

长沙矿冶研究院硕士学位论文

论文题目：首钢秘鲁铁矿提铁降杂制备超纯铁精矿
技术及其机理研究

作者：阳华玲

指导教师：朱超英 教授

单 位：长沙矿冶研究院

论文提交日期：2012. 7. 6

学位授予单位：长沙矿冶研究院

原创性声明



本人郑重声明，所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得长沙矿冶研究院或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

作者签名： 阳华玲 日期： 2012 年 7 月 6 日

学位论文授权使用授权书

本人了解长沙矿冶研究院有关保留、使用学位论文的规定，即：同意长沙矿冶研究院有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存和汇编论文。

(保密的论文在 0 年解密后适用本授权规定)

作者签名： 阳华玲 导师签名： 朱文英 日期： 2012 年 7 月 6 日

摘要

本论文以首钢秘鲁铁矿为研究对象,进行工艺矿物学研究、工艺流程和工艺条件试验研究以及推荐流程的扩大连选试验研究,并对该技术进行了机理研究,得出了以下结论:

(1) 工艺矿物学研究表明:该铁矿石属于部分氧化的含铅锌低磷富硫磁铁矿矿石。矿石中铁矿物主要是磁铁矿;金属硫化物包括闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和磁黄铁矿等,并伴随出现一定数量的菱锌矿、铁酸锌、白铅矿等铅锌氧化物;脉石矿物以角闪石类矿物居多。磁铁矿多呈致密块状集合体产出,部分呈稠密-中等稠密浸染状和稀疏-星散浸染状与脉石矿物交生。在少数孔洞或裂隙较发育的矿石中,闪锌矿因氧化而蚀变形成菱锌矿,在少数磁铁矿中亦发现少量锌以微粒菱锌矿呈包裹体产出。矿石中磁铁矿和黄铁矿分别属中粗粒和中粒嵌布的范畴,而闪锌矿和方铅矿则具细粒嵌布特征。

(2) 通过详细的工艺技术研究,提出了“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选-磁选-酸洗”的选冶联合工艺流程。采用该流程,最终获得了 Fe 品位 71.72%、S 品位 0.12%、Pb 品位 0.021%、Zn 品位 0.037%、Fe 回收率 81.48%的超纯铁精矿。在扩大连选试验中,亦获得了 Fe 品位 71.78%、S 品位 0.12%、Pb 品位 0.021%、Zn 品位 0.038%、Fe 回收率 81.74%的超纯铁精矿,超纯铁精矿中 SiO_2 、P 等其他杂质含量也很低。超纯铁精矿品质全面达到课题所要求的 Fe 品位 $>70.0\%$ 、S 品位 $\leq 0.15\%$ 、Pb 品位 $\leq 0.04\%$ 、Zn 品位 $\leq 0.04\%$ 技术指标。生产的超纯铁精矿可直接作为钢铁冶炼的原料。

(3) 机理研究结果表明:磁团聚是影响磁选降杂的重要原因,降低磁团聚对铁精矿降杂的不利影响最重要的方法是采用脱磁设备进行脱磁。硫化钠和异戊基黄药诱导浮选磁黄铁矿时,磁黄铁矿表面因存在化学吸附而使其电位降低;在弱酸和碱性条件下,硫化钠可改善磁黄铁矿的可浮性;磁黄铁矿可浮性的提高主要是因为磁黄铁矿在捕收剂作用或硫化钠与捕收剂共同作用下,在磁黄铁矿吸附表面均有双黄药生成。通过热力学分析,获得了在酸浸体系下磁铁矿、菱锌矿、铁酸锌的吉布斯自由能和酸浸反应平衡常数;通过动力学分析,铁精矿酸洗浸锌属于固膜扩散控制。且在任意温度下酸浸反应速度常数在一定温度下 k 是常数,遵循收缩核动力学模型。

关键词:超纯铁精矿,磁铁矿,磁黄铁矿,磁选,反浮选,酸浸

ABSRTACT

With Shougang Peru iron ore as the research object, this paper has researched the process mineralogy and technological process and test condition, and completed the semi industrial test with the recommended technological process, and studied the related mechanism of technological process. This paper draws the following conclusions:

(1) Process mineralogy research: the iron ore is partially oxidized lead-zinc magnetite ore containing of the low content of phosphorus and high content of sulfur. The iron minerals are magnetite, and metal sulfides include sphalerite, galena, pyrite and pyrrhotite, and are accompanied by a certain number of smithsonite and zinc ferrite and cerussite. The gangue minerals are amphiboles. Magnetite are form of dense massive aggregate, and part of magnetite inergrows with gangue mineral in form of the dense or medium dense dissemination and sparse and scattered dissemination. In a small number of holes or cracks ore, Sphalerite has been corroded and deformed into smithsonite because of oxidation. Small amounts of tiny particle smithsonite can be found in a minority of magnetite internal. Magnetite and pyrite's particle are coarse and medium grained category. Sphalerite and galena particle are fine grained category.

(2) Through the process research, the ore dressing-metallurgy process of grinding, magnetic separation, regrinding, magnetic separation, reverse flotation, magnetic separation and acid leaching is put out. Using this process, the ultra pure iron concentrate of Fe grade of 71.72%, Fe recovery rate of 81.48%, S grade 0.12%, Pb grade of 0.021%, Zn grade of 0.037% can be obtained. In the semi industrial test, it also can be obtained that the ultra pure iron concentrate of Fe grade of 71.78%, Fe recovery rate of 81.74%, S grade 0.12%, Pb grade of 0.021%, Zn grade of 0.038%. The content of other impurities such as SiO_2 , P and so on in the ultra pure iron concentrate is very low. The quality of the obtained ultra pure iron concentrate reaches the technical requirement of Fe grade $>70.0\%$, S grade $\leq 0.15\%$, Pb grade $\leq 0.04\%$, Zn grade $\leq 0.04\%$. The ultra

pure iron concentrate can be directly used as raw material of steel-making.

(3) Magnetic agglomeration is an important reason in magnetic separation. The most important method which reduces the adverse of the Magnetic agglomeration in the iron concentrate impurity is the demagnetizer. When sodium sulfide and isoamyl xanthate is used to float pyrrhotite, the chemical adsorption occurred on the surface of pyrrhotite, and its potential is decreased. Sodium sulfide can improve pyrrhotite floatability in weak acidic alkaline conditions. The important reason of the improvement of pyrrhotite floatability is that the dixanthogen is generated on the surface of pyrrhotite. When sodium sulfide and isoamyl xanthate is used to float pyrrhotite. The analysis of thermodynamics show that the gibbs free energy values and the equilibrium constant of acid leaching reaction of magnetite and zinc ferrite and zinc oxide are obtained in the sulfuric acid leaching system. The dynamics analysis show that the reaction of acid leaching zinc from iron concentrate is a solid film diffusion control process, and acid leaching reaction rate constant K under a certain temperature is a constant. The reaction follows the shrinking core model.

Keywords: Ultra Pure Iron Concentrate, Magnetite, Pyrrhotite, Magnetic separation, Reverse Flotation, Acid Leaching

目 录

摘 要.....	I
ABSRTACT.....	II
第一章 文献综述.....	1
1.1 超纯铁精矿的用途.....	1
1.1.1 超纯铁精矿直接还原-电炉炼钢.....	1
1.1.2 海绵铁球团直接轧制钢材.....	2
1.1.3 制取粉末冶金用铁粉.....	2
1.1.4 生产铁氧体磁性材料.....	3
1.1.5 加工成氧化铁红.....	3
1.1.6 其他方面应用.....	3
1.2 超纯铁精矿质量标准.....	4
1.3 铁矿石中杂质在高炉冶炼中的危害.....	4
1.4 我国铁矿提铁降杂技术研究概况.....	6
1.4.1 我国铁矿选矿研究现状.....	6
1.4.2 我国铁矿提铁降杂技术研究进展.....	7
1.4.3 国内外超纯铁精矿精选技术研究进展.....	10
1.5 课题的来源、意义及研究内容.....	12
1.5.1 课题的来源及意义.....	12
1.5.2 研究内容.....	12
第二章 试验矿样及研究方法.....	13
2.1 试验矿样.....	13
2.2 试验设备及仪器.....	14
2.3 试验试剂.....	14
2.4 研究方法.....	15
第三章 工艺矿物学研究.....	17
3.1 矿物的化学成分分析.....	17
3.2 矿物的组成及其含量.....	18
3.3 主要矿物的产出形式及分选特性.....	18
3.4 主要金属矿物的嵌布粒度.....	26
3.5 本章小结.....	27

第四章 提铁降杂制备超纯铁精矿工艺技术研究.....	28
4.1 工艺流程探索试验研究.....	28
4.1.1 “磨矿-磁选-反浮选”工艺.....	28
4.1.2 “磨矿-磁选-反浮选-磁选”工艺.....	29
4.1.3 “磨矿-磁选-再磨-反浮选”工艺.....	31
4.1.4 “磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺.....	32
4.2 磁选降杂试验研究.....	33
4.2.1 原矿磨矿细度对磁粗选降杂的影响.....	33
4.2.2 磁场强度对磁粗选降杂的影响.....	35
4.2.3 给矿浓度对磁粗选降杂的影响.....	35
4.2.4 磁粗精矿再磨细度对磁精选降杂的影响.....	36
4.2.5 磁场强度对磁精选降杂的影响.....	37
4.2.6 给矿浓度对磁精选降杂的影响.....	38
4.3 反浮选脱硫降杂试验研究.....	39
4.3.1 脱硫药剂组合反浮选降杂探索试验.....	39
4.3.2 矿浆 pH 值对反浮选降杂的影响.....	40
4.3.3 硫化钠用量对反浮选降杂的影响.....	41
4.3.4 异戊基黄药用量对反浮选降杂的影响.....	42
4.4 酸洗降锌试验研究.....	43
4.4.1 硫酸用量对酸洗效果的影响.....	44
4.4.2 矿浆浓度对酸洗降锌的影响.....	44
4.4.3 搅拌强度对酸洗降锌的影响.....	45
4.4.4 给矿粒度对酸洗降锌的影响.....	45
4.4.5 温度对酸洗降锌的影响.....	46
4.4.6 酸洗时间对酸洗降锌的影响.....	46
4.5 推荐工艺流程.....	47
4.6 本章小结.....	49
第五章 扩大连选试验.....	50
第六章 铁矿提铁降杂机理研究.....	52
6.1 磁选降杂机理分析.....	52
6.1.1 磁选的基本原理.....	52
6.1.2 磁团聚形成的机理、因素及对磁铁矿降杂的影响.....	54
6.2 铁精矿反浮选脱硫降杂机理.....	56
6.2.1 磁黄铁矿性质.....	56

6.2.2 磁黄铁矿表面电性.....	56
6.2.3 硫化钠活化对磁黄铁矿可浮性的影响.....	56
6.2.4 磁黄铁矿与药剂作用红外光谱分析.....	58
6.3 酸洗除锌热力学分析.....	60
6.4 酸洗除锌动力学分析.....	62
6.4.1 铁精矿酸洗浸锌动力学模型.....	62
6.4.2 铁精矿酸洗浸锌过程因素分析.....	66
6.4.3 铁精矿酸洗浸锌条件动力学分析.....	67
6.5 本章小结.....	68
第七章 结 论.....	70
参考文献.....	72
致 谢.....	77
攻读学位期间主要的研究成果.....	78

第一章 文献综述

1.1 超纯铁精矿的用途

超纯铁精矿泛指 $\omega(\text{Fe}) \geq 71\%$ ， $\omega(\text{SiO}_2) \leq 2\%$ 的铁精矿，常被称为超级铁精矿、优质铁精矿等^[1]。目前，国内生产超纯铁精矿一般是以选矿厂选别的铁精矿为原料，根据铁精矿中脉石矿物种类、嵌布粒度等确定再选提纯选矿工艺和方法来获得超纯铁精矿。超纯铁精矿主要应用于粉末冶金、磁性材料和生产金属化球团等领域，在化工、环保、食品保鲜等行业也有应用^[2]。近年来，随着钢铁和化工行业的发展，超纯铁精矿需求量越来越大，其用途也越来越广，国内外对超纯铁精矿的研究也日益重视。其用途主要有直接还原-电炉炼钢、海绵铁球团直接轧制钢材、粉末冶金用铁粉、铁氧体磁性材料、加工氧化铁红等。

1.1.1 超纯铁精矿直接还原-电炉炼钢

直接还原首先是从生产海绵铁代替废钢发展起来的。直接还原铁（又称海绵铁）主要是高品位铁精矿在固体状态下，利用普通煤、石油或天然气等热源及还原剂直接还原制取金属铁。直接还原铁可用于电炉炼钢以代替废钢，与使用废钢相比有许多优越性，如有害杂质低、质量稳定、来源广泛，是钢铁工业发展的一个重要方向；直接还原铁还可用作高炉炉料，提高高炉产量，降低焦比；转炉用直接还原铁可代替废钢和铁矿石作冷却剂，冷却效果介于矿石和废钢之间，一般是废钢的 1.0~2.0 倍，此外可降低钢中 P、S、Cu、Zn 等品位，有利于提高钢的质量。

直接还原-电炉炼钢对精矿质量的要求一般为 SiO_2 品位在 2.0% 以下，生产出来的海绵铁金属化球团 SiO_2 品位在 3.0% 以下。 SiO_2 品位高不仅会降低电炉的生产能力，并且电能消耗高。从经济上看，虽然在相同产量下，直接还原的建厂投资与高炉基本相同。但海绵铁的生产成本要比高炉铁水低得多。1973 年在英国生产海绵铁的成本为 28.6 美元/t，而高炉铁水（93%Fe）的生产成本为 127 美元/t；从能量消耗比较，海绵铁为 16.16MJ/t，而高炉铁水为 14.49MJ/t，由于焦炭价格比普通煤贵近 3 倍，所以高炉铁水的成本比海绵铁高^[2]。

直接还原铁生产技术在冶金主焦煤产量少而石油、煤资源多的国家和地区得到广泛应用，如委内瑞拉、墨西哥、伊朗、美国等，其中，美国 1969 年就建立了第一座使用进口高品位铁精矿的直接还原-电炉炼钢。自 20 世纪 70 年代以来，全球直接还原铁产量显著增长，1990 年全世界铁产量 5.5 亿 t，直接还原铁产量

为 1788 万 t，所占比例为 3.25%。而 2004 年，世界铁产量为 6.8 亿 t，而还原铁产量已经达到了 5460 万 t，所占比例为 8.03%。由于我国钢铁冶炼主要以高炉为主，电炉炼钢所占比例很少，直接还原铁产量一直很低，2005 年产量仅为 55 万 t。目前我国电炉炼钢主要原料是废钢，而我国废钢量非常紧缺，用直接还原铁代替废钢是今后解决我国废钢短缺的有效途径之一^[3]。

1.1.2 海绵铁球团直接轧制钢材

用纯度高于 99%的超纯铁精矿进行直接还原得到海绵铁，而后可轧制钢材，为钢铁生产开辟了一个新途径^[4]。这种新工艺不用高炉、转炉，也不用铸锭作业，生产环节少，可大量节省能源，而且投资费用仅为高炉—转炉联合流程的 20%~30%。英国斯旺西大学辛格教授用杂质含量低于 1%、氧化铁含量大于 99%的超级精矿粉，用有机粘结剂造球，在回转窑中经气体还原生产出金属化海绵铁球团，然后用这种球团趁热轧制钢材，轧制出的钢材的机械性能接近低碳钢，可用于建筑和低应力的结构件；我国东北大学在试验室研究中，将超纯铁精矿还原成海绵铁球团后，趁热将海绵铁球团放到容器中用压力机冲压，轧制出的球团具有明显的金属组织，与普通低碳钢相似，轧制后看不到球团间的缝隙，高温粘性好、可塑性强。

1.1.3 制取粉末冶金用铁粉

高品位铁精矿在粉末冶金中主要是用来生产优质的还原铁粉。过去国内外生产铁粉主要以轧钢铁鳞（即氧化铁皮）为原料。近年来，随着世界铁基粉末冶金技术的发展，西欧、北美和日本的还原铁粉 80%都是以高品位铁精矿生产的，而我国大多数厂家都是以铁鳞为原料。随着我国粉末冶金技术的进步，铁粉生产规模及其质量日益受到以低碳沸腾轧钢铁鳞为原料的限制。还原铁粉用的铁鳞必须是低碳沸腾钢的轧钢铁鳞，其来源有限，化学成份不稳定，而高品位铁精矿具有纯度高，杂质含量少，性能稳定等特点；另外，高品位铁精矿粒度一般较细，还原速度快，还原效率高；而且，采用高品位铁精矿可省去铁鳞时所需的破碎、磁选、烘干等原料处理工序等。

在铁基粉末冶金中，进入还原系统的原料越纯，杂质含量就越少，还原铁粉质量就越高。高品位铁精矿和铁鳞都可以作为生产还原铁粉的原料，但前者较后者有明显的优点^[5]。我国适合应用的铁精矿资源非常丰富，与铁鳞相比，无论是在提高铁粉产量方面，还是提高铁粉物理、化学、冶金性能方面都有巨大的优势。近几年来，由于采用超纯铁精矿生产的铁粉性能好、质量稳定、产量高、成本低、能耗少，逐步以超纯铁精矿取代了轧钢铁鳞。

1.1.4 生产铁氧体磁性材料

铁氧体是电话、无线电、电视、雷达等电子通讯方面的基础材料，也是制造电子计算机磁芯存储器的重要材料，在其它工业及家电方面也占有相当大的比重。目前，永磁铁氧体是目前永磁材料中用量最大、产量最高、市场最大的产品。国内生产永磁铁氧体的主要原料是铁磷和氧化铁红。由于市场上铁磷的成份波动很大，难以保证产品性能的稳定；氧化铁红纯度高，可生产出高性能的永磁铁氧体，但原料价格贵，且市场供应量有限。而利用超纯铁精矿制取永磁铁氧体，其产品性能与以铁红为原料制取的永磁铁氧体的性能相同或接近，比铁磷为原料制取的产品要好、且生产成本更低，原材料更易得^{[6][7]}。国外磁性材料的生产已绝大部分采用超纯铁精矿，其产品性能优良、档次高。

超纯铁精矿经过给料、配方、一次球磨、预烧、二次球磨、成型、烧结后，制成永磁铁氧体，具有产品质量稳定、烧结温度低、球磨时间短、能耗低、原料利用率高、工艺过程易于控制等。目前，用超纯铁精矿、碳酸锶或碳酸钡与高岭土等添加剂为原料经细磨，在 1230℃~1300℃高温预烧，可生产出档次较高的磁性材料，我国鞍山市磁性材料厂生产的这种磁性材料的磁能积一般在 3.0 以上，高的达 3.8，其性能相当于铁红为原料所得到的指标，而价格可便宜 50~60%。

用于硬磁铁氧体生产的超纯铁精矿铁品位一般不应低于 72%，SiO₂ 不应高于 0.4%~0.3%，CaO 和 MgO 不应超过 0.12%，Al₂O₃ 不应超过 0.1%，粒度-44μm 大于 99%。

1.1.5 加工成氧化铁红

氧化铁红是高档磁性材料和涂料工业的重要原料。以往生产氧化铁红的原料是废铁，而目前，采用超纯铁精矿生产氧化铁红已成为具有发展前景的氧化铁红生产方法^[8]。超纯铁精矿经湿式细磨（一般 2~3μm）后，经浓缩、过滤、烘干等工序生产出氧化铁红，该方法生产出来的氧化铁红，能耗大、活性度较差，但资源丰富、成本低、质量稳定。

1.1.6 其他方面应用

超纯铁精矿还可用于制取合成氨的催化剂，这种催化剂具有活性高、选择性好、寿命长、价格低廉等优点；也可以直接用来生产电焊条；利用流态还原法制取的铁粉，或者生产海绵铁；还可以用于环保中的废水处理和食品保鲜等领域。哈尔滨建筑工程学院曾用超纯铁精矿处理污水，试验效果良好；超纯铁精矿还可用来制取炼钢冷却剂、化工颜料、磁流体、磁介质，用于生产蓄电池等。纯度高的海绵铁还可以作为冶炼特种钢的原料，例如本溪钢铁冶金研究所已利用超纯铁精矿，生产出超低碳不锈钢，它抗腐蚀性强，可用于化工设备，国产价格与进口价格相比低 40%。

1.2 超纯铁精矿质量标准

目前国内对超纯铁精矿还没有作出统一的标准, 根据超纯铁精矿的用途不同, 对其质量要求也不同, 表 1.1 是不同应用领域对超纯铁精矿的质量要求^[9]。

表 1.1 超纯铁精矿质量标准 (%)

应用领域	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Cu、Pb、Zn
直接还原生产海绵铁	>98.0	<1.00-2.00	<0.30	<0.05	微量
永磁磁性材料	>99.5	<0.50	<0.10	<0.03	微量
直接还原生产型材	>98.0	<1.00	<0.50	<0.05	微量
软磁与特殊磁材	>99.9	<0.03	微量	微量	几乎没有
化工、环保、保鲜	>99.0	<0.50	<0.50	微量	微量
医疗	>99.9	<0.03	<0.03	微量	几乎没有

1.3 铁矿石中杂质在高炉冶炼中的危害

铁矿石是高炉冶炼的主要原料, 其质量的好坏, 与冶炼技术经济指标有极为密切的关系。冶炼铁矿石铁品位高、脉石含量少有利于提高产量, 降低焦比、减少渣量。而铁矿石中硫、磷、铅、锌等有害杂质对冶炼亦有妨碍^[10], 使矿石冶炼时不易获得优质产品。因此这些元素含量也是高炉冶炼时对入料铁矿石质量需要考虑的重要因素。

(1) 硫

硫在铁矿石中主要以硫化物的形态存在, 如黄铁矿 (FeS₂)、闪锌矿、黄铜矿 (CuFeS₂)、方铅矿 (PbS) 等。也有以硫酸盐形态存在的, 如重晶石 (CaSO₄) 等。硫对钢铁的危害极大, 主要表现为当钢中硫超过一定含量时, FeS 与 Fe 结合成低熔点 (985℃) 合金, 冷却时最后凝固成薄膜状, 并分布于晶粒界面之间, 当钢材被加热到 1150~1200℃时, 硫化物首先熔化, 使钢材沿晶粒界面形成裂纹, 从而使钢产生“热脆”现象。同时硫还显著地降低钢的焊接性、抗腐蚀性和耐磨性。根据实践经验, 矿石中含硫升高 0.1%, 焦比升高 5%。所以, 要求矿石中含硫愈低愈好。高硫矿不宜直接入炉, 应通过选矿, 焙烧和烧结处理, 以降低其硫量。

(2) 磷

磷在铁矿石中一般以磷灰石 (3CaO·P₂O₅) 形态存在。磷对钢铁质量的影响主要表现为: 降低钢在低温下的冲击韧性, 使钢材产生“冷脆”。因为磷化物是脆性物质, 钢水冷凝时, 它凝聚在钢的晶界周围, 减弱其结合力, 使钢材在冷却时产生很大的脆性。另外, 磷高时还使钢的焊接性能、冷弯性能和塑性降低。磷在选矿和烧结过程中不易除去, 而在高炉冶炼中又几乎全部还原进入生铁, 因此要求矿石中含磷尽可能低。

(3) 铅

铅在铁矿石中常以方铅矿 (PbS) 的形态存在。铅在高炉内 100% 被还原, 但 Pb 不溶解于生铁, 且密度大, 熔点低 (327°C), 沸点也较低 (1550°C), 因此对高炉的危害很大。它沉积炉底, 渗入砖缝, 将砖浮起, 破坏炉底; 为此, 要求矿石中含 Pb 量越低越好。

(4) 锌

锌在矿石中常以闪锌矿 (ZnS) 形态存在。高炉冶炼中锌全部被还原, 其沸点低 (905°C), 溶于生铁。锌还原后很易挥发, 挥发的大量锌蒸汽到高炉炉身上部, 遇炉料冷凝, 并被煤气中的 CO_2 氧化成 ZnO , 部分 ZnO 沉积在炉身上部炉墙上, 形成炉瘤; 部分渗入炉衬的孔隙和砖缝中, 引起炉衬膨胀而破坏炉衬。

(5) 砷

矿石中的砷常以毒砂 (FeAsS)、斜方砷矿 (FeAsS_2) 及氧化物 As_2O_3 等形态存在于褐铁矿石中, 其它矿石中很少见。砷在高炉冶炼中全部被还原进入生铁。由于砷的非金属性很强, 不具延展性, 故当钢中砷含量大于 0.1% 时, 就产生“冷脆”, 并降低其焊接性能。

(6) 钾和钠

在高炉冶炼中, 钾、钠的危害是很严重的。因为它们在高炉内被直接还原, 到下部高温区 ($>1500^\circ\text{C}$) 生成大量碱蒸气, 其中一部分碱蒸气在高温下与焦炭中的 C 、煤气中的 N_2 生成氰化物。氰化物的沸点较高 ($>1500^\circ\text{C}$), 呈雾状液体状态。这些碱蒸气和雾状氰化物, 随煤气上升到炉身中部的低温区 ($<800^\circ\text{C}$), 被氧化成碳酸盐, 部分沉积在炉料和炉墙上, 部分又随炉料下降, 如此循环富集。

其危害表现在以下几方面:

- 1) 碱金属与炉衬作用, 生成钾霞石 ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) 等, 体积膨胀 40%, 从而破坏炉衬, 缩短高炉寿命。
- 2) 与炉衬作用生成低熔点化合物, 使炉料粘在炉墙上, 或使炉料粘结在一起, 恶化上部料层透气性, 最后导致炉瘤生成。
- 3) 钾、钠与焦炭中的石墨反应, 生成插入式化合物 CK_8 、 CNa_8 , 体积膨胀很大, 破坏焦炭的高温强度, 使高炉下部料柱透气性变坏。
- 4) 钾、钠能增大焦炭的反应性, 扩大直接还原区, 加之前述几个因素的影响, 使高炉焦比升高, 产量降低。
- 5) 使烧结矿和球团矿的软化温度降低, 低温还原粉化率升高, 并导致球团矿的恶性膨胀。

(7) 铜

高炉冶炼中, 铜全部还原进入生铁, 后转入钢中。铜对钢铁的影响具有两重性。当钢中 Cu 含量 $<0.3\%$ 时, 能改善其耐腐蚀性能; 超过此界限时, 则钢的焊

接性能降低,并引起“热脆”性,轧制时产生裂纹。钢铁中的含铜量主要取决于原料的含铜量,一般矿石允许含铜量不超过 0.2%。

(8) 氟

有的矿石含氟, CaF_2 使渣流动性变好,易侵蚀炉衬,并对金属结构、管道有腐蚀作用,会污染环境。矿石中 F 越少越好。

1.4 我国铁矿提铁降杂技术研究概况

1.4.1 我国铁矿选矿研究现状

近十几年来,随着我国经济的高速增长,铁矿资源需求也显著增加。目前,我国铁矿石对外依存度达到了 60%以上,这既影响了我国钢铁工业的可持续发展,也对我国资源乃至经济安全构成威胁。另一方面,虽然我国铁矿资源丰富,储量也大,但多为贫细杂难选矿石,开发利用技术水平要求高。生产的铁精矿铁品位不高,且往往因硫、硅、铝等杂质含量高,影响高炉炼铁的利用系数,导致炼铁成本的上升。

尽管在我国钢铁行业早就提出了“精料方针”的思想,早在国家“九五”科技攻关计划以前,国内选矿界对“精料方针”的理解仅停留在提高铁精矿品位上。后来,余永福院士指出:“精料方针”不仅要在如何提高铁精矿品位上下工夫,而且还需研究如何降低铁精矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 等杂质含量的有效技术。并针对我国铁精矿质量低、炼铁成本高等问题,在我国铁矿选矿领域明确提出了选矿厂今后应以提高铁精矿品位、降低 SiO_2 、 Al_2O_3 等有害杂质含量的发展方向,即“提铁降硅(杂)”的思想^{[11][12]}。

在“提铁降杂”新思想的指导下,国内选矿行业开展了以提高铁品位、降低 SiO_2 、 Al_2O_3 等杂质的技术研究,国内钢铁企业也开始对其所属选矿厂进行了技术改造,并取得了显著的经济效益和社会效益。如鞍钢采用阶段磨矿-粗细分选-重选-磁选-阴离子反浮选新工艺流程代替原有的选矿工艺,铁精矿铁品位由改造前的 64.65%提高到 67.65%,铁精矿中 SiO_2 品位由改造前的 7.63%降低到 4.42%。该工艺具有降低磨矿成本、减少铁矿过粉碎、节省药剂用量等优点,已成为处理我国鞍山式贫铁矿最有效的选矿方法^[13]。弓长岭铁矿原有工艺流程为阶段磨矿-细筛自循环-磁选和阶段磨矿-细筛再磨-单一磁选流程,获得的铁精矿 Fe 品位 64.5%、 SiO_2 品位 8%~9%、Fe 回收率 78%,2001 年在原流程基础上对含 Fe 64%~65%的铁精矿再进行十二胺阳离子反浮选,获得了 Fe 品位 68%~69%、Fe 回收率 76%、 SiO_2 品位 3%~5%的铁精矿,达到了降硅提铁的目的。

众所周知,钢铁行业是高污染行业,在钢铁冶炼过程会产生大量 SO_2 气体以及粉尘、炉渣等,这些废物排放对空气和水体均会造成严重污染^{[14]~[17]}。随着我

