

辽西钒钛磁铁矿氧化球团制备实验

韩通, 肖顺鑫, 程功金, 杨合, 薛向欣

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。以辽西钒钛磁铁矿精矿为原料制备球团, 研究球团的预热特性和焙烧特性。结果表明, 在 900 °C 下预热 15 min, 预热球强度可达 819 N; 在较佳预热制度下, 1100 °C 焙烧 15 min, 焙烧球强度达到了 3020 N。该球团不难氧化, 在 900 °C、15 min 下, 其氧化度达 97%, 且温度对氧化度的影响强于时间。随预氧化温度的提高, 球团物相由磁铁矿和钛铁矿最终转变为赤铁矿和铁板钛矿。随着焙烧温度的提高, 球团内晶体不断长大, 气孔减少, 结构更致密。

关键词: 冶金工程; 钒钛磁铁矿; 氧化球团; 预热; 焙烧; 抗压强度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.002

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0007-07

钒钛磁铁矿是以一种铁、钒、钛为主, 多种元素共生的复合矿物, 综合利用价值极高, 且我国储量丰富^[1-6]。合理开发利用钒钛磁铁矿是一个重要的课题。目前, 高炉-转炉流程仍然是钒钛磁铁矿冶炼的主要工艺。所以, 制备符合高炉工艺要的氧化球团十分重要。为此前人进行了很多研究。

陈许玲等^[7]研究发现钒钛磁铁矿球团难氧化, 其预热所需时间长且焙烧温度高。蒙飞宇等^[8]研究认为优化热工制度和氧化气氛等措施可强化钒钛磁铁矿氧化球团固结性能, 提高球团抗压强度。陈双印等^[9]研究了预氧化对钒钛磁铁矿球团的影响, 结果表明, 当温度小于 500 °C 是未发生氧化反应, 当温度高于 500 °C 时, 球团内部的钛铁矿 (FeTiO_3) 氧化生成铁板钛矿 (Fe_2TiO_5)。

本文研究对象是辽西地区的钒钛磁铁矿^[10], 针对该种矿物的研究较少, 且未能揭示预热制度和焙烧制度对氧化球团抗压强度的影响, 以及矿相变化。于是, 本文针对氧化球团预热和焙烧行为开展了研究。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

实验所用铁精矿为辽西地区钒钛磁铁矿, 其化学成分和物相组成分别见表 1 和图 1。由表 1 知, 该矿是一种高钒钛低铁的钒钛磁铁矿, 全铁含量仅 43.62%, 而钒、钛含量达到了 0.97%、21.92%。此外二氧化硅含量也较高, 达到 7.19%。相比之下, 攀西地区钒钛磁铁矿^[9]铁品位高, 达到了 56.21%, 而钛含量也相对较低为 11.2%。成分的差异将带来球团性能的差异。由图 1 知, 辽西钒钛磁铁矿主要由磁铁矿、钛铁矿和少量尖晶石组成。钒钛磁铁矿-0.074 mm70%。实验所用膨润土成分含量见表 2。

表 1 钒钛磁铁矿的主要化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of raw materials

TFe	V	FeO	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
43.62	0.97	17.58	0.57	4.17	7.19	1.87	21.92

1.2 实验方法

整个工艺过程包括混料、焖料、造球、干燥、预热、焙烧、冷却和抗压强度检测。其中, 混料是将钒钛磁铁矿精矿与 1% 的膨润土和适量的水

收稿日期: 2021-06-22

基金项目: 国家自然科学基金辽宁联合基金项目 (U1908226); 国家自然科学基金青年基金项目 (21908020)

作者简介: 韩通 (1995-), 男, 硕士研究生, 从事炼铁工艺研究。

通信作者: 薛向欣 (1954-), 男, 博士, 教授, 研究方向为钢铁冶炼。

混合均匀, 然后焖料 40 min, 随后通过圆盘造球机造球。造好的球团在 105 ℃ 下进行干燥, 接着筛分即可得到直径在 10~12 mm 的生球。生球的预热和焙烧在马弗炉中进行, 全程通入氧气, 模拟链算机—回转窑工艺生产氧化球团。球团的抗压强度检测是在数显全自动球团颗粒压力实验机上按照国标 GB/T 14201-93 《铁矿球团抗压强度测定方法》进行测定。

