

普通铁精矿制备超纯铁精矿试验研究

高斯¹, 黄自力¹, 王福坤¹, 崔军²

- (1. 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;
2. 格尔木昆成矿业开发有限责任公司, 青海 格尔木 730000)

摘要:以硫酸与氟化钠混合溶液为浸出剂, 采用常压浸出工艺处理普通磁铁精矿制备超纯铁精矿。考察了浸出温度, 浸出时间, 硫酸浓度, 氟化钠浓度, 浸出液固比对铁精矿品位、回收率以及二氧化硅脱除率的影响。通过浸出前后主要化学成分对比表明: 以硫酸与氟化钠混合液为浸出剂, 可以有效除去杂质, 提高铁精矿品位, 在未加入氟化钠时, 主要发生的是碱性氧化物的简单酸溶反应, 二氧化硅脱除率较低, 铁精矿品位提高不高。加入氟化钠有效可以除去 SiO_2 , 随着氟化钠添加量的增加, 铁精矿品位不断提高, 同时二氧化硅脱除率明显提高, 但氟化钠添加量不宜过多。此外, 铁精矿品位浸出时间和浸出液固比的增大而提高, 浸出温度不宜过高。浸出过程最佳的条件为温度 60°C , 浸出时间 60 min, 硫酸浓度 60 g/L, 氟化钠浓度 12 g/L, 液固比 3:1。在此条件下 SiO_2 脱除率为 70.53%, 可以得到品位 71.82%, 回收率 92.78% 的超纯铁精矿。

关键词: 超纯铁精矿; 浸出; 杂质

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.007

中图分类号: TD951

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0028-04

由于超纯铁精矿的用途越来越广^[1], 因而对其需求量也不断增加^[2]。目前, 制取永磁材料(铁氧体)、还原铁粉的原料主要是氧化铁红、铁鳞, 由于氧化铁红、铁鳞的产量较小且价格高、质量不太稳定, 因此, 寻求新的廉价原料代用品, 已成为一个亟待解决的重要研究课题^[3-6]。超纯铁精矿由于粒度细、质量高、来源广, 已成为许多永磁铁氧体预烧料生产单位的首选原料^[7]。超纯铁精矿一般泛指铁品位高于 71%、二氧化硅含量小于 0.5% 的铁精矿^[8]。目前中国还没有对超纯铁精矿作出统一的质量标准, 它是铁矿选矿的深加工产品, 是一种有较好的发展潜力的新型功能材料^[9], 有广阔的发展前景。在生产超纯铁精矿的同时可以产生出高质量的普通铁精矿。

生产中制取超纯铁精矿多以磁铁矿为原料, 少量采用镜铁矿为原料, 先选矿获得铁矿精矿,

再加工产出超纯铁精矿。主要方法有两种: 一是浮选法(包括正浮选和反浮选)^[10], 主要是磁铁矿矿石经磨矿和磁选获得精矿, 铁精矿再磨, 浮选脱硅, 产出超纯铁精矿; 二是磁选法, 磁铁矿矿石经磨矿磁选后, 二次磨矿再多次磁选和分级, 获得超纯铁精矿。上述两种方法适应性差, 且对矿石质量要求高。部分铁精矿采用酸浸、碱浸或酸碱联合浸出制取超纯铁精矿。本试验采用硫酸与氟化钠混合溶液为浸出剂, 可同时除去铁精矿中的 SiO_2 及碱性杂质, 取得良好的试验效果, 为工业生产提供了理论指导。

1 试验

1.1 试验原料及分析

试验所用物料来自格尔木某选矿厂, 外观为黑色细小颗粒, 主要化学成分见表 1。

收稿日期: 2016-08-20; 改回日期: 2016-10-07

基金项目: 国家自然科学基金(51272188)资助

作者简介: 高斯(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺技术研究。

通讯作者: 黄自力(1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿物加工与资源综合利用研究。

表1 试样主要化学成分 /%

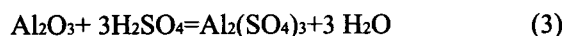
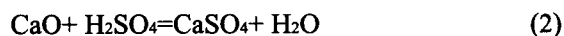
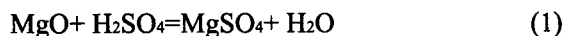
Table 1 Main chemical composition of raw materials

TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	S
64.13	27.46	6.14	3.22	0.51	0.69	0.70	0.016	0.15

1.2 试验原理及方法

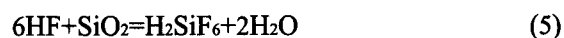
由于SiO₂等杂质与铁精矿结合紧密，仅通过细磨不能使其有效分离，反浮选脱硅过程中，由于磨矿粒度很细导致SiO₂与磁铁矿难以有效分离，若过多添加浮选药剂会造成无差别浮选。故仅通过常规选矿方法只能得到品位为70.87%的高品位铁精矿，不能得到超纯铁精矿，必须进行化学处理，多为浸出工艺。

磁铁矿中碱性与两性氧化物很容易与酸发生反应，其反应如下：



这些反应在常温下即可发生，一定程度的加热可以加快反应速率。

未加入NaF时，H₂SO₄不能和SiO₂反应，添加NaF溶液后溶液中的H⁺与F⁻结合生成HF，HF能有效蚀刻SiO₂，使之与磁铁矿有效分离，进而提高铁精矿品位。反应如下：



1.3 试验仪器及药剂

仪器：Mastersizer2000激光粒度仪，X射线衍射仪（XRD），XZM-100振动磨样机，JJ-1大功率电动搅拌器，HH-2数显恒温水浴锅，烧杯，GXG-99型磁选管，101型电热鼓风干燥箱。

药剂：硫酸，氟化钠，均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 浸出温度对铁精矿制备的影响

温度升高可以加快化学反应速率，在增大扩散系数和强化固液相的扩散的同时还可以提高颗粒表面的活性。在浸出时间30 min，硫酸浓度60 g/L，氟化钠浓度15 g/L，液固比6:1的条件下，探讨浸出温度对品位及回收率的影响，结果见图1。

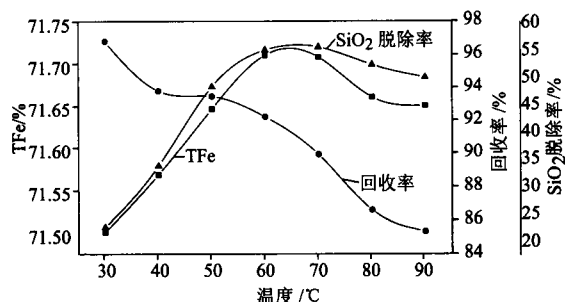


图1 浸出温度对铁精矿制备的影响

Fig.1 Effect of leaching temperature on product iron concentrate

由图1可见，随着温度的升高铁精矿品位逐渐上升，回收率有一定程度的下降。浸出温度从30℃升高至60℃，SiO₂脱除率迅速提高，铁精矿品位从71.39%升高至71.71%。因为随着温度的升高，强化了固液相的扩散，提高了传质速率，加快了化学反应速率。当温度从60℃升高至90℃，SiO₂脱除率及铁精矿品位略有下降，回收率下降剧烈。因为随着温度升高HF挥发严重导致酸溶液浓度降低；同时温度过高导致酸溶液对矿物晶格破坏严重，造成铁精矿回收率降低。综合考虑，确定浸出温度为60℃。

2.2 浸出时间对铁精矿制备的影响

浸出时间是影响浸出过程的重要参数，延长浸出时间可以增加使浸出剂与杂质的反应时间，充分破坏杂质结构使之进入液相，提高铁精矿品位。在浸出温度60℃，硫酸浓度60 g/L，氟化钠浓度15 g/L，液固比6:1的条件下，探讨浸出时间对铁精矿品位及回收率的影响，结果见图2。