国对企业环保的日益重视,钢铁企业从生产原料源头抓起,对炼铁入料铁精矿的质量要求越来越高,特别是随着电炉炼钢的兴起,以铁精矿代替废钢作为直接还原铁的生产原料,其对铁精矿的质量要求更高^[18],不仅要求铁精矿铁品位达 70% 以上,而且对铁精矿中 S、SiO₂、P、Pb、Zn 等杂质品位均有严格要求。铁精矿质量要求的提高必然会促使我国开展新一轮选矿和冶金行业的新技术、新装备和新工艺的研究,从而进一步促进我国选冶技术水平的整体提升。

1.4.2 我国铁矿提铁降杂技术研究进展

基于我国铁矿贫细杂特点,且往往为多金属伴生矿床,国内外开展了大量工作,研究开发了许多先进的技术及装备,在工业应用中成果斐然^{[19]~[21]}。

1.4.2.1 提铁降杂分选设备

(1) Slon 立环脉动高梯度强磁选机

Slon 立环脉动高梯度强磁选机是国内外第一代应用于工业大规模生产的连续式高梯度强磁选机。该机采用冲洗方向与给矿方向相反的方式和利用脉动机构驱动矿浆产生脉动,成功解决了平环强磁选机和平环高梯度磁选机磁介质易堵塞的问题,同时采用导磁不锈钢圆棒作磁介质有利于铁矿物的充分捕收,提高铁回收率。马钢菇山铁矿采用 Slon-1750 立环脉动高梯度强磁选机代替原有的 SQC-6-2770A 型湿式强磁选机用于赤铁矿粗选作业,不仅解决了设备堵塞问题,而且获得的铁精矿指标均全面高于 SQC-6-2770A 强磁选机(精矿 Fe 品位由 48.48% 上升到 51.55%, Fe 回收率由 84.39% 上升到 88.84%, 设备能耗降低 10%)^[22]。鞍钢弓长岭用 Slon-2000 立环脉动高梯度强磁选机代替原有的 ϕ 2m 强磁选机用于赤铁矿粗选抛尾,粗选精矿 Fe 品位平均提高 7.21%,尾矿 Fe 品位降低 5.39%、回收率提高 7.30%^[23]。

(2) 磁选柱

1994 年鞍山科技大学首先成功研制出磁力和重力相结合的电磁式脉动低弱磁场的磁选柱,该设备主要用于弱磁选铁精矿再精选。其分选原理:磁选柱以直流电控柜供电励磁,在磁选柱分选腔内形成循环往复,顺序下移的下移磁场力,向下拉动多次聚合又多次强烈分散的磁团和磁链,由相对强大的旋流向升水流带出以连生体为主的并含有一定单体脉石和矿泥的磁选柱尾矿。用磁选柱精选代替反浮选精选具有较好的可选性,不仅免除药剂投加、减少能耗,而且提铁降杂(包括 SiO₂ 及其他造岩脉石矿物等)效果十分明显,目前,磁选柱主要应用于大、中、小型磁铁矿选矿厂最后一段精选。如南芬选矿厂 Fe 品位 67.50%、SiO₂ 品位为 6.5% 的弱磁选铁精矿经磁选柱选别后,磁选柱精矿 Fe 品位提高至 69.31%、SiO₂ 含量下降至 3.30%^[24]。歪头山选矿厂 Fe 品位 63.27%、SiO₂ 品位 10.85% 的弱磁选铁精矿经磁选柱精选后,可获得 Fe 品位 69.63%、SiO₂ 品位 3.40%、Fe 回

收率 98.00%的铁精矿^[25]。

(3) 高频振动细筛

美国 Derrick 公司 2001 年研制出了重叠式高频振动细筛, 该设备配置高质量、开孔率高、耐磨的聚胺酯筛网, 开孔率达 35%~45%, 使用寿命为 10 个月至 1 年^[26]。高频振动细筛在铁矿分选中主要作用有: ①磨矿分级, 在生产中磨矿效率低的主要原因是螺旋分级机和水力旋流器的分级效率低, 生产中螺旋分级机分级效率约为 20%~30%, 而水力旋流器分级效率也仅为 30%~40%, 并常出现反富集现象。在阶段磨矿中由于铁矿磁选作业中会存在磁絮凝现象, 使分级效果更差。在磨矿分级系统中采用 Derrick 高频振动细筛能有效克服磁絮凝及反富集问题^[27]; ②降低硅含量, 美国明尼苏达地区铁矿选矿厂使用 Derrick 高频振动细筛来控制降低最终铁精矿中的硅含量, 取得了很好的降硅效果, 最终铁精矿中含硅高的粗粒连生体筛除后, 筛下铁精矿中 SiO₂ 含量可降低 0.5%~2%, 磨机能力提高 8%~9%, 磨矿能耗降低 9%~10%^[26]。目前美国 Derrick 高频振动细筛已在加拿大铁矿公司、巴西阿莱利铁矿、美国球团钢铁公司、印度古德雷穆克等公司得到了广泛应用, 我国本钢歪头山铁矿、金山店铁矿、鹅口铁矿等矿山也获得了应用。

我国对高频振动筛技术研究比较晚, 直到 20 世纪 70 年代才开始引进少量高频振动筛, 80 年代我国研制出国产高频振动筛。1986 年长沙矿冶研究院研制出 GPS-900-3 型高频振动细筛^[28], 该设备在密云铁矿工业性试验中获得了比较理想的效果, 筛分和分级效率比原有的弧形筛提高 1 倍以上; 20 世纪 90 年代又推出了 GPS-1400-3 型高频振动细筛^[29]。目前已形成了以不锈钢筛网的 GPS 系列、高分子材料筛网的 GPS (SP) 系列和聚胺酯筛网的 GPS (JZ) 系列, 在攀钢集团、太钢集团、淮北东鑫矿业等铁矿公司得到广泛应用。大孤山选矿厂、北京矿冶研究总院、鞍钢矿山研究所尼龙细筛代替不锈钢细筛^[30], 采用尼龙细筛再磨流程, 使铁精矿 Fe 品位由 62.5%提高到 65.4%, 作业 Fe 回收率 99.33%。为全国推广细筛技术, 提高铁精矿 Fe 品位找到了一条切实而经济有效的措施。一般情况下, 采用尼龙细筛和细筛再磨工艺后, 应用在磁铁矿、焙烧磁铁矿、赤铁矿-磁铁矿选矿厂, 精矿品位可提高 1%~6%, 最高铁精矿 Fe 品位可达 69%左右, 球磨机的处理能力提高 10%~15%。

1.4.2.2 反浮选技术

(1) 阴离子反浮选工艺

梁振绪^[31]采用一粗、一精、三扫的阴离子反浮选工艺流程提纯尖山铁矿铁精矿, 最终得到 Fe 品位 68.8%、SiO₂ 品位 4.0%的优良指标, 比原工艺的精矿 Fe 品位提高了 3.3%、SiO₂ 品位降低 4%。余永富院士^[32]针对原矿 Fe 品位 30%、SiO₂

品位 48% 的祁东微细粒赤（磁）铁矿嵌布粒度很细（需细磨至 -0.044mm 占 98%）的特点，采用絮凝脱泥-阴离子反浮选工艺，原矿细磨至 -0.074mm 粒级占 98% 后经一次絮凝脱泥，一段沉砂再细磨至 -0.044mm 占 98% 后，经 4 次絮凝脱泥，最终沉砂再经阴离子反浮选，得到了铁精矿 Fe 品位 64.71%、SiO₂ 含量 5.75%、Fe 回收率 65.34% 的运行指标。刘动^[33]曾报道：马鞍山矿山研究院采用阴离子反浮选对太钢尖山铁矿磁选铁精矿进行提铁降硅试验研究，在样品 Fe 品位为 65.75%、SiO₂ 品位 8.5% 的情况下，通过一粗、一精、三扫，获得了 Fe 品位 69.08%、SiO₂ 含量 3.17%、作业 Fe 回收率 98.24% 的浮选精矿指标。莱钢韩旺铁矿采用阴离子反浮选技术业改造现有工艺以提高磁选铁精矿品位，改造后铁精矿 Fe 品位由 63% 提高到 67%，SiO₂ 品位可由 11% 降至 6% 以下，作业 Fe 回收率为 97%。

目前，阴离子反浮选工艺在我国齐大山铁矿、莱钢韩旺铁矿、鞍钢大孤山选矿厂、武钢大冶铁矿和程潮铁矿等企业得到应用，效果都比较好^[34]。尽管如此，阴离子反浮选工艺仍存在药剂制度复杂的缺点，如抑制剂大多采用淀粉，产品过滤难，阴离子捕收剂需要在 30℃ 左右才具有很好的浮选效果，浮选成本高，这些缺点限制了它的应用。

（2）阳离子反浮选工艺

反浮选工艺一般采用胺类阳离子捕收剂，在 pH 值 7~9 条件下，将含硅脉石（主要是石英）回收至泡沫相中，而铁精矿不浮，泡沫作为尾矿产品排出。

美国铁燧岩选矿为了能得到高铁低硅铁精矿，从 20 世纪 60 年代选矿厂就开始采用磁选流程中加细筛和阳离子反浮选工艺，由于磁性铁燧岩精矿在磨细到 -0.044mm 占 89%~90% 时仍然有含硅和磁铁矿连生体的存在，其中仍含有 5%~9% 的 SiO₂，虽采用多次弱磁选和水力分选也不能除去这种含硅杂质，而采用阳离子反浮选能将这种含硅连生体浮起与铁矿物得到分离，将铁精矿中的 SiO₂ 降低到 4.0% 以下，满足炼铁要求。加拿大格里菲思选矿厂采用胺盐（AOMAG-83）作捕收剂浮选含铁 66.5%、SiO₂ 含量 6.5% 的磁选铁精矿，可获得 Fe 品位 69.0%、SiO₂ 品位 3.5%、作业 Fe 回收率 96% 的铁精矿；美国银湾选矿厂用阳离子浮选 Fe 品位 65%、SiO₂ 品位 8% 的磁选铁精矿，得到了 Fe 品位 68%、SiO₂ 品位 4.7% 的反浮选精矿。Santana 等^[35]用醚胺作捕收剂、玉米淀粉作抑制剂反浮选巴西磁铁矿，在原矿 SiO₂ 品位 0.3% 条件下，经 1 次粗选、2 次精选，精矿 SiO₂ 品位可降至 0.17%。J.I.O. 菲利波夫^[36]用醚胺类捕收剂 PX 和 Lifam 对列别金斯克矿业公司的两种磁选粗精矿进行了反浮选脱硅试验，给矿 Fe 品位 69.5%、SiO₂ 品位 2.7%，经一次粗选，得到精矿 Fe 品位大于 70%，SiO₂ 品位小于 1.0%、Fe 回收率 91%~95% 的浮选指标。加拿大园湖铁矿（Knob）和美国穆萨比铁矿采用 MG-83（醚二胺醋酸盐类）作捕收剂进行反浮选脱硅，也获得了较好的指标^{[37][38]}。

在国内,葛英勇^[39]制了新型捕收剂 GE-601 (多胺类化合物)反浮选某磁铁矿,经过两次粗选、两次扫选,可获得 Fe 品位 69.37%, Fe 回收率 98.65%的铁精矿,铁精矿中 SiO₂ 品位 3.51%。在 16℃、12℃、8℃不同温度下进行的浮选试验结果表明,GE-601 的捕收剂性能和分离选择性几乎不受温度的影响,在 8~25℃区间内均具有良好的捕收性能。葛英勇等^[40]在此基础上,开发研制了 GE 系列阳离子捕收剂,如 GE-601、GE-609、GE-619、GE-651 等。其中,GE-609 比十二胺和美国现用的捕收剂 ARMEEEN12D 产生的泡沫量少,且消泡速度快。

目前我国磁铁精矿反浮选工艺研究主要集中于反浮选捕收剂的研究。一般情况下,在磁铁精矿反浮选中,阳离子捕收剂比阴离子捕收剂更具优势。尽管现有阳离子捕收剂比阴离子捕收剂合成成本高,但药剂耗量少,可在较低温度下浮选。

反浮选应用于磁选铁精矿的再精选具有以下有利因素:磁选铁精矿中 SiO₂ 含量一般均小于 15%,泡沫产品的产率小,精选流程简单^{[41][42]};磁选铁精矿是原矿经磨矿、多次磁选后的产品,绝大部分尾矿被舍弃,且磁精矿中泥量往往已较少,在中性介质和不添加铁矿物抑制剂的条件下,反浮选亦能获得较佳的选别指标^[43];磁团聚现象较为严重的焙烧磁选精矿对浮选指标的影响也不甚明显^[44]由于反浮选精矿颗粒表面未吸附大量药剂,故脱水、过滤比较容易,能较好地满足烧结或球团工艺对精矿水分的要求^[45]。

1.4.3 国内外超纯铁精矿精选技术研究进展

国外超纯铁精矿研究工作始于 20 世纪 60 年代,前苏联、加拿大、美国、挪威等国先后作了大量研究,并进行了一定规模的生产。如俄罗斯奥列涅戈尔斯克采选公司以粒度为-300μm、Fe 品位 67%、SiO₂ 品位 6%的原磁选铁精矿为原料,原磁选铁精矿通过再磨粒度至-44μm 后进行湿式磁选,磁选产品按-44μm 分级,分级后再湿式磁精选,获得 Fe 品位 71.9%、SiO₂ 品位为 0.4%的优质铁精矿。为了进一步降低精矿中 SiO₂ 品位,奥列涅戈尔斯克采选公司和俄罗斯选矿设计研究院合作,提出了许多物理-化学和化学选矿方法,在高碱度苛性钠溶液、高压和温度为 350K~450K 条件下对精矿进行压热浸出化学选矿,最后可获得 SiO₂ 品位 0.07%~0.15%的超纯铁精矿^[46]。前苏联采用阳离子反浮选工艺,在弱碱性条件下,获得了 TFe>71%, SiO₂ 品位<0.5%的超纯铁精矿^[47];美国、加拿大等国多利用脂肪酸制取胺盐混合物对细磨精矿进行阳离子反浮选来获得高品位、低 SiO₂ 品位的超纯铁精矿^[48]。

由于我国蕴藏的铁矿普遍具有的贫细杂特点,受当时经济和技术水平低,工业应用较少等限制,我国超纯铁精矿生产产量一直处于较低的水平,超纯铁精矿生产技术研究发展比较缓慢。随着经济的发展,我国对超纯铁精矿的需求也急剧增加,从而促进了该技术的快速发展,并取得了许多重要成果。黄福根等^[49]对获

港镇铁矿磁铁精矿，采用阶段磨矿、单一弱磁选和阶段磨矿、弱磁粗选-加分散剂弱磁精选流程，获得 Fe 品位大于 71%、SiO₂ 品位低于 0.3% 的超纯铁精矿。刘耀青^{[50][51]}采用磁-浮联合流程对沈阳、北京、鞍山、西安地区的普通铁精矿分别进行试验研究，均获得了 Fe 品位大于 71%、SiO₂ 品位低于 0.4% 的超纯铁精矿，其各项指标均达到了磁性材料和粉末冶金的要求。李桂芹等^[52]以粒度为 -0.074mm 占 99.1%、Fe 品位 68.53%、SiO₂ 品位 3.39% 的承德某磁铁精矿为原料，采用磨矿-分级-反浮选流程，可获得 Fe 品位大于 71%、SiO₂ 品位低于 0.5% 的超纯铁精矿。黄成森等^[53]采用“磨矿-分级-浮选-浸出”工艺流程处理 Fe 品位 35.56%、SiO₂ 品位达 40.6% 的铁矿，最终可获得 Fe 品位 71.8%、SiO₂ 品位达 0.13%、Fe 回收率 68.84% 的超纯铁精矿。李朝晖等^[54]以细粒级鞍山式磁铁精矿为原料，采用“弱磁选-重选-反浮选”工艺流程，获得了 Fe 品位 72.04%、SiO₂ 品位达 0.26% 的超纯铁精矿。邢小茹^[55]以程潮铁矿磁选精矿磨矿为原料，在细度-0.02mm 目占 67.9% 条件下，以黄药和醚胺为捕收剂进行反浮选脱硫，最终可获得 Fe 品位 69.75%、S 品位 0.018%、Fe 回收率 71.01% 的超纯铁精矿。袁志涛等^[56]利用脉冲振动磁场磁选柱分选 Fe 品位为 66.27% 的磁铁精矿，经一次选别就可获得 Fe 品位 71% 以上的超纯铁精矿。张永来等^[57]采用“细磨-磁选-反浮选”工艺对现有铁精矿进行深加工生产超纯铁精矿，结果获得产率 51.86%、Fe 品位 71.24%、SiO₂ 品位 0.34% 的超纯铁精矿粉。

由于超纯铁精矿含铁量接近于纯矿物的理论值，利用机械选矿法直接生产具有一定的难度，而且根据不同用途对其质量要求也不同，就 SiO₂ 品位来说，用于生产海锦铁作为炼钢原料要求小于 2% 便可，用于生产高级磁性材料，则要求 SiO₂ 品位在 0.2% 以下。因此，生产超纯铁精矿的工艺方法也不同。目前生产超纯铁精矿的工艺方法主要有以下几种：

(1) 浮选。包括正浮选和反浮选。从国内外研究和生产的情况看，目前用阳离子反浮选从磁选精矿中脱硅是提高铁精矿品位的有效方法之一。

(2) 磁选。对某些磁铁矿来说，采用干式或湿式弱磁场磁选可获得纯度较高的超纯铁精矿，对于赤铁矿，湿式强磁选可获得较好的效果。

(3) 电选。主要是对赤铁矿与石英的分离。

(4) 细筛。在进一步细磨的条件下，也可用细筛来生产超纯铁精矿。

总体来说，国内外对超纯铁精矿生产的技术研究大多是如何降低铁精矿中的 S、SiO₂、P 杂质含量，而对降低铁精矿中 Pb、Zn 杂质含量的技术研究很少。随着国家对环境保护的重视以及生产高质量钢材的需要，钢铁行业对炼钢原料质量要求也越来越高，不仅对铁精矿中 S、SiO₂、P 含量有更严格的要求，铁精矿中 Pb、Zn 等杂质也列入了铁精矿质量评价之中，而本课题要求生产的超纯铁精矿

中 Pb、Zn 含量小于 0.04%的技术指标是由国外用户（日本）规定的，说明国外对超纯铁精矿质量技术指标要求更高。因此，本论文对首钢秘鲁铁矿提铁降 S、Pb、Zn 等杂质的工艺技术研究具有较强的应用价值。

1.5 课题的来源、意义及研究内容

1.5.1 课题的来源及意义

本论文研究的课题属于横向项目，试验矿样是首钢集团公司在秘鲁控股的某铁矿。由于该矿石中伴生元素多（含有硫、铅、锌等），矿石性质复杂，铅、锌等杂质与磁铁矿嵌布关系密切，获得高质量、低杂质含量的超纯铁精矿有一定的难度。首钢集团公司为了有效开发该铁矿资源，由该铁矿生产超纯铁精矿，要求最终铁精矿须达到 Fe 品位 $\geq 70\%$ 、S 品位 $\leq 0.15\%$ 、Pb 品位 $\leq 0.04\%$ 、Zn 品位 $\leq 0.04\%$ 的技术指标，生产的超纯铁精矿直接用于电炉炼钢。

本论文通过工艺矿物学研究和磁选、反浮选、酸洗等试验研究，提出了该铁矿石提铁降杂制备超纯铁精矿的技术工艺，获得了达到电炉炼钢要求的合格超纯铁精矿，并对该铁矿脱杂过程相关机理进行了研究，为该技术工艺提供了理论基础。因此，本论文开展提铁降杂制备超纯铁精矿的技术研究，具有重要的应用价值和理论指导意义。

1.5.2 研究内容

本课题研究的主要内容：

（1）工艺矿物学研究：对原矿的化学成分、矿物组成、主要矿物产出形式及嵌布粒度等进行分析，找出影响该铁矿分选和降杂效果的原因。

（2）通过弱磁选提铁降杂试验研究，分析磨矿细度、给矿浓度、磁场强度等因素对提铁降杂效果的影响。

（3）针对磁铁精矿中磁黄铁矿等杂质难分离问题，开展反浮选降杂试验研究，分析硫化钠、矿浆 pH 值、黄药对浮选脱硫和降锌等杂质的影响。

（4）针对浮选铁精矿中锌的赋存特点，开展酸洗浸出研究，利用酸洗浸出，进一步降低铁精矿中锌等杂质，获得合格高质量的超纯铁精矿。

（5）进行相关选矿、酸洗浸出机理研究。

第二章 试验矿样及研究方法

2.1 试验矿样

本论文研究的矿样为首钢秘鲁铁矿，矿石除富含铁外，还含有 S、Pb、Zn 等杂质，矿样按图 2.1 加工流程进行处理，分别得到岩矿鉴定标本、选矿试验样以及备样。其中，粗碎、中碎设备采用 XPC100×125 颚式破碎机，细碎设备采用 $\phi 200 \times 150$ 对辊机，筛分设备采用 SZ-400 筛分机。

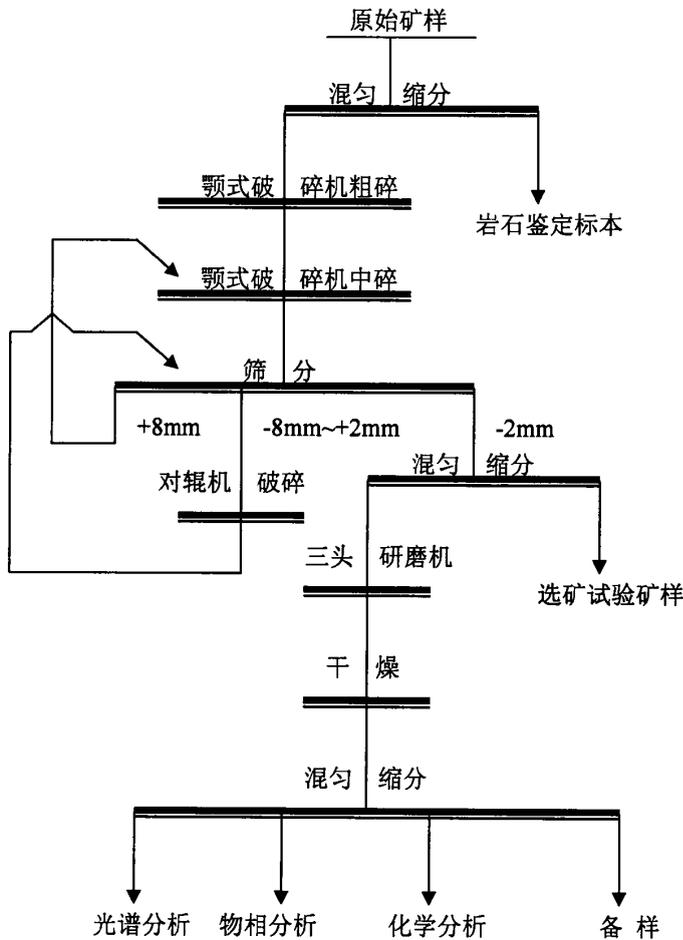


图 2.1 试样缩分流程

2.2 试验设备及仪器

首钢秘鲁铁矿提铁除杂工艺主要采用弱磁选回收铁资源，并尽可能通过磁精选脱除铁矿中铅、锌、硫等杂质，然后采用反浮选方法将硫脱除，同时降低部分锌，最后采用酸洗方法将铁精矿中微量锌酸浸溶出，获得高质量的超纯铁精矿。整个试验过程所使用过的主要试验设备、仪器如表 2.1 所示。

表2.1 试验所用主要设备、仪器

设备名称	设备型号	生产厂家
数显电动搅拌机	JY-120SW	上海乔跃电子有限公司
电热恒温水浴锅	XMTD-4000	北京市永光明医疗仪器厂
pH 计	雷磁 pH-3C	上海精科有限责任公司
单槽浮选机	XFD2-63 (0.5L)	武汉探矿机械厂
筒形球磨机	XMT-63	地质部北京地质仪器厂
锥形球磨机	XMQ-240×90	武汉探矿机械厂
磁选管	SSC	唐山市宏达矿山设备研究所
圆筒磁选机	CRIMM-φ(400-300)	河南宏基矿山机械有限公司
真空过滤机	XTLI	四川省地矿局
制样粉碎机	FM-1	浙江福特机械制造有限公司
三头研磨机	RK/XPM-φ120×3	武汉克粉磨设备制造有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	101 型	北京市永光明医疗仪器厂
天秤	YP2001N	上海精科有限责任公司
	YP202N	上海精科有限责任公司

2.3 试验试剂

本论文从常规选矿药剂着手，力争在使用常规药剂的情况下取得较好的试验指标。试验所采用药剂包括调整剂、捕收剂、起泡剂等，详细情况如表 2.2 所示。

表2.2 试验所用化学药剂

试剂名称	化学式	纯度	生产厂家
硫化钠	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	西陇化工股份有限公司
硫酸铜	CuSO_4	分析纯	上海强顺化工有限公司
硫酸	H_2SO_4	分析纯	湖南省株洲市化学工业研究所
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
水玻璃	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2.4\text{SiO}_2$	工业品	柿竹园
异戊基黄药	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCSSNa}$	工业品	株洲选矿药剂厂
丁铵黑药	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PSSNH}_4$	工业品	株洲选矿药剂厂
2 [#] 油	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$	工业品	株洲选矿药剂厂

2.4 研究方法

(1) 对矿石进行系统的工艺矿物学方面的研究

工艺矿物学主要是研究矿石的性质，它所研究的内容包括以下几个方面：①化学组成的研究，是研究矿石中所含化学元素的种类、含量和相互结合情况；②矿物组成的研究，研究内容是矿石中所含的各种矿物的种类和含量，有用元素和有害元素的赋存形态；③矿石结构构造，有用矿物的嵌布粒度及其共生关系的研究；④选矿产物单体解离度及其连生体特性的研究；⑤矿石及其组成矿物的物理化学性质等研究。

工艺矿物学的研究分析法分为元素分析方法和矿物分析方法两大类。元素分析可采用光谱分析、化学分析方法，其目的是为了研究矿石的化学组成，尽快查明矿石中所含元素的种类及含量。矿物分析则可进一步查明矿石中各种元素呈何种矿物存在，以及各种矿物的含量、嵌布粒度特性和相互间的共生关系，其研究方法有物相分析和岩矿鉴定等。

(2) 对矿石进行提铁降杂工艺技术研究

对首钢秘鲁铁矿提铁降杂制备超纯铁精矿技术工艺进行研究，主要根据工艺矿物学制定选矿试验流程，通过系统的选矿试验，考察不同选矿工艺和药剂对矿石提铁降杂的影响，最终形成适合于由该类铁矿石制备超纯铁精矿的最佳工艺流程和药剂制度。

首钢秘鲁铁矿提铁降杂的技术工艺试验包括磁选试验、浮选试验和酸洗浸出试验。

磁选是根据矿物磁性差异分离矿物的一种选矿方法。磁选试验的目的在于确定在磁场中分离矿物时最适宜的入选粒度、给矿浓度以及磁场强度。并根据磁分选脱除铁精矿中杂质的效果来确定磁选条件和流程等。磁选试验中采用机械搅拌给矿，圆筒磁选机进行弱磁分选。

浮选试验主要通过对磁选铁精矿中硫、铅、锌等杂质含量及其赋存形态分析，确定浮选试验方案；通过试验，确定最佳的浮选条件。浮选试验采用 XFD-0.5L 单槽浮选机，每次浮选试验矿样 500g，投加的调整剂、捕收剂、起泡剂搅拌时间分别为 5min、3min、2min，浮选时间以泡沫刮完为止。浮选槽底为精矿产品，而浮选泡沫作为尾矿。

酸洗试验主要目的是去除铁精矿中的锌。试验采用 500ml 烧杯，数显电动搅拌机控制搅拌速度、恒温水浴锅控制酸洗温度。分别在 25℃、30℃、40℃、60℃ 进行硫酸酸洗条件试验。酸洗浸出反应后采用真空过滤机过滤，过滤时用自来水喷淋至 pH 值为中性左右，防止滤渣中余酸对滤纸的腐蚀。过滤时控制铁精矿含水率在 10% 以下。过滤后在恒温干燥箱中进行干燥。

(3) 铁矿降杂机理研究

铁矿降杂的机理研究主要包括：

①根据磁分选原理，分析矿物在磁选中的受力情况；比较矿石中主要矿物的比磁化系数，分析该矿石在磁分选中的降杂效果。根据磁团聚公式分析磁选中磁团聚形成机理及影响因素。

②在 Coulter DDELELSA 440SX 仪器上用显微电泳法测量磁黄铁矿纯矿物的表面 Zeta 电位。将纯矿物在玛瑙研钵中磨细至 $-2\mu\text{m}$ ，每次试验称取 30mg 矿样粉末，置于 50ml 烧杯中，用超声波清洗 5min 后，按浮选试验顺序加入相应药剂并搅拌，用 H_2SO_4 或 NaOH 调整矿浆 pH 值，将悬浮液注入电泳槽，测量得到矿物的动电位。药剂及其与矿物作用样品的红外光谱在 VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱仪上用全反射法测定。测量时，将矿物样品在玛瑙研钵中磨细至 $-5\mu\text{m}$ ，然后将已经磨好的矿物加到压片专用的模具上加压，取出压片装入样品架测量。药剂与矿物作用样品制备过程为：将 1.0g 矿样加入 XFD-0.04L 型挂槽浮选机中，加蒸馏水后按照实际浮选药剂投加顺序投加，其中，调整剂、捕收剂搅拌时间分别为 5.0min、3.0min。搅拌后过滤，并用一次蒸馏水冲洗 2~3 次，在真空干燥箱干燥后进行测试分析。

