

微波-酸浸方法助磨鲕状赤铁矿研究

张 博, 钱功明, 黄自力, 张 勋

(武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:以鄂西鲕状赤铁为研究对象,在考察微波预处理提高鲕状赤铁矿磨矿效率的基础上,研究微波后酸浸对其磨矿的影响,并对作用机理进行分析。结果表明,在酸用量为5% (酸与矿石质量比),酸浸时间为50 min,矿浆浓度为50%的条件下,磨矿产品-0.038 mm 粒级含量可提升19.3%,磨矿效率得到提高。经过简单的磁选流程,可获得品位60.44%、磷含量0.19%的铁精矿,证明鲕状赤铁矿得到有效解离。

关键词:鲕状赤铁矿;微波-酸浸;助磨

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.009

中图分类号:TD989;TF521 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0041-05

我国鲕状赤铁矿储量丰富、分布广泛,但由于其嵌布粒度细、嵌布关系复杂而难以实现高效解离,致使其未能实现大规模工业化开发利用。磨矿的首要目的是使有用矿物从脉石中解离,其次是将有用矿物依照后续利用需要,使粒度减小^[1]。采用不同方法改变矿物自身性质,使其更易于实现单体解离是现代助磨技术主要研究方向之一^[2]。

改变矿石性质的助磨方法主要包括物理方法和化学方法。物理方法中的热处理特别是微波热处理因为其穿透性良好、选择性加热、热惯性小等特点而被广泛关注。我们研究发现微波预处理助磨鲕状赤铁矿效果显著,且短时间大功率的处理方式最为有效,矿石可得到有效解离^[3];Omran等^[4]采用不同加热方式对埃及阿斯旺地区鲕状铁矿进行预处理,结果表明经微波预处理后的矿石机械强度产生显著下降,可磨性增强。而化学方法以在磨矿过程中加入化学试剂改变矿浆特性(如粘度、电位、pH值)为主。例如,在鄂西鲕状赤铁矿磨矿过程中加入油酸钠可以改变矿浆特性,能有效降低磨矿能耗,提高磨矿效率^[5]。李文娟等^[6]通过在铅锌铁硫化矿磨矿中调节矿浆pH值,改善矿物表面电化学性质,有效

促进其解离并对后续浮选产生积极影响。这些辅助解离的方法虽然能提高矿物解离效果,但存在能耗较大、适用范围较小、助磨效果有限等缺点,依照不同助磨方法的特点,将不同助磨方法合理搭配,将有望大幅提高矿石磨矿效率,促进有用矿物解离。

本研究在微波预处理提高鲕状赤铁矿磨矿效率研究^[3]的基础上,以微波处理后的鄂西鲕状赤铁矿为研究对象,对其进行酸浸后磨矿,考察微波-酸浸方法对促进鄂西鲕状赤铁矿的助磨作用,以期实现鲕状赤铁矿的高效解离,为其工业开发利用提供应用基础数据。

1 试 验

1.1 原料

试验原料为鄂西某鲕状赤铁矿,其主要化学成分见表1。由表1可知,该矿铁品位为43.31%,磷含量为1.49%,除磷外还含有一定量的硅、铝、钙等杂质,属于典型的高磷鲕状赤铁矿。铁物相分析结果表明,矿石中的铁主要以赤褐铁矿的形式存在,含量占矿石中含铁总量的95.91%。

收稿日期:2016-03-31

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2007BAB15B01)

作者简介:张博(1990-),男,在读硕士研究生,研究微波预处理复杂矿石。

通讯作者:钱功明(1977-),男,武汉科技大学副教授。E-mail:gongmingqian@126.com

表 1 鲕状赤铁矿的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of oolitic hematite

TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
43.31	4.11	57.30	20.44	6.89	3.91
MgO	MnO	K ₂ O	P	S	
0.77	0.11	0.39	1.49	0.03	

1.2 试验设备及试验方法

称取 100 g 充分干燥的 15 ~ 20 mm 块状矿石, 放入刚玉坩埚中, 利用 HAMiLab-V3000 型高温炉式微波加热装置, 在微波功率 3 kW 的条件下处理 30 s 后, 选取 -2 mm 粒级用盐酸(质量分数 38%, 分析纯)酸浸处理一定时间, 将酸清洗干净后用 Φ100 mm×105 mm 型球磨机(Φ25 mm、Φ20 mm 及 Φ15 mm 球的质量比为 28:30:42, 介质充填率 35%, 处理量为 200 g/次, 矿浆浓度为 50%, 磨矿时间 9 min)进行磨矿, 分析磨矿产品中磷的含量, 采用湿式筛分法分析磨矿产品中 -0.038 mm 粒级产品产率, 利用 SLon-100 型周期式脉动高梯度磁选机进行磁选试验, 分析磁选产品铁品位及磷含量。同时选取 -2 mm 未经酸浸矿石进行磨矿及磁选试验以作对比。

