

# 含硼磁铁精矿煤基直接还原-磁选初探<sup>①</sup>

余建文, 韩跃新, 高 鹏, 孙永升

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 针对现有含硼磁铁精矿的硼铁分离与利用工艺所存在的缺陷, 提出采用煤基直接还原-磁选工艺处理含硼磁铁精矿, 并通过实验室试验进行了考察验证。结果表明: 对于辽宁首钢硼铁有限公司 TFe 和  $B_2O_3$  含量分别为 55.55% 和 4.22% 含硼磁铁精矿, 以无烟煤为还原剂, 在 1 125 ℃ 还原 150 min、磨矿细度-0.074 mm 粒级占 65% 及磁场强度为 80 kA/m 的分选条件下, 可获得 TFe 品位 92.71%、回收率为 95.11% 的铁粉及含  $B_2O_3$  14.27%、回收率为 88.69% 的富硼渣。其中高品位铁粉经压块后可替代废钢作为电弧炼钢的良好原料, 优质富硼渣可作为“碳碱法”生产硼砂的优良原料。

**关键词:** 含硼磁铁精矿; 直接还原; 磁选; 铁粉; 富硼渣

**中图分类号:** TD981

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.0253-6099.2014.08.064

**文章编号:** 0253-6099(2014)08-0235-03

硼铁矿是我国重要的硼资源, 约占全国硼储量的 58%。但由于硼铁矿矿物组成复杂, 共生关系密切, 结晶粒度细而不均等原因, 常规选别方法仅能初步分离硼和铁, 获得含硼磁铁精矿、硼精矿及尾矿<sup>[1]</sup>。其中含硼磁铁精矿中含  $B_2O_3$  4%~6%, 占硼铁矿原矿硼总量的 30%, 若这部分硼不能回收为硼工业可以利用的原料, 硼回收率将低于 70%, 造成硼资源的巨大浪费; 同时, 含硼磁铁精矿中 TFe 含量仅为 52%~55% (<60%), 不能满足铁精矿质量标准, 无法直接作为炼铁原料。因此, 探索含硼磁铁精矿中硼、铁高效分离回收利用技术对于提高硼资源利用率, 具有重要的理论与实际意义。

目前, 针对含硼磁铁精矿中硼、铁二次分离, 许多研究单位及相关专家学者提出了多种解决方案, 如高炉法、直接还原-电炉熔分、转底炉珠铁工艺等<sup>[2-6]</sup>。三种方法的基本原理都是首先通过选择性还原将含硼磁铁精矿中的铁氧化物还原成金属铁, 难以还原的硼氧化物则残留在渣中, 金属铁及脉石在高温条件下发生熔化, 利用铁水和熔渣在密度、表面张力等方面的差异, 实现铁与富硼渣的分离。但高炉法存在能耗高、富硼渣中  $B_2O_3$  品位低 (<12%) 且炉衬侵蚀严重的缺点; 直接还原-电炉熔分则由于还原工艺选择等问题而仍停留在实验室阶段, 需进一步优化; 转底炉珠铁则由于工艺的限制, 煤灰会进入还原物料中, 最终会降低富硼渣中  $B_2O_3$  的品位。

本研究针对含硼磁铁精矿的特点, 在选择性还原的基础上<sup>[7]</sup>, 提出采用煤基直接还原-磁选工艺进行硼、铁二次分离, 并通过实验室试验进行了验证。

## 1 试验原料和研究方法

### 1.1 试验原料

试验所用含硼磁铁精矿采自辽宁首钢硼铁有限责任公司, 其主要化学成分见表 1, 粒度分析结果见表 2。

表 1 含硼磁铁精矿主要化学成分(质量分数)/%

| TFe   | FeO   | $B_2O_3$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO  | MgO   | P     | S    |
|-------|-------|----------|---------|-----------|------|-------|-------|------|
| 55.55 | 25.67 | 4.22     | 3.60    | 0.33      | 0.10 | 10.10 | 0.007 | 1.44 |

由表 1 可知, 该含硼磁铁精矿中主要有价元素为铁、硼, TFe 含量为 55.55%,  $B_2O_3$  含量为 4.22%, 主要杂质成分为硅、镁、硫等。其中铁主要以磁铁矿形式存在, 硼主要以硼镁石形式存在, 部分以硼镁铁矿相存在, 主要脉石矿物为蛇纹石。