③铁精矿酸洗浸锌结果采用原子吸收法测定。

第三章 工艺矿物学研究

工艺矿物学研究对矿石分选具有重要的指导意义。通过对矿石进行光谱分析和定量的化学分析,能迅速而全面地查明矿石中所含元素的种类及其含量,有利于分选过程考虑综合回收及正确评价矿石质量。矿石中有益和有害元素的赋存状态是拟订选矿试验方案的重要依据。矿石的结构、构造特点,特别是有用矿物颗粒形状、大小和相互结合的关系,对于矿石的可选性同样具有重要意义,它们直接决定着破碎、磨碎时有益矿物单体解离的难易程度以及连生体的特性。

3.1 矿物的化学成分分析

原矿的多元素化学成分分析结果列于表 3.1,铁、锌、铅的物相分析结果分别列于表 3.2、表 3.3、表 3.4。

表3.1 矿石的主要化学成分 (%)

元素	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	Pb	Zn	Cu
含量	58.59	24.25	56.82	0.40	1.33	0.095
元素	Co	Ni	As	S	SiO ₂	TiO ₂
含量	0.013	0.032	0.061	3.45	5.53	0.053
元素	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
含量	0.98	2.16	2.26	0.044	0.10	0.10
元素	P	H ₂ O ⁺	Au(g/t)	Ag(g/t)	TFe/FeO	碱性系数
含量	0.065	1.31	0.19	1.4	2.42	0.68

表 3.2 矿石中铁的物相分析结果 (%)

铁 相	磁铁矿 中铁	半假象赤 铁矿中铁	赤 (褐) 铁矿中铁	碳酸盐 中铁	硫化物 中铁	硅酸盐 中铁	合 计
金属量	47.74	1.78	3.20	0.58	2.44	2.85	58.59
分布率	81.48	3.03	5.46	0.99	4.17	4.86	100.00

表 3.3 矿石中锌的物相分析结果 (%)

锌 相	硫化锌	氧化锌	铁酸锌	合 计
金属量	0.95	0.31	0.07	1.33
分布率	71.43	23.31	5.26	100.00

表 3.4 矿石中铅的物相分析结果 (%)

铅 相	硫化铅	氧化铅	铅铁矾	合 计
金属量	0.17	0.14	0.09	0.40
分布率	42.50	35.00	22.50	100.00

由表 3.1、表 3.2、表 3.3、表 3.4 可以看出：

由原矿多元素分析及物相分析结果可知，该矿石可供回收的主要组分是铁，其品位较高，达 58.59%，锌、铅、硫等元素亦具有经济回收价值（本论文仅对该矿石中的铁进行回收和提纯，未考虑铅锌硫等其他有价元素的回收）。矿物造渣组分主要是 SiO_2 ，次为 CaO 和 MgO ，三者合计含量为 9.95%。有害杂质磷和砷的含量都很低，而硫的含量达 3.45%。矿石中铁主要以磁铁矿的形式产出，其分布率达 81.49%，其余主要分布在半假象赤铁矿（占 3.03%）及赤（褐）铁矿中（占 5.46%）。矿石中铅、锌均有一定程度的氧化，其中铅氧化率高达 57.50%，而锌的氧化率为 28.57%，其中锌在化学物相分析中发现了少量的铁酸锌存在（占 5.26%）。

综合化学成分特点，可认为该矿石属一定程度氧化的含铅锌低磷低砷富硫的磁铁矿矿石。

3.2 矿物的组成及其含量

经镜下鉴定、X 射线衍射分析和扫描电镜分析，矿石的组成矿物种类较为复杂，铁矿物主要是磁铁矿，次为半假象-假象赤铁矿和少量褐铁矿；金属硫化物以黄铁矿为主，其次是闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、铜蓝和磁黄铁矿，并伴随出现一定数量的菱锌矿、白铅矿、铅矾和铅铁矾等铅锌氧化物；脉石矿物主要是阳起石、透闪石和普通角闪石，其次是长石、石英、黑云母、白云母和绿泥石，其它微量矿物尚见磷灰石、锆石、金红石、萤石、楣石和绿帘石等。矿石中主要矿物的重量含量列于表 3.5。

表 3.5 矿石中主要矿物的含量（%）

矿物	磁铁矿★	假象赤铁矿 褐铁矿	闪锌矿	方铅矿	黄铜矿 铜蓝	黄铁矿	磁黄 铁矿
含量	68.6	4.8	1.7	0.2	0.2	4.0	0.3
矿物	菱锌矿	白铅矿 铅矾 铅铁矾	阳起石 透闪石 普通角闪石	石英 长石	云母 绿泥石	其它	/
含量	0.2	0.1	14.6	1.8	3.0	0.5	/

★包括半假象赤铁矿。

3.3 主要矿物的产出形式及分选特性

磁铁矿、半假象赤铁矿和假象赤铁矿 选矿富集回收铁的主要目的矿物。由于三者不仅在空间上紧密交生，而且成因上有着继承和发展的关系，因此将它们作为一个整体进行论述。其中磁铁矿多呈自形、半自形等轴粒状，少数为不规则

他形粒状。按晶体粒度，可将矿石中磁铁矿分为中细粒（晶粒直径 $>0.2\text{mm}$ ）和微细粒（晶粒直径小于 0.2mm ）两种类型，二者既可单独出现，亦常混杂交生。总体来看，矿石中磁铁矿主要以浸染状的形式产出，但根据浸染的密集程度又可进一步分为：

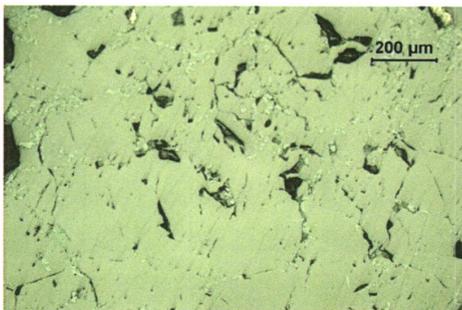
（1）致密块状，特征是磁铁矿晶粒相互紧密镶嵌构成集合体，粒间夹杂的脉石矿物极少（照片1），集合体粒度大多在 0.5mm 以上，部分粗者大于 3.0mm 。

（2）稠密-中等浸染状，与前者相比，磁铁矿粒间的脉石明显增多，其中稠密浸染状发育的部位，磁铁矿的体积含量多在70%以上，而呈中等浸染状产出的矿粒中，磁铁矿的体积含量变化较大，通常介于30%~70%之间（照片2、照片3）。

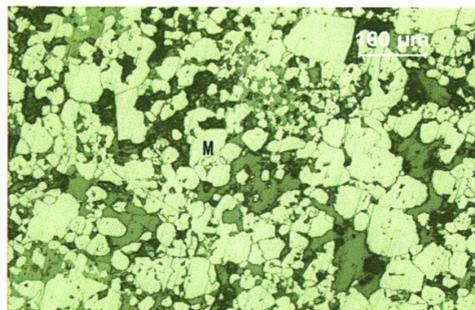
（3）稀疏-星散浸染状，其中部分磁铁矿形态较为规则，部分则呈不规则粒状沿脉石粒间零星分布（照片4、照片5），粒度大多较为细小，一般介于 $0.02\sim 0.1\text{mm}$ 之间，体积含量10%~30%不等，局部甚至小于5%。

上述三种产出形式的磁铁矿中，数量上以第一种为主，次为第二种，三者矿物含量比大致为85:13:2。概括起来，矿石中磁铁矿的嵌布特征是集合体粒度较粗。

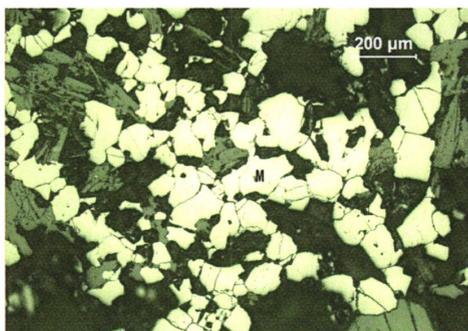
矿石中磁铁矿的次生变化—假象赤铁矿化较为常见，主要表现是不规则状赤铁矿沿磁铁矿粒间、裂隙或晶面交代，随着交代程度的不同，颗粒中磁铁矿所占比例逐渐减少，以致由发生轻微假象赤铁矿化的磁铁矿进一步发育成半假象赤铁矿，部分矿粒中由于交代程度较强，甚至可形成全交代假象赤铁矿（照片1、照片6、照片7）。显然，全交代假象赤铁矿因为磁性较低，弱磁选过程中易随同其他非磁性矿物一起排入尾矿。但是，高倍镜下部分全交代假象赤铁矿中仍含有少量呈星散浸染状分布、粒度小于 0.01mm 的微细磁铁矿残余，弱磁选过程中这种全交代假象赤铁矿部分亦将进入铁精矿。故矿石中磁铁矿的假象赤铁矿化虽对铁回收率有一定影响，但不很大。



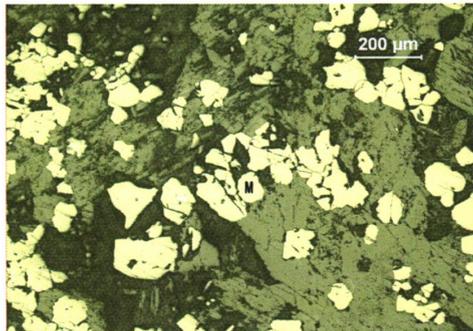
照片1 发生轻微假象赤铁矿（白色微粒）化的致密状磁铁矿集合体，黑色-孔洞 反光



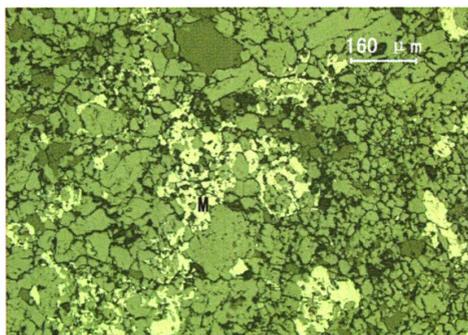
照片2 细粒磁铁矿（M）呈稠密浸染状与脉石矿物（灰色）镶嵌，黑色-孔洞 反光



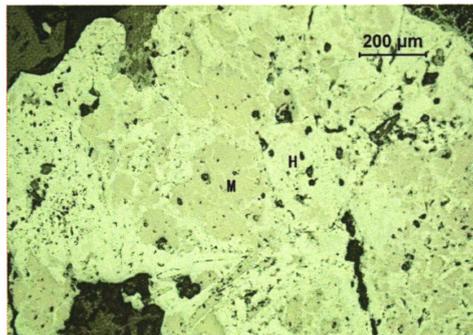
照片3 细粒磁铁矿 (M) 呈中等稠密浸染状嵌布在脉石矿物中, 黑色-孔洞



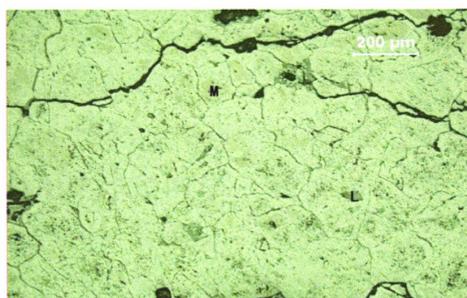
照片4 自形等轴细粒磁铁矿 (M) 呈稀疏反光浸染状嵌布在脉石矿物中, 反光



照片5 形态极不规则的磁铁矿 (M) 沿脉石粒间充填分布, 黑色-孔洞 反光

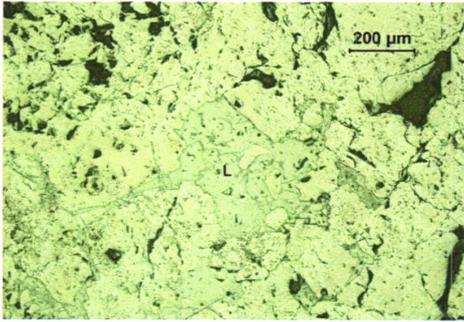


照片6 不规则状赤铁矿 (H, 白色) 交代磁铁矿 (M), 黑色-孔洞 反光

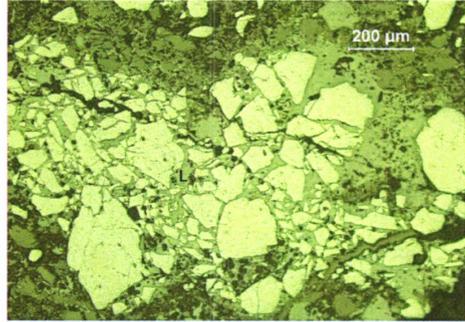


照片7 假象赤铁矿集合体, 局部可见粒度细小的磁铁矿 (M) 残余, L-褐铁矿, 黑色-孔洞或裂隙 反光

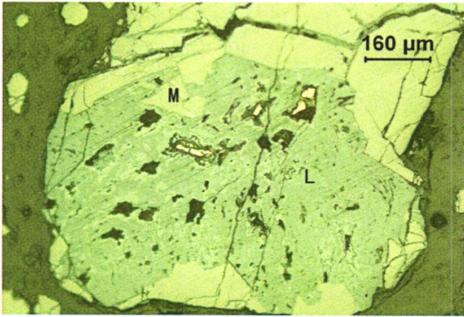
褐铁矿 常呈细脉状或不规则团块状沿裂隙、粒间充填交代磁铁矿和半假象-假象赤铁矿 (照片8、照片9), 粒度变化较大, 少数粗者可达0.5mm左右, 细小者小于0.01mm, 一般0.03~0.3mm。根据产出形式和镶嵌关系, 可知矿石中褐铁矿具多种成因: 一是通过晚期热液作用形成, 特征是呈细脉状或团块状与磁铁矿、半假象-假象赤铁矿交生; 二是由黄铁矿等金属硫化物经蚀变形成, 这种褐铁矿的形态通常较为规则, 黄铁矿可呈细小的交代残余分布其中 (照片10); 三是角闪石等含铁硅酸盐类矿物在氧化环境下生成, 它常呈束状、毛发状或不规则状与脉石矿物紧密镶嵌 (照片11)。



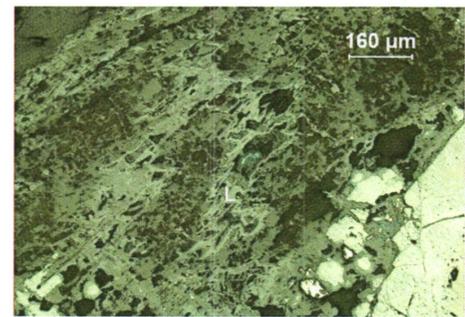
照片 8 褐铁矿 (L) 沿假象赤铁矿化 (白色) 的磁铁矿 (M) 粒间充填, 黑色-孔洞 反光



照片 9 褐铁矿 (L) 交代发生假象赤铁矿 (白色) 化的磁铁矿 (M) 黑色-裂隙 反光

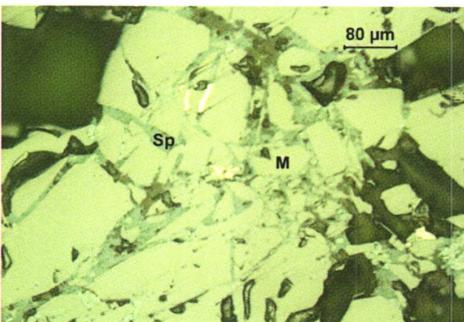


照片 10 褐铁矿 (L) 交代磁铁矿 (M), 褐铁矿中有黄铁矿残余分布, 黑色-孔洞 反光

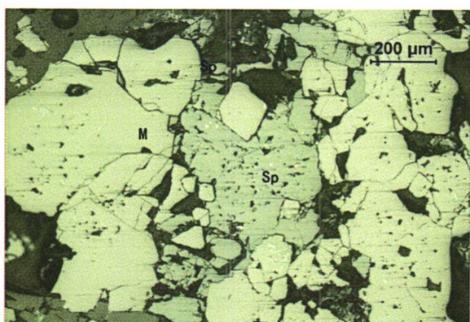


照片 11 褐铁矿 (L) 化的脉石矿物, 灰白色为磁铁矿, 蓝色~铜蓝 黑色-孔洞 反光

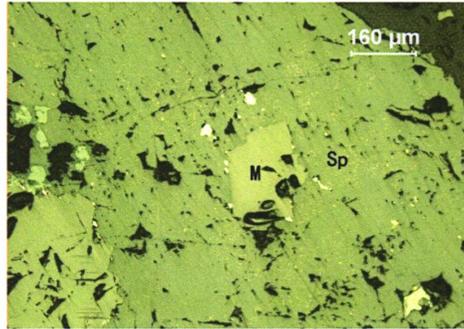
闪锌矿 分布较为广泛。反射光下内反射色为淡红褐色, 由此可知矿石中闪锌矿含铁偏高。常呈细脉状、网脉状或不规则粒状集合体沿磁铁矿裂隙或粒间充填交代, 在个别粒度较粗的闪锌矿中可见磁铁矿呈交代残余出现 (照片 12~照片 14)。



照片 12 微细闪锌矿 (Sp) 沿磁铁矿 (M) 充填交代构成网格状共生关系。反光



照片 13 不规则团块状闪锌矿 (Sp) 集合体沿磁铁矿 (M) 粒间充填, 黑色-孔洞 反光



照片 14 磁铁矿 (M) 呈交代残余零星分布在闪锌矿 (Sp) 中, 黑色-孔洞 反光

在少数孔洞或裂隙较发育的矿石中, 闪锌矿由于氧化而蚀变形成形态不一的菱锌矿, 这部分菱锌矿除发现与方铅矿混杂交生外 (图 3.1、图 3.3), 粒度 0.02~0.4 mm 不等; 在少数磁铁矿中亦发现少量锌以微粒菱锌矿呈包裹体产出 (图 3.2), 粒度变化较大, 个别粗者大于 1.0mm, 细小者小于 0.005mm, 铁酸锌含量低、粒度细, 在显微镜中未发现。整体上看, 该矿石中含锌的氧化矿粒度很细, 即使采用细磨工艺也很难使其得到充分解离。

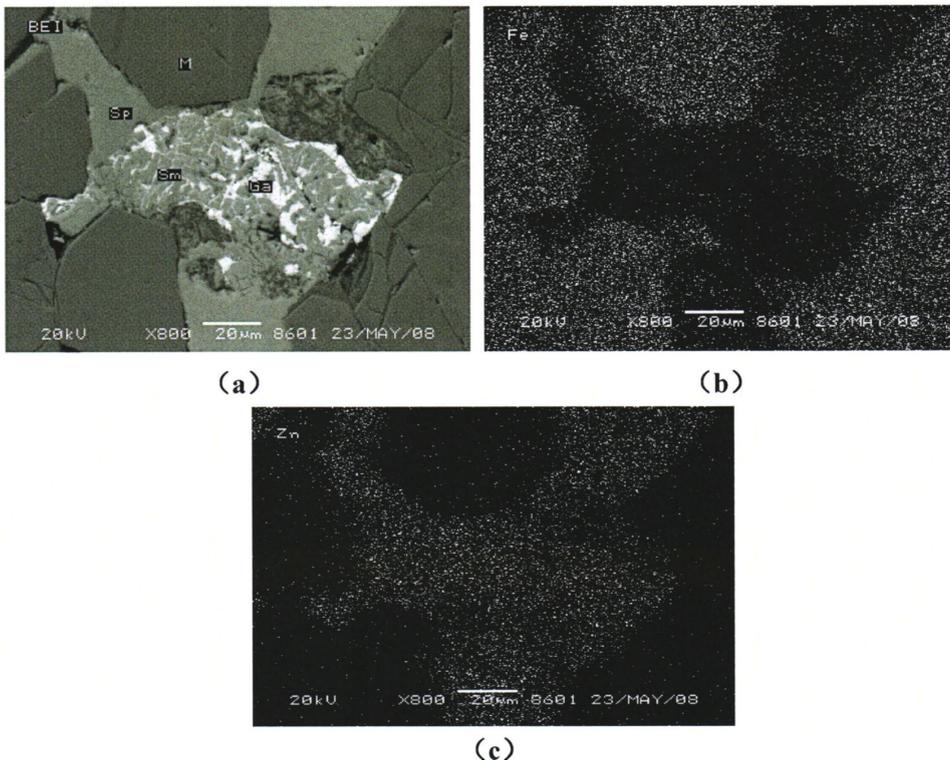


图 3.1 不规则团块状菱锌矿 (Sm) 和方铅矿 (Ga) 混杂交生构成集合体 (中部) 沿孔洞充填, M-磁铁矿, Sp-菱锌矿 ×800
(a) BEI 背散射电子像, (b) Fe 铁的面扫描, (c) Zn 锌的面扫描

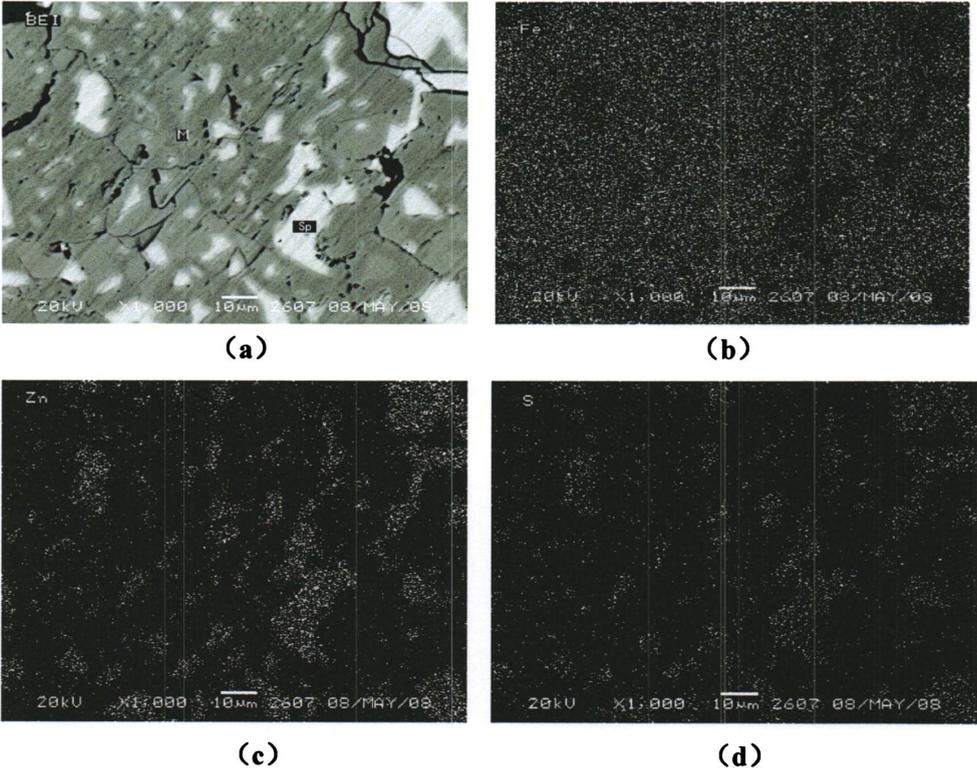
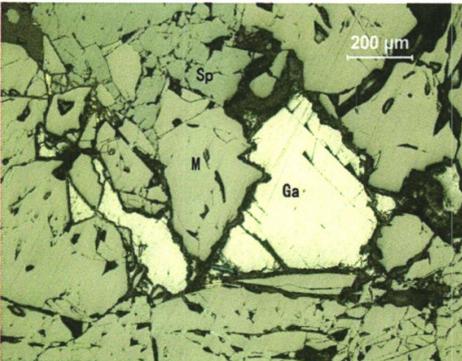


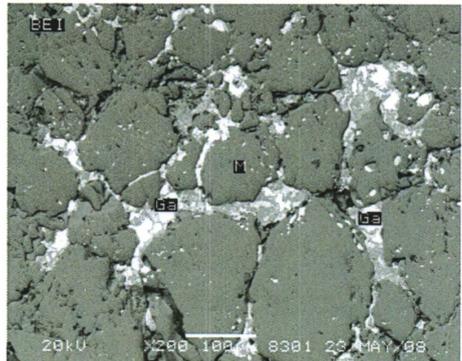
图 3.2 微粒菱锌矿 (Sp) 呈包裹体嵌布在磁铁矿 (M) 中，
黑色-孔洞 ×1000

(a) BEI 背散射电子像, (b) Fe 铁的面扫描, (c) Zn 锌的面扫描, (d) S 硫的面扫描

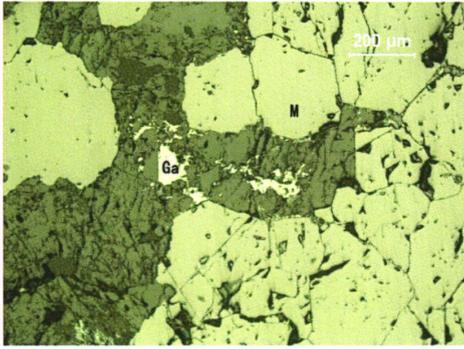
方铅矿 矿石中方铅矿一是呈不规则团块状沿磁铁矿边缘、粒间及裂隙充填或交代闪锌矿、黄铁矿等硫化物，少数呈浸染状嵌布在磁铁矿粒间的脉石中（照片 15~照片 17, 图 3.3），粒度不甚均匀，粗者 0.4mm 左右，细者小于 0.005mm，一般 0.01~0.2mm；二是呈微粒状以星散状形式包裹在闪锌矿内部或沿磁铁矿与闪锌矿之间接触界面分布(照片 18)，粒度大多为细小均匀，一般 0.005~0.05mm。



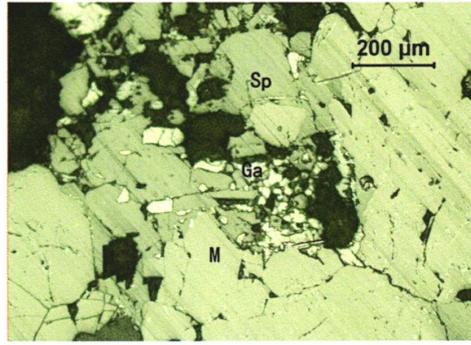
照片 15 方铅矿 (Ga) 沿磁铁矿 (M) 充填交代, Sp-闪锌矿, 黑色-孔洞及裂隙 反光



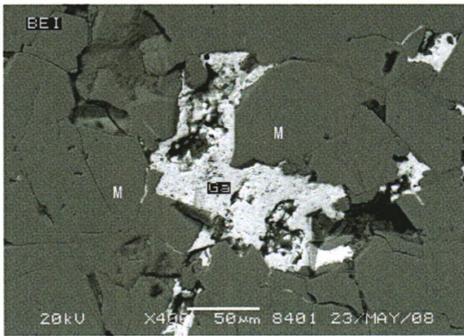
照片 16 方铅矿 (Ga) 与铅的氧化物构成集合体沿磁铁矿 (M) 粒间充填分布



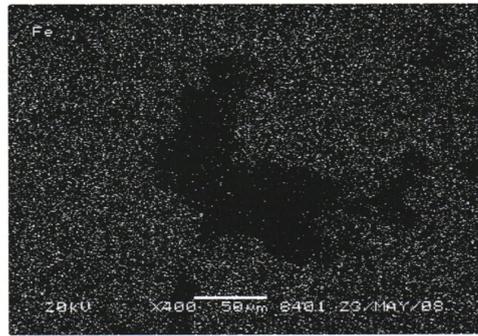
照片 17 方铅矿 (Ga) 呈浸染状嵌布在磁铁矿 (M) 粒间的脉石中 反光



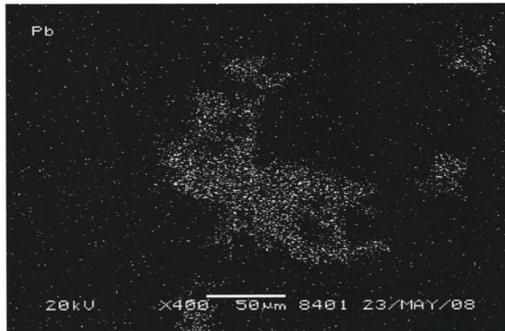
照片 18 方铅矿 (Ga) 沿闪锌矿 (Sp) 粒间、孔洞 (黑色) 边缘充填, M-磁铁矿 反光



(a)



(b)



(c)

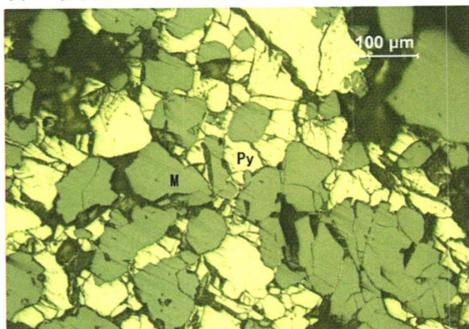
图 3.3 不规则团块状方铅矿 (Ga, 中部白色) 沿磁铁矿 (灰黑色) 粒间充填 ×400

(a) BEI 背散射电子像, (b) Fe 铁的面扫描, (c) Pb 铅的面扫描

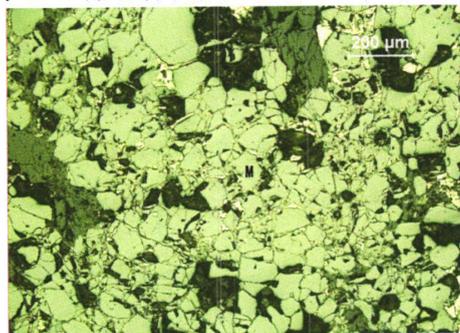
与闪锌矿相比, 矿石中方铅矿与磁铁矿的镶嵌关系较为简单, 虽然亦有部分方铅矿沿磁铁矿粒间充填, 但它与磁铁矿的接触关系相对较为平直、规则, 未发现方铅矿呈微脉状交代磁铁矿的现象, 所以由弱磁选铁精矿中降铅的难度相对较小。

