

利用云南钛铁精矿制备还原铁粉及富钛料的试验研究

范兴祥², 余宇楠², 袁威³, 咎林寒³, 张金梁², 刘振楠², 姚春玲²

- (1. 云南省选冶新技术重点试验室, 云南 昆明 650033;
2. 昆明冶金高等专科学校冶金材料学院, 云南 昆明 650033;
3. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650033)

摘要: 针对云南钛铁精矿的物相组成, 提出了内配还原剂并辅加添加剂、粘结剂混磨制团进行固态还原, 磨选分别获得还原铁粉和尾渣, 尾渣酸浸制备富钛料的工艺; 重点讨论还原时间、还原剂配比、还原温度、添加剂配比、磁选强度对还原铁粉指标的影响; 在固定还原-磨选制度, 讨论酸浓度、酸浸时间对富钛料指标的影响。通过试验, 获得了最佳的工艺参数: 还原剂配比 10%、添加剂配比 5.0%、粘结剂配比 1%, 还原温度 1210℃, 还原时间 3 h; 磨选工艺参数: 磨矿细度为 +380 μm 10%、150~380 μm 60%、150 μm 30%, 磁选强度 64 kA/m; 浸出工艺参数: 硫酸浓度 20%、液固比 4:1、浸出温度为 95℃、浸出时间为 3 h、搅拌速度为 250 r/min。在此工艺条件下, 还原铁粉全铁为 96.01%, 富钛料中二氧化钛含量为 76.94%。该工艺流程简单, 钛铁得到有效利用, 还原铁粉可用于湿法冶金的还原剂, 富钛料为优质钛白原料, 为钛铁精矿综合利用提供借鉴作用。

关键词: 云南钛精矿; 还原-磨选; 还原铁粉; 富钛料; 浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.012

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0052-05

云南省有着丰富的钛铁矿资源, 且无放射性、品位高、矿中铁钛氧化物总量达到 96%~97%, 硅、铝、硫、磷等杂质含量较低, 钙和镁含量远比攀枝花和承德等地的钒钛铁精矿低, 是生产钛白和高钛渣的优质原料首选。

技术采用的路线一般为硫酸法生产钛白、电炉熔炼生产钛渣。其中硫酸法生产钛白虽然工艺简单易行、投资低, 但存在环保、成本高、资源利用率低等问题; 电炉炼钛渣, 获得的钛渣品质较好, 但存在运行成本高等问题, 特别是在当前钛白价格低迷时期, 钛精矿生产钛白难以获得经济效益。作者在对四川省攀枝花钒钛铁精矿采用还原-磨选-酸浸等试验研究的基础上^[1-4], 针对云南钛精矿提出了内配固定碳还原辅加添加剂、粘结剂润磨制团进行固态还原, 磨选, 尾渣酸浸制备还原铁粉联产富钛料的工艺路线, 旨在为云

南钛铁精矿资源综合利用提供借鉴。

1 试验

1.1 设备及试剂

设备: 电阻炉、QDJ288-2 型球磨成型机、粉碎机、RK/LY-1100 mm×500 mm 变频摇床、湿法球磨设备、湿式强磁选机 XCSQ-50 mm×70 mm、XCRS-Φ400 mm×240 mm 电磁湿法多用鼓形弱磁选机、多功能数显电动搅拌器、智能数显恒温水浴锅; 滤纸, 洗瓶, 玻璃棒, pH 试纸, 温度计, 烧杯, 量筒。

试剂: 硫酸 (分析纯)。

1.2 试验物料

原料分析结果见表 1, 表 1 可以看, 二氧化钛含量为 48.22%, 铁含量为 35.75%, 其他杂质元素含量小于 3%; 采用 XRD 对物料进行表征, 原料

收稿日期: 2016-10-16; 改回日期: 2016-12-23

基金项目: 云南省选冶新技术重点试验室项目 (2013JK005), 昆明冶金高等专科学校引进人才项目 (2015RC001)

作者简介: 范兴祥 (1974-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为有色金属及稀贵金属冶金新技术开发。

