基于热力学分析的含钛赤铁粗精矿深度还原-铁钛分离试验研究*

张凯熙[1,2],危刚[1,2],田江涛[1,2],葛阳阳[1,2],王素[1,2],曹月明[1,2],李孟乐[1]

(1.河北省地质实验测试中心, 河北 保定市 071052;
2.河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北 保定市 071052)

摘要:河北某金红石矿中赤铁矿为主要伴生物,金红石粒度细微,与赤铁矿呈镶嵌、包裹结构,常规磁选分选效果差,难以实现铁钛有效分离。还原焙烧是实现微细粒铁矿与其他伴生矿物高效解离的有效技术途径。采用矿物定量自动分析系统与扫描电子显微镜,探明了试样的矿物组成、元素分布等信息。采用深度还原-磁选联合工艺处理该含钛赤铁粗精矿,通过热力学计算模拟还原过程中铁矿物及脉石矿物的反应行为,确定最优试验条件为:还原温度1 623 K、还原时间120 min、C/O摩尔比2.0、磁场强度85 mT。最优条件下,还原产物金属化率达78.94%,铁精矿全铁品位和全铁回收率分别为89.08%和88.39%,钛精矿TiO_2品位和TiO_2回收率分别为36.67%和71.88%,选冶指标良好。

关键词:金红石矿;含钛赤铁矿;热力学分析;深度还原;磁选;铁钛分离

中图分类号:TD925.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)08-0316-09

Experimental Study on Deep Reduction and Iron-Titanium Separation of Titanium-Bearing Hematite Rough Concentrate Based on Thermodynamic Analysis

Zhang Kaixi[1,2], *Wei Gang*[1,2], *Tian Jiangtao*[1,2], *Ge Yangyang*[1,2], *Wang Su*[1,2], *Cao Yueming*[1,2], *Li Mengle*[1]

(1.Hebei Geological Experiment and Testing Center, Baoding, Hebei 071052, China;
2.Hebei Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding, Hebei 071052, China)

Abstract: Hematite is the main associated mineral in a rutile ore deposit in Hebei Province. The rutile particles are fine and intergrown with or enclosed by hematite. Conventional magnetic separation has poor separation effect, making it difficult to achieve effective separation of iron and titanium. Reduction roasting has been proven as an effective technological approach for achieving efficient liberation of fine-grained iron ores from associated gangue minerals. A mineral quantitative automatic analysis system and scanning electron microscope (SEM) were adopted to clarify the mineral composition, element distribution and other information of the samples. The combined process of deep reduction and magnetic separation was adopted to treat the titanium-bearing hematite rough concentrate. Thermodynamic calculation was used to simulate the reaction behaviors of iron minerals and gangue minerals during the reduction process. The optimal experimental conditions were determined as follows: reduction temperature of 1 623 K, reduction time of 120 min, C/O molar ratio of 2.0, and magnetic field intensity of 85 mT. Under the optimal conditions, the metallization rate of reduced products reaches 78.94%. The total iron grade and total iron recovery of iron concentrate are 89.08% and 88.39%, respectively. The TiO_2 grade and TiO_2 recovery of titanium concentrate are 36.67% and 71.88%, respectively, showing favorable mineral processing and smelting indexes

Key words: Rutile ore, Titanium-bearing hematite, Thermodynamic analysis, Deep reduction, Magnetic separation, Iron-titanium separation

---

* **收稿日期**:2025-07-25

基金项目:河北省地质矿产勘查开发局科技研究与开发项目(13000022P00329410104D);保定市科技计划资助项目(244ZF116,2541ZF121)

作者简介:张凯熙(1989—),男,河北邢台人,硕士,高级工程师,主要从事矿物分选、矿产资源综合利用等方面的研究工作。E-mail:zhangkaixibd@163.com