采用 Siemens D5000 型 X 射线衍射分析仪(XRD)表征矿样的物相组成; 采用 Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电镜(SEM)分析磨矿产品的形貌及粒度; 采用上海精密科学仪器有限公司的 NDJ-8SN 数字黏度计测定矿浆的黏度。

2 结果与讨论

2.1 盐酸用量试验

在酸浸时间 50 min、酸浸矿浆浓度 50% 的试验条件下, 考察盐酸添加量(按 38% 浓盐酸与矿石的质量比计算, 下同)对 -0.038 mm 粒级产率及产品磷含量的影响, 试验结果见图 1。

由图 1 可知, 随着盐酸添加量的增加, 磨矿产品中 -0.038 mm 粒级含量先增大后减小, 在添加量达到 5% 时, 产品 -0.038 mm 粒级含量达到最大; 产品磷含量随酸添加量的增加明显降低, 在添加量达到 5% 时, 磷含量降低为 0.65%, 而后趋于稳定。其原因是加入的盐酸, 易与胶磷矿等脉石成分反应, 使矿石中的磷溶解, 同时酸进入微波作用产生的晶界裂隙中, 侵蚀晶界裂缝, 使其延展、变宽, 破坏环带结构, 使磨矿过程中矿石内有用矿物与脉石矿物更易

于分离, 使磨矿效率提高, 同时, 降低矿石中磷的含量, 便于后续处理。当盐酸添加量超过 5% 后, 受与氢离子接触的磷矿物量的限制, 在相同的时间内, 反应程度相似, 故磷的含量没有明显下降。同时, 氢离子浓度增大使反应生成的磷酸根在矿物表面形成全胶团吸附^[7] 改变矿物电位和疏水性, 不利于矿物颗粒分散, 使磨矿效率降低。故选取盐酸最适宜添加量为 5%。

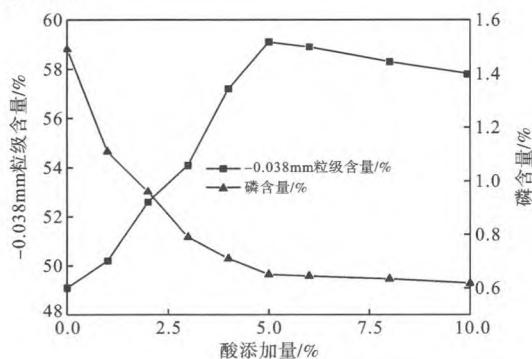


图 1 盐酸用量试验结果

Fig. 1 Test results of dosage of hydrochloric acid

2.2 酸浸时间试验

在盐酸添加量 5%、酸浸矿浆浓度 50% 的试验条件下, 考察酸浸时间对 -0.038 mm 粒级产率及产品磷含量的影响, 试验结果见图 2。

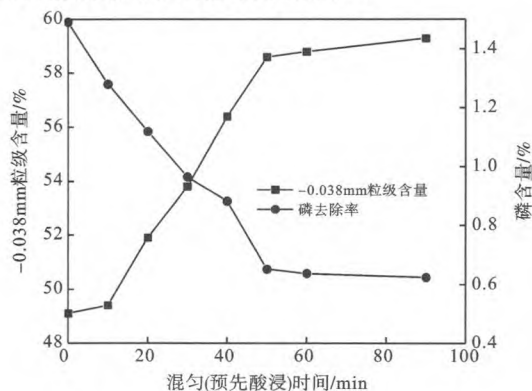


图 2 盐酸浸出时间试验结果

Fig. 2 Test results of leaching time of hydrochloric acid

由图 2 可知, 随着反应时间的增加, 磨矿产品中 -0.038 mm 粒级含量先上升后趋于稳定; 磷的含量先显著降低后趋于稳定。这是由于酸浸时间越长, 盐酸对微波作用产生的晶界间裂隙的侵蚀越厉害,

进一步增加了矿石内部结构缺陷,使矿石的机械强度下降,在磨矿过程更易被磨细,使其磨矿效率提高。当反应超过 50 min 后,矿浆中氢离子浓度下降,反应速率降低,对矿石内部结构破坏程度降低,对磨矿效率影响变小。随着酸浸时间延长,含磷矿物成分与盐酸反应愈充分,矿石中磷含量逐渐降低,超过 50min 后,反应趋于完全,磷含量减少趋势变缓。综合考虑磨矿效率与对磷的去除,选取最适宜酸浸时间为 50 min。

