

菱铁矿和褐铁矿球团制备技术研究¹

李骞, 杨永斌, 姜涛

中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 (410083)

E-mail: snt212@mail.csu.edu.cn

摘要: 对菱铁矿和褐铁矿精矿进行了造球、焙烧试验研究, 结果表明: 在菱铁精矿中配加褐铁矿的同时配加磁铁矿, 既可提高生球强度, 又可提高爆裂温度; 链篦机—回转窑焙烧该球团时, 操作难度大, 球团矿质量差; 采用烧结法焙烧菱铁矿和褐铁矿球团时, 因高温保持时间短而导致球团强度低, 配入磁铁矿后, 既延长了高温保持时间, 又提高了成品率、转鼓强度和抗压强度, 增加预热段可改善烧结指标; 用带式焙烧法焙烧菱铁矿和褐铁矿球团时, 获得了成品率为 98.26%、利用系数为 0.654 t/(m²·h)、转鼓强度为 80.65%和抗压强度为 1762 N/个的球团矿。该研究为我国储量丰富、但难焙烧的菱铁矿和褐铁矿的开发利用提供了新思路。

关键词: 钢铁冶金; 球团矿; 焙烧; 菱铁矿; 褐铁矿

中图分类号: TD927 **文献标识码:** A

随着钢铁行业的迅猛发展, 我国铁矿石的供需矛盾日益突出, 我国菱铁矿和褐铁矿的资源十分丰富^[1-2], 但这 2 种矿的铁品位较低, 烧损大, 因而很难直接用于烧结或炼铁。采用选矿工艺可以提高其品位^[3-4]。目前, 菱铁矿和褐铁矿精矿主要作为烧结原料使用, 但配加后会导致烧结矿产质量下降^[5-6]。菱铁矿和褐铁矿球团焙烧的最大特点是碳酸盐及结晶水的大量分解, 这不仅使生球在干燥过程中产生爆裂, 还大大降低了预热球的强度, 因而有关这 2 种矿的球团工业生产未见报道。

为此, 我们以菱铁矿和褐铁矿精矿为对象, 研究 2 种铁矿的成球性能, 在此基础上进行了链篦机—回转窑法、烧结法和带式烧结法焙烧球团的试验研究, 以期找到合理利用菱铁矿和褐铁矿资源的新方法。

1. 原料物化性能及研究方法

1.1 原料物化性能

表 1 是研究采用的几种原料的化学成分。从表 1 可以看出, 菱铁矿和褐铁矿的铁品位都较低, 这将会使球团矿的品位偏低。菱铁矿的钙、镁含量比较高。菱铁矿和褐铁矿的烧损都大, 分别达到 34.76%和 12.75%。菱铁矿的烧损主要由碳酸铁的分解引起的, 差热和热重分析表明, 碳酸铁的分解在 500~600 °C 下即可进行, 这会使得球团结构受到破毁, 降低预热球的强度, 而且还可能使球团在预热过程中产生裂纹甚至爆裂。褐铁矿的烧损主要是由结晶水的分解引起的, 差热和热重分析表明, 褐铁矿中结晶水的分解温度为 274 °C。因此在球团生产中, 褐铁矿中结晶水的分解主要在干燥过程中完成, 这将使干球强度在一定程度上受到影响, 更重要的是生球的爆裂温度将因此而下降。从粒度组成看, 2 种矿-0.074 mm 粒级都在 70%左右(见表 2)。2 种矿的静态成球性比较大(见表 3), 属于优等成球性, 相对而言, 褐铁矿的成球性比菱铁矿还要好。为了对比研究, 还引入了磁铁矿和赤铁矿, 2 种矿的铁品位比较高。膨润土的蒙脱石含量较低(见表 4)。

