菱铁矿选矿现状

王 昆，戴惠新
（昆明理工大学，云南 昆明 650093）

摘要：对菱铁矿开发利用的必要性、菱铁矿特性、菱铁矿成因以及菱铁矿资源进行简单介绍，并对菱铁矿选矿现状进行了较为详细的阐述，重点叙述了菱铁矿的磁化焙烧、强磁选、浮选，其中介绍了高梯度磁选机对分选弱磁性矿物取得的成就以及浮选中捕收剂对赤铁矿、菱铁矿在不同矿浆 pH 中捕收效果，淀粉、水玻璃两种调整剂对赤铁矿、菱铁矿可浮性的影响；简单介绍了重选法、碱浸出－氧化法。针对各种选矿方法提供了实际生产中较为成功的选矿案例，为菱铁矿选矿提供了更多借鉴、参考方法。

关键词：菱铁矿；磁化焙烧；磁选；浮选；重选
中图分类号：TD951 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6532(2012)01-0006-04

我国铁矿石大多数为贫矿，铁品位较低，对国外铁矿石依赖程度较高，其中菱铁矿矿床数目多，分布广，储量大，出露时代全。已经探明菱铁矿储量为18多亿t，占铁矿石总量的14%，储量居世界前列，重点分布在陕西、甘肃、云南、新疆等地，尤其是在贵州、陕西等西部省区，菱铁矿资源占全省铁矿资源总储量的一半以上，陕西大西沟菱铁矿资源储量就超过3亿t。目前钢铁行业对菱铁矿的利用是将部分富矿和部分与磁铁矿、赤铁矿共生的混合矿混合使用，其用量还不足菱铁矿总量的10%。

1 我国主要菱铁矿特性

菱铁矿是一种常见的碳酸盐矿物，含铁品位较低，理论铁品位也只有48.02%。通常呈现粒状、土状或者致密块状集合体。Mg^{2+}、Zn^{2+}、Co 2+、Mn^{2+}等离子置换Fe^{2+}，形成多元类质同象系列矿物。

菱铁矿具有热液和沉积两种成因。沉积成因的菱铁矿，常产于黏土或煤层和页岩层里。具有结核状、胶状和鲕状，常与鲕状赤铁矿、鲕状绿泥石或针铁矿等矿物等共生。热液成因的菱铁矿，呈单独菱铁矿脉或与方铅矿、铁白云石、闪锌矿、磁黄铁矿、黄铜矿等硫化物共生[1]。

菱铁矿在氧化带通常不稳定，容易分解成为褐铁矿、水赤铁矿从而形成铁帽。陕西大西沟铁矿属于沉积变质性菱矿床，以菱铁矿为主，条带状构造，可选性较好；武钢大冶铁矿属于中温热液接触交代类型矿床，含铜矽卡岩型混合矿，残余交代结构，可选性较好；酒钢镜铁山铁矿属于沉积变质矿床，矿石性质为含菱铁矿铁质碧玉型，条带状、浸染构造，可选性较差；昆钢王家滩铁矿属于中低温热液裂隙充填型矿床，石英菱铁矿类型，块状和致密块状，可选性中等。

2 菱铁矿选矿

菱铁矿选矿常用的方法是重选、强磁选。针对不同类型菱铁矿，其选别方法各不同[2]：粗粒嵌布的单一菱铁矿（包括含赤铁矿、褐铁矿和镜铁矿）适合重选（跳汰、重介质）、强磁选、焙烧磁选以及其联合流程；细粒嵌布的适合焙烧磁选（最有效）、强磁选、浮选或磁浮联合流程；对于磁铁－菱（赤、褐、镜）铁矿石，一般采用弱磁选与焙烧磁选、重选、强磁选或浮选相串联的联合流程，或者磁化焙烧与其他方法的并联流程，选矿工艺较为复杂。

2.1 磁化焙烧

磁化焙烧是指将物料或矿石加热到一定的温度后在相应的气氛中进行物理化学反应的过程。菱铁矿通过磁化焙烧后更容易富集，原因是菱铁矿在中性或者弱还原气氛焙烧后，二氧化碳从矿石中分解

收稿日期：2011-04-25； **改回日期**：2011-06-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目（低品位难处理铜铅锌硫化矿选冶新方法及应用基础研究，U0837602）。
作者简介：王昆（1986－），男，硕士研究生在读，主要研究方向为选矿原理及工艺。

万方数据

出来，矿石品位提高，铁矿物的磁性明显增强，然而脉石矿物的磁性则基本不变，从而可利用磁性的差别将铁矿物与脉石矿物分离。

菱铁矿磁化焙烧主要是中性焙烧，化学反应如下：

不通空气时：

$$3FeCO_3 \xrightarrow{300\sim400℃} Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO \quad (1)$$

