

# 东鞍山含碳酸盐铁矿石悬浮磁化焙烧试验

余建文<sup>1</sup>, 韩跃新<sup>1</sup>, 李艳军<sup>1</sup>, 储满生<sup>2</sup>  
(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 介绍了一种半工业试验用悬浮焙烧设备,并考察了焙烧温度、还原气体 CO 及流化气体 N<sub>2</sub> 用量对东鞍山含碳酸盐铁矿石预富集粗精矿悬浮焙烧效果的影响. 试验结果表明,在焙烧温度 540 ℃,还原气体 CO 用量 4 m<sup>3</sup>/h 及流化气体 N<sub>2</sub> 用量 2 m<sup>3</sup>/h 的条件下,焙烧物料经磨矿-磁选后可获得铁品位 66.1%,回收率 91.2% 的铁精矿. 铁的化学物相、光学显微结构及穆斯堡尔谱分析表明,经悬浮焙烧后弱磁性的菱铁矿和赤铁矿转化为了强磁性的磁铁矿,部分结晶粒度较粗(>100 μm)的赤铁矿仅颗粒表面转变为磁铁矿,但这种 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 核壳结构的新生磁铁矿由于磁性较强,在后续磁选过程中依然能够得到有效的回收,并不会影响分选效果.

**关 键 词:** 含碳酸盐铁矿;悬浮磁化焙烧;物相演变;磁选  
**中图分类号:** TD 924.1; TD 925.6    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1005-3026(2018)12-1754-05

## Test on Fluidized Magnetization Roasting of Donganshan Carbonate-Bearing Iron Ore

YU Jian-wen<sup>1</sup>, HAN Yue-xin<sup>1</sup>, LI Yan-jun<sup>1</sup>, CHU Man-sheng<sup>2</sup>  
(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** A pilot-scale fluidized magnetization roasting reactor was introduced and used to study the effects of roasting temperature, flow rates of reducing gas CO and fluidizing gas N<sub>2</sub> on magnetization roasting performance of the pre-concentrate from Donganshan iron ore. The results show that a high-grade ground magnetic concentrate of 66.1% iron with an iron recovery of 91.2% can be obtained from the pre-concentrate after roasting at 540 ℃ with a gas mixture of CO 4 m<sup>3</sup>/h and N<sub>2</sub> 2 m<sup>3</sup>/h. The iron chemical phase, optical microstructure, and Mossbauer spectrum analyses indicate that weakly magnetic siderite and hematite can be converted to ferromagnetic magnetite successfully. The coarse hematite particles (>100 μm) partly transformed into magnetite, while such particles with a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell structure can also be effectively recovered by subsequent magnetic separation after liberating from gangue minerals due to their strong magnetism.

**Key words:** carbonate-bearing iron ore; fluidized magnetization roasting; phase conversion; magnetic separation

东鞍山含碳酸盐铁矿是指含有菱铁矿、铁白云石等碳酸盐矿物的贫赤铁矿石. 近年来,随着开采深度的增加,矿石性质发生了较大变化,特别是矿石中磁铁矿和菱铁矿含量增加比较明显. 当菱铁矿质量分数大于 4% 时,浮选过程无法有效地实现赤铁矿与脉石矿物石英的分离,导致高含碳酸盐铁矿石只能堆存处理<sup>[1-2]</sup>. 自 2006 年以来,东北大学针对东鞍山含碳酸盐铁矿石开展了大量

研究工作,发现菱铁矿在赤铁矿和石英矿物表面的吸附罩盖导致赤铁矿和石英矿物表面性质趋同是浮选分离困难的直接原因. 据此,提出了“分步浮选”工艺,即第一步采用菱铁矿正浮选,以减弱其吸附罩盖效应,第二步采用反浮选使石英与赤铁矿分离<sup>[3-5]</sup>. 2010 年,该技术成功应用于东鞍山烧结厂工业生产,并取得了铁精矿 TFe 品位 63.1% 及回收率 63.8% 的较好指标. 虽然“分步浮选”技术使东鞍山含碳酸盐铁矿石获得了工业化利用,但所获得的铁回收率偏低<sup>[6-7]</sup>.

悬浮磁化焙烧是处理低品位难选铁矿石典型和最有效的方法<sup>[8-10]</sup>. 本研究针对上述东鞍山含碳酸盐铁矿石开发利用水平低这一难题,提出采用自主创新研发的悬浮磁化焙烧技术与装备对预富集精矿开展分选试验,以期东鞍山铁矿石的高效开发利用提供借鉴和指导.