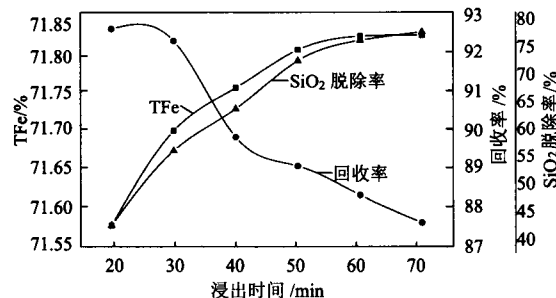


图2 浸出时间对铁精矿制备的影响

Fig. 2 Effect of leaching time on product iron concentrate

图2可得在初始阶段，铁精矿品位随着浸出时间的延长快速提高。当浸出时间60 min时，SiO₂脱除率75.31%，铁精矿品位71.84%；进一步延长浸出时间SiO₂脱除率及铁精矿品位几乎不变，

但铁精矿回收率持续下降。因为矿物中杂质更易与浸出剂反应,当达到一定反应时间后,杂质几乎反应完全,而继续延长反应时间,浸出剂将会一定程度上破坏 Fe_3O_4 晶格结构导致回收率降低。同时由于反应时间越长会使得设备产能越低,能耗越高,不利于工业生产。因此,浸出时间不宜过长,较佳浸出时间为 60 min。

2.3 硫酸浓度对铁精矿制备的影响

浸出过程中硫酸浓度越大,酸与化合物的反应越剧烈,反应速度越快。但硫酸浓度过高不但对设备造成压力,而且硫酸浓度越高,HF 浓度越大,会对 Fe_3O_4 晶格结构产生影响,降低回收率。在浸出温度 60°C ,时间 60 min,氟化钠浓度 15 g/L,液固比 6:1 的条件下探讨硫酸浓度对铁精矿品位和回收率的影响,结果见图 3。

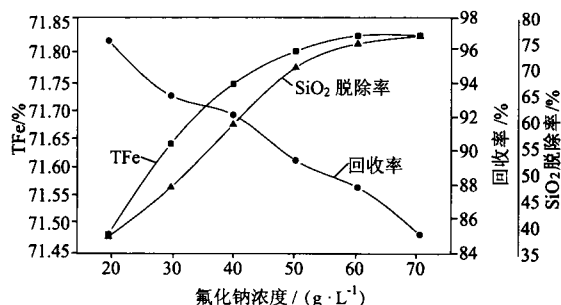


图 3 氟化钠浓度对铁精矿制备的影响

Fig. 3 Effect of sodium fluoride concentration on product iron concentrate

由图 3 可得,随着硫酸浓度的提高铁精矿品位逐渐上升。由于硫酸用量的增加,溶液中 H^+ 浓度增加,有利于与矿物中各组分有效接触,增加反应机率。同时, H^+ 浓度的增加,会使 F^- 与 H^+ 结合为 HF,促进 SiO_2 与铁精矿的分离。当硫酸浓度提高到 60 g/L 时, SiO_2 脱除率 75.31%,铁精矿品位为 71.84%,回收率为 87.91%。继续提高硫酸浓度铁精矿品位基本不变,而回收率则持续下降,原因是过高的硫酸浓度会促进 Fe_3O_4 溶解。并且随着硫酸浓度的升高,生产成本的增加,也会给后面的净化工序带来较大困难,因此较佳硫酸浓度 60 g/L。

2.4 氟化钠浓度对铁精矿制备的影响

提高 NaF 用量可以增加溶液中 F^- 浓度,从而与 H^+ 结合产生更多的 HF, HF 浓度的增加有利于铁精矿中 SiO_2 的分离。在浸出温度 60°C ,时间 60 min,硫酸浓度 60 g/L,液固比 6:1 的条件下探讨 NaF 浓度对铁精矿品位和回收率的影响,结果见图 4。

