

## 酸级萤石粉的选矿制备工艺试验研究

杨 卓, 张鹏羽, 赵 强, 马钟琛, 姜 智

(中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙 410205)

**摘要:** 萤石作为不可或缺的战略储备矿产资源, 对我国氟化工发展起支撑作用。伴随着酸级萤石 ( $\text{CaF}_2$  质量分数不小于 97%) 需求量和消耗量不断增大以及高品位优质萤石资源逐渐匮乏, 高效开发利用萤石资源制备高纯度酸级萤石工艺研究具有重要意义。本文以某低品位萤石矿为对象, 开展酸级萤石粉选矿制备工艺试验研究, 探究磨矿细度、捕收剂、抑制剂、调整剂及浮选流程等条件对选矿制备酸级萤石粉的影响, 并通过先进科学的选矿工艺获得高纯度酸级萤石产品。结果表明: 萤石矿预先浮选脱除硫化矿, 选出的硫化矿经 1 次粗选分离可得到铅锌精矿; 脱硫尾矿经“1 粗 3 扫-粗精矿再磨-8 次精选”工艺流程回收萤石, 最终得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 97.70%, 萤石回收率为 92.21% 的萤石精矿, 提高了萤石精矿产品附加值。本文成果为该类资源的整体高效利用提供了技术依据。

**关键词:** 萤石; 石英型; 浮选; 预先脱硫; 条件试验

中图分类号: TD97

文献标志码: A

文章编号: 1673-8993(2025)01-0008-11

doi:10.13402/j.gcjs.2025.01.002

## Experimental research on beneficiation preparation process of acid grade fluorite powder

YANG Zhuo, ZHANG Pengyu, ZHAO Qiang, MA Zhongchen, JIANG Zhi

(Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

**Abstract:** Fluorite, as an indispensable strategic reserve mineral resource, plays a supporting role in the development of fluorine chemical industry in China. With the increasing demand and consumption of acid-grade fluorite ( $\text{CaF}_2$  mass fraction not less than 97%) and the gradual scarcity of high-grade and high-quality fluorite resources, it is of great significance to study the process of efficiently developing and utilizing fluorite resources to prepare high-purity acid-grade fluorite. In this paper, a low-grade fluorite mine is taken as the object to carry out an experimental study on the beneficiation and preparation process of acid fluorite powder, the effects of grinding fineness, collector, inhibitor, regulator and flotation process on the beneficiation preparation of acid fluorite powder is explored, and high-purity acid fluorite products are obtained through advanced scientific beneficiation technology. The results show that sulfide ore is removed by fluorite ore through pre-flotation, and the selected sulfide ore can be separated by one rough separation to obtain lead-zinc concentrate. The fluorite is recovered from the desulfurization tailings through the process of “1 coarse 3 sweeps-coarse concentrate re-grinding-8 times of selection”, and the fluorite concentrate with  $\text{CaF}_2$  mass fraction of 97.70% and fluorite recovery rate of 92.21% are finally obtained, which improves the added value of fluorite concentrate products. The results provide a technical basis for the overall efficient utilization of such resources.

**Key words:** fluorite; quartz type; flotation; pre-desulfurization; condition experiment

萤石又称氟石, 属于卤族元素矿物, 主要成分为氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ )<sup>[1-2]</sup>。萤石有“第二稀土”的美

誉, 广泛应用于冶金、化工、建材、光学、电子、新能源、新材料、新医药等领域, 为不可或缺的战

收稿日期: 2024-04-24

作者简介: 杨 卓(1994—), 男, 硕士研究生, 从事选矿、冶金及固废综合利用方面的研究。

略储备矿产资源<sup>[3-4]</sup>。我国萤石储量丰富,居世界首位,主要集中分布在安徽、内蒙古、浙江、福建、江西、湖南等地,其中大中型萤石矿床主要分布在东部沿海地区及华中地区,多以伴生萤石矿为主<sup>[5]</sup>。随着单一萤石矿储量日益减少,伴生萤石矿已成为萤石资源开发利用的主体。该部分资源与其他金属非金属共生关系紧密,平均品位普遍较低,生产出来的萤石精矿多数只能满足冶金及化工要求,达到酸级萤石质量要求的精矿很少<sup>[6]</sup>。

萤石的选矿分离技术是提高萤石品位的重要手段,也是氟化工技术的基础。最常用的萤石选矿工艺是浮选工艺<sup>[7]</sup>。目前国内也有不少萤石浮选相关研究,如:王云伟等<sup>[8]</sup>针对贵州某石英型萤石矿,采用1次粗选浮选的硫化矿尾矿进行1次粗选、6次精选、1次扫选的闭路流程,最终获得精矿品位为93.56%、回收率为88.88%的萤石精矿;窦源东等<sup>[9]</sup>针对河北某难选萤石矿,采用阶段磨矿-粗精矿再磨再选-精矿5次精选的浮选工艺流程,最终可获得萤石品位为97.32%、回收率为64.76%的精矿产品,实现了酸级精矿粉的生产;黄丽娟等<sup>[10]</sup>针对福建某低品位萤石矿,采用预先脱硫-浮选萤石工艺,最终获得品位为97.37%、回收率为44.76%的萤石精矿1,品位为86.65%、回收率为25.68%的萤石精矿2;刘兴华<sup>[11]</sup>针对某低品位萤石重晶石共生矿,采用优先浮选萤石工艺经1粗7精浮选闭路流程试验,获得CaF<sub>2</sub>品位为97.36%、回收率为70.43%的高品质萤石精矿。

