

多金属尾矿宏量分质分离试验研究^①

王鑫¹, 孙磊¹, 何斌全², 乔毅¹, 王建军¹, 向美桃¹, 曹学锋¹, 艾妙香¹

(1.中南大学,湖南长沙410083; 2.湖南柿竹园有色金属有限责任公司,湖南郴州423037)

摘要:以湖南郴州某多金属尾矿为研究对象,提出了尾矿组分宏量分质分离与综合利用方法,首先通过磁选分选出铁铝质矿物,然后采用油酸钠为捕收剂、碳酸钠为调整剂、GLY-Ⅲ和六偏磷酸钠为抑制剂,经过“一粗两扫七精”浮选工艺流程,分选非磁性矿物得到钙质矿物和硅质矿物。获得的铁铝质矿物中石榴石含量为40.17%,回收率为94.08%;钙质矿物中钙品位为58.00%,回收率为50.29%,其中萤石含量达到了76.47%;硅质矿物中硅品位为27.96%,回收率超过99%。3种产品可以满足制备凝胶材料、烧制陶瓷化骨料等不同建材化需求,为尾矿的高消纳利用提供了新的方法和思路。

关键词:尾矿综合利用;尾矿消纳;多金属尾矿;分质分离;高梯度磁选;浮选;低品位萤石

中图分类号: X753

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.014

文章编号: 0253-6099(2023)06-0066-04

Experimental Study on Macro Volume and Mass Separation of Polymetallic Tailings

WANG Xin¹, SUN Lei¹, HE Binquan², QIAO Yi¹, WANG Jianjun¹, XIANG Meitao¹, CAO Xuefeng¹, AI Miaoxiang¹
(1.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;
2.Hunan Shizhuyuan Nonferrous Metals Co Ltd, Chenzhou 423037, Hunan, China)

Abstract: With the polymetallic tailings from Chenzhou of Hunan Province as the research object, an approach of macro volume and mass separation according to the composition of tailings was proposed for a comprehensive utilization. Firstly, magnetic separation was used to sort out iron-aluminum minerals, and then the non-magnetic minerals were processed to obtain calcium and silicon minerals by adopting a flotation process consisting of one stage of roughing, two stages of scavenging and seven stages of cleaning, with sodium oleate as the collector, sodium carbonate as the regulator, and the mixture of GLY-Ⅲ and sodium hexametaphosphate as the depressant. The as-obtained iron-aluminum minerals contain 40.17% garnet at a recovery of 94.08%. The obtained calcium mineral has a Ca grade of 58.00% at a recovery of 50.29%, with the content of fluorite therein reaching 76.47%, while the silicon mineral has a Si grade of 27.96% at a recovery exceeding 99%. These three products all meet the requirements for preparing building materials such as cementing materials and ceramic aggregates, providing new methods and ideas for high consumption of tailings.

Key words: comprehensive utilization of tailings; consumption of tailings; polymetallic tailings; macro volume and mass separation; high gradient magnetic separation; flotation; low-grade fluorite

尾矿是在采选冶过程中产生的含有较低有用成分的残渣。我国目前的尾矿堆存量已经超过了100亿吨,且每年排放量仍在递增。这些堆存的尾矿不仅占用了大量土地,其中的重金属和残留药剂等也对周围土壤和水体构成了严重的威胁。尾矿组分的复杂性和选别技术的局限性使得我国尾矿资源利用率仅7%左

右。随着资源逐渐匮乏,尾矿库无疑成为一座待开发的宝库^[1]。目前,尾矿的利用方式主要有建筑材料、农业生产、采区回填、二次选别等^[2]。在建筑材料利用方面,有些尾矿的化学组分与硅酸盐水泥熟料相似,可按一定比例掺入胶凝材料中,从而增强其抗压强度,同时降低生产成本^[3-4]。在轻质陶粒烧制方面,尾矿也

① 收稿日期: 2023-06-14

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909202);国家自然科学基金(51904338);湖南省自然科学基金(2020JJ5746)