2.3 矿浆浓度试验

在盐酸添加量 5%、酸浸时间 50 min 的试验条件下,考查酸浸矿浆浓度对-0.038 mm 粒级产率及产品磷含量的影响,试验结果见图 3。

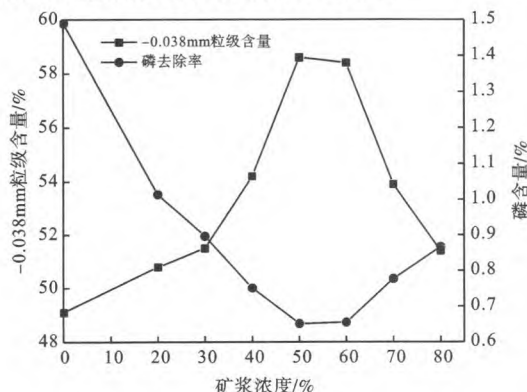


图3 不矿浆浓度试验结果

Fig. 3 Test results of different pulp density

由图 3 可知,随着反应时间的增加,磨矿产品中-0.038 mm 粒级含量先上升后下降;磷含量先下降后上升。这是由于矿浆浓度小于 50% 时,随着矿浆浓度的增加,矿物颗粒有效密度增加,矿浆内含磷矿物与盐酸的反应速率增加,因此矿石内部缺陷增加,后续磨矿效率得到提高,同时磷含量下降。当矿浆浓度超过 50% 时,增加矿浆浓度会导致矿浆中酸相对浓度变大,盐酸中氢离子与矿石不能充分接触,并且较大的酸浓度导致其表面张力过大,无法进入晶界间裂缝发生反应,使后续磨矿效率降低,同时影响含磷矿物成分与盐酸的反应,使产品磷含量上升。因此,选取较佳矿浆浓度为 50%。

2.4 鲕状赤铁矿助磨过程机理分析

为了了解微波-酸浸促进鲕状赤铁矿解离的原因,进行了以下对比试验:在矿浆浓度 50%、磨矿时间 9 min 的试验条件下,考察了直接磨矿(条件 A)

与酸浸(盐酸添加量 5%、酸浸时间 50 min)后磨矿(条件 B)对-0.038 mm 产品产率、磷含量的影响,并对磨矿产品进行了 XRD 物相分析及 SEM 形貌分析,结果分别见表 2、图 4、5。

表 2 不同条件下磨矿产品中-0.038 mm 粒级含量及铁、磷元素含量

Table 2 P, Fe content and the percentage of product with size fractions of -0.038 mm at different grinding condition

试验条件	-0.038 mm 粒级含量/%	铁品位/%	含磷量/%
条件 A	49.1	43.31	1.49
条件 B	58.6	41.99	0.65

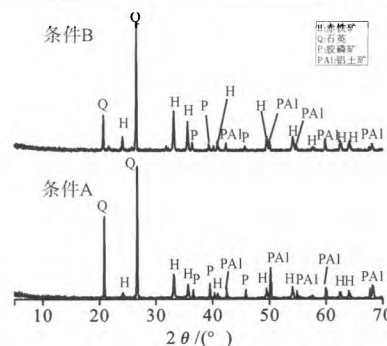


图4 磨矿产品 XRD 分析结果

Fig. 4 XRD pattern of grinding products

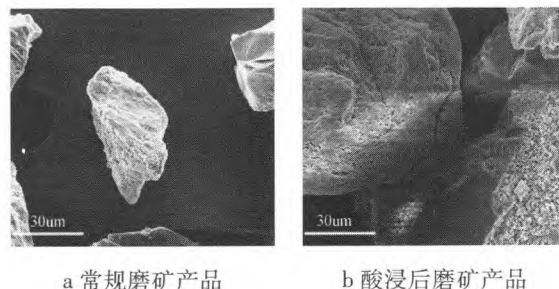


图5 常规磨矿及酸浸后磨矿的产品 SEM

Fig. 5 Morphologies of grinding product at different conditions

由表 3 可知,与直接磨矿相比,矿石在酸浸后磨矿,其磨矿产品中-0.038 mm 粒级产率相对增加 19.3%,磷含量下降了 56.4%,而有用元素铁的含量下降较少,对后续处理产生积极影响。由 XRD 分析结果(见图 4)可知,与直接磨矿相比,酸浸后磨矿产品中赤铁矿衍射峰明显增强,胶磷矿衍射峰明显降低,表明酸浸后磨矿产品中胶磷矿含量减少,赤铁矿含量相对增加。其原因为,由前期微波处理实验

