

鲕状赤铁矿微波碳热还原-磁选提铁脱磷实验研究^①

何文浩^{1,2}, 陈雯³, 王鑫², 雷鹰², 李雨²

(1.新余新良特殊钢有限责任公司,江西新余 338013; 2.安徽工业大学冶金工程学院,安徽马鞍山 243032; 3.长沙矿冶研究院有限责任公司矿产资源开发利用技术研究所,湖南长沙 410012)

摘要:采用微波碳热还原-磁选工艺对鲕状赤铁矿提铁脱磷进行了研究,考察了还原温度、碱度、添加剂用量和原矿粒度等因素对提铁脱磷效果的影响。结果表明,最佳还原条件为:还原温度 1 150 °C、碱度 0.8、配碳量 1.0、钠盐添加剂用量 15%、原矿粒度 0.15 mm; 将还原所得球团磨至 -0.15 mm,在 65 mT 磁场强度下磁选,可得到全铁含量 87.98%、铁回收率 95.48%、脱磷率 69.42% 的指标。

关键词: 鲕状赤铁矿; 微波碳热还原; 磁选; 铁品位; 脱磷率

中图分类号: TD951

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2019.05.024

文章编号: 0253-6099(2019)05-0092-03

Oolitic Hematite Processed with a Combination of Carbothermic Reduction by Microwave Heating and Magnetic Separation for Iron-Enrichment and Dephosphorization

HE Wen-hao^{1,2}, CHEN Wen³, WANG Xin², LEI Ying², LI Yu²

(1.Xinyu Xinliang Special Steel Co Ltd, Xinyu 338013, Jiangxi, China; 2.School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China; 3.Department of Exploitation and Utilization Technology for Mineral Resources, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: Oolitic hematite was processed by using a combination of carbothermic reduction by microwave heating and magnetic separation for iron-enrichment and dephosphorization in an experiment, and impacts of reduction temperature and holding time, alkalinity, additive dosage and ore size were systematically investigated. The results show that after reduction at the temperature of 1 150 °C, with the alkalinity at 0.8, the reductant coefficient of 1.0, the addition of sodium salt at an amount of 15% and the ore grain size at 0.15 mm, the obtained pellets were ground down to -0.15 mm and subjected to the magnetic separation with the magnetic intensity of 65 mT, resulting in the iron powder with TFe grade of 87.98%, iron recovery of 95.48% and dephosphorization ratio of 69.42%.

Key words: oolitic hematite; carbothermic reduction by microwave heating; magnetic separation; iron grade; dephosphorization ratio

我国是钢铁产业大国,但优质铁矿资源却十分匮乏。2017年我国进口铁矿石达 10.75 亿吨,对外依存度高达 87.5%^[1]。按全年均价 70.99 美元/吨计,2017年我国进口铁矿石总金额高达 763.14 亿美元。因此积极开发利用复杂难选铁矿石,对我国铁矿石的供给安全具有十分重要的战略意义。

高磷鲕状赤铁矿铁品位在 30%~55%之间,磷含量达 0.4%~1.1%或更高^[2]。现已探明的高磷鲕状赤铁矿石储量约 37.2 亿吨,可勘探新资源量高达上百亿吨。但此类矿石嵌布粒度极细,矿物组成复杂,主要有

害杂质磷胶磷矿与赤铁矿紧密共生难以分离。科研工作者采用浮选脱磷^[3-4]、浸出脱磷^[5-6]以及还原脱磷^[7-8]等方法脱磷,但这些方法存在铁回收率低、周期长和磷元素迁移难以控制等问题,难以实现鲕状赤铁矿的有效利用。

本文采用微波加热的方式对鲕状赤铁矿进行还原处理,利用鲕状赤铁矿和还原物料良好的介电特性和吸波能力^[9]为打开鲕状包裹体提供有利条件,再利用微波加热对化学反应的催化作用,让铁氧化物快速还原,实现提铁降磷的目的。

① 收稿日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(51574042, 51574134);安徽省高校优秀拔尖人才培养项目(gxyqZD2017039)

作者简介: 何文浩(1994-),男,湖北襄阳人,硕士研究生,主要从事鲕状赤铁矿提铁脱磷研究。

通讯作者: 雷鹰(1982-),男,湖南武冈人,博士,副教授,博士研究生导师,主要从事铁矿石直接还原和微波冶金。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用原料为鄂西鲕状赤铁矿,化学成分见表 1。由表 1 可知,原矿铁品位为 43.50%,铁元素主要以 Fe_2O_3 的形式存在,是非常典型的高硅、高铝、高磷酸性铁矿石,原矿中磷含量远高于高炉冶炼用铁矿石所要求的磷含量。

