

# 鄂西某高磷鲕状赤铁矿磁化焙烧及浸出除磷试验\*

李育彪 龚文琪 辛桢凯 皮科武 胡 纯

(武汉理工大学)

**摘 要** 针对鄂西某高磷鲕状赤铁矿(铁品位43.50%),在实验室条件下采用磁化焙烧—磁选工艺获取铁精矿,并对该铁精矿进行酸浸、生物浸出除磷试验。研究表明,在焙烧温度850℃,焙烧时间25min,还原剂用量为矿石质量的5%,磨矿时间4min,磁场强度120kA/m条件下,得到铁精矿铁品位为54.92%,铁回收率为86.78%,P含量为0.83%;酸浸试验中矿浆浓度2%,分别用0.1mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,HNO<sub>3</sub>,HCl,草酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)除磷,其中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>除磷提铁效果最佳,铁精矿品位为57.98%,回收率为96.47%,除磷率为95.30%;生物浸出试验中矿浆浓度2%,用嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*At.f*菌)对铁精矿作用后,磷含量为0.23%,用黑曲霉菌滤液对铁精矿作用后,磷含量为0.20%。

**关键词** 鲕状赤铁矿 高磷铁矿石 磁化焙烧 酸浸 生物浸出 除磷

## Research on Magnetic Roasting and Leaching Dephosphorization of High-phosphorus Oolitic Hematite in Western Hubei

Li Yubiao Gong Wenqi Xin Zhenkai Pi Kewu Hu Chun

(Wuhan University of Technology)

**Abstract** Roasting -magnetic separation was used to treat a high-phosphorus oolitic hematite in western Hubei(iron grade at 43.50%),dephosphorization methods,including acid leaching and bioleaching,were used for the iron concentrate. The results showed that,under the condition of roasting at 850℃ for 25min, reductant to ore ratio of 5%,grinding time of 4min,magnetic field strength 120 kA/m,the iron concentrate grade was 54.92%,iron recovery rate was 86.78%,with P 0.83%; in the acid leaching test,pulp density was 2%,with 0.1 mol /L of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,HNO<sub>3</sub>,HCl,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> for phosphorus removal,in which H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was the most effective,and the iron grade,recovery rate,phosphorus removal rate were 57.98%,96.47%,95.30%,respectively; in the bioleaching test,pulp density was 2%,with the filtrate of the *Acidophilic Thiobacillus ferrooxidans* (*At.f*) and the *Aspergillus niger* on iron concentrate ore,the phosphorus content were 0.23%,0.20%,respectively.

**Keywords** Oolitic Hematite,High Phosphorus ore,Magnetic roasting,Acid leaching;Bioleaching,Dephosphorization

随着钢铁工业的发展,可利用的铁矿资源日益趋向于贫、细、杂<sup>[1]</sup>。我国鲕状赤铁矿储量约占全国铁矿总储量的9%,主要分布在湖南、湖北、广西等地<sup>[2]</sup>,目前因含磷较高而无法得到充分利用<sup>[3-5]</sup>。高磷鲕状铁矿石中主要矿物赤铁矿的嵌布粒度一般极细,且常与其它矿物共生、胶结或互相包裹,目前被国内外公认为是最难选的铁矿石类型<sup>[6]</sup>。因此,研究铁矿石除磷技术具有非常重要的意义<sup>[7]</sup>。磁化焙烧技术是提高难选铁矿资源综合利用率的有效途径之一<sup>[8]</sup>,而焙烧矿酸浸、生物浸出也能作为除磷的一种有效方法<sup>[9-11]</sup>。试验采用焙烧—磁选技术对鄂西某高磷鲕状赤铁矿进行处理,并对所得的精矿进行酸浸、生物浸出试验,达到提铁降磷的目的。

## 1 矿石性质

矿样取自鄂西某高磷鲕状赤铁矿,主要化学成分分析结果见表1。

表1 原矿的主要化学成分分析结果 %

组分	TFe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
含量	43.50	1.67	60.33	18.80	6.67	3.66	0.67	0.17
组分	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P	S	As	烧失	TFe/ FeO	碱性 系数
含量	0.79	0.11	0.85	0.025	0.0019	3.38	26.05	0.17

