

文章编号:1673-9981(2014)01-0067-06

从低品位稀土铌铁粗精矿中分离回收铁和稀有金属的新工艺

李翔^{1,2}, 刘勇¹, 李光辉², 刘牡丹¹, 刘珍珍¹

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650;

2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

摘要:采用还原焙烧—磁选工艺,对铁品位31.9%,REO品位3.16%,Nb₂O₅品位2.91%的稀土铌铁粗精矿进行分离回收铁和稀土、铌的研究。结果表明:在硫酸钠活性炭粉添加质量分数分别为15%和5%、还原焙烧温度为1100℃、还原焙烧时间为120 min的条件下,对稀土铌铁预富集粗精矿进行还原焙烧。然后在还原焙烧产物磨矿细度为-0.074 mm占85.4%,磁选强度为80 mT的条件下进行磁选,最终可获得铁品位89.32%、回收率91.47%的金属铁粉,稀土、铌富集物的REO,Nb₂O₅品位分别为5.36%和4.62%,回收率分别为96.09%和95.83%的指标,实现了稀土铌铁粗精矿中铁和稀土、铌的有效分离和回收。

关键词:稀土铌铁粗精矿;还原;添加剂;磁选

中图分类号:TD982

文献标识码:A

我国内蒙、新疆、云南、山西、四川、山东等地蕴藏着丰富的稀土铌铁共生的稀有金属资源。这类资源普遍存在矿石成分复杂,有价元素含量低,微细粒矿物多,嵌布关系紧密等特点,多为难选难冶矿石。随着科技进步,稀土和铌的需求量越来越大,而易选冶的稀土、铌矿资源越来越少。因此,含铁稀土铌共生矿的开发显得日益重要。

目前,国内针对稀土铌铁共生矿的研究主要有选矿法、铌铁冶炼法以及直接还原法。内蒙古白云鄂博矿是典型的稀土铌共生矿,由于现有选矿技术的限制,目前只综合回收利用了铁和稀土,铌尚未得到利用^[1-4],且稀土的回收率也不高,仅接近20%。铌铁冶炼工艺虽然比较成熟,但只能得到铌品位13%~15%的低级铌铁,并且存在工艺流程长、成本高、铌收得率低的问题^[5]。直接还原法处理稀土铌共生矿是近年来的研究热点,如陈宏^[6]采用气基直接还原技术处理白云鄂博东部接触带2号矿的重选精矿,取得了较好的效果,而该工艺对还原气体成分的

要求较高,采用的是90% CO + 10% CO₂混合气体;高鹏等^[7]采用煤基直接还原处理白云鄂博原矿,但所需的还原温度高达1225℃,能耗较高。

内蒙古某稀土铌铁共生矿的Nb₂O₅品位0.34%、REO品位0.73%、铁品位4.39%,储量大,具有很好的开发前景,但矿石中有用矿物间的嵌布关系复杂,除伴生和连生外,还广泛存在类质同象,采用物理方法难以有效实现有价元素的富集,获得具有商业价值的精矿。针对该矿的矿石性质,本试验以稀土铌铁共生矿的预富集粗精矿为试样,采用还原焙烧—磁选法,获得了可供电炉炼钢使用的金属铁粉和供湿法冶金使用的稀土、铌富集物,研发出综合回收稀土铌共生矿中铁和稀土、铌的新工艺。

1 实验部分

1.1 原料性质

试验原料为内蒙古某稀土铌铁共生矿的预富集

收稿日期:2013-08-07

作者简介:李翔(1990-),男,安徽阜阳人,硕士研究生。

粗精矿,是经高梯度磁选机预富集的产品.其多元素分析结果及铁、稀土和铌的物相分析结果分别列于表 1~4 所示.