## 1 试验材料和方法

试验材料为混磁精矿(磁选预富集精矿),其化学成分(质量分数,%)为 TFe 42.02, FeO 6.74, SiO<sub>2</sub> 36.36, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.68, CaO 0.69, MgO 0.63, 主要有害元素 P, S 分别为 0.03 和 0.04.

图 1 为半工业试验用悬浮磁化焙烧-磨矿-磁选装备连接示意图. 矿石粉料(<0.8 mm)在气力输送作用下呈悬浮态流动、加热,同时矿石中菱

铁矿和褐铁矿完成分解或氧化,加热后矿石粉料在重力作用下进入反应器与常温还原气体接触,并利用自身储蓄热量使铁矿物还原为磁铁矿;还原焙烧后矿粉在风力作用下进入冷却器,并控制冷却环境使部分磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)氧化为磁赤铁矿( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),以回收该过程中的热量(包括显热和潜热),实现热量的回收与再利用.

试验用还原剂为一氧化碳(CO)、流化剂为氮气(N<sub>2</sub>),纯度为 99.9%. 为查明还原温度、一氧化碳用量及氮气用量对物料焙烧效果的影响,在处理量为 120 kg/h 的条件下,将焙烧矿磨矿至 -0.038 mm 占 80% 后进行磁选(80 kA/m),磁选所得精矿和尾矿分别称重和化验全铁含量以计算铁回收率,并以精矿铁品位及回收率为评价指标衡量焙烧效果. 此外,为探明悬浮焙烧过程铁矿物的物相演变规律,对物料进行了铁的化学物相、穆斯堡尔谱及光学显微结构分析. 其中所用光学显微镜为尼康偏光显微镜,穆斯堡尔谱是在室温下由透射 BM-2 型穆斯堡尔谱仪测量,穆斯堡尔源是 57 Co/Rh,用 25 mm 厚高纯  $\alpha$ -Fe 箔进行谱仪的速度标定,用 MossWinn 4.0 程序进行解谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度条件试验

图 2 为在一氧化碳流量 4 m<sup>3</sup>/h 及氮气流量 2 m<sup>3</sup>/h 的条件下温度对物料磁化焙烧效果的影响. 由图 2 可知,当还原温度为 480~540 ℃ 时,精矿中铁的质量分数(品位)及回收率均随焙烧温度的升高而逐渐增高,当焙烧温度升高至 540 ℃ 时,精矿中铁的质量分数为 66.6%,铁回收率为 90.1%;继续升高温度,精矿中铁的质量分数及回收率增大缓慢. 这可能是由于焙烧温度较低时,

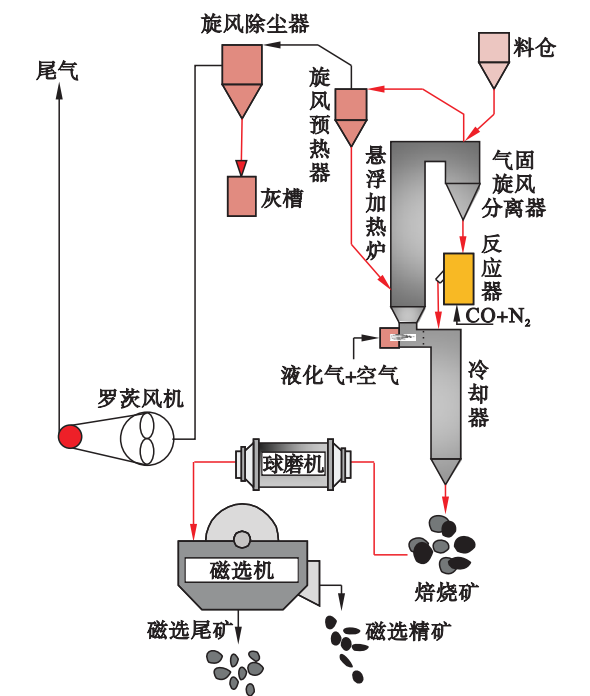


图 1 悬浮磁化焙烧-磨矿-磁选工艺装备连接示意图  
Fig. 1 Equipment connection for fluidized magnetizing roasting-grinding-magnetic separation

