某钒钛磁铁精矿深度还原 - 磁选试验研究

刘立伟,赵礼兵,李国峰,李椿楠

(华北理工大学矿业工程学院,河北 唐山 063210)

摘要:以河北承德某铁品位为 61.08%, TiO2 品位为 7.66% 的钒钛磁铁精矿为研究对象,进行了钒钛磁铁 精矿深度还原-磁选试验研究。考察了还原温度、还原时间、C/O 摩尔比、CaCO3 添加量对还原产物和分选指 标的影响。在还原温度为 1350℃、还原时间 100 min、C/O 摩尔比 2.5、CaCO3 添加量为 8%、磁选场强为 85 mT 的条件下,可以得到全铁品位为 87.19%、铁回收率为 82.62% 的磁性产品和 TiO2 品位 18.76%、TiO2 回收率为 79.40% 非磁性产品。由还原产物的金属化率与 XRD 分析得知,钛磁铁矿向铁氧化物、钛氧化物和金属铁的转 化较难发生,适当增加 CaCO3 的用量,能促进钛磁铁矿向 CaTiO3、铁氧化物和金属铁的转化。

关键词:钒钛磁铁精矿;深度还原;金属化率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.010 中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0056-08

我国钒钛磁铁矿资源储量居世界第三位,主 要分布在四川攀枝花-西昌、河北承德及陕西汉中 等地区。其中,承德地区已探明钒钛磁铁矿资源 储量超过 80 亿 t^[1]。2010 年国家发改委批准河北省 承德市建立"北方钒钛基地"以加强对钒、钛的 工业利用,明确提出钒钛磁铁矿床中钒、钛是主 要的,铁是次要的^[2]。

有科研工作者对钒钛磁铁矿的分选产品进行 研究,发现钒钛磁铁精矿所占比例最大,且有大 量钛在钒钛磁铁精矿中富集。例如攀枝花矿,原 矿中52%的钛在选别过程中进入钒钛磁铁精矿^[3]。 说明现阶段,我国对钒钛磁铁矿中钛元素的资源 利用率不高,故实现钒钛磁铁精矿的铁、钛二次 分离具有重大意义。

采用深度还原-磁选分离的方法处理 钒钛磁铁精矿,能够实现铁、钛元素的二

次分离。Chen^[4-5]通过对不同时间还原产物的XRD分析,得出钛铁化合物的还原过程为 Fe₂TiOs \rightarrow Fe₂TiO₄ \rightarrow FeTiO₃ \rightarrow FeTi₂Os。陈超^[6-7] 在钒钛磁铁矿直接还原过程中添加含镁化合物, 通过对还原条件的控制,使钒钛磁铁矿中钛转化 为钛酸镁,并进行了机理研究。

本研究拟通过对还原条件的控制,实现钒钛 磁铁精矿中铁、钛的高效分离,并通过对还原产 物的金属化率与 XRD 分析,探究还原条件对还原 产物的影响。

1 试验

1.1 原料性质

试验所用钒钛磁铁精矿来自河北承德某矿,元 素分析结果见表 1, XRD 分析结果见图 1, 还原剂 煤粉为吉林白山洗精煤,煤质工业分析结果见表 2。

收稿日期: 2020-08-31

基金项目:河北省自然科学基金(E2018209089);国家自然科学基金项目(51804123) 作者简介:刘立伟(1989-),男,博士研究生,主要从事矿物加工技术与研究工作。 通讯作者:李国峰(1987-),男,博士,副教授,主要从事固废资源碎磨理论及梯级利用。

表 1 钒钛磁铁精矿化学多元素分析 /% Table 1 Multi - elements analysis results of vanadium-titanium Magnetite concentrate

