

高磷鲕状赤铁矿脱磷处理研究进展

郭威¹, 孙永升¹, 杨耀辉^{1,2}

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心,
国土资源部钒钛磁铁矿综合利用重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要:介绍了高磷鲕状赤铁矿的资源状况以及脱磷难点。结合最近几年选矿工作者针对鲕状赤铁矿脱磷所做出的研究工作,总结了利用反浮选脱磷工艺、深度还原脱磷工艺、浸出脱磷工艺以及一些其他重要的脱磷工艺所取得研究成果,指出各种脱磷工艺所存在的问题,并分析高磷鲕状赤铁矿脱磷技术的发展趋势。

关键词:高磷鲕状赤铁矿;脱磷;反浮选;还原法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.06.004

中图分类号:TD981 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)06-0015-05

鲕状赤铁矿嵌布粒度非常细,化学组分差异较大,是目前国内外公认的最难选的铁矿石类型之一^[1]。在鲕状赤铁矿中,部分矿石含磷量高,一般在0.4%~1.1%,称为高磷鲕状赤铁矿。高磷鲕状赤铁矿储量巨大,我国现已探明的高磷鲕状赤铁矿石储量约37.2亿t,可勘探新资源量达上百亿吨^[2-3],主要分布于湖南中北部、湖北西部、江西西部、贵州东部和广西北部等地区,含铁品位在30%~55%之间波动,石英含量为15%~35%,磷含量较高(达0.4%~1.1%或更高)^[4]。

我国优质铁矿资源匮乏,复杂难选铁矿石储量大,但尚未得到高效利用,每年需要进口大量铁矿石。鉴于目前这种状况,充分合理地开发利用复杂难选铁矿石资源,保证我国铁矿石的供给安全具有十分重要的意义^[5]。高磷鲕状赤铁矿储量大,开采条件好,对其进行高效的开发与利用是一项重要的研究课题。

然而,高磷鲕状赤铁矿的开发利用一直受制于技术层面的因素。高磷鲕状赤铁矿矿物的构成复杂,不可避免的有大量含磷矿物的存在,而且磷矿物

嵌布粒度较细,有些以胶状物与鲕粒致密连生。高磷鲕状赤铁矿的工艺矿物学特性研究表明^[6],矿石中的铁主要赋存于赤铁

矿以及褐铁矿中,赤铁矿通常与石英、鲕绿泥石、胶磷矿和黏土矿物层层环状包裹形成鲕粒,难以解离。分布在粗粒级的磷较易脱离,而如果磷的分布率随着粒度的变细而增加,则脱磷就变得非常困难,根据郑贵山^[8]等的研究结果,解离和脱磷之间产生了矛盾。铁精矿中磷含量高会影响钢铁冶炼产品质量,所以必须尽可能地在冶炼环节之前将铁矿石中的磷去除^[7]。如何在选矿过程中脱磷是开发利用高磷鲕状赤铁矿的关键。

近年来,为解决高磷鲕状赤铁矿的脱磷难题,相关科研工作者做了许多卓有成效的研究。研究进展主要体现在反浮选脱磷、浸出脱磷以及还原法脱磷等方面。

1 反浮选法脱磷

针对高磷鲕状赤铁矿,可以通过单独强磁选提高铁的品位,但很难脱除有害杂质磷矿物,因此需要

收稿日期:2014-06-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51134002)

作者简介:郭威(1990-),男,在读硕士研究生。

在强磁选的基础上进行反浮选试验。杨耀辉等^[9]对渝东高磷鲕状赤铁矿,采用强磁-反浮选脱磷闭路工艺,原矿经磨碎后一粗一扫得到一定品位的铁精矿。试验采用阴离子捕收剂 EM-301 作为含磷含硅矿物的浮选捕收剂,淀粉作为铁矿物的抑制剂。强磁精矿脱磷之后,获得 TFe 品位为 58.10%,回收率为 81.85% 的铁精矿,铁精矿中磷含量为 0.25%。