\* “十一五”国家科技支撑计划项目(编号:2007BAB15B01),国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(编号:2004CB619204)。李育彪(1985—),男,武汉理工大学资源与环境工程学院,硕士研究生,430070 湖北省武汉市。

经镜下鉴定、XRD 和扫描电镜综合研究表明,矿石的组成矿物种类较为简单,铁矿物以赤铁矿为主,其次是褐铁矿,偶见磁铁矿;脉石矿物以石英居多,次为鲕绿泥石、伊利石、胶磷矿、白云石、方解石和高岭石。原矿的 XRD 分析结果见图 1。

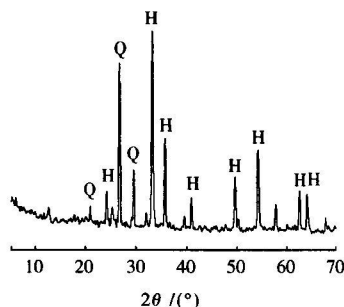


图1 原矿 XRD 衍射示意  
H—赤铁矿; Q—石英

## 2 试验设备、试剂与方法

(1) 试验设备。KSY-12-16S 型箱式电阻炉, XMQ- $\phi$ 150 mm $\times$ 50 mm 锥形球磨机, XCGS-73 型磁选管, HZQ-C 型空气浴振荡器, 奥利龙 818pH 计。

(2) 试验试剂。活性炭(-74  $\mu$ m 占 100%), 0.1 mol/L  $H_2SO_4$ , HCL,  $HNO_3$ ,  $C_2H_2O_4$ ,  $C_6H_8O_7$ ; *At. f* 菌培养选用 9 K 培养基<sup>[12]</sup>:  $(NH_4)_2SO_4$  3 g, KCl 0.1 g,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.5 g,  $K_2HPO_4$  0.5 g,  $Ca(NO_3)_2$  0.01 g, 蒸馏水 700 mL, pH = 3.0, 121  $^{\circ}C$  灭菌 20 min, 加入 300 mL 预先配成 14.78% 的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  溶液并过滤除菌; 黑曲霉菌培养选用无机磷培养基<sup>[13]</sup>: 葡萄糖 10 g,  $(NH_4)_2SO_4$  0.5 g, NaCl 0.3 g, KCl 0.3 g,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.3 g,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.03 g,  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  0.03 g, 其中 3 g  $Ca_3(PO_4)_2$  改为  $K_2HPO_4$  1 g, 蒸馏水 1 L, 自然 pH, 121  $^{\circ}C$  灭菌 20 min。

(3) 试验方法。磁化焙烧在 KSY-12-16S 型箱式电阻炉中进行, 待电阻炉温度升至所需温度时, 将装有一定配比的高磷鲕状赤铁矿和活性炭的金属容器放入电阻炉中, 达到反应时间后取出金属容器, 并用水进行冷却处理, 然后用锥形球磨机磨矿 4 min, 经测定 -74  $\mu$ m 占 91.71%, 用 XCGS-73 型磁选管进行磁选。

酸浸试验采用 250 mL 锥形瓶, 分别盛装相应的酸溶液 100 mL, 加入 2 g 精矿, 在空气浴振荡器中进行振荡搅拌, 反应时间为 40 h。生物浸出试验中菌株采用 *At. f* 菌和黑曲霉菌, 其中 *At. f* 菌采自广西某

温泉水, 经纯化鉴定得到, 黑曲霉菌采自武汉某菜地土壤, 经纯化鉴定得到。分别选用在摇床中培养 4 d 的 *At. f* 菌过滤液和培养 15 d 的黑曲霉菌过滤液(中速滤纸过滤), 其中 *At. f* 菌所用摇床转速 140 r/min, 温度 30  $^{\circ}C$ , 黑曲霉菌所用摇床转速 180 r/min, 温度 32  $^{\circ}C$ , 矿浆浓度均为 2%。

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 磁化焙烧温度对精矿指标的影响

选择焙烧时间 45 min, 还原剂用量为矿石质量的 5%, 磁场强度为 160 kA/m, 矿石粒度 < 3 mm, 焙烧温度对铁精矿品位、回收率的影响如图 2 所示。