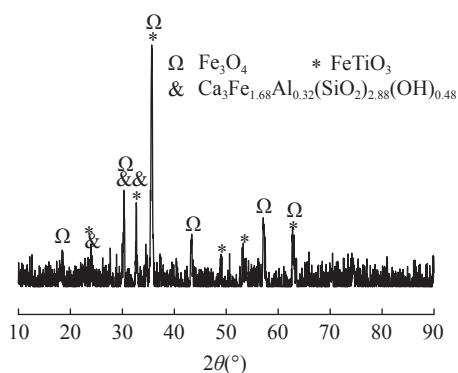


图 1 钒钛磁铁精矿 XRD

Fig.1 XRD of vanadium titanium magnetite concentrate

表 2 膨润土的主要化学成分/%
Table 2 Chemical composition of binder

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
44.88	4.08	2.88	12.88	1.03	4.18

2 结果与讨论

2.1 辽西钒钛磁铁矿球团的预热特性

将干燥好的生球团分别在 20 min 和 900 ℃ 下, 研究预热温度和时间对预热球团抗压强度的影响, 结果见图 2 和图 3。由图 2 和图 3 可看出, 随着温度 and 时间的增加, 其中在 850~900 ℃ 和 10~15 min 间强度增长最快, 分别达到了 819 N 和 720 N, 满足工艺要求。图 4 为不同预热条件的球团微观结构。图 4 (a) 和 (c) 是预热温度不高, 预热时间较短的球团微观结构, 从图中可看出, 球团内仍以磁铁矿和钛铁矿为主, 在其周围有赤铁矿和铁板钛矿小颗粒出现, 赤铁矿颗粒较少且小, 因而球团强度不大。随着预热温度的提高和预热时间的延长 (图 4 (b) 和 (d)), 大颗粒的赤铁矿出现, 且紧密连接, 这使球团强度提高, 但是较大颗粒的赤铁矿也将阻碍反应的进行, 所以继续提高预热温度和时间, 对球团强度的影响不大。综上, 预热制度应是 900 ℃, 15 min。

