非洲某高磷铁矿氧化焙烧-气基还原-磁选

吴世超', 高瑞琢², 孙体昌¹, 黄武胜³, 延黎³

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院,北京 100083; 2. 青岛金星矿业股份有限 公司,山东 青岛 266748; 3. 中钢设备有限公司,北京 100080)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。针对高磷铁矿石气基还原存在球强度低以及还原温度高的问题, 提出了氧化焙烧-气基还原-磁选新工艺。考查了氧化温度以及脱磷剂种类对氧化球抗压强度的影响,并找出了 符合竖炉强度要求的氧化焙烧条件,在此基础上,研究了还原温度、还原气体总流量、还原气体组成以及还原 时间对提铁降磷的影响。结果表明,在 Na₂CO₃ 用量 10%,氧化温度 1200 ℃,氧化时间 60 min,还原温度 950 ℃,H₂ 与 CO 的流量分别为 3.75 L/min 以及 1.25 L/min,还原时间 180 min 的条件下,可获得铁品位 91.15%、铁回收率 93.07% 和磷含量 0.14% 的粉末还原铁。扫描电镜结果表明,粉末还原铁中的磷以机械夹杂 的形式存在,磷是通过磨矿-磁选除去。

关键词:冶金工程;高磷铁矿;氧化焙烧;气基还原;磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.01.018

中图分类号: TD925 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)01-0144-05

引用格式:吴世超,高瑞琢,孙体昌,等.非洲某高磷铁矿氧化焙烧-气基还原-磁选[J].矿产综合利用,2024,45(1): 144-148.

WU Shichao, GAO Ruizhuo, SUN Tichang, et al. Oxidation roasting, gas-based reduction followed by magnetic separation of a high phosphorus iron ore in Africa[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(1): 144-148.

世界高磷铁矿石储量丰富,分布广泛^[1],据报 道,西澳大利亚、中国以及尼日利亚的高磷铁矿 石储量分别约为 80 亿 t、74.5 亿 t 以及 10 亿 t^[2-3]。 由于矿石中铁矿物与含磷矿物的关系复杂^[4-5],这 类矿石未能开发利用^[6]。

研究表明,直接还原-磁选工艺处理高磷铁矿 的良好方法^[7-8],但上述研究均以固体作为还原 剂,对高磷铁矿采用气基还原的研究较少。气基 直接还原工艺所用的还原设备主要为竖炉,工业 上竖炉还原使用的原料主要为高品位铁精矿经氧 化焙烧所得的球团矿,且要求球团矿抗压强度不 小于 2000 N。此外该过程的还原温度较低,通常 为 750~950 ℃ 之间^[9]。

国外某高磷铁矿矿区附近的天然气储量丰富,为开发利用该矿区的矿石,延黎等^[10]对其进

行了竖炉气基还原-磁选研究,获得了铁品位、铁 回收率以及磷含量分别为93.24%、92.83%和 0.085%的粉状还原铁,效果良好。但存在球的强度 低以及还原温度高达1200℃的问题,无法工业应用。

为解决上述问题,本文提出了高磷铁矿石氧 化焙烧-气基还原-磁选新工艺,目的是找出了符合 竖炉强度要求的氧化焙烧条件,并通过氧化焙烧 降低后续还原温度,为实现该矿石的高效利用提 供新思路。

1 实验原料及研究方法

1.1 实验原料

实验所用的高磷铁矿来源于非洲北部某国, 简称矿石,矿石的化学多元素分析结果及物相组 成分别见表1和图1。可见,矿石铁品位和磷含量

收稿日期: 2021-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51874017);国家重点研发计划项目(2021YFC2902404) 作者简介:吴世超(1994-),男,博士研究生,从事难处理铁矿石及含铁固废高效利用研究。 通信作者:孙体昌(1958-),男,教授,博士研究生导师,从事难处理含铁资源高效利用与工业化研究。

分别为 55.81% 以及 0.72%, 铝、硅杂质的含量较高。铁主要分布在赤铁矿、磁铁矿、针铁矿和菱铁矿中,脉石矿物主要为鲕绿泥石^[11]。图 2表明,矿石呈典型的鲕状结构,磷分布在铁氧化物和磷灰石中。由于 CaCO₃和 Na₂CO₃在气基还原过程中降磷效果显著,因此,本文仍采用 CaCO₃和 Na₂CO₃作为脱磷剂。

