

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2023.01.009

攀西钒钛磁铁矿分布特征及采矿选矿技术

梅 燕, 单永奎, 何科瀚*

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615000)

摘要: 钒钛磁铁矿是攀西地区重要战略矿物资源, 钒钛磁铁矿综合利用产业是攀西地区经济的支柱产业。经过多年的努力, 攀西地区钒钛磁铁矿的采矿、选矿及冶炼等技术已经比较成熟, 形成了比较完整的产业链, 有些产品已经进入国际先进行列。但相对比较来看, 攀西地区钒钛磁铁矿综合利用技术偏低, 特别是共生稀贵金属的综合利用技术极为缺乏。为改进和进一步提升攀西地区钒钛磁铁矿综合利用技术水平, 对攀西地区钒钛磁铁矿分布特征及采矿选矿技术的现状以及相关的研究成果进行了梳理, 分析和探讨了攀西地区钒钛磁铁矿相关综合利用技术不足之处及其发展趋势。

关键词: 攀西地区; 钒钛磁铁矿; 综合利用现状

中图分类号: TD951 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1891(2023)01-0058-08

Distribution Features of Vanadium-Titanomagnetite in Panxi Regions and Its Mining and Beneficiating Techniques

MEI Yan, SHAN Yongkui, HE Kehan*

(School of Science, Xichang University, Xichang, Sichuan 615000, China)

Abstract: Vanadium titanium magnetite is a strategically important mineral resource, and its comprehensive utilization industries have become the mainstay of the economy in Panxi regions. Through years of efforts, a relatively complete industrial chain involving mining, beneficiation, and smelting processes has been established in Panxi regions, and some products have been ranked among world best standards. However, compared with world advanced levels, the comprehensive utilization of Panxi vanadium-titanomagnetite still fares at a lower level, particularly with techniques for concomitant precious metals in vanadium titanium magnetite. In recent years, researchers in this field have worked hard and achieved fruitful results to improve the techniques for comprehensive utilization of Panxi vanadium titanium magnetite. In this paper, the distribution features and the present situation of mining and beneficiation for vanadium titanium magnetite in Panxi region were elaborated, and the shortcomings and future trend of the techniques for comprehensive utilization of vanadium titanium magnetite were analyzed and explored.

Keywords: Panxi Region; vanadium titanium magnetite; comprehensive utilization status quo

0 引言

作为一种主要由铁、钒、钛元素形成并伴生有多种稀有价金属的多金属共生矿产资源, 钒钛磁铁矿在世界上储量大、分布广, 在国外的主要分布地有俄罗斯、美国、南非、挪威、加拿大等国^[1-2]。我国的钒钛磁铁矿已探明资源储量超 100 亿 t, 远景储量达 300 亿 t 以上, 总储量位居世界第 3, 主要分布在四川攀西地区、陕西汉中、河北承德等地,

其中攀西地区钒(V_2O_5)、钛(TiO_2)储量分别为 1 338 万 t 和 35 526 万 t, 占全国钒、钛储量的 60% 和 90%, 是我国最大的钒钛磁铁矿成矿带^[3]。

钛以其稳定的化学性质、良好的延展性、较小的密度和能与铝、铁等元素组成合金等特性, 不仅被广泛地应用于医学、建筑和生活日用品, 而且还被广泛应用于军事、航空、航天等领域, 因而被称为“太空金属”。钒属于高熔点稀有金属, 沸点为 3 380 °C, 硬度高, 具有较弱的顺磁

收稿日期: 2022-08-29

基金项目: 凉山州科学技术和知识产权局资助项目(19YYJS0014, 22ZDYF0227); 西昌学院博士科研启动项目(YBZ201904)。

作者简介: 梅燕(1998—), 女, 四川南部人, 硕士研究生, 主要研究方向: 有机化学。*通信作者: 何科瀚(1985—), 男, 四川渠县人, 副教授, 博士, 主要研究方向: 有机及材料合成。

性,较好的耐腐蚀性和延展性。钒作为合金元素,可增加合金强度、韧性、塑性,降低热膨胀系数,因而被广泛应用于轻纺工业、钢铁工业、医学、化学工业、航空航天等工业领域,常被称为“现代工业的味精”^[4-7]。攀西钒钛磁铁矿是多金属伴生矿,除钒、钛、铁外,尚有镍、钴、铬、铜、镓、铈、锆、铟、铂族元素等稀贵金属,因此,全球各国均将钒钛磁铁矿作为重要的战略矿物资源,视为国民经济可持续发展与维护国家安全的重要物质基础,综合开发利用价值极高^[4]。加强攀西钒钛磁铁矿资源综合利用的理论和应用技术研究,提高攀西钒钛磁铁矿资源综合利用企业生产技术水平,促进相关产业高质量可持续发展,对我国经济、航天航空发展和国防建设具有重大意义。

1 攀西钒钛磁铁矿资源特点

攀枝花与西昌地区合称攀西地区,位于金沙江与雅砻江交汇处,地处中国西南川滇接合部。该地区蕴藏着极为丰厚的钒钛磁铁矿资源,也是我国钒钛磁铁矿高度集中分布的成矿区域之一。

1.1 钒钛磁铁矿的资源分布特征

攀西地区钒钛磁铁矿储量丰富,矿产资源分布集中。截至2013年,攀西地区已探明的矿区超22处,其中包括大型及以上矿区11处,中型矿区11处和多处小型矿区,已查明钒钛磁铁矿资源超100亿t,攀西地区作为我国著名的钒钛磁铁矿矿产资源带,从南至北依次坐落着攀枝花矿区、白马矿区、红格矿区和太和矿区4大矿区,周围还围绕着数处小型矿区,攀枝花矿区和白马矿区已列入国家规划矿区^[8-10]。

