

doi : 10.3969/j.issn.1005-3026.2016.05.023

煤种对钛磁铁矿直接还原-磁选钛铁分离的影响

高恩霞,孙体昌,于春晓,刘志国

(北京科技大学 土木与环境工程学院,北京 100083)

摘 要: 研究了烟煤和无烟煤对海滨钛磁铁矿直接还原-磁选钛铁分离的影响机理. 结果表明,在试验用量范围内,两种煤对还原铁指标的影响规律相近,煤用量低时钛磁铁矿还原不充分. 随煤用量增加,被还原的金属铁越来越多,但粒度较小,与其他颗粒嵌布紧密,因此还原铁 Fe 品位低, TiO_2 品位高,铁回收率则先提高后基本不变. 所有煤用量下所得金属铁颗粒均纯净. 和无烟煤相比,烟煤固定碳较低,还原气氛较弱,但灰分较高,有利于金属铁颗粒的聚集长大,因此相同用量的烟煤为还原剂时,焙烧矿中金属铁颗粒较少,但粒度较大,还原铁中 Fe 品位较高,铁回收率较低, TiO_2 品位较低.

关键词: 海滨钛磁铁矿; 烟煤; 无烟煤; 直接还原; 钛铁分离

中图分类号: TD 925; TF 556 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)05-0716-05

Effects of Coal Types on the Separation of Iron and Titanium in Titanomagnetite by Direct Reduction-Magnetic Separation

GAO En-xia, SUN Ti-chang, YU Chun-xiao, LIU Zhi-guo

(School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China. Corresponding author: SUN Ti-chang, professor, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn)

Abstract: The influence of bitumite and anthracite on separation of Ti and Fe from beach titanomagnetite ore in the process of direct reduction-magnetic separation was investigated. The experimental results showed that the effects of bitumite and anthracite on iron reduction were similar during the range of experimental dosages. The reduction of titanomagnetite was insufficient when the coal dosages were not enough. With increasing dosages of coals, the quantity of reduced metallic iron increased in the roasted ore but the iron particles became smaller and were embedded closely with other mineral particles, leading to low Fe grade, high TiO_2 grade in the product. The metallic iron particles obtained by reduction roasting under the experimental conditions were pure. Compared with the same dosages of anthracite, the reducing atmosphere obtained by using bitumite with less content of fixed carbon was weaker but higher ash content of bitumite was good for the growth of metallic iron particles. Hence, the quantity of metallic iron was less but size of particle was larger in the roasted ore. So the direct-reduction iron (DRI) obtained by bitumite had higher Fe grade, lower iron recovery and lower TiO_2 grade than that produced by anthracite.

Key words: beach Titanomagnetite; bitumite; anthracite; direct reduction; titanium and iron separation

进入 21 世纪以来,钢铁工业发展迅猛,铁矿石作为钢铁生产的原料,其需求量日益增加. 海滨砂矿是世界上多种矿产品的重要来源,储量丰富,其金属砂矿中钛磁铁矿储量为 82 400 万吨,仅次于钛铁矿^[1]. 海滨钛磁铁矿可以作为铁矿石的来

源,且其中 TiO_2 品位较高,具有较高利用价值.

目前对海滨砂矿的利用有很多研究. 有学者^[2]采用磁选、重选等传统选矿工艺进行了研究,但得到的铁精矿一般 Fe 品位低于 60%,且 TiO_2 品位高于 9%. 此类产品不仅影响铁精矿的

收稿日期: 2014-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474018)

作者简介: 高恩霞(1991-),女,山东临沂人,北京科技大学博士研究生;孙体昌(1958-),男,河北保定人,北京科技大学教授,博士生导师.

利用,也造成了钛资源的浪费.高本恒等^[3]采用直接还原焙烧-磨矿磁选的工艺处理印尼某海滨砂矿精矿,此工艺得到的粉末铁中 TiO₂ 品位仍较高(16%).作者也对海滨钛磁铁矿直接还原-磁选钛铁分离工艺进行了研究,结果表明,直接还原-磁选工艺可以使钛铁分离,但必须同时添加还原剂和添加剂^[4].

