

某菱铁矿块矿直接还原 - 磁选制备铁粉

何威, 廖德华

(湖南有色金属职业技术学院, 湖南 株洲 412006)

摘要: 为了提高某低品位菱铁矿的铁品位, 采用了煤基直接还原 - 磁选工艺, 对菱铁矿块矿进行了焙烧条件试验。结果表明: 在焙烧温度 1050℃, 焙烧时间 100 min, 菱铁矿粒度 10~16 mm, 煤的粒度 0~5 mm, 煤矿质量比 1.5:1 的条件下进行还原焙烧, 可得到金属化率 93.13% 的焙烧矿; 该焙烧矿在磨矿粒度为 -0.074 mm 80% 以上, 磁场强度为 0.1 T, 磁选时间为 15 min 的条件下进行磁选试验后可得到精矿铁品位为 91.11%, 铁回收率为 97.15% 的铁粉。且 -25 mm 的菱铁矿块矿全粒级直接还原效果良好, 焙烧矿的金属化率可达到 92.6% 以上, 磁选后的精矿铁品位高达 89.4%, 回收率在 93.5%。

关键词: 菱铁矿; 直接还原; 磁选; 铁粉

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.015

中图分类号: TD951 文章标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0070-05

我国的铁矿石资源非常丰富, 已经探明的储量近 500 亿 t^[1-2], 但存在贫、细、杂等特点^[3-5]。其中的菱铁矿就属于其中的“贫”矿的范畴, 其理论铁品位只有 48.20%, 试际品位更低。虽然我国菱铁矿储量居世界前列^[6], 但并未得到充分的利用^[7], 因此, 开展菱铁矿试验研究, 对菱铁矿资源的有效开发, 具有积极的作用。

直接还原技术在贫细铁矿中应用较广。研究表明^[8-9]: 直接还原处理嵌布粒度 3~5 μm, 铁品位为 28.83% 的超微细贫赤铁矿后可得到金属化率 93.72% 的还原矿, 经三段磨矿, 三段磁选得到品位 69.54% 的铁精矿。由于高炉炼铁所需的冶金焦的不可再生、费用高、环境污染严重等因素, 迫使钢铁企业转变传统炼铁工艺, 发展新的炼铁炼钢工艺。伴随着电炉炼钢短流程的发展, 中国的直接还原产业具有广阔的发展前景^[10]。朱子宗^[11]等人采用固定床罐式法煤基还原铁品位为 36.44% 的贫菱铁矿, 在还原温度 1050℃, 还原时间 4 h, 得到金属化率 > 90% 的还原矿, 经磁选后可得到铁品位 > 80% 的海绵铁; 但是还原时间过长, 生产效率低。魏玉霞^[12]等人将嘉峪关某地铁

品位为 33.75% 的菱铁矿破碎到粒度小于 2 mm, 加入 10% 的内配煤和一定的粘结剂压制成球, 在外配煤 20%, 焙烧温度 1200℃, 焙烧时间 80 min 的焙烧条件下还原, 经两段磁选后得到铁品位为 92.76%, 回收率为 85.97% 的海绵铁; 虽然磁选后的铁品位和回收率都较高, 但存在焙烧温度高, 能耗高, 且矿石破碎后压制成型使得流程增长, 成本增加。气基竖炉直接还原工艺在非高炉炼铁工艺中占有主导地位, 但对含铁原料的低温还原粉化率、膨胀指数和强度等方面的要求较高, 因此菱铁矿直接还原工艺中尚未有气基还原的报道。基于以上分析, 本工作对菱铁矿块矿进行了煤基直接还原 - 磁选小型试验研究, 优化菱铁矿直接还原的焙烧条件, 尽量在较低的温度和较短的时间内达到较高的金属化率, 提高生产效率, 为我国菱铁矿资源的开发利用提供理论依据。

1 试验原料

1.1 铁矿石

铁矿石的多元素化学成分分析表明 (见表 1), 该矿石铁品位为 35.43%, 主要脉石组分有 SiO₂、

收稿日期: 2018-07-26; 改回日期: 2018-08-22

作者简介: 何威 (1984-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事教学和矿产资源综合利用方面的研究工作。