表 1 鲕状赤铁矿化学成分(质量分数)/%

TFe	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P	MgO	MnO	S	烧失
43.50	60.33	18.80	6.67	3.66	0.85	0.67	0.17	0.025	3.38

原料 XRD 分析结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,赤铁矿是主要有用组分,石英、高岭土、鲕绿泥石是主要脉石组分。

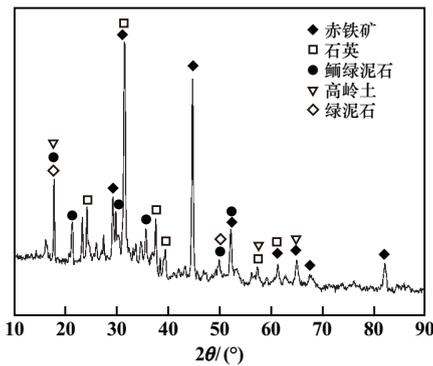


图 1 鲕状赤铁矿的 X 射线分析图谱

鲕状赤铁矿铁、磷物相分析结果分别见表 2~3。由表 2~3 可知,鲕状赤铁矿中铁大部分以赤铁矿形式存在;磷在原矿中主要以胶磷矿形式存在,因此,脱除胶磷矿中的磷是实现鲕状赤铁矿脱磷的关键。

表 2 鲕状赤铁矿铁相化学分析结果

铁物相	含量/%	分布率/%
赤铁矿中铁	41.91	96.34
硅酸铁	1.41	3.24
磁铁矿中铁	0.02	0.05
碳酸铁	0.14	0.32
硫化物中铁	0.02	0.05
总铁	43.50	100.00

表 3 鲕状赤铁矿磷相化学分析结果

磷物相	含量/%	分布率/%
胶磷矿	0.806	94.83
难溶硅酸盐	0.024	2.82
铁矿物	0.020	2.35
合计	0.850	100.00

实验以无烟煤为还原剂,其工业分析结果为:固定碳 92%,灰分 2.4%,挥发分 6.2%,堆积密度 95%。采用高固定碳的无烟煤作为还原剂有利于铁氧化物还原反应的快速进行,提高铁品位和铁回收率。

1.2 实验设备及方法

实验使用的微波高温材料处理系统 (HTIII, KMUST/昆明)最大功率为 1.5 kW,频率为 2.45 GHz,通过数值调节输出功率实现自动温度控制。具体实验方法如下:用破碎机将鲕状赤铁矿研磨成矿粉,加入还原剂及一定量的脱磷剂,依据二元碱度添加 CaO 调节球团碱度,混合均匀,加入九水硅酸钠作为粘结剂造球,再将球团放入烘箱中在 110 °C 下烘干 6 h。将干燥后的球团放在粘土坩埚内用碳粒覆盖,用石棉材料包裹坩埚后放入微波高温材料处理系统,设定实验温度 900~1 200 °C,当温度达到设定温度后开始计时保温 10 min。取出坩埚并覆盖焦炭于上层,室温下冷却。

将冷却后的球团放入粉碎机中粉碎至 -0.15 mm,用少许酒精溶液润洗后再进行磁选,磁场强度控制在 65 mT。磁选后的样品经烘干处理并称重,分析计算铁粉的铁品位、回收率、磷含量及脱磷率。铁品位和磷含量的测定分别采用国家标准 GB 6730.6—86 和 GB 6730.19—86。

2 实验结果及讨论

2.1 还原温度的影响

以钠盐为添加剂(相对原矿用量为 10%),原矿粒度 -0.15 mm,配碳系数 1.0、碱度 1.0、保温时间 10 min 条件下还原温度对提铁脱磷效果的影响见图 2。