作者简介: 王鑫(1996—),女,山东济南人,硕士研究生,主要研究方向为有色金属尾矿综合利用。

通信作者: 孙磊(1984—),男,山东五莲人,博士,副教授,主要研究方向为复杂矿产资源高效利用基础理论与应用。

被广泛利用,尤其是微细粒硅酸盐尾矿,其比表面积大、有一定烧结黏性,是烧制轻质陶瓷化骨料的优质原料^[5-6]。此外,有些尾矿中含有价组分,可以通过二次选别分选出来,但大多成本较高,综合利用率较低。如何高效地利用和消纳尾矿,已成为矿山企业面临的突出问题和科研院所研究的重点问题。

湖南柿竹园多金属尾矿组分多,赋存状态复杂,导致有价组分深度回收困难;同时尾矿组分与建材行业所需物料要求差异大,无法直接进行大掺量利用。宏量分质分离是一种依据多金属尾矿中不同组分性质差异进行选别分类、得到不同产品并分别加以利用,从而实现尾矿高消纳的方法。本文以柿竹园多金属尾矿为研究对象,采用宏量分质分离与综合利用方法,将尾矿的二次选别目标与建材化利用需求相匹配。该方法将分离后得到的铁铝质矿物产品用于制备烧结固化重金属胶凝材料,钙质矿物产品用于新型轻质建材生产或作为二级萤石产品进一步利用,硅质矿物产品用于烧制制备陶瓷化骨料。采用这种处理方法可以实现尾矿的高消纳利用,减少尾矿堆积,延长尾矿库的使用年限,降低对周围环境的污染,并为企业带来经济效益。

1 样品性质

试验所用样品取自湖南郴州柿竹园多金属尾矿,样品中-25 μm 粒级含量超过 50%,主要矿物为石英、长石、石榴石等含硅矿物和萤石(CaF₂)、方解石等含钙矿物,如表 1 所示。相应化学元素组成也以 O、Si、Ca、Al、Fe 为主,如表 2 所示。矿物组成和元素组成相对复杂,无法满足建材化利用的原料要求,需进行选别。

表 1 试样主要矿物组成(质量分数) %

石英	长石	石榴石	萤石	云母	绿泥石	闪石	方解石	其他
23.58	14.89	15.31	13.74	13.16	9.85	5.03	3.21	1.23

表 2 试样化学多元素分析结果(质量分数) %

O	Si	Ca	F	Al	Fe	K	Mg	Mn	其他
40.70	22.39	12.26	7.25	6.63	5.962	1.911	0.885	0.680	2.1361

2 试验方法、仪器和试剂

通过分析柿竹园尾矿样品矿物组成和元素含量可知,尾矿中的铁铝质矿物主要为石榴石和绿泥石,钙质矿物主要为萤石和方解石,硅质矿物包括石英及其他硅酸盐。将尾矿按上述类别进行分选,得到的产品即

可满足相应的建材化原料需求。为此,本文开展了尾矿磁选和浮选研究。磁选试验采用 DLSD-SY 型超精细高梯度磁选机,最高磁感应强度 1.6 T。浮选试验采用 XFD 型系列浮选机,所用浮选试剂无水碳酸钠、油酸钠、六偏磷酸钠、硫酸铝和硫酸为分析纯试剂,松醇油为工业级试剂,抑制剂 GLY-III 为实验室自制改性盐化水玻璃;所有试剂均用去离子水配置成溶液使用。试验中使用的其他仪器设备还包括 PHB-5 型 pH 计、UW1020 型电子天平、ZGP-Φ260 型真空过滤机和 DHG-9070A 型电热鼓风干燥箱等。

3 试验结果与讨论

3.1 铁铝质矿物分离

尾矿中的石榴石、铁氧化物等铁铝质矿物属弱磁性矿物,采用磁选法选别。磁感应强度 1.3 T 时分选效果较好,该条件下的试验结果如表 3 所示。磁选精矿中石榴石品位为 40.17%,回收率达到 94.08%。该磁选精矿可用于制备胶凝材料,根据后续建材化试验结果,掺入量可以超过 70%,并且相较于传统水泥,其水化反应更加完全,抗压强度也更大,可部分替代矿山尾矿充填材料,降低充填成本。

