-71.

LI Ruoyu, LIU Xin, QU Lulu, et al. Experimental study on decalcification of high-calcium silver-vanadium ore by reverse flotation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):67-71.