

某风化粘土型钛矿工艺矿物学研究

蒋英, 李波, 梁冬云, 张莉莉

(广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: 为综合回收利用风化残坡积型钛矿中有价金属, 探讨钛等有价元素的回收性, 采用传统工艺矿物学研究方法对国内某风化粘土型钛矿的矿石特性进行了系统的研究, 并分析了影响选矿工艺的因素, 提出了可行的选矿工艺方案。研究表明, 该矿 TiO₂ 品位 4.5%, 主要含钛矿物为钛铁矿、白钛石和钒钛磁铁矿, 矿石含泥量近 80%。钛铁矿多为单体, 部分氧化蚀变为白钛石, 均被粘土矿物包裹或与其连生, 钒钛磁铁矿为次要回收矿物, 其中包含部分呈固溶体分离的钛铁矿片晶。矿石中钛分散较严重, 采用物理选矿分选钛的理论回收率为 48% 左右, 铁理论回收率仅为 4% 左右。结合矿石特点与工艺矿物学研究结果, 该矿石选矿试验可采用“擦洗脱泥-重选-磁选”联合流程, 在重选前应采用强力搅拌脱泥以消除“粘结效应”, 继而采用重选预先抛尾后再磁选, 之后利用强磁选、摇床精选等手段进一步提高精矿品位。该研究为选矿回收该矿床中有价金属提供了方向性指导。

关键词: 残坡积; 钛铁矿; 工艺矿物学; 选矿工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.06.006

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0031-06

钛及其氧化物、合金产品是重要的涂料、新型结构材料、防腐材料, 被誉为“继铁、铝之后处于发展中第三金属”和“战略金属”, 广泛应用于航空、航天、舰船、化工、机械、医疗器械等领域, 并创造了巨大的经济效益和社会效益, 在国民经济发展中有其重要的地位和作用^[1-7]。钛是典型的亲石元素, 常以氧化物矿物出现, 主要矿物有钛铁矿、金红石和钛磁铁矿等, 广泛分布于地壳及岩石圈之中。自然界中具有工业开采价值的钛矿床主要有岩浆钛矿床和钛砂矿床两大类。其中岩浆钛矿床可分为磁铁钛铁矿及赤铁钛铁矿两种主要类型, 而钛砂矿床可分为金红石型砂矿与钛铁矿型砂矿两类^[8]。

我国是钛资源大国, 资源十分丰富, 分布于

20 多个省区, 既有原生的岩矿, 也有次生的风化残坡积及沉积砂矿。岩矿主要分布于四川攀西和河北承德地区, 砂矿主要分布在广东、广西、海南沿海一带。此外还有内陆砂矿, 分布在云南、内蒙古等地^[1,9]。本文将以内陆某粘土型风化钛砂矿为研究对象, 通过对其进行详细的工艺矿物学研究, 查明该矿的化学成分、矿物组成及主要矿物的产出形式, 为制定合理的选冶工艺提供理论依据。该研究对合理开发我国的钛铁矿资源具有重要的现实意义。

1 分析方法

本次研究的样品取自某风化粘土型钛矿床, 从矿样中选择具有代表性矿石样经破碎、混匀、筛分

收稿日期: 2020-07-23

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目 (2020GDASYL-20200302009)

作者简介: 蒋英 (1987-), 女, 工程师, 博士。

通讯作者: 李波 (1982-), 男, 硕士, E-mail: lib0801@163.com。

(筛孔尺寸为 2 mm) 后, 再混匀缩分制成试验样品备用。多元素化学分析样品研磨至 -0.074 mm, MLA 矿物自动检测样分为四级后制成环氧树脂光片, 单矿物分析在 -43 μm 完成最后提纯。单矿物挑选主要通过控制场强对各矿物进行磁选分离、淘洗、双目镜下挑选得到最终单矿物。