表 3 尾矿试样磁选试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		石榴石	Fe	Al	石榴石	Fe	Al
磁选精矿	35.83	40.17	11.82	11.18	94.08	71.66	60.88
磁选尾矿	65.17	1.39	2.57	3.95	5.92	28.34	39.12
原矿	100.00	15.30	5.91	6.58	100.00	100.00	100.00

3.2 钙硅质矿物分离

3.2.1 含钙矿物捕收剂种类试验

强磁选之后的尾矿需要进一步分选钙质矿物和硅质矿物。尾矿中的钙质矿物主要为萤石和方解石,常用捕收剂为油酸、油酸钠和十二烷基硫酸钠等^[7-8]。试验矿浆浓度 30%,捕收剂用量均为 500 g/t 时,考察了各含钙矿物捕收剂的效果,试验流程及药剂制度如图 1 所示,结果如表 4 所示。

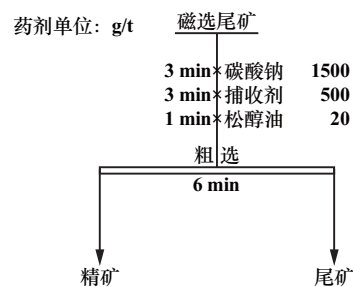


图 1 钙硅质矿物浮选分离捕收剂种类试验流程

表4 钙硅质矿物浮选分离捕收剂种类试验结果

捕收剂种类	产品名称	产率/%	Ca品位/%	回收率/%
十二烷基硫酸钠	精矿	58.28	13.43	72.03
	尾矿	41.72	7.29	27.97
	原矿	100.00	10.86	100.00
油酸钠	精矿	49.39	18.03	76.74
	尾矿	50.61	5.33	23.26
	原矿	100.00	11.60	100.00
油酸	精矿	55.17	14.73	76.36
	尾矿	44.83	5.61	23.64
	原矿	100.00	10.64	100.00

由表4可知,以油酸钠为捕收剂、用量为500 g/t时,粗选精矿中Ca品位可以达到18.03%,回收率为76.74%,浮选效果较好。而以十二烷基硫酸钠为捕收剂时,精矿中Ca品位为13.43%,回收率为72.03%,产率最大,选择性很差。油酸的浮选效果居中。

3.2.2 含硅矿物抑制剂种类试验

为进一步提升钙硅分离效果,提高精矿中Ca品位,考察了常用硅酸盐抑制剂盐化水玻璃、酸化水玻璃^[9-11]以及自制改性盐化水玻璃GLY-Ⅲ与六偏磷酸钠组合使用^[12-13]在精选中对含硅矿物的抑制效果。

一粗七精抑制剂用量依次为1000 g/t、500 g/t、500 g/t、250 g/t、250 g/t、100 g/t和50 g/t,3组对比试验中抑制剂用量相同,试验流程及药剂制度如图2所示,结果如表5所示。由表5可知,GLY-Ⅲ+六偏磷酸钠配合使用的抑制效果优于盐化水玻璃和酸化水玻璃,并且二者配比对抑制效果影响明显。当其质量比为1:1时,浮选精矿Ca品位为48.04%,其中CaF₂品位达到了71.34%,Si品位仅为1.11%,钙硅分离效果较好。水玻璃主要通过SiO(OH)₃⁻吸附于石英等含硅矿物表面,降低其表面电位,增加颗粒间静电斥力和亲水性,而自制抑制剂GLY-Ⅲ在此基础上增强了对含硅矿物的选择性抑制,抑制效果更显著。