随着国防、新能源和半导体产业的飞速发展,酸级萤石(CaF<sub>2</sub>质量分数不小于97%)作为氟化工产业中氢氟酸生产的最主要的原料,需求量和消耗量不断增大<sup>[12]</sup>。同时,随着优质萤石资源匱

乏,对萤石资源的高效开发利用提出了新的挑战,如何高效清洁利用萤石资源,制备高纯度酸级萤石选矿工艺研究具有重要意义。本文以某萤石矿为研究对象,通过详细的化学分析与试验研究,制定合理的工艺流程和作业参数,以期该类资源的整体高效利用提供技术依据。

## 1 试验材料

### 1.1 矿石化学成分分析

选取具有代表性的原矿综合样,采用化学滴定法及电感耦合等离子体光谱仪进行化学定量分析,分析结果如表1所示。由表1可知:矿石中最主要的有价组分为CaF<sub>2</sub>,质量分数为30.88%,是选矿回收的唯一目的矿物。MgO、P、As等有害元素质量分数较低,对于实现高质量CaF<sub>2</sub>精矿产品的产出较为有利。有害杂质S质量分数为0.96%,推测与Pb、Zn、As等元素以硫化矿物性质存在。

### 1.2 矿石矿物组成分析

结合矿物的多元素分析结果,采用工艺矿物学自动分析仪对矿物组成及其含量进行分析,结果如表2所示。由表2可知:矿石中的矿物主要为萤石与石英,二者的质量分数分别为44.71%与29.70%;其他质量分数较高的非金属矿物有长石、云母、绿泥石与锡石等;矿石中方解石的质量分数较低,仅为0.31%;矿石中还含有少量的硫化矿,其中质量分数较高的为毒砂、铁闪锌矿与闪锌矿,分别为1.55%、0.69%与0.43%;其余的金属硫化矿物为磁黄铁矿、方铅矿等。矿石中的萤石是选矿回收最为重要的目的矿物,方解石质量分数极低,为典型的石英型萤石矿。矿石中含有一定量的硫化矿,需在萤石浮选前脱除。

表1 原矿综合样化学定量分析结果(质量分数)

CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Pb	Zn	As	S	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P	Na <sub>2</sub> O	Pb
30.88	1.74	0.079	0.36	0.074	0.96	1.96	9.73	52.63	0.01	0.005	0.079

表2 矿石的主要矿物组成及相对质量分数

石英	长石	云母	黄铁矿	绿泥石	毒砂	石榴子石	铁闪锌矿	闪锌矿	磁黄铁矿
44.71	8.51	6.2	1.84	1.68	1.55	1.14	0.69	0.43	0.38
电气石	方解石	赤铁矿	橄榄石	方铅矿	自然锡	辉石	阳起石	黑锰矿	金红石
0.37	0.31	0.18	0.15	0.12	0.08	0.07	0.05	0.05	0.04

### 1.3 矿石主要矿物嵌布特征

采用工艺矿物学自动分析仪对萤石等矿物的嵌布特征进行分析,结果如图 1 所示,其中检测样品为原矿经湿磨至  $<0.074\text{ mm}$  粒级质量分数 50%。由图 1 可知:萤石的嵌布特征具体表现为萤石与石英连生关系较为密切,形成连生体,或以微细颗粒状包裹于块状石英中,形成矿物集合体[图 1(a)];萤石与石英、云母边缘连生,连生边缘呈港湾状或锯齿状[图 1(b)];萤石的单体颗粒[图 1(c)],直径约为  $400\text{ }\mu\text{m}$ ;萤石与石英紧密嵌连[图 1(d)]。

## 2 试验方法

原矿为典型的石英型萤石矿,目前主要的选矿回收方法为浮选法。萤石浮选主要采用脂肪酸或脂肪酸盐类的捕收剂,一般最为常用的有油酸、油酸钠等<sup>[13]</sup>。此外,由于矿石中还含有少量的方铅矿、闪锌矿与黄铜矿,为了减少含硫矿物进入萤石精矿中,需要在萤石浮选前将其浮选脱除。对于脱除的硫化矿,分析组分后,决定是否需要进一步分选。结合目前该类型萤石矿的选矿实践,制定相应的选矿工艺流程。将原矿通过球磨机磨至合适细度,以硫酸作 pH 调整剂、丁基黄药作捕