¹本课题得到国家杰出青年科学基金(50725416)的资助。

表 1 原料化学成分 /%
Tab. 1 Chemical composition of raw materials /%

原料	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P	S	Ig
菱铁矿	38.35	43.98	4.52	0.78	4.98	2.79	—	—	0.038	0.32	34.76
褐铁矿	55.36	1.16	4.64	0.65	0.32	0.47	—	—	0.005	0.004	12.75
磁铁矿	66.7	27.97	3.20	0.84	1.25	1.15	—	—	0.015	0.290	1.25
赤铁矿	68.41	0.48	1.60	0.38	0.30	0.31	—	—	0.047	—	—
膨润土	—	—	64.08	16.85	2.84	3.96	0.50	1.25	—	—	11.04

表 2 菱铁矿和褐铁矿的粒度组成 /%
Tab. 2 Grain composition of siderite and limonite /%

原料	+0.074 mm	-0.074 mm~+0.044 mm	-0.044 mm
菱铁矿	30.24	13.63	56.13
褐铁矿	26.92	10.60	62.48

表 3 菱铁矿和褐铁矿的其它物理性能
Tab. 3 Ballability of siderite and limonite

原料	分子水 / %	毛细水 / %	毛细水迁移速度 (mm·min ⁻¹)	成球性指数
菱铁矿	8.22	16.09	0.029	1.03
褐铁矿	10.89	19.07	0.261	1.33

表 4 膨润土的物理性能
Tab. 4 Physical performance of bentonite

胶质价 / %	膨胀容/(mL·g ⁻¹)	吸水率 / %	蒙脱石含量 / %	-0.074 mm / %
100	8.7	228.1	69.4	100

1.2 研究方法

造球盘直径为 Φ1 000 mm，转速为 25 r/min。烧结法焙烧试验包括生球混煤、布料、干燥、预热、点火和焙烧环节，烧结杯内径为 Φ150 mm，高 650 mm。带式焙烧法采用烧结杯模拟，生球不混煤，完全由点火器燃气供热，包括布料、干燥、预热、焙烧、均热、冷却等过程。回转窑试验中，球团的干燥、预热在 Φ300 mm 干燥预热杯中进行，焙烧在 Φ300 mm 回转窑中进行。并采用 Labor Lux 12 PDL 型偏反两用显微镜等现代微观检测仪器设备对成品球进行了矿相研究。

2. 结果与讨论

2.1 造球试验研究

试验条件为膨润土用量 2.5%，造球时间为 9 min。研究了以菱铁矿为基础，配加褐铁矿和磁铁矿对造球的影响，试验结果见表 5。

表 5 不同配矿条件下的造球试验研究
Tab. 5 Results of balling at different ore proportioning

菱铁矿/%	褐铁矿/%	磁铁矿/%	落下强度 /(次·(0.5m) ⁻¹)	抗压强度 /(N·个 ⁻¹)	爆裂温度 /°C
100	0	0	2.8	19.2	370
70	30	0	4.8	20.1	348
50	50	0	8.2	21.4	310
70	0	30	2.7	20.8	410
50	0	50	2.4	21.5	417
30	0	70	1.8	22.4	470
60	20	20	3.9	19.6	430

由表 5 可以看出, 单独用菱铁矿造球, 生球强度和爆裂温度均比较低, 在 2.5% 的膨润土用量下, 落下强度只有 2.8 次/0.5m, 爆裂温度为 370 °C。添加部分褐铁矿, 可以起到强化生球强度的作用, 但爆裂温度下降。由于褐铁矿的成球性比菱铁矿好, 因而配加褐铁矿有利于生球强度的提高, 但是, 由于褐铁矿含有大量结晶水, 在干燥过程中激烈分解释放水蒸气, 会导致爆裂温度下降。在菱铁矿中配加部分磁铁矿, 可以起到提高爆裂温度的作用, 且爆裂温度随着磁铁矿配比的增加而提高; 但随着磁铁矿配比的增加, 生球的落下强度呈下降趋势。在菱铁矿中配加褐铁矿的同时, 添加磁铁矿既提高了生球爆裂温度又保证了生球强度。在菱铁矿、褐铁矿和磁铁矿配比为 60:20:20 时, 生球落下强度达到 3.9 次/0.5m, 爆裂温度为 430 °C。