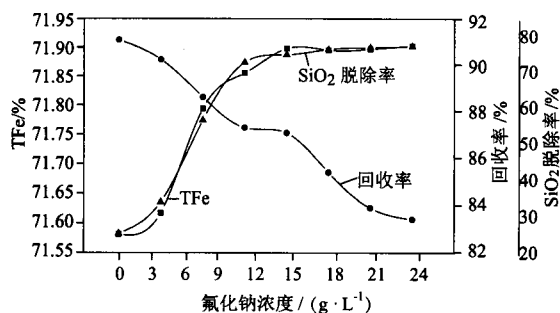


图 4 氟化钠浓度对铁精矿制备的影响

Fig. 4 Effect of sodium fluoride concentration on product iron concentrate

由图 4 可见, NaF 作用效果明显,随着 NaF 浓度的提高 SiO_2 脱除率迅速提高,铁精矿品位也有较大提高。未添加 NaF 时, SiO_2 脱除率 25.78%,铁精矿品位 71.57%;加入 NaF 后,铁精矿品位逐渐提高,当 NaF 浓度 12 g/L 时, SiO_2 脱除率 75.01% 铁精矿品位 71.89%,回收率 87.17%;继续提高 NaF 浓度时,铁精矿品位基本不变,回收率不断降低。因为 HF 在蚀刻 SiO_2 的同时,会对 Fe_3O_4 产生一定的蚀刻作用,且 HF 浓度越大对矿物晶格的破坏程度越大,对回收率产生不利影响。因此, NaF 浓度 12 g/L 比较合适。

2.5 浸出液固比对铁精矿制备的影响

适当的液固比在降低浸出剂消耗量的同时可以降低矿浆黏度,有利于反应物和生成物的迅速扩散,对后续工序也有较大的影响,因此要选择合适的液固比。在浸出温度为 60°C ,时间 60 min,硫酸浓度 60 g/L, NaF 浓度 12 g/L 的条件下探讨液固比对铁精矿品位及回收率的影响,结果见图 5。

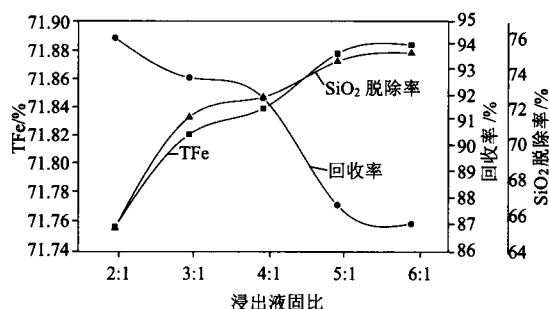


图 5 浸出液固比对铁精矿制备的影响

Fig. 5 Effect of L/S ratio on product iron concentrate

由图 5 可见,当液固比为 2:1 时,铁精矿品位 71.72%,回收率 94.34%。随着液固比的增加铁精矿品位有一定程度的提高,当液固比为 5:1 时, SiO_2 脱除率 74.83%,铁精矿品位达 71.89%。因为随着浸出液固比的增大,浸出液中不但酸含量增

加而且矿浆黏度逐渐降低，强化了浸出矿浆中固液相的扩散。继续提高液固比，对铁精矿品位基本无影响。但随着浸出液固比的增大势必造成浸出剂用量加大，生产成本增加，而且从图中可以看出，提高液固比对回收率产生较大影响。综合考虑，液固比选用 3:1 为宜。

2.6 浸出前后主要化学成分对比

浸出前后主要化学成分对比结果见表 2。

表 2 浸出前后主要化学成分 / %
Table 2 Main chemical composition before leaching

名称	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S
浸出前	97.88	1.12	0.48	0.13	0.11	0.17	0.04
浸出后	99.21	0.33	0.12	0.04	0.03	0.06	0.03

通过表 2 对比可以发现，浸出过程可以有效除去矿物中的杂质成分，Fe₃O₄ 含量从 97.88% 提高至 99.21%，最终铁品位 71.82%，符合超纯铁精矿的质量要求。