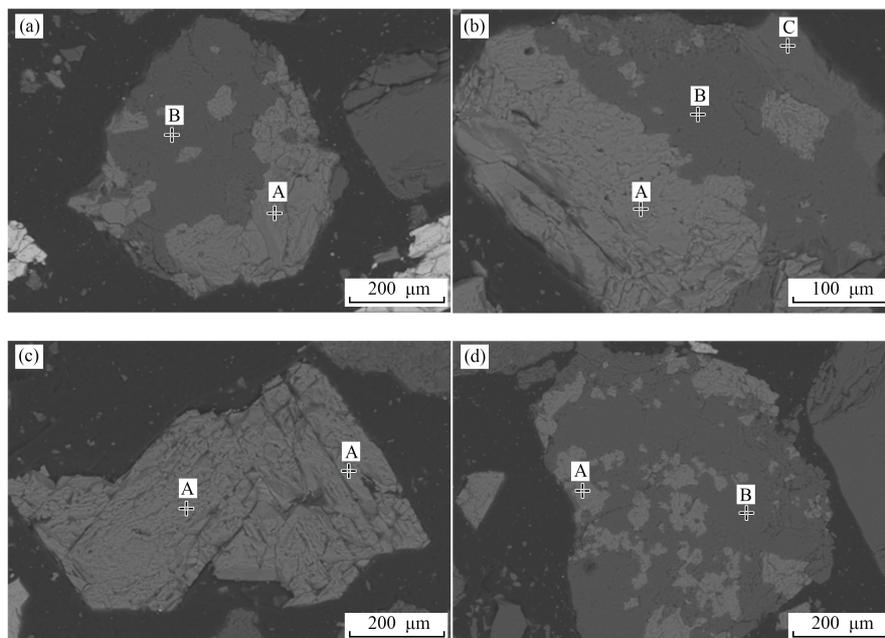
收剂、2#油作起泡剂,通过 1 粗 2 扫的浮选工艺得到硫精矿,然后对脱硫尾矿进行萤石浮选条件试验。因硫化矿浮选工艺已相对成熟稳定,试验主要在固定硫化矿浮选的药剂制度和工艺流程下,对脱硫尾矿中萤石浮选进行探索。萤石浮选条件试验中用碳酸钠作 pH 调整剂、水玻璃作抑制剂,捕收剂则选取多种类别进行对比。通过各个条件优化,最终得到高纯度酸级萤石产品。具体如图 2 所示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 条件试验

#### 3.1.1 捕收剂种类条件试验

固定硫化矿浮选的药剂制度,在磨矿细度为  $<0.074\text{ mm}$  粒级质量分数为 55%、pH 调整剂碳酸钠用量为  $2\ 200\text{ g/t}$ (矿浆 pH = 8.75)、抑制剂水玻璃用量为  $1\ 000\text{ g/t}$ 、捕收剂用量为  $300\text{ g/t}$  的条件下,按照图 2 的工艺流程考察油酸钠、油酸、GM-1(自主研发药剂)及氧化石蜡皂等不同种类捕收剂对萤石浮选效果的影响,试验结果如表 3 所示。由表 3 可知:当采用油酸作为捕收剂时,萤石的浮选指标最佳,可以得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 80.43%、萤石回收率为 93.14% 的萤石粗精矿。



(a) 萤石与石英边缘紧密连生; (b) 萤石与石英、云母边缘连生; (c) 萤石单体颗粒; (d) 萤石与石英紧密嵌连  
A—萤石; B—石英; C—云母。

图 1 主要矿物的嵌布特征

表 3 捕收剂种类条件试验结果(质量分数)

%

捕收剂种类	产品名称	产率	CaF <sub>2</sub> 品位	CaF <sub>2</sub> 回收率
油酸钠	硫精矿	4.10	7.20	0.96
	萤石精矿	39.64	72.18	93.38
	尾矿	56.26	3.08	5.66
	原矿	100.00	30.64	100.00
油酸	硫精矿	4.09	7.76	1.03
	萤石精矿	35.64	80.43	93.14
	尾矿	60.27	2.98	5.83
	原矿	100.00	30.78	100.00
GM-1	硫精矿	4.03	7.49	0.99
	萤石精矿	38.37	73.51	92.46
	尾矿	57.60	3.47	6.55
	原矿	100.00	30.51	100.00
氧化石蜡皂	硫精矿	4.13	7.66	1.03
	萤石精矿	26.87	80.63	70.83
	尾矿	69.00	12.47	28.13
	原矿	100.00	30.59	100.00