TFe	FeO	TiO ₂	V2O5	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
61.08	32.22	7.66	0.73	2.39	0.14	0.90	2.45
□-Magnetite[Fe ₁ 0 ₄]							
▼-Titanomagnetite[Fe _{2.75} Ti _{0.25} 0 ₄]							
$\Delta Coulsonnite[Fe_2 VO_4]$							
Amerite, Ferrorn [(Mg,FeAI)3-x (SAIO5)(OH)4-2x]							
				₽			
	^	Δ		ė,	2		
	F	ŏ	Σ. I		,		
	~ Ī		ĩ i				
	Ĩ.	.° Iī		φ	7	Ţ	ı
الواد ومودان المدوان وإندرت المالين المدران والمدري والمالية والمالية والمالية والمالية والمسالم ومرواني							
	تــــــــــــــــــــــــــــــــــــــ		<u> </u>	1		<u> </u>	J
	10 20	30	40	50 60	70	80 9	0
2 0 /(°)							
图 1 钒钛磁铁精矿 XRD							

Fig.1 XRD pattern of vanadium-titanium magnetite concentrate

试验所用钒钛磁铁精矿 -0.075 mm 75.58%, 由表1可知,全铁品位为 61.08%,亚铁含量为 32.22%,TiO2含量为 7.66%,铁、钛为试验所用钒 钛磁铁精矿中最主要的有价元素,通过对试验条 件的控制,实现铁、钛元素的分离是本研究关键 所在。硅、钙、镁、铝四种元素的含量相对较低, 说明钒钛磁铁精矿所含脉石矿物较少。

由试验所用矿物的 XRD 图谱分析可知,试验 所用钒钛磁铁精矿中 Fe、Ti 元素主要赋存于磁铁 矿、钛铁矿和钛磁铁矿中,由 Ti 元素赋存的矿物 中均有 Fe 元素的存在,所以不能通过传统的磨选 工艺使钒钛磁铁精矿中铁钛分离。

表 2煤质分析 /%Table 2Analysis of the coal used in the testsMtVadAad1.1017.0410.7871.08

试验所用还原煤粉粒度-2mm,全水含量为 1.10%,挥发分为1.10%,固定碳含量为71.08%, 灰分为10.78%,属于低中灰煤。

1.2 试验方法

将钒钛磁铁精矿、设计用量的碳酸钙和羧甲

基碳酸钠混合均匀后,再加适量的水球团成直径 为 12 mm 的小球。将潮湿的小球在 105℃的恒温 干燥箱中干燥 2 h,然后将干燥后的小球同一定 量的煤粉装入石墨坩埚中,将石墨坩埚置于到达 预定温度的高温箱式炉一定时间后取出,迅速盖 上坩埚盖,在隔绝空气的条件下,用自制水冷设 备,通以室温循环水,快速冷却至室温后,再将 小球周围残余的煤炭剥离后,得到不含煤炭的还 原物料。用化验粉碎制样机将还原物料的粒度破 碎至 -0.075 mm,再用磁选管在 85 mT 的磁场强度 下进行磁选分离,从而实现钒钛磁铁精矿中铁和 钛的分离。试验流程见图 2。



2 结果与讨论

钛磁铁精矿深度还原-磁选工艺中,Fe元素 主要富集在磁性产品中,Ti元素主要富集于非磁 性产品中,故对Fe元素的回收效果好坏由磁性产 品决定,Ti元素的回收效果好坏由非磁性产品决 定。

2.1 还原温度对试验结果的影响

试验在 CaCO₃ 用量为钒钛磁铁矿精矿质量的 16%, C/O 摩尔比为 2.5, 还原时间为 120 min 的条 件下进行,探究还原温度对钒钛磁铁精矿深度还 原-磁选工艺的产品指标影响。还原物料的金属化 率随还原温度变化曲线见图 3,还原物料的磁选分 离结果见图 4,还原产物 XRD 分析结果见图 5。





Fig .4 Effect of reduction temperature on magnetic separation product indexes





Fig.5 XRD pattern of reduction products at different reduction temperature

由图 3 可知,当还原温度由 1275 ℃升高至 1350 ℃时,还原产物的金属化率由 68.86% 迅速 升高至 98.17%,继续升高还原温度至 1375 ℃, 还原产物的金属化率基本保持不变,仅升高到 98.59%。