CaO 和 Al₂O₃、S、P 含量都较低，分别为 0.24% 和 0.033%。铁矿石矿物组成表明（见表 2），该矿石中可供回收的有价金属为铁，主要以菱铁矿

的形式存在，其次还有少量的赤铁矿和含锰铁矿，没有其他贵金属可供回收。

表 1 铁矿石的多元素化学成分分析 /%
Table1 Chemical composition of the iron ore

TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P	S	LOI
35.43	39.35	5.79	10.75	2.66	4.91	1.38	2.36	0.66	0.12	0.033	0.24	28.89

表 2 铁矿石矿物组成 /%
Table 2 Mineral composition of the iron ore

矿物	菱铁矿	赤铁矿	方解石	石英	白云石	含锰铁矿	氧化铝
含量	60.26	6.12	11.78	12.18	4.41	2.75	2.30

1.2 还原煤

试验用的还原煤为某褐煤，该煤的工业分析显示（见表 3），固定碳含量为 52.99%，根据 MT/T 561-2008 煤的固定碳分级标准，该煤属于低固定碳煤；挥发分低于 30%，依照国家标准 GB 212^[5]，该煤为变质程度较低的褐煤。煤灰渣的软熔特性表明（见表 4），灰渣在 1180℃ 开始变形，1240℃ 开始软化，因此焙烧温度超过 1200℃ 容易引起粘连结圈，应控制在 1150℃ 以内为宜。煤基直接还原反应的还原剂主要是来自于还原煤通过布多而反应生成的 CO，因此在不同的焙烧温度下煤的反应性（α）对直接还原的速度和效率影响巨大。由图 1 可知，当温度大于 950℃ 时，CO/（CO+CO₂）的比值大于 80%，当温度为 1050℃ 左右时，该比值接近 100%，为直接还原提供了良好的焙烧气氛。

表 3 煤的工业分析 /%
Table 3 Industrial analysis of the reductant coal

Mad	Ad	Vdaf	空气干燥基全硫	FCad	焦渣特征
7.52	9.9	29.59	0.62	52.99	2

* 注：FCad- 空气干燥基固定碳；Mad- 空气干燥基水分；Ad- 为干燥基灰分；Vdaf- 干燥基挥发分。

表 4 煤灰渣软熔特性 /℃

Table4 Softening and melting properties of the reductant coal

变形温度 /DT	软化温度 ST	半球温度 HT	流动温度 FT
1180	1240	1260	1270

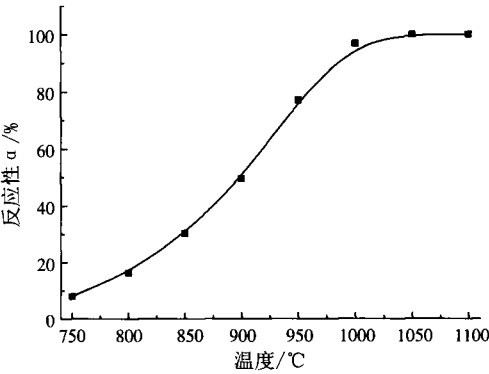


图 1 煤对 CO₂ 化学反应性

Fig.1 Chemical reactivity of the reductant coal

2 试验方法与设备

试验流程见图 2。用颚式破碎机将矿石和煤分别破碎到 25 mm 以下，并筛分成 -5 mm、5~10 mm、10~16 mm 和 16~25 mm 四个粒级。试验前预先将所需粒级的矿石在 110℃ 的恒温烘箱中烘 4 h，取样后称取预先处理的矿样 100 g，根据配比质量将所需的煤量与矿样铺在内径 100 mm，高 200 mm 的耐火材料罐中，菱铁矿铺底层，煤样均匀铺于上层。当竖炉温度达到设定温度后，把耐火材料罐放置于炉中按预设时间进行焙烧，焙烧完成迅速取出并倒入水中冷却。冷却后的矿石烘干后破碎缩分，预留矿样化验分析焙烧矿中的全铁（TFe）和金属铁（MFe），计算金属化率（η）；并取 20 g 焙烧样进行磨矿-磁选试验（磨矿时间为 6 min，矿浆质量浓度为 50%，磨矿粒度 -0.074 mm 80% 以上，磁选磁场强度为 0.1 T，磁选时间为 15 min）。磁选精矿烘干后称量计算产率（γ），化验铁品位（β），并计算回收率（ε）。

