

## 鲕状赤铁矿悬浮焙烧的磁性研究

王 儒<sup>1</sup>, 韩跃新<sup>1</sup>, 李艳军<sup>1</sup>, 张裕书<sup>2</sup>

(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:** 针对鄂西某鲕状赤铁矿进行悬浮焙烧研究, 并采用振动样品磁强计、X射线衍射分析仪、穆斯堡尔谱仪分析还原温度、还原时间、氧化温度、颗粒粒度对焙烧物料磁性和物相组成的影响规律。结果表明: 铁矿石经悬浮焙烧后磁性明显增强, 且焙烧物料磁性 with 强磁性铁矿物的含量呈正比。当还原温度为 550 ~ 650 °C 时, 还原物料的磁化强度和比磁化率随还原温度的升高而升高, 超过 700 °C 后则随之降低。延长还原时间可提高还原物料的磁化强度和比磁化率。焙烧物料中  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  含量随氧化温度升高而增加, 在氧化温度为 350 °C 时物料中  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的含量达到最大值。当焙烧物料颗粒粒度小于 15  $\mu\text{m}$  时, 颗粒的磁化强度和比磁化率随之降低, 而剩磁和矫顽力则随之增加。

**关 键 词:** 鲕状赤铁矿; 悬浮焙烧; 穆斯堡尔谱; 磁化强度; 比磁化率

中图分类号: TD 95

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)07-1024-05

## Research on Magnetic Properties of Oolitic Hematite Roasted by Suspension Roasting Furnace

WANG Ru<sup>1</sup>, HAN Yue-xin<sup>1</sup>, LI Yan-jun<sup>1</sup>, ZHANG Yu-shu<sup>2</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, professor, E-mail: hanyuexin@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Suspension roasting test result of oolitic hematite from west part of Hubei province was investigated. The effects of reduction temperature, reduction time, oxidation temperature, particle size on the magnetic properties and phase composition of reduced iron ore were investigated by using vibrating sample magnetometer, X-ray diffraction, Mössbauer spectrometer. The results show that magnetic properties of iron ore enhanced obviously after suspension roasting and directly proportional to the content of strong magnetic iron minerals. Both the magnetization intensity and magnetic susceptibility of reduced ore increased with increase of reduction temperature when reduction temperature range from 550 °C to 650 °C. However, when reduction temperature rose to over 700 °C, both the magnetization intensity and magnetic susceptibility decreased accordingly. The magnetization intensity and magnetic susceptibility of reduced ore increased with reduction time extending. The content of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in roasted ore increased with the increase of oxidation temperature and reached the maximum value when oxidation temperature was at 350 °C. When particle size is smaller than 15  $\mu\text{m}$ , the magnetization intensity and magnetic susceptibility of particle decreased with the decrease of particle size, while remanence and coercivity of particle increased correspondingly.

**Key words:** oolitic hematite; suspension roasting; Mössbauer spectrum; magnetization intensity; magnetic susceptibility

鲕状赤铁矿是一种重要的铁矿存在形式, 广泛分布于美国、加拿大、法国、巴基斯坦、中国等国

收稿日期: 2014-05-15

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAB14B02); 国土资源部地质调查项目(12120113087600)。

作者简介: 王 儒(1987-), 男, 山东菏泽人, 东北大学博士研究生; 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授, 博士生导师。

家<sup>[1]</sup>. 鲕状赤铁矿储量巨大, 目前我国已探明储量达 37.2 亿 t<sup>[2]</sup>. 鲕状赤铁矿是目前世界公认的最难选铁矿石类型之一, 由于其嵌布粒度极细, 且经常与菱铁矿、鲕绿泥石和含磷矿物共生或相互包裹, 采用常规的重选、磁选、浮选方法很难获得满意的选别指标, 因此该类型铁矿资源基本没有得到利用<sup>[3]</sup>. 近年来, 我国钢铁企业对铁矿石需求不断增加, 针对鲕状赤铁矿的利用进行研究具有重要的意义.

目前国内外针对难选铁矿磁化焙烧进行了广泛的研究, 并取得了较好的选别指标<sup>[4-5]</sup>. 但传统磁化焙烧工艺存在着还原时间长、还原不均匀、能耗和成本高等问题, 严重制约该技术的应用与发展<sup>[6-7]</sup>.