样品多元素化学分析、矿物组成定量分析、矿物嵌布状态、能谱分析以及磁性分析均在广东省资源综合利用研究所完成。样品多元素化学分析 Fe 采用容量法, S 采用碳硫分析仪, 其余元素采用火焰原子吸收分光光度计, 工作条件: 灯丝电流 3 mA, 燃烧器高度 5 ~ 8 mm, 空气压力 0.3 MPa, 乙炔压力 0.09 MPa, 空气流量 7 min/L, 乙炔流

量 1 min/L。矿物组成定量分析、矿物嵌布状态及矿物能谱分析采用美国 FEI 矿物自动分析仪 MLA 650 系统, 该系统联合 FEI Quanta 650 扫描电镜、Bruker XFlash5010 能谱仪以及 MLA 软件 3.1 版本进行分析。工作条件为: 加速电压 20 kV, 工作距离 10 mm, 高真空模式。磁性分析采用 WCF-3 电磁分选仪, 选取样品中 -0.074 + 0.043 mm 粒级产品, 通过控制磁场强度对样品进行分离。

2 结果与讨论

2.1 原矿物质组成

采用 XRF 并结合化学定量分析对原矿进行化学成分分析, 结果见表 1, 矿石的矿物组成结果见表 2。

表 1 原矿化学成分分析结果 /%
Table 1 Chemical composition of the raw ore

TiO ₂	Fe	Ni	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ta ₂ O ₂	Nb ₂ O ₂	V ₂ O ₅
4.50	16.30	0.02	24.03	21.68	1.06	3.31	0.17	0.59	0.23	0.01	0.02	0.01

表 2 原矿矿物组成及含量
Table 2 Mineral composition of the raw ore

矿物	钛铁矿	白钛石	榍石	钒钛磁铁矿	褐铁矿	水锰矿	硬锰矿	粘土	长石
含量 /%	4.09	1.03	0.01	1.05	5.91	0.21	0.05	77.83	3.02
矿物	橄榄石	辉石	绿帘石	角闪石	石英	磷灰石	锆石	其他	合计
含量 /%	2.96	1.21	0.91	0.75	0.83	0.06	0.01	0.07	100.00

以上分析结果表明, 原矿主要有价元素为钛和铁, 钽、铌含量达到工业品位要求, 可综合回收。其他元素含量较低, 综合利用价值不大。矿石中钛矿物主要为钛铁矿, 其次为白钛石, 微量榍石。主要铁矿物为褐铁矿, 少量钒钛磁铁矿。脉石矿物主要为大量绿泥石 - 伊利石粘土, 其含量约占 78%, 其次为风化长石、橄榄石、辉石、角闪石等。

2.2 主要矿物的嵌布特征

(1) 钛铁矿

钛铁矿为矿石中最主要的钛矿物, 主要可分为两种类型。第一种原生钛铁矿为矿石中最主要的目的矿物, 含量为 3.76%, 主要呈不规则粒状或

板状, 大多为单体, 但部分钛铁矿颗粒表面凹凸不平, 多为白钛石、粘土充填和胶结 (图 1a)。

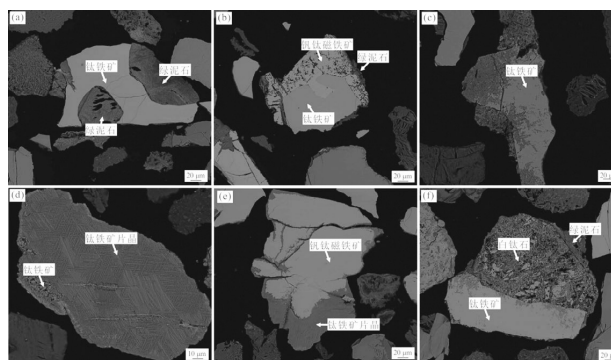


图 1 主要矿物嵌布特征

Fig. 1 Disseminated characteristics of the main minerals

少数与钒钛磁铁矿或榭石、黑云母等脉石成连生或包裹关系(图1b)。部分钛铁矿在强风化淋滤作用下氧化蚀变为白钛石(图1c)。原生钛铁矿化学成分能谱分析结果显示其平均含TiO₂ 52.73%, Fe 34.91%, MnO 1.06%, MgO 1.34%。单矿物分析结果为: TiO₂ 51.86%, Fe 33.62%。单矿物铁、钛含量均比能谱微区分析结果略低,可能因钛铁矿表面凹坑中含泥和含其他矿物包裹体引起。