2.2 链篦机—回转窑焙烧试验研究

菱铁矿和褐铁矿配比为 70:30, 膨润土用量为 2.5%, 干燥温度为 250 °C, 时间为 3 min; 预热 I 段温度为 600 °C, 时间为 5 min, 预热 II 段时间为 10 min; 焙烧温度为 1 250 °C、时间为 15 min。在以上条件下, 进行了预热 II 段温度对回转窑焙烧影响的研究, 结果见表 6。

表 6 回转窑焙烧试验研究
Tab. 6 Roasting results of rotary kiln

预热 II 温度/°C	耐磨指数/%	预热球强度/(N·个 ⁻¹)	焙烧球强度/(N·个 ⁻¹)
900	37.0	74	1 671
980	12.2	137	1 310
1 050	9.2	382	1 137

从表 6 可以看出, 虽然随着预热温度的提高, 预热球强度和耐磨指数有所提高, 但均比较差, 即使预热温度达到 1 050 °C, 预热球抗压强度仍然只有 382 N/个, 而耐磨指数仍旧高达 9.2%, 强度低, 耐磨指数高可能会导致回转窑严重结圈。另外, 随着预热温度的增加, 回转窑焙烧球的强度下降, 这表明预热和焙烧形成了矛盾, 在实际操作上具有较大的难度。

2.3 烧结机焙烧试验研究

用烧结机焙烧球团是中南大学近年来开发的球团矿生产新工艺。该工艺用磁铁矿和赤铁矿生产酸性氧化球团均已获得成功。本试验也采用该工艺对菱铁矿和褐铁矿制备球团进行研究。

膨润土用量为 2.5%, 生球布到烧结杯中以后, 先在温度为 250 °C、负压为 4 kPa 的条件下干燥 3 min, 然后在 1 150 °C、负压为 4 kPa 下点火 3 min, 焦粉用量为 4.5%。在以上

条件下,进行了球团烧结机焙烧试验研究,结果见表7。

表7 不同配比下球团烧结机焙烧试验研究
Tab. 7 Roasting results of sintering at different ore proportioning

菱铁矿 :褐铁矿 :磁铁矿	烧结速度 (mm·min ⁻¹)	利用系数 /(t·m ² ·h)	成品 率/%	转鼓 强度 /%	抗压强度 (N·个 ⁻¹)	FeO /%	烧结负 压/kPa	备注
70:30:0	36.67	2.621	85.15	56.27	237	16.37	8	-
60:20:20	30.14	2.724	91.21	58.67	496	16.83	8	-
50:0:50	24.89	2.612	93.41	65.07	827	14.81	8	-
全磁铁矿	13.87	1.881	92.16	67.47	1 737	16.23	8	-
全赤铁矿	26.19	3.248	92.58	79.47	1 618	10.65	8	焦粉用量 为5%
70:30:0	24.09	1.764	84.41	54.93	350	11.30	5	-
70:30:0	21.43	1.431	80.45	52.88	354	15.69	2	-
70:30:0	17.74	1.369	90.91	61.07	741	14.49	2	预热温度 550℃
70:30:0	20.63	1.541	86.12	60.67	980	15.16	2	预热温度 600℃
70:30:0	20.89	1.556	86.52	60.53	694	16.74	2	预热温度 700℃
70:30:0	20.75	1.668	95.38	68.53	920	14.96	2	膨润土用 量5%

从表7可以看出,采用烧结机焙烧菱铁矿和褐铁矿球团时,烧结速度很快,因而高温保持时间短,所以球团强度不高。当菱铁矿和褐铁矿配比为70:30时,转鼓强度只有56.27%,抗压强度只有237 N/个,烧结速度却高达36.67 mm/min。配入磁铁矿后,烧结速度有所降低,因而成品率、转鼓强度和抗压强度均显著增大。

用烧结法焙烧菱铁矿和褐铁矿球团时,烧结速度很快,这可能是影响球团强度的一个重要因素,因而采用降低负压的方式来降低烧结速度。从表7可以看出,降低负压后,虽然焙烧速度有了比较明显的下降,但除了球团矿抗压强度略有提高外,其它指标呈下降趋势。