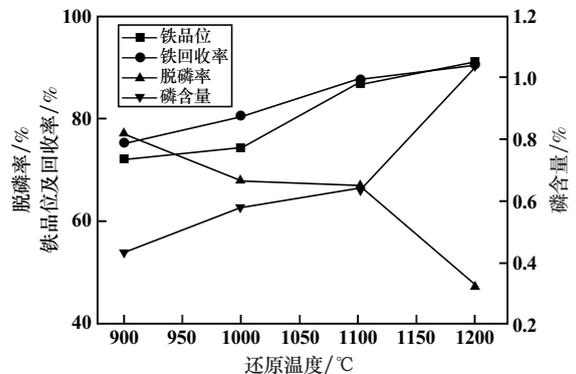


图 2 还原温度对提铁脱磷效果的影响

由图 2 可知,随温度升高,铁回收率和铁品位有明显提高,而脱磷效果则随着温度升高而变差。当还原温度从 1 000 °C 提高到 1 100 °C 时,铁品位从 74.36% 升高到 86.78%,而当温度达到 1 150 °C 时,铁品位和铁回收率均可达到 90% 以上。并且由图 2 可知,磷快速富集到还原铁中的起始温度为 1 100 °C,当温度提高

到 1 200 ℃,磷含量由 0.64% 急剧上升到 1.04%。这与在微波作用下含磷化合物开始还原有关,所以为了保证较高的铁品位及铁回收率,并且避免磷元素急剧富集到还原铁中,还原温度可选择 1 150 ℃。

2.2 碱度的影响

还原温度为 1 150 ℃,其他条件不变,钠盐脱磷剂用量分别为 5% 和 25% 的条件下碱度对提铁脱磷效果的影响见图 3。

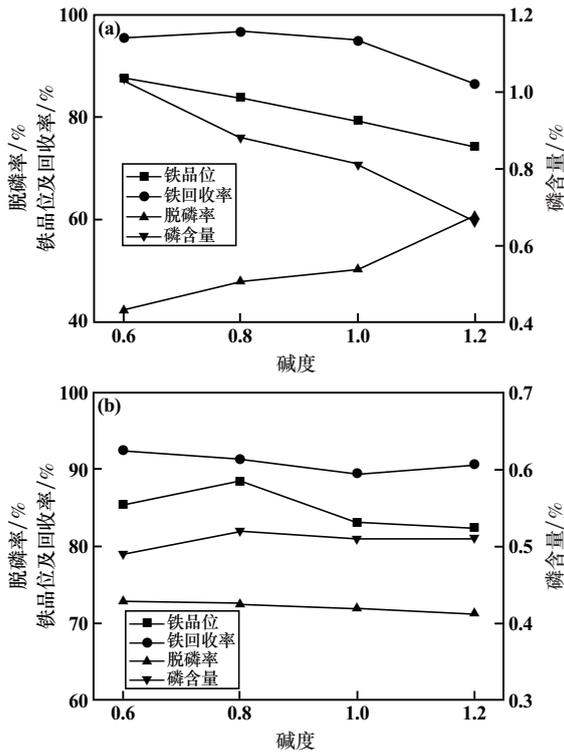


图3 碱度对提铁脱磷效果的影响

(a) 5% 钠盐; (b) 25% 钠盐

由图 3(a) 可知,在低脱磷剂用量情况下,铁品位随碱度提高而降低。而碱度的提高对脱磷具有显著促进作用。高碱度对含磷化合物的还原具有抑制作用,使脱磷效果呈现上升趋势。铁回收率在碱度为 0.8 时达到最大,为 96.71%; 碱度大于 1.0 后铁回收率开始显著下降。低脱磷剂用量条件下合适的碱度为 0.8。

由图 3(b) 可知,在高脱磷剂用量情况下,脱磷效果随碱度变化较小,脱磷率稳定在 72%,磷含量稳定在 0.51%。铁品位在碱度为 0.8 时达到最大值 88.52%,继续提高碱度铁品位开始下降。因此,合适的碱度为 0.8。

2.3 脱磷剂用量的影响

碱度 0.8,其他条件不变,添加剂用量对提铁脱磷效果的影响见图 4。由图 4 可知,钠盐脱磷剂用量为 15% 时,铁品位和回收率达到最大值,分别为 87.89% 和 95.48%。脱磷剂用量增加,脱磷效果提升,当脱磷剂用量达到 25% 时,铁粉磷含量为 0.45%,脱磷率达

