

澳大利亚某地高磷铁矿石降磷工艺研究

李耀明, 郭文军, 刘占途, 安 海

(中钢集团 天津地质研究院, 天津 300061)

摘 要: 对澳大利亚某地高磷铁矿石中磷的赋存状态研究结果表明, 铁矿石中的磷主要以胶体状态存在, 采用物理选矿方法很难将磷降低。研究中采用化学选矿方法, 通过焙烧-酸浸工艺取得了理想的铁矿石降磷效果。

关键词: 高磷铁矿石; 降磷工艺; 化学选矿; 焙烧-酸浸; 澳大利亚

中图分类号: TD951 文献标识码: A 文章编号: 1001-1412(2011)02-0229-06

0 引言

高磷矿石的降磷工艺在选矿领域一直是个难题。我国的锰矿资源中有相当多的锰矿石因为磷的含量较高而不能利用; 澳大利亚的高磷铁矿目前也只是作为配矿销售。本次研究旨在通过对澳大利亚某地高磷铁矿石的脱磷工艺研究, 在高磷矿石的脱磷工艺方面取得一些进展, 以提高资源的利用价值。

1 高磷铁矿中磷的赋存状态研究

研究磷在铁矿石中的赋存状态是脱磷的基础, 研究中采用了显微镜鉴定、扫描电镜能谱分析、选择性溶解、淘析、化学分析及 X 射线衍射分析等方法进行综合研究。

1.1 高磷铁矿的化学组成

铁矿石的主要组分分析结果见表 1; 铁矿石综合样的 X 射线能谱分析结果见图 1。

表 1 显示, 铁矿石的杂质是比较单一的, 而且含量较低。主要的有害元素磷的含量较高, 需要通过选矿进行降磷处理。

表 1 铁矿石主要组分分析结果

Table 1 Analysis of main components of the Fe ore

组分	TFe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Mn	TiO ₂	P	S
w _B /%	63.38	90.14	0.43	1.46	1.47	0.06	0.09	0.02	0.1	0.15	0.005

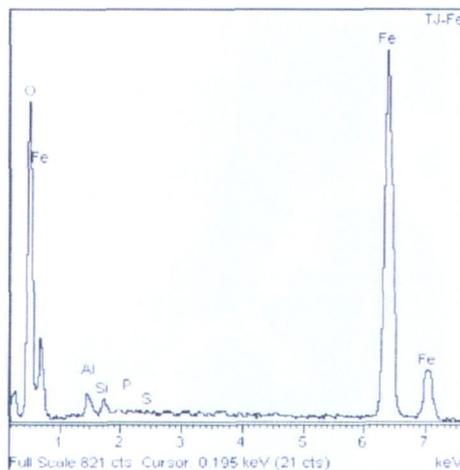


图 1 铁矿综合样 X 射线能谱分析图谱

Fig. 1 Diagram of X-ray energy spectrum of a composite Fe ore sample

图中显示除主要元素 Fe 以外, 尚含一定数量的杂质 Si、Al, 有害杂质 P、S 含量很低, 能谱中不能有效显示。

1.2 铁矿石结构构造及矿物组成

矿石中主要铁矿物有赤铁矿和褐铁矿两种, 赤铁矿呈自形-半自形的粒状, 为磁铁矿假象; 褐铁矿则具有典型的胶体充填结构和胶状构造(图 2)。

收稿日期: 2010-10-22 改回日期: 2011-04-21

作者简介: 李耀明(1961-), 男, 山西榆社人, 教授级高级工程师, 从事矿物原料开发和矿产地质研究工作。通信地址: 天津市河西区友谊路 42 号, 中钢集团天津地质研究院; 邮政编码: 300061。

通过镜下反复地观察,未见有独立的磷矿物,主要由赤铁矿和针铁矿组成。抛光片的显微镜观察证明,褐铁矿的分布十分广泛,它不仅如图2所显示的那样存在于赤铁矿粒间和细裂隙中,在赤铁矿内部也常见有细粒褐铁矿的存在(图3,图4)。

1.3 磷在矿石中的赋存状态

通过镜下鉴定及扫描电镜能谱分析均未发现独立的磷矿物存在,但铁矿石中含有大量的褐铁矿,根据胶体表面化学特征可以推定矿石中的磷主要存于褐铁矿中。褐铁矿的形成与胶体状氢氧化铁的形成有关,而该胶体表面带正电性,具有自介质中吸附包括 PO_4^{3-} 在内的诸多阴离子的能力,只要当时风化-沉积环境合适,自介质中吸附磷并最终形成含少

