

重庆接龙铁矿悬浮磁化焙烧温度对焙烧产品性能的影响

陈超^{1,2}, 韩跃新¹, 刘亚川², 王婧², 刘应志²

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 菱铁矿是我国重要的铁矿石资源, 悬浮磁化焙烧是处理复杂难选铁矿的有效方法。本文采用实验室小型悬浮磁化焙烧装置, 针对重庆接龙铁矿, 开展悬浮磁化焙烧工艺优化及焙烧温度对磁化焙烧产品性能的研究。研究表明, 接龙铁矿预氧化产品在焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 3 min, CO 用量为 0.2 L/min 的条件下, 获得了铁精矿品位 56.31%, 回收率 92.05% 的试验指标。XRD 分析表明, 在 450~550℃ 范围内, 还原焙烧 3 min, 均可实现大部分的赤铁矿转变为磁铁矿, 提高温度有利于赤铁矿还原更彻底, 还原温度对焙烧产品的磁性影响较小。预氧化样品经还原焙烧后, 比表面积降低, 存在孔结构坍塌破坏后被填充的现象, 导致孔尺寸增加。孔结构的改变, 可能对后续的磨矿磁选造成一定的影响。研究结果对认识悬浮磁化焙烧规律有一定的意义。

关键词: 悬浮焙烧; 产品性能; 菱铁矿; 焙烧温度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.014

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0075-07

铁是世界上利用最广、用量最大的一种金属, 其消耗量占金属总消耗量的大约 95%^[1]。据《中国矿产资源报告(2019)》, 我国铁矿石查明资源储量 852.19 亿 t, 潜在资源量 1960 亿 t, 铁矿资源比较丰富, 但铁矿资源禀赋较差, 总体呈现出“贫、细、杂”的特点, 平均品位比世界铁矿石主要生产国低 20 个百分点^[2], 导致我国 97% 以上的铁矿资源需要经过选矿处理才能获得合格的铁精矿。菱铁矿是我国重要的铁矿石资源, 探明储量 18.3 亿 t, 占铁矿石探明储量的 3.4%^[3]。由于菱铁矿的理论品位较低(约 48%), 并且经常与镁、锰等形成类质同象, 因此难以通过物理选矿方法获得良好的选矿指标^[4]。磁化焙烧—弱磁选是处理含菱铁矿矿石的有效方法^[5-6]。在该过程中, 弱磁性菱铁矿、赤铁矿和褐铁矿等可以转化为强磁性的磁铁矿或磁赤铁矿^[7-8], 有效提升分选性能。

悬浮磁化焙烧是处理复杂难选铁矿的有效方法, 并在酒钢镜铁矿得到了成功应用。悬浮磁化

焙烧过程为: 首先将物料置于强氧化环境中加热至一定温度, 再进入还原室进行悬浮态磁化还原, 还原产品进入冷却室进行流态化冷却并将多余的还原性气体返回燃烧。其主要特点为将氧化和还原分开, 便于控制整个反应过程^[9]。

本文利用实验室小型实验装置, 在悬浮焙烧工艺优化的基础上, 重点研究菱铁矿悬浮磁化还原过程中焙烧温度对焙烧产品性能的影响。

1 原料性质和研究方法

1.1 原料性质

为了解矿石的化学成分, 对实验原料(矿样)开展了化学多项分析, 分析结果见表 1。

矿样多项分析结果表明, 矿石 TFe 品位为 35.68%, 有害杂质元素 P 含量 0.10%、S 含量 0.36%, 样品总 C 含量 6.51%, 烧失量高达 21.05%, 由此可以推断样品中含有较多的碳酸盐成分。样品中 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 的含量分别为 20.73%、

收稿日期: 2022-06-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2902400)