通讯作者: 余宇楠 (1972-), 硕士, 教授, 主要研究方向为金属材料研究与教学管理, E-mail: lsr123456@sina.com.cn。

中大部分以钛酸铁形式存在，其余以石英、氧化镁形式存在。

表1 原料分析结果 /%

Table 1 results of composition analysis of the materials

TiO ₂	TFe	MgO	SiO ₂	CaO	S
48.22	35.75	1.08	4.62	≤ 0.01	≤ 0.01

1.3 试验工艺及步骤

按试验方案配入还原剂、添加剂（碳酸钠）、粘结剂，混匀，用球蛋成型机制成15 mm×15 mm×20 mm的球团，烘干，置于电阻炉中还原；还原后，采用试验室小球磨机球磨，然后进行磁选，分别获得还原铁粉，磁选尾矿和重选尾矿及尾渣；采用硫酸浸出尾渣，经洗涤及过滤，烘干，得到富钛料。废水加石灰中和，压滤，得到废渣和中性水。废渣主要含有硫酸钙和氢氧化亚铁，可以堆存，中性水可返回过滤和洗涤工序使用，形成闭路循环。确定的工艺路线见图1。

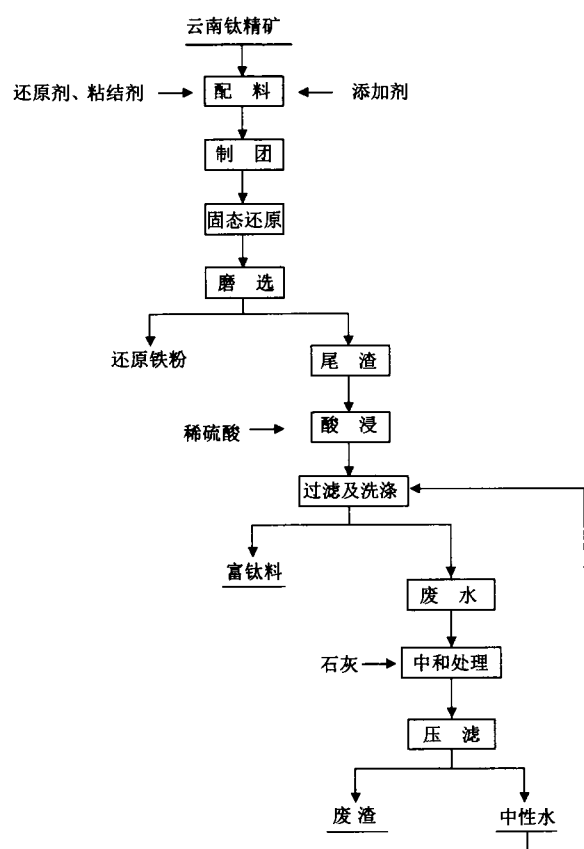


图1 制备还原铁粉及富钛料工艺流程

Fig. 1 the process flow diagram of preparation reduced iron powder and rich titanium material

2 结果与讨论

2.1 还原试验

考查还原时间、还原剂配比、还原温度、添加剂对比对还原铁粉指标的影响。

固定条件：磨矿细度为+380 μm 10%、150 ~ 380 μm 60%、-150 μm 30%，磁选强度 64 kA/m，在还原剂配比 10%、添加剂 5.0%、粘结剂 1%，均匀混合，制成球团，烘干，还原时间 3 h。

2.1.1 还原温度对还原铁粉指标的影响

还原加热方式，有微波加热^[5-7]、微波等离子体加热^[8]和传统加热，在本试验选择传统加热还原。考察还原温度对还原铁粉指标的影响，结果见图2。

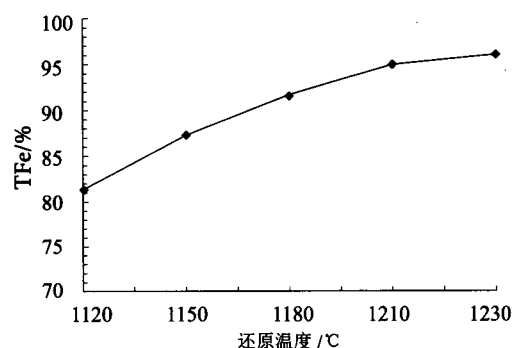


图2 还原温度对还原铁粉中全铁含量的影响

Fig. 2 The effect of reducing temperature on the full iron content of reducing iron powder

从图2可知出，还原铁粉中全铁含量随着还原温度升高而升高，还原温度提高有利于加快还原速率，在还原时间为3 h，还原温度为1120℃时，还原产物的金属化率仅为79.08%，还原温度为1180℃，还原产物的金属化率达到85.66%，提高了6.58%。当还原温度超过1210℃，还原铁粉全铁含量并没有显著增加，试验确定还原温度1210℃。从隧道窑生产实践看，隧道窑生产上一般为1150~1180℃，还原时间较长，还原温度过高，缩短坩埚使用寿命，造成生产成本升高。