黄铁矿 矿石中最主要的金属硫化物。根据产出形式和内部结构特征可将黄铁矿分为普通黄铁矿和胶状黄铁矿两种。前者多呈半自形等轴粒状或不规则团块

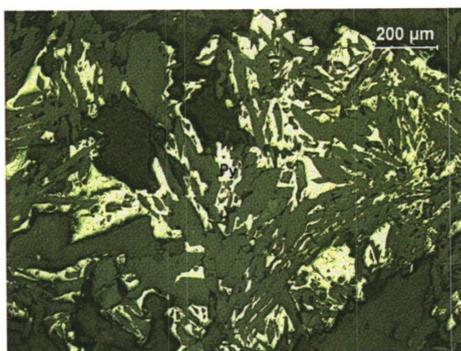
状、细脉状集合体沿磁铁矿粒间及裂隙充填而构成粒状镶嵌结构或似网格状结构，部分呈针状、纤维状沿脉石粒间分布（照片 19、照片 20、照片 21），集合体粒度变化极大，粗者可至 1.5mm 左右，细小者小于 0.01mm，一般 0.02~0.3mm。胶状黄铁矿分布不均匀，环带状构造发育，常呈团块状见于部分矿粒中，可交代普通黄铁矿，沿其裂隙常见褐铁矿化（照片 27），集合体粒度大多在 0.5mm 以上。



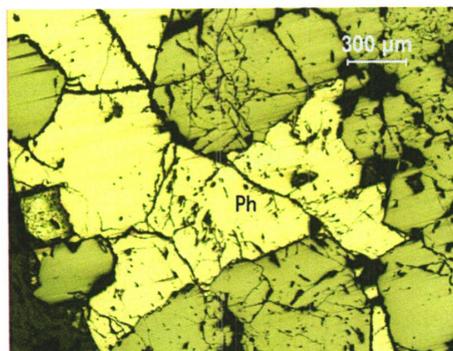
照片 19 粒状黄铁矿 (Py) 沿磁铁矿 (M) 粒间充填，黑色-孔洞 反光



照片 20 微脉状黄铁矿 (黄白色) 沿磁铁矿 (M) 粒间及裂隙充填分布，黑色-孔洞 反光



照片 21 针状、纤维状黄铁矿 (黄白色) 沿脉石粒间分布 反光



照片 22 磁黄铁矿 (Ph) 集合体沿磁铁矿 (M 棕灰白色) 粒间充填，黑色-孔洞 反光

磁黄铁矿 半自形板片状，集合体为不规则状，常沿磁铁矿粒间充填，少数嵌布在磁铁矿粒间的脉石中（照片 22），集合体粒度细小者小于 0.04mm，一般 0.1~0.5mm 不等。与闪锌矿、黄铁矿等其它金属硫化物相比，磁黄铁矿与磁铁矿的嵌连关系相对较简单。

脉石矿物 矿石中脉石矿物主要是阳起石、透闪石和普通角闪石，次为绿泥石、石英、长石和黑云母。其中闪石类矿物常呈自形、半自形柱粒状，集合体为不规则的纤维状、放射状和束状，它们大多沿金属矿物粒间分布，少数呈包裹体嵌布在黄铜矿内部或与黄铁矿混杂交生（照片 21）。石英、长石及黑云母则呈星散状与闪石类矿物混杂交生，局部可发生绿泥石化或褐铁矿化。

3.4 主要金属矿物的嵌布粒度

矿石中主要目的矿物的粒度组成及其分布特点对确定磨矿细度和制订合理的选矿工艺流程有着直接的影响。为此,在显微镜下对矿石中磁铁矿(包括半假象-假象赤铁矿)、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿(包括磁黄铁矿)的嵌布粒度进行了统计,结果列于表 3.6。

由表 3.6 可知,矿石中各种金属矿物的嵌布粒度粗细不一,其中磁铁矿和黄铁矿分别属中粒和中细粒嵌布的范畴,而闪锌矿则具细粒嵌布的特征,比较而言,方铅矿的粒度更加细小。单纯从嵌布粒度来看,在-0.15mm 的磨矿细度条件下(-0.074mm 占 75%左右),矿石中 95%左右的磁铁矿和黄铁矿均可获得解离。

表 3.6 主要金属矿物的嵌布粒度

粒级 (mm)	磁铁矿		闪锌矿		方铅矿		黄铁矿	
	分布率 /%	累计分 布率/%	分布率 /%	累计分 布率/%	分布率 /%	累计分 布率/%	分布率 /%	累计分 布率/%
-3.30+2.33	5.50	5.50	/	/	/	/	/	/
-2.33+1.05	9.22	14.72	/	/	/	/	/	/
-1.65+1.17	14.29	29.01	/	/	/	/	12.19	12.19
-1.17+0.83	23.06	52.07	/	/	/	/	15.48	27.67
-0.83+0.59	16.51	68.58	7.51	7.51	/	/	20.71	48.38
-0.59+0.42	14.30	82.88	15.49	23.00	/	/	18.34	66.72
-0.42+0.30	8.93	91.81	27.71	50.71	11.18	11.18	12.36	79.08
-0.30+0.21	5.15	96.96	18.83	69.54	9.65	20.83	9.67	88.75
-0.21+0.15	1.96	98.92	13.26	82.80	11.82	32.65	5.84	94.59
-0.15+0.105	0.67	99.59	9.50	92.30	14.19	46.84	2.46	97.05
-0.105+0.074	0.23	99.82	3.74	96.04	19.24	66.08	1.24	98.29
-0.074+0.052	0.09	99.91	2.10	98.14	10.47	76.55	0.69	98.98
-0.052+0.037	0.05	99.96	1.03	99.17	8.65	85.20	0.42	99.40
-0.037+0.026	0.03	99.99	0.48	99.65	5.72	90.92	0.27	99.67
-0.026+0.019	0.01	100.00	0.21	99.86	3.08	94.00	0.19	99.86
-0.019+0.013	/	/	0.09	99.95	2.42	96.42	0.10	99.96
-0.013+0.010	/	/	0.04	99.99	1.95	98.37	0.03	99.99
-0.010	/	/	0.01	100.00	1.63	100.00	0.01	100.00

3.5 本章小结

(1) 该矿石属一定程度氧化的含铅锌低磷富硫磁铁矿矿石。

(2) 矿石中铁矿物主要是磁铁矿，次为半假象-假象赤铁矿和褐铁矿；金属硫化物包括闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、铜蓝、黄铁矿和磁黄铁矿，并伴随出现一定数量的菱锌矿、铁酸锌、白铅矿和铅铁矾等铅锌氧化物；脉石矿物以角闪石类矿物居多。

(3) 磁铁矿多呈致密块状集合体产出，部分呈稠密-中等稠密浸染状和稀疏-星散浸染状与脉石矿物交生。矿石中闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿等金属硫化物大多数呈不规则团块状沿磁铁矿粒间充填。其中矿石中方铅矿与磁铁矿的镶嵌关系较为简单，未发现方铅矿呈微脉状交代磁铁矿的现象；而闪锌矿与磁铁矿镶嵌关系较复杂，常呈细脉状沿磁铁矿裂隙分布而构成似网格状结构，在少数孔洞或裂隙较发育的矿石中，闪锌矿由于氧化而蚀变形成菱锌矿，这部分菱锌矿除发现与方铅矿混杂交生外，在少数磁铁矿中亦发现少量锌以微粒菱锌矿产出；矿石中亦含有少量磁性矿物铁酸锌，这部分锌也是磁、浮工艺获得的铁精矿中锌含量偏高的主要原因。

(4) 矿石中主要金属矿物的嵌布粒度分析结果表明，该矿石中磁铁矿和黄铁矿粒度属中粒和中细粒范畴，方铅矿、闪锌矿粒度属细粒范畴。单纯从嵌布粒度来看，在-0.074mm 占 75%的磨矿细度条件下，矿石中 95%左右的磁铁矿和黄铁矿均可获得解离，而铅、锌粒度细小，需进一步细磨。锌矿物与磁铁矿复杂的镶嵌关系使通过传统选矿方法获得极低锌含量的优质铁精矿较为困难。

第四章 提铁降杂制备超纯铁精矿工艺技术研究

工艺矿物学研究结果表明,该铁矿属于一定程度氧化的含铅、锌、硫低磷磁铁矿矿石。铁矿物主要是磁铁矿,可通过弱磁选可获得高品位铁精矿。矿石中其他杂质如 SiO_2 、P 等含量均很低,对矿石经磨矿、一次磁选获得的磁选粗精矿进行化验分析,分析结果见表 4.1。

表 4.1 磁选粗精矿各指标含量 (%)

含量	Fe	S	Pb	Zn	SiO_2	P	Cu	As
磁选粗精矿	71.04	0.53	0.085	0.138	0.45	0.011	0.005	0.01

由表 4.1 可知,矿石经一次磁选获得的粗精矿中, SiO_2 、P、Cu 含量均已经很低,达到了直接还原炼钢的超纯铁精矿质量要求。而铁精矿中 S、Pb、Zn 品位较高,是该矿石首要脱除的杂质元素。因此,本课题主要是针对如何降低铁精矿中 S、Pb、Zn 这三种杂质元素进行工艺技术研究。

本课题试验矿样中伴生铅、锌、硫等矿物,其中部分铅锌嵌布粒度很细,与磁铁矿形成连生体,必须细磨才能解离。在细磨条件下,通过磁选,可有效脱除矿石中非磁性矿物,如绝大部分的闪锌矿、方铅矿、黄铁矿及脉石矿物等。矿石中的磁黄铁矿、铁酸锌属于磁性矿物,磁选很难使其与磁铁矿分离;采用反浮选可有效去除铁精矿中的磁黄铁矿以及部分铅、锌等硫化矿,而矿石中含锌矿物嵌布粒度细,且铁酸锌含量很低,采用“磁选-反浮选”的选矿工艺也很难降这部分锌脱除,从而使铁精矿中锌含量偏高。为此,采用硫酸酸洗的浸出方法来溶出这部分锌。

因此,针对这种含铅、锌、硫、低磷的磁铁矿,提出了“磁选-反浮选-酸洗”选冶联合工艺流程,并对铁精矿酸洗前“磁选-反浮选”工艺进行试验研究。

4.1 工艺流程探索试验研究

4.1.1 “磨矿-磁选-反浮选”工艺

为考察原矿磨矿细度对磁浮流程提铁降杂的影响,进行了原矿磨矿细度试验,试验流程见图 4.1,试验结果见表 4.2。

由表 4.2 可知,磨矿细度越细,铁精矿中 S、Zn、Pb 品位越低。当磨矿细度为-200 目(-0.074mm)占 91.99%时,铁精矿中 S、Pb、Zn 品位分别为 0.10%、0.045%、0.087%,Zn、Pb 品位仍高于 0.04%的指标要求。

表 4.2 磨矿细度试验结果

磨矿细度 (-0.074mm) /%	产品 名称	产率/%	品 位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
68.66	铁精矿	70.45	70.94	0.16	0.071	0.131	85.30	3.27	12.59	6.94
	尾 矿	29.55	29.15	11.29	1.183	4.188	14.70	96.73	87.41	93.06
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
80.13	铁精矿	68.04	71.25	0.14	0.056	0.116	83.18	2.76	9.53	5.93
	尾 矿	31.96	30.83	10.50	1.132	3.915	16.82	97.24	90.47	94.07
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
85.36	铁精矿	66.79	71.34	0.12	0.050	0.10	81.32	2.32	8.35	5.02
	尾 矿	33.21	32.96	10.15	1.104	3.804	18.68	97.68	91.65	94.98
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
91.99	铁精矿	65.84	71.40	0.10	0.045	0.087	80.24	1.91	7.41	4.31
	尾 矿	34.16	33.89	9.91	1.084	3.726	19.76	98.09	92.59	95.69
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

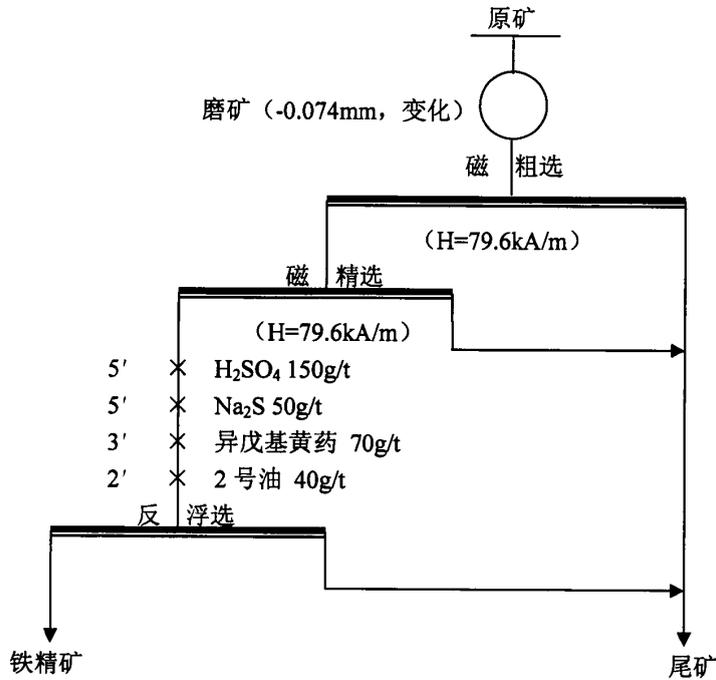


图 4.1 “磨矿-磁选-反浮选”工艺流程

4.1.2 “磨矿-磁选-反浮选-磁选”工艺

在磁选铁精矿反浮选试验中发现，经反浮选脱硫后，铁精矿中析出许多微细的红色矿物，经化验分析，这些红色矿物中含 Zn 品位达 1.5%，这可能是由于磁选铁精矿中 Zn 未充分解离，在浮选机高速搅拌的擦洗作用下，仍与磁铁矿粒连

生的部分锌被剥离，而这部分微细粒含锌矿物用反浮选很难得到脱除。因此，铁精矿反浮选后需增加磁选作业。试验流程见图 4.2，“磨矿-磁选-反浮选-磁选”工艺磨矿细度试验结果见表 4.3。

表 4.3 磨矿细度试验结果

磨矿细度 (-0.074mm) /%	产品 名称	产率/%	品位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
68.66	铁精矿	70.15	71.04	0.15	0.065	0.124	85.06	3.05	11.40	6.54
	尾矿	29.85	29.33	11.205	1.187	4.164	14.94	96.95	88.60	93.46
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
80.13	铁精矿	67.7	71.30	0.13	0.05	0.11	82.39	2.55	8.46	5.60
	尾矿	32.30	31.95	10.409	1.134	3.887	17.61	97.45	91.54	94.40
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.410	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
85.36	铁精矿	66.45	71.37	0.11	0.045	0.092	80.94	2.12	7.48	4.60
	尾矿	33.55	33.28	10.065	1.103	3.782	19.06	97.88	92.52	95.40
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
91.99	铁精矿	65.41	71.42	0.10	0.04	0.076	79.73	1.90	6.54	3.74
	尾矿	34.59	34.33	9.785	1.081	3.701	20.27	98.10	93.46	96.26
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

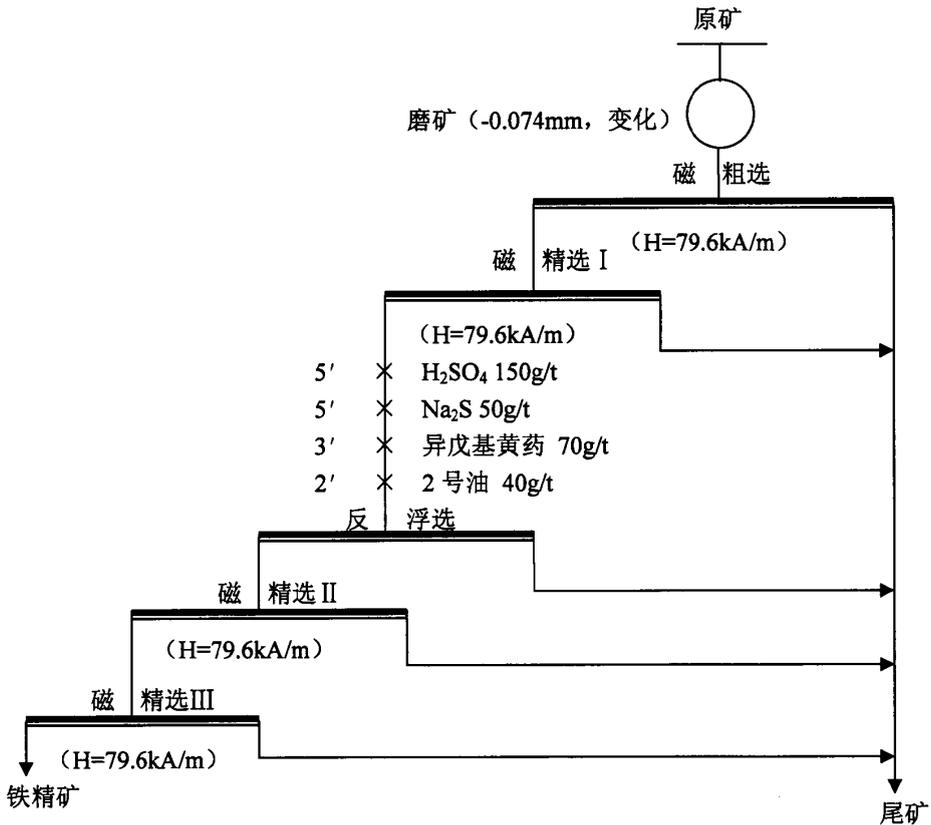


图 4.2 “磨矿-磁选-反浮选-磁选”工艺流程

由表 4.3 可知，铁精矿反浮选后增加两次磁选作业后，铁精矿中 S、Zn、Pb 品位得到进一步降低，但 Zn、Pb 含量仍高于 0.04% 的指标要求。可见采用一段磨矿的工艺流程很难获得 Zn、Pb 品位低于 0.04% 的超纯铁精矿。因此，考虑采用磁选铁精矿再磨工艺。

4.1.3 “磨矿-磁选-再磨-反浮选”工艺

试验流程见图 4.3，磁选铁精矿再磨细度试验结果见表 4.4。

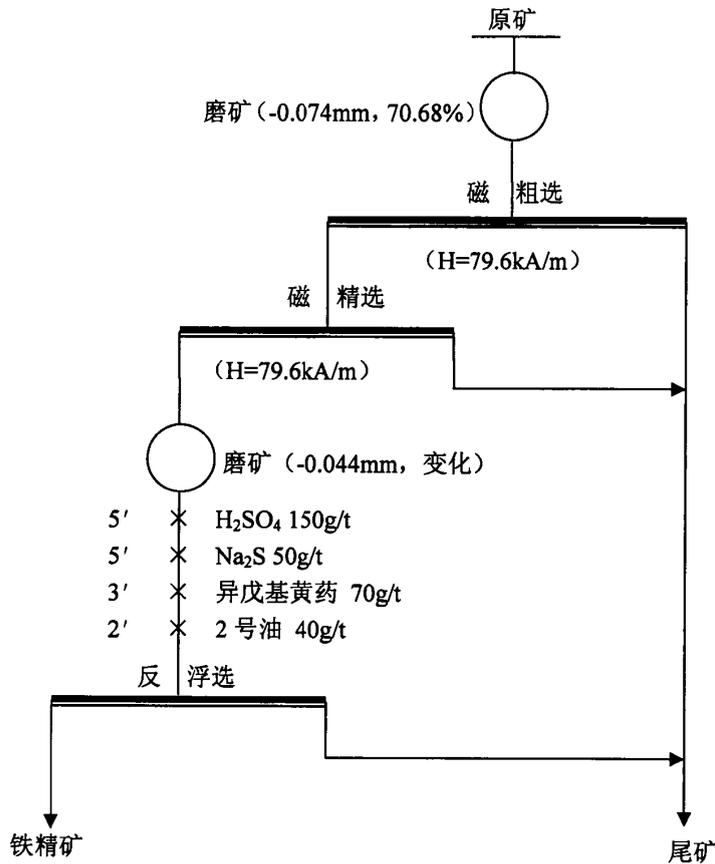


图 4.3 “磨矿-磁选-再磨-反浮选”工艺流程

由表 4.4 试验结果可知，随着磁选铁精矿再磨细度的增加，铁精矿中 S、Zn、Pb 品位逐渐降低。当再磨细度为 -0.044mm 占 91.23% 时，铁精矿中 S、Zn、Pb 品位分别为 0.10%、0.038% 和 0.08%，铁精矿中 Zn 品位仍远高于 0.04%。试验结果和现象表明，在合适的磨矿细度下，采用磁选降铅、反浮选脱硫均获得较好的效果，而反浮选对铁精矿中锌的去除效果不明显。

表 4.4 磨矿细度试验结果

磨矿细度 (-0.044mm) /%	产品 名称	产率/%	品 位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
59.34	铁精矿	67.38	71.41	0.14	0.048	0.11	82.12	2.73	8.09	5.57
	尾 矿	32.62	32.11	10.287	1.127	3.850	17.88	97.27	91.91	94.43
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
65.60	铁精矿	66.95	71.47	0.13	0.046	0.106	81.67	2.52	7.70	5.34
	尾 矿	33.05	32.50	10.175	1.117	3.809	18.33	97.48	92.30	94.66
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.410	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
76.80	铁精矿	66.71	71.56	0.11	0.042	0.10	81.48	2.13	7.00	5.02
	尾 矿	33.29	32.60	10.143	1.117	3.795	18.52	97.87	93.00	94.98
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
85.13	铁精矿	66.61	71.58	0.10	0.04	0.085	81.38	1.93	6.66	4.26
	尾 矿	33.39	32.68	10.133	1.118	3.814	18.62	98.07	93.34	95.74
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
91.23	铁精矿	66.57	71.60	0.10	0.038	0.08	81.35	1.93	6.32	4.00
	尾 矿	33.43	32.68	10.121	1.121	3.819	18.65	98.07	93.68	96.00
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

4.1.4 “磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺

采用“磨矿-磁选-再磨-反浮选”试验流程,当再磨细度为-0.044mm占91.23%时,铁精矿中Pb品位才略低于0.04%,为了进一步降低铁精矿中的Pb品位,再磨后增加两次磁选作业,试验流程见图4.4,再磨细度试验结果见表4.5。

表 4.5 磨矿细度试验结果

磨矿细度 (-0.044mm) /%	产品 名称	产率/%	品 位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
59.34	铁精矿	66.87	71.60	0.14	0.045	0.096	81.72	2.71	7.52	4.83
	尾 矿	33.13	32.33	10.131	1.117	3.821	18.28	97.29	92.48	95.17
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
65.60	铁精矿	66.74	71.67	0.13	0.041	0.09	81.64	2.51	6.84	4.52
	尾 矿	33.26	32.34	10.112	1.120	3.818	18.36	97.49	93.16	95.48
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.410	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
76.80	铁精矿	66.40	71.78	0.10	0.030	0.057	81.35	1.92	4.98	2.85
	尾 矿	33.60	32.52	10.070	1.131	3.846	18.65	98.08	95.02	97.15
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
85.13	铁精矿	66.36	71.79	0.11	0.028	0.081	81.31	2.12	4.65	4.04
	尾 矿	33.64	32.55	10.039	1.134	3.794	18.69	97.88	95.35	95.96
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
91.23	铁精矿	66.27	71.79	0.10	0.028	0.078	81.20	1.92	4.64	3.89
	尾 矿	33.73	32.66	10.032	1.131	3.790	18.80	98.08	95.36	96.11
	原 矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 4.5 可知，采用“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺，获得的铁精矿中 S、Pb 含量均达到要求，特别是铁精矿中 Pb 含量降低明显，当再磨细度为 -0.044mm 占 76.80%时，获得的铁精矿中 Pb 品位仅 0.030%。因此，以“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺作为原则流程进行后续试验。

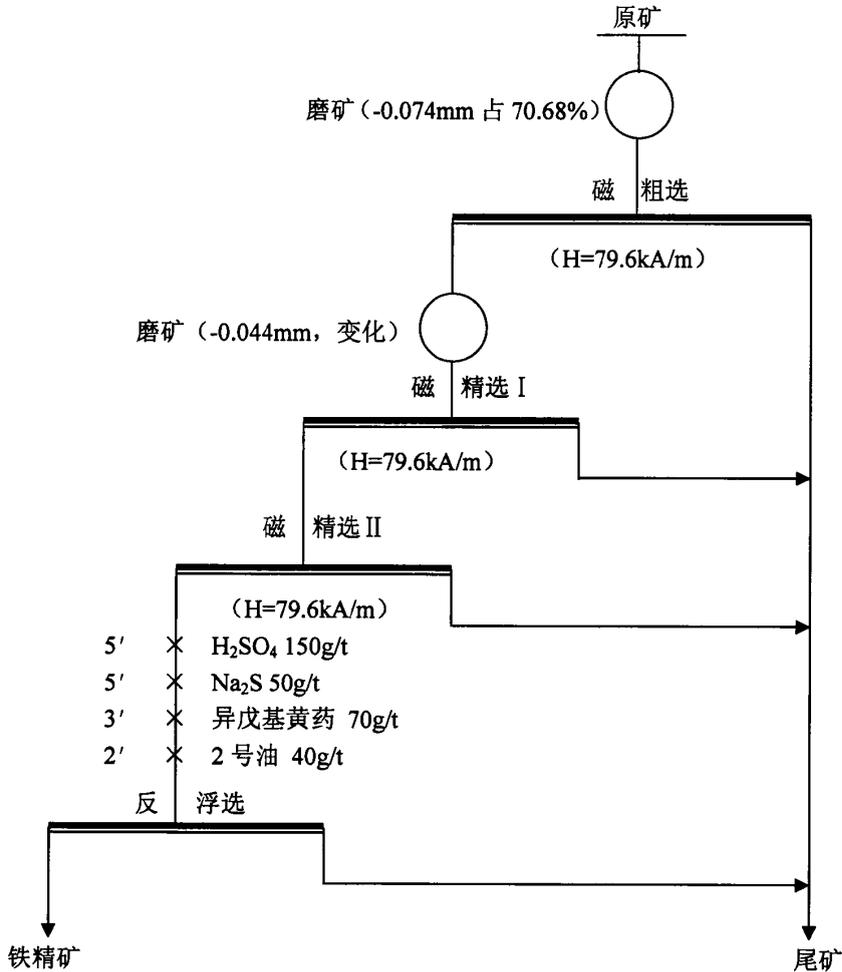


图 4.4 “磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺流程

4.2 磁选降杂试验研究

4.2.1 原矿磨矿细度对磁粗选降杂的影响

为了考察原矿磨矿细度对磁选粗选降杂的影响，在磁场强度为 47.77kA/m，给矿浓度为 20%条件下，进行了原矿磨矿细度试验，试验结果见表 4.6，试验流程见图 4.5。

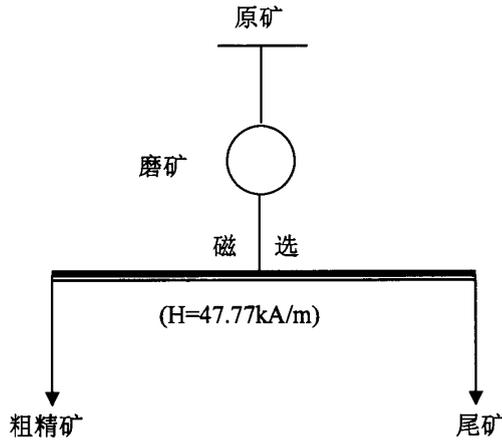


图 4.5 原矿磨矿细度试验流程

表 4.6 磨矿细度试验结果

磨矿细度 (-0.074mm) %	产品名称	产率/%	品位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
68.66	粗精矿	72.99	70.71	0.98	0.11	0.24	88.09	20.73	20.07	13.17
	尾矿	27.01	25.84	10.125	1.184	4.276	11.91	79.27	79.93	86.83
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
73.23	粗精矿	72.69	70.89	0.870	0.076	0.190	87.95	18.33	13.47	10.38
	尾矿	27.31	25.85	10.317	1.299	4.364	12.05	81.67	86.53	89.62
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.410	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
80.13	粗精矿	72.47	71.05	0.790	0.069	0.138	87.88	16.59	12.50	7.52
	尾矿	27.53	25.79	10.452	1.271	4.468	12.12	83.41	87.50	92.48
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
85.36	粗精矿	70.45	71.14	0.680	0.061	0.120	85.54	13.89	10.74	6.36
	尾矿	29.55	28.67	10.054	1.208	4.215	14.46	86.11	89.26	93.64
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
91.99	粗精矿	69.93	71.20	0.570	0.058	0.110	84.98	11.55	10.14	5.78
	尾矿	30.070	29.27	10.148	1.195	4.167	15.02	88.45	89.86	94.22
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 4.6 可知，随着磨矿细度的增加，磁选粗精矿中铁品位逐渐升高，回收率逐渐下降；而精矿中 S、Pb、Zn 品位也逐渐降低，当磨矿细度为-0.074mm 占 80.13% 时，精矿 Fe 品位为 71.05%，Fe 回收率为 87.88%，精矿中 S、Pb、Zn 品位分别为 0.79%、0.069%、0.138%。若增加磨矿细度至 0.074mm 占 91.99% 时，铁精矿中 S、Pb、Zn 品位略有下降，分别降至 0.57%、0.058%、0.110%，但 Fe 回收率也降低至 84.98%。综合考虑，确定原矿磨矿细度-0.074mm 占 80.13%。