其中,攀枝花矿区位于攀枝花市东部,钒钛磁铁矿体主要赋存于基性岩中,矿石自然类型主要为辉长岩性,分上部、底部及粗粒辉长岩中钒钛磁铁矿3个层位^[10]。矿区探明钒钛资源储量11.05亿t,其中自东北向西南分为朱家包包、兰家火山、尖包包、倒马坎、公山、纳拉箐6个矿区^[11]。

红格矿区位于盐边县新九乡和会理县小黑箐乡交界处,分为南矿区和北矿区(其中南矿区是攀西地区钒钛磁铁矿中唯一尚未大规模开发建设的矿区),主要含矿岩体有上部的基性岩和下部的超基性岩。岩矿石地质储量:在2017年探明储量达3.5亿t,可采储量超1.8亿t, TiO₂储量32.3亿t, V₂O₅储量683.3万t^[10-12]。

白马矿区位于四川省攀枝花米易县境内的白马乡,面积18.17 km²,矿区自北向南由夏家坪、及

及坪、田家村、青杠坪、马槟榔5个矿段组成^[11]。矿区含矿岩体主要为层状基性岩体,矿石自然类型主要为橄辉长岩型、斜长橄榄岩型。矿石的平均品位较高,划分为6个岩相带,4个含矿层。矿石地质储量在2017年保有资源储量14.96亿t, TiO₂平均含量储量0.9亿t, V₂O₅平均含量储量0.038亿t^[10,13]。

太和矿区位于攀枝花米易县,钒钛磁铁矿体主要赋存于辉长岩体中下部暗色辉长岩相带、流纹状辉长岩相亚带中,其矿石自然类型主要为辉长岩型,矿石的主要结构类型有海绵陨铁结构、反应边结构、固溶体分离结构等,主要有用矿物为钛铁矿和钛磁铁矿,矿床的主要有益成分为Fe、TiO₂及V₂O₅。据2010年国家新一轮钒钛磁铁矿整装勘查初步估算,太和矿区钒钛磁铁矿保有资源储量17.18亿t,预计储量可达到30亿t^[10,14]。

除此之外,攀西地区还有米易潘家田、米易新街、米易安宁村、马鞍山等中小型矿区。其矿石地质储量巨大, TiO₂储量和V₂O₅储量也十分丰厚^[11]。

随着探测技术进步,攀西地区探明的钒钛磁铁矿资源储量不断增加,2022年4月18日四川日报报道攀西地区已探明的钒钛磁铁矿资源储量近百亿t,其中钛资源储量8.7亿t,占世界钛资源的35.2%,居世界第一,钒资源储量1862万t,占世界钒资源的11.60%,居世界第三^[15]。该地区的钒钛磁铁矿矿床规模巨大,正常生产矿山12座^[16],集中于我国西南川滇接合部的南北长约300 km,东西宽10~30 km区域。

1.2 攀西钒钛磁铁矿的物相及组成特性

与普通铁矿相比,钒钛磁铁矿性质独特。然而,攀西地区各个矿床,其矿石性质、物相和组成基本相同,只是相对含量和嵌布状态有些许差别。其特性有:

1)攀西地区的钒钛磁铁矿是一种伴生有钒、钛、钴、镍、铜、铬、硫等多种有价元素的复合磁铁矿石且其中的含钛量特别高^[17]。

2)各矿区的矿石有同样的矿物组合,其组成矿物主要包括4类:

(1)氧化物类:钛磁铁矿、钛铁矿。

钛磁铁矿的主要成分是Fe、Ti、V,少量的Cr、Mn和微量的Co、Ca、Mg、Ni、Pb、Si,是由磁铁矿为主晶矿物与钛铁矿、钛铁晶石和尖晶石等客晶矿物共同组成的复合矿物^[18]。矿体中钛元素以类质同象形式存在,钒元素以V³⁺价态赋存于其中,可在钛磁铁矿的反尖晶石型结构中置换Fe³⁺,以

类质同象形式存在,其内部典型结构特征为固溶体分离结构,有自形至半自形晶结构、海绵陨体结构,有少许粒状钛铁矿共生在边缘位置^[19]。

钛铁矿的主要化学组成为Ti、Fe,少量的Mn、Mg、V和微量的Cr、Ni、Ca、Si、Al,理论化学式为 FeTiO_3 (可看作是铁和钛的复合氧化物)。其中钛元素分布密集均匀且含量较高;钒元素分布疏松均匀以类质同象形式存在;铁元素主要以独立矿物形式存在,其矿石主体嵌布于脉石矿物中呈半自形粒状结构或叶片状双晶结构与钛磁铁矿紧密共生^[19]。

(2) 硫化物类:磁黄铁矿、黄铁矿。

磁黄铁矿的化学成分为 FeS ,主要分布状态为不规则粒状、叶片状或细脉状,与钛磁铁矿、钛铁矿以及硅酸盐类脉石矿物嵌布关系密切^[20]。常见磁黄铁矿与黄铁矿呈共生颗粒出现,其中还赋存有一些微量矿物硫钴镍等^[21]。

黄铁矿的主要分布状态为不规则脉状、网脉状,其主体是以自形晶-半自形晶和他形晶粒状与磁黄铁矿构成的不规则粒状集合体,化学成分为 FeS_2 ,普遍伴生有元素钴、镍、铜,且与磁铁矿、钛铁矿和其他硫化物嵌布关系密切^[20-21]。

(3) 硅酸盐类:钛普通辉石、斜长石、橄榄石等。

钛普通辉石 $\{(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6\}$ 的含钛较高,多分布于金属矿物颗粒间,呈自形、他形粒状,常包裹有些许的钛铁矿、钛磁铁矿或硫化物微片晶体,其中钙、镁、铁、铝和硅等元素的含量较高,其他元素如铅、锌、镉、钇含量较低^[22]。