作者简介: 陈超(1987-), 男, 博士研究生, 主要从事复杂难选矿产资源悬浮磁化焙烧技术研究。

3.23%、1.22%、1.21%，为酸性矿石。因此，铁是该矿石中最主要的回收利用对象。为了确定样品

中铁的赋存状态，对其进行了铁化学物相分析，结果见表 2。

表 1 矿样的多项分析/%
Table 1 Multi-component analysis of iron ore sample

TFe	FeO	P	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ⁺	总C	烧失
35.68	33.78	0.10	0.36	20.73	3.23	1.22	1.21	0.14	0.060	1.61	6.51	21.05

表 2 矿样中铁化学物相分析
Table 2 Iron phase analysis of iron ore sample

名称	磁性铁中的Fe	赤（褐）铁矿中的Fe	菱铁矿中的Fe	硫化铁中的Fe	硅酸铁中的Fe	合计
含量/%	0.87	8.99	25.32	0.263	0.137	35.58
分布率/%	2.45	25.27	71.16	0.74	0.39	100.00

表 2 中铁的化学物相分析结果表明，矿石中主要的含铁矿物为菱铁矿和赤（褐）铁矿，分布率分别为 71.16%、25.27%，还有少量的磁性铁，分布率为 2.45%，此外，另有极少部分铁以硫化铁及硅酸铁的形式存在。

分析结果见表 3。

由表 3 可知，矿石中菱铁矿、赤铁矿含量分别为 51.20%，9.60%。主要脉石矿物有石英或玉髓、云母、绿泥石和高岭石等，含量分别为 12.56%，5.30%，4.45%，2.38%，另外还有少量的磷灰石、方解石、黄铁矿、白云石等。

利用 MLA 对矿石中主要矿物进行定量分析，

表 3 矿石矿物组成及其含量
Table 3 Mineral composition and contents of the ore

矿物	含量/%	矿物	含量/%
菱铁矿	51.20	高岭石	2.38
赤铁矿	9.60	黄铁矿	0.43
铁矿和绿泥石或高岭石的混合物	13.38	磷灰石	0.30
石英或玉髓	12.56	方解石	0.20
云母	5.30	白云石	0.18
绿泥石	4.45	其他	0.02

1.2 研究方法

实验原料为-0.15 mm 原料，经过 500℃ 预氧化后的焙烧产品。主要成分见表 4。每次实验取样品 10 g，首先向焙烧装置中通入 1 L/min 的保护性气体氮气，待焙烧实验装置升至指定温度后，从装置上方投入实验样品，然后接上排气装置，待

温度重新升温至指定温度，通入一定比例的 CO 和氮气混合气体，待还原一定时间后，切换为 1 L/min 的氮气，并将反应管从装置中取出，待冷却至室温时，将焙烧产品倒出，将焙烧产品细磨至 -0.045 mm 90% 左右，用磁选管进行磁选分离，并将焙烧产品、磁选精矿和尾矿化验分析。

表 4 预氧化产品主要成分组成/%
Table 4 Main components of pre oxidation products

TFe	FeO	P	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
44.60	0.02	0.10	0.15	25.96	4.02	1.51	1.46	0.17	0.07

2 结果和讨论

2.1 焙烧温度对磁化焙烧效果的影响

焙烧温度是影响磁化焙烧效果的重要指标。焙烧温度实验固定焙烧时间为 3 min，CO 用量为

0.5 L/min，氮气用量为 0.5 L/min，焙烧温度对磁化焙烧效果的影响见图 1。

图 2 实验结果表明，随着焙烧温度的升高，铁精矿中 TFe 品位和回收率均有升高的趋势，但

当温度超过 500℃ 以后，品位和回收率上升幅度下降，综合考虑确定焙烧温度为 500℃。

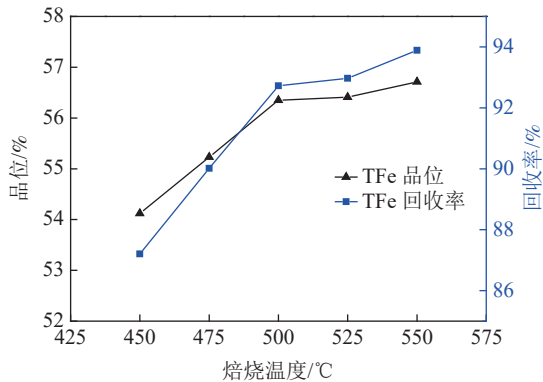


图1 焙烧温度对悬浮磁化焙烧效果的影响
Fig.1 Effect of roasting temperature on suspension magnetization roasting