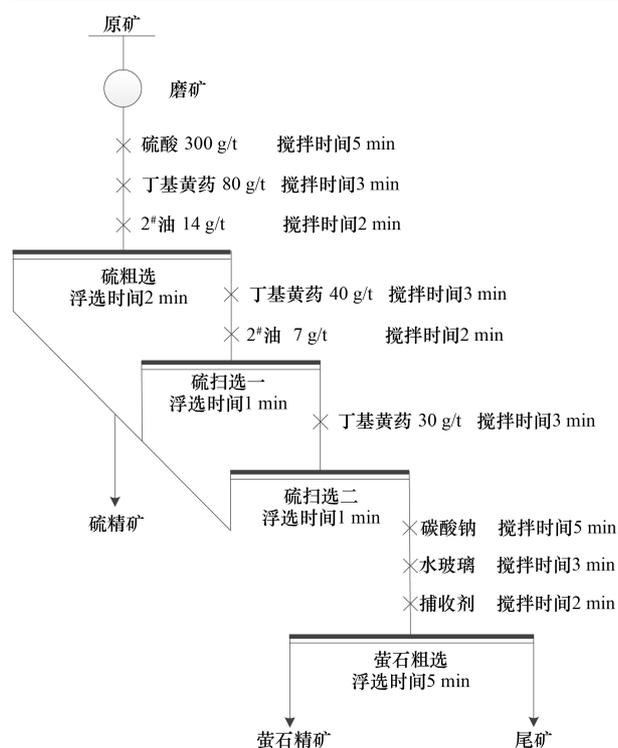


图 2 萤石矿选矿工艺流程

### 3.1.2 磨矿细度条件试验

固定硫化矿浮选的药剂制度, 在 pH 调整剂碳酸钠用量为 2 200 g/t (pH = 8.75)、抑制剂水玻璃用量为 1 000 g/t、捕收剂油酸用量为 300 g/t 的条件下, 按照图 2 的工艺流程考察磨矿细度对萤石浮选

效果的影响, 试验结果如表 4 所示。由表 4 可知: 随着磨矿细度的增大, 萤石粗精矿的产率逐渐增大, 萤石粗精矿中 CaF<sub>2</sub> 的品位先增大后减小。当磨矿细度为 <0.074 mm 粒级质量分数为 55% 时, 萤石粗精矿中 CaF<sub>2</sub> 的品位为 80.45%, 萤石回收率为 93.75%; 继续增大磨矿细度时, 萤石粗精矿中 CaF<sub>2</sub> 的品位下降幅度较大。因此, 后续试验的磨矿细度为 <0.074 mm 粒级质量分数为 55%。

### 3.1.3 捕收剂用量条件试验

固定硫化矿浮选的药剂制度, 在磨矿细度为 <0.074 mm 粒级质量分数为 55%、pH 调整剂碳酸钠用量为 2 200 g/t (pH = 8.75)、抑制剂水玻璃用量为 1 000 g/t 的条件下, 按照图 2 的工艺流程考察捕收剂油酸的用量对萤石浮选效果的影响, 试验结果如表 5 所示。由表 5 可知: 当油酸用量为 400 g/t 时, 萤石粗精矿中 CaF<sub>2</sub> 的品位为 78.94%, 萤石回收率为 96.09%。进一步增大用量时, 尽管 CaF<sub>2</sub> 的回收率略有提升, 但品位下降幅度更大。因此, 后续试验油酸用量定为 400 g/t。

### 3.1.4 抑制剂用量条件试验

固定硫化矿浮选的药剂制度, 在磨矿细度为 <0.074 mm 粒级质量分数为 55%、pH 调整剂碳酸钠用量为 2 200 g/t (pH = 8.75)、捕收剂油酸用

表4 磨矿细度剂条件试验结果(质量分数)

%

<0.074 mm 质量分数	产品名称	产率	CaF <sub>2</sub> 品位	CaF <sub>2</sub> 回收率
40	硫精矿	4.12	7.14	0.96
	萤石精矿	34.46	80.40	90.69
	尾矿	61.42	4.15	8.34
	原矿	100.00	30.55	100.00
45	硫精矿	4.10	7.28	0.97
	萤石精矿	34.82	80.01	90.66
	尾矿	61.08	4.21	8.37
	原矿	100.00	30.73	100.00
50	硫精矿	4.01	7.36	0.97
	萤石精矿	35.13	80.15	92.40
	尾矿	60.86	3.32	6.63
	原矿	100.00	30.47	100.00
55	硫精矿	3.97	7.18	0.93
	萤石精矿	35.53	80.45	93.75
	尾矿	60.51	2.68	5.32
	原矿	100.00	30.49	100.00
60	硫精矿	4.03	7.35	0.96
	萤石精矿	35.95	79.44	92.78
	尾矿	60.02	3.21	6.26
	原矿	100.00	30.78	100.00
65	硫精矿	4.11	7.41	1.00
	萤石精矿	36.54	78.26	93.68
	尾矿	59.35	2.74	5.33
	原矿	100.00	30.53	100.00