斜长石是一种含钙钠的硅铝酸盐,理论化学式 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$,大多分布于金属矿物或脉石矿物之间,呈半自形或分形粒状,斜长石中的钙、钠、铝和硅等元素的含量较高,其他元素如硼、锑、铋、铅、锌含量较低^[22]。

橄榄石主要呈自形-半自形的厚板状结构,并伴有些许他形粒状的钛铁矿物分布于其中^[19]。

(4) 磷酸盐类:磷灰石。

磷灰石的化学成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$,晶体属于六方晶系,大多以独立矿物的形式嵌布于磷酸盐矿物中,呈半自形-他形不规则晶粒结构分布^[19]。

各种矿物错综复杂地集聚在一起,组成了形形色色的复合结构。在大多矿区内钛铁矿常呈不规则粒状、板状或片状,主要有粒状镶嵌、海绵

陨铁等结构,有呈自形-半自形或他形粒状的独立矿物和固溶体出溶物两种形式,大多数是以与钛磁铁矿共生或形成固溶体^[23];钛磁铁矿一般呈板状或柱状,主要有自形-半自形晶结构、固溶体分离结构等,结构特征为钒、铬等元素的类质同象和固溶体分离^[24];黄铁矿、磁黄铁矿常呈不规则脉状、网脉状,主要结构有自形晶、半自形晶和他形晶粒状结构;硅酸盐类主要矿物主要以自形、半自形、粒状分布。

除钒、钛和铁外,钴、镍、铜、锗、镓等元素少以独立矿石矿物存在,主要赋存在其他矿石矿物之中,其中钴、镍、铜主要存于硫化物之中,在钛磁铁矿和脉石矿物中的占比次之;在钛铁矿中铜和镍的占比是最小的^[25]。

钨元素在矿物中广泛存在,很多矿物中都发现有钨的存在,且有明显的类质同象现象,普遍认为其能与铁、锡、铅、钇等多种元素产生类质同象形式,存在于磷酸盐矿和钛铁矿中,在钒钛磁铁矿石中也有少量存在^[26]。

铂族元素主要赋存于硫化物之中,在其他矿物中的存在量很少。铂、钌、铑的独立矿物铂矿、硫钌矿很少被发现且含量并不多,可以认为铂族元素在硫化物中主要是以类质同象的形式存在^[25]。同铂族元素一样,亲硫元素硒和与之紧密相关的碲元素也主要富集于硫化矿物中,在硫化物精矿中的存在形式也是类质同象形式^[25]。

镓、锗、镉元素还未在钒钛磁铁矿中发现其独立矿物,都以不同程度的类质同象形式赋存于钛铁矿、脉石矿物和钛磁铁矿等矿物之中:镓元素普遍以3价镓离子置换 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等离子的类质同象形式存在于钛磁铁矿、闪锌矿等矿物之中,分布高度分散^[27];锗元素大多以2价锗离子或硫锗酸根离子形式形成类质同象赋存于硫化矿物和钛铁矿等矿物之中^[28];镉元素的分散性高,大多以类质同象形式赋存于与镉离子半径相接近的有价金属元素锌、铜、锡等的硫化物之中^[29]。

铟元素主要以类质同象存在于闪锌矿、方铅矿以及金属硫化物矿石中;锡元素多以4价锡离子代替铁离子、钛离子、铝离子等半径相近的离子形成类质同象存在于硫化物矿石、钛铁矿之中^[30]。

这些矿石矿物及其伴生稀有贵金属元素在促进国民经济发展和提高中国国际地位方面有着独一无二的作用。深度全面地开发和利用攀西地区钒钛资源能促进地区和国家经济高质量可持续快速增长^[31]。

1.3 资源开发利用现状

近年来,攀西地区钒钛磁铁矿的综合利用水平显著提升,现有较大规模的企业超过 100 家,形成了钒钛产业集群。攀西地区已成为全国最大的钒钛原料和产品基地,钒钛产业链完整度较高,是国内唯一的全流程钛工业基地,也是全球最大的生产钒产品基地,钛精矿、海绵钛产能产量全国第 1^[15]。攀钢集团轨梁厂的百米含钒钢轨,全年产能超 140 万 t,采用智能化生产线,每 2 min 产出 1 根。这种钢轨性能优良,销往全球 30 多个国家和地区,出口量超 70%。2021 年,全球钒产量 21 万 t 左右,其中中国产量约 13.6 万 t,在全球产量占比约为 65%。攀西地区是全球最大产钒基地,产量约为 4 万 t;全国钛精矿总产量 604 万 t,攀西地区产量占比约 78%,约 471 万 t,攀西地区钒、钛资源综合利用率已分别提升到 44% 和 29%^[15]。

在钒钛磁铁矿冶炼、提钒炼钢后形成的钒产品、钛产品中,钛产品主要为钛白粉、钛铁、钛锭、海绵钛、钛渣、四氯化钛。从产能方面比较,钛白粉、钛渣所占比例较大,而海绵钛、二氧化钛、四氯化钛则相对较少,钛资源产业链如图 1 所示;钒产品主要有钒渣、五氧化二钒、三氧化二钒、钒铁、钒钛合金、钒氮合金、偏钒酸铵等。其中钒渣、五氧化二钒、钒铁的数量居多,钒资源产业链如图 2 所示。