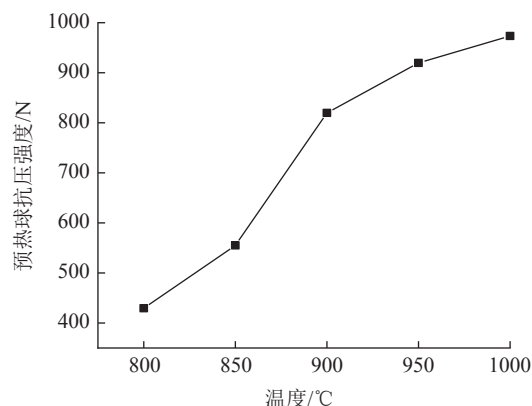


图 2 预热温度与预热球强度的关系

Fig.2 Relationship between preheating temperature and preheating ball strength

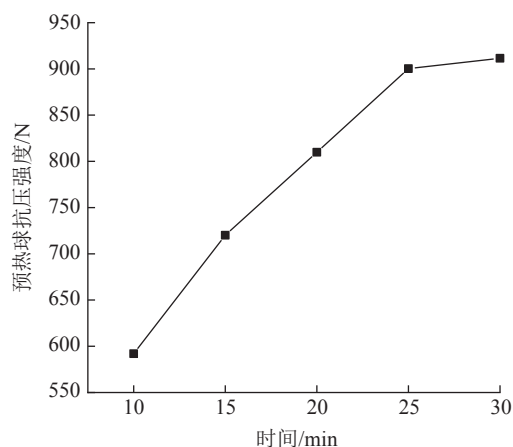


图 3 预热时间与预热球强度的关系

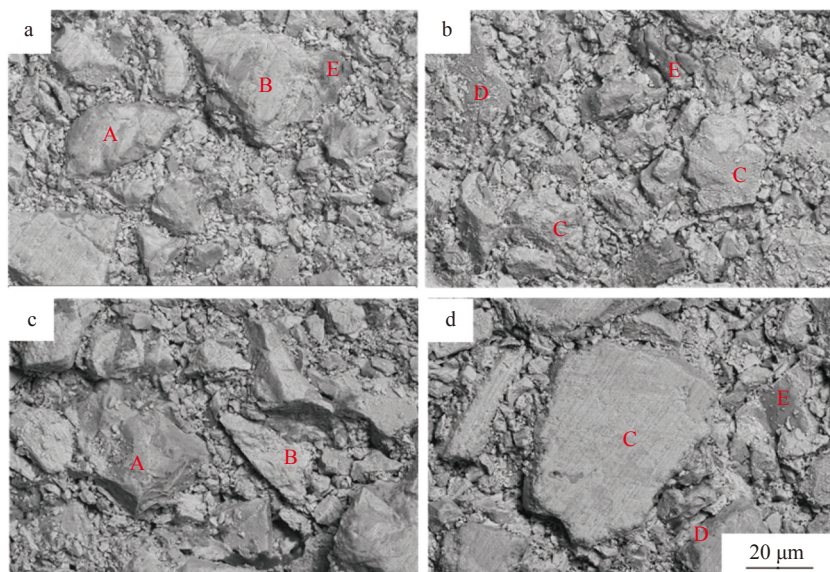
Fig.3 Relationship between preheating time and preheating ball strength

2.2 辽西钒钛磁铁矿球团的焙烧特性

将生球团在 900 ℃ 下, 预热 15 min 得到预热球团, 用于研究焙烧制度与焙烧球团抗压强度的关系。固定焙烧时间为 20 min, 在 1000~1200 ℃ 进行焙烧实验, 见图 5 和图 6。可以看出, 随着温度的提高, 球团强度不断提高, 在 1100 ℃ 达到了 3020 N, 符合了工艺要求。其中在 1050~1150 ℃ 间, 球团强度显著提高, 在 1150 ℃ 时达到了 5161 N。在 1100 ℃ 下, 从 10 min 到 20 min 探究焙烧时间对强度的影响。结果表明, 随着时间的推移, 球团强度持续增加, 在 25 min 时到达了 3121 N, 但在 15 min 时已经达到了工艺要求强度, 即 2634 N。由此可以看出, 该钒钛磁铁矿球团不需要过高温度和过长时间焙烧, 在 1100 ℃ 和 15 min 时已经达到了要求值。而蒙飞宇等^[10]研究攀枝花钒钛磁铁精矿发现, 该种球团在 1300 ℃ 时才达到工艺要