表 1 多元素分析结果
Table 1 Multi-elemental analysis results of ore

元素	TFe	REO	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO
含量 <i>w</i> /%	31.90	3.16	2.91	32.96	8.67	2.96	2.81	1.57	0.34

表 2 铁的物相分布
Table 2 Chemical phases and distribution of iron

赋存状态	钛磁赤铁矿	钛铁矿及锰钛铁矿	褐铁矿	铌铁矿	其它矿物	总量
TFe 品位/%	17.87	3.59	1.03	0.18	9.23	31.90
占有率/%	56.03	11.25	3.24	0.57	28.91	100

表 3 稀土的物相分布
Table 3 Chemical phases and distribution of rare-earth

赋存状态	兴安石	复稀金矿	氟碳铈矿	独居石	其它矿物	总量
REO 品位/%	2.78	0.15	0.10	0.09	0.04	3.16
占有率/%	88.14	4.49	3.20	2.85	1.32	100

表 4 铌的物相分布
Table 4 Chemical phases and distribution of niobium

赋存状态	铌铁矿	复稀金矿	烧绿石	铌铁金红石	易解石	其它矿物	总量
Nb ₂ O ₅ 品位/%	2.08	0.20	0.04	0.02	0.02	0.55	2.91
占有率/%	71.33	6.98	1.43	0.73	0.56	18.97	100

由表 1 可知,预富集粗精矿中铁品位为 31.90%,REO 品位为 3.16%,Nb₂O₅ 品位为 2.91%,其主要脉石矿物为 SiO₂,含量高达 32.96%.由表 2 可知,铁主要赋存在钛磁赤铁矿、钛铁矿和锰钛铁矿中.由表 3 可知,88.14% 稀土赋存在兴安石中.由表 4 可知,铌主要赋存在铌铁矿和复稀金矿中.

1.2 还原剂

试验所采用的还原剂为印尼褐煤.该煤固定碳、挥发分、灰分的质量分数分别为 52.63%,35.15%,5.31%,是一种良好的还原剂.试验中还原煤均破碎到粒度小于 5 mm.

1.3 添加剂

试验添加剂为硫酸钠、碳酸钠和活性炭粉,均为化学分析纯.

2 研究方法

稀土铌铁粗精矿中的铁、稀土和铌共存,难以分离获得单独的铁、稀土和铌精矿,而对其进行还原焙烧,铁氧化物被还原为金属铁,稀土和铌仍以氧化物的形式存在,再通过磁选,可实现铁与稀土、铌的分离.在铁矿物的还原过程中,碱金属能使铁氧化物的晶格点阵发生畸变,提高还原速率,促进铁原子的扩散与铁晶粒的长大^[8].因此,在还原焙烧过程中添加适量的钠盐有利于铁与稀土、铌的分离.

将预富集稀土铌铁粗精矿与适量的辅助添加剂活性炭粉及钠盐添加剂混匀,制成直径约 15 mm 的球团,干燥后放进圆筒形石墨罐中,同时加入过量的还原煤,然后将石墨罐置于自动控温熔炼炉中

进行还原,还原结束后将石墨罐取出,自然冷却至室温.将已还原的焙烧矿破碎、磨矿至一定细度,用磁选管进行磁选,所得磁性物为金属铁粉,稀土和铌则富集在非磁性矿物中.以金属铁粉中铁品位和回收率及稀土、铌富集物中 REO、Nb₂O₅ 品位和回收率作为评价指标.试验流程如图 1 所示.

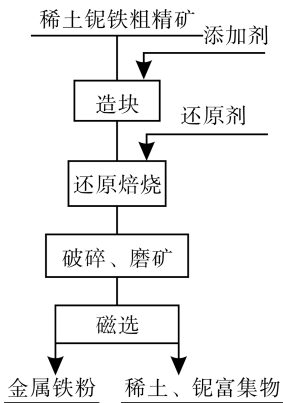


图 1 试验流程图
Fig.1 The experimental flowsheet

3 试验结果及讨论

在铁矿物的还原过程中,碱金属添加剂的种类及其用量、焙烧温度及焙烧时间等对还原焙烧效果及后续的磁选影响很大.故需对其进行条件实验.

3.1 添加剂种类的影响

常用的碱金属钠盐添加剂有硫酸钠、碳酸钠和氯化钠等,本试验选择硫酸钠和碳酸钠作添加剂,按图 1 所示的还原焙烧—磁选工艺流程,在还原焙烧温度 1100 ℃,焙烧时间 120 min,磨矿细度—0.074 mm85.4%,磁选强度 80 mT 的条件下,进行添加剂种类试验,试验结果列于表 5.