表1 矿石的化学多元素分析结果/%

Table 1 Results of chemical multi-element analy							of ore
TFe	Р	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	S
55.81	0.72	2.24	5.49	4.95	0.55	0.35	0.023





图 1 矿石 XRD Fig.1 XRD pattern of ore



1.2 研究方法

实验过程主要分为原矿造球、氧化焙烧、气

基还原以及磨矿-磁选四个部分。

原矿造球:称取原矿、一定比例的脱磷剂以及 10% 的水充分混匀后在对辊压球机上压球,湿 球在 105 ℃条件下烘干后得到原矿球。

氧化焙烧:将原矿球平铺在耐火砖上并放入 马弗炉中,将马弗炉以5℃的升至指定的温度并 保温一定时间,然后取出耐火砖,获得氧化球, 采用智能颗粒强度测定仪测定制备出的氧化球的 抗压强度。

气基还原: 将竖炉升至指定温度, 通入 5 L/min N₂ 以排除还原炉中的空气,将氧化球放入 竖炉中并通入一定流量的 H₂和 CO,关闭 N₂,还 原一段时间后,将还原气体切换为流量 5 L/min 的 N₂,取出吊篮并立即放入装满石墨的石墨盒中 冷却至室温,得到还原球。

磨矿-磁选:将还原球破碎至-1 mm,混匀、 缩分进行磨矿磁选处理,一段磨矿细度和磁场强 度分别为-0.074 mm 85%和 112 kA/m,二段磨矿 细度和二段磁场强度分别为为-0.043 mm 93%和 96 kA/m,将最终得到的产品称为粉末还原铁。

2 实验结果与分析

2.1 氧化温度对氧化球抗压强度影响

研究表明,氧化温度是提高钒钛磁铁矿精矿 球团的最重要因素^[12]。本文以高磷铁矿为原矿进 行氧化焙烧。考虑到后续脱磷的要求,固定 Na₂CO₃和 CaCO₃的用量均为 10%,在氧化时间 60 min 的条件下,考查氧化温度对氧化球抗压强 度的影响,结果见图 3。





从图 3 可以看出,随着氧化温度的升高,氧 化球的抗压强度均逐渐提高,但使用不同脱磷剂 时,随温度升高氧化球的抗压强度增幅不同。添 加 10% Na₂CO₃时,随温度升高,氧化球的抗压强 度先缓慢增加然后迅速增加,只有在氧化温度 1200 ℃时,氧化球的抗压强度大于 2000 N。这可 能是由于高温破坏了矿石的鲕状结构,使铁矿物 充分氧化、聚集成片状赤铁矿,从而提高了球团 的抗压强度;此外,升高温度有利于液相量增 加,使球团内部粘结紧密,使球团抗压强度增 加。而添加 10% CaCO₃时,氧化球的抗压强度增 加缓慢,即使温度升高到 1200 ℃,氧化球的抗压 强度仅为 540 N,不能满足要求。因此,选择 Na₂CO₃ 用量 10%,氧化温度 1200 ℃。

2.2 还原温度对还原-磁选的影响

还原温度对还原过程具有重要的影响,在 Na₂CO₃用量 10%,氧化温度 1200 ℃,氧化时间 60 min,还原温度 950 ℃,还原气体总流量 5 L/min, H₂ 与 CO 流量比 3:1,还原时间 180 min 的条件 下,考查还原温度对还原球磁选效果的影响,结 果见图 4。



图 4 还原温度对粉末还原铁指标的影响 Fig.4 Effect of reduction temperature on indexes of powdery reduced iron

由图 4 可知,随还原温度升高,粉末还原铁 铁品位与铁回收率明显增加,而磷含量先降低然 后明显升高。当还原温度为 850 ℃时,铁品位、 铁回收率以及磷含量分别为 83.15%、79.00 以及 0.33%,此时,铁的回收效果较差且磷含量较高。 这可能是因为还原温度较低,氧化球中的赤铁矿 未被充分还原成金属铁而含磷矿物与铁矿物连接 紧密,难以分离。当还原温度升高至 950 ℃时, 铁品位以及铁回收率均大幅度增加,均达到了 90%,磷含量下降到 0.14%,说明适当升高温度有 利于提铁降磷;当还原温度进一步升高时,铁品 位以及铁回收率基本不变,但磷含量迅速升高, 这可能是因为高温促进了铁氧化物中磷的还原, 单质磷进而与铁颗粒形成铁磷合金,导致磨矿无 法实现铁磷分离。因此,选择还原温度为 950 ℃。 2.3 还原气体总流量对还原-磁选影响