量磷的褐铁矿是可能的。

1.3.1 褐铁矿中含磷的定性考查

首先用扫描电镜对铁矿石中两种铁矿物褐铁矿及赤铁矿中含磷的对比能谱进行分析,以定性地考查磷在两种矿物中的含量高低,结果发现绝大多数的褐铁矿中含磷及铝、硅,而赤铁矿在相同的测定条件下不能显示磷。扫描电镜能谱分析结果见图5,图6。

1.3.2 磷在不同粒级产品中的富集趋势

扫描电镜分析结果显示,矿石中的磷在褐铁矿中确有富集现象,这种现象在矿石中普遍存在。由于赤铁矿与褐铁矿的硬度差异较大,褐铁矿的硬度明显低于赤铁矿,在不同粒级产品中磷更趋向于在褐铁矿中富集。

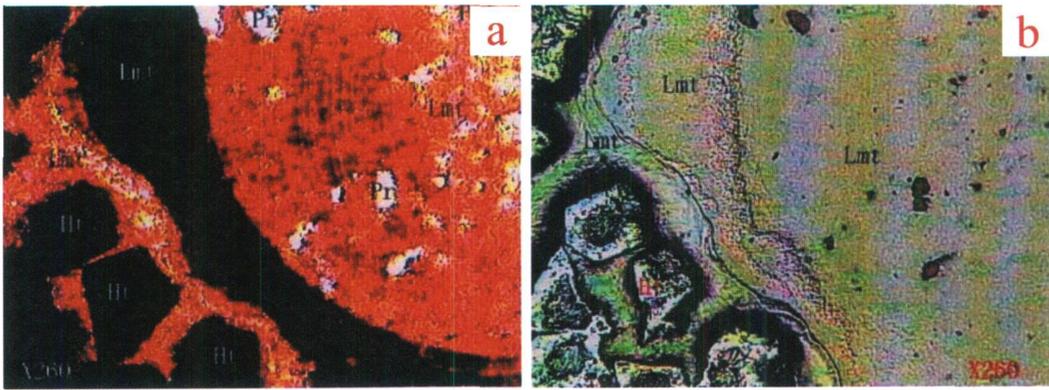


图2 赤铁矿和褐铁矿的显微图像

Fig. 2 Microscopic photo of hematite and limonite

a. 透光镜下(x260) b. 反光镜下(x260)

赤铁矿(Ht)呈粒状磁铁矿的假象,褐铁矿(Lmt)充填在赤铁矿的粒间或孔洞(Pr)中呈典型的胶体状构造和充填结构

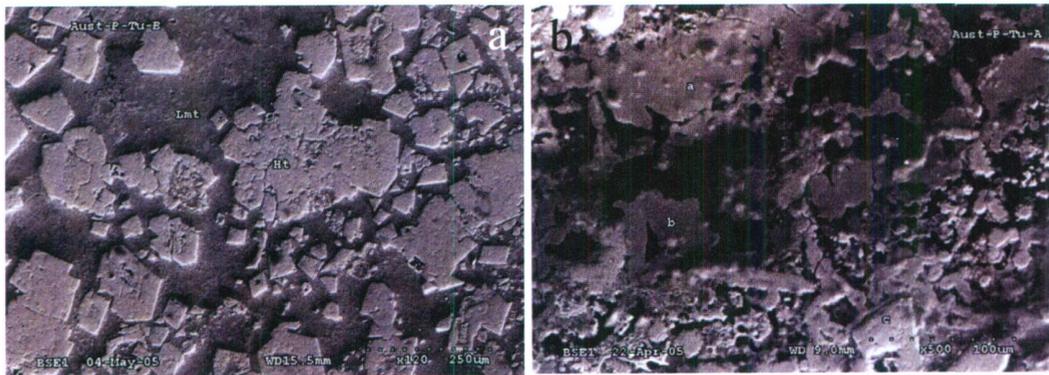


图3 铁矿石抛光面的扫描电镜背散射电子图像

Fig. 3 Back reflection SEM photo of polished section of Fe ore

a. 显示褐铁矿(Lmt)沿赤铁矿(Ht)粒间广泛充填交代(x120)

b. 较暗部分为充填于裂隙中的褐铁矿,而两边较亮部分主要为赤铁矿,

其中a,b,c为能谱分析点;其中a,b点为褐铁矿,c点为赤铁矿,相应能谱见图4(x500)