表5 油酸用量条件试验结果

油酸用量/(g·t <sup>-1</sup> )	产品名称	产率 (质量分数)/%	CaF <sub>2</sub> 品位 (质量分数)/%	CaF <sub>2</sub> 回收率 (质量分数)/%
300	硫精矿	4.18	7.04	0.96
	萤石精矿	35.38	80.18	92.77
	尾矿	60.44	3.17	6.27
	原矿	100.00	30.58	100.00
350	硫精矿	4.11	7.11	1.09
	萤石精矿	36.50	79.05	94.27
	尾矿	59.39	2.46	4.38
	原矿	100.00	30.61	99.74
400	硫精矿	4.10	7.24	0.97
	萤石精矿	37.22	78.94	96.09
	尾矿	58.68	1.53	2.94
	原矿	100.00	30.58	100.00
450	硫精矿	4.08	7.32	0.97
	萤石精矿	38.01	77.73	96.14
	尾矿	57.91	1.53	2.88
	原矿	100.00	30.73	100.00

量 300 g/t 的条件下,按照图 2 的工艺流程考察抑制剂水玻璃用量对萤石浮选效果的影响,试验结果如表 6 所示。由表 6 可知:水玻璃用量的增加可以有效提高萤石精矿的品位。当水玻璃用量为 1 000 g/t 时,效果最佳,进一步增加其用量会导致萤石的回收率大幅降低。因此,后续试验中确定水玻璃的用量为 1 000 g/t。

### 3.1.5 调整剂用量条件试验

固定硫化矿浮选的药剂制度,在磨矿细度为 <0.074 mm 粒级质量分数为 55%、抑制剂水玻璃用量 1 000 g/t、捕收剂油酸用量为 300 g/t 的条件下,按照图 2 的工艺流程考察 pH 调整剂碳酸钠用量对萤石浮选效果的影响,试验结果如表 7 所示。由表 7 可知:当碳酸钠用量为 2 200 g/t 时,萤石的选矿指标最佳,此时矿浆的 pH 值为 8.75。因此,后续试验碳酸钠的用量定为 2 200 g/t。

表 6 水玻璃用量条件试验结果

水玻璃用量/(g·t <sup>-1</sup> )	产品名称	产率(质量分数)/%	CaF <sub>2</sub> 品位(质量分数)/%	CaF <sub>2</sub> 回收率(质量分数)/%
700	硫精矿	4.05	7.09	0.93
	萤石精矿	38.69	76.51	96.00
	尾矿	57.26	1.65	3.06
	原矿	100.00	30.83	100.00
1 000	硫精矿	4.10	7.22	0.97
	萤石精矿	37.06	78.61	95.41
	尾矿	58.84	1.88	3.62
	原矿	100.00	30.54	100.00
1 300	硫精矿	4.03	7.16	0.90
	萤石精矿	36.67	78.81	94.94
	尾矿	59.30	2.11	4.58
	原矿	100.00	30.44	100.42
1 600	硫精矿	3.98	7.42	1.11
	萤石精矿	36.01	79.51	93.78
	尾矿	60.01	2.67	5.88
	原矿	100.00	30.53	100.77

表 7 碳酸钠用量条件试验结果

碳酸钠用量/(g·t <sup>-1</sup> )	产品名称	产率(质量分数)/%	CaF <sub>2</sub> 品位(质量分数)/%	CaF <sub>2</sub> 回收率(质量分数)/%
0(pH = 6.65)	硫精矿	4.08	7.13	0.95
	萤石精矿	35.25	80.11	92.01
	尾矿	60.68	3.56	7.04
	原矿	100.00	30.69	100.00
1 100(pH = 8.12)	硫精矿	4.10	7.04	0.94
	萤石精矿	36.24	79.42	93.90
	尾矿	59.66	2.65	5.16
	原矿	100.00	30.65	100.00
2 200(pH = 8.75)	硫精矿	4.02	7.20	0.95
	萤石精矿	37.03	78.93	95.92
	尾矿	58.94	1.62	3.13
	原矿	100.00	30.48	100.00
3 300(pH = 3.300)	硫精矿	4.12	7.35	0.99
	萤石精矿	38.02	77.06	96.18
	尾矿	57.86	1.49	2.83
	原矿	100.00	30.46	100.00

### 3.1.6 精选次数条件试验

固定硫化矿浮选药剂制度,在磨矿细度为  $<0.074\text{ mm}$  粒级质量分数为 55%、pH 调整剂碳酸钠用量为  $2\ 200\text{ g/t}$  (pH=8.75)、抑制剂水玻璃用量为  $1\ 000\text{ g/t}$ 、捕收剂油酸用量为  $300\text{ g/t}$  的条件下,按照图 2 的工艺流程对萤石粗精矿进行精选,考察精选次数对于精选效果的影响。精选试验 1 进行 8 次精选,精选试验 2 进行 10 次精选试验,结果如表 8、9 所示。由表 8、9 可知:萤石粗精矿经过 8 次精选,可以得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 96.01%、萤石回收率为 90.01% 的萤石精矿;萤石粗精矿经过 10 次精选,可以得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 96.12%、萤石回收率为 89.65% 的萤石精矿。两种精选次数所得萤石分选指标相差较小,因此后续试验萤石粗精矿精选次数取 8 次。