求强度即 2651 N，相对辽西钒钛磁铁精矿球团的

焙烧条件较高。



A: 钛铁矿; B: 磁铁矿; C: 赤铁矿; D: 铁板钛矿; E: 硅酸盐

(a) 850 °C, 20 min; (b) 1000 °C, 20 min; (c) 900 °C, 10 min; (d) 900 °C, 30 min

图4 预热球团的微观结构

Fig.4 Microstructure of preheated pellets

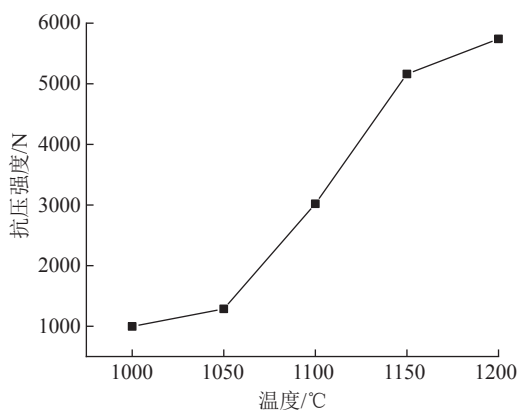


图5 焙烧温度与焙烧球强度的关系

Fig.5 Relationship between roasting temperature and roasting ball strength

2.3 钒钛磁铁精矿球团的氧化行为

2.3.1 预热制度对球团氧化度的影响

球团氧化度 η 的计算公式如下：

$$\eta = \frac{\alpha * m_1 - \beta * m_2}{\alpha * m_1} \quad (1)$$

其中： α 、 β 为氧化前后球团氧化亚铁 (FeO) 含量 (%)， m_1 、 m_2 为氧化前后球团的质量。

预热温度和时间对球团氧化度的影响见图7。数据表明，800 °C 时球团氧化程度较低，说明温度低时，球团发生的氧化反应不充分，随着温度

和时间的推移，加快了氧化反应的进程，到 850 °C 时氧化程度有了较大提高。当 900 °C、15 min 时球团氧化已经很充分，氧化度达到了 97%，再提高温度和延长时间，影响不大。此外可以看出，该球团易于氧化即使在 800 °C 和 10 min 时，氧化程度也达到了 67%。同时不难发现，在低温时延长对氧化度的提高也不大，在高温时即使很短的时间氧化度也较高。所以温度对氧化度的影响比时间更明显。综合考虑，预热温度和时间分别是 900 °C 和 15 min 是合适的。

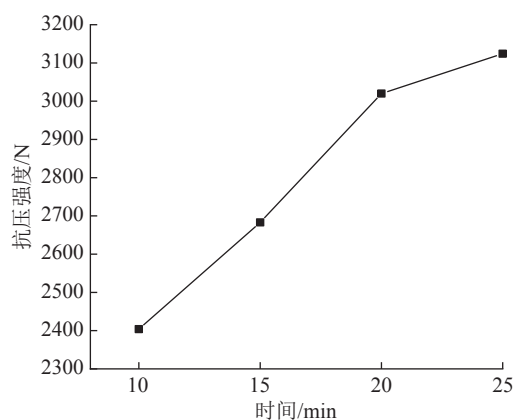


图6 焙烧时间与焙烧球强度的关系

Fig.6 Relationship between roasting time and roasting ball strength

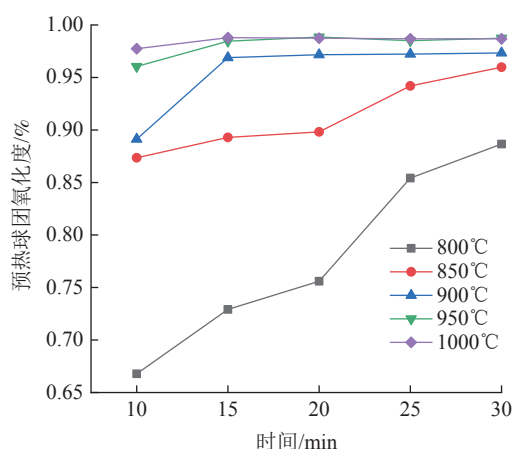


图7 预热温度和时间对球团氧化度的影响

Fig.7 Effect of preheating temperature and time on the degree of oxidation of pellets

2.3.2 预氧化温度对球团矿相的影响

为进一步研究球团在氧化过程中结构的变化,在不同温度下氧化 25 min, 利用 X 射线衍射技术分析其矿相变化, 结果见图 8。由上可知, 原矿主要物相是磁铁矿和钛铁矿。结果表明, 当温度不超过 500 °C 时物相未发生改变, 说明该矿种球团发生氧化反应的起始温度相对较高。当温度达到 700 °C 时, 赤铁矿和金红石 (TiO_2) 出现, 钛铁矿消失, 通过查阅热力学数据得知在 500~700 °C 时反应 (2) 的自由焓变为 -372.460~-515.953 kJ/mol, 说明在 500~700 °C 间可以发生如下反应:

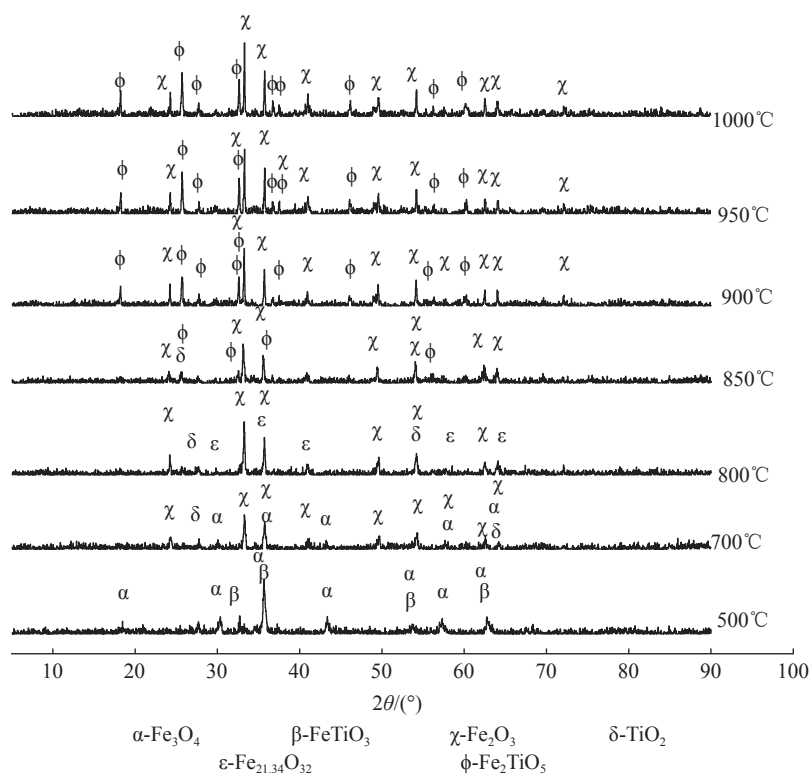
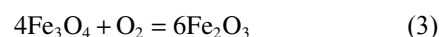
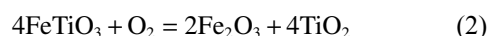
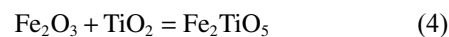


图8 不同氧化温度下球团的 XRD

Fig.8 XRD patterns of pellets at different oxidation temperatures

从 700~800 °C 氧化还在继续进行, 赤铁矿在不断的生成, 由图可看出赤铁矿相对应的峰强度增强。到 800 °C 时磁铁矿消失, 但出现了氧化铁 ($\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$) 这种物质, 由此可推断出, 磁铁矿到赤铁矿的氧化不是一步生成的由许多中间物质生成, 一步一步氧化进行的, 其本质是亚铁离子的氧化。继续升高温度到 850 °C, 赤铁矿对应峰有进一步增强。同时, 出现了新物质, 是赤铁矿

和金红石形成的固溶体铁板钛矿, 其破坏了原来钛铁矿的结构, 其反应如下:

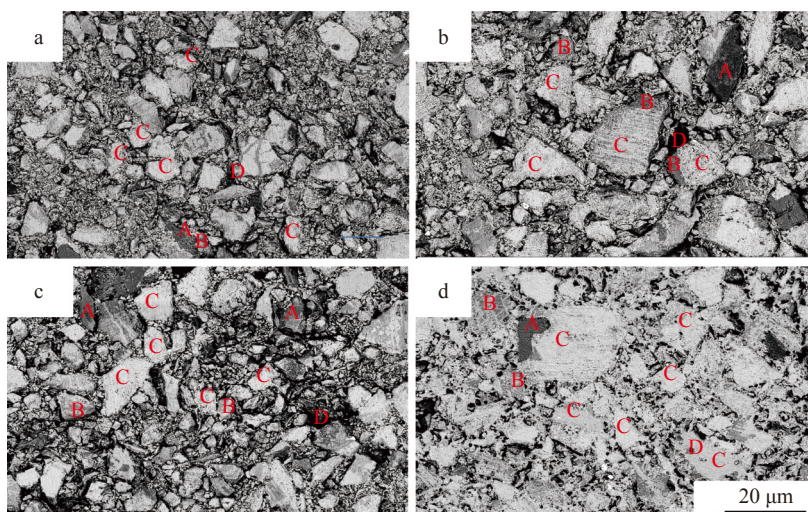


随着反应的进行, 金红石不断地被消耗, 铁板钛矿不断被生成, 由图 8 可看出, 其峰强度相应地减增, 到 900 °C 时不再有金红石相, 可见在 900 °C 时, 各类反应已基本进行完毕, 而后趋于稳定。最终, 赤铁矿和铁板钛矿是稳定存在的。

这与攀枝花钒钛磁铁精矿球团的预氧化有所不同，陈双印等^[9]等研究发现，攀枝花钒钛磁铁精矿球团在 900 °C 才出现铁板钛矿，高于 1000 °C 时球团物相才趋于稳定，而辽西钒钛磁铁矿在 900 °C 时物相已经趋于稳定，说明辽西钒钛磁铁精矿球团氧化条件相对较低。

2.4 球团焙烧固结行为

对在 900 °C 下，预热 15 min 的预热球团，分别在 20 min 和 1100 °C 下，研究了焙烧温度对球团微观结构的影响以及焙烧时间对矿相的影响，结果见图 9、10。从图 9 中可见，随着焙烧温度的提高，球团颗粒长大明显，结构更致密，孔隙率