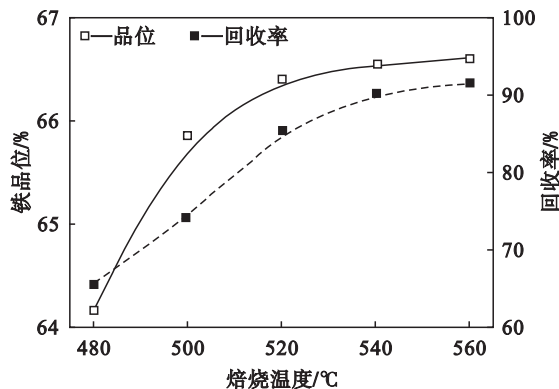


图 2 温度对原料磁化焙烧的影响  
Fig. 2 Effect of temperature on magnetic reduction roasting of raw ore

反应速率慢,赤铁矿向磁铁矿的还原转化率低,从而导致磁选精矿中铁的质量分数及回收率较低;反之,提高焙烧温度有利于加快化学反应速度,赤铁矿向磁铁矿的还原转化率增高,磁选精矿中铁的质量分数及回收率增大.

2.2 一氧化碳用量条件试验

图 3 为在还原温度 540 ℃ 及氮气用量 2 m<sup>3</sup>/h 的条件下,一氧化碳用量对原料磁化焙烧的影响.如图 3 所示,一氧化碳用量的增加有助于提高磁选精矿中铁的质量分数及回收率.这可能是由于一氧化碳用量的增加(一氧化碳气体浓度增大),加快了还原剂气体一氧化碳向赤铁矿颗粒表面的扩散速度,从而提高了赤铁矿向磁铁矿的转化率及铁矿物的磁选回收效果.

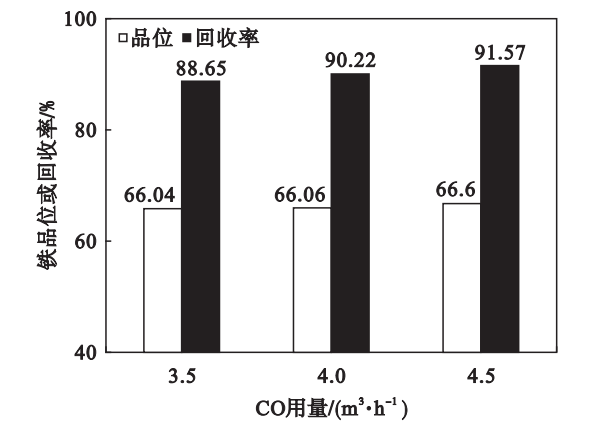


图 3 一氧化碳用量对原料磁化焙烧的影响  
Fig. 3 Effect of CO dosage on magnetic reduction roasting of raw ore

2.3 氮气用量条件试验

图 4 为在还原温度为 540 ℃ 及一氧化碳用量为 4 m<sup>3</sup>/h 的条件下,氮气用量对原料磁化焙烧的影响.由图 4 可知,磁选精矿铁品位及回收率均随

着 N<sub>2</sub> 流量的增加而迅速下降.这可能是由于 N<sub>2</sub> 用量的增大降低了还原剂气体 CO 的浓度及其向赤铁矿颗粒表面的扩散速度;此外,N<sub>2</sub> 用量的增大加快了固体颗粒在反应器中的流动速率,缩短了物料的还原焙烧时间,从而导致赤铁矿向磁铁矿的转化率迅速降低,磁选分离效果变差.若 N<sub>2</sub> 用量过小,物料容易堵塞在反应器内.综合考虑,确定适宜的 N<sub>2</sub> 流量为 2 m<sup>3</sup>/h.

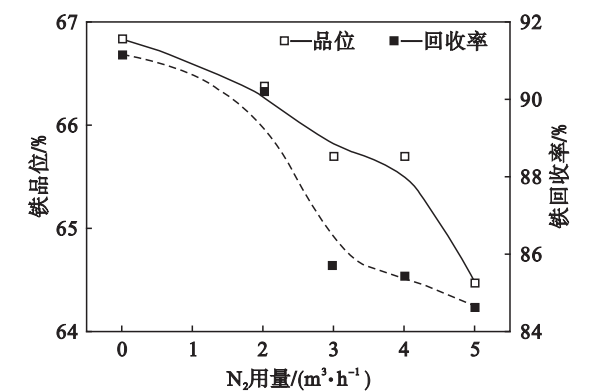


图 4 氮气用量对原料磁化焙烧的影响  
Fig. 4 Effect of N<sub>2</sub> dosage on magnetic reduction roasting of raw ore

2.4 悬浮焙烧过程铁矿物的物相演变

为阐明物料中有用铁矿物在悬浮磁化焙烧过程中的相变规律,对焙烧矿(540 ℃,CO 及 N<sub>2</sub> 用量分别为 4,2 m<sup>3</sup>/h)与原料进行了铁物相、穆斯堡尔谱及光学显微结构分析.