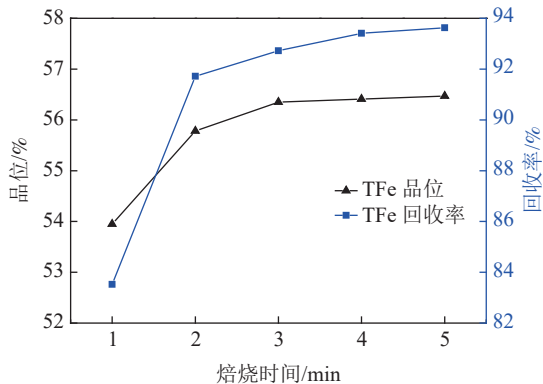


图2 焙烧时间对悬浮磁化焙烧效果的影响
Fig.2 Effect of roasting time on suspension magnetization roasting

2.2 焙烧时间对磁化焙烧效果的影响

焙烧时间也是影响磁化焙烧效果的重要参数。焙烧时间实验固定焙烧温度为 500℃，CO 用量为 0.5 L/min，氮气用量为 0.5 L/min，焙烧时间对磁化焙烧效果的影响见图 2。

图 2 实验结果表明，随着焙烧时间的延长，铁精矿中铁品位和回收率均有上升的趋势，当焙烧时间超过 3 min 时，铁精矿品位和回收率趋于平衡。因此确定磁化焙烧的时间为 3 min。

2.3 CO 用量对磁化焙烧效果的影响

CO 用量在一定程度上也会影响磁化焙烧的效果。CO 用量实验固定焙烧温度为 500℃，焙烧时间为 3 min，为确保反应器内保持较好的悬浮态，控制总气量为 1 L/min，用 N₂ 补充不足的气量。CO 用量对磁化焙烧效果的影响见图 3。

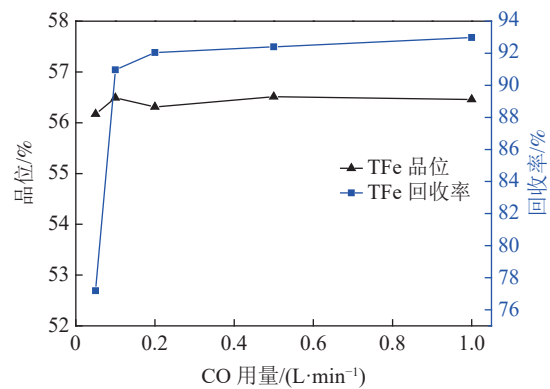


图3 CO 用量对磁化焙烧效果的影响
Fig.3 Effect of CO concentration on magnetization roasting effect

图 3 实验结果表明，在不同的 CO 用量条件下，焙烧—磁选铁精矿的品位变化不大，当用量为 0.05 L/min 时，铁回收率较低，当 CO 用量超过 0.1 L/min 以后，铁回收率均维持在较高的水平。实验结果表明，当 CO 用量足够的情况下，CO 用量对悬浮磁化焙烧效果的影响不大，综合考虑确定 CO 用量为 0.2 L/min。在 CO 用量为 0.2 L/min 的条件下获得了铁精矿品位 56.31%，回收率 92.05% 的实验指标。焙烧产品主要成分组成见表 5。