在 Na₂CO₃ 用量 10%,氧化温度 1200 ℃,还 原温度 950 ℃,氧化时间 60 min, H₂ 与 CO 流量 比 3:1,还原时间 180 min 的条件下,考查还原气 体总流量对还原球磁选效果的影响,结果见图 5。



图 5 还原气体总流量对粉末还原铁指标的影响 Fig.5 Effect of the total flow rate of reducing gas on the indexes of powdery reduced iron

从图 5 可以看出,随还原气体总流量的升高,铁品位略微升高,铁回收率基本不变,磷含量明显降低。铁品位由 85.64% 上升至 91.15%,铁回收率均在 90% 以上,磷含量由 0.23% 下降至 0.14%。这可能是增加还原气体总流量提供了充足的还原气氛,使还原出的铁颗粒形成铁连晶,从 而促进了铁颗粒和含磷脉石的分离,选择气体总流量为 5 L/min。

2.4 还原气体组成对还原-磁选影响

在 Na₂CO₃ 用量 10%,氧化温度 1200 ℃,氧 化时间 60 min,还原温度 950 ℃,还原时间 180 min 的条件下,还原气体总流量为 5 L/min 的条件下, 进行了 H₂ 与 CO 流量比实验,结果见图 6。

从图 6 可以看出,随着 H₂ 的比例提高,铁品 位由 85.11% 增加至 91.15%,铁回收率基本不变, 保持在 93% 以上,磷含量由 0.21%下降至 0.14%,这表明,在所有 H₂比例下,铁均能被高 效回收,随着还原气体中 H₂比例混高,有利于提 高粉末还原铁的品位与降低粉末还原铁磷含量。 因此,选择氢气比例占 75%。

2.5 还原时间对还原-磁选的影响

还原时间不仅影响氧化球中赤铁矿的还原,可能还会影响含磷矿物的还原。在 Na₂CO₃ 用量为 10%,氧化温度 1200 ℃,氧化时间 60 min,还原温度 950 ℃ 的条件下,考查还原时间对还原指标的影响,结果见图 7。



H₂体积:CO体积







由图 7 可知,随还原时间增加,粉末还原铁铁品位明显增加,由 86.73% 上升至 91.15%;铁回收率略微降低,但铁回收率均在 90% 以上,说明在不同还原时间下,铁回收效果均较好;而磷含量则逐渐下降,由 0.24% 下降到 0.14%。这表明,当还原时间较短时,含铁矿物已被充分还原为金属铁,因此铁回收率较高,但此时铁颗粒与含磷矿物及其他脉石难以分离,造成了磁性产品中铁品位低于磷含量较高的现象;延长还原时间后,促进了铁颗粒聚集长大,改善了金属铁颗与含磷脉石的复杂关系,从而通过磨矿实现铁颗粒的单体解离。

综上所述,在较佳条件下,采用新工艺可获 得铁品位 91.15%、铁回收率 93.07% 以及磷含量 0.14% 的产品,并且新工艺所需还原温度比常规还 原温度低 250 ℃,说明新工艺具有良好的应用前景。

2.6 产品结构分析

为查明粉末还原铁中铁颗粒的形态以及磷的 存在形式,对较佳条件下获得的粉末还原铁进行 了电子显微镜分析,结果见图8。



图 8 粉末还原铁 SEM-EDS Fig.8 SEM-EDS of powdery reduced iron

由图 8 可知,粉末还原铁中主要为金属铁颗 粒,这与此时铁品位为91.15%一致,金属铁颗粒 粒度 10 μm 以上,呈短棒状颗粒分布。由点1 和 点2 的能谱可知,金属铁颗粒中不含磷,磷主要 分布在钠铝硅酸盐中,这表明在还原过程中含磷 矿物未被还原成单质磷进入铁颗粒中,通过细磨 实现了金属铁与含磷矿物以及其他脉石的分离。