根据2种矿的自身特点,考虑了在点火前增设预热段,以使大部分分解反应在点火前完成,以避免高温快速分解给球团带来不利。预热负压为2 kPa,时间为5 min,点火温度由1 150℃提高到1 250℃,点火负压为2 kPa。增加预热段以后,烧结指标有了一定的改善,球团矿的转鼓强度达到60%以上,抗压强度在预热温度为600℃时,达到980 N/个,但预热温度太高反而各项指标有所下降。这可能是由于预热温度太高,菱铁矿分解反应太剧烈,大量CO₂气体导致球团表面O₂浓度降低,不利于球团中Fe₃O₄的氧化,因而球团粉碎严重、氧化不完全,所以球团矿成品率、强度等指标下降。

由于球团焙烧需要一定的时间,在烧结机内高温保持时间比较短,因而只凭固相固结很难满足球团强度要求,因此添加膨润土来形成一部分液相,起到液相粘结的作用。在预热温度为600℃,点火温度为1 250℃的条件下,提高膨润土用量至5%。膨润土用量提高后,成品率和转鼓强度获得了很大的提高,但抗压强度反而由980 N/个下降到920 N/个。这可能是由于大量SiO₂与铁形成低熔点硅酸盐,液相固结的比例增加,由于固液收缩率不同,在球团冷却过程中产生同心裂纹,使球团结构不均匀,导致球团强度下降^[7]。

值得注意的是,“烧结机焙烧球团新工艺”对磁铁矿和赤铁矿获得了较好的指标,成品

率都在 92% 以上，球团抗压强度都在 1600 N/个以上。因此，采用“烧结机焙烧球团新工艺”可以成功地应用于磁铁矿和赤铁矿球团的制备。

2.4 带式焙烧试验研究

带式烧结法生产球团矿的优点是操作灵活，由于是静态料层作业，因此对生球的爆裂温度、干球强度、预热球强度等的要求相对较低，因而原料的适应性比较广。

菱铁矿和褐铁矿配比为 70:30，膨润土用量为 2.5%，料层高度为 300 mm，干燥温度为 250 °C、时间为 3 min，负压为 3.5 kPa；为了防止干球在预热过程中爆裂，采用了 2 段预热，预热 I 段温度为 600 °C、时间为 5 min，负压为 3.5 kPa；预热 II 段和烧结负压均为 3.5 kPa，焙烧时间为 10 min。在以上条件下，进行了预热 II 段温度和时间对菱铁矿和褐铁矿球团带式焙烧影响的研究，结果见表 8。

从表 8 可以看出，II 段预热温度对球团焙烧影响较大，温度大于 900 °C，各项指标均有下降，焙烧温度为 1 250 °C 时，各项指标较理想。在 II 段预热温度为 900 °C，时间为 10 min，焙烧温度为 1 250 °C，时间为 10 min 的条件下获得成品率为 98.26%，利用系数为 0.654 t/(m²·h)，转鼓强度为 80.65%，抗压强度为 1 762 N/个的球团矿。

表 8 带式焙烧试验研究
Tab. 8 Roasting results of sintering belt

预热 II 温度/°C	预热 II 时间/min	烧结温度/°C	利用系数/t(m ² ·h)	成品率/%	转鼓强度/%	抗压强度/(N·个 ⁻¹)	FeO/%
950	10	1 250	0.528	92.43	79.47	1 603	8.44
900	10	1 250	0.654	98.26	80.65	1 762	8.86
900	10	1 200	0.652	98.71	69.07	1 584	8.96
950	5	1 150	0.706	98.79	63.20	1 014	9.63