第二种钛铁矿呈定向片晶存在于钒钛磁铁矿中,为固溶体分离的产物。在切面中呈菱形、平行四边形、三角形等显微网格状构造。格带宽度不一,一般为0.003 mm左右(图1d)。矿物含量仅为0.33%。扫描电镜能谱分析其平均化学成分为: TiO₂ 50.13%, Fe 31.50%, Al₂O₃ 6.29%, SiO₂ 1.42%, MnO 1.22%, MgO 0.16%, P₂O₅ 0.29%, ZnO 0.12%, 其组成接近原生钛铁矿成分。

(2) 钒钛磁铁矿

钒钛磁铁矿为次要回收矿物,主要呈不规则粒状与钛铁矿与其他脉石矿物连生分布。部分钒钛磁铁矿发生了不同程度的固溶体分离现象,密集的叶片状、细纹状钛铁矿片晶包含其中,呈网格状定向分布(图1e)。钒钛磁铁矿化学成分扫描电镜能谱分析结果显示其平均含TiO₂ 17.11%, Fe 60.17%, V₂O₅ 0.90%, Al₂O₃ 3.71%, MnO 0.50%, MgO 0.23%, SiO₂ 0.20%。钒钛磁铁矿单矿物分析结果为: TiO₂ 17.26%, Fe 58.76%。

(3) 白钛石

白钛石并非固定化学组成和晶体结构的矿物,而是一种氧化蚀变产物,由钛铁矿、榭石、金红石、锐钛矿、板钛矿等钛铁氧化物组成的多相微粒集合体。白钛石颜色变化较大,呈灰黑色、灰色、褐黄色、白色等,质地较松散,成分不均匀。矿石中白钛石主要交代钛铁矿,形成白钛石微粒集合体或与残余钛铁矿连生(图1f)。

白钛石化学成分能谱分析结果显示其化学成

分较复杂,并变化较大,除含钛、铁之外,含较高硅、铝、磷等杂质,白钛石平均化学成分: TiO₂ 63.52%, Fe 16.24%, Al₂O₃ 8.15%, SiO₂ 5.16%, MnO 0.47%, P₂O₅ 1.89%。

2.3 目的矿物的嵌布粒度

矿石中目的矿物钛铁矿、白钛石和钒钛磁铁矿的嵌布粒度累计曲线见图2。

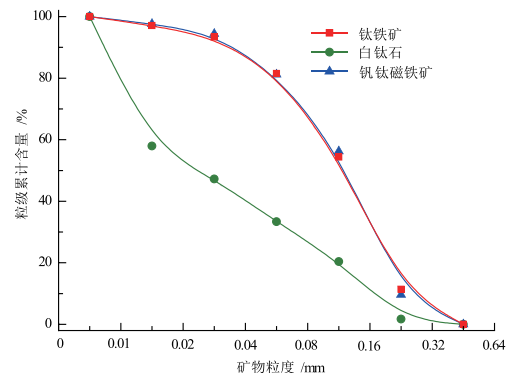


图2 目的矿物的嵌布粒度累计曲线

Fig. 2 Cumulative curve of disseminated grain size of the target minerals

目的矿物嵌布粒度累计曲线分布表明,钒钛磁铁矿与钛铁矿粒度分布类似,二者的粒度较均匀,主要粒度范围在0.02~0.32 mm。白钛石的粒度分布不均,主要呈微细粒,-0.02 mm 53%。

