第 4 期
2001 年 8 月

矿 产 保 护 与 利 用
CONSERVATION AND UTILIZATION OF MINERAL RESOURCES

№.4
Aug. 2001

硅灰石矿提纯新工艺研究*

张银年[1]，张克仁[1]，李洪潮[1]，田敏[1]，郭保万[1]，朱慧娟[1]，丁浩[2]，卢寿慈[2]
(1. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心，450006；2. 北京科技大学，北京，100083)

摘 要：某硅灰石矿硅灰石含量约占 74%，杂质矿物主要为绿帘石约占 10%、石英占 8%、方解石占 7%。选择了磁选除绿帘石、浮选脱除方解石和石英的合理工艺流程。最终获得了硅灰石精矿纯度大于 95%、回收率为 88.68%的指标。另外，硅灰石选矿尾矿也可在一定程度上加以利用，基本实现无尾矿工艺。

关 键 词：硅灰石；提纯；除杂；尾矿
中图分类号：TD975+.9　**文献标识码**：B　**文章编号**：1001－0076(2001)04－0031－05

Research on New Purification Technique of Wollastonite

ZHANG Yin－nian, *ZHANG Ke－ren*, *LI Hong－chao*, *et. Al*
(National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non－Metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: A ore contains 74% wollastonite, 10% epidote, 8% quartz, 7% calcite. The processing flowsheet of "epidote removal by magnetic separation－calcite and quartz removal by flotation" is selected. By this flowsheet, the final concentrate of no less than 95% wollastonite with a recovery of 88.68% is obtained. In addition, tailings－free process can realize through utilizing the tailings by the above flowsheet.

Key words: ollastonite; purification; impurity removal; tailings

在非金属矿物粉体的应用中，做为高分子复合材料的填料用量占了很大的比重。高分子复合材料的填料做为新兴的工程材料，利用无机矿物的复合效应，广泛应用于国民经济各部门和日常生活中。随着科学的进步和材料工业的发展，非金属矿物粉体的超纯、超细、表面处理业已成为非金属矿物加工十分重要的内容。非金属矿物加工的"四化"即"超纯化、超细化、功能化、系列化"不仅标志着一个国家的非金属矿深加工技术水平，而且也使产品的价值几十倍甚至百倍增大。

硅灰石为针状或纤维状矿物，电阻高、介电常数低、吸湿性低、分散性好、粘度低、长径比大。由于硅灰石矿具有上述优良性能使其

* 收稿日期：2001－04－28
基金项目：地矿部地勘高新技术研究计划项目(编号：9605612)
万方数据
作者简介：张银年(1964－)，男，河南陕县人，高级工程师，学士，主要从事选矿科研。

广泛应用于陶瓷行业的釉面配料、低介电陶瓷原料、钢铁工业的铸钢保护渣、电焊工业、涂料、颜料工业、塑料橡胶工业、玻璃工业、建筑材料工业、国防工业等。尤其在塑料橡胶工业中,由于硅灰石长径比较大,因而不仅是功能性填料,而且还有增强性能。据报导,仅塑料工业经化学改性处理的无机填料正以每年 15% 的速度增长,因而利用我国丰富的硅灰石资源开发超纯化、超细化、功能化、系列化硅灰石微粉具有十分重要的实际意义。

目前,国内硅灰石矿物的开发仍处于较低的水平,主要以简单的粗加工产品出售。本研究的目的在于:首先通过选矿作业对硅灰石原矿提纯,然后在湿式超细磨矿过程中,实施表面改性处理得到超纯硅灰石功能化微粉。使超细磨矿和表面处理两个非金属矿粉体加工的重要工序合二为一,简化工艺过程,提高经济效益。

1 硅灰石矿的物化性能

1.1 化学成分

矿样的化学成分见表 1。

表 1 矿样化学成分(%)

组分	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3
含量	56.20	36.09	1.97	1.42

1.2 矿物成分及含量

矿物成分及含量见表 2。

表 2 矿样的矿物成分及含量(%)

矿物	硅灰石	绿帘石	石英	碳酸盐	黑云母
含量	74	10.0	8.5	7	少量

1.3 硅灰石的结晶形态及嵌布特征

硅灰石呈放射状、纤维状、长柱状、花瓣状,硅灰石的纤维很长。硅灰石的柱状解离特别发育,在矿石的破碎过程中,硅灰石易单体解离,对富集十分有利。硅灰石的原生粒度:最大粒径为 2.5mm 左右,一般为 1~2mm,最小为 0.5mm 左右。