悬浮焙烧是指细粒铁矿石在一定温度和还原性气氛下处于悬浮状态并快速地完成热质传递, 使弱磁性铁矿物还原为强磁性铁矿物. 与传统焙烧技术相比, 该技术具有焙烧时间短、热利用效率高、处理能力大等优点. 本文针对鲕状赤铁矿悬浮焙烧产品磁性变化规律进行研究, 以期为该技术的应用提供依据.

## 1 试验原料及试验方法

### 1.1 原料性质

试验所用矿石取自湖北宜昌, 矿石粒度为 -200 mm, 采用颚式破碎机和对辊破碎机将矿石破碎至 -3 mm, 然后用球磨机磨至 -0.074 mm 占 80%, 经干燥、混匀、缩分后制备试验所需矿样. 对该矿石进行化学成分分析, 由分析结果可知, 矿石中  $w(\text{TFe})$  为 46.31%,  $w(\text{FeO})$  为 3.85%, 矿石中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量较高, 质量分数分别为 20.14%、6.03%. 矿石中主要有害元素为 P, 质量分数为 1.25%.

为查明矿石中的矿物组成, 对该矿石进行 X 射线衍射分析, 矿石 X 射线衍射图谱如图 1 所示. 由图 1 可知, 矿石中铁主要以赤铁矿的形式存在, 且赤铁矿的特征衍射峰峰型尖锐, 说明结晶程度较好, 脉石矿物主要为石英、绿泥石、方解石、磷灰石.

矿石的磁化强度及比磁化率随磁场强度的变化如图 2 所示. 结果表明矿石的磁化强度和磁场强度呈线性关系, 随磁场强度的增加而增加, 未达到磁饱和, 表明矿石呈弱磁性. 比磁化率随磁场强度的增加首先减小随后趋于稳定, 在磁场强度为 80 kA/m

时, 矿石的比磁化率为  $5.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

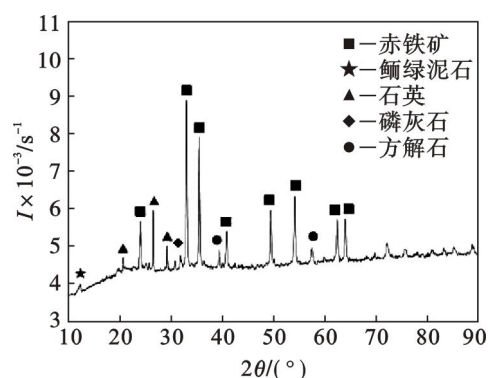


图 1 矿石 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD analysis results of iron ore samples

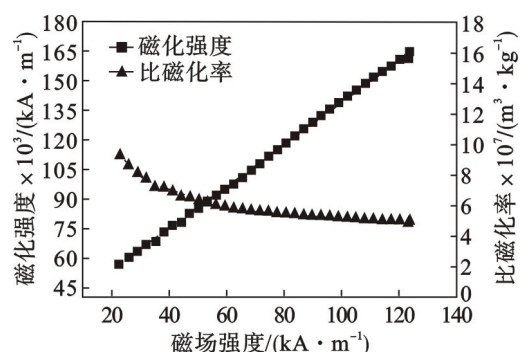


图 2 鲕状赤铁矿磁性分析

Fig. 2 Magnetic properties analysis of oolitic hematite

### 1.2 试验装置与试验方法

该悬浮焙烧装置由气体输送系统、给料系统、悬浮焙烧炉、电加热与温度控制系统、物料收集系统、除尘系统等部分组成. 在气体管道、悬浮焙烧炉及出料装置中均装有气体流量计和压力表以监测该点的流量和压力. 另外在悬浮焙烧炉和出料系统中还装有热电偶以检测反应过程中温度的变化. 该装置的加热方式为电加热, 通过温度控制系统对温度进行控制. 悬浮焙烧炉系统设备联系图如图 3 所示.