表 5 焙烧产品主要成分组成/%
Table 5 Main components of roasted products

样品	TFe	FeO	P	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
磁选精矿	56.31	24.11	0.09	0.28	13.12	2.42	2.38	1.92	0.06	0.07
磁选尾矿	13.12	2.12	0.12	0.12	67.58	8.78	1.03	0.76	0.44	0.11

由表 5 可知，经过悬浮磁化焙烧以后，获得了 TFe 品位 56.31% 的合格铁精矿产品，其杂质元素 P、S 都较低，可以用作冶炼的原料。

2.4 焙烧温度对焙烧产品物相的影响

图 4 为在焙烧时间为 3 min 时不同焙烧温度条件下的 XRD 分析结果。分析结果表明，在 450~

550℃ 温度范围内，还原焙烧 3 min 后，均有较强的磁铁矿衍射峰出现，而赤铁矿的衍射峰随着温度的升高而减弱，这表明，在不同焙烧温度下，均可实现大部分的赤铁矿转变为磁铁矿，提高温度有利于赤铁矿还原更彻底。

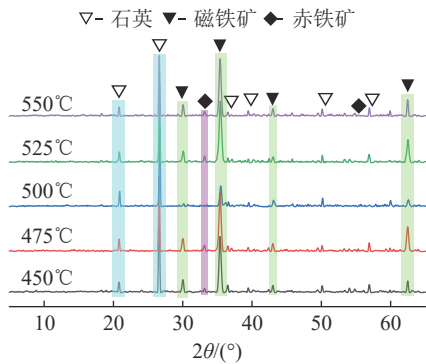


图4 不同焙烧温度条件下焙烧产品的 XRD 分析结果
Fig.4 XRD analysis results of calcined products under different calcination temperatures

2.5 还原温度对焙烧产品磁性及物相的影响

图5 为在焙烧时间为 3 min 时不同还原温度对焙烧产品磁性的影响, 由图6 可知, 在 450~550°C 范围内, 不同还原温度对焙烧产品的磁性影响较小, 这与图4 中磁铁矿的衍射峰均较强相一致。

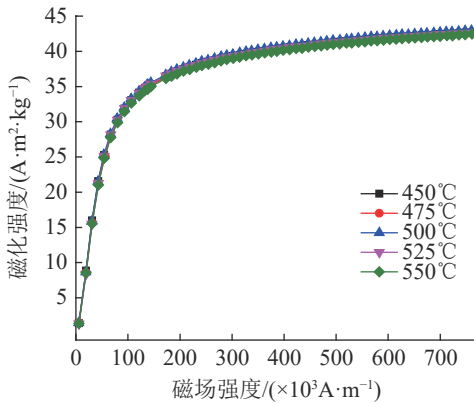


图5 不同焙烧温度条件下焙烧产品的磁化强度
Fig.5 Magnetization of roasted products under different roasting temperatures

2.6 焙烧温度对磁铁矿孔结构的影响

图6 是预氧化样品的 N₂ 吸附脱附等温线和孔径分布曲线, 从图6 (a) 吸附脱附等温线可知, 预氧化样品在低压区的吸附量少, 随着相对压力增加, 吸附量逐渐增加, 表明出现孔充填现象, 吸附等温线在呈现内凸向下, 说明预氧化样品的吸附等温线属于III型吸附等温线。此外, 当相对压力 P/P₀>0.8 时, 吸附量迅速上升, 出现毛细凝聚现象, 表明样品中存在大量介孔和微孔孔隙结构。从图7 (b) 孔径分布曲线图可知, 样品的孔径分布曲线出现了单峰, 分别出现在 5~40 nm 之间, 表明样品以介孔结构为主。