因为矿石中硅灰石的含量高,其它少量杂质矿物与硅灰石呈粒间嵌布。绿帘石呈等粒状分布在硅灰石中,粒度一般为 0.05~1mm,最大为 1.28mm,最小为 0.02mm。石英、碳酸盐矿物在局部聚集,相互之间为粒间分布。石英粒度一般为 0.08~0.2mm,最粗可达 0.7mm 左右。只有晚期形成的碳酸盐矿物(方解石为主)沿着硅灰石的解离缝分布,碳酸盐呈他形晶。

2 提纯试验流程的选择

矿样的工艺矿物学研究表明:矿石以硅灰石为主,伴生的杂质矿物多呈粒状分布在硅灰石的解离缝中。硅灰石与绿帘石的分离较为简单,因为绿帘石具有磁性而硅灰石为非磁性矿物,利用它们磁性的差别可以在强磁选矿机上将它们有效分离。碳酸盐矿物(主要为方解石)与硅灰石的分离则利用氧化石腊皂作捕收剂,在 pH = 7~8 时能有效实施方解石与硅灰石分离,因为氧化石腊皂对硅灰石、石英、长石的捕收作用较弱。

硅灰石与石英都属于硅酸盐矿物,具有很多相似的性质,因此浮选分离硅灰石与石英有相当难度,根据初步的研究结果同时也发现性质上的差异:硅灰石是含钙的硅酸盐,晶格上有碱土金属钙离子,而石英的组分是二氧化硅,晶格上除硅氧以外没有别的组分。这一差异非常重要,浮选行为的差异与此密切相关。硅酸盐矿物对胺类捕收剂有吸附活性,这是一般规律,但由于硅灰石晶格上存在钙离子造成它对胺离子的吸附活性比石英低,这种差异在碱性介质中较小,而在酸性介质中很明显。因此硅灰石与石英的分离利用十二胺作捕收剂、H_2SO_4 作捕收剂、调整剂在弱酸性介质中来实现。

综上所述,硅灰石提纯采用的原则流程见图 1。

万方数据

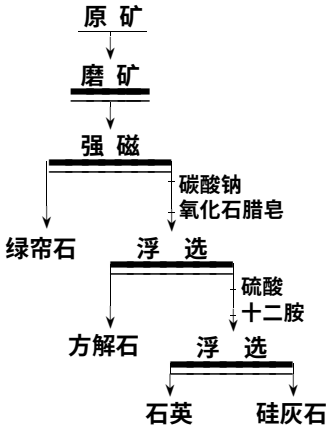

图 1　硅灰石矿除杂原则流程

3　硅灰石矿提纯试验

3.1　磁选除杂试验研究

3.1.1　磨矿细度试验研究

磁场强度拟定为 8000 × 1/4πkA/m,磨矿细度为变量,磨矿细度试验结果见图 2。

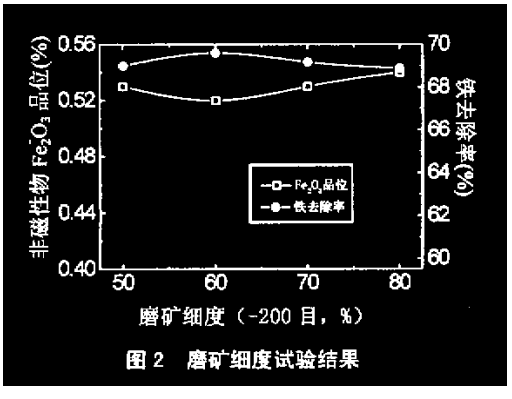

图 2　磨矿细度试验结果

磨矿细度试验结果表明:带有磁性的绿帘石矿物及黑云母颗粒较粗且易单体解离,磨矿细度大于 50%(-200 目)这些矿物即可单体解离用磁选除去。考虑到后续作业还需除去石英等较细粒杂质矿物,磨矿细度确定为 -200 目占 70%为宜。

3.1.2　磁场强度试验研究

磨矿细度为 -200 目含量 70%,磁场强度为变量,磁场强度试验结果见图 3。

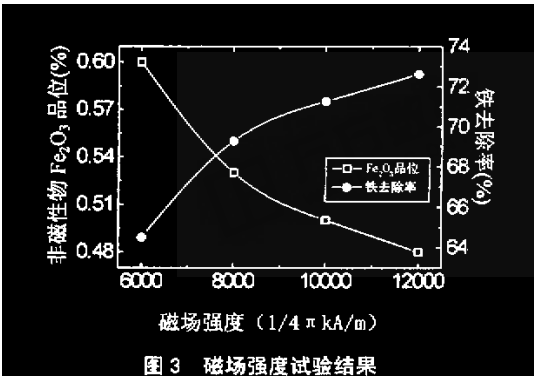

图 3　磁场强度试验结果

试验结果表明:随着磁场强度升高磁性物产率变大,磁性物的回收率增高,磁场强度到 10000 × 1/4πkA/m 以后逐渐趋于稳定,说明绿帘石及适宜于强磁选的铁质矿物已基本分离出来.因而磁场强度确定为 10000 × 1/4πkA/m 为宜。非磁性产品经镜下观察认为:绿帘石已绝大部分除去,此时的杂质矿物主要为石英和碳酸盐矿物。