表 2 含硼磁铁精矿粒度分析结果

| >0.104 mm | 0.104~<br>0.074 mm | 0.074~<br>0.044 mm | 0.044~<br>0.037 mm | <0.037 mm |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| 8.38%     | 2.70%              | 35.00%             | 8.45%              | 45.47%    |

据表 2 可知, 该含硼铁精矿-0.074 mm 粒级含量为 89.15%, 粒度较细, 是造团的良好原料。

试验中所使用的还原剂为烟煤, 取样破碎至粒度-2 mm 以备用。其工业分析及化学成分分析结果如表 3 所示。由表 3 可知, 试验用煤粉固定碳和挥发分含量高, 煤灰分少, 有害元素 S、P 含量低, 是良好的还原剂。

① 收稿日期: 2014-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204033); 教育部新教师专项科研基金资助项目(20120042120051)

作者简介: 余建文(1989-), 男, 江西上饶人, 硕士研究生, 从事矿产资源综合利用研究。

通讯作者: 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 教授, 博士研究生导师, 从事微细贫杂矿产资源高效开发和高性能矿物材料制备研究。

表3 煤工业分析及化学成分(质量分数)/%

| 固定碳   | 挥发分   | 灰分 | 水分   | P     | S     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | TFe  |
|-------|-------|----|------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------|------|------|
| 67.83 | 18.45 | 12 | 1.48 | 0.004 | 0.028 | 4.9              | 3.7                            | 0.76 | 0.14 | 0.83 |

## 1.2 研究方法

试验工艺程包括造团、柱团干燥、预热、还原、磨矿、磁选,如图1所示。

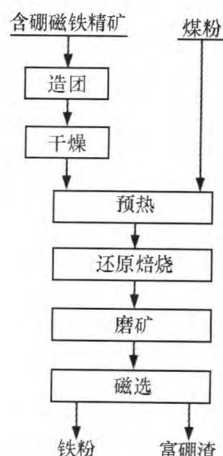


图1 含硼磁铁精矿煤基直接还原-磁选工艺流程

将一定量含硼磁铁精矿矿样与适量的水充分混合,在5 MPa的压力条件下制成 $\Phi 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 柱状体团块,团块经鼓风干燥箱干燥后备用。团块预热和还原在程控高温箱式电阻炉中进行,试验时,将准备好的团块外配过量还原煤装入坩埚中(10 g 含硼磁铁精矿外配60 g 煤粉,如图2所示),待炉温升至600℃时,将装有试样的坩埚置入炉内;炉膛以5~25℃/min速率升温,当炉膛温度达到预定的温度时开始计时并还原一定时间后取出,水淬冷却至室温,得到还原熟料。

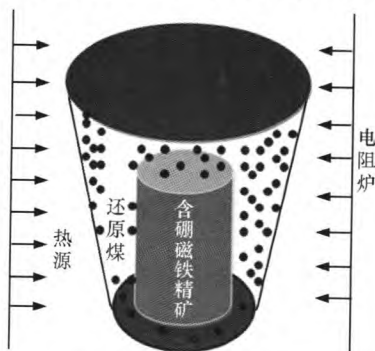


图2 装料还原示意

试验采用金属化率( $\lambda$ )作为衡量还原效果的指标,其理论计算式为:

$$\lambda = \frac{\omega(\text{MFe})}{\omega(\text{TFe})} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $\omega(\text{MFe})$ 为还原熟料中金属铁的质量分数,%;  
 $\omega(\text{TFe})$ 为还原熟料中全铁的质量分数,%。