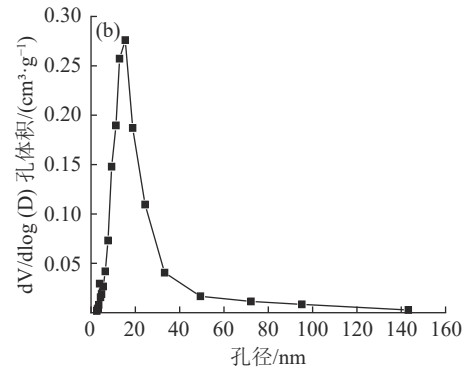
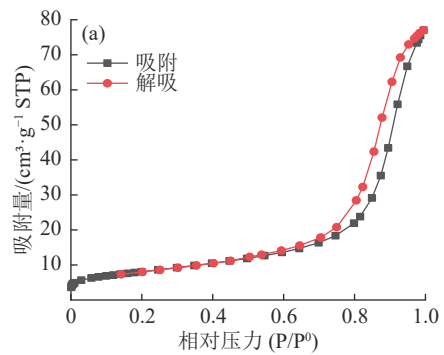


图6 预氧化产品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b)
Fig.6 N₂ adsorption desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of pre oxidation products

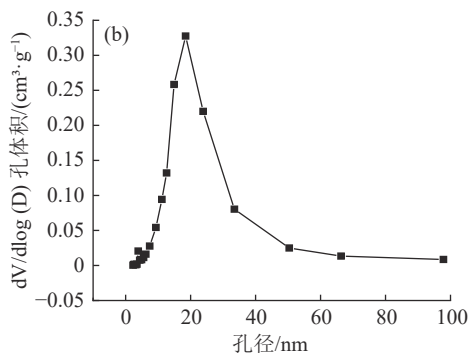
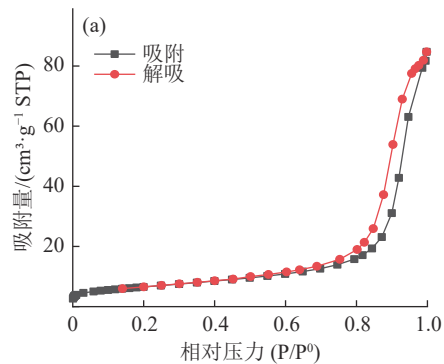


图7 焙烧温度 450°C 产品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b) (焙烧时间 3 min)
Fig.7 N₂ adsorption desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of products calcined at 450 °C (calcination time 3 min)

为研究悬浮磁化焙烧过程焙烧温度对矿石孔隙结构变化的影响，考察了预氧化产品还原为磁铁矿阶段的孔结构变化特征。不同焙烧温度条件下产品的 N_2 吸附脱附等温线及孔径分布曲线见图7~图11所示，表6为不同焙烧温度条件下焙烧产品的孔结构参数结果。

从图7(a)~11(a)的吸附等温线可知，磁化焙烧样品与预氧化样品的 N_2 吸附脱附等温线特征类似，吸附类型同为III型。当相对压力 $P/P_0 > 0.8$

时，吸附量迅速上升，出现毛细凝聚现象，表明不同温度焙烧产品中均存在大量介孔和微孔孔隙结构，吸附曲线与脱附曲线形成H3滞后环，但滞后环面积减小，表明焙烧后产品的狭缝孔道结构以大孔为主。从图7(b)~11(b)孔径分布曲线可知，不同焙烧温度条件下的产品的孔容量均大于 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，孔径在 $5\sim 50 \text{ nm}$ 之间，表明焙烧产品的微孔结构消失，以介孔为主。

表6 不同焙烧温度对孔结构的影响
Table 6 Effect of different roasting temperatures on pore structure

样品	BET表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH总孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH平均孔径/nm
预氧化样品	28.7821	0.126929	12.9666
450℃焙烧产品	23.3981	0.133270	16.8417
475℃焙烧产品	24.4172	0.128822	16.6092
500℃焙烧产品	22.1561	0.135887	18.7878
525℃焙烧产品	23.5988	0.130330	16.6781
550℃焙烧产品	22.4714	0.131200	17.4992