2.5 球团显微结构研究

图 1 是菱铁矿和褐铁矿配比为 70:30，烧结负压为 8 kPa 的烧结机焙烧球团矿的显微结构，该球团中大部分矿物是 Fe₃O₄，颗粒状晶粒明显，粒与粒之间只是相互连结，因而强度低。相对菱铁矿和褐铁矿配比为 70:30 的球团，当配加一定量的磁铁矿后，球团的 Fe₃O₄ 晶粒要粗一些（见图 2），因而球团强度要好一些，但球中心出现了大小不同、长短不一的裂纹，因而球团强度不是太高。当增加预热段后，Fe₃O₄ 相互连结较多，单体晶粒相对较少，Fe₃O₄ 与铁橄榄石形成胶结的结构，因而该球团矿样具有相对较高的强度（见图 3）。图 4 是带式焙烧球团矿的显微结构。该球团中，Fe₃O₄ 晶体呈块状或颗粒相互连结状，橄榄石分布均匀，Fe₃O₄ 紧密胶结，是这几种球团矿中显微结构最好的，因而球团矿质量最好。

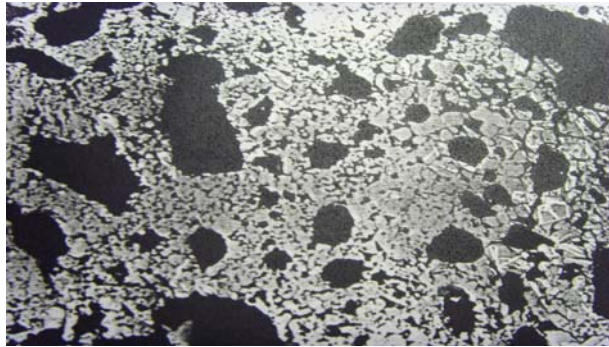


图 1 配比为 70:30 的烧结机焙烧球团矿的显微结构 (反光 150×)
Fig. 1 Microstructure of sintering pellet at ore proportioning of 70:30



图 2 配比为 60:20:20 的烧结机焙烧球团矿的显微结构 (反光 150×)
Fig. 2 Microstructure of sintering pellet at ore proportioning of 60:20:20

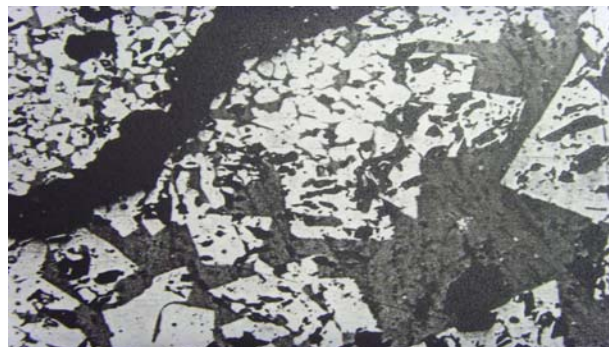


图 3 增加预热段后配比为 70:30 的烧结机焙烧球团矿的显微结构 (反光 150×)
Fig. 3 Microstructure of sintering pellet at ore proportioning of 70:30 after preheating

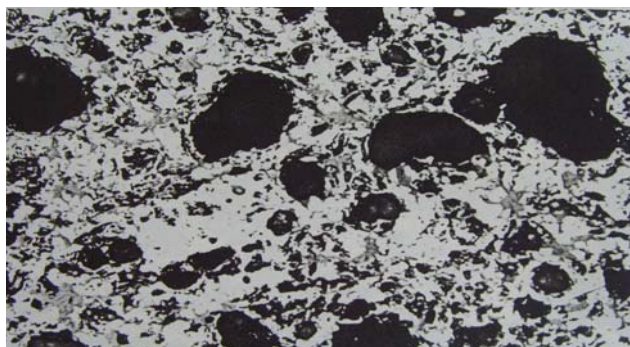


图 4 带式焙烧球团矿的显微结构 (反光 150×)
Fig. 4 Microstructure of sintering belt pellet

3. 结论

本文的主要结论如下:

1) 单独用菱铁矿造球，生球强度和爆裂温度较低；配加褐铁矿可以增加生球强度，但爆裂温度下降；配加磁铁矿，生球的落下强度下降，但爆裂温度提高。在配加褐铁矿的同时配加磁铁矿，即提高了生球强度又保证了生球爆裂温度。