4.2.2 磁场强度对磁粗选降杂的影响

在原矿磨矿细度为-0.074mm 占 80.13%，给矿浓度为 20%条件下，进行磁粗选磁场强度试验，试验结果见表 4.7。

表 4.7 磁场强度试验结果

磁场强度 (kA/m)	产品 名称	产率 /%	品 位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
31.85	粗精矿	65.12	71.61	0.56	0.051	0.11	79.59	10.57	8.30	5.39
	尾矿	34.88	34.28	8.846	1.052	3.608	20.41	89.43	91.70	94.61
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
47.77	粗精矿	69.93	71.16	0.610	0.055	0.128	84.93	12.36	9.38	6.73
	尾矿	30.07	29.36	10.055	1.236	4.125	15.07	87.64	90.62	93.27
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.410	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
63.69	粗精矿	70.65	71.11	0.690	0.060	0.134	85.75	14.13	10.60	7.12
	尾矿	29.35	28.45	10.094	1.218	4.209	14.25	85.87	89.40	92.88
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
79.60	粗精矿	72.47	71.05	0.790	0.069	0.138	87.88	16.59	12.50	7.52
	尾矿	27.53	25.79	10.452	1.271	4.468	12.12	83.41	87.50	92.48
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
95.54	粗精矿	72.55	70.98	0.850	0.084	0.160	87.89	17.87	15.24	8.73
	尾矿	27.45	25.84	10.322	1.235	4.422	12.11	82.13	84.76	91.27
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 4.7 可知，随着粗选磁场强度由 31.85 kA/m 增加到 95.54 kA/m，铁精矿 Fe 品位由 71.61% 下降至 70.98%，Fe 的回收率由 79.59% 上升至 87.89%。同时，铁精矿中 S、Pb、Zn 品位也逐渐升高，其中 S 品位由 0.56% 上升至 0.85%，Pb 品位由 0.051% 上升至 0.084%，Zn 品位由 0.11% 上升至 0.16%。铁精矿中杂质含量随磁场强度的增加而升高，其主要原因是磁选过程中，磁场强度越大，磁团聚现象越严重，磁铁矿颗粒夹杂也越严重。综合考虑，磁场强度取 79.6kA/m。

4.2.3 给矿浓度对磁粗选降杂的影响

在原矿磨矿细度为-0.074mm 占 80.13%和磁选强度为 79.6kA/m 条件下，进行磁粗选给矿浓度试验，试验结果见表 4.8。

由表 4.8 可知，随着给矿浓度由 5% 增加 30%，铁精矿 Fe 品位由 71.45% 下降至 70.87%，Fe 的回收率由 86.28% 上升至 87.91%，同时，铁精矿中 S、Pb、Zn 含量也逐渐升高，其中 S 品位由 0.52% 上升至 0.85%，Pb 品位由 0.055% 上升至 0.083%，Zn 品位由 0.10% 上升至 0.16%。磁选给矿浓度的增加，铁精矿 Fe 品位和回收率变化并不大，但铁精矿中 S、Pb、Zn 含量明显升高，说明低浓度给矿对磁选脱除 S、Pb、Zn 有利，但太低的给矿浓度，又使磁选机生产效率降低。

综合考虑，给矿浓度以 20%为宜。

表 4.8 磁粗选给矿浓度试验结果

给矿浓度 /%	产品名称	产率 /%	品位/%				回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
5	粗精矿	70.75	71.45	0.52	0.055	0.1	86.28	10.66	9.73	5.32
	尾矿	29.25	27.48	10.537	1.234	4.305	13.72	89.34	90.27	94.68
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
10	粗精矿	70.93	71.35	0.580	0.059	0.120	86.38	11.92	10.21	6.40
	尾矿	29.07	27.46	10.453	1.266	4.282	13.62	88.08	89.79	93.60
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.410	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
15	粗精矿	71.24	71.09	0.640	0.063	0.120	86.44	13.22	11.22	6.43
	尾矿	28.76	27.63	10.411	1.235	4.327	13.56	86.78	88.78	93.57
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
20	粗精矿	72.47	71.05	0.790	0.069	0.138	87.88	16.59	12.50	7.52
	尾矿	27.53	25.79	10.452	1.271	4.468	12.12	83.41	87.50	92.48
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00
30	粗精矿	72.68	70.87	0.850	0.083	0.160	87.91	17.91	15.08	8.74
	尾矿	27.32	25.92	10.367	1.243	4.443	12.09	82.09	84.92	91.26
	原矿	100.00	58.59	3.450	0.400	1.330	100.00	100.00	100.00	100.00

4.2.4 磁粗精矿再磨细度对磁精选降杂的影响

在磁场强度均为 79.6kA/m，给矿浓度为 20%的条件下，进行磁选粗精矿（给矿）再磨细度试验，试验结果见表 4.9。试验流程见图 4.6。

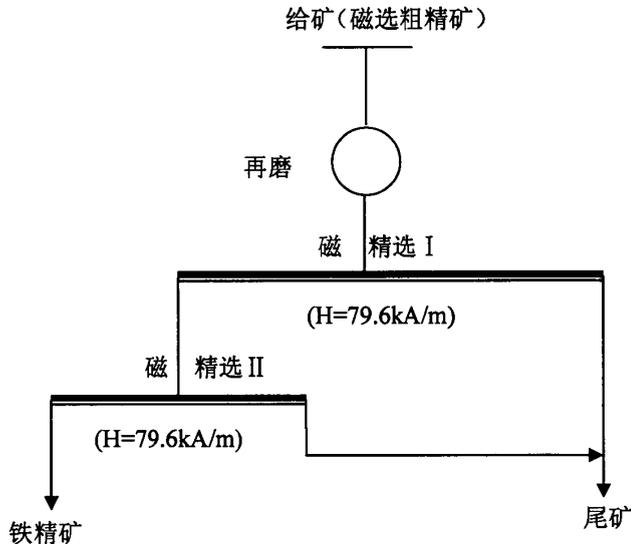


图 4.6 再磨细度试验流程

表 4.9 再磨细度试验结果

磨矿细度 (-0.044mm) / %	产品名称	作业产 率/ %	品位/ %				作业回收率/ %			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
59.34	铁精矿	96.78	71.38	0.45	0.047	0.11	97.23	55.13	65.92	77.14
	尾矿	3.22	61.13	11.009	0.730	0.980	2.77	44.87	34.08	22.86
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
65.60	铁精矿	96.36	71.40	0.430	0.043	0.091	96.83	52.45	60.05	63.54
	尾矿	3.64	61.79	10.320	0.757	1.382	3.17	47.55	39.95	36.46
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
76.80	铁精矿	96.23	71.45	0.400	0.037	0.078	96.77	48.72	51.60	54.39
	尾矿	3.77	60.84	10.745	0.886	1.670	3.23	51.28	48.40	45.61
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
85.13	铁精矿	95.06	71.48	0.380	0.035	0.076	95.64	45.73	48.22	52.35
	尾矿	4.94	62.78	8.680	0.723	1.331	4.36	54.27	51.78	47.65
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
91.99	铁精矿	94.21	71.53	0.370	0.031	0.075	94.85	44.12	42.33	51.20
	尾矿	5.79	63.24	7.624	0.687	1.163	5.15	55.88	57.67	48.80
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 4.9 可知, 随着再磨细度增加铁精矿 Fe 品位和回收率变化不大, 铁精矿中 S、Pb、Zn 品位逐渐下降; 当再磨细度由-0.044mm 占 59.34% 增加到-0.044mm 占 76.80% 时, S 品位由 0.45% 下降至 0.40%, Pb 品位由 0.047% 下降至 0.037%, Zn 品位由 0.11% 下降至 0.078%, 当磨矿细度继续增加至-0.044mm 占 91.99% 时, S 品位下降至 0.37%; Pb 品位下降至 0.031%; Zn 品位下降至 0.075%; 相对来说, 随着磨矿细度的增加, 铁精矿中 S、Pb 品位下降较多, 而 Zn 品位略有降低。这是因为在细磨条件下, 矿石中黄铁矿已充分解离, 虽然铅矿物嵌布粒度很细, 但它与磁铁矿嵌布关系简单, 通过磁选可使其有效脱除。而矿石中锌的嵌布粒度细, 与磁铁矿嵌布关系密切, 且含有的磁黄铁矿和铁酸锌属磁性矿物, 磁选很难脱除。因此, 综合考虑, 再磨细度以-0.044mm 占 76.80% 为宜。

4.2.5 磁场强度对磁精选降杂的影响

在磁粗精矿再磨细度为-0.044mm 占 76.80%、给矿浓度为 20% 的条件下, 进行磁精选磁场强度试验 (两次磁精选的磁场强度相同), 试验结果见表 4.10。试验流程见图 4.6。

由表 4.10 可知, 随着磁场强度的增加, 铁精矿中 S、Pb、Zn 品位也逐渐升高, 当磁场强度为 47.77 kA/m~79.90 kA/m 时, 铁精矿综合指标差不多, 当磁场强度为 79.60 kA/m 时, 铁精矿中 Pb 品位 \leq 0.04%, 而当磁场强度增加至 95.54 kA/m 时, 铁精矿中 S、Pb、Zn 含量明显增加。因此, 磁精选磁场强度以 47.77 kA/m~

79.90 kA/m 为宜, 本试验磁精选磁场强度取 63.69 kA/m。

表 4.10 磁精选磁场强度试验结果

磁场强度 (kA/m)	产品 名称	作业产率 /%	品位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
31.85	铁精矿	93.78	71.6	0.38	0.031	0.072	94.51	45.11	42.13	48.93
	尾矿	6.22	62.76	6.972	0.642	1.133	5.49	54.89	57.87	51.07
	给矿	100	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
47.77	铁精矿	95.36	71.50	0.390	0.034	0.075	95.96	47.08	46.99	51.83
	尾矿	4.64	61.80	9.011	0.788	1.433	4.04	52.92	53.01	48.17
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
63.69	铁精矿	96.11	71.46	0.390	0.036	0.077	96.66	47.45	50.14	53.63
	尾矿	3.89	60.92	10.673	0.884	1.645	3.34	52.55	49.86	46.37
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
79.60	铁精矿	96.64	71.34	0.410	0.040	0.086	97.03	50.15	56.02	60.22
	尾矿	3.36	62.71	11.720	0.903	1.634	2.97	49.85	43.98	39.78
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
95.54	铁精矿	97.21	71.23	0.470	0.051	0.102	97.46	57.83	71.85	71.85
	尾矿	2.79	64.78	11.940	0.696	1.392	2.54	42.17	28.15	28.15
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00

4.2.6 给矿浓度对磁精选降杂的影响

磁粗精矿再磨细度为-0.044mm 占 76.80%，磁场强度均为 63.69kA/m，给矿浓度试验结果见表 4.11。试验流程见图 4.6。

表 4.11 磁精选给矿浓度试验结果

给矿浓 度/%	产品 名称	作业产率 /%	品位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
5	铁精矿	93.74	71.62	0.32	0.028	0.062	94.49	37.97	38.04	42.12
	尾矿	6.26	62.52	7.828	0.683	1.276	5.51	62.03	61.96	57.88
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
10	铁精矿	94.84	71.54	0.340	0.031	0.067	95.49	40.82	42.61	46.05
	尾矿	5.16	62.04	9.061	0.767	1.443	4.51	59.18	57.39	53.95
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
15	铁精矿	95.94	71.46	0.370	0.034	0.072	96.49	44.93	47.27	50.06
	尾矿	4.06	61.36	10.715	0.896	1.698	3.51	55.07	52.73	49.94
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
20	铁精矿	96.24	71.44	0.410	0.038	0.078	96.77	49.95	53.00	54.40
	尾矿	3.76	61.07	10.516	0.862	1.674	3.23	50.05	47.00	45.60
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00
30	铁精矿	96.35	71.42	0.460	0.043	0.086	96.85	56.10	60.04	60.04
	尾矿	3.65	61.28	9.501	0.755	1.511	3.15	43.90	39.96	39.96
	给矿	100.00	71.05	0.790	0.069	0.138	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 4.11 可知,磁精选给矿浓度越高,磁选除杂越严重,当给矿浓度为 30% 时,铁精矿中 S、Pb、Zn 品位分别为 0.46%、0.043%、0.086%;而当给矿浓度为 5% 时,S、Pb、Zn 品位分别为 0.32%、0.028%、0.062%。由此可见,低浓度给矿对磁选除杂有利。这主要是因为给矿浓度越低,矿物颗粒在水中分散性越好,磁选形成的磁团聚夹杂越少,S、Pb、Zn 的非磁性矿物更易于在磁选中脱除;而过低的给矿浓度会极大地降低磁选机的生产效率,增加运行成本。因此,综合考虑,磁选精选给矿浓度以 10%~20% 为宜,本试验磁精选给矿浓度取 10%。

4.3 反浮选脱硫降杂试验研究

原矿经弱磁选分选后,磁选铁精矿中 S 品位为 0.37% 左右、Pb 品位为 0.03% 左右、Zn 品位为 0.07% 左右,通过镜下分析,磁选铁精矿中硫基本上以磁黄铁矿为主,黄铁矿较少,磁选铁精矿中黄铁矿出现的频率明显低于磁黄铁矿。在磁选铁精矿中黄铁矿主要以单体粒状和呈似胶结物沿碎裂状磁铁矿粒间充填交代构成交生关系的复杂连生体为主,粒度在 0.01~0.07mm,而磁黄铁矿基本上均为单体粒状,极少与磁铁矿或其它金属硫化物连生,粒度一般在 0.02~0.08mm。由于磁选铁精矿中铅、锌含量很低,镜下几乎看不到铅、锌矿物。但原矿化学物相结果表明,该矿石中有铁酸锌存在,而铁酸锌属磁性矿物,其比磁化系数为 $692310^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$,磁选较难分离。而锌矿物与磁铁矿嵌布关系比较密切、磁选后铁精矿中锌含量又少,反浮选脱锌效果可能不好。因此,磁选铁精矿反浮选作业的重点是脱硫,同时协同浮选降铅、锌。

4.3.1 脱硫药剂组合反浮选降杂探索试验

原矿经磁选选铁后,磁选铁精矿中硫主要以磁黄铁矿形式存在,而磁黄铁矿的自然可浮性较差,需要活化后才具有较好的可浮性。因此,试验中分别采用硫酸铜(用量 50g/t)+异戊基黄药(用量 70g/t)、硫酸(用量 50g/t)+硫化钠(用量 50g/t)+异戊基黄药(用量 70g/t)、硫酸铜(用量 50g/t)+丁胺黑药(用量 70g/t)、硫酸铜(用量 50g/t)+硫化钠(用量 50g/t)+异戊基黄药(用量 70g/t)等组合药剂进行了浮选脱硫对比试验,起泡剂 2 号油用量均为 40g/t,试验结果见表 4.12。试验流程见图 4.7。

由表 4.12 试验结果可知,由于硫酸铜和硫化钠均能活化磁黄铁矿,试验采用硫酸铜+异戊基黄药、硫酸+硫化钠+异戊基黄药、硫酸铜+丁胺黑药、硫酸铜+硫化钠+异戊基黄药等几种组合药剂进行浮选均获得较好的脱硫指标。但当采用以硫酸为调整剂、硫化钠为活化剂、异戊基黄药为捕收剂时,反浮选降锌效果略好,磁选铁精矿浮选脱硫后最终可获得 S 品位 0.10%、Pb 品位 0.028%、Zn 品位 0.055% 的超纯铁精矿。综合考虑,采用硫酸+硫化钠作为磁选铁精矿浮选脱硫的

活化剂。

表 4.12 不同药剂组合反浮选比对试验结果

药剂组合	产品名称	作业产率/%	品位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
硫酸铜+	铁精矿	95.50	71.56	0.11	0.029	0.058	95.63	28.39	81.46	76.93
异戊基黄	尾矿	4.50	69.338	5.888	0.140	0.369	4.37	71.61	18.54	23.07
药	给矿	100.00	71.46	0.37	0.034	0.072	100.00	100.00	100.00	100.00
硫酸+硫	铁精矿	95.83	71.79	0.1	0.028	0.055	96.27	25.22	78.92	72.20
化钠+异	尾矿	4.17	63.876	6.815	0.172	0.487	3.73	74.78	21.08	27.80
戊基黄药	给矿	100.00	71.46	0.38	0.034	0.073	100.00	100.00	100.00	100.00
硫酸铜+硫	铁精矿	95.80	71.8	0.096	0.028	0.056	96.26	24.86	76.64	73.49
化钠+异戊	尾矿	4.20	63.705	6.620	0.195	0.461	3.74	75.14	23.36	26.51
基黄药	给矿	100.00	71.46	0.37	0.035	0.073	100.00	100.00	100.00	100.00
硫酸铜+	铁精矿	94.56	71.7	0.1	0.028	0.057	94.89	26.27	75.65	75.91
丁胺黑药	尾矿	5.44	67.104	4.879	0.157	0.314	5.11	73.73	24.35	24.09
	给矿	100.00	71.45	0.36	0.035	0.071	100.00	100.00	100.00	100.00

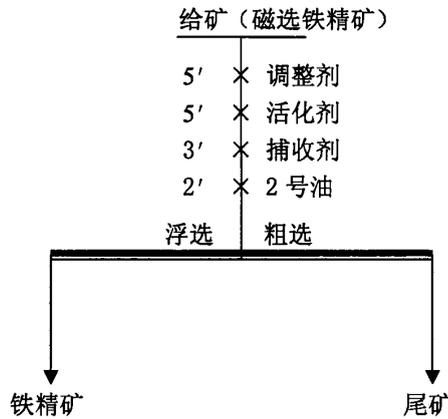


图 4.7 磁选铁精矿浮选脱硫试验流程

4.3.2 矿浆 pH 值对反浮选降杂的影响

试验中采用硫酸和氢氧化钠调节矿浆 pH 值，粗选时硫化钠 50g/t，异戊基黄药 70g/t，2 号油 40g/t，精选时捕收剂和起泡剂用量减半。试验流程见图 4.8，试验结果见表 4.13。

由表 4.13 可知，浮选矿浆 pH 值对铁精矿脱硫有较大影响，当浮选矿浆 pH 值为 6.11 时反浮选脱硫效果较佳；浮选矿浆 pH 值对反浮选降铅影响不大，而对反浮选降锌略有影响，当 pH 值范围在 6.11~9.94 时，浮选铁精矿中锌含量较低，但精矿中 Zn 含量仍高于 0.04%。因此，综合考虑，磁选铁精矿浮选降杂的 pH 值以 6.11 为宜（此时 H₂SO₄ 用量 150g/t）。

表 4.13 浮选 pH 值试验结果

pH 值	产品名称	作业产 率/%	品位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
12.07 (NaOH:200g/t)	铁精矿	97.41	71.72	0.22	0.028	0.067	97.82	57.92	77.93	88.20
	尾矿	2.59	60.14	6.012	0.298	0.337	2.18	42.08	22.07	11.80
	给矿	100.00	71.42	0.37	0.035	0.074	100.00	100.00	100.00	100.00
9.94 (NaOH:100g/t)	铁精矿	97.94	71.71	0.18	0.029	0.06	98.32	47.65	78.90	79.41
	尾矿	2.06	58.12	9.403	0.369	0.740	1.68	52.35	21.10	20.59
	给矿	100.00	71.43	0.37	0.036	0.074	100.00	100.00	100.00	100.00
7.81 (H ₂ SO ₄ :0.00g/t)	铁精矿	98.22	71.70	0.16	0.028	0.06	98.62	44.90	80.89	83.00
	尾矿	1.78	55.41	10.834	0.365	0.678	1.38	55.10	19.11	17.00
	给矿	100.00	71.41	0.35	0.034	0.071	100.00	100.00	100.00	100.00
6.11 (H ₂ SO ₄ :150g/t)	铁精矿	98.98	71.67	0.15	0.029	0.058	99.31	40.13	79.73	76.54
	尾矿	1.02	48.14	21.719	0.715	1.725	0.69	59.87	20.27	23.46
	给矿	100.00	71.43	0.37	0.036	0.075	100.00	100.00	100.00	100.00
4.45 (H ₂ SO ₄ :200g/t)	铁精矿	99.11	71.60	0.26	0.032	0.07	99.39	67.81	90.61	91.29
	尾矿	0.89	49.13	13.743	0.369	0.744	0.61	32.19	9.39	8.71
	给矿	100.00	71.40	0.38	0.035	0.076	100.00	100.00	100.00	100.00

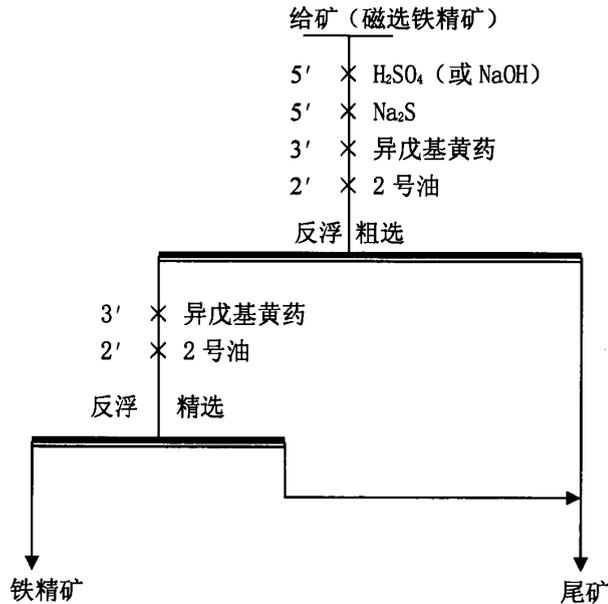


图 4.8 反浮选脱硫除杂试验流程

4.3.3 硫化钠用量对反浮选降杂的影响

试验中采用硫酸调节矿浆 pH 值至 6.11，硫化钠用量在一定范围内变化，粗选时异戊基黄药 70g/t，2 号油 40g/t，精选时捕收剂和起泡剂用量减半。试验流程见图 4.8，试验结果见表 4.14。

在矿物浮选中, 硫化钠不仅具有活化作用, 也具有抑制作用。在磁选铁精矿浮选过程中投加适量的硫化钠, 对黄铁矿、磁黄铁矿均具有较好的活化作用, 可获得良好的浮选脱硫指标。表 4.14 试验结果中, 浮选获得的铁精矿中硫含量随着硫化钠用量的增加先下降、后升高, 说明在磁选铁精矿浮选脱硫过程中, 硫化钠用量不宜太大。在浮选脱硫时铁精矿中铅、锌含量也略有降低, 这主要是因为硫化钠对氧化铅、锌矿的硫化作用。因此, 综合考虑, 硫化钠用量以 50g/t 为宜。

表 4.14 硫化钠用量试验结果

硫化钠 用量(g/t)	产品 名称	作业产 率/%	品 位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
0	铁精矿	97.60	71.72	0.31	0.029	0.063	97.96	81.77	74.48	81.98
	尾矿	2.40	60.89	2.810	0.404	0.563	2.04	18.23	25.52	18.02
	给矿	100.00	71.46	0.370	0.038	0.075	100.00	100.00	100.00	100.00
50	铁精矿	97.94	71.71	0.160	0.026	0.059	98.28	42.35	74.90	80.26
	尾矿	2.06	59.57	10.354	0.414	0.690	1.72	57.65	25.10	19.74
	给矿	100.00	71.46	0.370	0.034	0.072	100.00	100.00	100.00	100.00
75	铁精矿	98.98	71.67	0.160	0.027	0.060	99.27	42.80	78.60	82.48
	尾矿	1.02	51.08	20.748	0.713	1.236	0.73	57.20	21.40	17.52
	给矿	100.00	71.46	0.370	0.034	0.072	100.00	100.00	100.00	100.00
150	铁精矿	98.98	71.67	0.200	0.026	0.060	99.27	53.50	75.69	82.48
	尾矿	1.02	51.08	16.867	0.810	1.236	0.73	46.50	24.31	17.52
	给矿	100.00	71.46	0.370	0.034	0.072	100.00	100.00	100.00	100.00
225	铁精矿	99.11	71.60	0.260	0.028	0.059	99.30	69.64	81.62	81.22
	尾矿	0.89	55.87	12.620	0.702	1.520	0.70	30.36	18.38	18.78
	给矿	100.00	71.46	0.370	0.034	0.072	100.00	100.00	100.00	100.00

4.3.4 异戊基黄药用量对反浮选降杂的影响

试验中硫酸调节矿浆 pH 值 6.11, 硫化钠 50g/t, 粗选时异戊基黄药用量变化, 2 号油 40g/t, 精选时捕收剂和起泡剂用量减半。试验流程见图 4.8, 试验结果见表 4.15。

由表 4.15 试验结果可知, 随着异戊基黄药用量增加, 虽然铁精矿 Fe 回收率略有降低, 但铁精矿脱硫效果显著, 当异戊基黄药用量为 100g/t 时, 铁精矿 S 品位由原来的 0.37% 降至 0.10%, Pb、Zn 品位略有降低, Pb 品位由原来 0.03% 降至 0.028%; Zn 品位由原来 0.065% 降低至 0.055%。继续增加捕收剂用量, 浮选降杂效果变化不大, 因此, 确定粗选时异戊基黄药用量 100g/t, 精选时异戊基黄药用量 50g/t。

表 4.15 捕收剂用量试验结果

捕收剂用量 (g/t)	产品名称	作业产率/%	品位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
25	铁精矿	99.05	71.46	0.25	0.029	0.061	99.08	65.16	77.63	81.65
	尾矿	0.95	69.355	13.934	0.871	1.429	0.92	34.84	22.37	18.35
	给矿	100.00	71.44	0.38	0.037	0.074	100.00	100.00	100.00	100.00
50	铁精矿	97.94	71.67	0.16	0.029	0.06	98.23	41.24	78.90	78.35
	尾矿	2.06	61.476	10.840	0.369	0.788	1.77	58.76	21.10	21.65
	给矿	100.00	71.46	0.38	0.036	0.075	100.00	100.00	100.00	100.00
75	铁精矿	96.42	71.72	0.12	0.028	0.057	96.77	31.27	77.14	73.28
	尾矿	3.58	64.457	7.103	0.224	0.560	3.23	68.73	22.86	26.72
	给矿	100.00	71.46	0.37	0.035	0.075	100.00	100.00	100.00	100.00
100	铁精矿	95.83	71.79	0.10	0.028	0.055	96.27	26.62	76.66	70.28
	尾矿	4.17	63.876	6.335	0.196	0.535	3.73	73.38	23.34	29.72
	给矿	100.00	71.46	0.36	0.035	0.075	100.00	100.00	100.00	100.00
200	铁精矿	93.11	71.9	0.10	0.029	0.055	93.71	24.50	72.98	78.79
	尾矿	6.89	65.224	4.164	0.145	0.200	6.29	75.50	27.02	21.21
	给矿	100.00	71.44	0.38	0.037	0.065	100.00	100.00	100.00	100.00

综上所述,通过磁选铁精矿浮选条件试验,确定了磁选铁精矿最佳浮选条件:
粗浮选: H_2SO_4 150g/t(浮选矿浆 pH 值 6.11), Na_2S 50g/t, 异戊基黄药 100g/t,
2 号油 40g/t;

浮选精选: 异戊基黄药 50g/t, 2 号油 20g/t;

磁选铁精矿在最佳浮选条件下,通过浮选脱硫降杂,可获得 Fe 品位 71.79%,
S、Pb、Zn 品位分别为 0.10%、0.028%、0.055%的铁精矿。

4.4 酸洗降锌试验研究

原矿经磁选、反浮选流程试验后,获得的铁精矿技术指标均达到了试验目的,但铁精矿中 Zn 含量仍大于 0.04%。工艺矿物学研究表明,锌矿物与磁铁矿嵌布关系密切,其中少量锌在磁铁矿内部以微粒菱锌矿呈包裹体形式产出,同时还存在少量的铁酸锌,采用细磨工艺也很难使其充分解离。因此,采用磁选和浮选也很难将这部分锌从铁精矿中脱除。针对铁精矿中锌含量少,但普通选矿方法又难以分离的情况,考虑湿法浸出工艺,利用硫酸酸洗将这部分锌溶出。酸洗流程见图 4.10。

原矿经磁、浮选后获得浮选铁精矿直接用硫酸酸洗,铁精矿经硫酸酸洗后,用真空过滤机过滤,在过滤过程中,先将酸洗矿浆中酸液抽干,然后在过滤的同时用自来水喷淋铁精矿,当抽出的滤液 pH 值至 6~7 时停止喷淋,过滤后经干燥、制样,分析铁精矿中锌的含量。

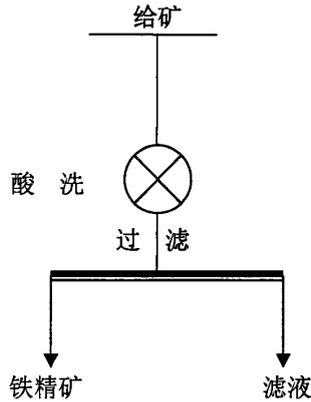


图 4.9 酸洗试验流程

4.4.1 硫酸用量对酸洗效果的影响

硫酸用量是控制整个酸洗过程中浸出效果的一个非常重要的因素。酸洗体系中酸度的不同，铁精矿中锌等杂质溶出速率也会不同，试验考察了硫酸用量对铁精矿中铁和锌溶出的影响，试验结果见图 4.10。