研究发现,在煤基直接还原-磁选工艺中,煤种及其用量对还原铁指标的影响较大.张清岑等^[5]的研究表明,在煤基直接还原焙烧过程中对煤的质量有一定的要求,特别要求煤的反应性良好、挥发分适中、灰分尽量低.有学者^[6-7]研究了煤种对多种矿石的还原焙烧过程的影响,结果表明不同性质的煤及用量在还原焙烧过程中影响较大,不仅影响铁矿石的还原,还影响金属铁颗粒的成核与长大.但是关于煤种对海滨钛磁铁矿直接还原影响的研究很少,因此有必要深入研究不同煤种及用量对钛磁铁矿直接还原钛铁分离的影

响.本文选择煤质差别较大的烟煤和无烟煤为还原剂,研究烟煤和无烟煤对海滨钛磁铁矿直接还原-磁选钛铁分离效果的影响及机理.

1 试验原料与方法

试验所用原料为印尼某海滨钛磁铁矿(以下称为原矿),其 Fe 和 TiO₂ 的品位分别为 51.85% 和 11.33%.有用矿物主要为钛磁铁矿,少量钛铁矿,脉石矿物主要是橄榄石和石英等,S、P 品位均较低,不含 V.其具体性质及详细试验方法见文献[4].

研究用煤为宁夏某烟煤和无烟煤,煤质分析如表 1 所示.由表 1 可知,两种煤性质差异较大,无烟煤的固定碳较烟煤高,灰分和挥发分较烟煤低.两种煤灰分的主要化学成分均为 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO 和 CaO,且烟煤灰分中各组分质量分数均高于无烟煤.

表 1 试验用煤煤质分析(空干基,质量分数)

Table 1 Analysis of the coal used in the experiments (dry basis, mass fraction) %

煤种	固定碳 (FC)	挥发分 (V)	水分 (M)	灰分(A)						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	其他	小计
烟煤	45.81	24.86	11.77	5.12	4.82	2.05	1.03	3.69	0.86	17.56
无烟煤	88.20	6.54	0.90	1.13	0.58	0.89	0.40	0.96	0.40	4.36

本文以还原铁的 Fe 品位、铁回收率和 TiO₂ 品位作为直接还原-磁选钛铁分离效果的评价指标.还原铁中 Fe 品位可以体现出还原焙烧得到的金属铁的量,TiO₂ 品位可以反映经磨矿-磁选后钛铁分离的效果.

将在不同条件下所得的焙烧矿分成两份:一份用 X 射线衍射(XRD)分析矿物成分的变化;另一份制成光片,进行扫描电镜(SEM)分析,观察微观结构变化.所用仪器见文献[7].

2 结果与讨论

2.1 煤种及其用量对直接还原-磁选的影响

为考察不同煤种对直接还原-磁选效果的影响,分别以烟煤和无烟煤为还原剂,用量范围相同,研究其对还原铁中 Fe 品位、铁回收率和 TiO₂ 品位的影响,结果见图 1.

从图 1 可以看出,烟煤和无烟煤对直接还原-磁选效果的影响有差别,但影响规律相同.在试验范围内,随煤用量的增加,还原铁中 Fe 品位逐渐降低(见图 1a),铁回收率先提高后基本不变

(见图 1a),TiO₂ 品位则逐渐提高(见图 1b).当煤用量为 10% 时,烟煤和无烟煤为还原剂得到的还原铁 Fe 品位分别为 91.56% 和 89.81%,铁回收率分别为 77.43% 和 84.09%,TiO₂ 品位分别为 0.81% 和 1.90%;当煤用量增加到 40% 时,烟煤和无烟煤为还原剂得到的还原铁 Fe 品位分别为 85.70% 和 84.08%,铁回收率分别为 95.20% 和 98.11%,TiO₂ 品位分别为 3.33% 和 4.90%.即以烟煤为还原剂得到的还原铁 Fe 品位高于无烟煤,铁回收率低于无烟煤,但 TiO₂ 品位也低于无烟