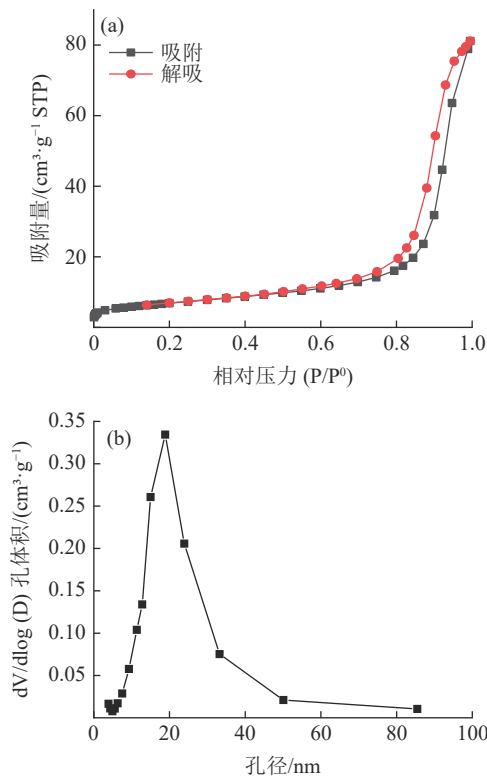


图8 焙烧温度475℃产品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布(b) (焙烧时间3 min)
Fig.8 N_2 adsorption desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of products calcined at 475℃ (calcination time 3 min)

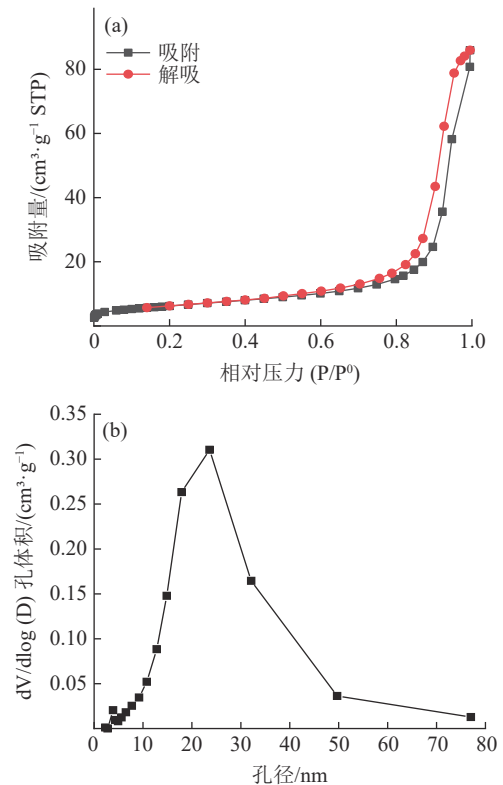


图9 焙烧温度500℃产品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及孔径分布(b) (焙烧时间3 min)
Fig.9 N_2 adsorption desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of products calcined at 500℃ (calcination time 3 min)

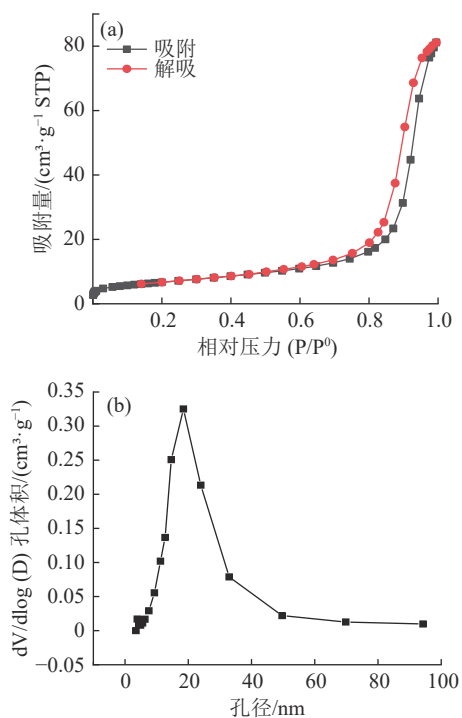


图 10 焙烧温度 525°C 产品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b) (焙烧时间 3 min)
Fig.10 N₂ adsorption desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of products calcined at 525°C (calcination time 3 min)