由图 4 (a)可知,磁性产品中,铁品位随 还原温度的增加而增加,当温度由 1275℃升高 至 1350℃后,全铁品位由 75.76% 迅速增加至 85.21%,继续升高还原温度到 1375℃,全铁品 位仅增加到 85.21%,增长速率开始变得缓慢。 TiO2 品位随温度升高而缓慢下降,还原温度超 过 1350℃后,TiO2 品位基本保持不变。在试验温 度范围内,磁性产品中铁回收率随还原温度的升 高而增加,由 1275℃的 74.23% 升高到 1375℃的 96.57%。由图 4 (b)可知,非磁性产品中,全铁 品位随还原温度的增加而降低,TiO2 品位随温度 升高而增加,由 1275℃的 11.28% 升高到 1375℃ 的 21.81%。非磁性产品中 TiO2 回收率随温度升 高表现出了先增加后下降的趋势,当还原温度为 1350℃时,TiO2 回收率最高,为71.96%。

在钒钛磁铁矿开发利用中,钛的回收要比 铁的回收优先考虑。所以确定较佳还原温度为 1350℃,此时非磁性矿中 TiO2 的回收率最高,为 71.96%,TiO2 品位为 20.20%,磁性产品中全铁品 位为 85.02%,全铁回收率为 91.98%。

由图 5 可知,在试验条件下,当还原温度低 于 1350℃时,金属铁含量随还原温度的升高而明 显增加,当继续增加还原温度至 1375℃,金属铁 含量未见明显增加。TiO 和 FeO 含量随温度增加 而降低,CaTiO3 含量随温度的升高而增加。从 XRD 图谱分析而不考虑其他因素,适当增加还原 温度,有利于钒钛磁铁精矿的还原,从而有利于 Fe、Ti 元素的分离。

2.2 还原时间对试验结果的影响

确定较优还原温度为 1350℃的条件下进行还

原时间对钒钛磁铁精矿深度还原-磁选工艺的产品 指标影响。CaCO3添加量为16%, C/O摩尔比为2.5。 还原产物的金属化率随还原时间变化曲线见图 6, 还原产物的磁选分离结果见图 7,还原产物 XRD 分析结果见图 8。





Fig .7 Effect of reduction time on magnetic separation product indexes



图 8 不同还原时间还原产物的 XRD



由图 6 可知,在试验条件范围内,随着还原时间的增加,还原产物的金属化率由 92.09%增加到 97.17%,继续延长还原时间到 140 min,还原产物的 金属化率略有下降,为 96.33%,说明由 120 min 到 140 min 的时间范围内,箱式炉内的气氛由还原气 氛转变为氧化气氛。

由图7(a)可知、反应时间由40min增加 到 60 min,磁性产品中全铁品位从 80.19% 提升到 84.47%、继续延长反应时间、磁性产品的全铁品 位未随反应时间的延长发生明显改变。还原时间 由 40 min 延长至 100 min、磁性产品的铁回收率 还原随时间的增加而提高,从 84.71% 快速提高到 91.92%, 然后继续增加还原时间, 磁性产品的铁 回收率基本保持不变。磁性产品的 TiO2 品位随还 原时间的延长而缓慢增加、由 40 min 的 1.76% 增 加到 140 min 的 3.32%。由图 7 (b) 得知, 还原时 间由 40 min 延长至 100 min, 非磁性产品的 TiO2 品位由 17.13% 快速增加到 20.35%, 非磁性产品的 全铁品位从 25.52% 下降到 18.02%, 继续增加还原 时间, TiO2 品位和全铁品位基本保持不变。非磁 性产品的 TiO2 回收率随还原时间的延长而降低, 从 40 min 的 84.61% 降低到 70.78%。

在试验条件下,确定较优的还原时间为 100 min,此时非磁性产品中TiO₂的品位较高为 20.35%, TiO₂回收率为73.96%, 磁性产品中全铁 品位与回收率也基本达到最大值, 分别为85.51% 和91.92%。