2.1.2 还原时间对还原铁粉指标的影响

考察还原时间对还原铁粉含量的影响，结果见图3。

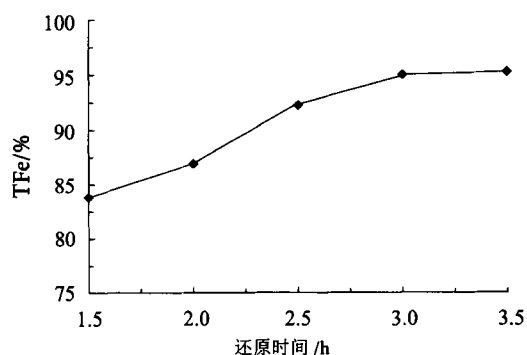


图3 还原时间对还原铁粉铁含量的影响

Fig. 3 The effect of reducing time on the full iron content of reducing iron powder

图3可知, 还原时间在1.5~3.0 h, 还原铁粉全铁含量随着还原时间延长而提高, 呈直线上升, 当焙烧时间超过3 h, 随着还原时间增加, 还原铁粉全铁含量增加缓慢, 因此确定还原时间为3 h较合理。

2.1.3 还原剂配比对还原铁粉指标的影响

考察还原剂比对还原铁粉含量和铁收率的影响, 结果见表2。

表2 还原剂比对还原铁粉全铁含量和铁收率的影响
Table 2 The effect of the ratio of reducing agent on the full iron content and recovery rate of reducing iron powder

还原剂配比 / %	4	7	10	13
全铁含量 / %	92.79	93.60	95.66	95.81
铁收率 / %	78.05	82.78	86.90	86.92

从表2可以看出, 还原铁粉中全铁含量和铁收率随着还原剂配比增加而逐渐增加, 当还原剂配比在4%~7%时, 还原铁粉中全铁含量和铁收率增加明显, 当还原剂配比超过了10%, 还原铁粉中全铁含量和铁收率增加不明显, 配比越高, 还原成本就升高, 因此确定还原剂配比为10%。

2.1.4 添加剂对还原铁粉指标的影响

考察添加剂对还原铁粉指标的影响, 结果见表3。

表3 添加剂对还原铁粉全铁含量的影响

Table 3 The effect of the ratio of additives on the full iron content of reducing iron powder

添加剂配比 / %	0	2.5	5.0	7.5
全铁含量 / %	86.77	90.38	95.66	95.33

从表3可以看出, 还原铁粉全铁含量随着添加剂配比增加而提高, 当不加添加剂, 还原铁粉全铁含量仅为86.77%, 加入添加剂2.5%后, 还原铁粉全铁含量显著提高, 较不加添加剂提高3.61%, 当添加剂配比超过5%, 还原铁粉全铁含量增加不明显, 确定添加剂配比为5%合适。

2.2 磁选试验

考察磁选强度对还原铁粉指标的影响, 结果见表4。

表4 磁选强度对还原铁粉全铁含量及收率的影响

Table 4 The effect of the magnetic intensity on the full iron content and recovery rate of reducing iron powder

磁选强度 / (kA · m ⁻¹)	48	64	80	96
全铁含量 / %	96.01	95.66	94.96	87.45
铁收率 / %	78.89	82.17	86.90	94.35

从表4可以看出, 还原铁粉全铁含量随着磁选强度增加而逐渐降低, 铁收率随着磁选强度增加而明显提高, 主要原因是磁选强度增加出现了磁团聚, 夹杂其他杂质如残炭、钛渣等, 以及弱磁物质也进入磁选精矿中。因此, 全铁含量降低而铁收率增, 确定磁选强度为64 kA/m合适。获得尾渣成分分析见表5。

表5 尾渣成分分析结果 / %

Table 5 The results of tailings composition analysis

TiO ₂	TFe	MgO	SiO ₂	C	Na ₂ O	其他
66.68	8.49	2.86	8.09	2.36	5.32	6.20

2.3 酸浸试验

针对还原-磨选获得的尾渣成分, 采用酸浸选择性除去铁、镁、硅等杂质以提高富钛料品质^[9]。酸浸种类较多有硫酸、盐酸、氢氟酸等, 虽然盐酸和氢氟酸对除杂有很好的效果, 存在腐蚀设备及酸气挥发严重等问题, 试验主要考察硫酸浓度、酸浸时间对富钛料指标的影响。