万方数据

通过研究不同还原条件试验对还原熟料金属化率的影响,确定最佳的还原工艺参数条件。最后通过磨矿、磁选,实现硼、铁分离与富集。

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原温度对还原效果的影响

固定升温速率5℃/min,还原时间4 h,考察了还原温度对还原效果的影响,结果见图3。

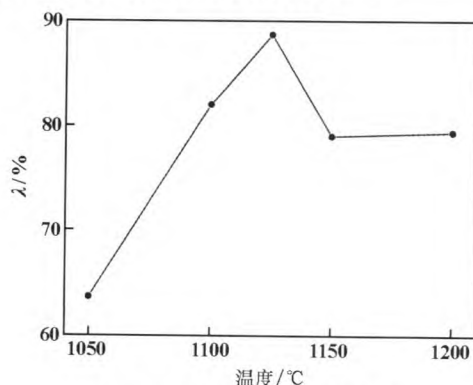


图3 温度对还原效果的影响

由图3可知,温度对还原效果有重要影响。随着温度升高,还原物料的金属化率先升高后下降并趋于平稳。当温度由1050℃升高至1125℃时,还原物料金属化率由63.67%增大到88.72%;继续升高温度至1200℃时,金属化率又迅速下降至79.40%。这主要是由于固体碳还原铁氧化物是强吸热反应,因此升高温度可以有效地促进铁氧化物的还原反应,提高还原物料金属化率;同时升高温度亦有助于提高碳的反应活性,促进了碳的气化,从而改善还原过程,提高金属化率。但反应温度过高,超过1150℃后,由于 $\text{B}_2\text{O}_3$ 是低熔点物质,熔点仅为450℃,有助熔作用,在1150~1200℃高温条件下易形成液相或发生软化,包围未反应的铁氧化物,使暴露在孔隙周围易还原的铁氧化物减少<sup>[8]</sup>。同时,液相的形成阻碍了还原中间气体CO向铁氧化物的扩散,导致还原阻力增大,恶化还原效果,金属化率下降。因此,适宜的还原温度为1125℃。

### 2.2 还原时间对还原效果的影响

固定升温速率5℃/min,还原温度1125℃,考察还原时间对还原效果的影响,结果如图4所示。由图4可知,随着还原时间延长,还原物料的金属化率先急剧升高后趋于平衡。当还原时间由1.5 h延长到2.5 h时,金属化率由81.55%迅速升高至88.92%;继续延长还原时间,金属化率达到平衡,维持不变。这主要是由于还原时间的延长,有助于铁氧化物的金属化过程,使得磁铁矿还原充分,金属化率迅速提高;当还原时间延长到2.5 h时还原反应充分,到达终点,继续延长还原时间金属化率无影响。因此,适宜的还原时间为2.5 h。

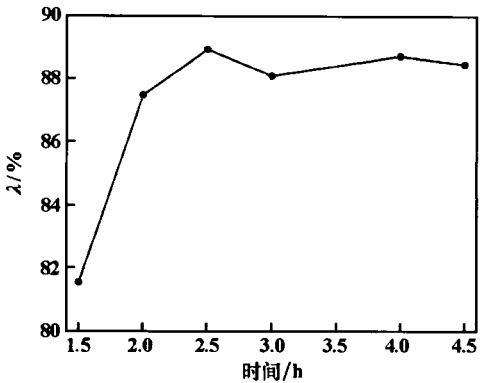


图 4 时间对还原效果的影响

| 产物名称 | 产率/%  | 品位/%  |       |                               | 回收率/%  |        | 金属化率/% |
|------|-------|-------|-------|-------------------------------|--------|--------|--------|
|      |       | TFe   | MFe   | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 铁      | 硼      |        |
| 还原熟料 | 100   | 72.17 | 64.17 | 4.52                          | 100.00 | 100.00 | 88.92  |
| 铁粉   | 73.72 | 92.71 | 0.96  | 95.11                         | 15.65  |        |        |
| 富硼渣  | 26.28 | 15.29 |       | 14.51                         | 5.57   | 88.69  |        |

由表 4 可知,采用煤基直接还原-磁选工艺处理含硼磁铁精矿,硼和铁得到了较好的分离和富集。铁粉中 TFe 含量为 92.71%,回收率达 95.11%,经压块后可替代废钢作为电弧炼钢的良好原料;富硼渣中含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.51%,回收率为 88.69%,可作为“碳碱法”生产硼砂的优良原料。但其中铁粉中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量依然高达 0.96%,关于铁粉中硼的脱除有待进一步考察研究。

3 结 论

1) 含硼磁铁精矿中 TFe 品位 55.55%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.22%,其中铁主要以磁铁矿的形式存在,硼主要以硼镁石的形式存在,部分以硼镁铁矿相存在,主要脉石矿物为蛇纹石等。通过实验室试验验证,采用煤基直接还原-磁选工艺处理含硼磁铁精矿,可以有效地实现含硼磁铁精矿中硼铁的二次分离。试验结果表明,在升温速率 5 ℃/min,还原温度 1 125 ℃及还原时间 2.5 h 的最优还原工艺条件下,还原物料通过磁选可获得 TFe 品位 92.71%、回收率为 95.11%的铁粉及含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.27%、回收率为 88.69%的富硼渣。