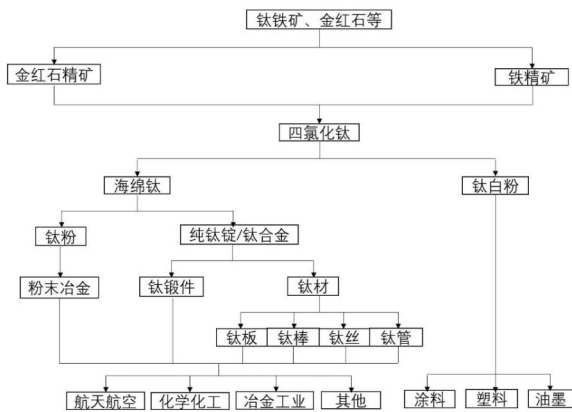


图 1 钛资源产业链

在攀西地区,平均每年钒钛磁铁矿采出量 6 000 万 t,年损失量约 350 万 t^[16]。随着钒钛资源的不断开采,钒钛磁铁矿的选矿品位逐渐降低,产生的尾矿数量也在增长。同时,每年生产中产生大宗固体废物如高炉渣和提钒尾渣等。这些尾矿和固体废物的大规模资源化利用问题亟待解决。对钒钛磁铁矿中的共生稀贵金属元素的回收及

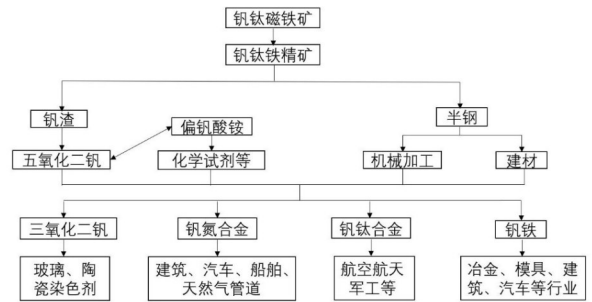


图 2 钒资源产业链

综合利用能力不足,各大矿产企业对钒钛磁铁矿物资源的综合利用水平还有待提升。

2 钒钛磁铁矿的综合利用工艺技术

矿石矿物被开采后,需经过选矿、冶炼、提取等工艺处理,才能成为工业原料,被用于制造各种各样的功能材料和日用品。因而,钒钛磁铁矿的综合利用工艺技术由开采技术、选矿技术、冶炼技术、提取分离技术和制造加工等许多复杂的工艺技术组成。在每个生产阶段所采用的工艺技术水平是矿物资源利用率以及相关企业经济效益和社会效益的决定因素,从这一点来看,钒钛磁铁矿的综合利用工艺技术是钒钛磁铁矿资源企业的核心竞争力、生命力。

2.1 钒钛磁铁矿采矿技术

开采工艺是矿物资源综合利用的源头技术,工艺流程选择和工艺技术水平的高低直接决定矿石矿物资源及其中各种有益元素的利用率。但企业采用何种技术不仅仅取决于技术本身,而且还与企业的规模、技术水平以及经济实力密切相关,如攀西国营大型露天矿场的白马矿区、太和矿区、朱家包包山矿区等主要使用 $\Phi 250$ mm 牙轮钻进行钻孔操作,采用 $4.6 \sim 10 \text{ m}^3$ 电铲进行铲装操作,攀西民营大型露天矿场如潘家田矿区、红格矿区等主要采用 $\Phi 200$ mm 潜孔钻进行钻孔操作,使用 $1.6 \sim 2.2 \text{ m}^3$ 液压反铲挖掘机进行铲装操作^[32]。攀西地下矿区只有攀钢集团所拥有的兰尖矿区具有新型电动式潜孔钻机、螺杆空压机、SimbaH1354 凿岩台车配 Cop1838ME 凿岩机、 4.0 m^3 及 6.0 m^3 的柴油或电动铲运机、JKQ—10 型 20 t 矿用卡车等先进装备,采用无底柱分段落法为主的大规模地下矿物开采,其余的地下矿山都是较小规模的小矿山,主要使用小型铲装设备和手工作业,如小型手持凿岩机进行钻孔操作、人工装车、人工推车等^[32]。

攀西钒钛磁铁矿成矿带多且矿石复杂,根据矿石赋存状态的不同,矿石开采方式可以分为露天开采和地下开采两种。目前,露天开采技术比较成熟稳定、应用广泛且采矿成本较低,主要有全境界开采、横向开采、分期开采等方法。地下采矿技术相对而言比较复杂,主要有崩落法、填充法、空场法等。经过多年的发展,攀西金属矿山采矿技术取得了明显的进步,露天转地下开采技术也正在逐渐趋于成熟。

2.2 钒钛磁铁矿的选矿工艺

依据钒钛磁铁矿的物相、组成、物理化学性质及集聚状态的特性,不同矿区或不同矿石矿物选矿技术不同。比如对于矿石嵌布粒度较粗的矿物、嵌布粒度比金属矿物显著粗大的脉石矿物,可先在较粗的磨矿粒度下,采用磨选法抛除一部分脉石和贫连生体;针对有些比重比较大的磁铁矿则可用重选法分离回收;而对于含有硫化物和磷灰石的矿石,则需考虑钛精矿浮选法除硫、磷,或在选钛之前优先浮选硫、磷,若矿石中共生矿物嵌布很细,致密共生或呈类质同象,常需直接采用冶金方法或选、冶联合流程分离^[33]。由此可见,对于不同的矿石矿物,其选矿技术差异较大。依据攀西钒钛磁铁矿的物相及理化特性^[6,34],现主要有“钒钛磁铁矿选铁”生产钒钛铁精矿、“钛铁矿选钛”生产钛精矿和“含钒钛磁铁矿选钴镍”生产硫钴精矿3大选矿工艺^[35]。

2.2.1 钒钛磁铁矿选铁工艺

钛磁铁矿和钛铁矿共同构成了钒钛磁铁矿的主体,其中,钛磁铁矿是包含有磁铁矿、钛铁晶石、尖晶石以及板状钛铁矿并加以富集而成的钛铁矿精矿^[36]。钛磁铁矿是一种典型的固溶体分离物,作为钒钛磁铁矿中铁元素的主要赋存矿物,其以磁铁矿为主体,还含有钛铁片晶、磁黄铁矿等矿物和类质同象的铬、钒、镍等矿物,因而具有强磁性。攀西地区选矿厂经过多年对选矿工艺的改进与创新,已经形成了钛磁铁矿“阶段磨矿-阶段选别”选铁工艺流程,钒钛磁铁矿选铁工艺流程如图3所示^[37-42]。