徐兴鸿等^[10]对云南某鲕状赤铁矿进行了脱泥-反浮选试验研究。此矿石特点是有用矿物以赤铁矿为主,主要脉石矿物为石英和绿泥石,氟磷灰石为主要含磷矿物,矿石含磷 0.87%。反浮选所采用的磷灰石捕收剂为 YOL,同时用碳酸钠作为 pH 调整剂,可溶性淀粉作抑制剂可以获得较好的效果。经试验探索,脱泥-反浮选工艺处理此类矿石,脱磷效果显著,相比直接反浮选能明显减少药剂用量,可获得铁品位 52.66%,铁回收率 56.07%,磷含量为 0.14% 的铁精矿。

闫武等^[11]人将脱泥-反浮选脱磷-反浮选脱硅工艺流程应用于鄂西某鲕状赤铁矿的浮选试验。脱泥作业中借助添加助磨剂、阶段磨矿等措施,以缓解矿石在磨矿中易泥化的现象。试验采用自制的阴离子捕收剂 EM-501 作为磷矿物捕收剂,淀粉作为铁矿物的抑制剂,获得浮选脱磷铁精矿。之后采用苛化木薯淀粉作为铁矿物的抑制剂、阳离子捕收剂 EM-506 作为石英等脉石矿物的捕收剂,获得最终品位为 58.89%,回收率为 74.05% 的铁精矿,铁精矿中 P 含量为 0.24%。

磷矿物的捕收剂与铁矿物的抑制剂都可有助于铁和磷的分离。在工业生产与试验研究中,淀粉及其改性衍生产品是最常使用的赤铁矿抑制剂,淀粉类抑制剂虽然在来源与环保上具有一定优势,但仍有使用不便、选择性抑制能力差等缺点^[12]。针对这一问题,李松清等^[13]人研究了 DX-1 作为赤铁矿抑制剂,对某宁乡式鲕状赤铁矿进行反浮选脱磷效果的影响。研究结果表明,DX-1 可以有效的起到抑制铁矿物的作用,而且大大低于苛性淀粉的用量,DX-1 配合 BK422 捕收剂,明显增加了赤铁矿与胶磷矿的浮游性差异,提高了脱磷效率。

磁化焙烧是指在低于物料熔点和一定气氛下,

通过加热使物料中弱磁性铁矿物转变为强磁性铁矿物的焙烧方法,使物料更易于磁选分离。针对磁化焙烧-弱磁选精矿磷含量高的问题,也可以对其进行反浮选来脱磷,此方法被张汉泉^[14]等用以处理鄂西某宁乡式鲕状赤铁矿。研究过程中将焙烧产品磨至-0.038mm 80.54%、用永磁磁选机进行弱磁选,获得了铁品位 54.10%、铁回收率 93.19%、磷含量 0.80% 的粗铁精矿。用 NaOH 作 pH 值调整剂,淀粉作抑制剂,石灰为活化剂,添加少量杂醇类起泡剂 G310,新型改性脂肪酸类捕收剂 RA-715 可同时捕收含磷和含硅矿物。获得了铁精矿品位 59.87%,磷含量降至 0.28%,综合回收率 71.08% 的选别指标。

2 浸出脱磷

酸浸脱磷是利用无机酸的水溶液作为浸出剂,使物料中部分物质溶解进入溶液中,固液分离后有用矿物组分磷含量降低的脱磷工艺,这种化学选矿方法有着很好的脱磷效果。余锦涛^[15]等研究了酸浸鄂西鲕状赤铁矿的影响因素,并对废液进行循环浸出。采用硫酸浸出,酸液与含磷矿物反应,矿石中的磷灰石在酸浸过程中溶解消失,磷大量存在于磷酸二氢根中,从连生矿物中脱离,而铁相几乎不参与和酸液的反应。浸出矿中的磷的质量分数降低至 0.07% 左右,通过补酸的方式循环利用酸浸液处理高磷鲕状赤铁矿能得到较好的脱磷效果,脱磷率稳定在 85%。但是,此种方法难以避免废液的污染。