2) 在煤基直接还原焙烧过程中,有一大部分硼富集于铁粉(含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.96%)中,关于铁粉中硼的脱除,进一步提高硼资源回收率有待下一步研究。

参考文献:

[1] 赵庆杰,何长清,王常任,等. 硼铁矿磁选分离综合利用新工艺[J]. 东北大学学报,1996,17(6): 588-592.

[2] 郎建峰,艾 志,张显鹏,等. “高炉法”综合开发硼铁矿工艺中铁硼分离基本原理及工艺特点[J]. 矿产综合利用,1996(3): 1-3.

[3] 张显鹏,郎建峰,崔传孟,等. 低品位硼铁矿在高炉冶炼过程中的综合利用[J]. 钢铁,1995,30(12): 9-11.

[4] 李壮年,储满生,王兆才,等. 凤城含硼铁精矿硼铁分离新工艺[C]//2009 年中国钢铁年会论文集. 北京:冶金工业出版社,2009:432-437.

[5] 王 广,王静松,丁银贵,等. 转底炉珠铁工艺处理硼铁精矿初探[J]. 金属矿山,2011(8): 76-80.

[6] Wang G, Wang J S, Ding Y G, et al. New Separation Method of Boron and Iron from Ludwigite Based on Carbon Bearing Pellet Reduction and Melting Technology[J]. ISIJ International, 2012, 52(1): 45-51.

[7] 蔡海涛,张建良. 低品位硼铁矿硼铁分离的热力学研究[J]. 钢铁,2008,43(11): 31-32.

[8] 朱德庆,周文涛,潘 建,等. 含硼磁铁矿强化巴西赤铁矿球团的制备[J]. 中南大学学报(自然科学版),2014,45(2): 351-352.

2.3 升温速率(预热时间)对还原效果的影响

固定还原温度 1 125 ℃,还原时间 2.5 h,考察预热段升温速率对还原效果的影响,结果见图 5。

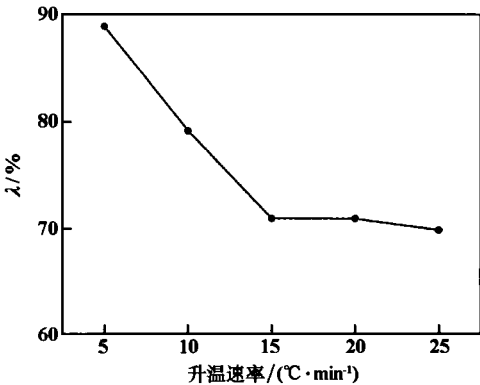


图 5 升温速率对还原效果的影响

由图 5 可知,随着升温速率提高,还原物料的金属化率先急剧下降后缓慢下降。当升温速率由 5 ℃/min 增加至 15 ℃/min 时,金属化率由 88.92%急剧下降至 71.01%,后继续提高升温速率,金属化率缓慢下降,于 25 ℃/min 时降到最小值 69.89%。这主要是由于升温速率低,即意味着预热时间长,还原反应较充分,金属化率高;当升温速率过大时,即预热时间短,还原反应不充分,金属化率低;其二,可能是由于升温速率过大,降低了碳的反应活性,从而恶化了铁氧化物的金属化过程,降低金属化率;也可能是由于升温速率过快,已还原金属铁颗粒容易发生烧结等行为,降低了还原物料的孔隙率,阻碍了还原中间气体 CO 向铁氧化物的内扩散过程,从而导致金属化率降低。因此,适宜的预热升温速率为 5 ℃/min。

2.4 磁选试验

上述还原工艺条件试验可知,适宜的工艺参数为:还原温度 1 125 ℃,还原时间 2.5 h,升温速率 5 ℃/min。将在此最优参数条件下制备的还原熟料进行磨矿、磁选试验,具体磨选工艺为:磨矿细度-0.074 mm 粒级占 68%,磁场强度 80 kA/m。试验结果见表 4。