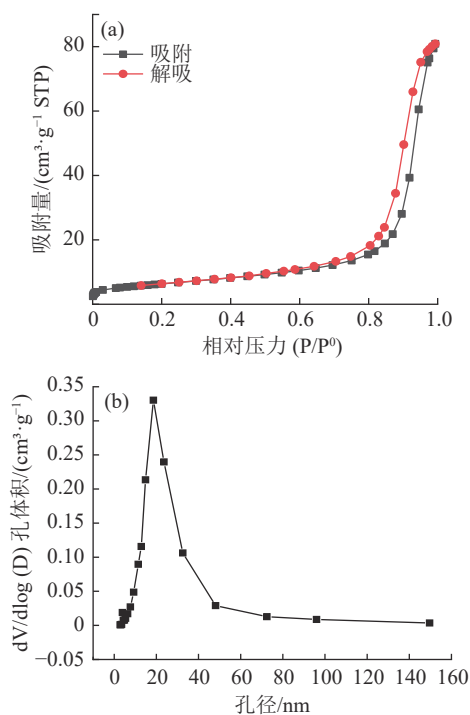


图 11 焙烧温度 550°C 产品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b) (焙烧时间 3 min)
Fig.11 N₂ adsorption desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of products calcined at 550°C (calcination time 3 min)

从表 6 可知, 焙烧温度增加, 焙烧比表面积有减小的趋势, 孔径尺寸有增加的趋势。预氧化样品经还原焙烧后, 比表面积由 28.7821 m²/g 降至 550°C 的 22.4700 m²/g, 推测在焙烧过程中存在孔结构坍塌破坏后被填充, 孔径尺寸由 12.9666 nm 增加至 550°C 的 17.4992 nm, 孔容由 0.126929 cm³/g 增加到 550°C 的 0.131200 cm³/g, 进一步说明孔结构被破坏造成孔尺寸增加。还原焙烧后的产品与预氧化样品的孔结构存在较大变化, 表明在还原阶段焙烧温度对矿石的孔结构影响较大。孔结构的改变, 可能对后续的磨矿磁选造成一定的影响。

3 结 论

(1) 原料 TFe 品位为 35.68%, 有害杂质元素 P 含量 0.10%、S 含量 0.36%, 烧失量 21.05%。矿石中主要的含铁矿物主要为菱铁矿和赤铁矿, 含量分别为 51.20%, 9.60%。主要脉石矿物有石英或玉髓、云母、绿泥石和高岭石等。

(2) 采用悬浮磁化焙烧工艺, 原料经预氧化后进行还原焙烧, 在焙烧温度为 500°C、焙烧时间为 3 min, CO 用量为 0.2 L/min 的条件下, 获得了铁精矿品位 56.31%, 回收率 92.05% 的实验指标。

(3) 在 450~550°C 范围内, 还原焙烧 3 min, 均可实现大部分的赤铁矿转变为磁铁矿, 提高温度有利于赤铁矿还原更彻底, 不同还原温度对焙烧产品的磁性影响较小。

(4) 预氧化样品经还原焙烧后, 比表面积由 28.7821 m²/g 降至 550°C 的 22.4700 m²/g, 推测在焙烧过程中存在孔结构坍塌破坏后被填充, 孔径尺寸由 12.9666 nm 增加至 550°C 的 17.4992 nm, 孔容由 0.126929 cm³/g 增加到 550°C 的 0.131200 cm³/g, 说明孔结构被破坏造成孔尺寸增加。孔结构的改变, 可能对后续的磨矿磁选造成一定的影响。

参考文献:

[1] 陈超, 张裕书, 李潇雨, 等. 钛磁铁矿选矿技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(3):99-105.
CHEN C, ZHANG Y S, LI X Y, et al. Research progress in titanium-magnetite beneficiation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):99-105.
[2] 崔立伟, 夏浩东, 王聪, 等. 中国铁矿资源现状与铁矿实物地质资料筛选[J]. 地质与勘探, 2012, 48(5):894-905.
CUI L W, XIA H D, WANG C, et al. Current situation of iron

ore resources in China and screening of physical geological data of iron ore[J]. *Geology and Exploration*, 2012, 48(5):894-905.