由表 5 可知,将稀土铌铁粗精矿直接进行还原焙烧,仅得到铁品位 54.45% 的金属铁粉,且铁与稀土、铌的分离效果也不佳,稀土、铌富集物中 REO 回收率仅为 44.28%,Nb₂O₅ 回收率为 62.65%;添加质量分数 10% 的碳酸钠后,金属铁粉铁品位略有提高,但铁与稀土、铌的分离效果仍不佳;添加质量分数 15% 的硫酸钠后,分离效果显著,金属铁粉中铁品位提高到 91.82%,稀土、铌富集物中 REO 回收率提高到 95.74%,Nb₂O₅ 回收率提高到 96.95%.这是由于还原焙烧过程中硫酸钠与脉石矿物中的铝、硅发生反应,破坏了矿石结构,同时生成了低熔点化合物,在局部形成液相,为铁离子的扩散提供了通道,从而有利于铁晶粒的长大^[8].在添加质量分数 15% 硫酸钠的基础上,再添加质量分数 5% 活性炭粉,金属铁粉铁回收率明显提高,达到 91.47%,而其它指标变化不大.这是由于活性炭粉的添加,促进了球团内部铁氧化物的还原,从而有利于铁的回收.经综合考虑,采用硫酸钠作为钠盐添加剂,活性炭粉作为辅助添加剂,其添加质量分数为 5%.

表 5 添加剂种类对粗精矿铁与稀土和铌分离的影响

Table 5 Effects of various additives on metal iron powder and RE-Nb enrichment products quality

添加剂种类及其用量 w/%			金属铁粉	稀土、铌富集物品位/%		金属铁粉	稀土、铌富集物回收率/%	
碳酸钠	硫酸钠	活性炭粉	TFe 品位/%	REO	Nb ₂ O ₅	铁回收率/%	REO	Nb ₂ O ₅
0	0	0	54.45	5.68	7.40	92.75	44.28	62.65
10	0	0	63.34	6.05	5.43	99.61	61.58	60.00
10	0	5	75.54	5.87	4.73	95.41	83.85	73.34
0	0	5	76.89	6.30	3.64	90.42	93.21	58.49
0	15	0	91.82	4.51	4.20	81.73	95.74	96.95
0	15	5	89.32	5.36	4.62	91.47	96.09	95.83

3.2 硫酸钠用量的影响

在还原焙烧温度 1100 ℃,焙烧时间 120 min,还原产物的磨矿细度—0.074 mm85.4%,磁选强度 80 mT 的试验条件下,按图 1 所示流程,研究硫酸钠用量对铁与稀土、铌分离的影响,试验结果如

图 2、图 3 所示.

由图 2、图 3 可知,当添加硫酸钠质量分数增加到 15% 时,金属铁粉铁品位逐渐提高至 89.32%,而铁回收率呈先升后降的趋势;稀土、铌富集物的 REO 回收率保持在 95% 左右,Nb₂O₅ 回收率从 58.49% 提高到 95.83%.可见,增加硫酸钠用量,有

利于铁与铌的分离.当硫酸钠用量增加到 20% 时,金属铁粉和稀土、铌富集物的各项指标提高幅度不大.因此,选择硫酸钠用量 15% 为宜.此时,金属铁粉的铁品位为 89.32%,铁回收率为 91.47%;稀土、铌富集物的 REO 品位为 5.36%, Nb_2O_5 品位为 4.62%,REO 回收率为 96.09%, Nb_2O_5 回收率为 95.83%.