(a)1000 °C; (b) 1050 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

A:硅酸盐; B:铁板钛矿; C:赤铁矿; D:孔洞

图 9 不同焙烧温度下球团的微观结构

Fig.9 Microstructure of pellets at different roasting temperatures

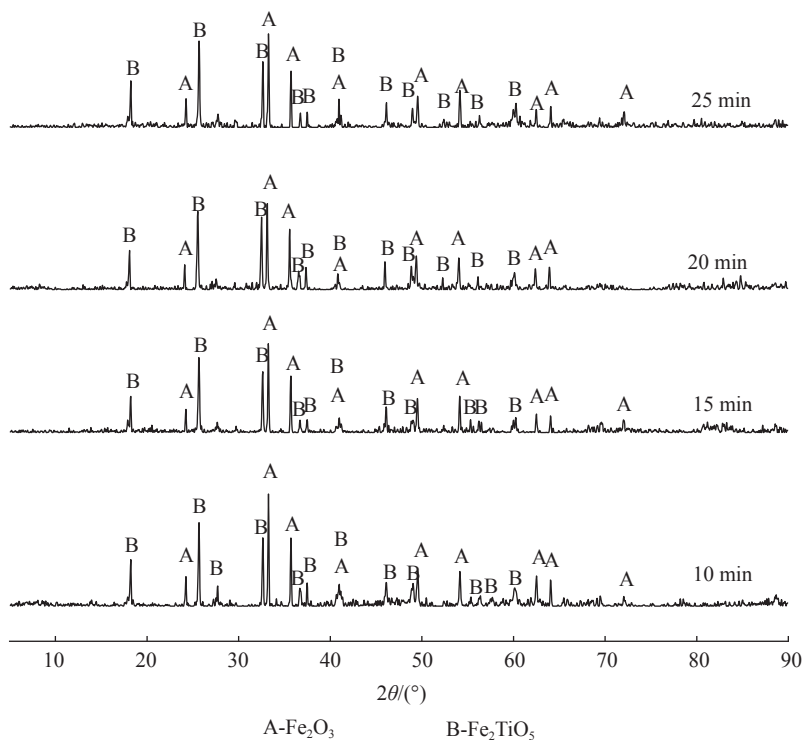


图 10 不同焙烧时间下球团的矿相组成

Fig.10 Mineral phase composition of pellets at different roasting times

不断减少。一方面, 由于温度的提高, 球团内固相反应更剧烈, 赤铁矿晶粒扩散能力增强, 同时发生再结晶和聚集长大, 球团体积收缩, 孔隙率下降, 使球团的颗粒连接成一个更紧密的整体。另一方面, 由于液相的生成, 会加速晶体的扩散和长大, 同时液相会包裹颗粒, 在表面张力的作用下, 使球团致密化, 减少球团孔隙。这些与上文中提到的随着焙烧温度的提高, 球团抗压强度增大是吻合的。如图当焙烧温度为 1000 °C 时, 赤铁矿晶粒尺寸较小, 有的还以点状存在, 一些硅酸盐液相周围聚集着一些小颗粒的赤铁矿晶体, 同时孔隙较多。当升温至 1050 °C, 晶体长大不明显, 孔隙率改变不大, 由上文可知这两个焙烧温度下的球团抗压强度确实相差不大。当温度为 1100 °C 时, 赤铁矿晶体有了明显的靠拢聚集, 连晶作用不断增强。到 1200 °C 时, 出现了大片的赤铁矿连晶, 孔隙较少, 球团更致密, 球团抗压强度也比较高。图 10 结果显示, 预热球团在焙烧不同的时间主要的矿相成分没有发生改变, 结合上文可知, 球团在预热阶段已经经历了比较彻底的氧化, 矿相转变为赤铁矿和铁板钛矿, 说明在焙烧阶段主要是发生微观结构的变化。

3 结 论

(1) 实验表明, 氧化球团强度随温度和时间增加而增加, 较佳预热制度和焙烧制度分别是: 预热 900 °C、15 min, 焙烧 1100 °C、15 min。此条件下球团强度可达 3020 N, 满足炼铁炉料对强度的要求。

(2) 在一定范围内, 球团氧化度随温度和时间增加而增加, 达到峰值后趋于稳定。数据表明, 该球团易于氧化, 即在 900 °C, 15 min 时氧化度可达 97%, 已氧化的比较充分, 且温度对球团氧化度的影响强于时间。

(3) 由球团 X 射线衍射图可知, 随着预氧化温度的升高, 球团的主要矿相变化是磁铁矿被氧化成赤铁矿, 钛铁矿被氧化成赤铁矿和二氧化钛, 而后部分赤铁矿和氧化钛形成固溶体铁板钛矿, 从 900 °C 起矿相趋于稳定。由球团微观结构图可知, 随着焙烧温度的增加, 球团内晶体不断聚集长大, 孔隙率不断减少, 球团更致密。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] CHEN L L. Current status of vanadium-titanium magnetite resource utilization in China[J]. China Resource Utilization, 2015, 33(10):31-33.
- [3] 李大成, 纪安, 扈玫珑. 钒钛磁铁矿提钒新工艺研究[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(10):45-52.
- [4] LI D C, JI A, HU M L. Research on new process of vanadium extraction from vanadium-titanium magnetite[J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(10):45-52.
- [5] 陈福林, 杨晓军, 蔡先炎, 等. 攀西地区白马辉长岩型超低位钒钛磁铁矿选铁试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):26-30.
- [6] CHEN F L, YANG X J, CAI X Y, et al. Experimental Study on Iron Separation of Baima Gabbro-type Ultra-low-grade Vanadium-Titanomagnetite in Panxi Area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):26-30.
- [7] [4] 印万忠, 徐东, 杨耀辉, 等. 承德某钒钛磁铁矿尾矿资源化利用技术研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):37-42.
- [8] YIN W Z, XU D, YANG Y H, et al. Research on the recycling technology for a vanadium-titanium magnetite tailings in Chengde[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):37-42.
- [9] [5] 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.
- [10] YAN W P, ZENG X B. Study on the evaluation method of development and utilization level of vanadium-titanium magnetite mine in Panxi district[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):79-83.
- [11] [6] 李潇雨, 朱志敏, 周家云, 等. 钒钛磁铁矿尾矿资源调查取样方法比较——以红格尾矿库为例[J]. 矿产综合利用, 2020(6):96-99.
- [12] LI X Y, ZHU Z M, ZHOU J Y, et al. Comparison of sampling methods for investigation of vanadium-titanium magnetite tailings resources - taking Hongge tailings pond as an example[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):96-99.
- [13] [7] 陈许玲, 黄云松, 范晓慧, 等. 钒钛磁铁矿球团氧化焙烧行为和固结特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(2):359-366.
- [14] CHEN X L, HUANG Y S, FAN X H, et al. Oxidation roasting behavior and consolidation characteristics of vanadium-titanium magnetite pellets[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2016, 47(2):359-366.
- [15] [8] 蒙飞宇, 黄帮福. 钒钛磁铁矿氧化球团固结性能强化研