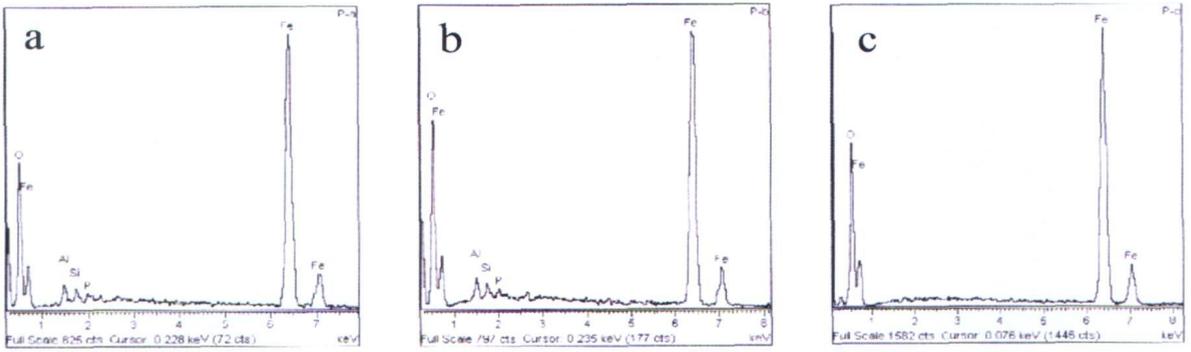


图 4 与图 3b 各分析点对应的 X 射线能谱谱线图

Fig. 4 X-ray energy spectrum diagram corresponding to analysis point of fig. 3
与褐铁矿位置对应的 a, b 点能谱中除主元素 Fe 外, 尚见明显的 P 峰, 而赤铁矿位置 c 点只有 Fe 峰

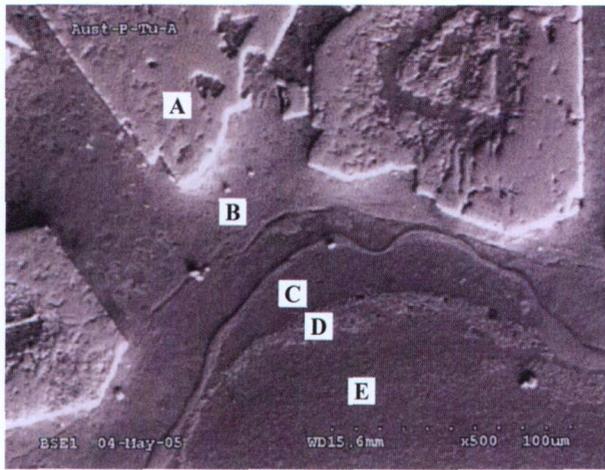


图 5 铁矿石抛光面的背散射电子图象

Fig. 5 Scattering SEM photo of polished section of Fe ore

较暗部分为充填于矿石孔隙中的褐铁矿, 较亮部分为赤铁矿, 图中 A, B, C, D, E 为能谱分析点。其中 A 为赤铁矿, 而 B, C, D, E 为结晶程度不同的褐铁矿 (× 500); 相应谱线见图 6

表 2 经磨细- 分级后不同粒级产品中磷的质量分数

Table 2 P contents Fe ore in different grain size

粒级/mm	> 0.074	0.074~ 0.043	0.043~ 0.030	< 0.030
w(P)/%	0.067	0.10	0.13	0.17

实际上经磨细- 分级后所得各个粒级产品依然是赤铁矿和褐铁矿的混合物, 但粗粒级产品中赤铁矿相对富集, 而细粒级产品中则褐铁矿相对增加。表 2 显示, 随着粒级变细, 矿样中磷的质量分数逐渐增加, 表明在褐铁矿中磷元素有富集的趋势。

2 高磷铁矿石的降磷试验研究

对高磷铁矿中磷的赋存状态研究, 为降磷试验提供了基础。本次试验研究采用物理选矿和化学选矿两种方法。

2.1 物理选矿

2.1.1 重选试验

重选试验的设备采用摇床, 试验结果见表 3。

从表 3 看, 细磨后用重选方法可降低磷含量, 但精矿产率太低。这与物相研究结果吻合。铁矿石的磷主要赋存于褐铁矿中, 而赤铁矿中则少见, 且褐铁矿较赤铁矿硬度小, 易磨细, 重选时容易进入尾矿部分。