2.4 主要元素在矿石中的赋存状态

根据原矿矿物定量和各单矿物的TiO₂与铁含量,作出钛和铁在各主要矿物中的平衡分布结果见表3。

表3 钛和铁在各矿物中的分布
Table 3 Distribution of titanium and iron in minerals

矿物	矿物含量/%	含量/%		分布率/%	
		TiO ₂	Fe	TiO ₂	Fe
钛铁矿	4.09	51.86	33.62	48.00	8.44
白钛石	1.03	63.52	16.24	14.80	1.03
钒钛磁铁矿	1.05	17.26	58.76	4.10	3.79
榭石	0.01	40.80	/	0.09	/
褐铁矿	5.91	2.75	52.62	3.68	19.08
粘土	77.83	1.52	12.53	26.77	59.84
其余脉石	9.75	1.16	13.08	2.56	7.83
其他	0.33	/	/	/	/
合计	100.00	4.42	16.30	100.00	100.00

从表 3 可知, 钛铁矿为主要的钛矿物, 其钛分布率占原矿总钛 48% 左右, 其次为白钛石, 其钛占原矿总钛量的 15% 左右, 而赋存于钒钛磁铁矿中的钛占原矿总钛 4%。存在于矿泥以及其他脉石矿物中的钛占原矿总钛量的 29% 左右。上述结果表明, 矿石中钛的分散较严重, 从原矿中采用物理选矿分选钛, 理论回收率 48% 左右。

原矿中铁主要赋存于粘土和颗粒状褐铁矿中, 分别占原矿总铁量的 60% 和 19% 左右。而钒钛磁铁矿中铁仅占原矿总铁量的 4% 左右, 钛铁矿中铁占仅原矿总铁量 8% 左右。以上结果表明, 从原矿中回收铁, 理论回收率仅为 4% 左右。

2.5 目的矿物的解离度

显微镜下测定原矿筛水析产品各粒级钛铁矿的解离度, 结果见表 4。

表 4 原矿筛水析产品的解离度结果
Table 4 Dissociation degree of screening elutriation products of the raw ore

粒级/mm	产率/%	TiO ₂ 含量/%	钛铁矿解离度/%
+1	5.74	5.02	41.67
-1+0.5	1.89	14.57	87.10
-0.5+0.2	7.09	13.54	90.91
-0.2+0.1	8.05	11.74	93.58
-0.1+0.074	3.23	10.89	99.09
-0.074+0.05	3.83	7.54	100.00
-0.05+0.04	1.81	6.63	100.00
-0.04+0.03	0.37	13.29	100.00
-0.03+0.02	0.79	4.00	100.00
-0.02+0.01	12.78	2.24	100.00
-0.01	54.42	1.74	100.00
合计	100.00	4.54	92.19

从表 4 可知, 钛铁矿在 -0.2 mm 获得良好的解离, 解离度达 93% 以上。钛主要分布在 +0.03 mm 粒级中, 钛金属分布率占 72.16%。细粒级 -0.02 mm 部分矿物占 67% 左右, 但 TiO₂ 含量较低, 为 2% 左右。通过显微镜观察 -0.02 mm 粒级可知, 细粒级中钛铁矿含量少, 基本由粘土泥组成。

2.6 选矿工艺影响因素分析

本矿石经历强烈风化蚀变作用, 属残坡积矿。矿石中主要脉石矿物为大量的粘土类和褐铁矿等风化蚀变产物, 以及少量残余的蚀变长石、橄榄石、辉石、石英、绿帘石等。本矿石含泥量大, 含量近 80%。多数钛铁矿、白钛石等目的矿物的表面被粘土包裹或其凹坑处被粘土质矿物充填, 导致目的矿物与脉石粘结在一起, 因此必须采取强力擦洗脱泥才能有利于后续矿物之间分选。

筛水析产品解离度分析结果显示, -0.02 mm 微细粒级钛铁矿含量极少, 基本由粘土泥组成, 且钛品位低, 粒级产率高, 钛铁矿完全解离度, 因此, 选矿可采取预先脱泥工艺, 脱除细度为 -0.02 mm、产率约为 67% 的粘土, 再磨矿后分选钛和铁, 从而达到预先抛废, 简化流程结构, 提高矿石处理量和入选品位的显著效果。