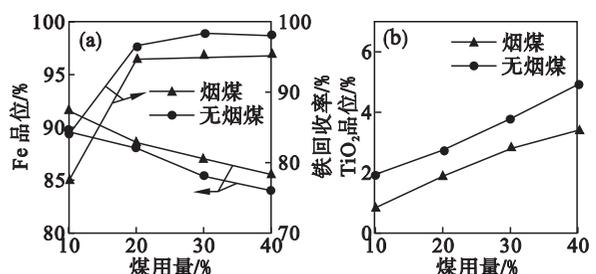
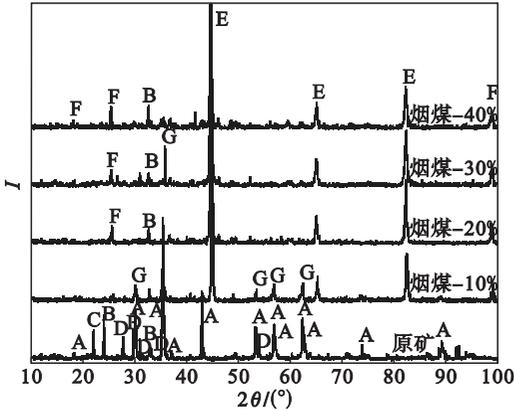


图 1 煤种类及用量对直接还原-磁选效果的影响对比
Fig. 1 Effects of coal types and dosages on the direct reduction-magnetic separation

(a)—Fe 品位, Fe 回收率; (b)—TiO₂ 品位.

煤、铁回收率与 TiO_2 品位呈正比关系,说明煤的成分对直接还原-磁选的影响较大。

为查明其影响机理,采用 XRD 和 SEM 对不同条件下得到的焙烧矿进行分析。



A: 钛磁铁矿 ($\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$); B: 钛铁矿 (FeTiO_3); C: 石英 (SiO_2); D: 橄榄石 ($\text{Mg}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}(\text{SiO}_4)$); E: 金属铁 (Fe); F: 铁板钛矿 (Fe_2TiO_5); G: 钛铁矿物 ($\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$); H: 辉石 ($\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$)

图 2 焙烧矿 XRD 图谱对比

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of roasted ore obtained

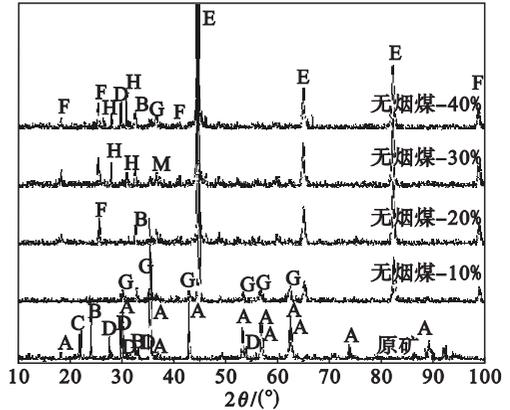
由图 2 可知,不同煤种及用量对焙烧矿的矿物组成影响较大。在煤用量为 10% 时,烟煤和无烟煤为还原剂所得焙烧矿中主要为金属铁(E)和钛铁矿物(G)(成分为 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$,为方便说明,本文中称 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$ 称为钛铁矿物),少量钛铁矿(B)和铁板钛矿(F);随煤用量增加,铁板钛矿的衍射峰逐渐增强,钛铁矿的衍射峰则逐渐减弱。烟煤用量 30% 和 40% 时焙烧矿与 20% 相比,矿物种类差别不大,但无烟煤差别较大;当无烟煤用量 30% 时,出现辉石。

对比不同煤用量时焙烧矿的 XRD 图谱还可以发现,当煤用量较少时,XRD 图谱中有钛铁矿的衍射峰存在,说明此时还原不足,有部分钛铁矿中的铁还原不充分。随煤用量的增加,钛铁矿的衍射峰逐渐减弱,但没有完全消失,说明被还原的金属铁越来越多,但即便还原气氛充足,仍有钛铁矿中的铁未被还原为金属铁。

由 XRD 分析可知,随煤用量的增加,还原得到的金属铁越来越多,可能是还原气氛增强的结果;当煤用量增加到一定值时,还原气氛足够还原其中的金属铁,继续增加煤用量,还原得到的金属铁的量趋于稳定,因此随煤用量增加,还原铁的铁回收率先增加后基本保持不变。相同煤用量时,烟煤的固定碳含量较无烟煤低,产生的还原气氛也较弱,因此烟煤为还原剂得到的还原铁回收率低于无烟煤,这与图 1 的结果是一致的。但煤种对还原铁 Fe 品位和 TiO_2 品位的影响机理尚未说明,为说明其机理,对不同焙烧矿进行了 SEM 分析。