原料与焙烧矿中铁的化学物相分析结果见表 1.如表 1 所示,焙烧矿中磁性铁占有率较原料提高了 57.42%,相应地焙烧矿中赤/褐铁矿占有率仅为 8.04%.这说明经悬浮磁化焙烧后,原料中弱磁性的赤/褐铁矿绝大部分已经转化为强磁性的磁铁矿或磁赤铁矿,但仍有少许残留未反应的赤/褐铁矿.

表 1 原料与焙烧矿中铁的化学物相及其分布(质量分数)							%
Table 1 Chemical phase and distribution of iron in head feed and roasted sample( mass fraction)							%
样品	铁物相	磁性铁	赤/褐铁矿	碳酸铁	硅酸铁	硫化铁	全铁
原料	含量	12.57	26.33	2.31	0.42	0.39	42.02
	占有率	29.91	62.67	5.49	1.00	0.93	100
焙烧矿	含量	37.22	3.43	1.07	0.42	0.48	42.62
	占有率	87.33	8.04	2.52	0.98	1.13	100

物料经悬浮磁化焙烧后的光学显微结构照片如图 5 所示.由图 5 可知,焙烧矿中发现有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>核壳结构的磁铁矿-赤铁矿连生体粗颗粒存在,表明原料中结晶粒度较粗

(>100 μm)的赤铁矿颗粒可能由于还原时间(在反应器中的停留时间)短,仅颗粒表面还原转变为磁铁矿,内核仍然为赤铁矿.但这种 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>核壳结构连生体颗粒磁性依然很强,在后

续磨矿－磁选过程中能够得到有效回收,并不会影响精矿中铁的品位和回收率.

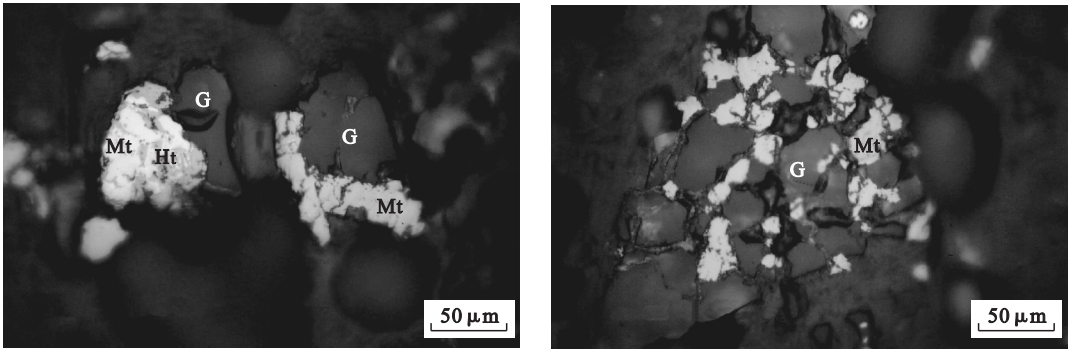


图 5 悬浮焙烧后原料的光学显微镜图片  
Fig. 5 Optical microscopy of raw ore after fluidized magnetization roasting  
Mt—磁铁矿; Ht—赤铁矿; G—脉石.

对悬浮焙烧后物料及精矿进行了穆斯堡尔谱检测,结果如图 6 所示. 由图 6 可知,焙烧物料及磁选精矿中均含有强磁性矿物磁赤铁矿 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),这可能是物料中磁铁矿在冷却过程中与空气接触低温 ( $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 再氧化形成的,在磁选过程中同磁铁矿一起富集到精矿中. 此外,焙

烧物料中仍含有一定量未参与反应的赤铁矿 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),与上述铁化学物相分析及光学显微镜分析结果一致. 这部分残留的赤铁矿与新生磁铁矿形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳结构连生体颗粒,在磁选过程中也会富集到精矿中.