通信作者:危刚(1987—),男,江西抚州人,高级工程师,主要从事矿物分选、矿产资源综合利用等方面的研究工作。E-mail:weigangjay@163.com

0 引言

金属钛具备优异的比强度和耐腐蚀性能,被广泛应用于航空、航海、生物医药等领域,是制造航空航天器关键结构件、舰船耐压壳体、化工耐蚀设备的理想材料[1-3]。然而,我国钛资源多以共伴生形式赋存,尤其是钛矿物与铁矿物紧密连生,采用磁选、电选、重选、浮选等常规选矿方法难以实现铁钛的高效解离与富集,导致钛资源回收率低、精矿品位难以提升[4-5]。因此,开发高效、经济的新工艺,实现含钛铁矿中铁钛的深度分离与富集,对提升我国钛资源综合利用水平、保障战略资源安全具有重要的现实意义。

为提升我国钛资源综合利用水平、保障战略资源安全,许多研究者在铁钛的深度分离与富集方面开展了大量的研究。徐承焱等[6]、于春晓等[7]、高恩霞等[8]对海滨钛磁铁矿开展了一系列的还原焙烧研究,利用煤泥、烟煤、焦炭作为还原剂实现了钛铁分离,获得钛酸镁、铁粉等产品;胡天洋等[9]以高炉灰为还原剂开展了海滨钛磁铁矿直接还原焙烧磁选试验,获得铁品位为91.28%、铁回收率为89.19%的还原铁粉;喻连香等[10]、彭程等[11]针对马拉维钛铁粗精矿开展了还原焙烧分离研究,将精矿产品中TiO_2含量提高至49%左右,回收率超过77%。

河北省某金红石矿探明金红石资源量76万余t,伴生赤铁矿具备综合利用价值。该矿石中金红石粒度细微,与赤铁矿呈镶嵌、包裹结构,单体解离难度大;常规磁选所得含钛赤铁粗精矿中TFe品位为58.85%,TiO_2品位为9.33%,铁钛无法有效分离,导致该类型矿产资源难以被高效利用。本研究以该金红石矿磁选所得含钛赤铁粗精矿为研究对象,开展热力学计算与模拟,采用深度还原焙烧将弱磁性的赤铁矿转化为强磁性的磁铁矿或金属铁,再经磁选实现铁钛分离,以期为该类复杂难处理矿产资源的高效利用提供技术支撑。

1 矿石性质

1.1 试验样品化学分析

对含钛赤铁粗精矿矿样进行多元素化学分析,结果见表1。含钛赤铁粗精矿有价组分以Fe和TiO_2为主,其中TFe品位为58.85%,TiO_2品位为9.33%;主要杂质组分为SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO。

表1 含钛赤铁粗精矿主要化学成分

Table 1 Main chemical composition intitanium-bearing hematite concentrate %

TFe	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S
58.85	9.33	3.53	0.91	0.08	0.11	0.01

1.2 矿物组成与钛、铁赋存状态

采用矿物解离分析仪(MLA)对含钛赤铁粗精矿矿样进行矿物定量检测,结合试样中各矿物的铁、钛含量,计算得出铁、钛在强磁精矿中的平衡分配,见表2、表3。

由表2、表3可知,强磁精矿中的铁矿物以赤铁矿为主,含有少量褐铁矿;钛矿物主要为金红石。铁元素主要赋存于赤铁矿中,赤铁矿中的铁占总铁的98.87%,褐铁矿、金红石中的铁分别占总铁的0.14%、0.36%。钛元素主要赋存于赤铁矿和金红石中,其中赤铁矿中的钛占总钛的55.72%,金红石中的钛占总钛的43.70%。

表2 铁在含钛赤铁粗精矿中的平衡分配

Table 2 Equilibrium distribution of iron in titanium-bearing hematite concentrate

矿物	含量/%	Fe含量/%	占有率/%
赤铁矿	86.805	64.56	98.87
褐铁矿	0.125	62.75	0.14
金红石	5.051	4.00	0.36
黄铁矿	0.005	46.55	0.00
磁黄铁矿	0.127	62.33	0.14
黄铜矿	0.002	30.43	0.00
绢云母	3.137	7.74	0.44
黑云母	0.121	24.87	0.05
铁阳起石	0.023	7.52	0.00
电气石	0.017	6.03	0.00
绿泥石	0.004	20.42	0.00
石英等脉石矿物	4.432	0.00	0.00
其他	0.151	0.00	0.00
合计	100.000	56.68	100.00