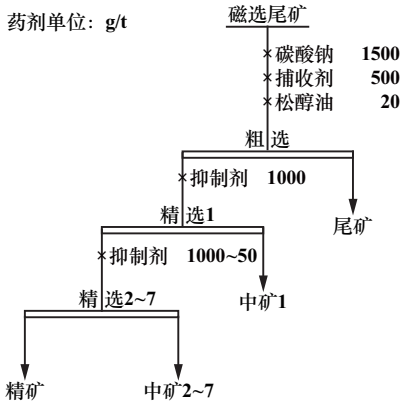


图2 钙硅质矿物浮选分离抑制剂种类试验流程

表5 钙硅质矿物浮选分离抑制剂种类试验结果

捕收剂种类	产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%	
			Ca	CaF ₂	Si	Ca	CaF ₂
盐化水玻璃	精矿	4.87	35.57	53.17	1.58	24.03	25.58
	尾矿	49.87	2.27	2.60	25.74	15.71	12.48
	原矿	100.00	9.20	10.11	22.39	100.00	100.00
酸化水玻璃	精矿	15.23	35.34	42.34	4.66	61.56	60.26
	尾矿	52.38	2.89	2.13	32.94	2.89	2.13
	原矿	100.00	9.78	10.89	23.23	100.00	100.00
GLY-Ⅲ+六偏磷酸钠(2:1)	精矿	5.17	44.00	65.92	1.51	25.13	36.46
	尾矿	58.78	2.89	2.28	32.60	18.82	14.33
	原矿	100.00	9.03	9.35	22.39	100.00	100.00
GLY-Ⅲ+六偏磷酸钠(1:1)	精矿	7.66	48.04	71.34	1.11	36.90	57.78
	尾矿	37.43	2.81	1.49	31.38	9.71	5.90
	原矿	100.00	10.83	9.46	22.74	100.00	100.00
GLY-Ⅲ+六偏磷酸钠(1:2)	精矿	3.94	38.04	61.48	2.49	26.36	33.46
	尾矿	43.65	3.17	2.56	32.03	15.31	13.49
	原矿	100.00	9.04	9.29	24.69	100.00	100.00

3.2.3 闭路浮选试验

在开路试验基础上,对磁选尾矿开展了闭路浮选试验,试验流程和药剂制度如图3所示,结果如表6所示。通过“一粗七精两扫”浮选工艺流程,最终得到钙质矿物和硅质矿物两个产品。钙质矿物中Ca品位达到58.00%(其余元素为O、C、F以及微量的Si),回收率