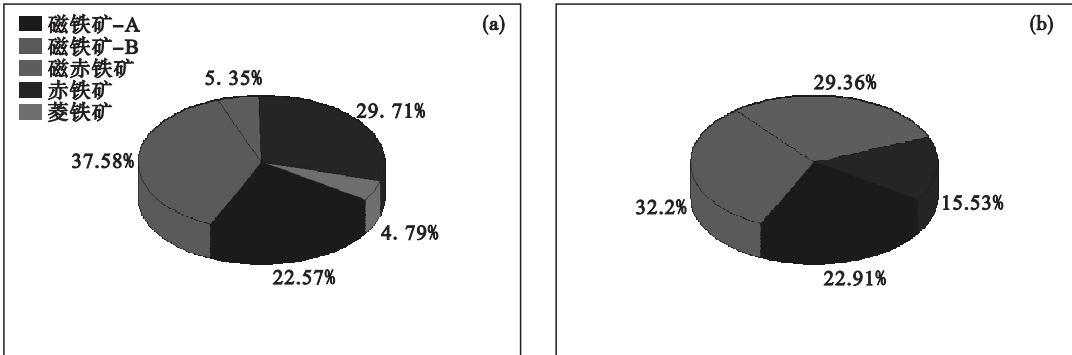


图 6 铁在悬浮焙烧物料及磁选精矿中的存在形式  
Fig. 6 Existence form of iron in roasted ore and magnetic concentrate  
(a)—悬浮焙烧后物料; (b)—精矿.

### 3 结 论

- 1) 对于东鞍山含碳酸盐铁矿石磁选预富集精矿,以高纯  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  混合气体为还原流化剂,在处理量  $120\text{ kg/h}$ ,焙烧温度  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}$  用量  $4\text{ m}^3/\text{h}$ 及  $\text{N}_2$  用量  $2.0\text{ m}^3/\text{h}$  的工艺条件下,焙烧矿磨矿至  $-0.038\text{ mm}$  占  $80\%$  后经磁选可获得铁质量分数  $66.1\%$ ,回收率  $91.2\%$  的合格铁精矿.
- 2) 预富集精矿中赤铁矿经悬浮焙烧后绝大部分转变为磁铁矿,部分结晶粒度较粗 ( $>100\text{ }\mu\text{m}$ ) 的赤铁矿颗粒仅表面还原为磁铁矿,形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳结构的赤铁矿－磁铁矿

- 连生体颗粒,经磨矿与脉石矿物解离后依然能够得到有效的磁选回收.
- 3) 还原焙烧物料中部分磁铁矿在冷却过程中与空气接触低温 ( $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 再氧化形成同样具有强磁性的磁赤铁矿,在磁选过程中也能够得到有效的回收.
- 参考文献:
- [1] Luo X M, Wang Y F, Wen S M, et al. Effect of carbonate minerals on quartz flotation behavior under conditions of reverse anionic flotation of iron ores [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 152: 1 – 6.
  - [2] Luo X M, Yin W Z, Wang Y F, et al. Effect and mechanism of siderite on reverse anionic flotation of quartz from hematite

- [J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23: 52 – 58.
- [3] Luo X M, Yin W Z, Wang Y F, et al. Effect and mechanism of dolomite with different size fractions on hematite flotation using sodium oleate as collector[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23: 529 – 534.
- [4] 李丽匣, 印万忠, 王宇斌, 等. 菱铁矿对假象赤铁矿与石英混合矿浮选的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2012, 33(3): 431 – 434.
- (Li Li-xia, Yin Wan-zhong, Wang Yu-bin, et al. Effect of siderite on flotation separation of martite and quartz [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2012, 33(3): 431 – 434. )
- [5] 李丽匣, 朱玉兰, 袁致涛, 等. 鞍山式赤铁矿石反浮选尾矿铁品位偏高机制[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(11): 1647 – 1650.
- (Li Li-xia, Zhu Yu-lan, Yuan Zhi-tao, et al. Mechanism for higher iron grade of reverse flotation tailings of Anshan-type hematite ore [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(11): 1647 – 1650. )
- [6] Li L X, Yin W Z, Wang Y Q, et al. Interaction flotation influences of main iron minerals in iron ores of Anshan style carbonates contained [C] // International Mineral Processing Congress. New Delhi, 2012: 2881 – 2888.
- [7] Luo X M, Yin W Z, Ma Y Q, et al. New flotation technology research on carbonate-containing hematite [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 454: 210 – 215.
- [8] 朱庆山, 李洪钟. 难选铁矿流态化磁化焙烧研究进展与发展前景[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2437 – 2442.
- (Zhu Qing-shan, Li Hong-zhong. Status quo and development prospect of magnetizing roasting via fluidized bed for low grade iron ore [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(7): 2437 – 2442. )
- [9] Hou B L, Zhang H L, Li H Z, et al. Determination of the intrinsic kinetics of iron oxide reduced by carbon monoxide in an isothermal differential micro-packed bed [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(6): 974 – 980.
- [10] Yu Y F, Qi C Y. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2011, 26(2): 176 – 181.