表3 钛在含钛赤铁粗精矿中的平衡分配

Table 3 Equilibrium distribution of titanium in titanium-bearing hematite concentrate

矿物	含量/%	TiO_2含量/%	占有率/%
赤铁矿	86.805	7.01	55.72
褐铁矿	0.125	1.35	0.02
金红石	5.051	94.49	43.70
金属硫化矿	0.134	0.00	0.00
绢云母	3.137	1.94	0.56
石英等脉石矿物	4.597	0.00	0.00
其他	0.151	0.00	0.00
合计	100.000	10.92	100.00

1.3 试验样品中主要矿物嵌布特征和共生特性

MLA 检测结果表明,试样中赤铁矿普遍含钛、钒、铬等元素,其 TiO_2 平均含量为 7.01%,Fe 平均含量为 64.56%,主要粒度范围为 0.01～0.075 mm,约 40%呈单体解离状态,其余与金红石、石英、绢云母等矿物连生(见图 1)。金红石普遍含铁、硅、铝等杂质,其 TiO_2 平均含量为 94.49%、Fe 平均含量为 4.50%。

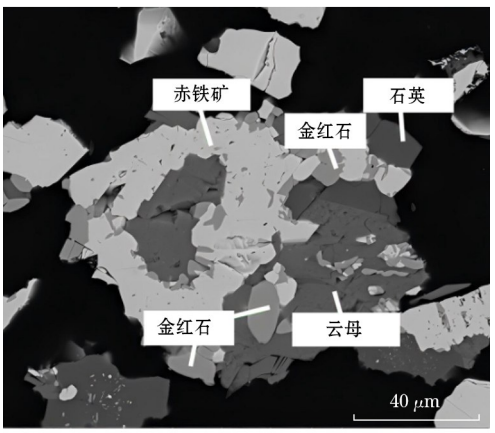


图 1 金红石嵌布及赤铁矿连生 BSE 图像

Fig.1 BSE image of rutile dissemination and intergrown with hematite

采用 MLA 测定含钛赤铁粗精矿中主要铁、钛矿物的粒度组成,结果见表 4。由表 4 可知,含钛赤铁粗精矿中赤铁矿的粒度相对较粗,主要分布在 0.01～0.075 mm 粒级,金红石粒度较细,多小于 0.038 mm。

表 4 含钛赤铁粗精矿中主要矿物的粒度分布

Table 4 Particle size distribution of major minerals in titanium-bearing hematite concentrate

粒级/mm	粒度分布%	
	赤铁矿	金红石
−0.18～+0.106	0.55	—
−0.106～+0.075	4.70	—
−0.075～+0.038	41.78	5.09
−0.038～+0.02	43.67	21.29
−0.02～+0.01	7.89	37.78
−0.01～+0.005	1.14	28.32
−0.005	0.27	7.52
合计	100.00	100.00

1.4 还原药剂

试验采用吉林白山煤粉作为还原剂,经对辊破碎机将煤粉粒度破碎至−2 mm 粒级,再经干燥、混合和缩分后装袋备用。煤的工业分析结果为:水分(M_t)含量为 7.15%,挥发分(V_{ad})含量为 28.56%,灰分(A_{ad})含量为 5.71%,固定碳(FC_{ad})含量为 58.58%。

2 试验及分析方法

2.1 深度还原焙烧-磁选工艺

将含钛赤铁粗精矿与羧甲基碳酸钠(质量分数为 0.8%)混合均匀后,加水制备成直径为 15 mm 的小球。将干燥后的小球和一定量的煤粉装入石墨坩埚,再将石墨坩埚置于已升至预定温度的高温箱式炉中一定时间后取出,迅速加盖密封,在隔绝空气条件下自然冷却至室温[12-15]。将还原产物的粒度破碎至−0.074 mm 粒级以下,选用磁选管在 85 mT 的磁场强度下进行一段磁选分离,最终得到铁精矿和钛精矿。试验结束后收集产物样品,检测并计算 Fe_2O_3 中结合氧的质量 M_O、氧全部转化为一氧化碳所需要的固定碳质量 M_C 及所需煤粉质量 M_{coal}。