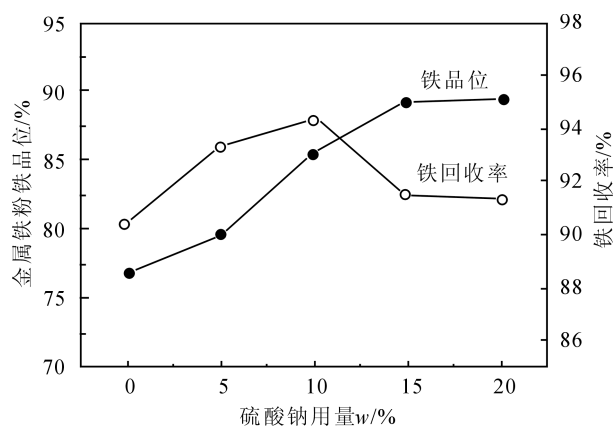


图2 硫酸钠用量对金属铁粉铁品位和回收率的影响

Fig.2 Effect of sodium sulfate dosage on the iron grade and recovery of metal iron powder

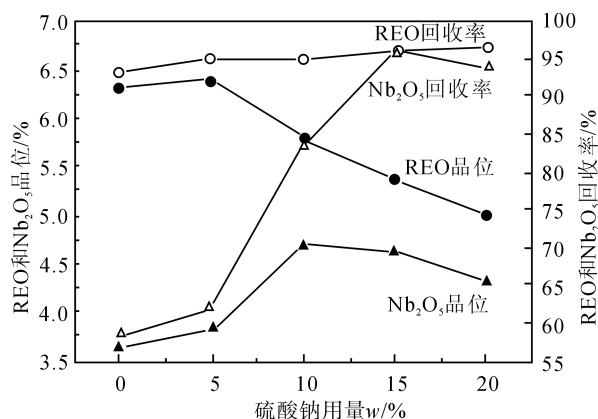


图3 硫酸钠用量对稀土、铌富集物 REO 和 Nb_2O_5 指标的影响

Fig.3 Effect of sodium sulfate dosage on the REO and Nb_2O_5 indexes of RE-Nb enrichment

3.3 还原焙烧温度的影响

在硫酸钠添加质量分数 15%,还原焙烧时间 120 min,还原产物的磨矿细度 -0.074 mm 85.4%,磁选强度 80 mT 的试验条件下,按图 1 所示流程,进行还原焙烧温度对铁与稀土、铌分离影响的试验,试验结果如图 4、图 5 所示.

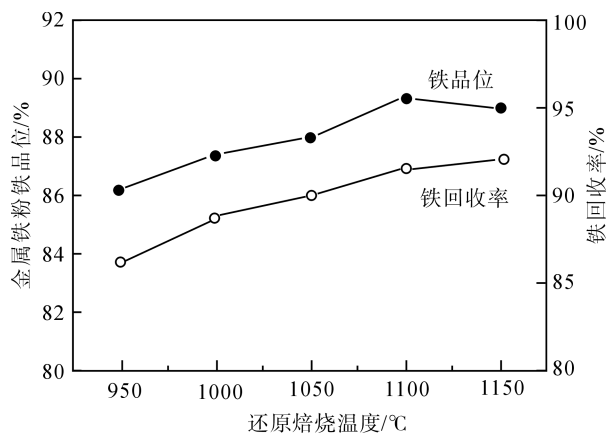


图4 还原焙烧温度对金属铁粉铁品位和回收率的影响

Fig.4 Effect of roasting temperature on the iron grade and recovery of metal iron powder

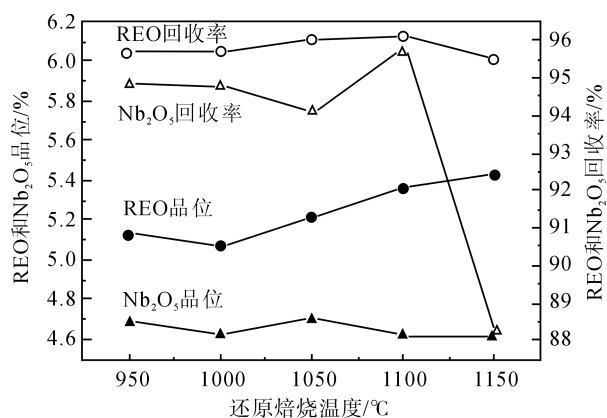


图5 还原焙烧温度对稀土、铌富集物 REO 和 Nb_2O_5 指标的影响

Fig.5 Effect of roasting temperature on the REO and Nb_2O_5 indexes of RE-Nb enrichment