目前国内外利用微生物处理矿产资源的研究十分活跃,仅在溶磷方面就已经发现了许多种细菌、真菌以及放线菌的积极作用。这些微生物主要通过代谢产酸来降低体系的 pH 值进而溶解含磷矿物,同时代谢产生的有机酸还会与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等离子形成络合物从而加速含磷矿物的溶解^[16]。

钟乐乐^[17]等利用嗜酸氧化硫硫杆菌(*At. t* 菌)的生物除磷功能,研究了直接法除磷与两步法除磷对鄂西高磷鲕状赤铁矿脱磷效果的差异。直接法是指菌种直接接触矿样培养,两步法则指利用培养 *At. t* 菌获得其代谢产物,然后进行浸出脱磷的方法。分析发现,与直接浸出除磷相比,两步法浸矿有较高

的除磷率,且矿石硫含量不会超标。运用两步法间接除磷,在摇床培养中,适当的条件下,浸出磁选精矿时磷含量仅 0.083%,硫含量 0.17%;使用生物反应器,适当条件下,用菌液浸出 2g 原矿 12h,磷含量降至 0.18%。

胡纯等^[18]以湖北鄂西某高磷鲕状赤铁矿为研究对象,采用还原焙烧-弱磁选方法进行试验,并用黑曲霉对磁选后精矿进行微生物浸出脱磷研究。黑曲霉对铁精矿中的磷具有较强的脱除能力,在较低的矿浆质量分数下脱磷率为 79.68%,矿石中含磷量由 0.85% 降低到 0.17%。此研究同样为微生物用于铁矿石脱磷提供了理论依据。但是可以看出,生物浸出方法有着用时长、过程复杂等等问题,需要进一步的完善工艺。

3 还原过程脱磷

3.1 直接还原法

还原过程中通过脱磷剂的作用来获得高品质的铁精矿是还原法脱磷的特点,影响还原过程脱磷的主要因素还包括还原温度、还原时间和还原剂的使用等等。脱磷剂的主要作用是,在焙烧过程中与原矿中的磷发生反应生成无磁性的化合物,从而在磁选过程中将磷去除,同时还可以降低还原焙烧过程中铁的还原温度,促进铁的还原^[19]。在不熔化、不造渣的条件下,用固体碳作还原剂将氧化铁转变为金属铁的过程,即为高磷鲕状赤铁矿的直接还原过程。直接还原脱磷过程中所用的还原剂一般是煤粉或煤球,称其为煤基。

闫方兴等^[19]采用煤基直接还原-细磨磁选工艺处理高磷鲕状赤铁矿,并探讨了不同脱磷剂配比对精矿质量的影响。矿料、煤粉和脱磷剂混合后,放于马弗炉中,使炉内温度由 500℃ 升至 1100℃ 后维持 9h,期间被还原的铁产品大部分以金属铁的形式存在。通过脱磷剂配比试验,确定较佳条件为 1 号脱磷剂配比为 15%。配合其他选矿工艺条件,可得到铁品位 84.56%,回收率 87.0%,磷质量分数降至 0.056% 的铁精矿。

杨大伟等^[20]发现直接还原焙烧过程中脱磷剂可以与原矿中石英反应生成铝硅酸盐,同时使部分

磷进入可溶性磷酸盐中,促进铁的还原。采用脱磷剂用量 30%,煤用量 40%,在 1000℃ 下焙烧 60min,得到的产物中金属铁几乎不含磷,但铁颗粒很细,且与铝硅酸盐紧密共生。经细磨磁选流程,得到铁品位 90.09%,铁回收率 88.91% 的铁精矿,精矿中磷品位为 0.06%。