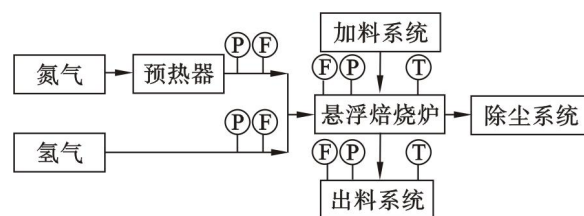


图 3 悬浮焙烧炉系统设备联系图

Fig. 3 Device connection diagram of suspension roasting furnace

采用荷兰 Panalytical 公司的 PW3040 型 X 射线衍射仪对物料的物相组成进行分析, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 镍滤波, 扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描速

度  $12^\circ/\text{min}$ . 采用美国 Lake Shore 公司的 7410 型振动样品磁强计对物料的磁性进行分析. 采用透射式穆斯堡尔谱仪测量物料的穆斯堡尔谱,  $\gamma$  射线源为 Pd 基的  $^{57}\text{Co}$ ,  $I_n = 0.194 \text{ mm/s}$ , 室温下无反冲分数  $f = 0.66$ , 试验谱的速度由室温下的  $\alpha\text{-Fe}$  进行速度标定, 并用 MSU8 程序进行拟合, 拟合精度为  $\chi^2 \rightarrow 0$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原温度对磁性的影响

还原温度对铁矿石的还原反应速率有着重要的影响, 升高温度可提高反应速率, 但温度过高易导致过还原现象的产生<sup>[8]</sup>. 不同还原温度下还原物料的磁化强度和比磁化率与磁场强度的关系如图 4 所示. 不同还原温度下还原物料的 X 射线衍射图谱如图 5 所示.

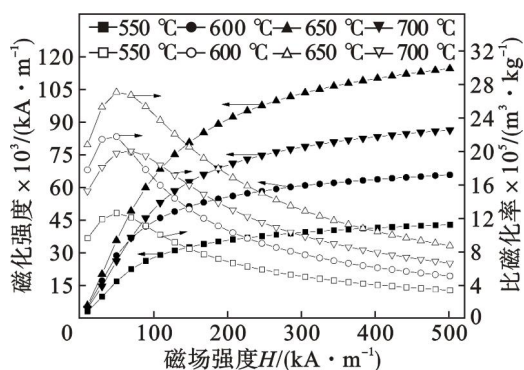


图 4 还原温度对还原物料磁性的影响

Fig. 4 Effect of reduction temperature on magnetic properties of reduced iron ore

由图 4 可知, 不同还原温度下还原物料的磁化强度均随外加磁场的增加迅速变大, 随后趋于平稳, 达到磁饱和; 比磁化率随外加磁场的增加而迅速增加, 在磁场强度为  $48 \text{ kA/m}$  左右时达到最大值, 继续增加磁场强度, 比磁化率逐渐减小, 呈典型的强磁性矿石特性. 表明鲕状赤铁矿经悬浮焙烧后转变为强磁性铁矿物, 磁性显著增加. 还原物料的磁化强度和比磁化率随还原温度的升高而逐渐增加, 在还原温度为  $650^\circ\text{C}$  时达到最大值, 继续升高还原温度则明显减小. 由图 5 可知, 还原温度由  $550^\circ\text{C}$  升至  $650^\circ\text{C}$  时, 还原物料 X 射线图谱中磁铁矿的衍射峰逐渐增多, 表明提高还原温度可促进反应 (1) 的进行. 当焙烧温度升至  $700^\circ\text{C}$  时, 还原物料的 X 射线图谱中出现浮氏体的特征峰, 表明由还原生成的磁铁矿与  $\text{H}_2$  发生了反应 (2), 产生过还原现象, 导

致还原物料的磁性降低. 根据分析可知, 还原物料的磁性与物料中强磁性矿物的含量呈正比关系, 物料的磁性越强, 物料中强磁性铁矿物的含量也就越高.

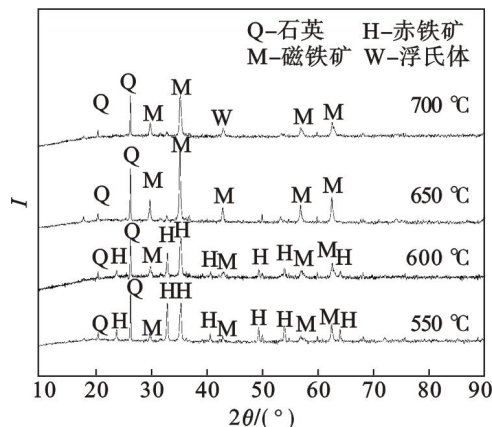
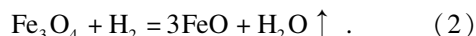


图 5 不同还原温度还原物料的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the reduced iron ore at different reduction temperatures