选别钛铁矿砂矿的传统工艺流程主要为: 重选 - 磁选联合流程。首先, 利用钛铁矿等目的矿物与其他脉石矿物有较大的密度差, 预先富集抛掉大量低密度尾矿, 获得含钛铁矿、钒钛磁铁矿等有用矿物的混合粗精矿产品。钛铁矿和钒钛磁铁矿存在一定程度的磁性差异, 钒钛磁铁矿属于强磁性矿物, 其磁性与磁铁矿相当, 采用较低磁场即可富集回收, 而钛铁矿磁性相对钒钛磁铁矿要弱, 二者在低磁场下即可有效分离。钛铁矿粗精矿经强磁选后品位可以大幅度提高, 最后再经摇床深度精选即可得到最终钛精矿^[9]。

该原矿砂中 TiO₂ 品位 4.5%, 含泥量大, 多为粘土矿物, 被粘结的细粒钛铁矿、白钛石和钒钛磁铁矿与脉石集合体会因密度变小在重选环节造成钛流失。此外, -0.02 mm 细粒级钛品位低, 重选回收困难, 预先脱除, 可提高入选品位。因此, 根据矿石特点及工艺矿物学研究结果, 该矿石选矿试验可采用“擦洗脱泥 - 重选 - 磁选”联合流程。确定脱泥粒度为 0.02 mm, 在重选前应采用强力搅

拌脱泥以消除“粘结效应”, 继而采用重选预先抛尾后再磁选, 之后利用强磁选、摇床精选等手段进一步提高精矿品位。

3 结 论

(1) 该粘土型钛矿属残坡积矿, 原矿 TiO_2 品位 4.5%。主要含钛矿物是钛铁矿、白钛石和钒钛磁铁矿, 矿物总含量 6.17%, 是该矿重点回收的矿物。矿石含泥量大, 主要为粘土类矿物, 含量近 80%。矿石中的钽、铌可综合回收, 是下一步研究应关注的重点。

(2) 钛铁矿多为单体, 部分氧化蚀变为白钛石, 被粘土矿物包裹或与其连生。钒钛磁铁矿为次要回收矿物, 其中包含部分呈固溶体分离的钛铁矿片晶。

(3) 矿石中钛分散较严重, 采用物理选矿分选钛的理论回收率为 48% 左右, 铁的理论回收率仅为 4% 左右。

(4) 结合矿石特点与工艺矿物学研究结果, 该矿石选矿试验可采用“擦洗脱泥 - 重选 - 磁选”联合流程。确定脱泥粒度为 0.02 mm, 在重选前应采用强力搅拌脱泥以消除“粘结效应”, 继而采用重选预先抛尾后再磁选, 之后利用强磁选、摇床精选等手段进一步提高精矿品位。

参考文献:

[1] 杨佳, 李奎, 汤爱涛, 等. 钛铁矿资源综合利用现状与发展 [J]. 材料导报, 2003, 17(8): 44-46.
Yang J, Li K, Tang A T, et al. Status and development of comprehensive Utilization of ilmenite resources [J]. Materials Bulletin, 2003, 17(8): 44-46.
[2] 肖军辉, 张宗华, 张昱, 等. 风化细粒钛铁矿及伴生金红石的选矿试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2007 (3): 12-14.
Xiao J H, Zhang Z H, Zhang Y, et al. Experimental study on

mineral processing of weathered fine ilmenite and associated rutile [J]. Nonferrous metals: mineral processing part, 2007 (3): 12-14.

[3] 韦连军, 黄庆柴, 廖江南. 云南文山某细粒钛铁矿选矿试验研究 [J]. 金属矿山, 2010 (7): 51-54.

Wei L J, Huang Q Q, Liao J N. Experimental study on a fine ilmenite dressing in Wenshan, Yunnan [J]. Metal Mines, 2010(7): 51-54.

[4] 王珍, 孙体昌, 纪军, 等. 某细粒钛铁矿选矿试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2010 (5): 25-28.

Wang Zh, Sun T Ch, Ji J, et al. Experimental study on a fine ilmenite dressing [J]. Mineral Protection and Utilization, 2010(5): 25-28.

[5] 严鹏, 张桂芳, 肖军辉, 等. 云南某细粒钛铁矿的选矿工艺试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2013 (3): 38-41.