黄涛等^[21]将添加剂加入一定细度的高磷鲕状赤铁矿和焦粉中,经水混匀后压成团块,放入电阻炉内进行直接还原反应。研究中指出,随内配碳率和添加剂用量的增加,磷的回收率都各自呈现先升高后降低的趋势,而磷的挥发率呈上升趋势。在确定了焙烧温度 1000℃、内配碳比 6%、添加剂 10% 的较佳铁磷分离工艺条件下,获得铁品位 85% 以上,铁回收率 90% 以上,含磷 0.15% ~ 0.20% 的还原铁粉。

3.2 熔融还原法

熔融还原过程中,在高温熔融条件下将铁矿石还原为液态金属铁,铁矿石与粉煤直接接触,铁的间接还原与直接还原同步进行。熔融还原过程脱磷需要低温、高氧化性等条件,由于铁直接还原吸收大量的热,而且炉渣中 FeO 含量也比较高,正好为磷的氧化提供了有利的热力学条件,磷伴随铁的还原过程被氧化而进入炉渣。同时加入助熔剂来增加炉渣的流动性,保持炉渣可以吸收高容量的磷,以有效脱除已还原的磷,实现含磷矿物与铁相的分离。

文志军等^[22]针对宁乡式鲕状高磷赤铁矿的矿物学特点,研究熔融还原法处理技术。研究结果表明,鲕状高磷赤铁矿熔融还原过程中配加 CaO、CaF₂ 脱磷效果显著,脱磷率最高可达 97.3%,CaF₂ 的合理加入量在 6% ~ 9%。

3.3 深度还原法

在比磁化焙烧更高的温度和更强的还原气氛下,使铁矿石中的含铁氧化物还原为金属铁,并伴随金属铁颗粒长大的过程称为深度还原。深度还原技术^[5]可以用于处理不适于直接还原和熔融还原的复杂难选铁矿石,是介于前两者之间的一种工艺,特点是得到的还原产品为金属铁颗粒。磷可以在深度还原过程中脱除,周继程等^[23]对高磷鲕状赤铁矿的深度还原过程的研究表明,在合适的还原条件下,深

度还原可以得到较理想的铁回收率和脱磷率。

许岩等^[24]通过对尼日利亚鲕状赤铁矿石的还原焙烧脱磷试验,焙烧温度达到 1200℃,当脱磷剂用量为 20% 时,磁选铁精矿中磷的质量分数即可降到 0.049%。得到结论:当不添加 Na_2CO_3 时,金属铁颗粒形成一定程度铁连晶,与脉石分界清晰,金属铁中有磷,还原铁产品的磷含量很高;而添加 Na_2CO_3 后,金属铁颗粒成长不均匀,出现多孔铁,磷存在于脉石中,还原铁产品的磷含量很低。其脱磷机理是一部分脉石中含磷矿物通过磨矿-磁选可以达到有效的分离;一部分含磷矿物在焙烧的过程中同脱磷剂反应,生成可溶于水的磷酸盐。

唐海燕^[25]以恩施黑石板地区的高磷鲕状赤铁矿为研究对象,矿粉加煤粉混匀后深度还原,研究了添加石灰石的影响。还原温度为 1473K,添加石灰石后随着焙烧还原时间的延长铁精矿的品位和回收率均有所提高,且均比未添加石灰石时高。加入石灰石后 SiO_2 优先与 CaO 结合生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,从而提高了 FeO 的活度使更多的 FeO 转化为金属铁,铁原子不断迁移至铁颗粒表面,形成一定程度的颗粒长大。另外石灰石的加入也有利于矿石脱磷,还原 40min 时,磷的质量分数为 0.189%,脱磷率达 75%。

不管是何种还原方法,开发高效廉价的脱磷剂都是完善脱磷工艺的关键。为此,李永利^[26]等人研究了廉价的 TS 来替代以往价格较高的 NCP。针对鄂西某含铁 41.95% ~ 52.60%,含磷 0.3% ~ 1.8%, SiO_2 含量 10% ~ 15% 左右的宁乡式鲕状赤铁矿,在还原剂用量 17.5% 的条件下深度还原焙烧,最终确定了 TS 用量 50%、NCP 用量 2.5% 的混合脱磷剂配比方案。该脱磷剂对上述高磷鲕状赤铁矿的深度还原具有很好的效果,得到的铁粉的铁品位达到 91.35%,铁回收率达到 85.12%,磷品位降为 0.081%。