### 2.2 还原时间对磁性的影响

为查明还原时间对还原物料磁性的影响, 在还原温度为  $650^\circ\text{C}$  时, 对鲕状赤铁矿进行不同还原时间悬浮焙烧试验研究. 不同还原时间下还原物料的磁化强度和比磁化率与磁场强度的关系如图 6 所示. 不同还原时间下还原物料的 X 射线衍射图谱如图 7 所示. 由图 6 可知, 当还原时间由  $4 \text{ s}$  延长至  $8 \text{ s}$  时, 在磁场强度为  $48 \text{ kA/m}$  时, 还原物料的比磁化率由  $2.85 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$  增至  $3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ , 增长幅度较大, 继续延长还原时间增长幅度较小. 由图 7 可知, 随着还原时间的延长, 还原物料中 X 射线衍射图谱发生了明显的变化, 赤铁矿的衍射峰逐渐减少, 而磁铁矿的衍射峰则随之增多. 从还原时间  $8 \text{ s}$  开始, 还原物料 X 射线衍射图谱中赤铁矿的衍射峰已经消失, 图谱中仅

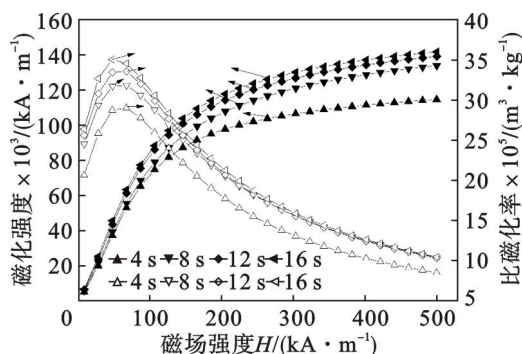


图 6 不同还原时间对物料磁性的影响

Fig. 6 Effect of reduction time on magnetic properties of reduced iron ore



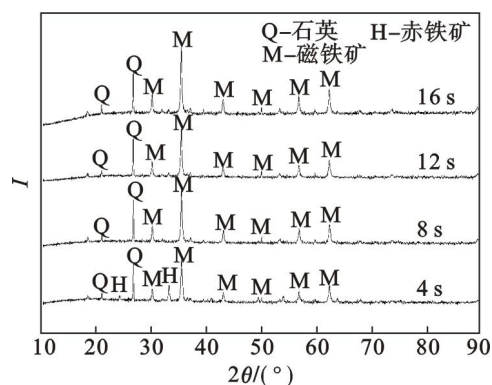


图7 不同还原时间还原物料的X衍射图谱

Fig. 7 XRD patterns of the reduced iron ore at different reduction time

有石英和磁铁矿的衍射峰,表明三方晶系的赤铁矿与  $H_2$  发生反应(1)转变为反尖晶石型的磁铁矿,延长还原时间有利于还原反应的进行。

### 2.3 氧化温度对磁性的影响

$\gamma-Fe_2O_3$  是亚铁磁性矿物,与  $\alpha-Fe_2O_3$  的化学成分相同,但磁性和晶体结构与磁铁矿相似<sup>[9]</sup>. 磁铁矿在低温下可氧化成  $\gamma-Fe_2O_3$ ,由于该反应为放热反应,在反应的过程中可释放出大量的热,如将这些热量加以利用可以达到节省能源的目的. 但该反应对温度较为敏感,温度过高  $\gamma-Fe_2O_3$  易转变为  $\alpha-Fe_2O_3$ <sup>[10]</sup>. 基于利用此热量的目的,将悬浮焙烧后进入出料装置的还原物料在氮气保护下冷却至一定温度,然后通入空气使还原生成的  $Fe_3O_4$  氧化为  $\gamma-Fe_2O_3$ . 为探明氧化温度对物料磁性的影响,分别在不同氧化温度下进行还原物料的氧化试验. 不同氧化温度下物料的磁化强度和比磁化率与磁场强度的关系如图8所示. 氧化温度为 350 °C 和 400 °C 时物料的穆斯堡尔谱如图9所示.