2.3.1 酸浓度对富钛料指标的影响

固定液固比4:1、浸出温度95℃、浸出时间3 h、搅拌速度250 r/min, 考察硫酸浓度对富钛料品位的影响, 结果见图4。

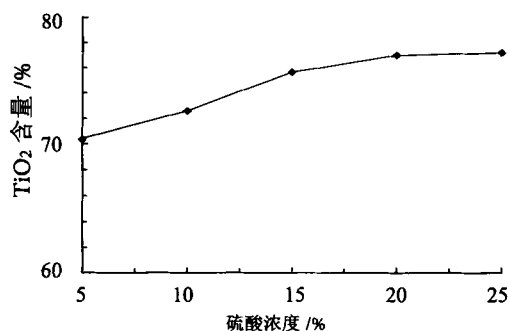


图4 硫酸浓度对富钛料中 TiO₂ 含量的影响

Fig. 4 The effect of H₂SO₄ content on the content of TiO₂ in the rich titanium products

从图4可以看出,随着硫酸浓度升高富钛料中二氧化钛含量的逐渐提高;当硫酸浓度为5%,富钛料中二氧化钛含量为70.31%,当硫酸浓度为20%,富钛料中二氧化钛含量为76.95%,在提高硫酸浓度到25%,富钛料中二氧化钛含量为仅提高0.11%,测定滤液中发现有少量二氧化钛,说明硫酸浓度过高会影响二氧化钛收率。因此,选择硫酸浓度为20%合适。

2.3.2 酸浸时间对富钛料指标的影响

固定液固比4:1、浸出温度95℃、硫酸浓度20%、搅拌速度250 r/min,考察硫酸浓度对富钛料品位的影响,结果见图5。

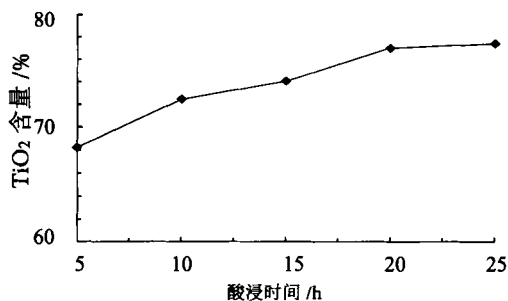


图5 酸浸时间对富钛料中 TiO₂ 含量的影响

Fig. 5 The effect of acid leaching time on the content of TiO₂ in the rich titanium products

从图5可知,浸出时间在1.5~3.0 h,酸浸时间对富钛料中二氧化钛含量影响较显著,且随着酸浸时间延长而提高,当浸出时间为3 h,富钛料中二氧化钛含量为76.95,与较酸浸时间1 h比较,富钛料中二氧化钛含量提高了8.77%,当酸浸时间为3.5 h,富钛料中二氧化钛含量为77.37%,富钛料中二氧化钛含量增加不明显,仅提高0.48%,且酸浸时间长,设备处理效率低,故确定浸出时间为3.0 h。

3 综合试验

确定云南钛铁精矿的合理的工艺参数为还原剂为焦粉,还原剂配比10%、添加剂5.0%、

粘结剂1%,均匀混合,制成球团,烘干,还原温度1210℃,还原时间3 h;还原后通保护气氛冷却到室温,粉碎,进行磨选,磨矿细度为+380 μm 10%、150~380 μm 60%、-150 μm 30%,磁选强度64kA/m,磁选后分别获得还原铁粉和磁选尾矿,磁选尾矿和重选尾矿合并为最终尾渣;用硫酸选择性浸出尾渣,浸出工艺参数:硫酸浓度20%、液固比4:1、浸出温度95℃、浸出时间3 h、搅拌速度250 r/min。在此工艺条件下,还原铁粉全铁为96.01%,富钛料中二氧化钛含量为76.94%。

废液含有少量的硫酸和硫酸亚铁,采用石灰中和到pH值在7~8,经过压滤,获得了中性水,可以返回过滤和洗涤工序,废渣主要含硫酸钙和氢氧化亚铁,可以堆存或生产水泥添加剂用。

4 结 论

研究表明,提出了云南钛铁精矿还原-磨选获得还原铁粉及尾渣,硫酸选择性浸出尾渣中的铁、镁等杂质获得富钛料的工艺路线是可行的;还原试验表明,添加剂配比对还原铁粉全铁含量影响明显;磁选过程中磁选强度对还原铁粉全铁含量影响显著,在不追求铁收率时,适当降低磁选强度对提高还原铁粉全铁含量有利,酸浸过程中硫酸浓度不宜过高,否则出现二氧化钛分散,降低二氧化钛收率。

参考文献:

- [1] 汪云华, 范兴祥, 何德武. 一种用隧道窑还原-磨选综合利用钒钛铁精矿的方法[P]. 中国专利: 200710066172.9, 2007-09-10.
- [2] 汪云华, 范兴祥, 何德武. 一种用转底炉还原-磨选综合利用钒钛铁精矿的方法[P]. 中国专利: 200710066173.3, 2007-09-10.
- [3] 汪云华, 范兴祥, 何德武. 一种无罐隧道窑还原钒钛磁铁矿的方法[P]. 中国专利: 200710202565.8, 2007-11-16.
- [4] 杨卜, 彭金辉, 汪云华, 范兴祥. 一种钒钛铁精矿制备还原铁粉的新工艺[J]. 矿产综合利用, 2006(1): 12-15.
- [5] 杨卜, 汪云华, 彭金辉, 等. 微波辐射钒钛磁铁矿制备铁粉新工艺研究[J]. 中国工程科学, 2005(7): 361-363.
- [6] 黄孟阳, 彭金辉, 张世敏, 等. 微波加热还原钛精矿制取富钛料新工艺[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(3): 24-28.
- [7] 黄孟阳, 彭金辉, 黄铭等. 微波加热还原钛精矿制取富钛料扩大试验[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2007(6): 31-34.
- [8] 徐有生. 微波-热等离子体生产活性富钛料及人造金红石的方法[P]. 中国专利: 95101725.X, 1995-02-09.
- [9] 孙艳, 彭金辉, 黄孟阳, 等. 含钛料浸出除杂过程中的改性剂研究[J]. 钢铁钒钛, 2005, 26(3): 29-32.

Experimental Research on Preparation of Reduced Iron Powder and Rich Titanium Materials from Yunnan Titanium Ore Concentrate

Fan Xingxiang^{1,2}, Yu Yunan², Yuan Wei³, Zan Linhan³, Zhang Jinliang², Liu Zhennan², Yao Chunling²

(1. Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurgy, Kunming, Yunnan, China;

2. Faculty of Metallurgical Material Engineering, Kunming Metallurgy College, Kunming, Yunnan China;

3. Kunmin Metallurgical Research Institute, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: According to the phase and element composition of Yunnan titanium concentrate, the process of preparation reduced iron powder and rich titanium material from Yunnan titanium concentrate was proposed in this paper. This process included solid state reduction which titanium concentrate, the reducing agent, auxiliary additives, binder was blended and ground in the ball, grinding reducing products which obtained reduced iron powder and tailings, acid leaching tailings which obtained rich titanium materials. The influence of the reduction time, ratio of reducing agent, reduction temperature, ratio of additives and the magnetic intensity on the index of reduced iron powder were discussed emphatically. Under the fixed reducing-grinding-dressing condition, the influences of the acid concentration, acid leaching time on the index of rich titanium material were also discussed. Through the experiment, the optimal reduction process parameters were obtained as follows: ratio of reducing agent 10%, ratio of additives 5%, ratio of binder 1%, reduction temperature 1210℃, reduction time 3; grinding-dressing process parameters: grinding fineness of + 380 μm 10%, 150 ~ 380 μm 60% and 150 μm 30%, magnetic intensity 64kA/m; leaching process parameters: sulfuric acid concentration 20%, solid-liquid ratio 4:1, leaching temperature 95℃, leaching time 3h, stirring speed 250 rpm. Under this condition of the process, the full iron content of reduced iron powder is 95.66%, the content of TiO₂ in rich titanium material is 76.94%. The technological process was simple, titanium and iron titanium iron concentrate was comprehensive utilization, and the obtained reduced iron powder can be used as reducing agent hydrometallurgy, the rich titanium materials was high quality raw materials of titanium pigment material. This process provided a reference for comprehensive utilization of Yunnan titanium iron ore concentrate.

Keywords: Yunnan titanium ore concentrate; Reducing-grinding-dressing; Reduced iron powder; Rich titanium materials; Leaching

////////////////////////////////////
(上接 27 页)

Experimental Research on Retrieve bismuth from Cu-Bi Sulfide Ore

Chen Yumeng, Tong Xiong, Lv Haozi

(State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resource, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China.)

Abstract: Bismuth is an important kind of metallic mineral resource and commonly occurrence in polymetallic ores. In this work, the study focused on the Cu-Bi sulfide ore in Yunnan. The sample was investigated by chemical analysis and mineral analysis. The raw ore contained 0.14% Bi and mainly occurrence in bismuthinite, which has commercial recoverable value. This work used flotation to beneficiate bismuth. The results determined that bismuth was effectively concentrated by flotation. A bismuth concentrate with yield of 1.44% and the grade of 7.13% with concentrate recovery 73.34% was achieved by a flowsheet of “one-stage roughing flotation, one-stage scavenging flotation and three-stage cleaning flotation”.

Keywords: Cu-Bi sulfide ore; Bismuthinite; Flotation; Bismuth concentration