2.2 不同煤种及用量时焙烧矿的 XRD 分析

烟煤和无烟煤不同用量时焙烧矿 XRD 分析结果见图 2。



2.3 不同煤种及用量时焙烧矿的 SEM 分析

不同煤种及用量的焙烧矿 SEM 分析结果如图 3 所示,其中原矿的 SEM 照片作为参照。

从原矿的显微照片(见图 3a)中可以看出,原矿中钛磁铁矿颗粒较小且颗粒单体解离度较低(图 3a 中 1 点)。经还原焙烧后,钛磁铁矿颗粒形状基本不变,但成分发生变化,出现了金属铁颗粒(图 3b 中 2 点),对其进行能谱分析,没有其他元素,说明被还原的金属铁颗粒纯净。由图 3 可看出,焙烧矿中主要有三类矿物,最亮的为金属铁(图 3b 中 2 点),灰白色的为一定条件下生成的钛铁矿物(图 3b 中 3 点、图 3c 中 4 点),颜色较深的为硅酸盐矿物(图 3c 中 5 点、图 3h 中 6 点)。

有研究提出^[8-9],金属铁颗粒长大的过程是铁离子通过低熔点含铁矿物迁移到小的金属铁颗粒表面实现的。随煤用量的增加,还原气氛增强,导致生成的低熔点含铁矿物减少,阻碍了铁离子的迁移,不利于金属铁颗粒的长大。煤用量增加,还原得到的纯净的金属铁颗粒越来越多,但这些铁颗粒的聚集长大受到阻碍,因此还原铁的铁回收率提高,但金属铁颗粒粒度逐渐变小(图 3b ~ 图 3e、图 3f ~ 图 3i)。图 3 中,当煤用量较多时,焙烧矿中金属铁颗粒粒度较小,且与脉石矿物嵌布紧密,磨矿-磁选时不易分离,因此随煤用量的增加,还原铁的铁回收率降低。煤用量较多时得到的焙烧矿中,在金属铁颗粒之间有含钛矿物夹杂现象,在磨矿-磁选时易进入还原铁中,此时 TiO_2 品位较高,这与直接还原-磁选的结果是一致的。