在图3所示的“阶段磨矿-阶段选别”的选铁流程中一段磨矿至细度-0.074 mm(表示矿石粒度小于0.074毫米),占比为40%~45%;二段磨矿至细度-0.074 mm,占比为65%,用水力旋流器和高频振动细筛分级,经过“一粗两精一扫”4次磁选工艺流程,再经脱磁设备脱磁消除剩磁,最终获得的钒钛铁精矿产率为42.37%、Fe品位为

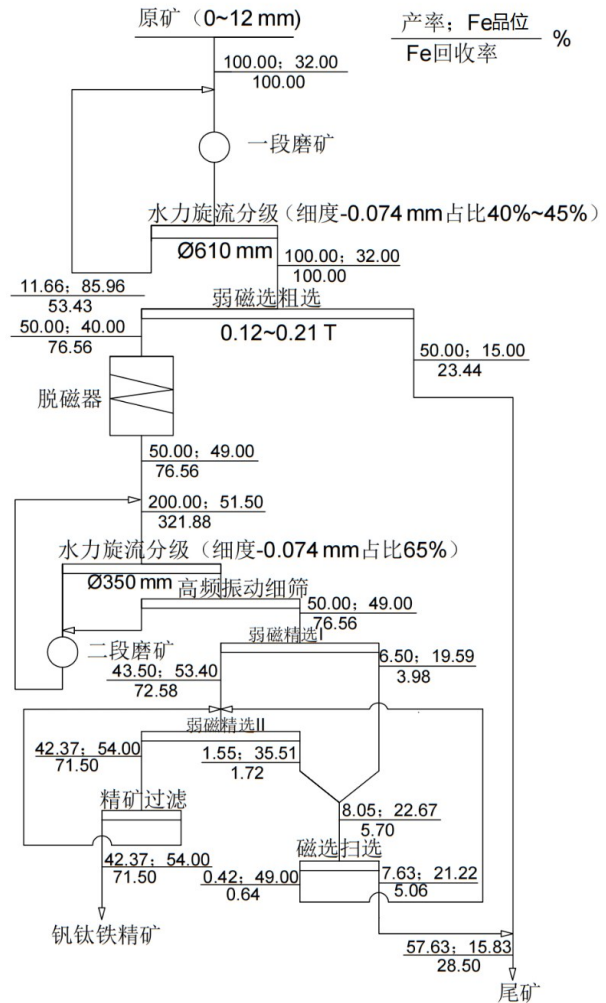


图3 钒钛磁铁矿选铁工艺流程(2012年)^[35]

54.00%、Fe的回收率为71.50%^[39-41,43]。

李国平等^[44]针对钒钛磁铁矿因矿石的较大剩磁和较高矫顽力而造成的矿石精选过程中易发生严重磁团聚现象进行了研究,采用SXCT型湿式高频谐波磁场磁选机对铁精矿进行脱磁工作,从而解决了选矿中的剩磁较大和严重的磁团聚等问题。最终经过该设备脱磁,TFe品位为55.40%的原铁精矿品位提升至57.25%、回收率达96.12%,但此项技术尚未大规模工业化。

2.2.2 钛铁矿选钛工艺

钛铁矿作为钒钛磁铁矿的重要有用组分,是钒钛磁铁矿中的粒状含钛矿石加以富集而形成的金属矿物^[36,45]。在选铁过程中,约有50%赋存于钒钛磁铁矿中的钛元素和大多数的钴镍等有价金属矿物进入钛精矿中,这部分的钛元素得到了有效利用,而其余大部分的钛元素沿烧结-高炉炼铁流程进入高炉渣中,混存于选铁尾矿之中^[46]。

钒钛磁铁矿选铁后的尾矿中二氧化钛与钛铁品位均较低,其主要含有钛铁矿、硫钴化物以及少量的黄铁矿、黄铜矿、角闪石、橄榄石的矿物^[47]。攀枝花钛铁矿选矿厂经过多年的研究改进,形成了“高梯度磁选-重选-浮选-两次精选”的钛铁矿选钛工艺流程,其工艺流程如图4^[48]所示。

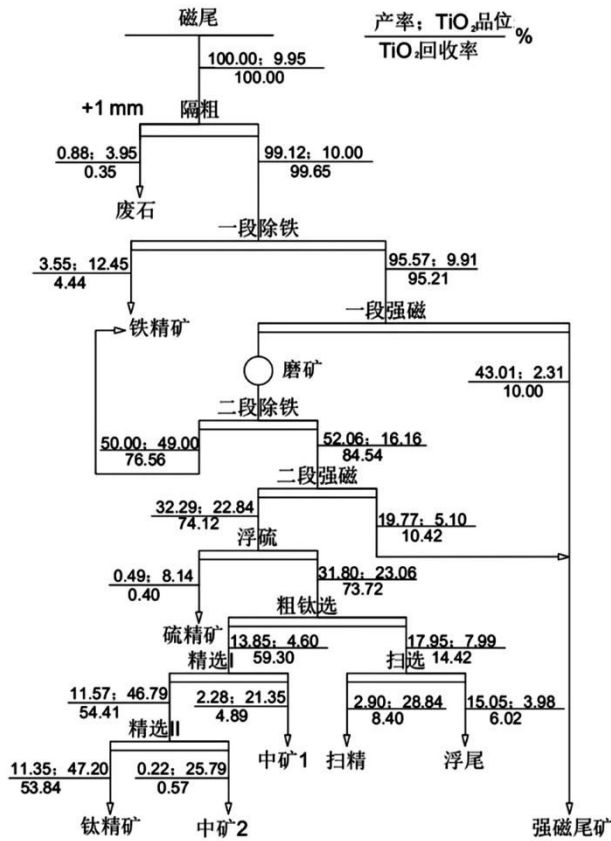


图 4 钛铁矿选钛工艺流程^[35]

