

硼铁矿资源开发利用研究现状及进展

曹 钊^{1,2}, 曹永丹^{1,2}, 桂 富³

- (1. 内蒙古科技大学矿业工程学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古白云鄂博多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
3. 中冶京诚(秦皇岛)工程技术有限公司, 河北 秦皇岛 066006)

摘要: 分析了我国近几年对硼铁矿资源综合利用的现状, 以及在硼铁矿选矿、湿法分离工艺和火法分离工艺等方面取得的研究进展。选矿分离主要采用分级、重选、磁选、浮选等处理方法; 湿法分离工艺有碱法(碳碱法)和酸法(一步法)两种处理方法; 火法分离工艺有高炉法、直接还原-熔化分离法和碳热氯化法。硼铁矿石组成复杂, 主要矿物有硼镁石、磁铁矿、硼镁铁矿、晶质铀矿和蛇纹石, 难以采用常规的选矿方法很难分离利用其中的硼、铁有用元素, 为劣质铁矿资源; 硼铁矿由于硼品位偏低, 铁成分高, 采用常规硼化工工艺不能有效从硼铁矿中提硼, 至今硼铁矿未能得到大规模的有效开发利用。因此, 合理开发硼铁矿矿床, 实现硼铁矿资源中硼铁镁铀等有价值元素充分利用意义重大。

关键词: 硼铁矿; 选矿分离工艺; 湿法分离工艺; 火法分离工艺

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2013.02.005

中图分类号: TD951 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)02-0017-04

1 我国硼铁矿资源利用现状

辽宁翁泉沟硼铁矿是我国特大型硼资源基地, 位于辽宁省凤城市刘家河乡与西門子乡交界处, 已探明储量2.8亿t, 其中 B_2O_3 储量为2184万t, 占全国总储量的58%左右, 铁储量近亿吨, 是硼、铁共生的特大型沉积变质再造型硼矿床。该矿特点为: 多元素共生(含TFe 30.65%、 B_2O_3 7.83%)、铀平均品位0.004%、脉石矿物种类繁多^[1]。由于硼镁石和磁铁矿主要是硼镁铁矿的分解产物, 所以硼镁石、磁铁矿和硼镁铁矿之间共生关系复杂, 嵌布粒度微小^[2], 用常规的选矿技术方法难以有效分离。

我国绝大多数硼矿加工都是以直接在矿山采出的硼镁石为原料生产硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)和硼酸(H_3BO_3), 然后进一步加工成其他的硼化合物。近些年随着国民经济发展, 硼的需求量持续增长, 而现有硼镁石矿石已不多, 供需矛盾十分突出。硼铁矿由于品位偏低, 铁成分高, 原有硼化工生产方法不适应硼铁矿提硼^[3]。因此, 合理开发辽宁境内硼铁矿床, 充分实现硼铁矿资源中硼、铁、镁、铀等有价值

素的综合利用意义重大。

2 硼铁矿选矿研究进展

赵庆杰等^[4]采用阶段磨矿阶段磁选-分级分离工艺, 可获得含 $B_2O_3 > 13\%$ 、TFe约5%的硼精矿, B_2O_3 回收率大于70%和含铁55%左右, B_2O_3 约4.5%的含硼铁精矿, 铁回收率大于90%。硼精矿可用碳碱法生产硼砂, 含硼铁精矿可作为烧结球团含硼添加剂使用, 或直接还原-熔化进行硼铁分离。

刘双安^[5]采用阶段磨矿-弱磁-旋流器分级工艺流程分选凤城翁泉沟硼铁矿, 在一段磨矿细度-0.074mm 50%, 二段磨矿细度-0.074mm 80%~85%, 原矿铁品位31.48%, B_2O_3 品位6.87%下, 获得硼铁精矿铁品位56.88%, 回收率80.73%, 硼精矿品位12.72%, 硼回收率66.74%的选矿指标, 但铀矿物未能单独回收利用。