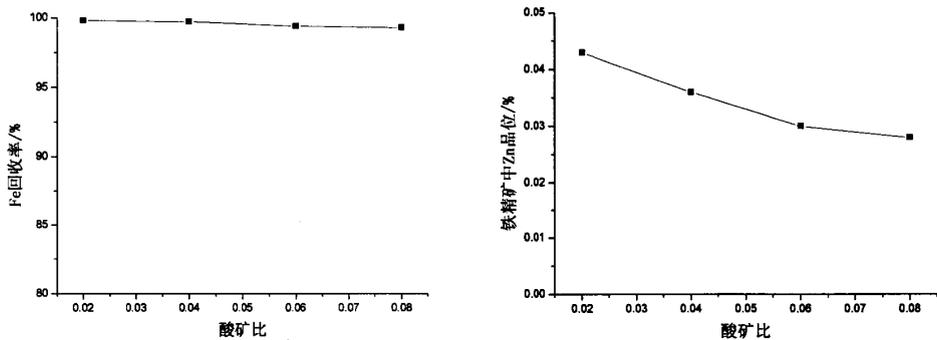


图 4.10 硫酸酸矿比对酸洗效果的影响

由图 4.10 可知，铁精矿的 Fe 在硫酸酸洗过程中几乎没有损失，Fe 回收率损失不到 1.0%，而铁精矿中锌浸出随酸洗体系酸度越高，锌浸出效果越好。这说明在硫酸酸洗中，磁铁矿的浸出速率远低于铁精矿中锌的浸出速率，本试验硫酸酸矿比取 1:25。

4.4.2 矿浆浓度对酸洗降锌的影响

图 4.11 为矿浆浓度对酸洗降锌效果的影响。由图 4.11 可知，在室温条件下，酸洗矿浆浓度由 30%增加到 65%时，铁精矿中锌浸出效果越好，酸洗后铁精矿锌含量越低；从酸洗铁精矿锌含量随酸洗浓度变化规律来看，当酸洗浓度大于 50%时，酸洗效果较好。故本试验采用 65%的酸洗矿浆浓度。

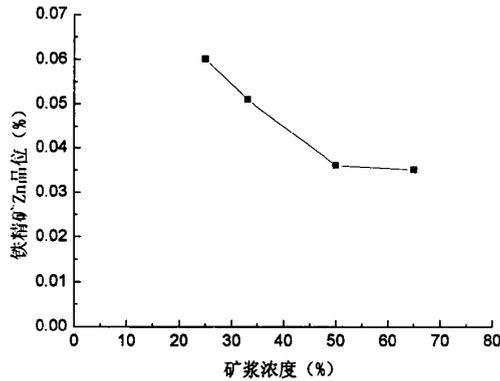


图 4.11 矿浆浓度对酸洗降锌效果的影响

4.4.3 搅拌强度对酸洗降锌的影响

搅拌强度也是影响酸洗效果的一个影响因素，搅拌强度越大，外界为酸洗浸出提供的推动力越大，浸出的扩散速率也相应增加，同时搅拌强度的越大，铁精矿颗粒间碰撞、摩擦的几率增加，有利于酸洗体系中浸出液在液膜中的扩散，从而加快浸出反应速率。图 4.12 为搅拌强度对酸洗降锌效果的影响。由图 4.12 可知，加快酸洗体系的搅拌强度，有利于铁精矿锌的浸出。本试验酸洗搅拌强度取 300r/min。

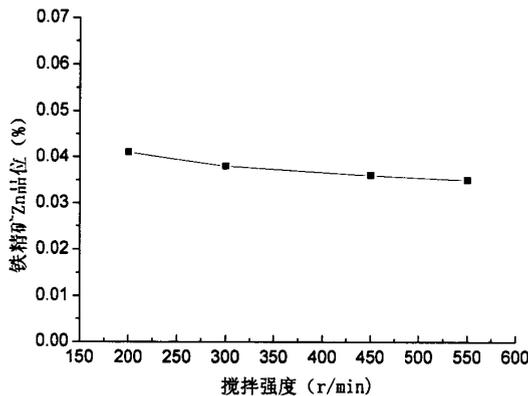


图 4.12 搅拌强度对酸洗降锌效果的影响

4.4.4 给矿粒度对酸洗降锌的影响

矿样的粒度大小对铁精矿中锌的酸洗效率有一定影响，理论上，酸洗中矿粒越细，颗粒与溶液的有效接触面约大，化学反应速率也越快，铁精矿中锌等杂质的溶出也越彻底。试验中，采用了-0.044mm 占 76.1%、91.16%、95.34%和 99.8% 四个粒级的给矿粒度分别进行酸洗试验，其结果见图 4.13。图 4.13 试验结果表明，酸洗给矿粒度越细，铁精矿酸洗降锌效果越好，但给矿粒度越细，相应增加了磨矿成本。因此，本试验中给矿粒度取-0.044mm 占 76.1%。

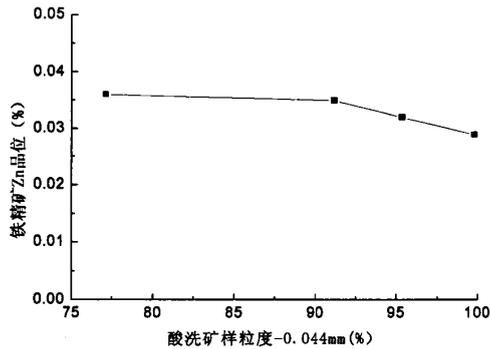


图 4.13 矿样粒度对酸洗降锌效果的影响

4.4.5 温度对酸洗降锌的影响

铁精矿酸洗随温度变化的降锌效果试验结果见图 4.14。由图 4.14 可知，升高酸洗体系的温度可加快酸洗的反应速率，加快铁精矿锌的溶出。当温度为 25℃（室温）时，酸洗后铁精矿中锌品位为 0.036%；而当温度为 60℃时，酸洗后铁精矿中锌品位降至 0.03%。现实生产中，提高酸洗温度势必增加生产成本，而且对于大规模的铁矿生产来说，也不适宜提高酸洗温度，因此，酸洗温度取室温 25℃为宜。

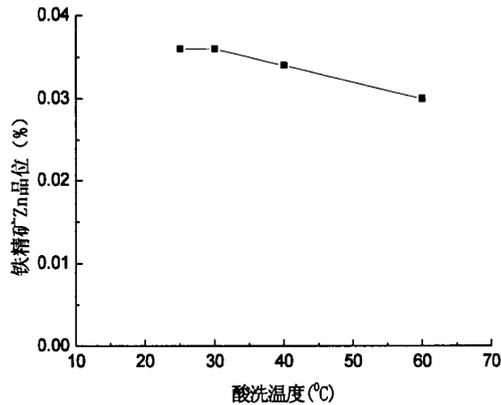


图 4.14 温度对酸洗降锌效果的影响

4.4.6 酸洗时间对酸洗降锌的影响

酸洗时间也是影响铁精矿酸洗效果的重要因素。理论上，酸洗过程中化学反应达到平衡需要一定的时间，在反应平衡之前，反应时间越长，酸洗锌浸出率越高，当反应平衡时，酸洗锌浸出率达到最大，而当反应平衡之后，继续增加反应时间，酸洗锌浸出率并不升高。从理论上可知，最佳的酸洗时间是反应达到平衡时的反应时间。但生产中往往受到各种条件的制约，酸洗并不需要达到反应平衡，只要酸洗后铁精矿中锌品位小于 0.04%时就能满足要求。图 4.15 为酸洗时间对酸洗降锌的影响。综合考虑，酸洗时间取 30min 为宜。

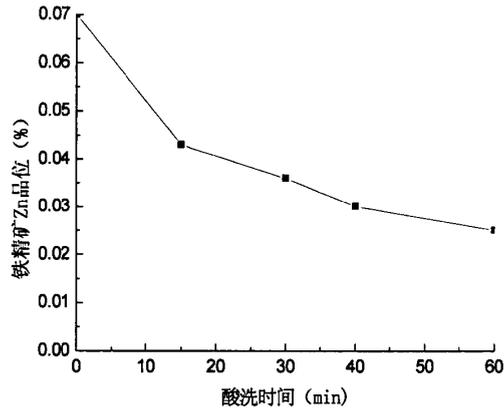


图 4.15 酸洗时间对酸洗降锌的影响

通过酸洗降锌条件试验，当铁精矿粒度-0.044mm 占 76.1%、硫酸的酸矿比 1:25、酸洗浓度 65%、搅拌强度 300r/min 时，可获得 Zn 品位 0.037% 的超纯铁精矿。超纯铁精矿 Zn 品位达到课题所要求的 Zn 品位 $\leq 0.04\%$ 的技术指标。

4.5 推荐工艺流程

根据流程条件试验，提出两段磨矿的“磁选-反浮选-酸洗”的选冶联合流程，试验流程见图 4.16。在推荐的工艺流程中，考虑试验室使用的磁选和浮选设备与工业机型分选效果的差异性，在“磨矿-磁选-再磨-浮选”工艺流程后面增加一次磁选作业，以确保酸洗前的铁精矿技术指标稳定。

根据图 4.16，进行试验室全流程试验，试验结果见表 4.16。

表 4.16 全流程试验结果

产品名称	产率/%	品位/%				回收率/%			
		Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
超纯铁精矿	66.32	71.72	0.12	0.021	0.037	81.48	2.31	3.48	1.84
尾矿	33.68	32.22	10.01	1.146	3.876	18.52	97.69	96.52	98.16
原矿	100.00	58.59	3.45	0.40	1.33	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 4.16 全流程试验结果可知，采用两段磨矿的“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选-磁选-酸洗”的选冶联合工艺流程，最终可获得 Fe 品位 71.71%、S 品位 0.12%、Pb 品位 0.021%、Zn 品位 0.037%、Fe 回收率 81.48% 的超纯铁精矿，超纯铁精矿质量达到了课题所要求的 Fe 品位 $\geq 70\%$ 、S 品位 $\leq 0.15\%$ 、Pb 品位 $\leq 0.04\%$ 、Zn 品位 $\leq 0.04\%$ 的技术指标。

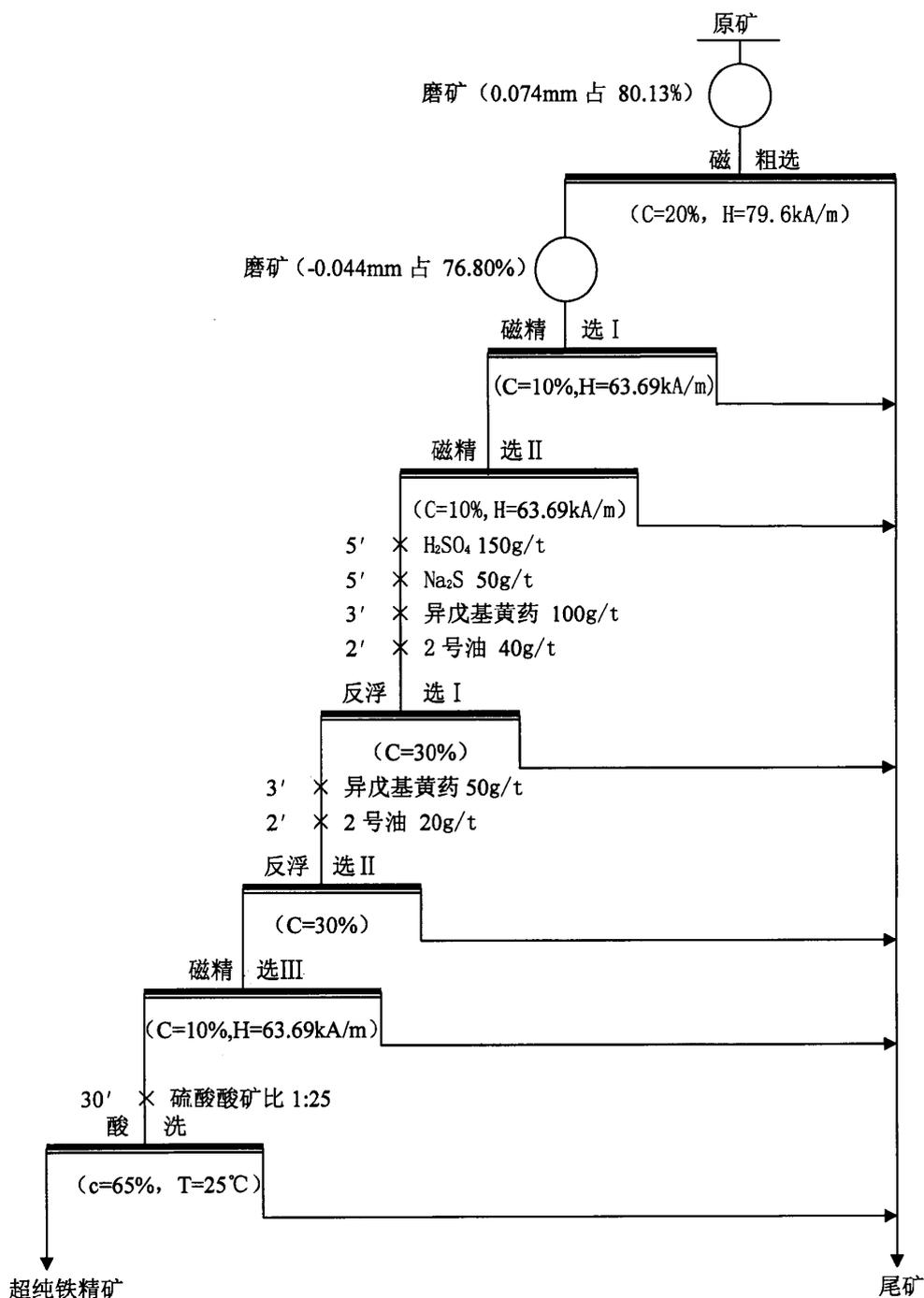


图 4.16 首钢秘铁选铁除杂选冶联合流程

4.6 本章小结

(1) 由于试验铁矿样中铅、锌等杂质具有细粒级嵌布特征，矿石需要细磨。而“磁-浮”流程探索试验结果表明，采用两段磨矿的“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺流程能较好的脱除铁精矿中的 S、Pb 等杂质，获得的铁精矿中 S 品位为 0.1%，Pb 品位为 0.028%，Zn 品位为 0.078%。铁精矿中 Zn 品位偏高主要是由于是锌与磁铁矿共生更为密切，少量锌在磁铁矿中以微粒菱锌矿形式产出，同时铁精矿中有少量磁性矿物铁酸锌存在，使得这部分锌很难通过选矿方法去除。

(2) 采用两段磨矿的“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选”工艺流程，流程条件试验结果表明，当一段磨矿细度为-0.074mm 占 80.13%、磁场强度 95.54kA/m，磁粗选给矿浓度 20%；二段磨矿细度为-0.044mm 占 76.8%、磁选场强 63.69kA/m、磁精矿给矿浓度 10%；反浮选中硫酸 150g/t（调节浮选矿浆 pH 值 6.11）、硫化钠 50g/t、异戊基黄药 100g/t，2 号油 40g/t，反浮选精选捕收剂和起泡剂用量减半时，可获得较好的选矿技术指标。

(3) 通过对硫酸用量、矿浆浓度、搅拌强度、给矿粒度、温度以及酸洗时间对酸洗降锌的影响分析，获得了最佳酸洗条件：硫酸酸矿比 1:25、矿浆浓度 65%、搅拌强度 300r/min，给矿粒度-0.044mm 占 76.1%、温度为 25℃，酸洗时间为 30min。最终可获得 S 品位 0.1%、Pb 品位 0.028%、Zn 品位 0.037%的超纯铁精矿。

(5) 采用两段磨矿的“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选-磁选-酸洗”的选冶联合工艺流程，最终可获得 Fe 品位 71.71%、Fe 回收率 81.48%、S 品位 0.12%、Pb 品位 0.021%、Zn 品位 0.037%的合格超纯铁精矿。

第五章 扩大连选试验

5.1 扩大试验数质量流程

根据图 4.16 试验流程,进行了扩大连选试验,扩大试验数质量流程见图 5.1。

在连选试验中,磁选后采用脱磁器脱磁,酸洗浓度为 50%,采用真空过滤机过滤铁精矿,过滤后的酸液循环使用。然后用自来水喷淋铁精矿,当滤液 pH 值至中性左右后停止喷淋,再次真空过滤,最后获得超纯铁精矿。

5.2 铁精矿产品质量分析

对扩大连选试验选矿铁精矿和酸洗铁精矿进行产品质量分析,分析结果见表 5.1。

表 5.1 产品质量分析结果 (%)

成分 产品	Fe	Pb	Zn	S	Cu	SiO ₂
超纯铁精矿	71.78	0.021	0.038	0.12	0.0027	0.34
选矿铁精矿	71.58	0.024	0.053	0.12	0.0027	0.79
成分 产品	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P
超纯铁精矿	0.01	0.016	0.010	0.11	0.0060	0.01
选矿铁精矿	0.01	0.018	0.012	0.12	0.0069	0.018

注: As 含量未检测出。

由表 5.1 可知,扩大连选试验最终获得了 Fe 品位为 71.78%、S 品位 0.12%、Pb 品位 0.021%、Zn 品位 0.038%、Fe 回收率 81.74%的超纯铁精矿,超纯铁精矿质量全面达到课题所要求的 Fe 品位 $\geq 70\%$ 、S 品位 $\leq 0.15\%$ 、Pb 品位 $\leq 0.04\%$ 、Zn 品位 $\leq 0.04\%$ 的技术指标,而且,超纯铁精矿中 SiO₂、P 等其他杂质含量也很低。对获得超纯铁精矿进行铁物相分析,超纯铁精矿中铁矿物 Fe₃O₄ 占 98.5%, Fe₂O₃ 占 1.5%。因此,试验生产获得的超纯铁精矿满足直接还原生产海绵铁的技术要求,可直接作为钢铁冶炼的原料。

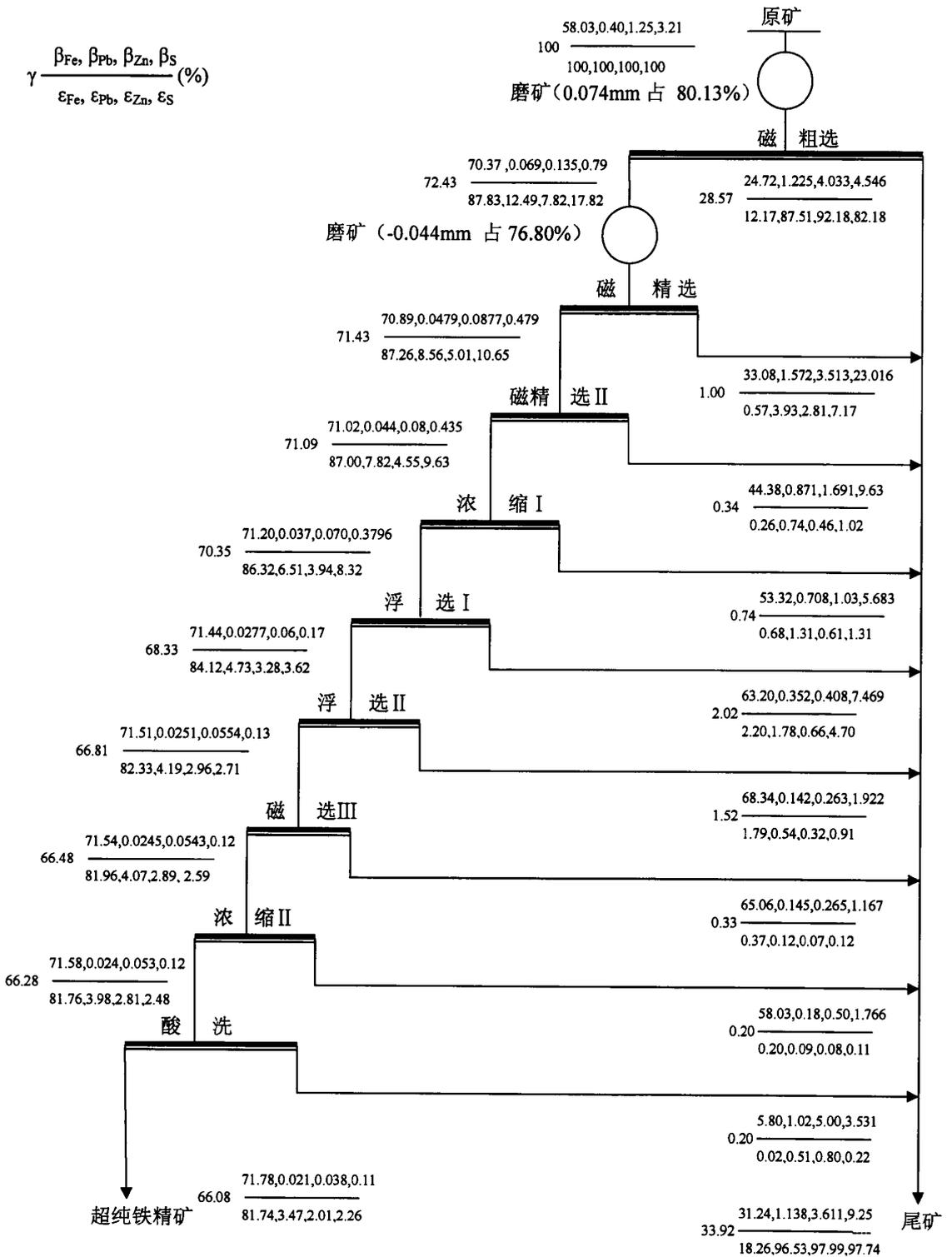


图 5.1 扩大连选试验数质量流程图

第六章 铁矿提铁降杂机理研究

6.1 磁选降杂机理分析

6.1.1 磁选的基本原理

磁选是利用矿物磁性的差异，在不均匀磁场中进行分离的选矿方法。矿石给入磁选设备的选分空间后，受到磁力和机械力（包括重力，离心力，水流动力等）的作用，如图 6.1 所示。

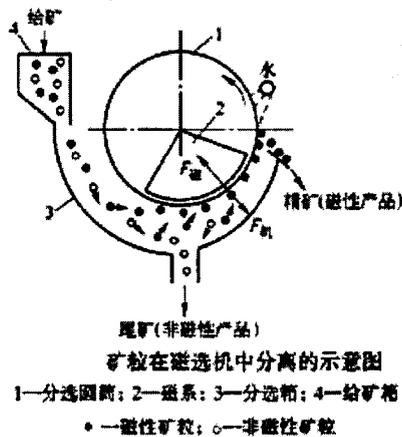


图 6.1 湿式筒式磁选机磁分选示意图

磁性不同的矿粒受到不同的磁力作用，并在磁力和机械力的合理作用下沿着不同的路径运动，从而使不同磁性的矿粒分离开来，得到磁性产品和非磁性产品。其中磁性矿粒的运动路径由作用在这些矿粒上的磁力和所有机械力合力的比值来决定，而非磁性矿粒的运动路径是由作用在它们上面的机械力的合力来决定。因此，为了保证把被选分的矿石中的磁性强的矿粒和磁性弱的矿粒分开，必须使吸引磁性矿粒的磁力大于与其方向相反的机械力的合力^[58]，即

在磁选机分选空间的磁场中作用于矿粒上的磁力为 f_M

$$f_{\text{磁}} = \chi v \rho H \frac{dH}{dx} > f_m \quad (6-1)$$

式中 $f_{\text{磁}}$ —作用于矿粒上的磁力，N

V —矿粒的体积， cm^3/g ；

ρ —矿粒的密度， g/cm^3 ；

H —磁场强度， A/cm ；

$\frac{dH}{dx}$ —磁场梯度, A/cm^2 ;

χ —矿粒的比磁化系数, cm^3/g ;

f_m —机械力, N;

由式 6-1 可知, 要想矿粒被吸到磁极上, 必须保证使 $f_m > f_m$, 而矿体在磁选分选时受到的磁力除了与矿粒本身的磁性、矿粒大小、密度有关外, 还与磁场力有关, 该力的大小取决于磁选机磁极的形状及其参数、磁极材料的磁性能及磁势等因素。选分磁性强的矿物时, 由于矿物颗粒的比磁化系数很大, 所以需要的磁场力相应就小一些; 而分选磁性弱的矿物时, 因为颗粒的比磁化系数很小, 所需的磁场力就很大。在分离磁性差别较大的易选矿石时, 能够顺利的分出磁性部分, 当分离磁性差异小的难选矿石时, 还需要很好地调整各种磁性矿粒的磁力和机械力关系, 使之能有选择性的分离。因此, 矿粒的比磁化系数差异以及磁选机磁场力与机械力对矿粒的选择性是影响矿粒磁性分选效果的重要因素。

矿物比磁化系数的大小是矿物磁性的重要标志, 而磁选是根据各种矿物比磁化系数的差异进行分选。用弱磁选机选别强磁性矿物时, 主要是磁铁矿与脉石矿物的比磁化系数相差很大而得到良好分选。几种矿物的比磁化系数^[59]见表 6.1。

表 6.1 几种矿物的比磁化系数

矿物名称	化学式	比磁化系数 χ , $\times 10^{-9} m^3/kg$
磁铁矿	Fe_3O_4	92000
假象赤铁矿	Fe_2O_3	23.18
磁黄铁矿	$Fe_{1-x}S(x=0-0.2)$	4322
锌铁尖晶石	$ZnFe_2O_4$	6923
黄铁矿	FeS_2	26.98
闪锌矿	ZnS	1.62
菱锌矿	$ZnCO_3$	1.40
白铅矿	$PbCO_3$	-0.27
方铅矿	PbS	-0.62
石英	SiO_2	-0.50

由表 6.1 可知, 磁铁矿、锌铁尖晶石、磁黄铁矿属磁性矿物、假象赤铁矿是弱磁性矿物, 黄铁矿、闪锌矿、白铅矿、方铅矿和石英均是非磁性矿物。本课程研究的试样中铁主要赋存在磁铁矿中, 硫主要以磁黄铁矿和黄铁矿的形式存在, 矿石中铅、锌主要以硫化矿为主, 但部分已被氧化。从矿物磁性角度分析, 在充分细磨条件下, 经湿式滚筒弱磁选机分选, 磁铁矿将很容易与黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、石英等矿物分离, 而磁铁矿与磁黄铁矿、锌铁尖晶石(铁酸锌)比较难分离。另外由于极少量锌以细脉状菱锌矿交代磁铁矿或呈包裹体分布在磁铁矿内部, 因此, 这部分锌将随磁铁矿一起进入铁精矿而难以分离。

6.1.2 磁团聚形成的机理、因素及对磁铁矿降杂的影响

(1) 磁铁矿磁团聚的形成机理与影响因素

磁铁矿在晶体结构上属于倒置尖晶石型, 由于磁铁矿中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在四面体和八面体位置的晶体场稳定化能 (CFSE) 存在差异^{[60][61]}, 其半数八面体空隙均被二价铁离子充填, 三价铁离子充填剩余半数八面体和全部四面体空隙。虽然 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都具有一定的磁性, 但是占据八面体配位位置和占据四面体配位位置上的 Fe^{3+} 离子磁矩方向相反, 且数量相等, 磁性正好互相抵消。而只占据八面体配位位置的 Fe^{2+} 离子的磁矩方向全都一致, 所以磁铁矿晶体的磁性都是由 Fe^{2+} 离子贡献的。

国内外不少学者针对磁铁矿的磁性相互作用能进行了大量研究, 取得了很多有益的成果。Eyssa 等^[62]从磁学理论出发, 推导出在磁场中的两个铁磁性颗粒之间的相互磁吸引力; Svoboda、Park 等^{[63]~[65]}把弱磁性颗粒视为磁偶极子, 计算了两磁性颗粒间的磁作用能; Bossis 和 Stock 等^{[66]~[67]}通过假设颗粒间隙处的磁场近似分布, 得到了磁流变液的剪切应力; 储德应等^[68]给出了由库仑力定律决定的磁铁矿颗粒间的相互作用力通式; 朱应顺等^[69]比较了柱状和磁链结构在磁流变液中的剪切应力; 这些理论研究虽然得出矿粒间的磁引力远大于矿粒所受的重力和磁场力, 矿粒越细, 受到的磁引力越大, 就越易形成磁团聚的结论, 但有些理论研究在解释磁性粒子相互团聚现象时结果尚不能令人满意。因此, 林潮等^[70]在目前磁团聚理论基础上, 结合电磁场理论及电动力学, 推出了不同矿粒之间的磁团聚力公式 (6-2):

$$F = -\frac{8}{3} \pi \mu M^2 \frac{R_1^3 R_2^3}{(R_1 + R_2 + L_0)^4} \quad (6-2)$$

F ——磁团聚力, N;

μ ——磁感应效率, %;

M ——磁化强度, A/m;

R_1 ——作用颗粒的半径, m;

R_2 ——被作用颗粒的半径, m;

L_0 ——颗粒之间的距离, m;

由式 (6-2) 可知, 矿物粒子之间的磁团聚力与矿物的磁化强度、矿物颗粒大小、矿粒之间的距离有关。宏观上, 在磁选作用中, 影响矿物磁团聚的因素主要是 (1) 磁化强度, 磁团聚力随磁化强度的平方增大而增大, 而磁化强度是由外加磁场引起的, 外加磁场越强, 磁团聚越强烈; (2) 矿物分选的细度, 粒度大的颗粒与各粒级粒子间的绝对团聚力总大于粒度小的颗粒与各粒级粒子间的绝对团聚力, 也就是矿物粒度越大时, 越有利于颗粒的磁团聚; (3) 磁选给矿浓度

大小，矿浆浓度越高，颗粒间的磁团聚力越强，越易形成磁团聚。

(2) 磁团聚现象对磁铁矿降杂的影响及解决措施

磁铁矿在磁选中会发生磁团聚现象，磁选后的铁精矿因存在剩余磁性也会发生磁团聚。磁团聚现象对磁铁矿降杂过程中的影响主要表现在以下几个方面：

①由于磁性颗粒在外磁场作用下强烈聚集形成磁团，在磁团内，除磁性颗粒本身外，还包裹着品位低的单体脉石及脉石连生体，从而降低了精矿的品位。

②磁选之后若有磨矿分级作业，由于磁铁矿剩磁较多，经磨矿机磨矿后进入分级机仍然存在磁团聚现象。磁团中含有较多水分，采用水力分级时磁团会进入溢流，用筛子分级时磁团会进入筛上产品中。这都使分级效率降低，严重时螺旋分级机可能没有返砂。