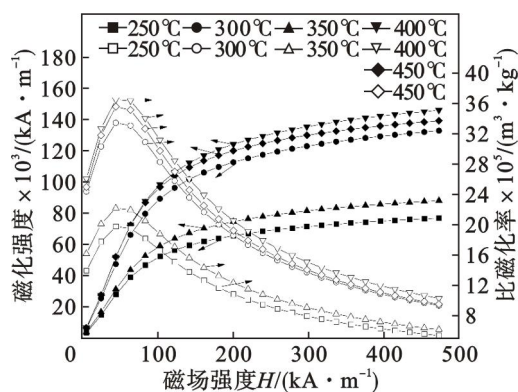


图8 氧化温度对焙烧物料磁性的影响

Fig. 8 Effect of oxidation temperatures on magnetic properties of roasted iron ore

由图8可知,当氧化温度由 250 °C 升至

350 °C 时,物料的比磁化率随之降低,由  $3.64 \times 10^{-4} m^3/kg$  减小为  $3.33 \times 10^{-4} m^3/kg$ ,但变化不大. 当氧化温度继续升高,物料的比磁化率显著减小,在氧化温度为 450 °C 时,物料的比磁化率仅为  $1.97 \times 10^{-4} m^3/kg$ . 由图9a可知,在氧化温度为 350 °C 时,物料的穆斯堡尔谱由  $Fe_3O_4$ 、鲕绿泥石、 $\gamma-Fe_2O_3$  的亚谱叠加而成,表明还原物料中部分  $Fe_3O_4$  被氧化成  $\gamma-Fe_2O_3$ ,升高温度可促进  $\gamma-Fe_2O_3$  的生成. 由图9b可知,在氧化温度为 400 °C 时,物料的穆斯堡尔谱由  $Fe_3O_4$ 、鲕绿泥石、 $\alpha-Fe_2O_3$  的亚谱叠加而成,表明氧化温度过高导致  $Fe_3O_4$  转变为  $\alpha-Fe_2O_3$ ,从而导致焙烧物料磁性明显降低.

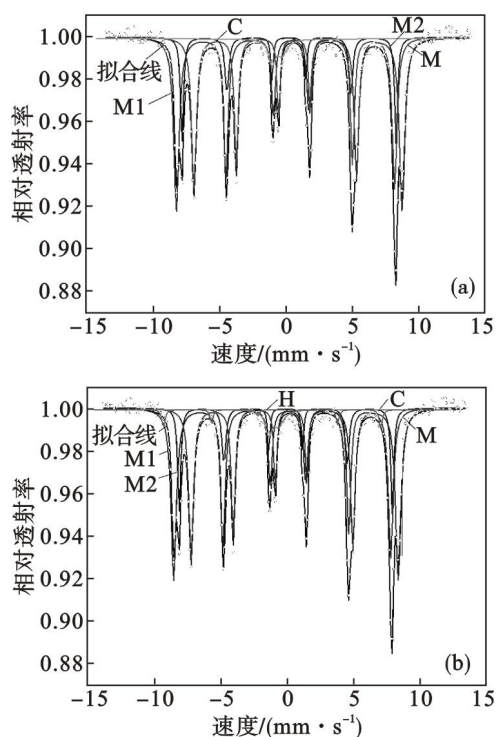


图9 不同氧化温度下物料的穆斯堡尔谱

Fig. 9 Mössbauer spectrum of material at different oxidation temperatures

H—赤铁矿; C—鲕绿泥石; M— $\gamma-Fe_2O_3$ ;  
M1—磁铁矿 A; M2—磁铁矿 B.  
(a)—350 °C; (b)—400 °C.

### 2.4 颗粒粒度对磁性的影响

为了研究颗粒粒度对焙烧物料磁性的影响,分别针对焙烧物料中不同粒度颗粒的磁性进行分析,分析结果如图10所示,不同粒度颗粒的矫顽力和剩磁如图11所示. 由图10可知,当颗粒粒度小于  $15 \mu m$  时物料的磁化强度和比磁化率显著减小,而矫顽力和剩磁则随之增加. 这是由于当物料粒度较大时颗粒的磁性是由磁畴壁的移动和磁畴的转动产生的,其中以磁畴壁的移动为主. 而粒

度减小到一定尺寸时,颗粒的磁性则由磁畴的转动产生. 由于磁畴的转动所需要的能量比磁畴壁的移动要大得多. 所以当颗粒粒度小于  $15\ \mu\text{m}$  时,物料的磁化强度和比磁化率随之减小,而矫顽力则随之增加.