Yan P, Zhang G F, Xiao J H, et al. Experimental study on the ore-dressing process of a fine ilmenite in Yunnan [J]. Nonferrous metals :Mineral processing, 2013 (3): 38-41.

[6] 唐志东, 李文博, 高鹏, 等. 朝阳钒钛磁铁矿工艺矿物学研究 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2017, 38(12): 1769-1774.

Tang Zh D, Li W B, Gao P, et al. Research on the process mineralogy of Chaoyang vanadium-titanium magnetite [J]. Journal of Northeastern University :Natural Sciences, 2017, 38(12): 1769-1774.

[7] 许承宝, 张一敏, 刘涛, 等. 辽西某钒钛磁铁矿工艺矿物学研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2018 (3): 1-5.

Xu C B, Zhang Y M, Liu T, et al. Mineralogical study of a vanadium-titanium magnetite process in western Liaoning [J]. Nonferrous metals :Mineral processing, 2018 (3): 1-5.

[8] 孙传尧, 赵涌泉, 赵万来. 《矿产资源综合利用手册》[M]. 北京: 科学出版社.

Sun Ch Y, Zhao Y Q, Zhao W L. Handbook of comprehensive utilization of mineral resources [M]. Beijing: Science Press.

[9] 初静波, 胡玉静. 国内某内陆含粘土钛铁砂矿选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2019 (2): 42-45.

Chu J B, Hu Y J. Experimental study on mineral processing of an inland clay-bearing Titanium iron ore mine in China [J]. Comprehensive Mineral Utilization, 2019 (2): 42-45.

Study on Process Mineralogy for a Weathered Clay Type Titanium Ore

Jiang Ying, Li Bo, Liang Dongyun, Zhang Lili

(Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: In order to comprehensively recover and utilize the valuable metals in the weathered elluvium-deluvial type titanium ore, and to discuss the recyclability of valuable elements such as titanium, the ore characteristics of a weathered clay type titanium ore in China were systematically studied by traditional process mineralogy. In addition, the factors affecting the beneficiation process were analyzed and the feasible test flow craft was put forward. The results show that the TiO_2 grade of the ore is 4.5%, and the main titanium-bearing minerals are ilmenite, leucoxene, and vanadium titanomagnetite, which are the key target minerals for recovery. The ore contains nearly 80% mud. Ilmenite is mostly monomer, and some of it is changed into leucoxene by oxidation with both being covered or associated with clay minerals. Vanadium titanomagnetite is a secondary recovered mineral, which contains partly ilmenite flakes separated by solid solution. The titanium in ores is seriously dispersed, the theoretical recovery of titanium separated by physical mineral processing in raw ores is about 48%, and the theoretical recovery of iron is only about 4%. Based on the characteristics of ores and the results of process mineralogy research, the ore dressing test can adopt the combined process of "scrubbing and desliming - gravity separation - magnetic separation". Strong agitation desliming was used to eliminate the "bonding effect" before gravity separation, followed by gravity separation before tail-throwing, and then magnetic separation. After that, strong magnetic separation and shaker selection could be used to further improve the concentrate grade. This study provided a guide for mineral processing to recover the valuable metals from the deposit.

Keywords: Elluvium-deluvial; Titanium; Process mineralogy; Mineral processing

////////////////////////////////////
(上接 83 页)

Study on the Evaluation Method of Development and Utilization Level of Vanadium-titanium Magnetite Mine in Panxi District

Yan Weiping^{1,2}, Zeng Xiaobo^{1,2}

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Geological Survey Metal Mineral Resource Utilization Technology Center, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The Panxi area is rich in V-Ti-magnetite resources. Based on the investigation and study of the current situation of the development and utilization of V-Ti-magnetite mines in this area, combined with the consideration of resource development, ecological protection and economic benefits, a set of index system and evaluation method suitable for the evaluation of the development and utilization level of mineral resources are proposed. The evaluation results fully reflect the development and utilization status of vanadium-titanium magnetite in Panxi area.

Keywords: Vanadium titanium magnetite; Mineral resources; Development and utilization level; Index system