张涛等^[6]针对辽宁凤城硼铁矿性质特点, 采用细磨磁选工艺, 并考查了磨矿细度对分选效果及磁铁矿解离度的影响。结果表明, 随着磨矿细度的增加, 磁选精矿中铁品位逐渐提高, B_2O_3 和铀的品位

收稿日期: 2012-06-12; 收稿日期: 2012-06-29

基金资助: 内蒙古自然科学基金(2012MS0714)

作者简介: 曹钊(1985-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为金属矿选矿工艺和理论、洁净煤及型煤技术。

呈缓慢降低趋势,当磨矿细度达到-320 目 99.26% 时,精矿中铁品位达到 60.27%,回收率为 76.76%,磁铁矿单体解离度为 79.23%。

张涛等^[7]采用氧化石蜡皂为捕收剂、 Na_2CO_3 为矿浆 pH 调整剂、 Na_2SiO_4 为硅酸盐矿物抑制剂从硼铁矿中浮选分离硼镁石。原矿 B_2O_3 品位为 9.64%,浮选可得 B_2O_3 品位 13.93%,回收率 79.54% 的硼精矿。李艳军^[8]通过单矿物浮选试验,研究了六偏磷酸钠大于磁铁矿、硼镁石和蛇纹石单矿物可浮性的影响。六偏磷酸钠在油酸和十二胺体系中,对磁铁矿都有抑制作用;在油酸体系中对硼镁石有抑制作用,在十二胺体系中不能抑制硼镁石;两体系中对蛇纹石可浮性影响不明显。

3 硼铁矿湿法分离工艺研究进展

湿法分离工艺除碱法(碳碱法)和酸法(一步法)外,还有磁选-湿法分离工艺。碳碱法用以生产硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),一步法用以生产硼酸(H_3BO_3)。选矿-湿法分离工艺结合选矿、碳碱法和一步法来处理硼铁矿。

3.1 碳碱法工艺

大连理工大学元峰等^[9]分别以 NaHCO_3 和 $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为分解剂,研究了硼铁矿碳解反应过程。以 NaHCO_3 为分解剂时,随着 NaHCO_3 用量的增加,碳解率增大,当 NaHCO_3 用量为 40g/100g 矿时,碳解率可达 78%。以 $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为分解剂时,考察了各种因素对碳解反应的影响,液固比和添加二乙醇胺对碳解反应影响较小,在 135℃ 下,加入 Na_2CO_3 12.6g/100g 矿,反应 10 h,碳解率可达 75%。

针对碳碱法加工硼铁矿生产硼砂过程中硼铁矿活性低等问题,刘宏伟等^[10]通过添加复合添加剂对硼铁矿进行钠化焙烧,添加前矿石焙烧 750℃ 2h,活性达最大值 68.64%;加入原矿质量比 19% 的复合添加剂钠化焙烧 950℃ 2h,硼铁矿反应活性达到 93.16%。机理研究表明钠化过程中硼镁铁矿($\text{Mg, Fe}_2\text{Fe}[\text{BO}_3]\text{O}_2$)与 Na_2O 反应转化为硼酸钠盐 Na-BO_3 和磁铁矿。

3.2 一步法工艺

东北大学段华美等^[11]以辽宁硼铁矿经磁选得到的硼精矿为原料,将硫酸铵焙烧处理后的熟料加水溶出、固液分离得到含硼溶液和提硼渣,含硼溶液用于提取硼酸,提硼渣可用于提取 SiO_2 和 MgO 。通过单因素实验考察了焙烧温度、焙烧时间、铵矿比对

B_2O_3 浸出率的影响,通过正交试验得到提取 B_2O_3 的适宜工艺条件为:焙烧温度 400℃,焙烧时间 90 min,铵矿比 1:6,该条件下 B_2O_3 的浸出率可达 85% 以上。