(1) Fe_2O_3 中结合含氧的质量 M_O:

$$M_O=\frac{16\times3}{56\times2}\times M_{TFe} \tag{1}$$

(2) 氧全部转化为一氧化碳所需要的固定碳质量 M_C:

$$M_C=\frac{12}{16}\times M_O \tag{2}$$

(3) 所需煤粉质量 M_{coal}:

$$M_{coal}=C\times\frac{M_C}{FC_{ad}}=C\times\frac{9}{28}\times\frac{m\times\omega_{Fe}}{FC_{ad}} \tag{3}$$

式中:m 为含钛赤铁粗精矿质量,g;ω_{Fe} 为含钛赤铁粗精矿 TFe 品位,%;FC_{ad} 为煤粉固定碳含量,%;C 为 C/O 摩尔比,取 1.0。

2.2 热力学分析计算模拟

热力学分析通常对天然矿物体系进行合理简化,鉴于本试验所用含钛赤铁粗精矿含量较低,将含钛赤铁粗精矿简化为 Fe_2O_3、TiO_2、SiO_2、Al_2O_3 四元体系开展热力学计算与模拟。

根据原料的物质组成,确定含钛赤铁粗精矿深度还原过程中铁矿物及脉石矿物可能发生的反应,从热力学角度计算其在不同温度、不同 C/O 摩尔比等条件下各反应的标准吉布斯自由能变与平衡相组成,为“还原-磁选”工艺提供理论支撑[16]。本研究所用热力学数据均来自热力学计算软件 HSC 6.0。

3 热力学分析结果与讨论

3.1 化学反应和吉布斯自由能计算

3.1.1 碳的气化反应

试验采用煤粉作为还原剂,深度还原过程中煤粉的挥发分和水分迅速逸出,因此主要考虑固定碳参与的还原反应,碳与氧体系可能发生的化学反应

方程式如式(4)至式(6)所示，各反应的标准吉布斯自由能变随温度的变化趋势如图 2 所示。

$$C(s)+O_2(g)=CO_2(g) \quad (4)$$

$$2C(s)+O_2(g)=2CO(g) \quad (5)$$

$$C(s)+CO_2(g)=2CO(g) \quad (6)$$

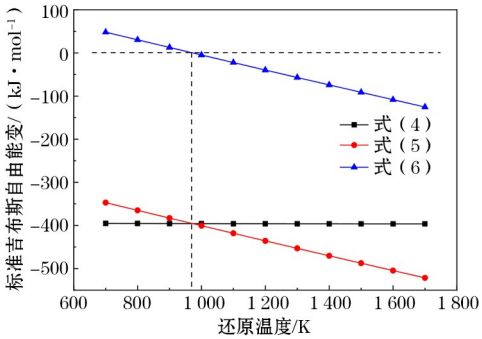


图 2　碳氧反应的标准吉布斯自由能变与还原温度的关系

Fig.2　Relationship between standard Gibbs free energy change and reduction temperature for carbon-oxygen reactions

由图 2 可知，仅从热力学角度判断，反应方程式(4)和(5)在 700～1 700 K 温度范围内均可自发产生，反应方程式(6)为碳的气化反应，当还原温度 $T>967.21$ K 时，可自发产生。

3.1.2　铁矿物的还原

矿石中的铁主要以氧化物 Fe_2O_3 的形式赋存，深度还原过程中铁氧化物遵循逐级还原规律，其还原反应方程式见式(7)至式(12)[10]，各反应的标准吉布斯自由能变随温度的变化趋势如图 3 所示。