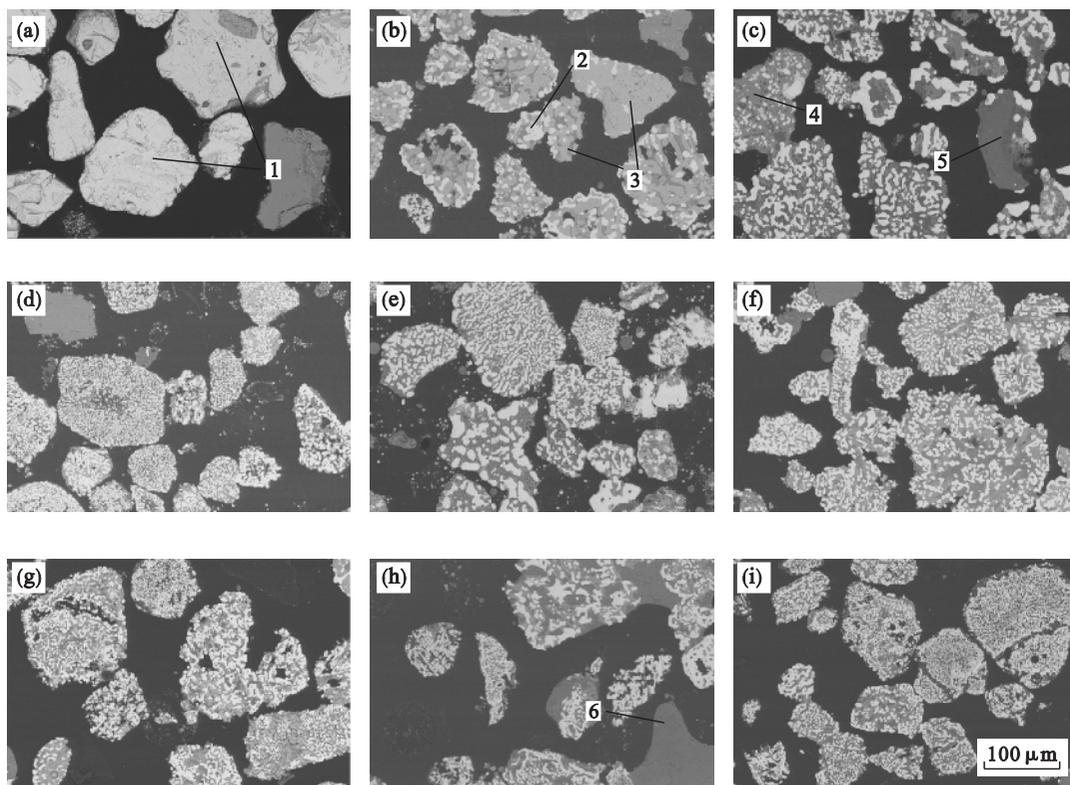


图 3 原矿、烟煤及无烟煤不同用量时焙烧矿 SEM 图像

Fig. 3 The SEM analysis of raw ore and roasted ore of the different dosages of bitumite and anthracite
 (a)—原矿 ;(b)—烟煤 10% ;(c)—烟煤 20% ;(d)—烟煤 30% ;(e)—烟煤 40% ;(f)—无烟煤 10% ;
 (g)—无烟煤 20% ;(h)—无烟煤 30% ;(i)—无烟煤 40% .

从图 3 可看出 ,煤用量相同时 ,烟煤和无烟煤得到的焙烧矿差异较大 . 为更清楚地观察不同焙

烧条件下得到的焙烧矿的差异 ,将烟煤和无烟煤用量为 10% 和 40% 的焙烧矿放大 ,如图 4 所示 .

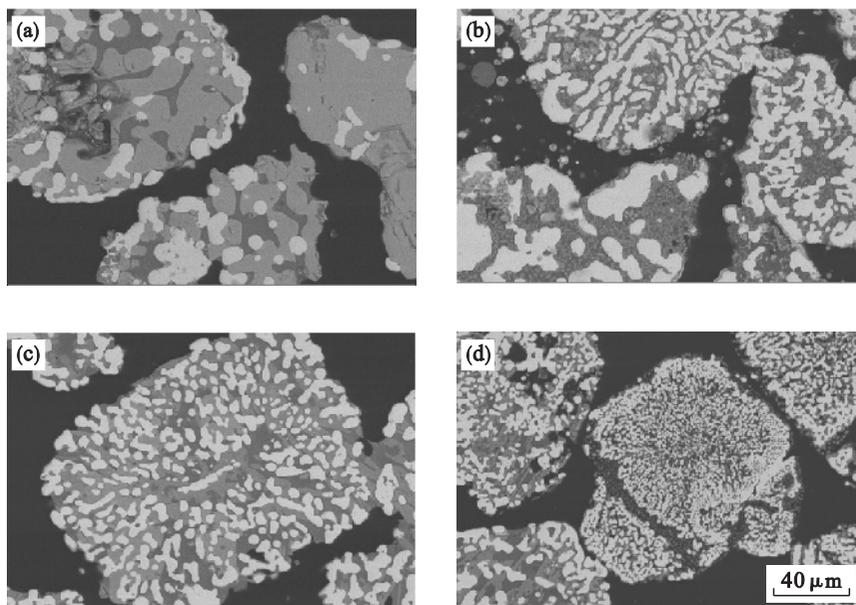


图 4 烟煤及无烟煤不同用量时焙烧矿 SEM 图像比较

Fig. 4 The SEM analysis of roasted ore of the different dosages of bitumite and anthracite
 (a)—烟煤 10% ;(b)—烟煤 40% ;(c)—无烟煤 10% ;(d)—无烟煤 40% .

从图 4 可看出 ,当煤用量相同时 ,以烟煤为还原剂得到的焙烧矿中金属铁颗粒较无烟煤少 ,但

金属铁颗粒粒度明显较大 .
 和无烟煤相比 ,烟煤的固定碳含量较低 ,当煤

用量相同时,烟煤的还原气氛弱于无烟煤,因此还原得到的金属铁少于无烟煤(图 4a - 图 4c、图 4b - 图 4d),经磨矿 - 磁选后铁回收率也较低,这与图 1 中的试验结果相一致。烟煤灰分较无烟煤高,而灰分的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO (见表 1),有研究提出,这些成分的加入,使焙烧矿的熔点降低^[10];在相同的焙烧温度下,生成的液相较多,有助于铁离子的迁移,有利于金属铁颗粒的聚集长大,因此烟煤为还原剂得到的焙烧矿中金属铁颗粒较大(图 4a - 图 4c、图 4b - 图 4d);在磨矿 - 磁选过程中,较大的金属铁颗粒易与其他颗粒分开,因此烟煤为还原剂得到的还原铁中 Fe 品位较高, TiO_2 品位较低,铁回收率与 TiO_2 品位呈正比关系,这与图 1 的试验结果一致。