其中金属化率和回收率的计算公式分别是:

$$\eta = \text{MFe} / \text{TFe} \times 100\% \quad (1)$$

$$\varepsilon = (\gamma \alpha) / \beta \times 100\% \quad (2)$$

式中: α 为焙烧后矿石的铁品位, 其值为焙烧后的 TFe; γ 为磁选精矿的产率; β 为磁选精矿品位。

焙烧设备为 SK-8-13 型竖炉; 磨矿设备为 XMQ240 mm $\times$ 90 mm 型锥形球磨机; 磁选设备为 XCGS-73 型磁选管, 直径为 50 mm, 磁场强度可调。

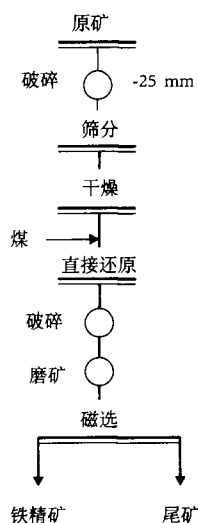


图 2 试验流程

Fig.2 Test flowsheet

3 结果与讨论

3.1 焙烧温度

焙烧条件: 5 ~ 10 mm 的菱铁矿 100 g, 粒度为 -5 mm 的还原煤 200 g (煤矿质量比 2:1), 焙烧时间 100 min, 考察还原焙烧温度对直接还原-磁选的影响, 结果见图 3。当焙烧温度为 900℃ 时, 焙烧矿的金属化率较低, 仅为 72.94%, 随着焙烧温度的升高, 金属化率显著提高, 这是因为一方面温度升高煤的反应性增强, 加速了还原反应进程, 另一方面还原反应为吸热反应, 温度升高有利于反应的正向进行。磁选试验表明, 焙烧温度从 900℃ 变化到 1100℃ 的过程中, 精矿铁品位呈现略减小的情况, 可能是因为温度越高, 克服能量位垒的粒子越多 (体现在金属化率显著提高), 新相的形成速度加快, 产生了大量的微细粒子,

破碎后的微细粒子杂着杂质一起被回收了, 因此铁回收率也有明显的上升。温度较低时菱铁矿还原不完全, 一部分生成了浮士体 (Fe_xO), 难以回收, 温度太高能耗增加, 综合考虑合适的焙烧温度为 1050℃。

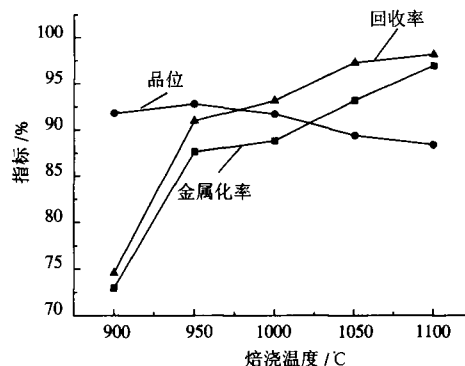


图 3 焙烧温度对直接还原-磁选的影响

Fig.3 Effects of roasting temperate on direct reduction and magnetic separation

3.2 煤矿质量比

焙烧条件: 5 ~ 10 mm 的菱铁矿 100 g, 焙烧温度 1050℃, 焙烧时间 100 min, 还原煤粒度为 -5 mm。考察煤矿质量比对直接还原-磁选的影响, 结果见图 4。从理论上说, 煤的质量越高, 强还原气氛持续的时间更长, 更有利于反应的进行, 但是煤的质量高也会带来一系列问题, 首先是成本的增加, 其次煤中的硫含量一般较高, 不仅污染环境还可能导致最终铁精矿中的硫过高的问题。

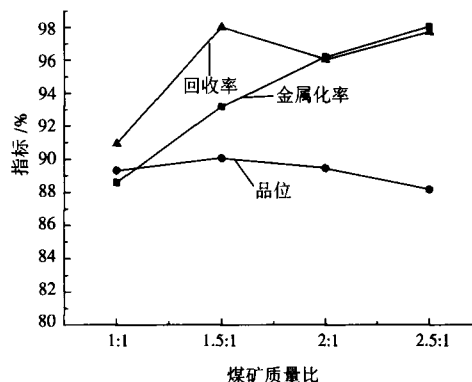


图 4 煤矿质量比对直接还原-磁选的影响

Fig.4 Effects of Coal mine quality ratio on direct reduction and magnetic separation