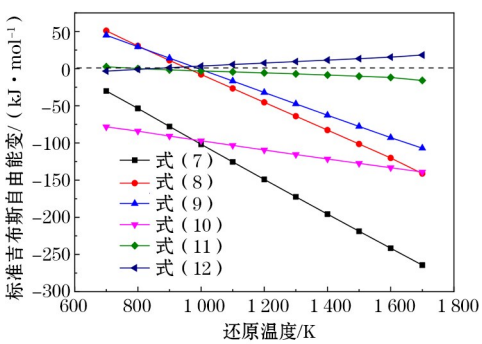


图 3　铁氧化物还原反应的标准吉布斯自由能变与还原温度的关系

Fig.3　Relationship between standard Gibbs free energy change and reduction temperature for reduction reactions of iron oxides

$$3Fe_2O_3(s)+C(s)=2Fe_3O_4(s)+CO(g) \quad (7)$$

$$Fe_3O_4(s)+C(s)=3FeO(s)+CO(g) \quad (8)$$

$$FeO(s)+C(s)=Fe(s)+CO(g) \quad (9)$$

$$3Fe_2O_3(s)+CO(g)=2Fe_3O_4(s)+CO_2(g) \quad (10)$$

$$Fe_3O_4(s)+CO(g)=3FeO(s)+CO_2(g) \quad (11)$$

$$FeO(s)+CO(g)=Fe(s)+CO_2(g) \quad (12)$$

由图 3 可知，深度还原过程中赤铁矿和褐铁矿可逐步被还原生成 Fe_3O_4、FeO 和 Fe，铁氧化物遵循 $Fe_2O_3\rightarrow Fe_3O_4\rightarrow FeO\rightarrow Fe$ 的顺序被还原。

3.1.3　钛矿物的还原

含钛赤铁粗精矿中的钛主要以 TiO_2 的形式存在，且钛氧化物的还原同样是逐级进行的，深度还原过程中各级钛氧化物可能发生的还原反应方程式见式(13)至式(20)，各反应的标准吉布斯自由能变随温度的变化趋势如图 4 所示。

$$3TiO_2(s)+C(s)=Ti_3O_5(s)+CO(g) \quad (13)$$

$$2Ti_3O_5(s)+C(s)=3Ti_2O_3(s)+CO(g) \quad (14)$$

$$Ti_2O_3(s)+C(s)=2TiO(s)+CO(g) \quad (15)$$

$$TiO(s)+C(s)=Ti(s)+CO(g) \quad (16)$$

$$3TiO_2(s)+CO(g)=Ti_3O_5(s)+CO_2(g) \quad (17)$$

$$2Ti_3O_5(s)+CO(g)=3Ti_2O_3(s)+CO_2(g) \quad (18)$$

$$Ti_2O_3(s)+CO(g)=2TiO(s)+CO_2(g) \quad (19)$$

$$TiO(s)+CO(g)=Ti(s)+CO_2(g) \quad (20)$$

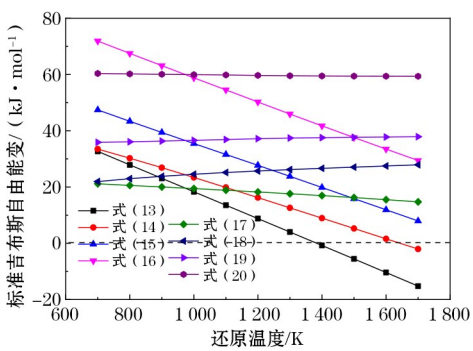


图 4　钛氧化物还原反应的标准吉布斯自由能变与还原温度的关系

Fig.4　Relationship between standard Gibbs free energy change and reduction temperature for reduction reactions of titanium oxides

由图 4 可知，深度还原过程中，当还原温度 $T>1\ 377.53$ K 时，金红石可被还原生成 Ti_3O_5，当还原温度 $T>1\ 638.09$ K 时，Ti_3O_5 可进一步还原为 Ti_2O_3，但在拟定温度范围内，TiO_2 无法被还原为单质钛。