通入少量空气时：

$$2FeCO_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2CO_2 \quad (2)$$

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad (3)$$

当热处理条件升温速度达到10℃/min时，加热到预定温度后保温0.5h，然后自然冷却，菱铁矿在空气环境下氧化分解的过程可表示为：

$FeCO_3 \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow \gamma-Fe_2O_3 \longrightarrow \alpha-Fe_2O_3$（从低温到高温的过程）

在分解作用开始阶段，菱铁矿转化为Fe_3O_4，对于样品（粒度）大于一定限度的菱铁矿，由于外表层直接与空气中的氧作用，被迅速氧化成$\gamma-Fe_2O_3$；然而对于菱铁矿粉末，在530℃时，总是被氧化成$\gamma-Fe_2O_3$；当温度高于553℃时，$\gamma-Fe_2O_3$转化成$\alpha-Fe_2O_3$，菱铁矿高温分解的最终产物是$\alpha-Fe_2O_3$。Fe_3O_4和$\gamma-Fe_2O_3$具有很好的磁性，Fe_3O_4和$\gamma-Fe_2O_3$在一定的温度区间是稳定存在的。通过控制菱铁矿热分解的气氛、温度和时间，可以在一定条件下获得稳定的Fe_3O_4和$\gamma-Fe_2O_3$[3]。然而对于块状菱铁矿，其热处理温度在600℃左右时，热分解存在分层现象，其内层物质即为Fe_3O_4，外层形成$\gamma-Fe_2O_3$。内外层的厚度与热处理的温度、焙烧保温时间以及焙烧气氛密切相关。这些物质经过粉碎后，通过磁选可与脉石矿物进行分离。

磁化焙烧用于细粒难选菱铁矿较为广泛，该方法具有以下优点：焙烧后铁品位可提高10%以上，甚至可直接入高炉冶炼；焙烧后具有较好的还原性，因为焙烧后CO_2自矿石中逸出，增加矿石空隙，加大了还原气体的接触面积；经焙烧后可采用弱磁场磁选设备处理，流程较为简单，选别指标高；精矿易于脱水；某些有害杂质如S、As等焙烧时可以脱除。

陕西大西沟菱铁矿石组成简单，铁矿物主要以菱铁矿为主，其次是褐铁矿和少量的磁铁矿，铁矿物中含有一定数量的Mg^{2+}和Mn^{2+}，脉石矿物主要为石英和绢云母，其次是绿泥石、铁白云石、白云母和重晶石等。武汉理工大学针对陕西大西沟菱铁矿进行了中性气氛焙烧试验研究，主要考察了焙烧温度、焙烧时间、冷却方式等对焙烧磁选效果的影响，并对磁化焙烧前后的铁矿物磁性进行了分析。结果表明，应用中性磁化焙烧－干式自然冷却－异地磁选技术，将700℃下焙烧70min的矿石封闭冷却至400～300℃，之后通入空气冷却至室温，可形成强磁性的磁铁矿和$\gamma-Fe_2O_3$[4]。

研究表明，当细粒铁矿物呈悬浮状态时，可在以秒计的极短时间内被加热到560℃以上的温度，使磁化反应得以快速进行。长沙矿冶研究院对大西沟菱铁矿粉矿（－1mm）进行了闪速磁化焙烧探索试验，开发出新型多级悬浮预热器和闪速反应炉等装置，形成了闪速磁化焙烧技术。该技术是处理－1mm粉矿的理想工艺，为菱铁矿这种较为难选矿石开发利用提供了一条新的途径。

2.2　重选

粗中粒浸染的菱铁矿多用重选回收。菱铁矿比重较小，属难选矿石，可用重悬浮液选矿，也可以用跳汰选矿，其中前者用得较多。南斯拉夫太米什杰选厂原矿含Fe38.80%，按重选流程处理后得到品位为44%，回收率为79.35%的菱铁矿精矿。捷米尔－希卡尔选厂用重选流程处理含Fe37.8%原矿，得到回收率为77.77%、品位为42%的精矿。这是目前国外工业上应用较多的菱铁矿选矿方法[5]。

2.3　碱浸出－氧化

Krukiewice等人针对波兰克洛克－琴西托霍瓦地区菱铁矿含泥质矿物高，嵌布粒度细，不宜用磁化焙烧选别的特点，采用碱浸出磁化方法处理，这种方法包括两个连续阶段：在碱性溶液中，菱铁矿颗粒表面生成$Fe(OH)_2$，浸出后化合物氧化，形成具有较高磁化率的氧化物层。实验室所用碱量为$Na^+/Fe^{2+}=1.1$，加温进行，氧化剂为H_2O_2或空气[6]。浸出条件不同，可部分或者全部除去精矿中的碳酸盐，这对进一步加工过程是非常有利的。这种方法缺点是选矿成本高、处理时间长、碱浓度大等。