从图 4 中可以看出, 当煤矿质量比大于 1.5 时, 焙烧矿的金属化率大于 90%, 磁选精矿的铁品位和回收率均达到比较佳的值, 所以后续采用煤矿

质量比 1.5:1。

3.3 焙烧时间

焙烧条件：5~10 mm 的菱铁矿 100 g，焙烧温度 1050℃，煤的粒度为 -5 mm，煤矿质量比 1.5:1，考察还原焙烧时间对直接还原-磁选的影响，结果见图 5。由闫树芳^[13]、薛子兴等对菱铁矿直接还原的反应历程研究表明，随着焙烧时间的延长菱铁矿的首先是分解生成了 Fe_3O_4 ，而后 Fe_3O_4 被还原生成了 Fe_xO （浮士体），浮士体再被还原成金属铁。因此，足够的还原时间是菱铁矿转化成金属铁的必要条件，但是焙烧时间过长不仅会降低企业的生产效率增加生产成本，而且随着反应时间的增长，还原气氛逐渐减弱，当还原煤消耗殆尽，金属铁将进一步氧化。

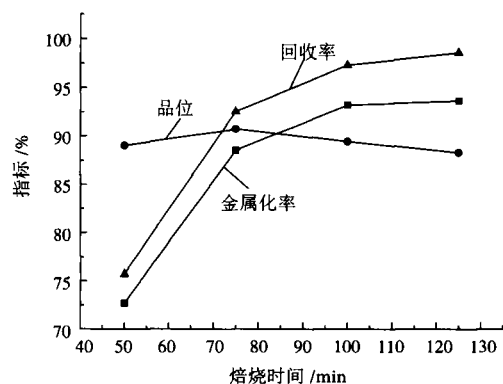


图 5 焙烧时间对直接还原-磁选的影响

Fig. 5 Effects of roasting time on direct reduction and magnetic separation

图 5 中，当焙烧时间为 75 min 时，焙烧矿的金属化率为 88.51%，当焙烧时间为 100 min 时，焙烧矿的金属化率达到 93.18%，进一步延长焙烧时间到 125 min，焙烧矿的金属化率为 93.62%，与 100 min 的焙烧矿的金属化率相当。并且经磁选后的精矿铁品位和铁回收率也相差无几。所以确定合适的焙烧时间为 100 min。

3.4 还原煤粒度

焙烧条件：5~10 mm 的菱铁矿 100 g，焙烧温度 1050℃，焙烧时间 100 min，煤矿质量比 1.5:1。考察还原煤的粒度对直接还原-磁选的影响，结果见图 6。碳的气化反应在高温下主要进行的是布多尔反应，布多尔反应中 C 必须与 CO_2 接触才能发

生反应，还原煤的粒度越小（或比表面积越大），C 与 CO_2 的接触面越大，越容易发生反应。因此，考虑煤的粒度越大，菱铁矿完全被还原所需的时间拉长，确定合适的还原煤粒度为 -5 mm。

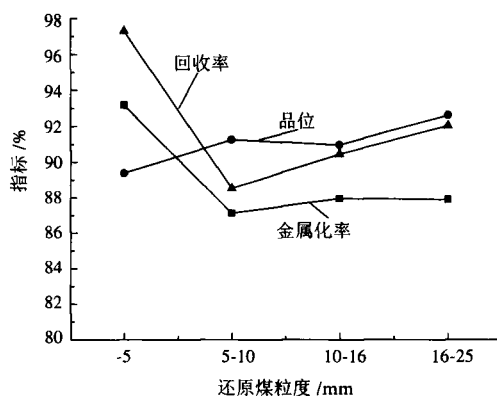


图 6 还原煤粒度对直接还原-磁选的影响

Fig. 6 Effects of coal grain size on direct reduction and magnetic separation

3.5 菱铁矿粒度

焙烧条件：不同粒级的菱铁矿 100 g，焙烧温度 1050℃，焙烧时间 100 min，煤的粒度为 -5 mm，煤矿质量比 1.5:1。考察菱铁矿粒度对直接还原-磁选的影响，结果见图 7。各个粒级的菱铁矿经还原焙烧后金属化率均在 92.6%~94% 之间，还原效果良好，经磨矿磁选后的铁品位在 90% 和 91% 左右，且回收率在 93.5% 以上，达到比较好的指标。