2.1.2 磁选试验

采用湿式强磁选机进行磁选试验, 试验结果见表 4。

表 4 显示, 磁选方法难以进行有效分选, 主要原因是磷与铁矿物紧密共生, 这与物相分析认为磷呈胶体状态产出而没有独立矿物存在的结论相吻合。

2.2 化学选矿试验

化学选矿试验主要采用酸浸方法。首先进行铁矿石破碎粒度试验, 之后进行焙烧- 酸浸试验。

2.2.1 铁矿石粒度对酸浸试验的影响

把铁矿石磨到粒度为- 200 目占 66.8% 和 97.6% 时, 在室温下用 5% 和 10% 的硫酸和盐酸进行浸出, 矿浆浓度 25%, 并进行搅拌, 试验结果见表 5。

从表 5 可以看出, 不管是浸出介质的种类变化 (硫酸或盐酸), 浸出时间的长短, 还是铁矿样品粒度的差别, 试验结果中的磷与原矿样相比, 基本上无明显变化。

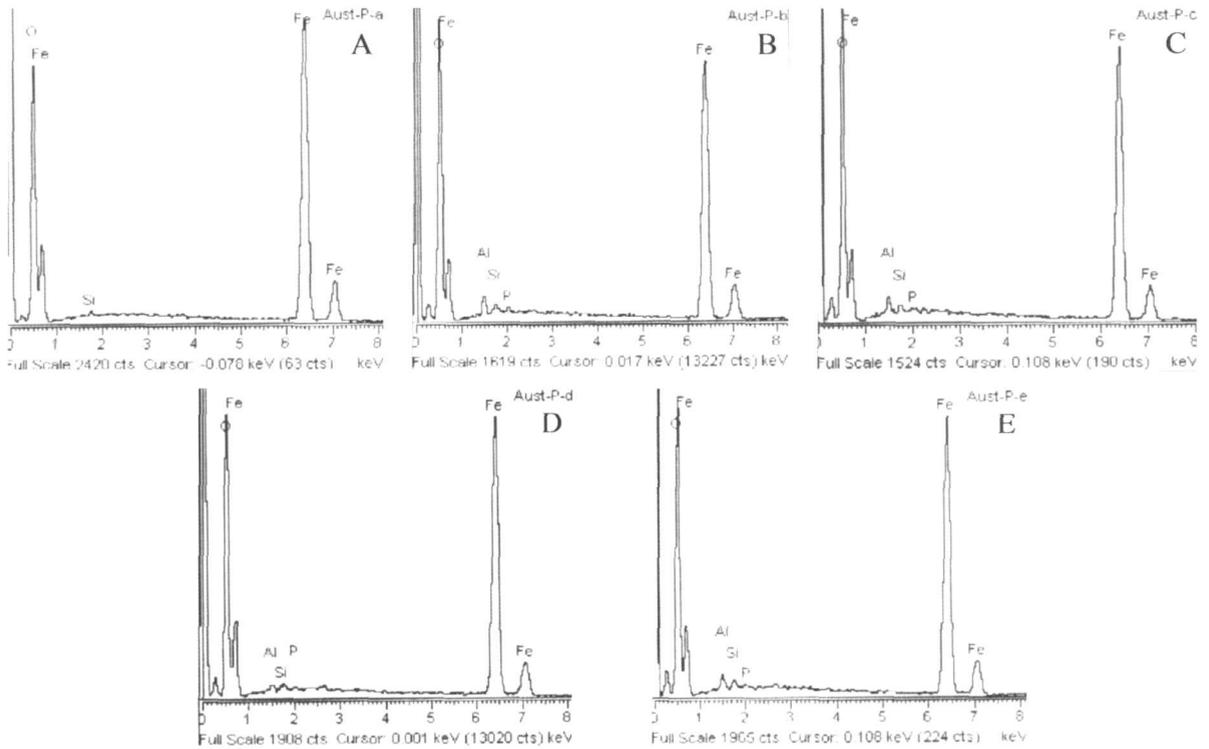


图6 能谱分析谱线图(与图5中标注各分析点相对应)