表 8 精选条件 1 试验结果(质量分数) %

产品名称	产率	$\text{CaF}_2$ 品位	$\text{CaF}_2$ 回收率
硫精矿	4.02	7.12	0.94
萤石精矿	28.68	96.01	90.01
中矿 1	5.96	17.85	3.48
中矿 2	1.27	21.65	0.90
中矿 3	0.45	22.35	0.33
中矿 4	0.35	28.35	0.33
中矿 5	0.31	30.22	0.31
中矿 6	0.28	31.89	0.29
中矿 7	0.12	40.25	0.16
中矿 8	0.10	53.24	0.17
尾矿	58.46	1.62	3.10
原矿	100.00	30.59	100.00

## 3.2 全流程试验

### 3.2.1 开路流程试验

在条件试验的基础上,进一步开展全流程的开路试验。采用先硫化矿浮选,浮选尾矿选萤石的 1 粗 8 精 3 扫的开路流程。试验流程如图 3 所示,试验结果如表 10 所示。由表 10 可知:原矿经过确定的流程进行开路选别,可以得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 95.98%、萤石回收率为 90.23% 的萤石精矿。萤石粗选尾矿经过 3 次扫选后, $\text{CaF}_2$  在尾矿中的质量分数仅为 1.02%,分布率为 1.82%。

### 3.2.2 闭路流程试验

在开路条件的基础上,进一步开展全流程的

表 9 精选条件 2 试验结果(质量分数) %

产品名称	产率	$\text{CaF}_2$ 品位	$\text{CaF}_2$ 回收率
硫精矿	4.04	7.26	0.97
萤石精矿	28.32	96.12	89.65
中矿 1	5.89	17.45	3.38
中矿 2	1.37	20.65	0.93
中矿 3	0.46	22.11	0.33
中矿 4	0.37	27.68	0.34
中矿 5	0.30	31.65	0.32
中矿 6	0.28	33.25	0.30
中矿 7	0.12	39.55	0.16
中矿 8	0.12	48.68	0.19
中矿 9	0.10	55.64	0.18
中矿 10	0.09	60.24	0.17
尾矿	58.56	1.60	3.09
原矿	100.00	30.36	100.00

表 10 开路流程试验结果(质量分数) %

产品名称	产率	$\text{CaF}_2$ 品位	$\text{CaF}_2$ 回收率
硫精矿	4.04	7.26	0.95
萤石精矿	29.02	95.98	90.23
中矿 1	5.99	17.55	3.40
中矿 2	1.27	20.95	0.86
中矿 3	0.45	22.74	0.33
中矿 4	0.35	26.35	0.30
中矿 5	0.31	29.64	0.30
中矿 6	0.28	32.66	0.30
中矿 7	0.12	42.55	0.17
中矿 8	0.10	55.21	0.18
中矿 9	1.51	12.32	0.60
中矿 10	0.92	11.04	0.33
中矿 11	0.63	10.69	0.22
尾矿	55.01	1.02	1.82
原矿	100.00	30.86	100.00

闭路试验,试验流程如图 4 所示,试验结果如表 11 所示。由表 11 可知:原矿经过“预先脱硫-1 粗 8 精 3 扫”的流程进行选别,可以得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 94.85%、萤石回收率为 93.32% 的萤石精矿。