由图 8 可知,在试验条件下,TiO 和 FeO 含量 随还原时间的增加而降低。当还原时间少于 80 min 时,金属铁和 CaTiO3 含量随还原时间的延长而增 加,继续增加还原时间,含量未发生明显改变。 从 XRD 图谱分析而不考虑其他因素,适当延长还 原时间,有利于钒钛磁铁精矿的 Fe、Ti 元素向金 属铁和 CaTiO3 转变,从而有利于 Fe、Ti 元素的分 离,继续增加还原时间,效果不会发生明显改变。 而实际情况是,继续增加还原时间,虽然金属铁 和 CaTiO3 的含量未发生改变,但却有利于还原物 料中金属铁颗粒的聚集长大,从而影响分选效果。

2.3 C/O 摩尔比对试验结果的影响

确定较优还原温度为 1350℃,还原时间为 100 min 的条件下,探究 C/O 摩尔比对钒钛磁铁精 矿深度还原-磁选工艺的产品指标影响。CaCO3 添 加量为 16%,试验选择的 C/O 摩尔比为 1.0、1.5、2.0、 2.5、3.0。还原产物的金属化率随还原时间变化曲 线见图 9,还原产物的磁选分离结果见图 10,还 原产物 XRD 分析结果见图 11。





Fig.9 Effects of C/O molar ratio on metallization rate
由图 9 可知,在试验条件范围内,当 C/O 摩
尔比由 1.0 增加到 2.5 时,还原产物的金属化率由
93.93% 缓慢增加到 96.70%,继续增加 C/O 摩尔比
到 3.5,还原产物的金属化率下降到 94.02%。说明

在试验范围内,适当增加还原剂的用量有助于还 原反应的发生,但过量的还原剂阻碍还原反应的 发生。





由图 10 (a) 可知, C/O 摩尔比由 1.0 增加至 2.5, 磁性产品中全铁品位从 80.31% 增加至 85.51%, 磁 性产品铁回收率从 83.89% 增加至 91.92%, 当 C/ O 摩尔比超过 2.5 时,磁性产品的全铁品位和铁回 收率随 C/O 摩尔比的提高而降低,当 C/O 摩尔比 为 3.5 时,磁性产品的全铁品位和铁回收率仅为 82.32% 和 87.62%。当 C/O 摩尔比为 1.0 至 2.5 时, 磁性产品中 TiO2 品位由 3.46% 缓慢减少到 2.98%, 继续增大 C/O 摩尔比,磁性产品中 TiO2 品位随 C/ O 摩尔比的增加而缓慢增大,当 C/O 摩尔比为 3.5 时,TiO2 品位为 3.51%。由图 11 (b)得知,当 C/ O 摩尔比为 1.0 至 2.5 时,非磁性产品中全铁品位 由 29.31% 下降到 18.02%,继续增加 C/O 摩尔比, 非磁性产品的全铁品位随 C/O 摩尔比的增大而增 加。当 C/O 摩尔比从 1.0 增加到 2.5 时,非磁性产 品的 TiO₂ 品位和回收率随 C/O 摩尔比的增加而缓 慢增加,分别从 15.72% 和 70.51% 增加到 20.35% 和 73.96%。继续增加 C/O 摩尔比的大小,非磁性 产品的 TiO₂ 品位和回收率随 C/O 摩尔比的增加而 缓慢减小,当 C/O 摩尔比为 3.5 时,TiO₂ 品位和 回收率分别为 1.80% 和 69.95%。

在试验条件下,确定较优的 C/O 摩尔比为 2.5, 此时非磁性产品中 TiO₂ 的品位和回收率最高,分 别为 20.35% 和 73.96%,磁性产品中全铁品位与回 收率也为最大值,分别为 85.51% 和 91.92%。



图 11 不同 C/O 摩尔比还原产物的 XRD Fig.11 XRD pattern of reduction products at different C/O

molar ratio 由图 11 可知,在试验条件下,当C/O摩尔比 由 1.5 增大到 3.0 时,CaTiO3 含量未发生明显变化, 当C/O摩尔比由 1.5 增大到 2.5 时,金属铁含量有 所增加,继续增大C/O摩尔比到 3.0 金属铁含量未 发生明显变化。当C/O摩尔比小于等于 2.0 时,还 原产物中发现有反应剩余的钛磁铁矿,说明此时 还原反应不充分,还原剂用量不足。当C/O摩尔 比含量大于等于 2.5 时,有TiO生成,还原剂用量