究[J]. 烧结球团, 2020, 45(5):49-53.

MENG F Y, HUANG B F. Enhanced consolidation performance of vanadium-titanium magnetite oxide pellets[J]. Sintered pellets, 2020, 45(5):49-53.

[9] 陈双印, 储满生, 唐珏, 等. 预氧化对钒钛磁铁矿球团矿相及内部结构的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(4):536-541.

CHEN S Y, CHU M S, TANG Y, et al. Effect of pre-oxidation

on the phase and internal structure of vanadium-titanium magnetite pellets[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2013, 34(4):536-541.

[10] 许承宝, 张一敏, 刘涛, 等. 辽西某钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(3):1-5.

XU C B, ZHANG Y M, LIU T, et al. Process mineralogy study of a vanadium-titanium magnetite in western Liaoning[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(3):1-5.

Preparation of Vanadium Titano-Magnetite Oxide Pellets from Western Liaoning Province

Han Tong, Xiao Shunxin, Cheng Gongjin, Yang He, Xue Xiangxin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. Pellets were prepared from vanadium and titanium magnetite concentrates from Liaoxi, and the preheating characteristics and roasting characteristics of the pellets were studied. Results show that the strength of preheating ball can reach 819 N when preheating for 15 min at 900℃, and the strength of the ball reached 3020 N at 1100℃ for 15 min under the optimum preheating system. The oxidation degree of the pellet is 97% at 900℃ for 15 min, and the temperature has a stronger influence on the oxidation degree than time. With the increase of oxidation temperature, with the increase of preoxidation temperature, magnetite in the pellets changes into hematite and ilmenite into ferrobrookite. With the increase of calcination temperature, the crystal in pellet grows up, the porosity decreases and the structure becomes denser.

Keywords: Metallurgical engineering; Vanadium titano-magnetite; Oxidized pellets; Preheat; Roasting; Compressive strength

////////////////////////////////////
(上接第6页)

vanadium titanium iron concentrate sample from Panxi were studied using sieve analysis, polarizing microscope, X-ray diffractometer, Zeiss Sigma 500 scanning electron microscope, Bruker energy spectrometer, and AMICS automatic mineral analysis system. The main gangue minerals in the sample are magnetite pyrite, granular ilmenite, pyroxene, feldspar, etc. The contents of coarse and fine products TFe, S, SiO₂, Al₂O₃, MgO, and gangue minerals are quite different. A small amount of Fe exists in ilmenite, magnetic pyrite, and non-metallic minerals. Ti mainly exists in the form of titanium magnetite. ilmenite and magnesium aluminum spinel are inlaid on the base of titanium magnetite in lamellar, veinlet, thin strip, grid, and needle shapes, The particle size of the guest crystal mineral is very fine, making it difficult to grind, separate, and post treat the product. The use of grinding magnetic separation can increase the TFe grade of vanadium titanium iron concentrate by 2-3 percentage points. The essence of the improvement is a significant decrease in the content of SiO₂, Al₂O₃, and MgO in the concentrate, with a decrease of SiO₂>MgO>Al₂O₃. The TiO₂ content of the concentrate does not change much during the improvement process, with Fe/TiO₂ increasing from 4.29 to 4.50, V₂O₅ grade slightly increasing, and S grade slightly decreasing.

Keywords: Vanadium titanium iron concentrate; Mineral characteristics; Improving quality; Mineral processing engineering; Mineralogy