3 结 论

(1) 超纯铁精矿制备的较佳工艺条件为浸出温度 60℃，浸出时间 60 min，硫酸浓度 60 g/L，氟化钠浓度 12 g/L，液固比 3:1 时可以得到品位 71.82%，回收率 92.78% 的超纯铁精矿。

(2) 浸出过程加入氟化钠可以有效促进 SiO₂ 的

脱除，提高铁精矿品位，但不宜过量。

(3) 与常规酸 - 碱联合浸出相比，该方法简化了工艺流程，降低成本，符合现代化工冶金要求。

参考文献：

- [1] 王英富. 超纯铁精矿的制取方法研究 [J]. 国外金属矿选矿, 2000(5):28-30.
- [2] 覃文庆, 邱冠周. 阳离子反浮选法制取高纯铁精矿的研究 [J]. 矿产综合利用, 1996(3):12-15.
- [3] 张晋霞, 牛福生, 徐之帅, 等. 用某铁精矿粉制取超纯铁精矿的选矿试验研究 [J]. 金属矿山, 2009(5):73-74.
- [4] 常前发. 超纯铁精矿的选矿工艺及其开发利用的有效途径 [J]. 金属矿山, 1997(12):29-33.
- [5] 张美鸽, 王金玮. 超纯铁精矿的工艺试验研究 [J]. 中国钼业, 2002, 26(6):15-17.
- [6] 张清岑, 肖奇. 用超纯铁精矿生产锶铁氧体预烧料及其焙烧动力学 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2001, 32(01):25-28.
- [7] 石仑雷, 刘汉钊, 胡敏, 等. 从某地铁矿石中提取超纯和优质铁精矿的研究 [J]. 国外金属矿选矿, 2006, 43(5):28-31.
- [8] 贾宝亮, 阎晔铁, 孙亚峰, 等. 宁陕某磁铁精矿精矿制备高纯铁精矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2015(6):22-24.
- [9] 赵伟, 田成春. 超级铁精矿的工艺试验与工艺改造方案 [C]. 中国选矿技术交流会, 2006.
- [10] 任建伟, 王毓华. 铁矿反浮选脱硅的试验分析 [J]. 中国矿业, 2004, 13(4):70-72.

Research on the Production Super Iron Concentrate from Iron Concentrate

Gao Si¹, Huang Zili¹, Wang Fukun¹, Cui Jun²

(1. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Resources,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China;

2. Kuncheng Mining Development Co., Golmud, Qinghai, China)

Abstract: Using mixed solution composed by sulfuric acid and sodium fluoride as leaching agent, ordinary magnetite concentrate was treated by leaching process to to prepare super pure iron concentrate. The effects of leaching factors including leaching temperature and time, dosage of sulfuric acid and sodium fluoride, liquid to solid ratio on tenor of iron ore and recovery rate and removal rate of silica were systematically investigated. By comparing the main chemical composition before leaching and after leaching, show that using mixed solution as leaching agent can remove impurities effectively, and improve the grade of iron concentrate. When no added sodium fluoride, mainly of the reaction is alkali oxides, simple acid-soluble, and removal rate of silica is low, improve the grade of iron concentrate not high; While sodium fluoride may be removed SiO₂, with the increase of sodium fluoride content, the grade of iron concentrate and removal rate of silica increased obviously, but the sodium fluoride can't excessive. In addition, the leaching rate of copper increases with the increase of leaching time and liquid to solid ratio, and leaching temperature can't be too high. The best conditions for leaching process is leaching temperature of 60℃, leaching time of 60min, sulfuric acid concentration of 60g/L, sodium fluoride dosage of 12g/L, liquid to solid ratio of 3: 1. On this condition, a 70.53% removal rate of SiO₂, super pure iron concentrate with the iron grade up to 71.82%, and the recovery of 92.78% can be obtained.

Keywords: VSuper pure iron concentrate; Leaching; Impurity