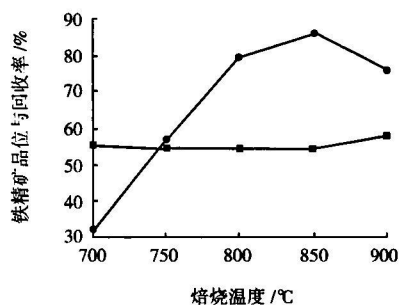


图2 焙烧温度对铁精矿品位及回收率的影响  
■—品位; ●—回收率

从图 2 中可看出, 温度对精矿品位影响不大, 但对铁的回收率影响非常显著, 在 700  $^{\circ}C$ , 750  $^{\circ}C$  时回收率都很低, 表明还原不够充分, 随着温度的升高, 在 850  $^{\circ}C$  时铁的回收率达到最大值, 当温度达到 900  $^{\circ}C$  时出现烧结现象, 回收率开始下降, 这可能是因为过还原反应生成磁性稍弱的 FeO 造成的<sup>[14]</sup>, 故焙烧温度选用 850  $^{\circ}C$ 。

### 3.2 焙烧时间对精矿指标的影响

磁化焙烧温度选择 850  $^{\circ}C$ , 还原剂用量为矿石质量的 5%, 磁场强度为 160 kA/m, 焙烧时间对铁精矿的品位、回收率的影响如图 3 所示。

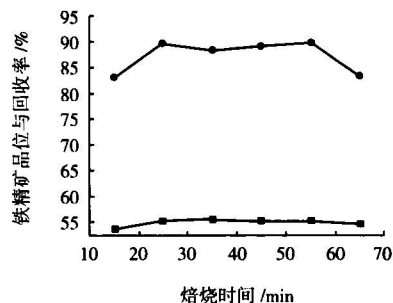


图3 焙烧时间对铁精矿品位与回收率的影响  
■—品位; ●—回收率

从图 3 中可看出, 铁精矿品位随着焙烧时间的增加变化不大, 但在 15 min 时最低, 说明焙烧时间

过短,还原不够充分,随着焙烧时间的延长,还原过程更容易发生,还原得更充分,但是焙烧时间过长,还原生成的  $Fe_3O_4$  会部分出现过还原生成  $FeO$ ,使得精矿的品位、产率和回收率在 25 min 以后出现下降的趋势。考虑到焙烧时间越短能耗越低,故焙烧时间选用 25 min。

### 3.3 还原剂用量对精矿指标的影响

焙烧温度为  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,焙烧时间为 25 min,磁场强度为 160 kA/m,还原剂用量对铁精矿的品位、回收率的影响如图 4 所示。

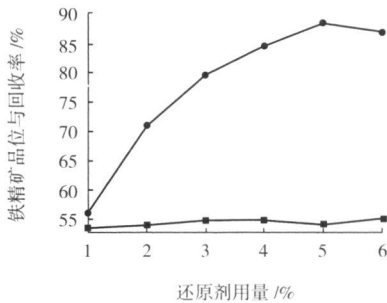


图 4 还原剂用量对精矿品位与回收率的影响

■—品位;●—回收率

从图 4 中可以看出,还原剂用量对精矿铁的品位影响不大。在还原剂用量占矿石质量  $<5\%$  时,随着还原剂用量的增加,铁的回收率明显提高,当还原剂用量占矿石质量为  $6\%$  时,铁回收率降低。这可能是因为反应过程中添加的碳越多,还原速度越快,所需的还原时间越短,但配碳量太多,会使还原过程中生成的  $Fe_3O_4$  夹杂无烟煤,致使精矿的各项指标受到影响,故还原剂用量占矿石质量选用  $5\%$ 。

### 3.4 磁场强度对精矿指标的影响

焙烧温度为  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,焙烧时间为 25 min,还原剂用量占矿石质量为  $5\%$ ,磁场强度对铁精矿指标的影响如图 5 所示。