3.2　浮选除碳酸盐类杂质矿物

磨矿细度为 -200 目占 70%,磁场强度为 10000 × 1/4πkA/m 条件下的磁选非磁性产品,通过镜下观察杂质矿物主要为方解石和石英,这些矿物已基本单体解离。因而浮选除杂不需进一步磨矿。浮选分离方解石试验条件见图 4,试验结果见表 3。

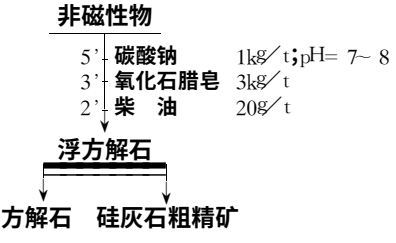

图 4　浮选分离方解石工艺条件

试验结果表明:该条件下浮选可脱除 83%的方解石,试验研究也发现非磁性物细磨或加大捕收剂用量可使方解石除的更干

万方数据

净，但硅灰石损失更严重. 此时硅灰石粗精矿中的主要杂质为石英，待下一步作业除去。

表 3 浮选分离方解石试验结果(%)

产品名称	产率	$CaCO_3$ 矿物量	$CaCO_3$ 回收率
方解石	8.33	79	82.67
硅灰石	91.67	1.51	17.33
非磁物	100.00	7.96	100.00

3.3 浮选脱除石英试验研究

硅灰石与石英的分选较为困难，通过大量的研究工作发现两者具有以下相似之处：(1)石英、硅灰石零电点的 pH 值接近，表面电性随介质 pH 值的变化具有相似的规律，想利用电性的差异实现对药剂的选择性吸附，往往不易找到明显的界限；(2)在碱性介质中(pH = 7 ~ 11)，使用十二胺阳离子捕收剂浮选时，在没有找到一种有选择性的抑制剂之前很难实现分离；(3)由于同属于硅酸盐矿物，表面具有相似的电性，使用只依靠物理作用的抑制剂如水玻璃、六偏磷酸盐等对它们无选择性抑制作用。试验表明，这些抑制剂用量少时不起抑制作用，用量大时全被抑制。(4)使用阴离子捕收剂油酸时，由于钙离子的活化作用，硅灰石和石英也难实现分离。

但硅灰石与石英的一些性质上也存在着差异。硅灰石是含钙的硅酸盐，晶格上有碱土金属钙离子，而石英晶格上除了硅氧以外没有别的组分。试验研究表明：硅灰石晶格上存在钙离子造成它对胺离子的吸附活性比石英低，在碱性介质中这种差异较小，在酸性介质中差异明显。经过反复的探索试验后，试验条件见图 5，试验结果见表 4。

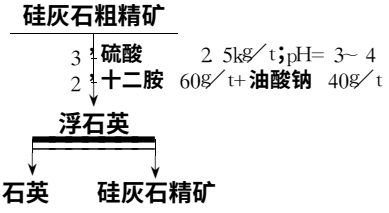

图 5 浮选分离石英试验工艺条件

表 4 浮选除石英试验结果(%)

产品名称	产率	石英含量	石英回收率
石英	8.30	92.00	83.10
硅灰石精矿	91.70	1.70	16.90
硅灰石粗精矿	100.00	9.19	100.00

试验结果表明：此条件下可以脱除 83.1% 的石英，效果较好。

3.4 提纯综合条件试验结果

硅灰石提纯综合条件试验结果见表 5。硅灰石精矿化学多项分析结果见表 6。

表 5 硅灰石除杂流程试验结果(%)

产品名称	产率	品位				回收率			
		Fe_2O_3	方解石	石英	硅灰石	Fe_2O_3	方解石	石英	硅灰石
磁性物	18.30	5.56	2.40	6.74	37.60	71.65	6.27	14.50	9.34
方解石	6.81	0.73	78.30	4.20	16.20	3.49	76.18	3.36	1.50
石英	6.22	0.60	0.98	92.80	5.64	2.62	0.87	67.91	0.48
硅灰石	68.67	0.46	1.70	1.76	95.10	22.24	16.68	14.23	88.68
原矿	100.00	1.42	7.00	8.50	73.64	100.00	100.00	100.00	100.00