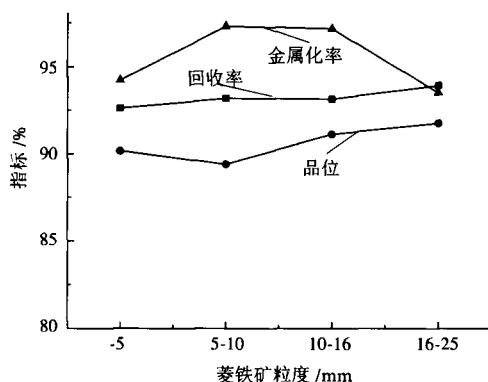


图 7 菱铁矿粒度对直接还原-磁选的影响

Fig. 7 Effects of siderite grain size on direct reduction and magnetic separation

4 结 论

(1) 在焙烧温度 1050℃，焙烧时间 100 min，菱铁矿粒度 10~16 mm，煤的粒度 0~5 mm，煤矿质量比 1.5:1 的条件下还原焙烧，可得到金属

化率 93.13% 的焙烧矿; 在磨矿粒度为 -0.074 mm 80% 以上, 磁场强度为 0.1 T , 磁选时间为 15 min 的条件下进行磁选试验后可得到精矿铁品位为 91.11%, 铁回收率为 97.15% 的铁粉。

(2) $0\sim 25\text{ mm}$ 的菱铁矿块矿全粒级直接还原效果良好, 焙烧矿的金属化率可达到 92.6% 以上, 且磁选后的精矿铁品位高达 89.4% 以上, 回收率在 93.5% 以上。

参考文献:

- [1] 贺建委. 河南省铁矿资源开发战略研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2010.
- [2] 杨育. 面对国外国内两种资源条件下未来齐大山铁矿的发展 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2007.
- [3] 牛福生, 张晋霞, 刘淑贤, 等. 铁矿石选矿技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [4] 印万忠, 候英, 李闯, 等. 试用铁矿石选矿手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [5] 印万忠, 刘莉君, 刘明宝, 等. 难选铁矿石选矿技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [6] 罗立群. 菱铁矿的选矿开发研究及发展前景 [J]. 金属矿山, 2006, 355(1): 68-72.
- [7] 魏玉霞, 孙体昌, 肖宝清, 等. 某难选菱铁矿石压球 - 直接还原 - 磁选试验 [J]. 金属矿山, 2012, 429(3): 70-77.
- [8] 肖永忠, 翟勇, 朱德庆, 等. 超微细贫赤铁矿直接还原 - 磁选试验研究 [J]. 金属矿山, 2008, 382(4): 48-49.
- [9] 朱德庆, 翟勇, 崔瑜, 等. 煤基直接还原 - 磁选超微细贫赤铁矿新工艺 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(6): 1132-1137.
- [10] 齐渊洪, 钱晖, 周渝生. 中国直接还原铁技术发展的现状及方向 [J]. 中国冶金, 2013, 25(1): 9-14.
- [11] 朱子宗, 张丙怀. 煤基还原贫菱铁矿冶炼海绵铁的试验研究 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 1998, 21(2): 101-105.
- [12] 魏玉霞, 孙体昌, 寇珏, 等. 某难选菱铁矿石直接压球及还原焙烧 [J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 794-798.
- [13] 闫树芳, 孙体昌, 许言. 菱铁矿在煤基直接还原条件下的转化过程 [J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(7): 755-760.
- [14] 薛子兴. 菱铁矿煤基直接还原焙烧 - 磁选工艺及机理研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.

Preparation of Iron Powder from Siderite by Direct Reduction and Magnetic Separation

He Wei, Liao Dehua

(Hunan Nonferrous Metals of Vocational and Technical College, Zhuzhou, Hunan, China)

Abstract: In order to improve the iron grade of a low grade siderite, the coal-based direct reduction-magnetic separation process was adopted in this paper. And the roasting conditions of siderite lump ore were tested. The following conclusions were drawn. The metallization of roasted ore can reach 93.13%. With the roasting temperature at $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ and roasting time for 100 min , the iron powder with iron grade of 91.11% and iron recovery of 97.15% can be obtained after the magnetic separation (the grinded particles below 0.074 mm with 80% at 0.1 T magnetic field intensity for 15 min). The direct reduction effect of particles of siderite ore below 25 mm is good, and the metallization rate of the roasted ore can reach more than 92.6%, the iron grade of the concentrate after magnetic separation is above 89.4%, and the recovery rate is over 93.5%.

Keywords: Siderite; Direct reduction; Magnetic; Iron powder