Fig.6 Energy spectral line diagram

赤铁矿(A点)只有少量Si杂质,而褐铁矿各分析点都不同程度地含有P

表3 铁矿石摇床重选试验结果

Table 3 Results of table concentrator of Fe ore

- 200目 占有率/%	- 300目 占有率/%	产率/%			w/(TFe)/%			w/(P)/%		
		精矿	中矿	尾矿	精矿	中矿	尾矿	精矿	中矿	尾矿
75.3		33.2	35.5	/	0.10	0.18	/	/	/	/
95.4		15.5	28.5	/	0.071	0.14	/	/	/	/
99.7	92	9.0	47.3	/	0.062	0.14	/	/	/	/
99.4	96.9	2.8	21.9	/	0.052	0.10	/	68.0	64.1	/

表4 铁矿石磁选试验结果

Table 4 Magnetic concentration results of Fe ore

- 200目 占有率/%	磁场强度/ (kA·m ⁻¹)	产率/%			w(P)/%			w(TFe)/%		
		精矿	中矿	尾矿	精矿	中矿	尾矿	精矿	中矿	尾矿
99.7	1512	74.4	/	23.1	0.14	/	0.19	65.0	/	62.1
99.5	1114	58.7	/	/	0.13	/	/	65.5	/	/
99.8	796	45.9	21.9	26.6	0.13	0.18	0.18	/	/	/
99.8	557	17.2	9.4	16.9	0.09	0.11	0.16	/	/	/

2.2.2 焙烧-酸浸试验

(1) 焙烧温度及浸出介质综合试验。焙烧在马弗炉中进行,焙烧处理可以使含铁矿物烧结不易溶解,通过焙烧可以去除部分结晶水,增加矿样的孔隙度。

把粒度-200目占97.6%的铁矿样用马弗炉焙烧2h,焙烧温度分别为500℃和700℃,浸出介质为10%的硫酸、盐酸、硝酸及乙酸,矿浆浓度为25%,浸出环境为95℃的水浴,浸出时间为2h,试验结果见表6。

表 5 铁矿石酸浸试验结果表

Table 5 Results of acid-leaching test of Fe ore

序号	粒度, 占有率	介质及浓度	浸出时间	产率 / %	w (P) / %
1	- 200 目 66.8%	硫酸 5%	5 min	92.8	0.15
2	- 200 目 66.8%	盐酸 5%	5 min	96	0.15
3	- 200 目 66.8%	硫酸 5%	30 min	96	0.12
4	- 200 目 66.8%	盐酸 5%	30 min	96.8	0.14
5	- 200 目 97.6%	硫酸 5%	3 h	90	0.15
6	- 200 目 97.6%	盐酸 5%	3 h	73	0.16
7	- 200 目 97.6%	硫酸 10%	3 h	85	0.14
8	- 200 目 97.6%	盐酸 10%	3 h	72.5	0.15

浸出的介质条件以硫酸为最好, 而焙烧温度则 800 °C 的效果要优于 600 °C。

(2) 焙烧温度试验。把粒度- 200 目占 97.6% 的铁矿样用马弗炉焙烧 2 h, 温度分别为 500 °C, 700 °C, 800 °C 和 900 °C, 其他条件不变, 浸出结果见表 7。

表 6 焙烧- 酸浸试验结果表

Table 6 Roasting-leaching results

序号	浸出介质	产率 / %	w (P) / %	焙烧温度 / °C
1	硫酸	92	0.09	500
2	盐酸	81.5	0.12	500
3	硝酸	91.5	0.15	500
4	乙酸	98.5	0.16	500
5	硫酸	91.5	0.07	700
6	盐酸	80.5	0.1	700
7	硝酸	97	0.12	700
8	乙酸	97.5	0.15	700

表 7 不同焙烧温度下铁矿样浸出效果对比

Table 7 Leaching rate of Fe at different temperature

焙烧温度 / °C	500	700	800	900
产率 / %	92	91.5	97.5	98
w (P) / %	0.09	0.07	0.08	0.04

从表 7 数据可以看出, 随焙烧温度的提高, 降磷效果越来越明显; 同时产品的产率也随之增加。受条件所限, 没有进行更高温度的试验, 但推测温度过高会导致矿物的烧结, 反而会影响浸出的效果。

(3) 铁矿样粒度试验。在其他条件不变的情况下, 改变铁矿样的粒度进行试验, 其浸出结果见表 8。

表 8 表明, 不同粒度铁矿样的浸出效果变化不是特别明显, 产品产率的变化也不大。在生产中应选择增加矿样粒度, 这样既节省费用又便于生产操作。

(4) 浸出时间试验。采用粒度的- 2 mm 铁矿样进行了浸出时间对降磷效果的试验研究。在其他

条件不变的情况下, 分别浸出 2h, 3h, 4 h。试验表明, 浸出时间的变化对浸出效果的影响不是很明显 (表 9)。

表 8 不同铁矿样粒度浸出结果对比表

Table 8 Leaching rate of different-size ore

矿样粒度	- 200 目 97.6%	- 2mm 100%	焙烧温度 / °C
产率 / %	98.2	97.5	800
w (P) / %	0.075	0.08	800
产率 / %	98	97	900
w (P) / %	0.035	0.03	900