3 结 论

(1)氧化温度对氧化球的抗压强度有显著影响,随着氧化温度的升高,氧化球的抗压强度均提高,但脱磷剂对氧化球强度的影响规律不同。添加10% Na₂CO₃时,随温度升高,氧化球的抗压强度先缓慢增加然后迅速增加,添加10% CaCO₃时,氧化球的抗压强度缓慢增加。

(2)还原温度对还原过程产生了较大的影响。随其升高,粉末还原铁铁品位与铁回收率明显增加,磷含量先降低然后明显升高。

(3)还原时间对还原效果具有一定影响。延 长还原时间,粉末还原铁铁品位提高明显,铁回 收率变化不大,磷含量则逐渐下降。

(4)在 Na₂CO₃用量 10%,氧化温度 1200 ℃,氧化时间 60 min,还原温度 950 ℃,还原气体总流量 5 L/min,H₂与 CO 流量比 3:1,还原时间 180 min 的条件下,可获得铁品位 91.15%、铁回收率 93.07% 以及磷含量 0.14% 的产品,新工艺为该高磷铁矿石开发利用提供了新途径。

(5)粉末还原铁中金属铁呈短棒状颗粒分 布,金属铁颗粒中不含磷,磷主要分布在钠铝硅 酸盐中,通过细磨实现了金属铁与含磷矿物以及 其他脉石的分离。

参考文献:

[1] 杨敏. 惠民高磷褐铁矿焙烧-酸浸除磷机理研究[D]. 北 京: 中国科学院研究生院 (过程工程研究所), 2015.

YANG M. Dephosphorization mechanism of the raw and asroasted Huiming high phosphorus limonlite through sulfuric acid leaching[D]. Beijing: Institute of process engineering, Chinese Academy of Sciences, 2015.

[2] Fisher-White M J, Lovel R R, Sparrow G J. Phosphorus removal from goethitic iron ore with a low temperature heat treatment and a caustic leach[J]. Isij International. 2012, 52(5): 797–803.

[3] 郝先耀, 戴惠新, 赵志强. 高磷铁矿石降磷的现状与存在问题探讨[J]. 金属矿山, 2007(1):7-10.

HAO X Y, DAI H X, ZHAO Z Q. State quo of phosphorous reduction of high phosphorus iron ore and discussion on Its problems[J]. Metal Mine, 2007(1):7-10.

[4] 肖敏, 邱小英, 蓝桥发. 高磷鲕状赤铁矿金属化还原焙烧-磁选-熔分新工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):101-114.

XIAO M, QIU X Y, LAN Q F. Study on the new technology of reduction roasting, magnetic separation and melting of high phosphorus oolitic hematite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):101-114.

[5] 李国峰, 韩跃新, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程

中磷在金属相富集热力学研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):152-156.

LI G F, HAN Y X, GAO P, et al. Thermodynamic study of phosphorus in metallic phase during coal-based reduction of high phosphorus oolitic hematite ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):152-156.

[6] 韩跃新, 孙永升, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿开发利用现状 及发展趋势[J]. 金属矿山, 2012(3):1-5.

HAN Y X, SUN Y S, GAO P, et al. Exploitation situation and development trend of high phosphorus oolitic hematite[J]. Metal Mine, 2012(3):1-5.

[7] 韩继康, 梁冰, 李国峰, 等. 某含磷铁矿的可选性试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2020(2):49-54.

HAN J K, LIANG B, LI G F, et al. Preparability test of a phosphorus-bearing iron ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):49-54.

[8] 吴世超, 孙体昌, 李正要, 等. 高磷铁矿石直接还原-磁选 研究进展[J]. 金属矿山, 2021(2):58-64.

WU S C, SUN T C, LI Z Y, et al. Research progress of direct reduction-magnetic separation of high phosphorus iron ore[J]. Metal Mine, 2021(2):58-64.

[9] 张奔, 赵志龙, 郭豪, 等. 气基竖炉直接还原炼铁技术的发展[J]. 钢铁研究, 2016, 44(5):59-62.

ZHANG B, ZHAO Z L, GUO H, et al. Development of directreduction iron making technology in gas-based shaft furnace[J]. Research on Iron and Steel, 2016, 44(5):59-62.