③磁选后面若有细筛作业，由于石英等脉石和连生体颗粒比磁铁矿颗粒粗、密度小，如果没有磁团聚的影响，细筛的筛下产物应该粒度细，且品位比筛上产物高，但如果磁铁矿颗粒因剩磁而团聚在一起，它们不能透过筛孔而是进入筛上产物中，使细筛筛分效率降低，选别作用变差。

④在连续磁选作业时，因磁团聚现象，磁团中往往裹挟脉石、连生体或矿泥，磁团不打开，这些杂质不能脱除出去，使后续磁选精选效果严重降低。

⑤磁选后若有浮选时，因磁团聚现象，磁团中包裹着的脉石、连生体等杂质即使在浮选机机械搅拌下也不易打散，从而降低浮选降杂的效果。

针对磁团聚现象对磁铁矿降杂的不利影响，可以从降低磁选强度、减小给矿细度和给矿浓度等方面来减轻磁团聚，但最重要的方式是采用脱磁设备进行脱磁。表 6.2 为磁选粗精矿再磨前采用脱磁器脱磁与否磁精选降杂试验结果，表 6.3 为铁精矿浮选前采用脱磁器脱磁与否对浮选降杂试验结果。

表 6.2 磁选粗精矿再磨前脱磁与否的磁精选试验结果比较 (%)

含量 是否脱磁	Fe	S	Pb	Zn
脱磁器脱磁	71.43	0.43	0.047	0.100
不脱磁	71.40	0.54	0.050	0.114

表 6.3 磁选精矿浮选前脱磁与否的浮选试验结果比较 (%)

含量 是否脱磁	Fe	S	Pb	Zn
脱磁器脱磁	71.69	0.10	0.028	0.055
不脱磁	71.60	0.18	0.030	0.064

从表 6.2 和表 6.3 试验结果可知，采用脱磁器脱磁获得的铁精矿中杂质含量要低于不脱磁的铁精矿杂质含量。很显然，采用脱磁器脱磁有利于后续磁选或浮选降杂。

6.2 铁精矿反浮选脱硫降杂机理

6.2.1 磁黄铁矿性质

磁黄铁矿化学分子式为 Fe_{1-x}S ($x=0\sim 0.2$)，理论硫品位约为 38%~40%，由于铁原子亏损（分子结构中出现空位）数量 x 不同，使其具有六方晶系、单斜晶系和斜方晶系共 3 种晶系。其晶体结构中的空缺点决定了磁黄铁矿比其他硫化矿具有更强的反应能力。磁黄铁矿具有可浮性，表面易氧化，性脆和易泥化等特点，其可浮性一般较差，需要进行有效的活化。磁黄铁矿为亚铁磁性矿物，具有较强的磁性，不易浮又兼有磁性，与磁铁矿之间存在较强的磁力团聚作用，易于夹杂于磁选铁精矿中。所以它是造成铁精矿含硫高的主要原因。

6.2.2 磁黄铁矿表面电性

在反浮选脱除铁精矿中的磁黄铁矿过程中，磁黄铁矿的浮选效果与浮选体系中磁黄铁矿表面电性差异有关。因此，在自诱导、硫诱导、捕收剂诱导三种情况下对磁黄铁矿的 Zeta 电位^[80]进行了测定。磁黄铁矿动电位测试曲线见图 6.2。

从图 6.2 可知，磁黄铁矿零电点为 7.3 左右，在加入 Na_2S 和捕收剂后，磁黄铁矿的动电位均向负的方向移动，说明这些药剂在矿物表面发生了吸附，从而降低了矿物表面的电位。

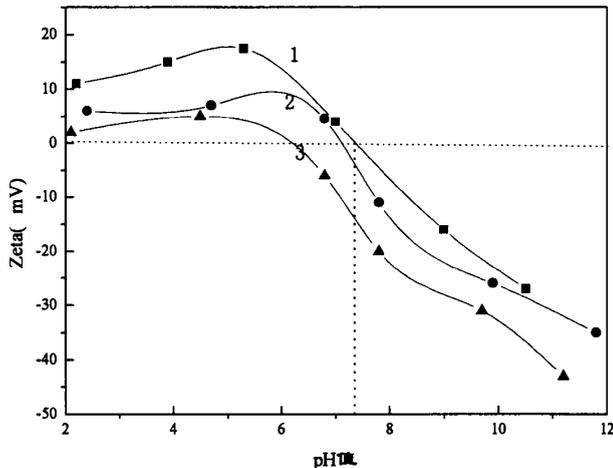


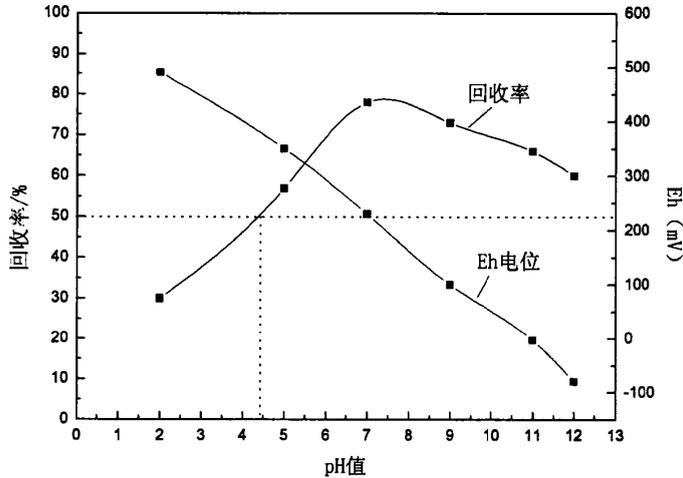
图 6.2 磁黄铁矿动电位测试曲线

1 自诱导；2 硫诱导， $[\text{Na}_2\text{S}]=2.3\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ；3 捕收剂诱导， $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OSSH}]=2.7\times 10^{-3}\text{mol/L}$

6.2.3 硫化钠活化对磁黄铁矿可浮性的影响

魏代金^[71]认为当适量的硫化钠加入浮选溶液后，解离出的 S^{2-} 与氧化矿晶格表面阴离子发生置换反应，使矿物表面生成疏水性硫化薄膜，从而有利于黄药类

捕收剂的吸附。张芹等^{[72]~[76]}在对磁黄铁矿硫诱导浮选行为研究中发现, 当 pH 在酸性时, 硫化钠会抑制磁黄铁矿的浮选, 且随着 pH 值的下降, 硫化钠对矿物的抑制作用越明显。在中性或碱性条件下, 硫化钠能改善磁黄铁矿的可浮性。图 6.3、图 6.4 分别为未经硫化钠活化和经硫化钠活化的磁黄铁矿浮选时, 矿浆电位以及浮选回收率随矿浆 pH 值变化情况。



6.3 未经硫化钠活化的磁黄铁矿浮选, 矿浆电位、回收率与矿浆 pH 值的关系

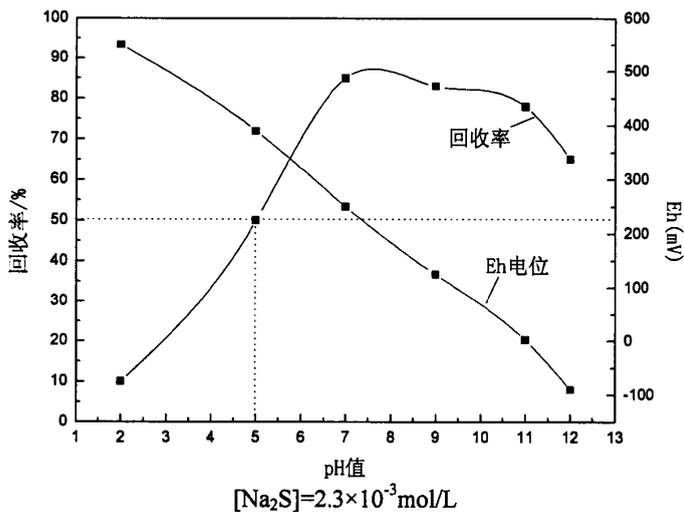


图 6.4 经硫化钠活化的磁黄铁矿浮选, 矿浆电位、回收率与矿浆 pH 值的关系

由图 6.3 可知, 在强酸性条件下, 磁黄铁矿的可浮性较差, 在中性和弱碱性时, 磁黄铁矿可浮性最好, 在强碱性时其可浮性又急剧下降。当用硫化钠硫化后, 磁黄铁矿回收率随矿浆 pH 值变化趋缓, 若以回收率 50% 作为判断磁黄铁矿可浮性的依据时, 未经硫化钠活化时, 50% 回收率对应的矿浆 pH 值为 4.5 左右, 而经硫化钠活化后, 50% 回收率对应的矿浆 pH 值为 5.0, 说明在弱酸性和碱性条件下, 硫化钠能改善磁黄铁矿的可浮性。

6.2.4 磁黄铁矿与药剂作用红外光谱分析

磁黄铁矿常采用黄药类捕收剂进行浮选，一般黄药由烃基（R-）、亲固基（-OCSS⁻）、M⁺（一般是K⁺或Na⁺）组成，起捕收作用的是ROCSS⁻阴离子^[77]。国内学者对磁黄铁矿与浮选药剂作用机理已进行了大量研究^{[78]~[82]}，研究结果表明，磁黄铁矿与黄药作用表面生成物为双黄药。因此，本文以异戊基黄药为捕收剂，硫化钠为活化剂，进行了磁黄铁矿与硫化钠、异戊基黄药作用下的红外光谱分析。其中，磁黄铁矿红外光谱分析图见图 6.5、异戊基黄药红外光谱图见图 6.6，双黄药的红外光谱图^[73]见 6.7。磁黄铁矿与异戊基黄药作用红外光谱图见 6.8，经硫化钠活化后的磁黄铁矿与异戊基黄药作用红外光谱图见 6.9。

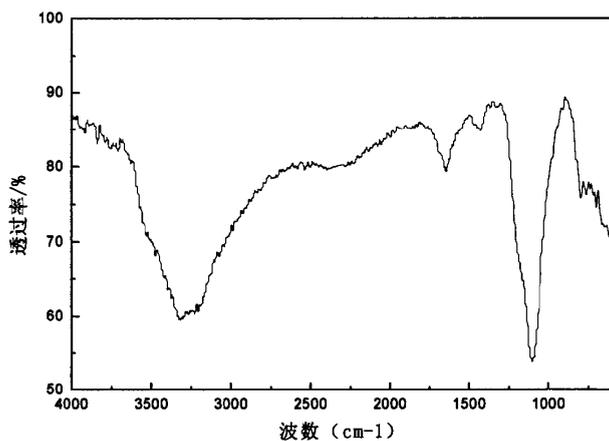


图 6.5 磁黄铁矿红外光谱图

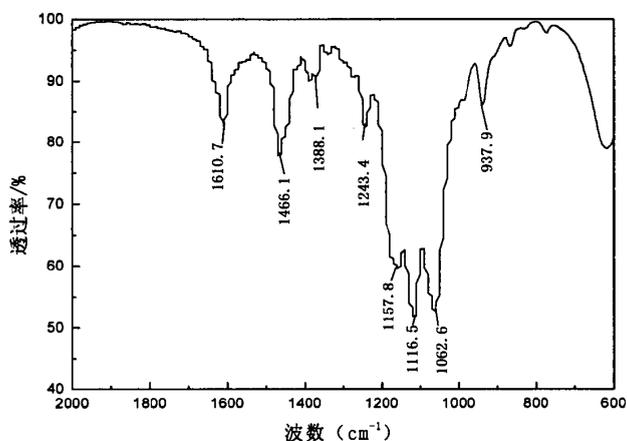


图 6.6 异戊基黄药红外光谱图

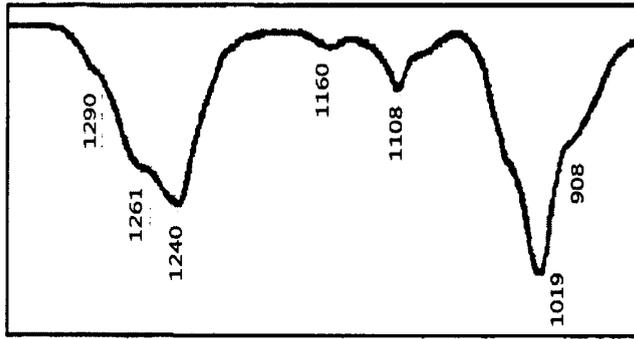
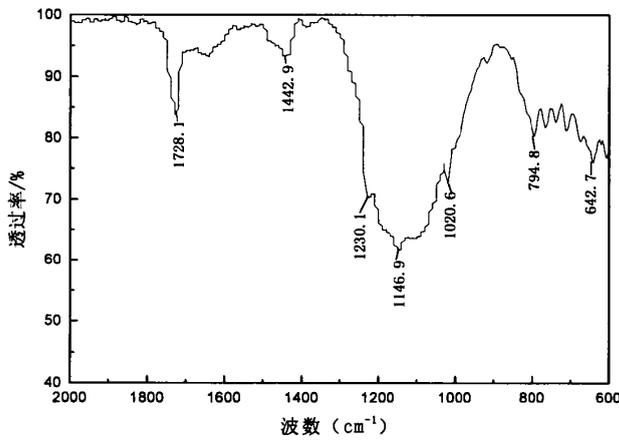


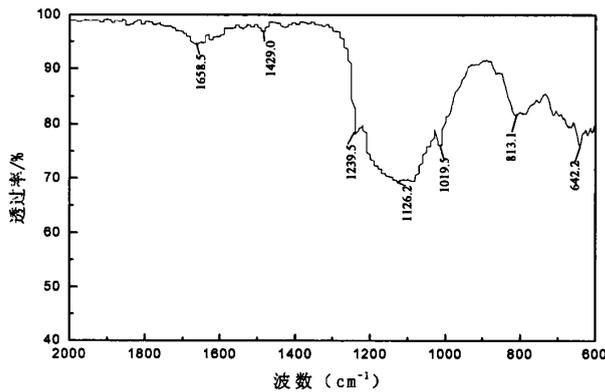
图 6.7 双黄药的红外光谱图

在图 6.6 异戊基黄药红外光谱图中， 1062.6cm^{-1} 处为 -C=S 的伸缩振动峰， 1116.5cm^{-1} 、 1157.8cm^{-1} 、处为 C-O-C 的非对称伸缩振动峰， 1243.4cm^{-1} 、 1388.1cm^{-1} 、 1610.7cm^{-1} 为 -CH_3 的伸缩振动峰、 1466.1cm^{-1} 为 -CH_2 的平面剪式振动峰。在图 6.7 为双黄药红外光谱图中，可知，双黄药的主要特征峰为： C.O.C 伸缩振动 $1108\text{cm}^{-1}\sim 1240\text{cm}^{-1}$ ， C=S 伸缩振动 1019cm^{-1} 。



$[\text{异戊基黄药}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

图 6.8 磁黄铁矿与异戊基黄药作用红外光谱图



$[\text{Na}_2\text{S}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{异戊基黄药}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

图 6.9 经硫化钠活化后的磁黄铁矿与异戊基黄药作用红外光谱图

将图 6.8 与图 6.6、图 6.7 对比可知, 异戊基黄药在磁黄铁矿表面吸附时, C-O-C 伸缩振动增加到 1230.1cm^{-1} , 而 C=S 伸缩振动降低至 1020.6cm^{-1} , 说明生成了双黄药, 将图 6.9 与图 6.6、图 6.7 对比可知, 异戊基黄药在磁黄铁矿表面吸附时, C-O-C 伸缩振动增加到 1239.6cm^{-1} , 而 C=S 伸缩振动降低至 1019.5cm^{-1} , 说明亦生成了双黄药。

6.3 酸洗除锌热力学分析

(1) 铁精矿酸洗试验结果

铁精矿酸洗样为扩大连选试验调试时获得的一批酸洗前铁精矿。该铁精矿中锌品位 (Zn 品位 0.07%) 比连选试验稳定时的酸洗前铁精矿中锌品位 (Zn 品位 0.055%左右) 略高。表 6.4 为铁精矿采用硫酸酸洗后的试验结果。

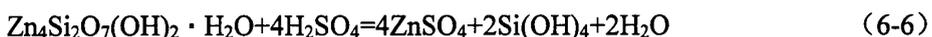
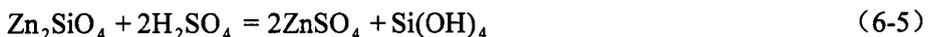
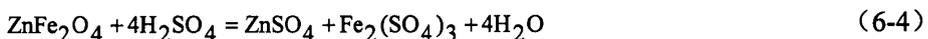
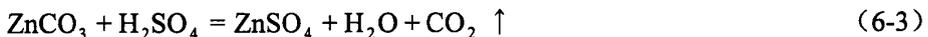
表 6.4 铁精矿酸洗试验结果

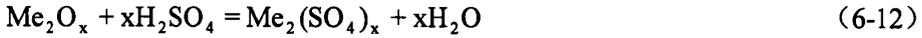
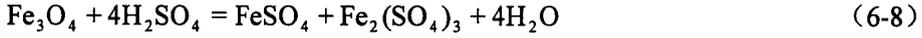
酸洗条件	产品名称	作业产率/%	品位/%				作业回收率/%			
			Fe	S	Pb	Zn	Fe	S	Pb	Zn
H ₂ SO ₄ : 63.8g/kg 溶液 搅拌 300r/min, T=25℃, t=30min	超级铁精矿	99.30	71.74	0.11	0.028	0.037	99.70	91.03	95.88	52.49
	浸出液	0.88	24.36	1.22	0.136	3.779	0.30	8.97	4.12	47.51
	给矿	100.00	71.45	0.12	0.029	0.070	100.00	100.00	100.00	100.00
H ₂ SO ₄ : 110g/kg 溶液 搅拌 300r/min, T=25℃, t=30min	超级铁精矿	99.12	71.76	0.11	0.028	0.030	99.55	90.86	95.70	42.48
	浸出液	0.88	36.54	1.25	0.142	4.575	0.45	9.14	4.30	57.52
	给矿	100.00	71.45	0.12	0.029	0.070	100.00	100.00	100.00	100.00

从表 6.4 试验结果可知, 铁精矿经硫酸酸洗后, 铁精矿中的铁损失很少, 损失率不到 1%, 铁精矿经酸洗后硫、铅含量略有减少, 而锌含量大幅降低。

(2) 铁精矿热力学分析

铁精矿浮选脱除硫化矿后, 铁精矿中 Zn 含量仍高于 0.04%, 工艺矿物学研究表明, 这部分锌可能是在少数磁铁矿内部以微粒菱锌矿呈包裹体形式产出, 同时铁精矿还含有少量的铁酸锌。根据氧化锌矿特点, 在铁精矿酸洗浸出锌过程中可能存在以下化学反应。





由于铁精矿中酸洗除杂的对象主要是锌，因此，可从热力学角度来分析硫酸酸洗对锌和磁铁矿的浸出影响。在铁精矿酸洗浸出过程中，磁铁矿、菱锌矿、铁酸锌与酸反应，反应如下：



当温度为 25℃ 时，式 (6-13) 反应的焓变是：

$$\Delta_r H_m^\theta(298) = -211.02 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

式 (6-13) 反应吉布斯自由能：

$$\Delta_r G_m^\theta(298) = -21.416 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 $\Delta_r G_m^\theta(298) = -RT \ln K_a = -21.416 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可获得 Fe_3O_4 在 25℃ 时酸浸的反应平衡常数 K_a 为：

$$K_a = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(298)}{RT} = 5.6 \times 10^3$$

在锌矿浸出时，式 (6-14) 和式 (6-15) 为浸出的主要反应，因此，当温度为 25℃ 时，可计算出菱锌矿和铁酸锌酸洗反应的热效应分别为：

$$\Delta_r H_m^\theta(298)_{\text{ZnCO}_3} = -304.73 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\theta(298)_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = -226.23 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

菱锌矿和铁酸锌酸洗反应吉布斯自由能分别为：

$$\Delta_r G_m^\theta(298)_{\text{ZnCO}_3} = -241.40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(298)_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = -63.173 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于 $\Delta_r G_m^\theta(298) = RT \ln K_a$

所以锌酸洗浸出反应平衡常数分别为：

$$K_{\text{ZnCO}_3} = \frac{\Delta_r G_m^\theta(298)_{\text{ZnCO}_3}}{RT} = 2.04 \times 10^{42}$$

$$K_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(298)_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}}{RT} = 1.17 \times 10^{11}$$

由铁精矿酸洗试验研究和酸洗反应热力学计算可知, (1) 菱锌矿和铁酸锌酸浸的吉布斯自由能绝对值和反应平衡常数均远大于磁铁矿酸浸的吉布斯自由能和反应平衡常数, 说明在酸浸体系中菱锌矿和铁酸锌比磁铁矿具有更大的热力学推动力, 菱锌矿和铁酸锌酸洗浸出比磁铁矿要容易得多。(2) 从菱锌矿、铁酸锌焓变和吉布斯自由能值小于 0 可知, 磁铁矿酸洗浸锌过程是一个自发放热反应。

6.4 酸洗除锌动力学分析

6.4.1 铁精矿酸洗浸锌动力学模型

(1) 铁精矿酸洗除锌扩散控制的确定

针对含氧化锌矿物浸出, 国内外许多学者多采用直接酸浸的方法^{[83][84]}。利用一定浓度的硫酸将铁精矿中残存的少量锌浸出来, 其过程是一个固-液多相反应^[77], 经历吸附、扩散、化学反应等几个阶段, 浸出速度一般是由这几个阶段反应速度最小者决定, 吸附很快达到平衡, 多相反应速度是由化学反应和反应物扩散决定。

扩散控制速度方程^[85]为:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{DiA}{\delta}(C - C_s) \quad \text{或} \quad v = kAC_s^n \quad (6-16)$$

式(6-16)中, dn/dt 和 V 为扩散速度, Di 为 i 离子的扩散系数, n 为扩散物质的量, δ 为扩散层厚度, C 为反应物在溶液中得浓度, C_s 为反应物在固体表面的浓度, A 为表面积, K 为化学反应速度常数。

由于铁精矿铁、硫、铅含量在酸洗前后变化不大。因此, 酸洗试验主要考察铁精矿中锌含量在酸洗前后的变化情况。表 6.5、表 6.6、表 6.7 分别为铁精矿酸洗浸锌在不同温度、矿浆浓度和硫酸用量下的试验结果, 图 6.10、图 6.11、图 6.12 分别为铁精矿中锌溶出率随温度、矿浆浓度和硫酸变化曲线。

表 6.5 不同温度下的铁精矿酸洗浸锌试验结果

温度/℃	酸洗前铁精矿中锌品位/%	酸洗后铁精矿中锌品位/%	锌溶出率/%
25	0.07	0.036	48.57
30	0.07	0.035	50.00
40	0.07	0.034	51.43
60	0.07	0.030	57.14

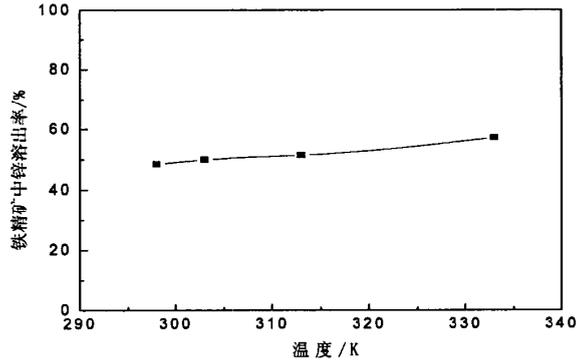


图 6.10 铁精矿酸洗中锌溶出率随温度变化曲线

表 6.6 不同矿浆浓度下的铁精矿酸洗浸锌试验结果

矿浆浓度 / %	酸洗前铁精矿中锌品位 / %	酸洗后铁精矿中锌品位 / %	锌溶出率 / %
25	0.07	0.062	11.43
33	0.07	0.051	27.14
50	0.07	0.036	48.57
65	0.07	0.035	50.00

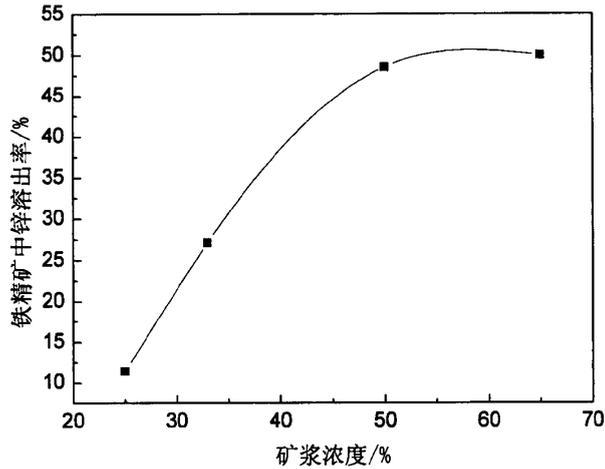


图 6.11 铁精矿酸洗中锌溶出率随矿浆浓度变化曲线

表 6.7 不同硫酸用量下的铁精矿酸洗浸锌试验结果

硫酸酸矿比	酸洗前铁精矿中锌品位 / %	酸洗后铁精矿中锌品位 / %	锌溶出率 / %
1:50	0.07	0.043	38.57
1:25	0.07	0.036	48.57
3:50	0.07	0.030	57.14
2:25	0.07	0.025	64.29

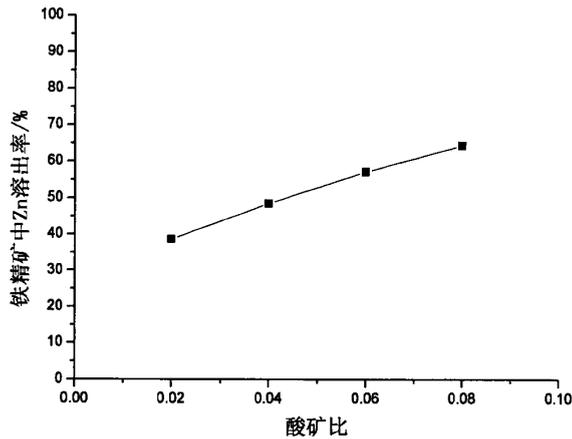


图 6.12 铁精矿酸洗中锌溶出率随硫酸用量变化曲线

由表 6.5、表 6.6、表 6.7 试验结果可知，随着温度的升高、矿浆浓度的增大、硫酸用量的增加，铁精矿酸洗后锌含量均逐渐降低。但从铁精矿锌溶出率与温度、矿浆浓度、硫酸用量的变化曲线可看出，铁精矿酸洗浸锌效果受矿浆浓度和硫酸用量的影响比受温度的影响更为明显。说明铁精矿酸洗浸锌多相反应为扩散控制，即浸出反应反应物浓度受扩散层厚度影响。若反应速度是由化学反应速度控制，在颗粒表面积稳定时，温度是影响反应速度最主要因素，温度的变化影响反应 K 的变化，最终使速度发生变化，则反应温度的影响力将远大于矿浆浓度和硫酸质量比的影响力，而试验结果与此不符。

(2) 铁精矿酸洗浸锌固膜扩散控制步骤的确定

根据一般多相浸出反应过程的速度控制规律，若浸出反应过程中传质扩散是关键因素，则通过搅拌速度和相流动状态试验，确定液膜层厚度将对浸出反应有重要影响。在固-液多相反应体系中，当液膜扩散为控制步骤时，搅拌强度对浸出率影响非常大，通常可提高浸出率 40%~70%。表 6.8 为不同搅拌强度下铁精矿浸锌试验结果，图 6.13 为铁精矿中锌溶出率随搅拌强度变化曲线。

表 6.8 不同搅拌强度下的铁精矿酸洗浸锌试验结果

搅拌强度 /r/min	酸洗前铁精矿中锌品位/%	酸洗后铁精矿中锌品位/%	锌溶出率/%
200	0.07	0.042	40.00
300	0.07	0.038	45.71
450	0.07	0.036	48.57
550	0.07	0.035	50.00

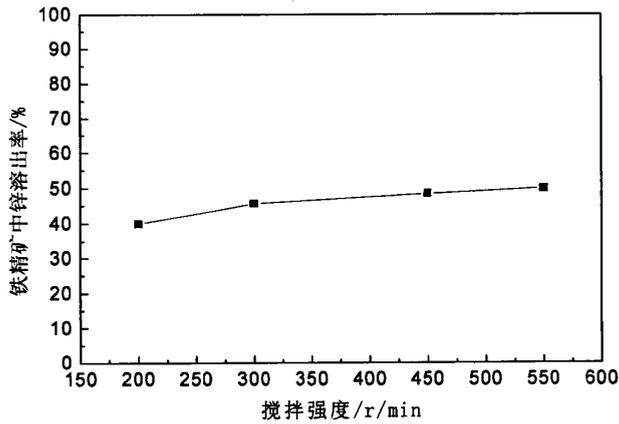


图 6.13 铁精矿中锌溶出率随酸洗搅拌强度变化曲线

由表 6.8 和图 6.9 可知, 随搅拌强度的增加, 铁精矿中锌溶出率增加较缓慢, 说明搅拌强度对铁精矿中锌浸出影响不是很大, 只体现出一一般固相物系在液相体系中因充分分散而浸出率提高的效果, 其影响程度仅为 5%~10%。由此, 可以判断铁精矿酸洗浸锌非液膜扩散控制, 而是由固膜扩散控制。