大连理工大学尹书青^[12]利用土耳其硬硼钙石酸解制备硼酸,硫酸用量为理论值的 125% ~ 138%,反应温度 85 ~ 90℃,反应时间 60min,反应液固比 4:1,浸出率可高达 98.7%,残渣中 B_2O_3 含量为 0.5% ~ 0.7%。

3.3 磁选-湿法分离联合工艺

吕秉玲提出的翁泉沟硼铁矿的综合利用流程为^[13]:矿石经三段破碎-磁选-水利旋流器分选得到硼铁混合精矿(含 TFe 49.27%、 B_2O_3 8.05%)和硼精矿(含 TFe 6.85%、 B_2O_3 15%);硼精矿用碳碱法加工而得硼砂;硼铁混合精矿用硫酸溶解其中的纤维硼镁石,加入适量的阻溶剂(如 NaClO_3),磁铁矿溶解很少,酸解后进行固液分离,固相即为铁精矿(TFe > 64%),焙烧脱硫后可作为炼铁原料,酸解液通过将 Fe^{2+} 氧化转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀-压滤除铁后(滤渣中含铀需妥善处理),加入盐析剂氯化镁或硝酸镁,在高温下蒸发洗出硫酸镁,过滤后母液冷却至常温又析出硼酸,硼酸母液循环回到蒸发器,从而高回收率得到硫酸镁和硼酸。该工艺结合磁选初步分离硼铁、硼精矿碱法加工硼砂、硼铁混合精矿酸法生产硫酸镁和硼酸,实现了硼、铁、镁有用组分的综合利用,并将铀固定于压滤铁渣中,可减少工艺对环境污染。

4 硼铁矿火法分离工艺研究进展

硼铁矿火法分离方法主要有高炉法和直接还原-熔化分离法。碳热氯化法也被用于硼铁矿中硼、镁、铁分离的研究。

崔传孟等^[14]提出了硼铁矿处理的高炉法工艺,原矿石经选矿得到含硼铁精矿和硼精矿,含硼铁精矿进入高炉冶炼,得到含硼生铁(含硼 1.0% ~ 1.2%)和富硼渣(含 B_2O_3 11% ~ 12%)。含硼生铁用于耐磨铸件生产,替代硼铁合金,也可直接用来冶炼硼钢。富硼渣中主要含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 和 B_2O_3 及少量氧化铁,其活性较低(约 50%),含 B_2O_3 12% 左右,用于直接生产硼酸和硼砂,采取的措施为:一方面可通过缓冷处理或钠化焙烧提高富硼渣的活性,从而可作为生产硼砂和硼酸的原料。另一方面姜涛等通过碳热还原-氮化处理工艺可以

高炉富硼渣、硅粉和铝土矿作为原料,在反应温度1480℃、反应保持时间8h条件下合成 α' -Sialon-AlN-BN材料,工艺过程中 B_2O_3 转化为具有石墨层状结构的六方氮化硼(h-BN),其具有高熔点、高导热率、强抗腐蚀性、强抗热震性、高绝缘率和高润滑性,可提高硅铝氧氮 α' -Sialon母体材料的各项性能^[15]。

直接还原-熔化分离法是将硼铁矿原矿或经选矿处理后得到的含硼铁精矿用无烟煤制球团,球团中铁的氧化物直接碳还原为金属铁,还原产物经电炉熔化、熔渣分离,得到不含硼的铁/半钢和高活性的富硼渣(B_2O_3 品位16%~25%,活性92%~96%)^[16]。铁/半钢可进一步冶炼成普通钢铁产品,高活性富硼渣可以直接用于生产硼砂/硼酸^[17]。张继宇等^[18]针对硼铁矿活化焙烧过程中焙烧工艺条件难控制、熟粉矿活性差的问题,提出了将预干燥和活化焙烧有机结合的低品位硼铁矿闪速焙烧新工艺。在实验室试验及工业化生产的基础上,对此工艺进行了综合评价,对不足之处提出对应改进方案。此工艺高效可行,在一定品位下可将硼铁矿的活化率提高到85%~90%。