2.4 CaCO3 用量对试验结果的影响

确定最优还原温度为 1350℃,还原时间为 100 min,C/O 摩尔比为 2.5 的条件下,探究 CaCO3 用量对钒钛磁铁精矿深度还原-磁选工艺的产品指 标影响。试验设计 CaCO3 添加量为 0、4%、8%、 12%、16%和20%。还原产物的金属化率随还原时间变化曲线见图12,还原产物的磁选分离结果见图13,还原产物 XRD 分析结果见图14。



图 12 CaCO₃ 用量对金属化率的影响 Fig.12 Effect of the CaCO₃ added amount on metallization rate

由图 12 可知,在试验条件下,CaCO3 添加 量由 0% 增加至 12% 时,还原产物的金属化率从 59.24% 迅速增加至 94.28%,CaCO3 添加量由 12% 增加到 16%,还原产物金属化率略有增加,继续加 大CaCO3 的添加量,还原产物的金属化率有所降低。



充足。

由图 13 (a) 可知、当 CaCO3 用量从 0% 增 加到8%时,磁性产品的全铁品位略有增加,从 85.86% 增长为 87.19%。当 CaCO3 的添加量大于 8%时、磁性产品的全铁品位随 CaCO3 的添加量 的增加而降低。当 CaCO3 用量小于等于 16% 时, 磁性产品的铁回收率随 CaCO3 添加量的增加而提 高、当 CaCO3 用量超过 16% 时、继续增加 CaCO3 用量对铁回收率影响不大。磁性产品中 TiO2 品位 随 CaCO₃ 用量的增加呈先降低后增加的趋势、但 TiO2品位整体变化不大, CaCO3用量为8%时, 磁性产品中 TiO2 品位最低为 2.7%0。由图 13(b) 可知、当 CaCO3 用量为 0% 至 16% 时、非磁性产 品的 TiO2 品位随 CaCO3 用量的增加而增加, 全铁 品位随 CaCO3 用量的增加而减小、当 CaCO3 用量 超过 16% 时、二者呈现相反的规律。非磁性产品 TiO2 回收率随 CaCO3 用量的增加呈现先增加后降 低的趋势、当 CaCO3 用量为 8%、钛回收率较大、 为 79.40%。

在钒钛磁铁精矿深度还原-磁选工艺中, 钛的回收比铁的回收要优先考虑。在试验条件 下,最终确定 CaCO3 的较佳用量为 8%,此时非 磁性产品的 TiO2 回收率为 79.40%, TiO2 品位为 18.76%,磁性产品的全铁品位为 87.19%,铁回收 率为 82.62%,磁性产品 TiO2 品位为 2.70%。



图 14 CaCO3 用量对磁选产品指标影响

Fig .14 Effect of the CaCO₃ dosage on magnetic separation product index

由图 14 可知,在试验条件下,CaCO3 添加 量由 0% 增加到 8% 时,钛磁铁矿含量逐渐降低, 当 CaCO3 添加量达到 12% 时,钛磁铁矿衍射峰 消失,说明此时钛磁铁矿基本反应完全。金属铁 与 CaTiO3 含量随 CaCO3 添加量的增加而增加,说 明 CaCO3 能促进金属铁与 CaTiO3 的生成。钛磁 铁矿向铁氧化物、钛氧化物和金属铁的转化难发 生,适当增加 CaCO3 的用量,能促进钛磁铁矿向 CaTiO3、铁氧化物和金属铁的转化。

3 结 论

(1) 钒钛磁铁精矿深度还原-磁选工艺在还 原温度 1350℃、还原时间 100 min、C/O 摩尔比 2.5、 CaCO3 添加量 8% 和磁选分离场强为 85 mT 的较 优条件下,能得到全铁品位为 87.19%,铁回收率 为 82.62% 的磁性产品与 TiO2 品位 18.76%, TiO2 回收率为 79.40% 非磁性产品。

(2)由还原产物金属化率随还原条件变化规 律可知,在一定范围内,升高还原温度,延长还 原时间,增大 C/O 摩尔比,提高 CaCO3 的添加量 均有利于金属铁的生成,促进钒钛磁铁精矿还原 反应的正向进行。

(3) 由还原产物的 XRD 分析可知,适当增加 CaCO3 的用量,能促进钛磁铁矿向 CaTiO3、铁氧化物和金属铁的转化。

参考文献:

[1] 承德市人民政府.承德国家钒钛新材料高新技术产业化 基地 [R]. 2010.