从图4可见,在选铁尾矿中二氧化钛品位为9.95%的情况下,按照钛精矿品位为46%~47%进行选钛工作,经2段强磁除铁、浮选后2次精选-分离的选钛工艺流程,最终获得的钛精矿二氧化钛品位为47.2%、二氧化钛产率为11.35%、钛的回收率为53%左右^[48]。实践证明此工艺所制备的钛精矿中二氧化钛品位提高显著,二氧化钛产率和钛的回收率偏低。

针对上述缺点,科技工作者开展了大量研究工作。李林^[49]对采用“阶段磨矿-阶段选别”工艺流程选铁过程中一、二段湿式磁选的混合尾矿进行选钛研究,所使用的选钛流程为“粗细分选”工艺流程,分别得到粗、细粒钛精矿:一段磁选粗粒尾矿分选流程为“弱磁除铁-螺旋重选-浮硫-电选”,得到粗粒钛精矿。二段磁选细粒尾矿分选流程为“弱磁除铁-强磁抛尾-脱泥-除铁-浮硫-

浮钛”,得到细粒钛精矿。最终获得的钛精矿产率为10.80%、二氧化钛品位为47.08%、二氧化钛综合回收率为63%,对二氧化钛综合回收率有明显提高。

2020年,《工程动态与信息》报道成都综合利用所^[50]对钒钛磁铁矿尾矿选钛流程中浮选药剂进行了研究,采用“草酸+EMZT-01联合试剂”为浮选的抑制剂,“高级黄药+戊基黄药”为浮选的捕收剂,经过“一粗一扫四精”的闭路浮选工艺流程,得到的钛精矿二氧化钛品位为47.76%、回收率为63.06%、二氧化钛产率为16.38%。该研究成果有效地降低了钛精矿中硫的含量且提升了选钛工艺流程的稳定性^[47]。与原工艺比较,二氧化钛回收率和产率均有提升。这些研究结果为钛铁矿选钛工艺改进提供了有益的实验基础。

2.2.3 钒钛磁铁矿选钴镍工艺

钒钛磁铁矿中的钴镍赋存于黄铁矿、硫钴镍矿等硫化矿物之中,加以富集可以形成硫钴精矿。由于钒钛磁铁矿中的硫钴资源分散度较高且矿石的品位较低,磁性较弱的硫钴矿物在弱磁磁选工艺中进入尾矿,故一般不直接从钒钛磁铁矿中开发利用硫钴,而是从原矿选铁尾矿在选钛流程中的浮选工艺中产生的硫钴粗矿中回收利用硫钴。硫钴粗精矿选钴流程如图5所示^[51-53]。

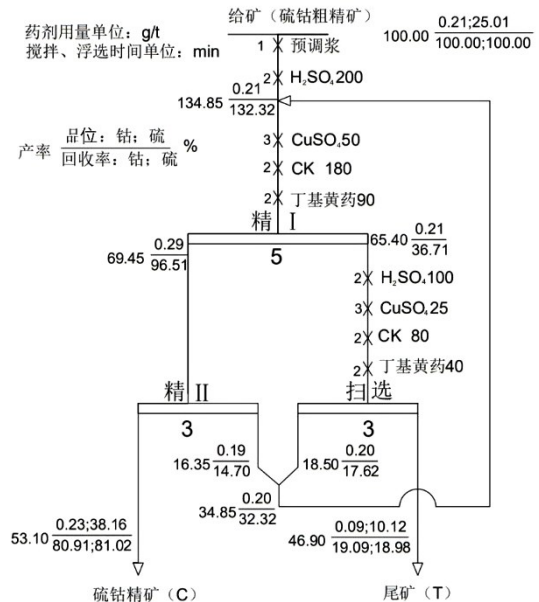


图 5 硫钴粗精矿选钴流程^[35]

从图5中可以看到,在图中所描述的工艺中以硫酸为pH调整剂,丁基黄药和CK(捕收剂石灰乳)为捕收剂,石灰为分离抑制剂,硫酸铜为活化剂,通过图5所示的2次“精选-分离”再扫选

硫钴工艺流程,获得的硫钴精矿钴品位为 0.23% (回收率为 80.91%),硫品位为 38.16% (回收率为 81.02%)。在这项工业化的技术中,钴和硫的回收率已达到了较高的水平,但精矿中钴的品位较低。

为进一步提高矿物资源的利用率和精矿中钴的品位,戴向东^[54]通过对捕收剂的种类及组合进行研究,开发出了从硫钴粗精矿中选硫钴的新工艺:选用对硫钴粗精矿具有良好捕收效果的组合捕收剂 CF(选择性螯合捕收剂)为浮选工艺捕收剂的“二精一扫”流程,浮选 pH 在 5.0 左右,选用硫酸铜作为浮选活化剂。最终闭路浮选得到了钴品位超过 0.32%、硫品位超过 35% 的硫钴精矿,硫、钴的回收率均超过 80%。

邓杰等^[55]针对硫钴粗精矿中钴元素主要存在于硫化矿物钴镍黄铁矿和黄铁矿的现象,采用“精选-分离”选硫钴工艺流程对硫钴粗精矿进行选矿,条件为调整剂 H_2SO_4 用量 2 000 g/t,起泡剂 2#油(2号油浮选起泡剂)用量 50 g/t,捕收剂丁黄药用量 300 g/t,活化剂 $CuSO_4$ 用量 100 g/t、分离抑制剂石灰用量 600 g/t。获得了钴品位为 0.74%,硫品位为 41.07% 的钴硫精矿和钴品位为 0.24%,硫品位为 35.58% 的硫精矿。最终硫的综合回收率为 91.14%、钴的综合回收率为 84.45%。从其研究结果可看出,所提出的新工艺对产品中钴、硫品位及其回收率均有明显提高,这对改进钒钛磁铁矿综合利用率有一定的推动作用。