王小欢等^[19]应用热力学方法分析了硼铁矿碳热氯化反应的可能性及反应所需的热力学条件,在最佳氯化条件,即700℃温度条件下反应90min,硼铁矿氯化率为94.02%,XRD分析未氯化物质主要为 Mg_2SiO_4 。根据氯化反应产物的物理化学性质不同,可初步实现硼铁矿中硼、镁、铁等元素的分离。

5 结 语

(1) 硼铁矿物理选矿方法可实现磁铁矿、硼镁石、硼镁铁矿、晶质铀矿的初步分离,但由于矿物共生关系密切、嵌布粒度微细,导致磁铁矿精矿含有一定量的硼,同时硼镁石精矿和硼镁铁矿精矿中 B_2O_3 品位均不高。

(2) 硼铁矿湿法分离工艺有碱法(碳碱法)和酸法(一步法)两种处理工艺,可综合利用硼铁矿中的镁、硼等有价值元素,选矿-湿法分离工艺可综合回收硼铁矿中铁、镁、硼元素。

(3) 硼铁矿火法冶金处理方法有高炉法和直接还原-熔化分离法,这两种方法可综合回收硼铁矿中的铁和硼,碳热氯化方法可初步分离硼铁矿中的硼、镁、铁元素。

(4) 从硼铁矿资源充分利用、国家资源开发可持续发展的角度看,开展硼铁矿全组分综合利用理论研究,最大限度利用该资源中铁、硼、镁、铀等有价值元素具有重大意义。

参考文献:

- [1] 钱洪伟,薛向欣,姜涛,等. 硼铁矿湿法与火法分离过程AT&T矩阵评价对比研究[J]. 钢铁, 2009, 44(5): 81-86.
- [2] 李艳军,高太,韩跃新. 硼铁矿工艺矿物学研究[J]. 有色矿冶, 2006, 22(6): 14-16.
- [3] 孟祥春. 翁泉沟硼铁矿资源综合开发技术经济研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2006.
- [4] 赵庆杰,何长清,王常任,等. 硼铁矿磁选分离综合利用新工艺[J]. 东北大学学报, 1996, 17(6): 588-592.
- [5] 刘双安. 凤城硼铁矿石选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2007, 4(5): 47-50.
- [6] 张涛,梁海军,薛向欣. 辽宁凤城含铀硼铁矿分选研究[J]. 矿产综合利用, 2009(5): 3-6.
- [7] 张涛,梁海军,薛向欣. 辽宁凤城硼铁矿硼镁石矿物浮选分离研究[J]. 有色矿冶, 2009, 25(4): 29-32.
- [8] 李艳军,韩跃新,朱一民. 硼镁石浮选特性研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(7): 1041-1044.
- [9] 元峰,于天明,仲剑初,等. 碳减法加工硼铁矿的反应过程研究[J]. 化工矿物与加工, 2011(7): 11-14.
- [10] 刘宏伟,仲剑初,胡德生,等. 提高翁泉沟硼铁矿反应活性的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 21-24.
- [11] 段华美,吕晓姝,宁志强,等. 利用硫酸铵焙烧工艺提取硼精矿中的硼[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(12): 1724-1728.
- [12] 尹书青. 富硼渣和硬硼钙石酸解制硼酸工艺的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [13] 吕秉玲. 翁泉沟硼铁矿的综合利用[J]. 无机盐工业, 2005, 37(4): 38-40.
- [14] 崔传孟,刘素兰,张国藩,等. 硼铁矿高炉法提硼研究[J]. 矿冶, 1998, 7(4): 51-53.
- [15] Tao Jiang, Junbin Wu, Xiangxin Xue, et al. Carbothermal formation and microstructural evolution of α' -Sialon-AlN-BN powders from boron-rich blast furnace slag[J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23: 406-413.
- [16] 刘然,薛向欣,姜涛,等. 硼铁矿综合利用概况与展望[J]. 矿产综合利用, 2006(2): 33-37.
- [17] 尹书青,仲剑锋,仲剑初,等. 硼铁矿富硼渣酸解过程的研究[J]. 化工矿物与加工, 2011(8): 5-9.
- [18] 张继宇,程巨,李宗林. 硼铁矿闪速焙烧新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(3): 42-44.
- [19] 王小欢,张丽清,侯明艳,等. 硼铁矿碳热氯化反应[J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 2-5.