表 9 不同浸出时间铁矿样浸出结果对比表

Table 9 Leaching rate at different leaching periods

浸出时间 / h	2	3	4
产率 / %	98.4	98.5	98.5
w (P) / %	0.055	0.06	0.054

3 结论

(1) 澳大利亚某地高磷铁矿石主要由赤铁矿和褐铁矿组成, 而褐铁矿的成因与铁的胶体沉淀过程有关。在铁矿石中没有发现磷的独立矿物, 但扫描电镜探查证实褐铁矿普遍含磷, 而在赤铁矿中不存在这种现象, 认为褐铁矿在形成过程中带正电的氢氧化铁胶体从介质中吸附了磷。通过磨矿- 分级, 磷在较细级别中相对富集, 而在粗粒级中贫化, 故而判断磷在褐铁矿中呈富集趋势。

(2) 试验研究表明, 物理选矿方法很难降低铁矿石中磷的质量分数。而采用焙烧- 酸浸的化学选矿方法可有效降低磷在铁矿中的含量, 原样中磷的质量分数为 0.15%, 试验中最好的浸出产品中磷的质量分数只有 0.03%, 降磷效果非常明显。

参考文献:

- [1] 周国华, 吕宪俊, 王冠甫, 等. 梅山铁矿磷的赋存特征及降磷途径[J]. 西安冶金建筑学院院报, 1994, 26(1): 42-47.
- [2] 衣德强. 磁选降磷在梅山铁矿选矿厂的应用[J]. 冶金矿山设计与建设, 1996(6): 37-40.
- [3] 孙克己, 卢寿慈, 王淀佐. 梅山铁矿选择性反浮选磷灰石的试验研究[J]. 矿冶, 2002, 9(2): 23-26.
- [4] 袁家铮, 张峰, 殷纯瑕, 等. 磁铁矿中残余磷灰石的分离及其地球化学意义[J]. 现代地质, 1996, 10(2): 235-238.
- [5] 杨君勤. 还原焙烧-氨浸法处理松桃高磷锰矿的试验[J]. 中国锰业, 1994, 12(2): 43-47.
- [6] 李润生, 王为钢, 赫冀成. 电磁冶金概述[J]. 钢铁, 1998, 33(4): 70-73.
- [7] 范景莲, 黄伯云, 刘军, 等. 微波烧结原理与现状研究[J]. 粉末冶金工业, 2004, 14(1): 29-33.
- [8] 陈友谊. 对梅山铁精矿降磷的探讨[J]. 金属矿山, 1994(3): 30-35.
- [9] 李成秀, 文书明. 浅谈铁矿降磷的现状[J]. 国外金属矿选矿, 2004(8): 4-7.
- [10] 范先锋, 罗森 N A. 微波在钛铁矿选矿中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1999(2): 2-7.
- [11] 谷晋川. 难选冶金矿石微波预处理研究[J]. 湿法冶金, 1998(3): 50-52.
- [12] 汤建伟, 钟本和, 许秀成, 等. 微波作用下促进磷矿分解反应的研究[J]. 化工矿物与加工, 2001(5): 13-17.
- [13] 李曼尼, 杨睿媛, 吴瑞凤, 等. 微波法磷改性斜发沸石的结构及水中除砷的研究[J]. 环境化学, 2003, 22(6): 591-595.

Research on phosphorous-reduction technology for a Australian high-phosferous iron ore

LI Yao-ming, GUO Wen-jun, LIU Zhan-tu, AN Hai

(Sinosteel Tianjin Geological Academy Co. Ltd., Tianjin 300181, China)

Abstract: Result of the research on a Australian high-phosferous iron ore shows that phosphorous is mainly in colloid. Physical beneficiation technology is not proper to reduce the phosphorous and roasting-acid leaching beneficiation technology is adopted and ideal phosphorous-reduction results obtained.

Key Words: high-phosferous iron ore; phosphorous-reduction technology; chemical beneficiation technology; roasting-acid leaching; Australia