2.4　强磁选

菱铁矿具有弱磁性，比磁化率为$(35\sim150)\times10^{-9}m^3/kg$，平均达到$116\times10^{-9}m^3/kg$。虽然矿石品位低、矿物组成复杂，但是随着强磁选工艺技术的发展和装备水平的提高，用强磁选技术可以成功分选包含（镁）菱铁矿在内的赤铁矿、镜铁矿、褐铁矿

万方数据

等弱磁性铁矿物。

长沙矿冶研究院对大西沟菱铁矿的扩大试验，将经过弱磁选后的菱铁矿用 SHP 强磁选机抛尾，铁品位由 23.17% 提高到 28.77%，抛尾产率为 24.70%、尾矿铁品位 8.37%，球团焙烧的总精矿铁品位达 59.18%，铁回收率为 81.95%。SLon 脉动高梯度强磁选机在工业上的成功应用，有效地提高了包含菱铁矿在内的弱磁性铁矿物的分选指标，实现了强磁选回收铁资源的可行性。

凤凰山铜矿尾矿中含有大量的菱铁矿，多年来一直未得到回收。试验研究表明，采用 SHP 型湿式强磁选机进行处理，可获得铁品位为 44.20%、回收率 29.91% 的铁精矿，可供冶炼使用。

乌克兰巴卡尔菱铁矿 10～0mm 粉矿使用超导磁系强磁选机分选，磁感应强度为 1.5～2T，铁精矿品位提高 4.07～3.57 个百分点，干式强磁选机的尾矿品位降至 14.90%～9.40%，显示了较好的分选应用潜力。

2.5 浮选

单独的菱铁矿资源很少，且菱铁矿本身含铁较低。菱铁矿的浮选，主要为浮选含菱铁矿的混合铁矿物，总体工艺是以选别含弱磁性铁矿物为目标。

菱铁矿其表面化学性质、疏水絮凝和表面吸附特征的研究相当活跃。通过对菱铁矿的表面性质研究表明，菱铁矿在水溶液中能够发生溶解作用，pH <6.5 时，菱铁矿在溶液中溶解的离子量急剧增加，等电点的 pH 为 5.6；pH >8.5 时，菱铁矿的矿浆溶液中几乎没有铁离子的存在。pH >7.5 时，菱铁矿表面的 Zeta 电位迅速下降，具有较高的电负性。当加入阴离子捕收剂，菱铁矿表面的 Zeta 电位的绝对值下降[7]。

现有油酸钠、十二胺、250# 捕收剂、MP 和 TS 等捕收剂，各种捕收剂在不同矿浆 pH 下其捕收赤铁矿、菱铁矿效果不同。其中 250#、TS 为阴离子捕收剂，MP 为两性捕收剂。

在整个试验 pH 范围内，250# 或 MP 作为捕收剂时，赤铁矿与菱铁矿的浮选性质相近；十二胺为捕收剂时，在 pH = 6～8 时，菱铁矿回收率在 45% 左右，赤铁矿回收率高于菱铁矿回收率 40%，两种矿物可浮性存在较大差异；油酸钠为捕收剂时，在 pH < 11 范围内，赤铁矿较菱铁矿优先浮出，在 pH = 4～11 时二者的回收率最多相差约 40 个百分点，当 pH > 11 后，菱铁矿可浮性增强，赤铁矿可浮性降低；以 TS 为捕收剂时，在弱酸性介质中，两种矿物均呈现很好的可浮性，可浮性相似，但在强碱性条件下赤铁矿基本不浮，而此时菱铁矿浮选回收率接近 90%，浮选性质相差较大。因此，在强碱性介质中，TS 对两种矿物的浮选回收率差异在所考察的 5 种捕收剂中最大。因此，可以选用 TS 作为赤铁矿与菱铁矿浮选分离时菱铁矿的捕收剂。

调整剂对两种矿物的可浮性的影响如下：淀粉在整个试验 pH 值范围内都能将赤铁矿强烈抑制，是赤铁矿的有效抑制剂，在酸性环境中对菱铁矿影响不大，但其在中性及碱性条件下对菱铁矿也有一定的抑制作用；水玻璃在 pH <7 时对赤铁矿抑制作用不大，但是当 pH = 7 时，对赤铁矿有较为强烈的抑制作用，在 pH >8 后对菱铁矿也有一定的抑制作用，但在强碱性介质中对菱铁矿的抑制作用较弱；改性水玻璃在 pH = 9 可以维持对赤铁矿较强的抑制作用，而同时对菱铁矿浮选性质影响较小[8]。