可知,微波处理后矿石产生晶界裂缝^[3],酸浸过程中,酸会进入微波处理产生的晶界间裂缝与胶磷矿发生反应,使其溶解。这一方面降低了磨矿产品磷含量,另一方面使不同组分矿物之间分离。同时,反应促进了裂缝的延展、变宽,甚至断裂,增加矿石内部结构缺陷,降低其机械强度,增加了矿石的可磨性。另外,含磷矿物溶解产生的 P-O 能与矿粒表面的活性氧原子借助水分子通过氢键相互结合,降低矿物颗粒表面自由能。由格里菲斯定律可知,表面自由能的降低可以减少颗粒断裂所需要的应力^[8],因而磨矿效率提高。

由图 5 可知,直接磨矿得到的产品形状不规则,棱角比较明显,且仍存在不同物相微细颗粒嵌布,而酸浸后磨矿得到的产品无明显棱角,且整体形状区域椭圆化,大颗粒上黏附的微细粒级颗粒也较少。同时,直接磨矿产品颗粒表面较为平滑,有少量微细的凹凸;而酸浸后磨矿产品表面生成了大量裂缝而凹凸不平,说明酸浸过程中胶磷矿与盐酸反应过程明显,对鲕状赤铁矿磨矿过程产生积极影响。另外,酸浸对矿石颗粒表面粗糙程度的改变(见图 5),有利于增加矿浆体系的分散性,降低矿浆粘度(图 6),提高磨矿过程效率。

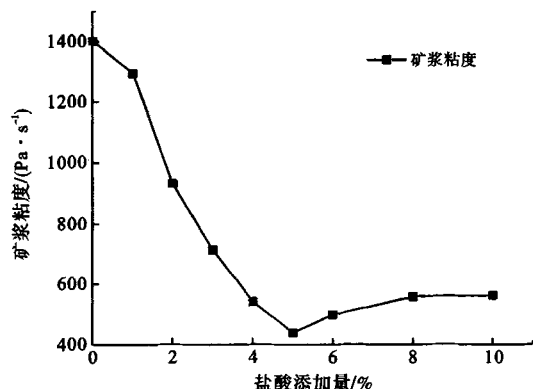


图 6 不同酸添加量下磨矿产品矿浆粘度

Fig. 6 The pulp viscosity at different dosage of acid

为进一步证明微波-酸浸对促进鲕状赤铁矿在磨矿过程中实现单体解离及后续选别的影响,在激磁电流 1.2 kA,脉冲频率 45 MHz,冲程 18 mm 条件下,进行了 A、B 两种条件下磁选试验,对比试验结果见表 3。

由表 3 可知,与直接磨矿相比,酸浸后磨矿产品经磁选后,铁回收率提高 10.23%,达到 79.79%;磷

去除率提高 59.4%,精矿产品含磷量仅为 0.19%。这说明酸浸后磨矿工艺对鲕状赤铁矿的解离有很好的促进作用。其原因是酸浸过程中盐酸进入晶界裂缝,与胶磷矿反应侵蚀裂缝,增加矿石内部结构缺陷,破坏环带结构,产生助磨磨矿效果,使矿石在磨矿过程中有用矿物和脉石矿物的分离更加完全,因而磁选精矿产品品位高,铁回收率高。同时,酸浸后矿浆粘度降低亦有利于分选。因此,微波-酸浸后磨矿,能实现矿石中含铁矿物与脉石矿物的有效解离,有利于后续磁选作业。

表 3 A、B 条件下磁选试验结果对比

Table 3 Contrast of test results at different condition

条件	产品	产率/%	铁品位/%	铁回收率/%	磷含量/%
A	精矿	58.44	47.37	69.56	0.59
	尾矿	41.56	29.15	30.44	2.25
	原矿	100.00	39.80	100.00	1.28
B	精矿	52.44	60.44	79.79	0.19
	尾矿	47.56	16.88	20.21	2.67
	原矿	100.00	39.72	100.00	1.37

由以上分析可知,微波-酸浸方法助磨鲕状赤铁矿的作用包括:(1)胶磷矿与盐酸反应,发生溶解促进脉石与含铁矿物分离;(2)盐酸侵蚀裂隙,破坏了鲕状赤铁矿的环带结构,增加了矿石内部结构缺陷,降低其机械强度。