74.93%;但考虑到成本,不应把提高脱磷剂用量作为降低磷含量的主要方法,还需继续优化其他实验条件来获得更好的提铁脱磷效果。

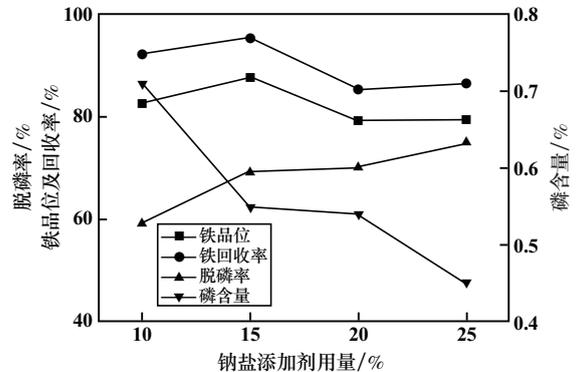


图4 钠盐添加剂用量对提铁脱磷效果的影响

2.4 原矿粒度的影响

钠盐添加剂用量 15%,其他条件不变,原矿粒度对提铁脱磷效果的影响见图 5。

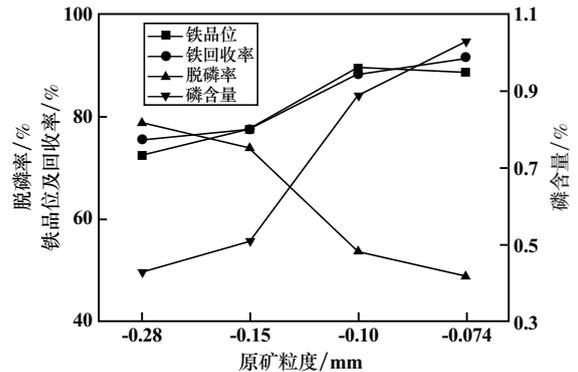


图5 原矿粒度对提铁脱磷效果的影响

由图 5 可知,随着原矿粒度变细,还原磁选所得产物铁品位和铁回收率明显提升,当原矿粒度由 -0.15 mm 变为 -0.10 mm 时,还原铁粉的铁品位从 72.49% 提升到 89.73%,铁回收率从 75.44% 提升到 88.35%;再继续提高原矿细度,铁指标基本不变。原矿粒度越细铁粉中的磷含量越高。本文中较为合适的原矿粒度为 -0.15 mm。

3 结 论

1) 采用 1 000 ℃ 以下的还原温度可以较好地抑制含磷矿物的还原,但铁指标得不到保证;采用较高还原温度时铁指标有效提升,但造成铁粉磷含量过高。

2) 提高钠盐脱磷剂的用量可以提高铁品位和回收率,在用量为 15% 时达到最大值,分别为 87.89% 和 95.48%;当脱磷剂用量达到 25% 时,脱磷效果较好,脱磷率可达 74.93%,但脱磷剂用量过大会造成脱磷成本较高。

(下转第 99 页)

但其工艺局限性直接影响四氧化三锰颗粒分布均匀性、流动性,而且杂质铁含量偏高。

根据市场调查,2018年上半年,因为电器市场升级以及新能源电动汽车持续发展,下游软磁铁氧体产业市场行情较好,带动电子级四氧化三锰产品销售情况较好,但2018年9月份开始受到中美贸易战的影响,下游市场行情出现下滑。随着四川中哲新材料3万吨电子级四氧化三锰正式投产,预计我国电子级四氧化三锰总产能可达到13.6万吨,而市场预测下游市场需求维持在7万吨左右,这表明我国电子级四氧化三锰产能严重过剩,2019年行情不容乐观。

在下游市场萎靡和行业产能过剩的背景下,采用传统工艺的四氧化三锰企业必须在保证产品质量稳定的前提下,注重技术进步,优化四氧化三锰的各项物化指标,降低生产成本,使产品性能紧跟国际市场,以适应磁性材料工业的发展。

2.2 电池级四氧化三锰市场展望

锰酸锂作为锂电池正极材料,其锰源纯度、颗粒大小、形貌等因素会直接影响到电池性能。目前传统尖晶石 LiMn_2O_4 都是以EMD为锰源,然而其产品形貌不规则、杂质含量高、比表面积大,这导致生产出的锰酸锂做成电池后循环性能差,高温性能低劣。

四氧化三锰和 LiMn_2O_4 同为尖晶石结构,以其为锰源制备 LiMn_2O_4 过程中结构上变化相对较小,引起的内应力变化更小,材料结构更加稳定,且电池级四氧化三锰是球形颗粒,相对一般的电解二氧化锰前驱体,其生产的锰酸锂正极材料比表面积小,颗粒散布均匀,能够有效降低锰溶解。使用电池级四氧化三锰替代二氧化锰,电池产品安全性好,低温放电功能优异,循环次数大,放电容量高,性能较为理想^[7]。目前国内正极材料厂商仍以电解二氧化锰制备锰酸锂为主,而电池级四氧化三锰还处于试验阶段,且各厂家对电池级四氧化三锰的产品需求存在不小的差异,虽然四氧化三锰的使用效果优于二氧化锰,但是没有明显的价格优势。