由图 4、图 5 可知,当温度从 950 °C 升至 1100 °C 时,金属铁粉中铁品位从 86.24 % 增加到 89.32 %,铁回收率从 86.05 % 增加到 91.47%;稀土、铌富集物中 REO 回收率保持在 95.53%~96.09%,品位缓缓上升, Nb_2O_5 回收率保持在 94.07%~95.82%, Nb_2O_5 品位为 4.65% 左右.当温度升至 1150 °C 时,铁品位略有下降, Nb_2O_5 回收率下降幅度较大,降至 88.23%.这是由于温度过高, FeO 与脉石矿物中 SiO_2 和 Al_2O_3 发生反应生成了难还原的铁橄榄石和铁尖晶石,一定程度上阻碍了铁的还原,同时也促进了铌氧化物的还原,使部分铌进入到铁相,从而影响了铌的回收率.经综合考虑,确定合适的还原焙烧温度为 1100 °C.

3.4 还原焙烧时间的影响

在硫酸钠添加质量分数 15%,还原焙烧温度

1100 ℃,还原产物的磨矿细度—0.074 mm 85.4%,磁选强度 80 mT 的试验条件下,进行还原焙烧时间对铁与稀土、铌分离影响的试验,试验结果如图 6、图 7 所示.

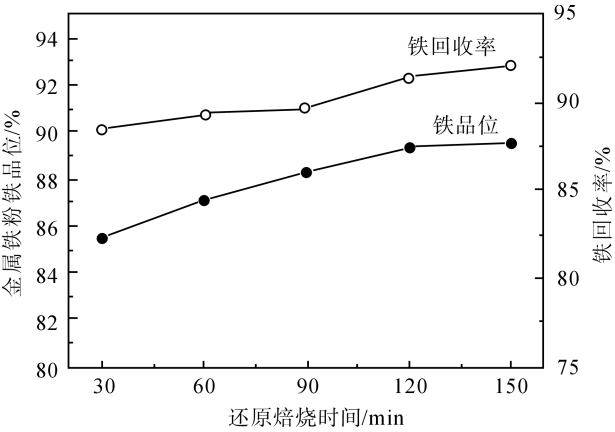


图 6 还原焙烧时间对金属铁粉铁品位和回收率的影响
Fig.6 Effect of roasting time on the iron grade and recovery of metal iron powder

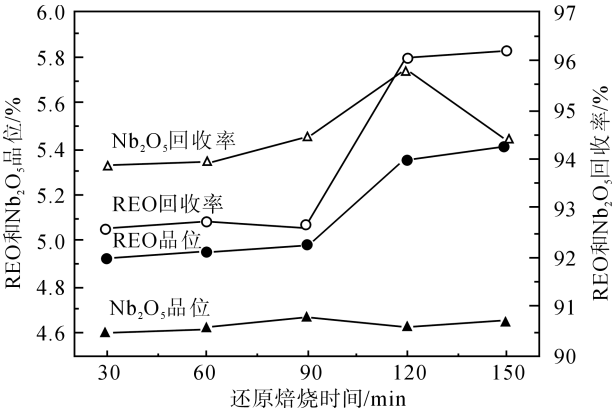


图 7 还原焙烧时间对稀土、铌富集物 REO 和 Nb₂O₅ 指标的影响
Fig.7 Effect of roasting time on the REO and Nb₂O₅ indexes of RE-Nb enrichment

从图 6、图 7 可看出,随着还原焙烧时间的增加,金属铁粉的铁品位和铁回收率均呈上升趋势,稀土、铌富集物的 REO 和 Nb₂O₅ 回收率也有所提高.但焙烧时间超过 120 min 后,金属铁粉和稀土、铌富集物中 REO 和 Nb₂O₅ 的指标提高幅度不大,且 Nb₂O₅ 回收率反而下降.经综合考虑,选择还原焙烧时间 120 min 为宜.

3.5 全流程试验

按图 1 所示的工艺流程,在硫酸钠添加质量分数 15%、还原焙烧温度 1100 ℃、还原焙烧时间 120

min,还原产物的磨矿细度为—0.074 mm 85.4%,磁选强度 80 mT 的条件下,最终可获得铁品位 89.32% 的金属铁粉和 REO 品位 5.36%、Nb₂O₅ 品位 4.62% 的稀土、铌富集物.全流程试验结果列于表 6.由表 6 可知,还原焙烧—磁选工艺能有效处理稀土铌铁粗精矿,并可获得供电炉炼钢使用的金属铁粉以及供湿法冶金使用的稀土、铌富集物.