表 6 硅灰石精矿化学多项分析结果(%)

组分	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
含量	50.86	46.01	0.28	0.46	1.12
组分	P_2O_5	K_2O	Na_2O	MnO	
含量	0.05	0.074	0.024	0.071	

万方数据

3.5 尾矿的综合利用

硅灰石选矿尾矿中的方解石类矿物含 $CaCO_3$ 78%，石英 4.2%、硅灰石 16.2%，方解石纯度较低达不到工业利用要求。但利用

介质调整剂进行二次精选可使 $CaCO_3$ > 94%。Fe_2O_3 < 0.5%、SiO_2 < 2%。此产品可用于化工和制造水泥行业。

硅灰石选矿尾矿中的杂质矿物石英,含石英 92.8%、硅灰石 5.64%、$Fe_2O_3$0.60%可用于冶金工业的熔剂,也可用于建筑陶瓷行业作墙地砖原料。

硅灰石选矿尾矿中的磁性物主要为绿帘石(约占 95%)。绿帘石的工业应用目前研究工作较少,有人曾以绿辉石为主并伴生有绿帘石、石英、长石等矿物的原料烧制墙地砖,效果较好。因而,绿帘石有望应用于建材行业。

4　结 论

本研究样品以硅灰石为主约占 74%,杂质矿物主要为绿帘石约占 10%、石英占 8%、方解石占 7%。根据有用矿物和杂质矿物的物化性能及工艺矿物学特征,选择了磁选除绿帘石、浮选脱除方解石和石英的合理工艺流程。最终获得了硅灰石精矿纯度大于 95%、回收率为 88.68%,精矿中的杂质成分石英、方解石等较低,分选效果较好。另外,硅灰石选矿尾矿也可在一定程度上加以利用,实现无尾矿工艺。

《矿冶工程》杂志 2002 年征订启事

《矿冶工程》(季刊)由中国金属学会、长沙矿冶研究院主办,面向国内外公开发行。本刊为全国中文核心期刊、《中国科学引文数据库》来源期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊、省部优秀科技期刊,是集学术性和技术性于一体的综合性刊物。

《矿冶工程》读者对象是采矿、选矿、冶金、材料、地质、煤炭、化工、建材等系统的有关生产、设计及科研人员、院校师生和生产技术管理人员。《矿冶工程》主要栏目:专家访谈、综合评述、采矿、选矿、冶金、材料、经验交流、技术革新等,内容新颖,是开拓、激发创进力的良师益友。

《矿冶工程》已被《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网(http://www.chinajournal.net.cn)和湖南省期刊网(http://www.86731.com 网页)全文收录,是 EI、CA 等检索刊物的检索对象。

《矿冶工程》真诚欢迎新、老订户向全国各地邮局订阅本刊,也可直接向编辑部订阅。邮发代号:42-58,大 16K,定价 8 元,全年 32 元。本刊地址:湖南省长沙市麓山南路 1 号《矿冶工程》编辑部;邮编:410012;电话:(0731)8657070;传真:(0731)865716;E-mail:KYGC@public.cs.hn.cn

《河南化工》2002 年征订启事

《河南化工》(月刊)是由河南省化工研究所主办、河南省化工信息中心编辑出版的化工科技期刊,发行量大,影响面广。《河南化工》是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,是《中国学术期刊综合评价数据库》的来源期刊,是连续入选美国《化学文摘》(CA)的重点期刊,国内统一刊号:CN41-1093/TQ,国际标准刊号:ISSN1003-3467,广告经营许可证号:4100004000420。

《河南化工》主要报道国内外化工领域的新工艺、新技术、新产品、新设备;重点刊登石油化工、农用化工、精细化工等领域的科技论文,以及相关的科技动态与经济技术信息;辟有"综述与述评"、"开发与研究"、"石油化工"、"适用技术"、"环境保护"、"三废利用"、"分析测试"等主要栏目,可供从事化工科研、生产、设计、经营人员以及化工类高等院校师生参阅。

本刊为大 16 开,每期正文 56 码,全年 12 期,全年订费 96 元,邮发代号:36-206。各地订户可到当地邮局订阅;也可直接向编辑部函索订单,订费信汇、邮汇均可。本刊地址:郑州市建设东路 37 号;邮编:450052;电话:(0371)7945072;户头:河南省化工研究所;传真:7970324;开户行:河南省农行直属支行;联系人:郭歌;账号:3816801006549。

万方数据