(3) 固膜扩散过程中收缩核动力学模型

根据以上分析, 利用硫酸从铁精矿浸出锌的过程中, 固膜扩散是决定步骤(控制步骤), 固膜扩散速度为控制速度。该浸出反应遵循固-液反应固膜扩散控制下的动力学方程式^[86]:

$$1 - \frac{2}{3}\eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (6-17)$$

式 (6-17) 中, $k = \frac{8VDc}{\delta d^2}$, η 为浸出率; k 为扩散反应系数; t 为浸出时间; V 为溶液体积; D 为扩散系数; c 为浸出剂浓度, d 为固相颗粒直径; δ 为反应体系密度。该方程反映浸出率与浸出时间的关系, 被称为收缩核模型^[87]。将试验

结果按 $1 - \frac{2}{3}\eta - (1 - \eta)^{\frac{2}{3}}$ 对时间作图, 结果见图 6.14 所示。

由图 6.14 可以看出, 实验数据与“收缩核模型”基本符合, 所得图形均近似直线, 表明在任意温度下浸出反应速度常数在一定温度下 k 是常数。因此, 可以推断, 硫酸浸出铁精矿中锌的反应过程是受固膜扩散控制, 遵循收缩核动力学模型。

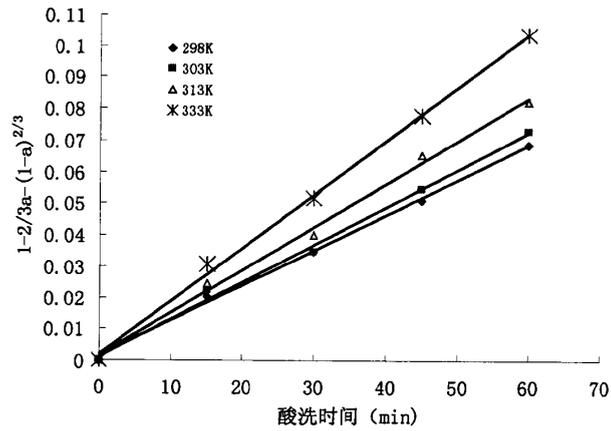


图 6.14 不同温度下酸洗浸出动力学曲线

6.4.2 铁精矿酸洗浸锌过程因素分析

由图 6.14 可求出不同温度下酸洗锌浸出反应扩散速度系 k ，根据 Arrhenius 定理^{[88][89]}：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6-18)$$

将该式积分可获得 Arrhenius 速度公式的积分形式

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + c \quad (6-19)$$

式 (6-19) 中， E_a 为表观活化能； T 为热力学温度； R 为气体常数； C 为与温度无关的积分常数。

根据不同温度时的 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图，可得到 Arrhenius 线形图，如图 6.15 所示。

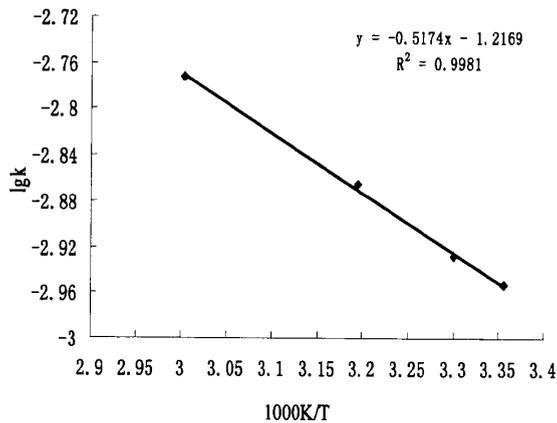


图 6.15 $\lg k$ 与 $1000K/T$ 关系图

由图 6.15 可计算出酸洗浸锌反应的活化能 $E_a=9.908 \text{ kJ/mol}$, 该活化能较小, 进一步说明该过程控制步骤是固膜扩散控制, 即浸出速率是由最慢的固膜扩散速率决定。

根据上述动力学研究, 推断硫酸浸出铁精矿中锌经历以下步骤:

- (1) 经过固体表面上的液膜层, 液相中的 H^+ 向锌矿表面的传质扩散;
- (2) H^+ 经过固相产物膜层的传质扩散;
- (3) 在被浸出的锌化合物表面上进行化学反应;
- (4) 被溶解的 Zn^{2+} 经固相膜层由反应表面向外扩散;
- (5) 被溶解的 Zn^{2+} 经固相表面上的液膜层向液相扩散。

其中通过锌矿固相膜层的内外扩散速率是整个浸出反应的控制速率, 即步骤 (2) 和 (4) 是决定步骤, 改变这两个阶段影响固膜扩散速率条件, 即随硫酸质量分数、温度以及液固比增大, 固膜扩散速率加快, 将使整个反应浸出率和浸出速率有很大变化。

6.4.3 铁精矿酸洗浸锌条件动力学分析

(1) 温度条件动力学分析

由图 6.14 可获得在 0~60 min 内, 不同温度条件下的反应速率动力学方程:

298K 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0011x+0.0014$;

303K 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0012x+0.0013$;

313K 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0014x+0.0014$;

333K 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0017x+0.0020$ 。

(2) 硫酸条件动力学分析

将不同硫酸用量下, 锌酸洗浸出率随时间变化的试验数据代入方程式

$1-2/3a-(1-a)^{2/3}=kt$ 中处理, 结果见图 6.16。

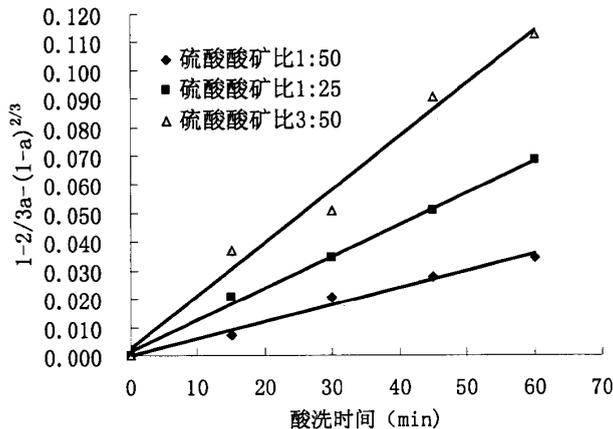


图 6.16 不同硫酸用量条件下的动力学曲线

由图 6.16 可获得在 0~60 min 内, 不同温度条件下的反应速率动力学方程:

硫酸酸矿比为 1:50 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0006x+0.0001$;

硫酸酸矿比为 1:25 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0011x+0.0014$;

硫酸酸矿比为 3:50 时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0019x+0.0026$ 。

(3) 粒度条件动力学分析

将不同给矿粒度下, 锌酸洗浸出率随时间变化的试验数据代入方程式 $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=kt$ 中处理, 结果见图 6.17。

由图 6.17 可获得在 0~60 min 内, 不同温度条件下的反应速率动力学方程:

-0.044mm 占 76.10%时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0011x+0.0014$;

-0.044mm 占 91.16%时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0013x+0.0015$;

-0.044mm 占 95.34%时, $1-2/3a-(1-a)^{2/3}=0.0017x+0.0026$ 。

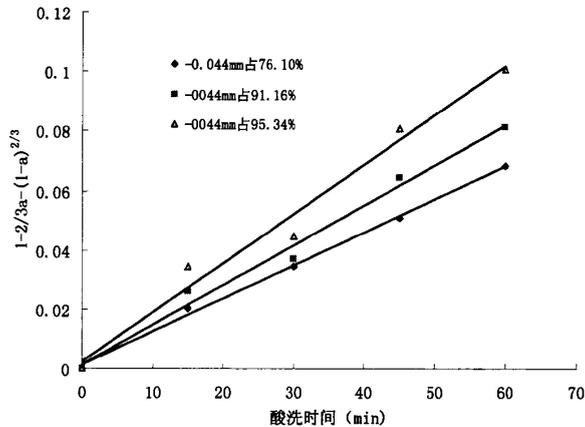


图 6.17 不同粒度条件下动力学曲线

6.5 本章小结

(1) 本试验矿样中铁主要以磁铁矿形式存在, 除了磁铁矿以及少量磁黄铁矿属于强磁性矿物外, 其他如方铅矿、闪锌矿等硫化矿以及脉石矿均属于弱磁性或非磁性矿物, 在合适的给矿粒度下, 通过弱磁分离, 可获得较好的选铁技术指标。

(2) 磁团聚形成机理研究表明, 影响磁团聚力的主要因素有磁选强度、给矿细度和给矿浓度等。由于磁团聚现象, 磁选铁精矿中包裹着脉石、连生体等杂质, 使铁精矿品质降低。因此, 磁选作业中应采取措施尽量减少磁团聚对磁选降杂的不利影响, 如降低磁选强度、减小给矿细度和给矿浓度等。但生产中最重要的是采用脱磁设备进行脱磁。

(3) 硫化钠和异戊基黄药诱导浮选磁黄铁矿时, 磁黄铁矿的动电位均向负的方向移动, 磁黄铁矿表面电位降低, 说明这些药剂在磁黄铁矿表面发生了吸附;

在弱酸性和碱性条件下,硫化钠可改善磁黄铁矿的可浮性;磁黄铁矿与硫化钠和异戊基黄药作用红外光谱分析结果表明,磁黄铁矿在捕收剂作用或硫化钠与捕收剂共同作用下,在磁黄铁矿吸附表面均有双黄药生成。

(4) 热力学分析结果表明,菱锌矿和铁酸锌酸浸的吉布斯自由能和反应平衡常数均远大于磁铁矿酸浸的吉布斯自由能和反应平衡常数,表明在酸洗体系中,菱锌矿和铁酸锌比磁铁矿具有更大的热力学推动力,酸洗试验中磁铁矿损失率极低充分说明磁铁矿酸浸难度远大于锌的浸出,这也是本课题采用硫酸酸洗浸出磁铁矿中锌的最重要原因。

(5) 酸洗除锌动力学分析结果表明,影响铁精矿酸洗浸锌效果的主要因素是硫酸用量和矿浆浓度。而温度和搅拌强度虽然对酸洗效果有影响,但不显著,说明铁精矿酸洗浸锌属于固膜扩散控制。且在任意温度下酸浸反应速度常数在一定温度下 k 是常数,说明铁精矿酸洗浸锌遵循收缩核动力学模型,并以此获得了温度、粒度、硫酸用量下的反应速率动力学方程。

第七章 结论

本论文以首钢秘鲁铁矿为研究对象,进行了工艺矿物学研究、系统地工艺流程和条件试验研究,并进行了扩大连选试验研究,对首钢秘鲁铁矿提铁降杂制备超纯铁精矿工艺技术进行了相关机理研究。得出了以下结论:

(1) 工艺矿物学研究表明,该矿属于一定程度氧化的含铅锌低磷富硫磁铁铁矿石。矿石中铁矿物主要是磁铁矿;金属硫化物包括闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和磁黄铁矿等;脉石矿物以角闪石类矿物居多。磁铁矿多呈致密块状集合体产出,部分呈浸染状和稀疏-星散浸染状与脉石矿物交生。矿石中闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿与磁铁矿的嵌布关系较简单,大多数呈不规则团块状沿磁铁矿粒间充填。闪锌矿与磁铁矿的嵌布关系较复杂,且部分闪锌矿氧化形成菱锌矿,并与方铅矿混杂交生,在少数磁铁矿中亦有微粒菱锌矿呈包裹体产出;矿石中亦含有少量铁酸锌磁性矿物,这也是磁、浮工艺获得的铁精矿中锌含量偏高的重要原因。由于这部分锌粒度过于细小,很难通过细磨和选矿方法去除。

(2) 通过详细的工艺试验,获得了最佳试验条件:

一段磨矿细度为-0.074mm 占 80.13%,磁选场强 79.60kA/m,磁粗选给矿浓度 20%,二段磨矿细度为-0.044mm 占 76.8%,磁选场强 63.69kA/m,磁精选给矿浓度 10%;反浮选粗选:硫酸 150g/t、硫化钠 50g/、异戊基黄药 100g/t、2 号油 40g/t;反浮选精选:异戊基黄药 50g/t、2 号油 20g/t;酸洗条件:硫酸酸矿比 1:25、酸洗矿浆浓度 50%、搅拌强度 300r/min、酸洗粒度-0.044mm 占 76.10%、酸洗温度为 25℃,酸洗时间为 30min。

(3) 采用“磨矿-磁选-再磨-磁选-反浮选-磁选-酸洗”工艺流程,进行扩大连选试验。获得了 Fe 品位 71.78%、Fe 回收率 81.74%、S 品位 0.12%、Pb 品位 0.021%、Zn 品位 0.038%的超纯铁精矿;超纯铁精矿中 SiO₂、P 等杂质含量也很低;该超纯铁精矿中铁矿物 Fe₃O₄ 占 98.5%,Fe₂O₃ 占 1.5%。生产的超纯铁精矿质量达到课题所要求的 Fe 品位≥70%、S 品位≤0.15%、Pb 品位≤0.04%、Zn 品位≤0.04%的技术指标,也达到了直接还原生产海绵铁和直接还原生产型材对超纯铁精矿质量标准。

(4) 推荐工艺技术的机理研究结果表明:①磁团聚是影响磁选降杂的重要原因,应采用脱磁设备进行脱磁。②硫化钠和异戊基黄药诱导浮选磁黄铁矿时,磁黄铁矿表面因存在化学吸附而使其表面电位降低;在弱酸性和碱性条件下,硫化钠可改善磁黄铁矿的可浮性;硫化钠和异戊基黄药诱导浮选,磁黄铁矿可浮性的提高主要原因是磁黄铁矿吸附表面均有双黄药生成。③通过对磁铁矿和菱锌

矿、铁酸锌的热力学分析，菱锌矿和铁酸锌酸浸的吉布斯自由能绝对值和酸浸反应平衡常数均远大于磁铁矿酸浸的吉布斯自由能绝对值和酸浸反应平衡常数，表明菱锌矿和铁酸锌比磁铁矿在酸浸反应中具有更大的热力学推动力。④通过对铁精矿酸洗除锌动力学分析，铁精矿酸洗浸锌属于固膜扩散控制。且在任意温度下酸浸反应速度常数在一定温度下 k 是常数，遵循收缩核动力学模型。

参考文献

- [1] 王建刚,等.铁矿石精选技术与经济[M].北京:冶金工业出版社,1992,258-259.
- [2] 张绵瑞,王伟之,赵振才.论超级铁精矿的研究现状与方向[J].矿冶工程,2000,(4): 1-3.
- [3] 王保利.发展直接还原铁是解决废钢资源短缺有效途径[J].甘肃冶金.1998,(2): 36-41.
- [4] 刑小茹.超级铁精矿的应用及制取方法[J].有色冶金与稀土应用,2000,(2): 13-17.
- [5] 俞廷.用高纯超纯铁精矿生产优质还原铁粉之我见[J].粉末冶金工业,1996,(3): 7-13.
- [6] 明新.铁氧体磁性材料的生产原料-超级铁精矿[J].国外选矿快报,1993,(8): 11-12.
- [7] 李会娟.超级铁精矿提纯与锶铁氧体预烧料试验研究[M].武汉大学,2005.
- [8] 陶武阳,蒋馥华,张萍.用选择性溶解除杂法由铁精矿制备氧化铁红[J].武汉大学学报,1995,(1): 45-49.
- [9] 王伟之,张绵瑞.超级铁精矿的应用及生产技术[J].河北冶金,2004,(3): 8-10,24.
- [10] 刘永红.有害元素对高炉炼铁的影响及控制措施.中国西部科技,2008,(23): 9-10.
- [11] 刘效良.中国矿业概览(上卷)[M].安徽:中国矿业概览编辑部.2005,4-7.
- [12] 余永福.试论我国铁矿山选矿值得注意的若干问题.西部探矿工程,2001,(3): 1-3.
- [13] 韦锦华.“提铁降杂”选矿工艺技术研究与实践[J].现代矿业,2009,(1): 8-12.
- [14] 张继娟,魏世强.我国城市大气污染现状与特点.四川环境,2006,(3): 104-108,112.
- [15] 赵志龙.我国酸雨现状及综合防治对策研究.矿冶,2007,(3): 34-36.
- [16] 李烈军.钢铁行业节能减排的现状与途径.材料研究与应用,2008,(4): 328-331.
- [17] 周琴.大气中二氧化硫的污染及防治对策.内蒙古环境保护,2002,(9): 12-13.
- [18] 余永富.国内外铁矿选矿技术进展.矿冶工程,2004,(10): 25-29.

- [19] 全文欣, 张彬等.我国铁矿选矿设备和工艺的进展.国外金属矿选矿, 2006, (2):8-15.
- [20] 周洪林.德瑞克高频细筛在降硅提铁中的应用.金属矿山, 2002, (10): 35-39.
- [21] 吴建明.国内外选矿设备进展[M].北京: 北京矿冶研究总院, 2000.
- [22] 熊大和, 杨庆林, 谢金清, 等. Slon-1750 立环脉动高梯度磁选机的研制与应用[J].金属矿山.1999, (10): 23-26.
- [23] 熊大和. Slon-2000 立环脉动高梯度磁选机的研制[J].金属矿山, 1995, (6): 32-24, 47.
- [24] 李庚辉, 宋吉明, 杨希恩, 崔长志. 磁选柱在提质降硅工艺中的应用实践[J]. 矿山机械, 2006, (4): 161-162.
- [25] 余永富, 祁超英, 麦笑宇, 唐雪峰. 铁矿石选矿技术进步对炼铁节能减排增效的显著影响[J].矿业工程, 2010, (4): 27-32, 35.
- [26] 余永富. 国内外铁矿选矿技术进展及对炼铁的影响.中国有色金属学报, 2004, (z1): 47-52.
- [27] 樊绍良, 段其福.铁精矿提质降杂技术研究.金属矿山, 2002, (4): 38-42.
- [28] 詹曙光, 倪兰芳. GPS-900-3 型高频振动细筛在密云铁矿的应用.矿冶工程, 1990, (1): 18-21.
- [29] 魏建民. GPS-1400-3 型高频振动细筛在二段分级中的应用.金属矿山, 1995, (4):24-27.
- [30] 方志刚, 孙元友, 王菊珍. 再生尼龙细筛筛网的研制与工业试验.金属矿山, 1985, (9): 36-38.
- [31] 梁振绪. 提铁降硅阴离子反浮选工艺在磁铁矿选矿中的应用.矿冶工程, 2003, (2): 29-31.
- [32] 唐雪峰, 余永富, 陈雯.某微细粒嵌布贫铁矿合理选矿工艺研究.矿冶工程, 2010, (1): 41-43.
- [33] 刘动.反浮选应用于铁精矿提铁降硅的现状 & 展望.金属矿山, 2003, (2): 38~43.
- [34] 张维国.连续磨矿-弱磁-强磁-阴离子反浮选流程选别齐大山贫红铁矿石工业试验研究.鞍山矿山, 1995, (3): 22-25.
- [35] A.N.Santana and A.E.C.Peres.Revers Magnesite Flotation.Minerals Engineering, 2001, 14(1): 107-111.
- [36] J.I.O.菲利波夫.浮选分离硅酸盐与氧化铁新药剂的研制[J].国外金属矿选矿, 2008, (3): 24-27.
- [37] F.H.Bunge et.al.Development and use of certain flotation reagents.X II th

I.M.P.C:1.

- [38] R.Houot et.al.Selection of chemical reagents for flotation.X I th I.M.P.C.Vol. II: 59.
- [39] 葛英勇, 陈达, 余永福. 耐低温阳离子捕收剂 GE-601 反浮选磁铁矿的研究. 金属矿山, 2004, (4): 32-34.
- [40] 葛英勇, 余永福. 脱硅耐低温捕收剂 GE-609 的浮选性能研究. 武汉理工大学学报, 2005, 27 (8): 17-19.
- [41] 任喙, 松全元. 采用 SR 捕收剂提高铁精矿质量的研究. 冶金矿山设计与建设, 1997, (11): 9-12.
- [42] 李禄宏. 铁精矿提铁降硫工艺研究[M]. 江西: 江西理工大学, 2006.
- [43] 秦煜民, 张强等. 高质量铁精矿生产设备的研究进展. 中国矿业, 2003 (11): 37-40.
- [44] 蔡九菊, 陆钟武等. 关于铁精矿合理品位的研究. 钢铁, 1996, (12): 1-6.
- [45] 王旭伟, 王素玲. 酒钢选矿厂综合铁精矿品位影响因素初探. 金属矿山, 2003, (1): 18-24.
- [46] B.A.先捷莫娃, B.A.吉京纳, M.A.皮德洛夫. 生产超级铁精矿的浮选方法特点. 国外金属矿山, 1991, (9): 46-49.
- [47] B.A.先捷莫娃, B.B.普里库利, M.И.米舒尼娜等. 奥列涅戈尔铁矿-现代工艺过程的原料基地. 国外金属矿山, 1993, (5): 50-53.
- [48] 田嘉印. 铁矿山选矿技术发展现状及今后应加强的工作. 金属矿山, 2004, (2): 27-32.
- [49] 黄福根, 江仁麟. 磁铁矿粉矿生产超级铁精矿的试验研究. 金属矿山, 1994, (1): 41-43, 50.
- [50] 刘耀青. 超级铁精矿生产工艺及应用前景. 国外金属矿选矿, 2000, (9): 22-23.
- [51] 刘耀青. 超级铁精矿生产技术的研究. 矿冶, 1997(1): 38-41.
- [52] 李桂芹, 刘玉兰. 生产超级铁精矿的试验研究. 河北冶金, 1997, (1): 5-8.
- [53] 黄成森, 朱进勇. 铁矿矿石生产超级铁精矿的研究. 矿冶快报, 2008, (1): 43-45.
- [54] 李朝晖, 郭秀平, 张志强. 一种新的超级铁精矿生产工艺. 国外金属矿选矿, 2004, (2): 39-41.
- [55] 邢小茹. 用程潮铁矿磁选精矿制取超级铁精矿的生产工艺研究. 有色金属与稀土应用, 2000, (3): 25-27.
- [56] 袁志涛, 梁海军, 韩跃新等. 用脉冲振动磁场磁选柱生产超级铁精矿的试验研究. 中国矿业, 2003, (5): 54-55.
- [57] 张永来, 裴晓东, 徐修生, 王舟良. 用潘洛铁矿精矿生产超级铁精矿粉的研究

- 究.金属矿山, 2001, (2): 39-40, 45.
- [58] 《黑色金属矿石选矿试验》编写组.黑色金属矿石选矿试验.冶金工业出版社.1978.
- [59] 许时等编.《矿石可选性研究》.中南大学, 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [60] D.M.Adams, inorganic Solids John Wiley and Sons (1974).
- [61] 唐有祺.晶体化学.高等教育出版社, 1957.
- [62] Eyssa Y M, Boom R W.Inter.J.of Miner Proc.1976, 3(1): 1-8.
- [63] Svoboda J.Inter.J.of Miner Proc.1981, 3:337.
- [64] Svoboda J.et al.IEEE Trans on magn, 1987, 23(1): 283-293.
- [65] Park M R, van kleef.Myron H W.et al, Particle aggregation in colloids in high magnetic fields[J], Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1982, 27(3): 250-256.
- [66] Bossis G.Lacis S.Meunier S A, et al.Magnerorheologic fluids[J], Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 252: 224-228.
- [67] Bagster D F, The Calculation of force on a weakly magnetic Particle in a Magnetic field[J], International Journal of Mineral.Processing, 1987, 20(1/2): 1-15.
- [68] 储德应, 蒋朝澜.强磁性矿物的选择性磁团聚分选机理研究.金属矿山, 1990, (1): 34-42.
- [69] 朱应顺, 龚兴龙, 李辉等.磁流变液剪切屈服应力的数值分析[J].中国矿业大学学报, 2006, 35(4): 498-503.
- [70] 林潮, 孙传尧, 徐建民.强磁性粒子间磁团聚力的研究.矿冶, 2000, (3):25-30.
- [71] 魏代金, 孙培梅.硫化钠在冶金、选矿中的应用.湖南冶金, 2002, (4): 7-10.
- [72] 王淀佐著.硫化矿浮选与矿浆电位.北京: 高等教育出版社, 2008.
- [73] 张芹.铅铋锌铁硫化矿电化学浮选行为及表面吸附的研究.博士论文, 中南大学, 2004.
- [74] Heyes G W. Trahar W J. The flotation of pyrite and pyrrhotite in the absence of conventional collectors [J].Proceedings. The Electrochemical Society.1984, (10): 219-232.
- [75] Cheng X. I Wasaki I .Smith K .A. An electrochemical study on cathodic decomposition behavior of pyrrhotite in deoxygenated solutions [J]. Mineral Metallurgical processing .1994.8(1): 160-167
- [76] U. S Bureau of Mines. Mineral Commodity Summaries [R], Washington D.C., 1999, 88-89.

- [77] 赵军伟, 姚卫红, 王虎. 硫化矿浮选电化学研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2003, (4): 32-36.
- [78] 胡熙庚编. 有色金属硫化矿选矿. 冶金工业出版社, 1987.
- [79] QIN Wen-qing, LAN Zhuo-yue, LI Wei-thong. Recovery of zinc from Low-grade zinc oxide ores by solvent extraction[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(2): 98~102.
- [80] 王定佐, 邱冠周, 胡岳华. 资源加工学. 北京: 科学出版社, 2005, 203~209.
- [81] Busweti, A. M. and Nicol, M. J., Some Aspects of Applied Electrochemistry of the Flotation of Pyrrhotite, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(12): 1321-1329,
- [82] Leppinen, J. O., Bssilio, C. I. and Yooll, R. H., In-Suit FTIR Study of Ethyl Xanthate Adsorption On Sulfide Under Conditions of Controll Potential, International Journal of Mineral Processing, 1989, 26: 259-274
- [83] Abdel-Aal E. A. Kinetic of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3): 247~254.
- [84] Castro I M, Fietto J L R, Vieira R X, et al. Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus Niger* culture[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(1): 39~49.
- [85] 唐双华. 低品位氧化锌矿浸出萃取工艺基础研究[M]. 湖南: 中南大学, 2008.
- [86] 郭军刚. 工业氧化铅水浸除杂工艺研究[M]. 西北大学, 2008.
- [87] 刘纯鹏著. 有色金属冶金动力学及新工艺(英文版). 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [88] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 29-32.
- [89] Bucktey A. N. and Woods, R., Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal processing, Electro. Chem. Soc., 1985, 22/23: 280~287.

致 谢

本论文是在导师朱超英教授悉心指导下完成的，从学位课程的拟定、论文的选题、研究方案的制定、试验研究直至论文的撰写，都得到了导师的亲切关怀和悉心指导。在日常工作和研究生学习期间，导师在学习、生活等方面均给予了我无私的帮助与支持，使我受益终生。在本论文撰写期间，还得到了程建国高级工程师的大力帮助，在规范论文格式、论文内容的精炼等方面给予我许多指导和建议。可以说本文得以完成，倾注了两位老师的大量心血和汗水，在此，谨向我的导师朱超英教授和程建国老师致以最崇高的敬意和最衷心的感谢！

在论文的完成过程中，彭运军老师在生活和工作中也给予我许多帮助，对论文的内容和格式给予我非常宝贵的建议，在此深表感谢！

感谢院分析室杨林教授、李玉茹教授的支持和帮助！感谢我的同事们周韞高级工程师、吴希明高级工程师、廖乾硕士、易峦硕士、李淮湘硕士、周清波硕士、谢振朝硕士、郑如女士。谢谢你们对我的鼓励和支持！

另外，我要感谢在背后默默支持和关心我的父母和妻子，感谢所有给予我关心和帮助的老师、同学们和朋友们！

最后，我要感谢长沙矿冶研究院给我研究生学习的机会，我一定把这些年掌握的理论知识应用于实践，为我院的繁荣和发展作出自己应有的贡献！

阳华玲

2012年5月

攻读学位期间主要的研究成果

硕士学位期间发表的学术论文

- [1] 朱超英, 阳华玲, 程建国, 等. 用某混合铅锌铁矿生产超纯铁精矿的工艺试验研究. 矿冶工程, 2012, (4).
- [2] 阳华玲, 朱超英, 程建国, 等. 浙江某钼矿浮选工艺试验研究[J]. 湖南有色金属, 2012, (2): 15-18, 63.
- [3] 钟君, 阳华玲. 预先分级-重浮磁联合工艺分选广西某黑钨矿的试验研究. 湖南有色金属, 2012, (3).
- [4] 程建国, 林永树, 阳华玲, 等. 石灰絮凝法去除矿坑废水中锰离子的研究[J]. 矿冶工程, 2012, (2): 45-48

硕士期间参加完成的科研项目

- [1] 国家 973 “钛铁矿高效分离提纯的基础理论与应用研究” 课题中“新型活性微泡浮选柱研究”子课题
- [2] 电浮选柱气泡矿化方式、机理及柱体结构研究(院创新基金项目)
- [3] 广西武鸣县大明山黑钨矿选矿试验研究
- [4] 江西香炉山钨尾矿再选工艺技术研究
- [5] 首钢秘铁混合铅锌铁矿选矿试验研究
- [6] 四川甘孜呷基卡锂辉石矿选矿试验研究
- [7] 四川宁南县鲊状赤铁矿选矿试验研究
- [8] 浙江漓铁某钼矿选矿试验研究
- [9] 浙江漓铁钼镍矿回收钼镍选矿试验研究
- [10] 某硫酸烧渣脱硫试验研究
- [11] 翠宏山铁多金属矿选矿尾矿废水处理试验研究
- [12] 潘洛铁矿含锰矿坑水实验室净化试验研究
- [13] 印染废水电氧化深度处理技术研究