表 6 铁与稀土、铌分离的全流程试验结果
Table 6 Main chemical component of products obtained in the Fe、RE、Nb separation process

产物	品位 /%			回收率 /%		
	TFe	REO	Nb ₂ O ₅	TFe	REO	Nb ₂ O ₅
金属铁粉	89.32	0.51	0.50	91.47	3.91	4.17
稀土、铌富集物	4.80	5.36	4.62	8.53	96.09	95.83
预富集粗精矿(原料)	31.90	3.16	2.91	100.00	100.00	100.00

4 结 论

在硫酸钠添加质量分数 15%、活性炭粉添加质量分数 5%、还原焙烧温度 1100 ℃、还原焙烧时间 120 min 的条件下,对稀土铌铁预富集粗精矿进行还原焙烧.然后在还原焙烧产物磨矿细度为—0.074 mm85.4%,磁选强度为 80 mT 的条件下进行磁选,最终可获得铁品位 89.32 %、回收率 91.47% 的金属铁粉,稀土、铌富集物的 REO, Nb₂O₅ 品位分别为 5.36%, 4.62%,回收率分别为 96.09%, 95.83% 的指标.采用本试验研制的还原焙烧—磁选新工艺处理稀土铌铁粗精矿,可有效实现铁与稀土、铌的分离与回收.

参考文献:

[1] 余永富.我国稀土矿选矿技术及其发展[J].中国矿业大学学报,2001,30(6):537-542.
[2] 程建忠,侯运炳,车丽萍.白云鄂博矿床稀土资源的合理开发及综合利用[J].稀土,2007,28(1):70-74.
[3] 余永富,朱超英.包头稀土选矿技术进展[J].金属矿山,1999(11):18-22.
[4] 张鉴.白云鄂博共生矿选矿技术现状与展望[J].包钢科技,2005,31(4):1-5.
[5] 董一诚,孟涛.包头矿选冶新流程的评价[J].包钢科技,1988(3):19-25.
[6] 陈宏,韩其勇,魏寿昆,等.从含铌铁矿中提铌及制铌铁

- 的新方法[J].钢铁,1999,34(3):13-19.
- [7] 高鹏,韩跃新,李艳军,等.白云鄂博氧化矿石深度还原一磁选试验研究[J].东北大学学报:自然科学版,2010,31(6):886-889.
- [8] 姜涛,刘牡丹,李光辉,等.钠化还原法处理高铝褐铁矿新工艺[J].中国有色金属学报,2010,20(3):565-571.

A new method about the separation and recovery of iron and rare metals from RE-Nb-Fe rough concentrate with low grade

LI Xiang^{1,2}, LIU Yong¹, LI Guanghui², LIU Mudan¹, LIU Zhenzhen¹

1. Guangzhou General Research Institute for Industrial Technology (Research Institute of Nonferrous Metals), Guangzhou 510651, China; 2. School of Mineral Processing & Bioengineering Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Fe, RE, Nb separation and recovery from RE-Nb-Fe rough concentrate with total iron grade of 31.9%, REO grade of 3.16% and Nb₂O₅ grade of 2.91% was studied by reduction roasting-magnetic separation. It was found that metallic iron powder with total iron grade of 89.32% and the iron recovery of 91.47% were obtained when RE-Nb-Fe enrichment rough concentrate was reduction roasted first at 1100°C for 120 min using sodium sulfate dosage about 15%, then magnetic separated using the grinding fineness of ores less than 0.074 mm 85.4% and the magnetic field intensity about 800 mT. REO grade is 5.36% and Nb₂O₅ grade is 4.62% in rare earth, niobium concentrate with the REO recovery of 96.09% and the Nb₂O₅ recovery of 95.83%. The effective separation and recovery of iron, rare-earth and niobium from RE-Nb-Fe associated rough concentrate was carried out.

Key words: RE-Nb-Fe rough concentrate; reduction roasting; additive; magnetic separation