针对深度还原过程中磷的迁移无法完全控制的问题,韩跃新等^[27]进行了鄂西某地高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷的迁移规律的研究。研究发现,在深度还原过程中,通过控制还原温度、配碳系数与 CaO 添加量等还原条件,高磷鲕状赤铁矿中的部分

磷被还原为单质磷,并大部分进入铁粉中。该研究为高磷鲕状赤铁矿深度还原“富磷”处理新思路提供了一定的理论依据。

还原过程脱磷工艺的关键在于促使铁矿石被还原的同时抑制磷的还原,使含磷物质尽可能多的存留于脉石中,伴随炉渣被去除。对于磷含量较高而且难以有效脱磷的矿石,反之最大化地使磷进入铁粉中,称为“富磷”。富磷铁粉可借助双联炼钢法等精炼工序,获得合格钢材与高磷钢渣。东北大学相关研究人员^[28]采用深度还原-富磷工艺处理高磷鲕状赤铁矿,还原物料再进行一段磨矿-两段弱磁的分选流程,取得了很好的分选指标。根据原矿性质分析与条件试验结果,最终确定了较佳还原条件为还原温度 1250℃,还原时间 50 min,配碳系数为 2.0。在此还原条件下,原矿中有 64.58% 的磷进入了铁粉,经磁选获得了磷含量为 1.82%、铁品位为 89.63% 和回收率为 96.21% 的磁选精矿。

高磷鲕状赤铁矿的深度还原-分选技术作为处理高磷鲕状赤铁矿的新技术,还有许多理论问题亟待解决,包括动力学模型的完善、有害元素迁移的控制、铁颗粒生长控制以及矿物结构演变的研究等等。

4 结 论

(1) 高磷鲕状赤铁矿矿物组成复杂,矿石中铁磷主要分布于胶磷矿中,胶状物与鲕粒致密连生,不利于解离与脱磷。

(2) 高磷鲕状赤铁矿的脱磷技术主要有反浮选脱磷技术、直接还原脱磷技术、化学浸出与生物浸出脱磷技术、熔融还原脱磷技术、冶炼脱磷技术与深度还原脱磷技术。

(3) 深度还原方法适于处理复杂难选矿石,具有很好的应用前景。通过控制深度还原过程中的还原条件,添加脱磷剂,可以达到很好的脱磷效果。对于磷含量大于 0.8% 的原矿,可以采用深度还原-富磷工艺获得富磷铁粉,富磷铁粉精炼后剩下的高磷钢渣又可作为生产磷肥的良好原料。

参考文献:

- [1] 赵一鸣,毕承思. 宁乡式沉积铁矿床的时空分布和演化 [J]. 矿床地质, 2000(4): 350-361.