2) 链篦机—回转窑焙烧时，操作难度大，球团矿尤其是预热球的质量差。

3) 采用烧结法焙烧菱铁矿和褐铁矿球团时，因高温保持时间短导致球团强度低。配入磁铁矿后，既可延长高温保持时间，又可提高成品率、转鼓强度和抗压强度。降低负压后，烧结速度降低，但其他指标也下降。在适宜的预热条件下，烧结指标得到大幅度的改善。

4) 在Ⅱ段预热温度为 900 °C，用带式焙烧法焙烧菱铁矿和褐铁矿球团时，获得了成品率为 98.26%、利用系数为 0.654 t/(m²·h)、转鼓强度为 80.65%和抗压强度为 1 762 N/个的球团矿。

参考文献

- [1] 袁致涛, 高太, 印万忠, 等. 我国难选铁矿石资源利用的现状与发展方向[J]. 金属矿山, 2007, 367(1): 1-6.
YUAN Z T, GAO T, YIN W Z, et al. Status quo and development orientation of China's refractory ore resource utilization[J]. Metalmine, 2007, 367(1): 1-6.(in Chinese)
- [2] 张迎春, 杨秀红, 施倪承, 等. 菱铁矿的综合利用研究[J]. 金属矿山, 2001, 295(1): 48-50.
ZHANG Y C, YANG X H, SHI N C, et al. Study on the comprehensive utilization of Siderite[J]. Metalmine, 2001, 295(1): 48-50.(in Chinese)
- [3] 游达明, 陈雯. 菱、褐铁矿选矿研究成果产业化过程中的问题与对策[J]. 矿冶工程, 2007, 27(1): 40-43.
YOU D M, CHEN W. Industrialization of research achievements on mineral processing of Siderite and Limonite: problems and countermeasures[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007, 27(1): 40-43.(in Chinese)
- [4] 王秋林, 余永富, 陈雯. 低品位菱铁矿回转窑焙烧的正交试验研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(2): 23-25.
WANG Q L, YU Y F, CHEN W. A research on roasting of poor Siderite with orthogonal experimental method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(2): 23-25.(in Chinese)
- [5] 文光远, 欧阳奇, 周培土. 威远菱铁矿选矿和烧结性能的研究[J]. 重庆大学学报, 1999, 22(1): 99-105.
WEN G Y, OU Y Q, ZHOU P T. Study on the properties on beneficiation and sintering of Weiyuan Siderite[J]. Journal of Chongqing University, 1999, 22(1): 99-105.(in Chinese)
- [6] 袁永岱. 镁菱铁矿开发利用的可行性[J]. 贵州工业大学学报, 2002, 31(5): 25-28.
YUAN Y C. Exploitation feasibility of Magnesian Siderite [J]. Journal of Guizhou University of Technology, 2002, 31(5): 25-28.(in Chinese)
- [7] 张一敏. 球团理论与工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
ZHANG Y M. Theory and Technology of Pellets[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004. (in Chinese)

Technology study of producing siderite and limonite pellets

Li Qian, Yang Yongbin, Jiang Tao

College of Resources Processing and Bioengineering, Central South University,
Changsha (410083)

Abstract

Balling and roasting of pellet with siderite and limonite is investigated in this paper. The results show that green-ball strength and shock temperature are increased when adding limonite and magnetite into siderite. It was difficult to roast this kind of ore pellet using grate-kiln, and the quality of pellet is bad. Because the time of keeping high temperature is short during sintering, the compressive strength of pellet is low. The high temperature time prolonged and the yield, tumbler strength and compressive strength increased when adding magnetite. Besides, sintering index improved when increasing preheating process. The yield is 98.26%, utilization coefficient is 0.654 t/(m²·h), tumbler strength is 80.65% and compressive strength is 1762 N per pellet when using fabric calcinations. The study supplies new method of using siderite and limonite which are abundant but difficult to be roasted.

Keywords: ferrous metallurgy; pellet; roast; Siderite; Limonite

作者简介: 李骞(1975—), 男, 博士, 讲师, E-mail: snt212@mail.csu.edu.cn。