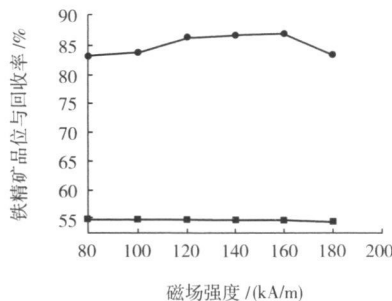


图 5 磁场强度对精矿品位与回收率的影响

■—品位;●—回收率

从图 5 中可看出,磁场强度对精矿铁品位影响不大,在磁场强度  $<120\text{ kA/m}$  时,铁回收率随着磁

场强度的增加而增大,但在  $120\sim160\text{ kA/m}$  之间变化不大,当磁场强度  $>160\text{ kA/m}$  时,铁回收率有所降低,故磁场强度选用  $120\text{ kA/m}$ 。

### 3.5 验证试验

为进一步验证优化试验条件并为后续浸矿除磷试验生产矿样,选定焙烧温度  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,焙烧时间 25 min,还原剂用量占矿石质量  $5\%$ ,磁场强度  $120\text{ kA/m}$ ,焙烧矿出炉采用水封冷却处理进行验证试验,结果表明上述优化试验条件可取得较好的精矿指标:铁精矿品位为  $54.92\%$ ,回收率为  $86.78\%$ ,P 含量为  $0.83\%$ 。

### 3.6 焙烧磁选精矿酸浸除磷试验

分别采用  $0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.1\text{ mol/L HCl}$ ,  $0.1\text{ mol/L HNO}_3$ ,  $0.1\text{ mol/L C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $0.1\text{ mol/L C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  进行浸矿除磷效果的试验研究,其结果如图 6、图 7 所示。

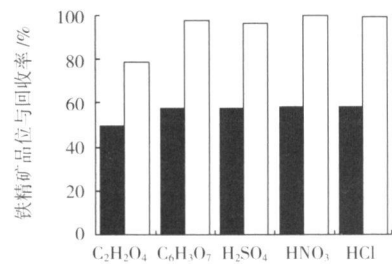


图 6 酸浸精矿铁品位及回收率

■—铁品位;□—铁回收率

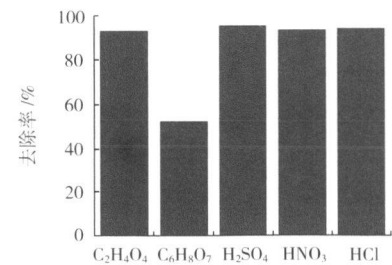


图 7 酸浸精矿磷去除率

从图 6 中可看出,除草酸 ( $C_2H_2O_4$ ) 浸矿后铁品位降到  $50.01\%$ ,铁损失率为  $21.19\%$ ,其它几种酸浸后铁的品位都有增加,铁损失率均低于  $4\%$ ,且在硝酸和盐酸条件下,铁损失率分别只有  $0.23\%$  和  $0.49\%$ ,均达到了很好的效果。

同时,由图 7 可以看出,除柠檬酸除磷效果较差外(除磷率为  $51.81\%$ ),其它几种酸对精矿作用后,除磷率都达到了  $92\%$  以上,其中硫酸的除磷效果最好,铁品位为  $57.98\%$ ,回收率为  $96.47\%$ ,除磷率为  $95.30\%$ 。

### 3.7 微生物浸矿除磷试验

#### 3.7.1 *At. f* 菌浸矿除磷

采用两步浸矿法,将生长4 d后的 *At. f* 菌用慢速滤纸过滤,用过滤后的菌液浸矿,矿浆浓度2%,*At. f* 菌生长过程中 pH 值变化见图8。15 d后将矿浆过滤,烘干,其固体中 P 含量为0.23%。

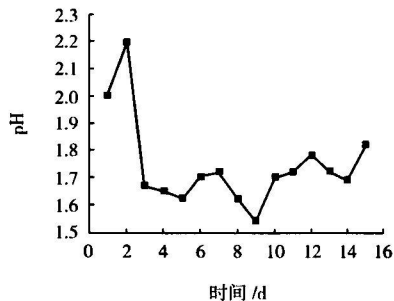


图8 *At. f* 菌浸矿过程中 pH 值变化

#### 3.7.2 黑曲霉菌浸矿除磷

取2环黑曲霉孢子接种于100 mL无机磷培养基中,黑曲霉菌生长过程中 pH 值变化见图9。由于一步浸矿过程中,黑曲霉菌丝会将矿物包裹,导致浸矿后菌、矿难以分离,故采用两步浸矿法进行浸矿。将过滤液(不含菌丝和孢子)直接浸矿,矿浆浓度为2%,反应40 h后,过滤,烘干精矿,化验结果表明剩余磷含量为0.20%,达到了较好的除磷效果。