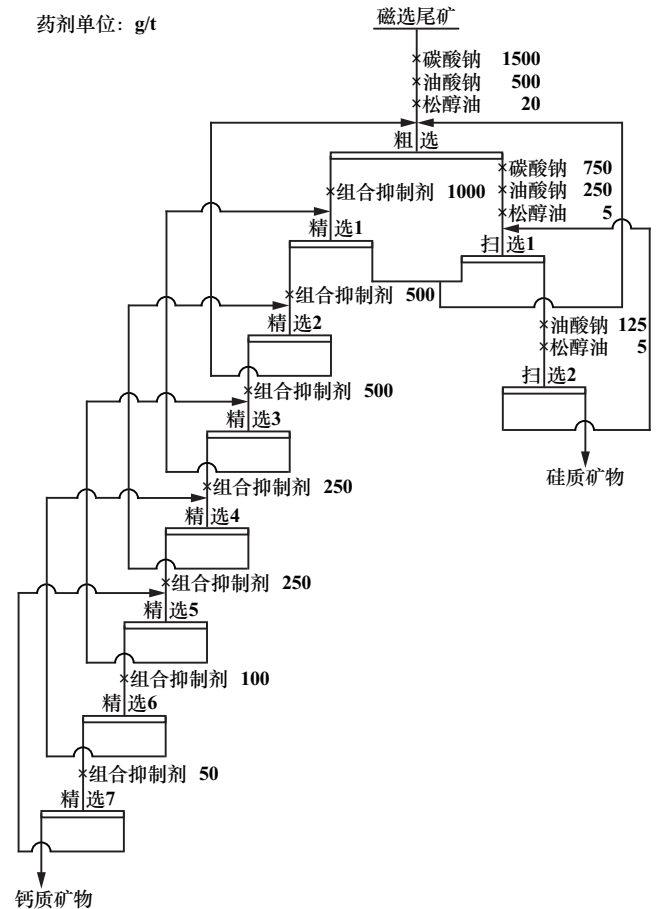


图3 钙硅质矿物浮选分离闭路试验流程

表6 钙硅质矿物浮选分离闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Ca	CaF ₂	Si	Ca	CaF ₂	Si
钙质矿物	7.89	58.00	76.47	1.90	50.29	64.79	0.60
硅质矿物	92.11	4.91	3.56	27.96	49.71	35.21	99.40
原矿	100.00	9.10	9.31	25.90	100.00	100.00	100.00

为50.29%,其中主要含钙矿物为萤石,品位为76.47%,回收率为64.79%。钙质矿物产品既满足烧结合制备胶凝材料的配料要求,也可以作为低品质萤石进一步利用。硅质矿物中Si品位为27.96%,回收率超过了99%,且Fe、Al等有害元素含量较低,满足烧结合制备陶瓷化骨料的原料要求。

4 结 论

1) 湖南柿竹园多金属尾矿主要矿物组分有石英、长石、石榴石等含硅矿物和萤石、方解石等含钙矿物,矿物组成和元素组成复杂,与建材行业所需物料要求差异大,无法直接利用。

2) 尾矿通过磁感应强度1.3 T的强磁选,可获得品位40.17%、回收率94.08%的石榴石精矿。磁选尾矿以油酸钠为捕收剂、自制改性盐化水玻璃GLY-III与六偏磷酸钠为组合抑制剂,通过“一粗七精两扫”浮选,可获得CaF₂品位76.47%、回收率64.79%的钙质矿物和Si品位27.96%的硅质矿物,实现了Fe、Ca、Si三类矿物的宏量分质分离。

3) 经磁选-浮选法分质分离得到的铁铝质矿物、钙质矿物和硅质矿物满足制备胶凝材料、烧结合陶瓷化骨料等不同建材化配料需求,为实现多金属尾矿的高

消纳利用提供了新的方法和思路。

参考文献:

- [1] 张淑会,薛向欣,刘然,等.尾矿综合利用现状及其展望[J].矿冶工程,2005,25(3):44-47.
- [2] 易龙生,米宏成,吴倩,等.中国尾矿资源综合利用现状[J].矿产保护与利用,2020,40(3):79-84.
- [3] 荆晓东,桑发来,郭加仁.探究矿渣胶凝材料胶结矿山尾砂充填性能及机理研究[J].世界有色金属,2021(12):198-199.
- [4] 郑永超,倪文,郭珍妮,等.铁尾矿制备高强结构材料的试验研究[J].新型建筑材料,2009,36(3):4-6.
- [5] 罗书亮.利用尾矿烧制陶粒浅析[J].现代矿业,2012,27(4):134-135.
- [6] 马明亮,孙晓南,权宗刚,等.我国工业固废制备陶粒资源化利用的研究进展[J].硅酸盐通报,2020,39(8):2492-2500.
- [7] 姚钰响,王雅静,方子川,等.萤石矿浮选药剂研究进展[J].现代矿业,2018,34(11):89-93.
- [8] 魏大为,王若林,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.
- [9] 邱仙辉,马强,袁勤智,等.不同抑制剂对萤石与方解石浮选分离影响[J].非金属矿,2017,40(6):60-62.
- [10] 杨治仁,边雪,吴文远.油酸钠为捕收剂时四种抑制剂对人造萤石的抑制研究[J].有色金属(选矿部分),2016(2):90-92.
- [11] 汤家焰,张静茹,祝雯,等.硅酸钠对细粒萤石和石英的分散作用机理[J].矿冶工程,2021,41(5):63-67.
- [12] 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.
- [13] 艾光华,李继福,郭海滨,等.某低品位萤石矿浮选试验研究[J].矿冶工程,2017,37(4):45-47.

引用本文:王鑫,孙磊,何斌全,等.多金属尾矿宏量分质分离试验研究[J].矿冶工程,2023,43(6):66-69.