- [2] 韦东. 鄂西高磷鲕状赤铁矿提铁降杂技术研究[J]. 现代矿业, 2011(5): 28-31.
- [3] 张裕书, 丁亚卓, 龚文琪. 宁乡式鲕状赤铁矿选矿研究进展[J]. 金属矿山, 2010(8): 92-96.
- [4] 许满兴. 中国鲕状赤铁矿资源的特征与开发利用[J]. 烧结球团, 2011, 36(3): 24-27.
- [5] 韩跃新, 孙永升, 高 鹏, 李艳军. 高磷鲕状赤铁矿开发利用现状及发展趋势[J]. 金属矿山, 2012(3): 1-5.
- [6] 孙永升, 韩跃新, 等. 高磷鲕状赤铁矿石工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(12): 1773-1777.
- [7] 苏建芳, 郑桂兵, 朱阳戈, 等. 高磷鲕状赤铁矿脱磷技术研究现状[J]. 现代矿业, 2013(7): 1-6.
- [8] 郑贵山, 刘炯天. 浅析鲕状赤铁矿提铁脱磷研究方法[C]. 金属矿山, 2009(11): 220-226.
- [9] 杨耀辉, 张裕书, 刘亚川. 渝东某高磷鲕状赤铁矿提铁降杂试验[J]. 矿产综合利用, 2013(6): 22-25.
- [10] 徐兴鸿, 蒋彦, 简胜, 等. 云南某高磷鲕状赤铁矿提铁降磷试验研究[J]. 云南冶金, 2012, 41(3): 17-20.
- [11] 闫 武, 张裕书, 刘亚川. 鄂西某高磷鲕状赤铁矿浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(11): 71-73.
- [12] 刘亚辉, 孙炳泉. 赤铁矿的正-反浮选研究[J]. 金属矿山, 2004(1): 39-41.
- [13] 李松清, 魏明安, 曾克文. DX-1 在某宁乡式鲕状赤铁矿脱磷中的应用[J]. 矿冶, 2012, 21(4): 17-20.
- [14] 张汉泉, 谈方芳, 龚丽, 等. 鲕状赤铁矿磁化焙烧-磁选-反浮选降磷试验[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3): 29-31.
- [15] 余锦涛, 郭占成, 唐惠庆. 高磷鲕状赤铁矿酸浸脱磷[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(8): 986-993.
- [16] 杨显万, 沈庆峰, 郭玉霞. 微生物湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [17] 钟乐乐, 龚文琪, 李育彪, 等. 高磷赤铁矿两步法生物除磷试验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2012(4): 67-71.
- [18] 胡 纯, 龚文琪, 李育彪, 等. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧及微生物脱磷试验[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(1): 133-139.
- [19] 闫方兴, 贾彦忠, 梁德兰, 等. 高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选试验研究[J]. 钢铁研究, 2013, 41(3): 1-4.
- [20] 杨大伟, 孙体昌, 徐承焱, 等. 鄂西高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧同步脱磷机理[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(8): 968-974.
- [21] 黄涛, 孟光亮, 孟征兵. 高磷鲕状赤铁矿铁磷分离试验研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(2): 12-16.
- [22] 文志军, 吴杰, 岑明进. 鲕状高磷赤铁矿熔融还原过程脱磷技术研究[J]. 武钢技术, 2010, 48(6): 25-28.
- [23] 周继程, 薛正良, 张海峰, 等. 高磷鲕状赤铁矿脱磷技术研究[J]. 炼铁, 2007, 26(2): 40-43.
- [24] 许言, 孙体昌, 刘志国, 等. 某高磷鲕状赤铁矿磷赋存状态及还原焙烧脱磷研究[J]. 东北大学学报, 2013, 34(11): 1652-1655.
- [25] 唐海燕. 恩施高磷鲕状赤铁矿煤基直接还原的试验[J]. 钢铁, 2013, 48(8): 9-13.
- [26] 李永利, 孙体昌, 徐承焱, 等. 高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷新脱磷剂[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012(3): 827-834.
- [27] 韩跃新, 任多振, 孙永升, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷的迁移规律[J]. 钢铁, 2013, 48(7): 7-11.
- [28] 孙永升, 任多振, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿石深度还原-富磷工艺研究[J]. 中国矿业, 2012(增刊): 80-83.

Research Progress of Dephosphorization of High Phosphorus Oolitic Hematite

Guo Wei¹, Sun Yongsheng¹, Yang Yaohui^{1,2}

(1. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose

Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Key Laboratory of Multipurpose

Utilization of Vanadium-titanium Magnetite of Ministry of Land and Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The resource status of high phosphorus oolitic hematite ore and the difficulty in its dephosphorization were introduced. Combined with the research on dephosphorization process by domestic mineral processing researchers in recent years, the process of reverse flotation, direct reduction, leaching and some other important processes of dephosphorization were summarized. According to the research results, the problems of those process were pointed and the present situation and the future direction of those methods were analyzed.

Keywords: High phosphorus oolitic hematite; Dephosphorization; Reverse flotation; Reduction process