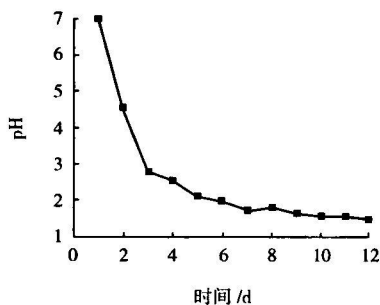


图9 黑曲霉菌生长过程中 pH 值变化

## 4 结论

(1)在850℃,焙烧25 min,还原剂用量为矿石质量的5%,磁场强度为120 kA/m条件下,铁精矿品位为54.92%,铁回收率为86.78%,P含量为0.83%。

(2)酸浸除磷试验条件下,矿浆浓度为2%,0.1 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,HNO<sub>3</sub>,HCl的除磷效果非常明显,都达到了93%以上,其中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>效果最好,铁品位

为57.98%,回收率为96.47%,除磷率为95.30%;0.1 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>除磷率能达到92.53%,但铁回收率只有78.81%,0.1 mol/L C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>铁回收率能达到97.33%,但磷去除率只有51.81%。

(3)用 *At. f* 菌及黑曲霉菌过滤液对焙烧矿进行除磷试验,浸出后固体中磷含量分别为0.23%,0.20%,达到了较好的除磷效果。

### 参 考 文 献

- [1] 陈宏.世界铁矿石资源和生产概况[J].钢铁,2001,36(11):69-73.
- [2] 王珩.炼铜转炉渣中铜铁的选矿研究[J].有色矿山,2003,32(4):19-21.
- [3] 袁致涛,高太,印万忠,等.我国难选铁矿石资源利用的现状及发展方向[J].金属矿山,2007(1):1-6.
- [4] 孙炳泉.近年我国复杂难选铁矿石选矿技术进展[J].金属矿山,2006(3):11-13.
- [5] 崔吉让,方启学,黄国志,等.高磷铁矿石脱磷工艺研究现状及发展方向[J].矿产综合利用,1998(6):20-24.
- [6] 余永富.我国铁矿山发展动向、选矿技术发展现状及存在的问题[J].矿冶工程,2006(1):21-25.
- [7] 姜涛,金勇士,李骞,等.氧化亚铁硫杆菌浸出铁矿石脱磷技术[J].中国有色金属学报,2007(10):1718-1722.
- [8] 王成行,童雄,孙吉鹏.某鲕状赤铁矿磁化焙烧—磁选试验研究[J].金属矿山,2009(5):57-59.
- [9] Kokal H R, Singh M P, Naydyonov V. Removal of phosphorus from Lisakovsky iron ore by roast-leach process [C]//Hydrometallurgy 2003 - Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium. Canada vancouver; The Minerals, Metals & Materials Society, 2003: 1517-1530.
- [10] Muhammed M, Zhang Y A. Hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore [J]. Hydrometallurgy, 1989, 25: 277-292.
- [11] Pedro Delvasto, Antonio Ballester, Jesus Angel Munoz. Dephosphorization of an iron ore by a filamentous fungus [C]//VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Brazil; oruro preto, 2007: 285-293.
- [12] 沈艳杰,龚文琪,雷绍民,等.氧化亚铁硫杆菌的形态及对Fe<sup>2+</sup>的氧化研究[J].生物技术,2005,15(2):64-66.
- [13] 杨慧.溶磷高效菌株筛选鉴定及其溶磷作用研究[D].北京:中国农业科学院,2007.
- [14] 傅嵩说.有色冶金原理[M].2版.北京:冶金工业出版社,2005.

(收稿日期 2010-03-14)

欢 迎 投 稿      欢 迎 订 阅