目前国内能够捕收菱铁矿的捕收剂种类比较少，尤其是选择性强，捕收性能强的捕收剂。常用的有胺类（十二胺和混合胺）以及油酸钠。昆明理工大学长期对菱铁矿浮选捕收剂进行研究，成功研制了一种高效菱铁矿组合捕收剂 SP，该捕收剂具有选择性强、捕收性强、有一定的起泡性能。该捕收剂捕收效果明显优于十二胺、混合胺和油酸钠，菱铁矿产率、品位、回收率均有所提高。

王家滩菱铁矿浮选试验中，原矿先经过铜硫浮选，加入抑制剂抑制菱铁矿，使得菱铁矿留在尾矿中，采用 SP 作为菱铁矿捕收剂，菱铁矿精矿品位达到 38.19%，矿石中菱铁矿主要为镁菱铁矿，可将合格菱铁精矿与高品位赤褐铁矿配矿烧结入炉冶炼。

对酒钢镜铁山矿产出的含有重晶石、镜铁矿、菱铁矿和石英的矿物体系，通过调整矿浆 pH 值，用磺酸盐为捕收剂，就能进行重晶石和镜铁矿的优先浮选，且大部分的菱铁矿也能随镜铁矿一起被回收。

3 结 论

1. 我国难选的矿石资源迫切需要依靠技术进步来最大限度地加以利用，提高铁矿石的自给率，维持稳定、足量、优质的铁矿原料供给。

2. 菱铁矿资源在我国分布广泛、类型多样、组成复杂、含铁品位低，根据矿石性质采用复合分选技

万方数据

术，焙烧－磁选是试验研究与工业应用最广泛的加工技术。

参考文献：

[1]邱俊. 铁矿选矿技术[M]. 北京：化学工业出版社，2009.
[2]现代铁矿石选矿编委会. 现代铁矿石选矿[M]. 合肥：中国科学技术大学出版社，2009.
[3]张迎春，杨秀红，等. 菱铁矿的综合利用研究[J]. 金属矿山，2001，(1)：48－53.
[4]印万忠，丁亚卓. 铁矿选矿新技术与新设备[M]. 北京：冶金工业出版社，2008.
[5]刘明宝，印万忠，等. 菱铁矿选矿研究现状及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊(增刊)，2007(64)：14－20.
[6]毋伟，蒋朝澜. 菱铁矿的选矿工艺研究[J]. 矿产保护与利用，1992(5)：23－28.
[7]罗立群. 菱铁矿的选矿开发与发展前景[J]. 金属矿山，2006(1)：68－72.
[8]田一安，孙炳泉. 菱铁矿与赤铁矿浮选分离试验研究[J]. 金属矿山，2010(4)：58－63.

Mineral Processing Status of Sederite

WANG Kun, DAI Hui-xin
(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The exploitation and utilization necessity, characteristics, genesis and resources of siderite were briefly introduced, the current situation of beneficiation of siderite was represented in detail, magnetic roasting, high－intensity magnetic separation and flotation of siderite were emphasized, among which the achievements of high gradient magnetic separator for separating weak magnetic minerals, the effects of collectors for hematite and siderite on different slurry pH and the influence of the two regulators starch and sodium silicate on the floatability of hematite and siderite were introduced. Furthermore, the gravity separation process and alkaline leaching－oxidation method were also introduced. The successful cases of siderite beneficiation in actual production were offered to give some references.

Key words: Siderite; Magnetic roasting; High－intensity magnetic separation; Flotation; Gravity separation

(上接5页)

2009，33(3)：9－13.
[13]李国胜，曹亦俊，桂夏辉，等. 旋流－静态微泡浮选柱用于铜钼分离的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分)，2009(3)：42－45.
[14]刘亮，刘炯天，刘广宇. 旋流静态微泡浮选柱在极难选辉钼矿精选中的应用[J]. 矿产综合利用，2009(2)：15－18.
[15]郭杰，刘炯天，王永田，等. 用自吸式充气浮选柱回收铅锌尾矿中铅的试验[J]. 金属矿山，2005(1)：63－64.
[16]马子龙，刘炯天，曹亦俊，等. 旋流静态微泡浮选柱用于铜镍尾矿再选的研究[J]. 金属矿山，2009(3)：169－172.
[17]黄光耀，冯其明，欧乐明，等. 浮选柱法从浮选尾矿中回收微细粒级白钨矿的研究[J]. 稀有金属，2009，33(2)：263－265.

Research and Application of Flotation Column in Domestic Metallic Ore Beneficiation

LV Jin-fang, TONG Xiong
(Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Flotation column with its advantages of simple structure, small occupation area and good technical indexes is widely used at abroad, while it is mainly used for coal flotation at home, less in the metallic field. This paper introduced the research and the achieved good results that flotation column was used for separating copper ore, lead－zinc ore, gold ore, iron ore, nickel ore, molybdenum ore and tailings. At the same time, the market prospect of the flotation column was also pointed.

Key words: Flotation column; Metallic ore; Flotation

万方数据