目前,随着选矿设备和选矿工艺的不断优化改进,钒钛磁铁矿的选矿技术越来越成熟并有显著的提升。但从整体来看,攀西钒钛磁铁矿资源的利用率仍较低,每年产生的极贫矿、表外矿以及排岩和选矿中产生的固体废弃物数量极大,其中仍含有大量的钛、铬、钒、钴、镍、镓、铟、钪以及铂族金属等宝贵的稀贵元素,这些资源尚未得到很好的回收利用。加大科技创新力度,研发高效

选矿新技术,提升钒钛磁铁矿资源的利用率与综合利用水平,扩大深加工规模,实现攀西钒钛磁铁矿的高值化大规模利用,是攀西钒钛磁铁矿资源综合利用研究发展的主要方向。

3 总结与展望

综上所述,攀西是我国钒钛磁铁矿高度集中分布的成矿区域之一,储量十分丰富,攀西钒钛磁铁矿是一种富含 Fe、V、Ti 并伴生有 Ni、Sc、Cr、Ga、Cu 等多种有价金属的复合型矿产资源。经过多年的不断努力,攀西地区已经逐步形成了综合利用钒钛磁铁矿的技术路线,拥有了比较完善的钒钛产业链。在矿石开采方面,攀西具有国产现代化的采矿设备和多种采矿技术方法,采矿设备有大型化趋势,采矿技术还在不断进步改善之中。

在选矿方面,攀西地区主要有钒钛磁铁矿“阶段磨矿-阶段选别”选铁工艺、钛铁矿“高梯度磁选-重选-浮选-两次精选”选钛工艺和钒钛磁铁矿“浮选-两次精选分离”选钴镍 3 种工艺,分别可得产率为 42.37%、Fe 品位为 54.00%、Fe 回收率为 71.50% 的钒钛铁精矿;产率为 11.35%、二氧化钛品位为 47.2%、钛回收率为 53% 的钛精矿和钴品位为 0.23%、回收率为 80.91%、硫品位为 38.16% 的硫钴精矿。然而,在这些已规模化生产中较为成熟的钒钛磁铁矿综合利用技术依然存在矿物资源利用率低、能耗高、固体废弃物多以及对生态环境污染严重等诸多缺点和不足。深入系统地开展关于钒钛磁铁矿综合利用技术的基础研究,开发高效、低耗、清洁的采矿、选矿技术,提高资源利用率,丰富产品种类,提升产品附加值,对全面提升攀西地区钒钛磁铁矿资源综合利用技术,促进钒钛磁铁矿资源产业高质量快速发展有着极为重要的意义,这也是攀西钒钛磁铁矿资源综合利用研究的重要方向之一。

参考文献:

- [1] 肖六均. 攀枝花钒钛磁铁矿资源及矿物磁性特征[J]. 金属矿山, 2001(1): 28-30.
- [2] 谢志诚, 胡兵, 胡佩伟. 钒钛磁铁矿高效综合利用新工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(5): 14-21.
- [3] 洪陆阔. 钒钛磁铁矿钠碱低温冶炼基础研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2018.
- [4] 欧杨, 孙永升, 余建文, 等. 钒钛磁铁矿加工利用研究现状及发展趋势[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(4): 267-278.
- [5] 常福增, 赵备备, 李兰杰, 等. 钒钛磁铁矿提钒技术研究现状及展望[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 71-78.
- [6] 张建廷, 陈碧. 攀西钒钛磁铁矿主要元素赋存状态及回收利用[J]. 矿产保护与利用, 2008(5): 38-41.
- [7] 吴世超, 孙体昌, 李小辉, 等. 钒钛磁铁矿直接还原技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(4): 26.
- [8] 朱志敏, 刘飞燕, 邓冰. 四川攀枝花钒钛磁铁矿中稀土的赋存状态与综合利用[C]//第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要集. 南京: [出版者不详], 2019.
- [9] 文涵睿, 杨晓军, 何剑. 攀西钒钛磁铁矿采选工艺与二次资源利用现状[J]. 矿产综合利用, 2014(6): 10-14.
- [10] 赵国君, 赵祺彬, 兰井志, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点及选矿新技术[J]. 现代矿业, 2017, 33(7): 198-200.