(上接第94页)

3) 原矿粒度对铁粉中的磷含量有显著影响,原矿粒度越细铁粉中的磷含量越高。

参考文献:

- [1] 中国产业信息网. 2018年中国进口铁矿石价格走势及行业发展趋势[EB/OL]. (2018-06-11) <http://www.chyxx.com/industry/201806/648403.html>.
- [2] 许满兴. 中国鲕状赤铁矿资源的特征与开发利用[J]. 烧结球团, 2011, 36(3): 24-27.
- [3] 董怡斌, 强敏, 段正义, 等. 抑制剂对鄂西高磷鲕状赤铁矿反浮选效果的研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(3): 44-47.
- [4] 张汉泉, 汪凤玲, 李浩. 鲕状赤铁矿磁化焙烧-磁选-反浮选降磷试验[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3): 29-32.

国内电池级四氧化三锰生产厂家主要有长沙矿冶院、中钢天源和贵州大龙汇成, 预计2019年电池级产能2.3万吨, 短时间内下游锂电池厂商需求不会急剧放大, 在这个基础上, 积极关注锰酸锂行业的发展动态, 开发锰酸锂行业新客户, 在保证产品性能和价格优势的前提下, 培养锰酸锂厂商使用电池级四氧化三锰的习惯, 建立一批长期稳定的客户, 完善电池级四氧化三锰行业国家标准, 为电池级四氧化三锰取代电解二氧化锰提供基础。

3 结 语

电器市场升级、新能源电动汽车持续发展以及电池级四氧化三锰制备锰酸锂电池的工艺日趋成熟, 给四氧化三锰生产技术发展带来机遇; 同时, 受中美贸易摩擦、四氧化三锰产能过剩等影响, 也给企业带来严峻考验。当前, 四氧化三锰生产技术仍应紧跟软磁锰锌铁氧体行业的发展, 加大环保投入, 降低生产成本, 积极开展技术创新, 拓展四氧化三锰在锰酸锂、负温度系数热敏电阻、颜料等方面的市场应用。

参考文献:

- [1] 陈思学, 鲁俊, 马金保, 等. 造粒对四氧化三锰流动性的影响[J]. 现代矿业, 2016, 32(7): 265-266.
- [2] 陈丽鹃, 彭天剑, 田梅, 等. 锂二次电池正极材料用四氧化三锰的制备研究[J]. 应用化工, 2012, 41(3): 473-479.
- [3] 张晓泉, 王以存, 杨洋, 等. 四氧化三锰技术与发展[J]. 中国锰业, 2017, 35(4): 110-111.
- [4] 梅光贵, 张文山, 曾湘波. 中国锰业技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011.
- [5] 邹兴, 朱鸿民. 硫酸锰在氨性介质中制备四氧化三锰的研究[J]. 中国锰业, 2009, 27(4): 4-19.
- [6] GB/T 21836—2008, 软磁铁氧体用四氧化三锰国家标准[S].
- [7] 王志鹏, 杨洋, 王以存, 等. 四氧化三锰为锰源合成高性能锰酸锂的工艺研究[J]. 电池工业, 2018, 22(5): 244-247.

引用本文: 揭超, 谢江洪, 高文波, 等. 四氧化三锰工业生产技术研究与发展历程[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 95-99.

- [5] 余锦涛, 郭占成, 唐惠庆. 高磷鲕状铁矿酸浸脱磷[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(8): 986-993.
- [6] 胡纯, 龚文琪, 李育彪, 等. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧及微生物脱磷试验[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(1): 133-139.
- [7] 孙永升, 韩跃新, 包土雷, 等. 鲕状赤铁矿深度还原矿组成特性及磁选试验研究[J]. 现代矿业, 2010(7): 26-29.
- [8] 杨大伟, 孙体昌, 徐承焱. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧同步脱磷工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(1): 29-31.
- [9] 雷鹰, 李雨, 陈雯, 等. 鲕状赤铁矿的微波介电特性研究[J]. 矿冶工程, 2017(3): 42-46.

引用本文: 何文浩, 陈雯, 王鑫, 等. 鲕状赤铁矿微波碳还原-磁选提铁脱磷实验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 92-94.