### 3.2.3 闭路流程试验二

针对嵌布粒度细的矿石,采取磨矿强化措施可能会提高选矿指标<sup>[14-15]</sup>。为进一步优化萤石的浮选效果,对整体流程进行优化,在萤石精选后

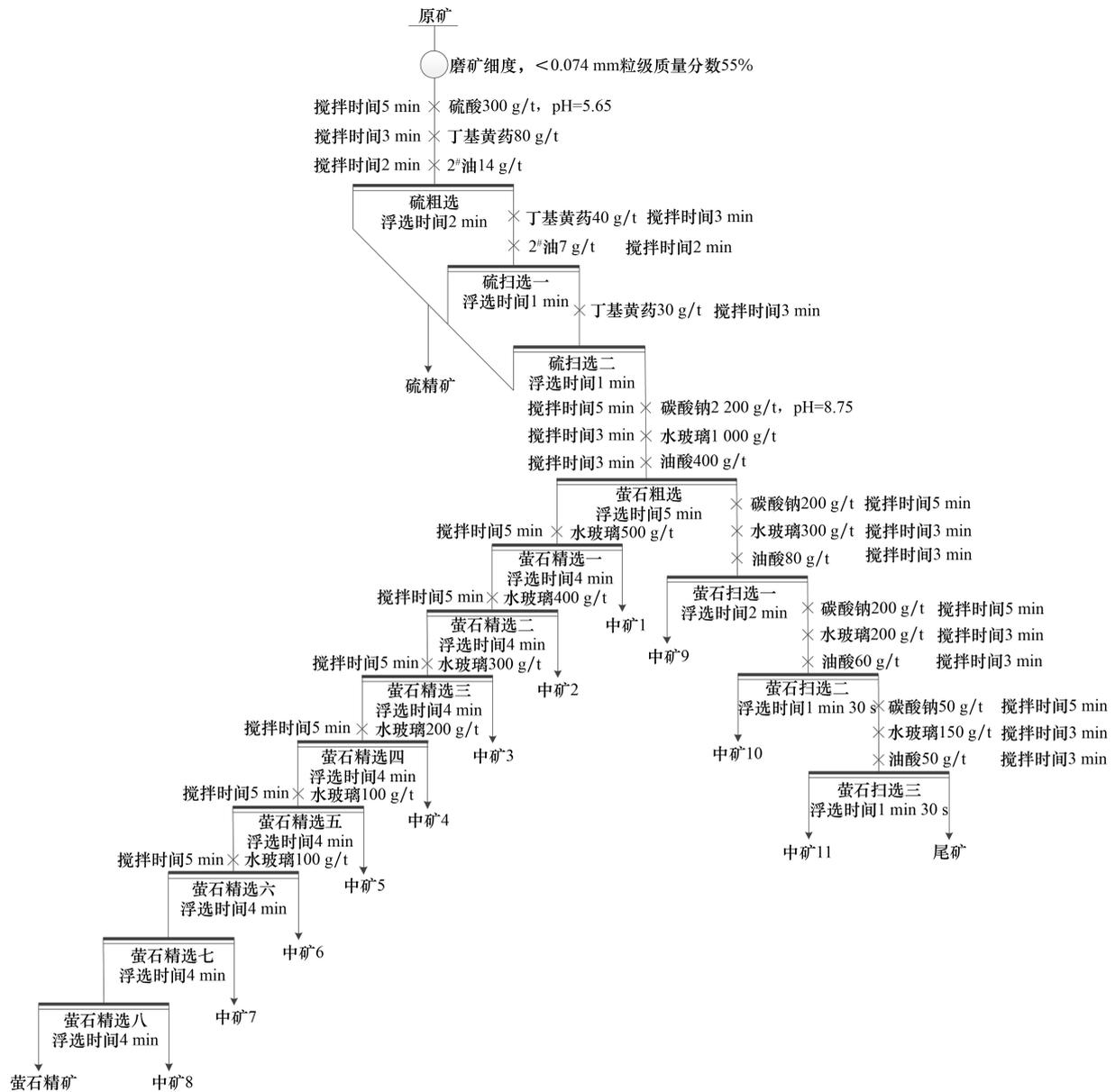


图 3 开路流程试验流程

表 11 闭路流程试验结果(质量分数) %

产品名称	产率	CaF <sub>2</sub> 品位	CaF <sub>2</sub> 回收率
硫精矿	3.90	8.87	1.15
萤石精矿	29.57	94.85	93.32
尾矿	66.53	2.49	5.52
原矿	100.00	30.05	100.00

增加再磨作业, 同时将精选次数减少至 7 次; 此外, 采用 BK506(小分子有机抑制剂, 中性液体) 作为硫抑制剂, 对分选出的硫化矿进行锌硫分离, 基于此开展闭路试验流程。试验流程如图 5 所示, 试验结果如表 12 所示。由表 12 可知: 增加再磨

工艺后, 萤石精矿的品位提升较为显著, 达到了 97% 以上。说明通过该流程对原矿进行分选, 可以得到 CaF<sub>2</sub> 质量分数为 97.70%、萤石回收率为 92.21% 的萤石精矿。同时, 通过对脱除的硫化矿进行分离, 可以得到 Zn 质量分数为 21.58%、Pb 质量分数为 4.24% 的铅锌混合精矿。试验 Zn 回收率为 65.25%, Pb 回收率为 57.69%。

### 3.3 产品全元素分析

#### 3.3.1 萤石精矿

对最终确定的工艺流程的萤石精矿产品进行化学定量分析, 结果如表 13 所示。由表 13 可知:



图 4 闭路流程试验流程

表 12 闭路流程试验 2 结果(质量分数)

产品名称	产率	品位				回收率			
		CaF <sub>2</sub>	Pb	Zn	S	CaF <sub>2</sub>	Pb	Zn	S
铅锌混合精矿	1.09	4.42	4.240	21.580	14.05	0.16	57.69	65.25	16.63
尾矿 1	2.83	10.16	0.930	3.280	22.45	0.96	33.01	25.83	69.15
萤石精矿	28.41	97.70	0.010	0.035	0.04	92.21	4.02	2.75	1.57
尾矿 2	67.67	2.95	0.006	0.033	0.17	6.63	5.36	6.20	12.65
原矿	100.00	30.10	0.080	0.360	0.92	100.00	100.00	100.00	100.00

萤石精矿中 CaF<sub>2</sub> 质量分数为 97.70%，S、SiO<sub>2</sub>、P 等主要杂质质量分数均较低；As 质量分数极低，

主要是在萤石浮选之前通过硫化矿浮选进入了硫精矿中。根据《萤石》(YB/T5217—2019)，萤



图 5 萤石浮选闭路流程试验流程 2

石精矿产品达到了萤石(粉矿)特级品的要求。

萤石尾矿主要以  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主, S、P、As 等有害组分质量分数极低, 可进一步加工处理后进行资源化利用。