3 结 论

1) 烟煤和无烟煤的用量对直接还原 - 磁选的影响规律相同,在试验用量范围内,随煤用量的增加,Fe 品位降低,铁回收率先提高后基本不变, TiO_2 品位提高。

2) 煤用量对直接还原 - 磁选的影响较大。当煤用量较少时,钛磁铁矿还原不充分,随煤用量增加,还原得到的金属铁增多,但生成的低熔点含铁矿物减少,不利于金属铁颗粒的聚集长大,且与脉石矿物嵌布紧密,导致还原铁中 Fe 品位降低,铁回收率提高后基本不变, TiO_2 品位提高。

3) 煤的组分对直接还原 - 磁选的影响较大。和无烟煤相比,烟煤固定碳低,产生的还原气氛弱,还原得到的金属铁少,但其灰分高,有助于生成低熔点的含铁矿物,有利于金属铁颗粒的聚集长大,因此还原铁中 Fe 品位高, TiO_2 品位较低。

参考文献:

[1] 刘国栋. 海洋矿产资源开发综述[J]. 有色金属(矿山部分), 1991(1) : 6 - 11.
(Liu Guo-dong. Review on the development of oceanic mineral resources[J]. *Nonferrous Metals(Mining Section)*, 1991(1) : 6 - 11.)

[2] 胡真, 张慧, 李汉文, 等. 印尼某海滨砂矿合理选矿工艺流程的研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(6) : 33 - 35.
(Hu Zhen, Zhang Hui, Li Han-wen, et al. Study on reasonable mineral processing flow sheet of a beach placer in indonesia[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2009, 29(6) : 33 - 35.)

[3] 高本恒, 王化军, 曲媛, 等. 印尼某海滨砂矿精矿直接还原 - 磨矿 - 磁选提铁试验研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5) : 44 - 46.
(Gao Ben-heng, Wang Hua-jun, Qu Yuan, et al. Experimental research on extracting iron from beach placer concentrate in indonesia by direct reduction-grinding-magnetic separation [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(5) : 44 - 46.)

[4] 高恩霞, 孙体昌, 徐承焱, 等. 基于还原焙烧的某海滨钛磁铁矿的钛铁分离[J]. 金属矿山, 2013(11) : 46 - 48.)
(Gao En-xia, Sun Ti-chang, Xu Cheng-yan, et al. Titanium and ferrum separation of a seaside titanomagnetite based on reduction roasting[J]. *Metal Mine*, 2013(11) : 46 - 48.)

[5] 张清岑, 邱冠周, 肖奇. 煤种对低品位铁矿煤基直接还原的影响[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(2) : 126 - 129.
(Zhang Qing-cen, Qiu Guan-zhou, Xiao Qi. Influence of different types of coal on low grade iron ore by direct reduction roasting[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1997, 28(2) : 126 - 129.)

[6] Li Y L, Sun T C, Zou A H, et al. Effect of coal levels during direct reduction roasting of high phosphorus oolitic hematite ore in a tunnel kiln[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2012, 22(3) : 323 - 328.

[7] Yu W, Sun T C, Cui Q, et al. Effect of coal type on the reduction and magnetic separation of a high-phosphorus oolitic hematite ore[J]. *ISIJ International*, 2015, 55(3) : 536 - 543.

[8] Li G H, Shi T M, Rao M J, et al. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 32(3) : 19 - 26.

[9] Jiang M, Sun T C, Liu Z G, et al. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 123(9) : 32 - 38.

[10] Chuang H C, Hwang W S, Liu S H. Effects of graphite, SiO_2 and Fe_2O_3 on the crushing strength of direct reduced iron from the carbothermic reduction of residual materials [J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(3) : 488 - 495.