- [11] 谭其尤,陈波,张裕书,等.攀西地区钒钛磁铁矿资源特点与综合回收利用现状[J].矿产综合利用,2011(6):6-10.
- [12] 赵国君,申文金,赵祺彬,等.攀西红格矿区钒钛磁铁矿开发利用探讨[J].中国国土资源经济,2018,31(10):36-38+73.
- [13] 张国权.四川白马钒钛磁铁矿区矿床地质特征及开发利用前景分析[J].西部探矿工程,2019,31(7):171-174.
- [14] 张帆,田景春,张凤平.四川省西昌市太和钒钛磁铁矿床地质特征及矿石加工技术性能[J].中国石油和化工标准与质量,2017,37(16):132-133.
- [15] 王代强,唐子晴.中国非“钒”千姿百“钛”[EB/OL].(2022-04-18)[2022-05-01].<https://epaper.scdaily.cn/shtml/scr/b/20220418/index.shtml>.
- [16] 严伟平,曾小波.攀西地区钒钛磁铁矿资源开发利用水平评估方法研究[J].矿产综合利用,2020(6):79-83+36.
- [17] 陈露露.我国钒钛磁铁矿资源利用现状[J].中国资源综合利用,2015,33(10):31-33.
- [18] 罗金华.红格钒钛磁铁矿主要元素在选矿中的分布[J].矿产综合利用,2015(3):55-58.
- [19] 李俊翰.四川会理竹箐钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[D].成都:成都理工大学,2015.
- [20] 薛忠言,曾令熙,刘应冬.太和钒钛磁铁矿中硫化物的工艺矿物学研究[J].矿产综合利用,2019(3):78-81.
- [21] 胡厚勤.攀枝花钒钛磁铁矿中硫化物的工艺矿物学研究[J].钢铁钒钛,2015,36(5):57-62.
- [22] 韦亮平.机械活化攀枝花钒钛铁精矿中主要矿物的结构与性质变化规律研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [23] 李玥,何政伟,刘严松,等.攀枝花钒钛磁铁矿床中钛铁矿的矿物学特征研究[J].矿物学报,2015,35(S1):1106.
- [24] 李俊翰,孙宁,马兰,等.攀西某钒钛磁铁矿中钛铁矿的矿物特征研究[J].钢铁钒钛,2018,39(5):98-105.
- [25] 胡毅,冉启瑜,张明胜.四川盐边县红格钒钛磁铁矿矿石矿物及化学成分分布特征[J].贵州地质,2020,37(1):40-45.
- [26] 黄霞光,罗国清,李亚平.攀西钒钛磁铁矿中钽的赋存状态研究[J].有色金属(选矿部分),2016(6):1-4+10.
- [27] 魏娟.攀枝花钒钛磁铁矿尾矿中镓的分离富集与测定[D].成都:成都理工大学,2018.
- [28] 胡瑞忠,苏文超,戚华文,等.锆的地球化学、赋存状态和成矿作用[J].矿物岩石地球化学通报,2000(4):215-217.
- [29] 莫斌吉,雷良奇,赵蛟彬,等.金属硫化物尾矿中钼的赋存状态、迁移富集机制及其污染防治[J].矿物学报,2013,33(S2):705-706.
- [30] 王静纯,余大良.我国钨钼钨锡矿产分布与赋存状态研究[C]//2013年全国生产矿山提高资源保障与利用及深部找矿成果交流会.北京:[出版者不详],2013.
- [31] 刘熙光,邱克辉,张其春,等.关于钒钛磁铁矿综合利用可持续发展问题的探讨[J].中国矿业,2001(4):23-25.
- [32] 邹建新,徐国印.攀西钒钛磁铁矿采选生产技术现状与转型升级策略[J].轻金属,2020(9):51-55.
- [33] 王铁富.矿物学基础[M].北京:冶金工业出版社,2018:253-261.
- [34] 李俊翰,孙宁,罗金华.攀西某钒钛磁铁矿的物质组成与结构特征研究[J].钢铁钒钛,2016,37(5):70-75.
- [35] 朱福兴,焦钰,李亮,等.攀西钒钛磁铁矿的选矿技术现状及发展趋势[J].矿冶,2021(4):26-32+40.
- [36] 朱俊士.钒钛磁铁矿选矿及综合利用[J].金属矿山,2000(1):1-5+11.
- [37] 冯靖.攀枝花密地选矿厂多碎少磨工艺的探讨[J].有色金属设计,2000(4):69-72.
- [38] 陈炳辰.磨矿原理[M].北京:冶金工业出版社,1989:78-125.
- [39] 刘全军,熊燕琴,刘国刚.攀枝花铁矿矿石碎矿适宜粒度的确定[J].矿冶工程,2006(4):26-28.
- [40] 伏雪峰,张长久,梁晓峰.多碎少磨提高磨矿效率的机理探讨[J].矿业工程,2005(3):20-21.
- [41] 张延军,李宏.攀枝花某钒钛磁铁矿选矿工艺设计[J].有色金属工程,2011(6):46-50.
- [42] 徐翔,章晓林,张文彬.攀枝花钒钛磁铁矿浮选时磨矿细度的影响[J].矿山机械,2010,38(9):93-96.
- [43] 董稼祥.现代铁矿选矿[M].合肥:中国科学出版社,1160-1175.
- [44] 李国平,赵海亮,尚红亮,等.SXCT型湿式高频谐波磁场磁选机在攀西钒钛磁铁矿中的应用[J].有色金属(选矿部分),2019(1):95-99.
- [45] 郭小飞.攀西钒钛磁铁矿超细碎及铁钛平行分选技术研究[D].沈阳:东北大学,2013.
- [46] 杨保祥.攀枝花矿产资源特征及循环经济发展策略探讨[J].四川有色金属,2006(1):1-5+9.
- [47] 印万忠,孙传尧.矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J].国外金属矿选矿,1998(4):8-11.
- [48] 周光华.攀枝花选矿厂最佳工艺流程研究[J].矿冶工程,1995(1):47-51.
- [49] 李林.攀枝花低品位钒钛磁铁矿综合回收铁、钛试验研究[J].矿产保护与利用,2015(2):27-32.
- [50] 佚名.攀西钒钛磁铁矿尾矿利用新技术助力有价元素深度回收[J].中国矿山工程,2020,49(1):75-76.
- [51] 邓杰,张渊,刘飞燕,等.钒钛磁铁矿选铁尾矿中硫钴资源综合回收研究[J].有色金属(选矿部分),2015(2):30-33.
- [52] 陈超,张裕书,张少翔,等.某低品位钒钛磁铁矿选铁试验及选铁过程中元素走向[J].钢铁钒钛,2018(2):85-91.
- [53] 周军,戴向东.粗硫钴精矿精选的实验室研究[J].钢铁钒钛,1998(3):30-33.
- [54] 戴向东.攀枝花硫钴粗精矿精选新技术的研究[D].昆明:昆明理工大学,2001.
- [55] 邓杰,张渊,刘飞燕.攀西钒钛磁铁矿中硫钴粗精矿综合利用研究[J].现代矿业,2014,30(1):41-44.