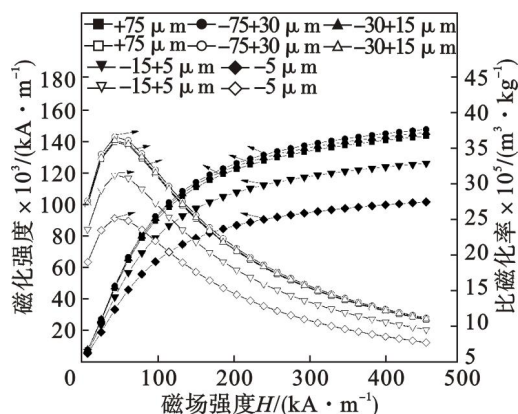


图 10 颗粒粒度对磁性的影响

Fig. 10 Effect of particle size on magnetic properties

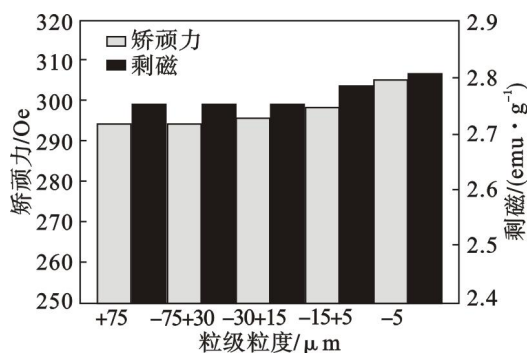


图 11 颗粒粒度对剩磁和矫顽力的影响

Fig. 11 Effect of particle size on coercivity and remanence

### 3 结 论

1) 原矿中主要有价元素为铁,主要以赤铁矿的形式存在,TFE 品位为 46.31%,脉石矿物主要为石英、鲕绿泥石、方解石,磷的质量分数为 1.25%. 该原矿中的铁矿物为弱磁性铁矿物,矿石的比磁化率较小.

2) 当还原温度为  $550 \sim 650\ ^\circ\text{C}$  时,还原物料的磁化强度和比磁化率随还原温度的升高而升高,超过  $700\ ^\circ\text{C}$  后则随之降低. 延长还原时间可提高还原物料的磁化强度和比磁化率. 弱磁性铁矿石经悬浮焙烧后磁化强度和比磁化率显著提高,

由弱磁性铁矿物转变为强磁性铁矿物,焙烧物料的磁性物料中强磁性矿物的含量呈正比关系.

3) 经悬浮焙烧后的物料在空气中可氧化生成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,氧化温度对磁铁矿氧化影响较大,在氧化温度为  $350\ ^\circ\text{C}$  时焙烧物料中  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的含量最高. 焙烧物料颗粒粒度小于  $15\ \mu\text{m}$  时,颗粒的磁化强度和比磁化率随之降低,矫顽力和剩磁则随之升高.

### 参考文献:

- [1] Sun Y S, Han Y X, Gao P, et al. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20(5): 411–419.
- [2] 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*, 2011, 26(2): 176–181.
- [3] Song S X, Ernesto F C, Alejandro L V. Formation of microfractures on an oolitic iron ore under microwave treatment and its effect on selective fragmentation [J]. *Powder Technology*, 2013, 243: 155–160.
- [4] 王成行, 童雄, 孙吉鹏. 某鲕状赤铁矿磁化焙烧—磁选试验研究 [J]. *金属矿山*, 2009(5): 57–59.  
(Wang Cheng-hang, Tong Xiong, Sun Ji-peng. Research on the magnetizing roasting and magnetic separation of an oolitic hematite ore [J]. *Metal Mine*, 2009(5): 57–59.)
- [5] 朱德庆, 赵强, 邱冠周, 等. 安徽褐铁矿的磁化焙烧—磁选工艺 [J]. *北京科技大学学报*, 2010, 32(6): 713–718.  
(Zhu De-qing, Zhao Qiang, Qiu Guan-zhou, 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.)
- [6] Li M, Peng B, Chai L Y, et al. Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 222(8): 237–238.
- [7] Li Y, Zhu T. Recovery of low grade hematite via fluidized bed magnetizing roasting: investigation of magnetic properties and liberation characteristics [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2012, 39(2): 112–120.
- [8] Uwadiae G. Magnetizing reduction of iron ores [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1992(11): 1–19.
- [9] Jacob J, Khadar M A. VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322(6): 614–621.
- [10] Randrianantoandro N, Mercier A M, Hervieu M, et al. Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling [J]. *Materials Letters*, 2011, 47(3): 150–158.