### 3.3.2 萤石尾矿

对最终确定的工艺流程的萤石尾矿产品进行化学定量分析, 结果如表 14 所示。由表 14 可知,

表 13 萤石精矿产品的化学定量分析结果(质量分数)

$\text{CaF}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	S	P	Fe	As
97.70	0.69	0.81	0.04	0.01	0.05	<0.01

表 14 萤石尾矿产品的化学定量分析结果(质量分数)

$\text{CaF}_2$	$\text{SiO}_2$	S	Fe	$\text{Al}_2\text{O}_3$	P	As	MgO	Pb	Zn
2.95	76.77	0.01	0.06	12.89	0.02	0.02	3.88	<0.01	0.03

## 4 结 论

(1) 矿石中主要有价组分为  $\text{CaF}_2$ ，质量分数为 30.88%，该组分是回收的主要目的矿物。矿石中的萤石主要呈不规则粒状单体分布，部分与石英紧密连生，还有少部分呈星点状分布于石英等脉石矿物中。矿石中还有少量的硫化矿，主要为黄铁矿、铁闪锌矿与闪锌矿等（在萤石分选前需要将其脱除）；矿石中主要的脉石矿物为石英，其次为云母与长石（浮选中需要重点考虑石英与铝硅酸盐矿物等矿物的抑制）。

(2) 根据工艺矿物学的结果，确定了原矿“预先脱硫-萤石浮选”的工艺流程。通过详细的条件试验，确定了以油酸作为捕收剂、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为调整剂、水玻璃作为抑制剂的药剂制度。对比“1粗8精3扫”的一段磨矿工艺方案与“1粗3扫-精矿再磨-7次精选”的两段磨矿工艺方案，发现通过再磨可以显著提升萤石精矿的品位。萤石的最终浮选工艺确定为“1粗3扫-精矿再磨-7次精选”的两段磨矿工艺。

(3) 基于详细的试验研究，推荐选矿工艺流程：预先浮选脱除硫化矿，经 1 次粗选分离硫化矿得到锌精矿；脱硫尾矿经“1粗3扫-粗精矿再磨-8次精选”回收萤石。通过该工艺流程最终可以得到  $\text{CaF}_2$  质量分数为 97.70%、萤石回收率为 92.21% 的萤石精矿，萤石精矿中的 S、 $\text{SiO}_2$ 、P 等主要杂质质量分数均较低，As 质量分数极低，达到了萤石（粉矿）特级品的要求。

## 参考文献：

- [1] 李敬,高永璋,张浩. 中国萤石资源现状及可持续发展对策[J]. 中国矿业,2017,26(10):7-14.
- [2] 赵鹏,郑厚义,张新,等. 中国萤石产业资源现状及发展建议[J]. 化工矿产地质,2020,42(2):178-183.
- [3] 张丹仙,亢建华,黄红军,等. 萤石资源开发利用现状与战略意义[J]. 过程工程学报,2023,23(1):1-14.
- [4] 黄凯,艾光华,王皓,等. 伴生型萤石矿浮选研究进展及发展趋势[J]. 铜业工程,2023(3):134-140.
- [5] 李丽匣,刘廷,袁致涛,等. 我国萤石矿选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用,2015,35(6):46-53.
- [6] 高惠民,张凌燕,管俊芳,等. 石墨、石英、萤石选矿提纯技术进展[J]. 金属矿山,2020(10):58-69.
- [7] 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.
- [8] 王云伟,王忠应,陈艳平. 贵州某中低品位萤石矿浮选试验研究[J]. 矿业工程,2023,21(1):17-20.
- [9] 窦源东,王涛,刘念国,等. 某难选石英型萤石矿浮选提纯工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2022(6):109-114.
- [10] 黄丽娟,温建,岳丽琴,等. 福建某萤石矿选矿试验研究[J]. 福建冶金,2024,53(2):11-14.
- [11] 刘兴华. 从低品位萤石重晶石共生矿中优先浮选萤石试验研究[J]. 矿冶工程,2023,43(6):54-57.
- [12] 曹钊,屈奇奇,曹永丹,等. 不同类型萤石矿浮选工艺技术现状与进展[J]. 金属矿山,2017(7):8-12.
- [13] 胡慧英. 江西某萤石矿选矿工艺研究[J]. 工程建设,2018,50(5):18-21.
- [14] 祖述宇,郭文军,刘国英. 某萤石矿阶段磨矿阶段浮选工艺探讨[J]. 地质找矿论丛,2013,28(4):646-650.
- [15] 黄颖兴,杨选江,杜金花,等. 某萤石矿工艺矿物学与选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发,2023,43(7):199-204.

[1] 李敬,高永璋,张浩. 中国萤石资源现状及可持续发