[3] 王岩, 邢树文, 张增杰, 等. 我国查明低品位铁矿资源储量分析[J]. *矿产综合利用*, 2014(5):15-17.

WANG Y, XING S W, ZHANG Z J, et al. Reserves analysis of identified low-grade iron resources in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(5):15-17.

[4] 李艳军, 杨光, 赵瑞超, 等. 含菱铁矿难选铁矿石的特点及选矿技术研究趋势[J]. *矿产综合利用*, 2015(2):12-17.

LI Y J, YANG G, ZHAO R C, et al. Feature of refractory iron ore containing siderite and its research trends of beneficiation technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(2):12-17.

[5] 何威, 廖德华. 某菱铁矿块矿直接还原-磁选制备铁粉[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):70-74.

HE W, LIAO D H. Preparation of iron powder from siderite by direct reduction and magnetic separation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):70-74.

[6] 胡虹, 宋春燕, 胡桂渊. 菱铁矿基础性能及单独烧结试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(6):85-89.

HU H, SONG C Y, HU G Y. Study on basic properties and sintering of siderite ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(6):85-89.

[7] 刘明宝, 杨超普, 闫赞, 等. 基于 Box-Behnken 试验设计的柞水菱铁尾矿最佳回收工艺参数[J]. *矿产综合利用*, 2018(4):152-157.

LIU M B, YANG C P, YAN Z, et al. Optimum recovery process parameters of siderite tailings in Zhashui based on the box-behnken center-united experimental method[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):152-157.

[8] Zhu D Q, Zhao Q, Qiu G Z, et al. Magnetizing roasting-magnetic separation of limonite ores from Anhui Province in east China[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, 32(6):713-718.

[9] 韩跃新, 李艳军, 高鹏, 等. 复杂难选铁矿石悬浮磁化焙烧-高效分选技术[J]. *钢铁研究学报*, 2019, 31(2):1-4.

HAN Y X, LI Y J, GAO P, et al. Innovative and efficient beneficiation technology of refractory iron ores based on suspended magnetization roasting[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2019, 31(2):1-4.

Effect of Suspension Magnetization Roasting Temperature on the Properties of Roasted Products of Chongqing Jielong Iron Mine

Chen Chao^{1,2}, Han Yuexin¹, Liu Yachuan², Wang Jing², Liu Yingzhi²

(1.College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Siderite is an important iron ore resource in China. Suspension magnetization roasting is an effective method to deal with complex refractory iron ores. In this paper, a small laboratory suspension magnetization roasting device is used to carry out the research on the optimization of suspension magnetization roasting process and the effect of roasting temperature on the performance of magnetized roasted products for Chongqing Jielong iron mine. The results show that under the conditions of roasting temperature of 500°C, roasting time of 3 min and CO dosage of 0.2 L/min, the iron concentrate grade of 56.31% and recovery rate of 92.05% were obtained. XRD analysis shows that in the range of 450~550°C, most hematite can be transformed into magnetite by reduction roasting for 3 min. Increasing the temperature is conducive to the more thorough reduction of hematite, and the reduction temperature has little effect on the magnetism of roasted products. After reduction roasting, the specific surface area of the pre oxidized sample decreases, and the pore structure collapses and is filled, resulting in the increase of pore size. The change of pore structure may have a certain impact on the subsequent grinding and magnetic separation. The research results have certain significance for understanding the law of suspension magnetization roasting.

Keywords: Suspension roasting; Product performance; Siderite; Roasting temperature