微波辐照活化高岭质矿物研究进展

胡晓娜 赵志曼 王倩 王春杰 张小美
(昆明理工大学 建筑工程学院 云南 昆明 650500)

摘要: 通过对国内外微波热活化高岭土、微波研制纳米级硅酸盐产物和以 SiC 为基座包裹 Al_2O_3 使 Al_2O_3 直接吸收微波能等相关研究工作的分析, 以及根据本课题组前期对微波活化高岭质煤矸石-硅酸盐水泥复合胶凝材料其强度、细度、凝结时间、体积安定性测试和对微波活化高岭质煤矸石火山灰活性指数的测定, 在硅酸盐水泥中掺加一定量的微波活化高岭质煤矸石可获得符合国家相关规范及技术标准要求的煤矸石-硅酸盐水泥, 并由此提出了可利用微波技术热活化不同种类的高岭质矿物, 使其成为优良的水泥辅助性胶凝组分, 实现在生产水泥辅助性胶凝组份高效、节能、减排的目的。

关键词: 微波热活化; 高岭质矿物; 水泥辅助性胶凝组分

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2013.02.006

中图分类号: TD985, TU502 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)02-0020-04

高岭质矿物是指由多水高岭石等黏土类矿物及少量的氧化物和盐类组成的物质如煤矸石。到目前为止, 我国仅煤矸石的堆积量在 30 亿 t 以上, 占地约 1.2 万公顷, 每年还新生产 1.7 亿 t 煤矸石^[1], 云南省煤矸石每年排放为 500 ~ 600 万 t^[2]。因此, 如何充分利用各类高岭质矿物, 使其资源化, 已成为

Research Status and Progress of the Exploitation and Utilization of Paigeite Ore

CAO Zhao^{1, 2}, CAO Yong-dan^{1, 2}, GUI Fu³

(1. School of Mining Engineering Inner Mongolia University of Science and Technology Baotou Inner Mongolia China;

2. Key Lab of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources College of Resources and Civil Engineering Baotou Inner Mongolia China;

3. MCC Capital Engineering & Research Incorporation Qinhuangdao Co., Ltd. Qinhuangdao Hebei China)

Abstract: In this paper, the status and progress of the exploitation and utilization of domestic paigeite resource were analyzed and the research progress in physical separation processes, hydrometallurgy separation processes and thermometallurgy separation processes were summarized. Such treatment methods as classification, gravity concentration, magnetic separation and flotation were mainly adopted in physical process. Alkaline method (carbon alkaline method) and acid method (one-step method) in hydrometallurgy separation process and blast furnace process and direct reduction-melting separation method in thermometallurgy separation process. The composition of paigeite ore was complicated, mainly containing szaibelyite, magnetite, ludwigite, uranatemnite and serpentine, which were difficult to be separated and utilized effectively by common mineral processing processes. Meanwhile, conventional boron extraction process was not suitable for paigeite, which belongs to an inferior iron or boron ore and cannot be exploited on a large scale. Therefore, it has great realistic economic and important strategic significance to carry on the research on new technologies and basic theories for the exploitation and utilization of paigeite ore.

Key words: Paigeite ore; Mineral Processing separation technology; Hydrometallurgy separation processes; Thermometallurgy separation processes

收稿日期: 2012-05-22; 改回日期: 2012-06-19

基金资助: 昆明理工大学人才培养基金项目 (2008-715)

作者简介: 胡晓娜 (1984-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物建筑材料资源化。