3 结 论

(1)采用微波-酸浸方法对鲕状赤铁矿进行预处理,可以改变其自身性质达到助磨效果,提高矿石磨矿效率和有效解离度,同时还能降低矿石中磷含量,为后续处理带来积极影响。

(2)矿石经微波-酸浸处理,可以改变鲕状赤铁矿的形貌结构、促进裂缝的生成,使磨矿过程中矿浆粘度显著降低,流变特性得到改善,进而提高磨矿效率。

(3)在盐酸添加 5%,酸浸时间 50 min,矿浆浓度 50% 的条件下,对比直接磨矿和酸浸后磨矿,后者磨矿产品-0.038 mm 粒级含量可提升 19.3%,经过简单的磁选流程,可获得品位 60.44%、磷含量仅为 0.19%的铁精矿,实现了鲕状赤铁矿的有效解离。

参考文献:

- [1]杨琳琳,文书明,程坤,等.磨矿过程中矿物的解离行为分析及提高单体解离度的方法[J].矿冶,2006,15(2): 13-16.

(下转 51 页)

2007,26(5):563-571.

- [6]董春艳,李碧乐,孙丰月,等.难选多金属矿石中提取钴、镍、铜和金的试验研究[J].矿产综合利用,2003(2):12-15.
- [7]梁倩.湖泊底泥土地利用后铅铜迁移及铜形态影响因素研究[D].保定:河北农业大学,2010.

[8]马忠臣,杨长颖,马延全.低品位多金属铜钴镍矿的开发与研究[J].有色矿冶,2014(6):15-18.

[9]胡明振,吴伯增,陈锦全,等.广西某半氧化铜矿石预脱碳加温硫化浮选试验[J].金属矿山,2013(4):86-89.

Research on Beneficiation Technology for a High Carbonaceous Shale Copper-Cobalt-Nickel Ore

Tong Liyong¹, Xiao Jun², Li Jianlu²

(1. Beijing Geo Environment Engineering & Technology, Inc Ltd, Co, Beijing, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory for Complex Copper Lead Zinc Associated Metal Resources Comprehensive Utilization, Hunan Research Institute for Non-ferrous Metals, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The beneficiation technology research on a carbonaceous shale copper-cobalt-nickel ore whose carrier ore is carbonaceous shale. Different minerals have complex paragenetic relationship and disseminated fine grain size was conducted. Based on the process mineralogy and beneficiation tests, the technological process including pre-decarbonization-preferential flotation of copper-cobalt-nickel activital flotation from copper tailings was determined. The study achieved the effective elimination of ore of easy floating gangue which affect the flotation on copper-cobalt-nickel by optimizing for the process structure and regime of agent, resulting in good floatation indexes

Keywords: Carbonaceous shale; Copper-cobalt-nickel ore; Easy-floating gangue; Centrifugal machine

(上接 44 页)

- [2]段希祥.选择性磨矿及其应用[M].北京:冶金工业出版社,1991.32-42.
- [3]钱功明,张博,李漫漫,等.微波预处理条件对鄂西鲕状赤铁矿磨矿效率的影响[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2016,39(1):1-6.
- [4]Omran M, Fabritius T, Mattila, R. Thermally assisted liberation of high phosphorus oolitic iron ore: A comparison between microwave and conventional furnaces [J]. Powder

Technology, 2015, 269:7-14.

- [5]钱功明,路东明,苗帅晔,等.油酸钠对鄂西某鲕状赤铁矿的助磨作用[J].金属矿山,2013,42(9):70-75.
- [6]李文娟,宋永胜,姚国成,等.铅锌铁硫化矿磨矿过程中的矿浆电位[J].有色金属工程,2009,61(4):105-108.
- [7]翟秀静,符岩,李斌川,等.红土矿的微波浸出研究[J].有色矿冶,2008,24(5):21-24.
- [8]李国峰,王泽红,徐昌,等.助磨剂提高鲕状赤铁矿磨矿效率试验研究[J].中国矿业,2014(3):110-113.

Experimental Study of Microwave-acid Leaching Assisted Grinding of Oolitic Hematite

Zhang Bo, Qian Gongming, Huang Zili, Zhang Xun

(Hubei key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The effect of a direct grinding after acid leaching on the grinding efficiency and the phosphorus removal rate of oolitic hematite from western Hubei Province was studied and the mechanism of it was analyzed. The results show that under the condition of leaching time was 50min, the amount of hydrochloric of 5%, liquid solid ratio of 50%, the percentages of grinding product with size fractions of -0.038 mm was increased by 19.3%, iron concentrate with grade of 60.44% and P content of 0.19% could obtained through simple magnetic separation process, the valuable single mineral of oolitic hematite was easy to liberate.

Keywords: Oolitic hematite; Microwave-acid leaching; Grinding