Chengde Municipal People's Government. Chengde National High-tech Industrialization Base of Vanadium and Titanium New Materials [R]. 2010.

[2] 王立平,杨明灵,赵海珍,等.承德钒钛磁铁矿钒和钛物 相的联测分析方法 [J]. 岩矿测试,2013,32(1):84-89.

Wang L P, Yang M L, Zhao H Zh, et al. Joint measurement and analysis method for vanadium and titanium phases of chengde vanadium-titanium magnetite [J]. Rock Ore Testing,2013,32(1):84-89.

[3] 王帅, 郭字峰, 姜涛, 等. 钒钛磁铁矿综合利用现状及 工业化发展方向 [J]. 中国冶金, 2016, 26(10):40-44.

Wang Sh, Guo Y F, Jiang T, et al. Current situation of comprehensive utilization of Vanadium-titanium magnetite and its development direction of industrialization [J]. China Metallurgy, 2016,26 (10):40-44.

[4] 陈双印, 唐珏, 储满生, 等. 钒钛磁铁矿的煤粉还原过程 [J]. 过程工程学报, 2013(2):60-64.

Chen Sh Y, Tang J, Chu M Sh, et al. Pulverized reduction process of vanadium titanium magnetite [J]. Journal of Process Engineering, 2013(2):60-64. [5]Chen S Y, Chu M S. A new process for the recovery of iron, vanadium and titanium fromvanadium titano-magnetite[J]. Journal of the South African Institute of Mining andMetallurgy, 2014, 114(6):481-487.

[6]Chen C, Sun T C, Wang X P, et al. Effects of MgO on the Reduction of Vanadium Titanomagnetite Concentrates with Char[J]. JOM, 2017, 69(10):1759-1766.

[7] 陈超, 孙体昌, 寇珏, 等. 镁化合物对钒钛磁铁矿精矿碳 热还原的影响研究 [J]. 稀有金属, 2018, 42(7):765-771.

Chen Ch, Sun T Ch, Ke J, et al. Effect of magnesium on carbothermal reduction of vanadium-titanium magnetite concentrate [J]. Rare Metals, 2018, 42(7):765-771.

Study on Coal-based Reduction Followed by Magnetic Separation of a Vanadium-titanium Magnetite Concentrate

Liu Liwei, Zhao Libing, Li Guofeng, Li Chunnan

(School of Mining Engineering, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Taking a vanadium-titanium magnetite concentrate with an iron grade of 61.08% and a TiO₂ grade of 7.66% in Chengde, Hebei province as the research object, a coal-based reduction followed by magnetic separation of vanadium-titanium magnetite concentrate was investigated. The effects of reduction temperature, reduction time, C/O molar ratio, and CaCO₃ addition on reduction products and sorting indexes were investigated. Under the conditions of reduction temperature of 1350°C, reduction time of 100 min, C/O molar ratio of 2.5, CaCO₃ addition of 8%, and magnetic intensity of 85mT, a magnetic products with TFe content of 87.19% and iron recovery rate of 82.62% and a non-magnetic products with TiO₂ grade of 18.76% and TiO₂ recovery rate of 79.40% were obtained. From the metallization rate of the reduction product and XRD analysis, it is found that the conversion of titanomagnetite to iron oxide, titanium oxide and metallic iron is difficult to occur. The conversion of titanomagnetite to CaTiO₃, iron oxide and metallic iron can be promoted by increasing the amount of CaCO₃ appropriately.

Keywords: Vanadium-titanium magnetite concentrate; Coal-based reduction; Metallization rate