[10] 延黎, 黄武胜, 吴世超, 等. 某高磷鲕状铁矿石气基直接 还原-磁选提铁降磷研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1):72-75.

YAN L, HUANG W S, WU S C, et al. High-phosphorus oolitic iron ore processed with gas-based direct reduction and magnetic separation for iron increasing and phosphorus reduction[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(1):72-75.

[11] 黄武胜, 延黎, 吴世超, 等. 国外某高磷鲕状铁矿石工艺 矿物学研究[J]. 金属矿山, 2020(9):137-141.

HUANG W S, YAN L, WU S C, et al. Study on the process mineralogy of a high phosphorus oolitic iron ore in abroad[J]. Metal Mine, 2020(9):137-141.

[12] 唐珏. 高铬型钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-熔分新工 艺基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.

TANG J. Fundamental study on innovative process of gasbased shaft furnace direct reduction-melting separation for high chromium vanadium-bearing titanomagnetite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.

Oxidation Roasting, Gas-based Reduction Followed by Magnetic Separation of a High Phosphorus Iron Ore in Africa

WU Shichao¹, GAO Ruizhuo², SUN Tichang¹, HUANG Wusheng³, YAN Li³ (1.School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing

(1.5chool of Civit and Kesource Engineering, Oniversity of Science and Technology Beijing, Beijing

100083, China; 2.Qingdao Venus Mining Co., Ltd., Qingdao 266748, Shandong, China; 3.Sinosteel Equipment Co., Ltd. Beijing 100080, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. In view of the problems of low (下转第 154 页)

Molecular Dynamics Simulation Study on Adsorption Behavior of Three Anionic Collectors on Wulfenite Surface

ZHU Ya, ZHANG Xishan, SONG Baoxu, YAN Lixin, LI Wenyi

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051,

Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. The adsorption kinetics of sodium oleate (SODI), sodium dodecyl sulfonate (SDS) and benzohydroxamic acid (BHA) on the surface of wulfenite were taken as the research subject.Firstly, flotation tests of pure wulfenite were conducted to study the effects of pH value and collectortype on wulfenite flotation behavior, then, the frontier orbital theory analysis and molecular dynamics simulation on adsorption behavior of these three collectors was studied by using Dmol3 module and Forcite module in Materials Studio respectively. The flotation tests results results indicate that SODI and SDS show better collecting property than BHAin their respectiveappropriate pH range. Computational simulation study results also shows that these three collectors all have strong adsorption on wulfenite {112} surface, and the molybdenumatomsonthe surface show stronger adsorption activity than other atoms due to the breakage of theoriginal Mo-O bonds, and together with the single bond oxygen atoms in polar group of collectors, arethe active particles of the adsorption process. According to the effective mass and the adsorptioninteraction energy, the adsorption ability of these there collectors could be listed as follows:SODI>SDS>BHA, which are consistent with the flotation tests.

Keywords: Mineral processing engineering; Wulfenite; Molecular Dynamics; Sodium oleate; Sodiumdodecyl sulfonate; Benzohydroxamic acid

(上接第148页)

compressive strength and high reduction temperature in the gas-base reduction of a high-phosphorus iron ore, a new process of oxidation roasting, gas-based reduction followed by magnetic separation was proposed. The effect of oxidation temperature and the types and dosages of dephosphorization on the compressive strength of the oxidized pellets were investigated, and the conditions of oxidation roasting that met the strength requirements of the shaft furnace were found. On this basis, the effects of reducing temperature, total reducing gas flow rate, reducing gas composition and reducing time on iron recovery and dephosphorization were studied. The results showed that under the conditions of 10% Na₂CO₃ dosage, oxidation temperature 1200 °C, oxidation time 60 min, reduction temperature 950 °C, flow rates of H₂ and CO were 3.75 L/min and 1.25 L/min, respectively, and reduction time 180 min, Iron grade, iron recovery and phosphorus content were 91.15%, 93.07% and 0.14%, respectively. The SEM results show that the phosphorus in the powdered reduced iron exists in the form of mechanical inclusions, and the phosphorus is removed by grinding-magnetic separation.

Keywords: Metallurgical engineering; High phosphorus iron ore; Oxidation roasting; Gas base reduction; Magnetic separation