3.2　深度还原过程平衡相组成计算与模拟

3.2.1　还原温度对平衡相组成的影响

不同 C/O 摩尔比下，还原产物平衡相组成随温度变化规律具有一致性，本研究以 C/O 摩尔比 1.5 为例展开分析，平衡相组成随温度变化曲线如图 5 所示。

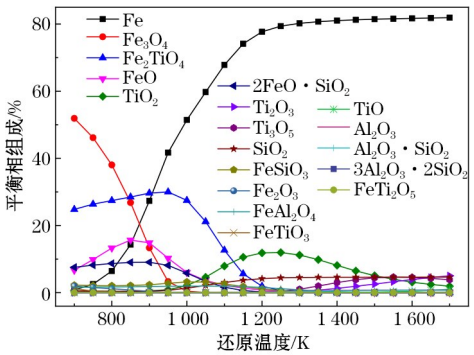


图 5 平衡相组成随还原温度变化曲线

Fig.5 Variation curves of equilibrium phase composition with reduction temperature

由图 5 可知,还原产物中金属铁(Fe)的含量随还原温度的升高而增加,当还原温度高于 1 500 K 时,含量基本趋于稳定;Fe_3O_4 含量随还原温度的升高而逐渐降低,当还原温度高于 1 000 K 时,还原产物中基本无 Fe_3O_4 残留;FeO 含量随还原温度的升高呈先升高后降低的趋势,当还原温度高于 1 250 K 时,还原产物中几乎不含 FeO;当还原温度低于 1 450 K 时,还原产物中存有少量 $2FeO \cdot SiO_2$、$FeSiO_3$ 和 $FeAl_2O_4$,当还原温度高于 1 450 K 时,上述还原产物中基本不含 $2FeO \cdot SiO_2$、$FeSiO_3$ 和 $FeAl_2O_4$。综合分析,还原温度的升高有利于铁元素的还原与回收。

还原产物的平衡相组成中不含 $FeTi_2O_5$,说明该中间产物 $FeTi_2O_5$ 在深度还原过程中难以稳定存在;还原产物中 Fe_2TiO_4 的含量随还原温度的升高呈先升后降的趋势,当还原温度高于 1 300 K 时,还原产物中基本不含 Fe_2TiO_4;TiO_2 的含量随还原温度的升高同样呈先升后降的趋势,表明在深度还原过程中 TiO_2 参加了反应并生成了其他物质;当还原温度低于 1 250 K 时,还原产物中不含 Ti_2O_3 和 Ti_3O_5;当还原温度高于 1 250 K 时,Ti_2O_3 的含量随还原温度的升高而持续增加,Ti_3O_5 含量则呈先升后降的趋势。综合分析,在含钛赤铁粗精矿深度还原过程中,还原温度过低不利于铁、钛物相的分离,适当提高还原温度,有利于后续磁选过程的铁、钛二次分离。

3.2.2 C/O 摩尔比对平衡相组成的影响

分析平衡相组成后可知,还原产物中 Fe 与 Fe_2TiO_4 的含量变化可直接反映含钛赤铁粗精矿深度还原-磁选工艺中铁、钛分离的效果。由于不同 C/O 摩尔比还原产物平衡相组成随温度变化规律相似,选取 C/O 摩尔比为 1.0 和 2.0 两种典型工况,分析 C/O 摩尔比对铁、钛分离效果的影响,C/O 摩尔比对平衡相组成的影响如图 6 所示。

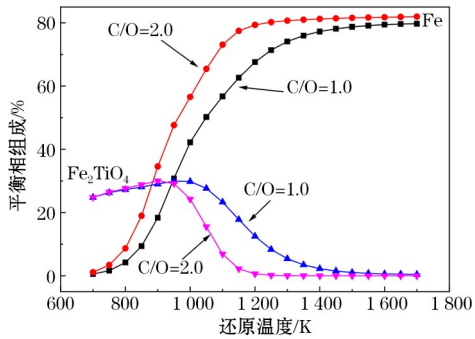


图 6 C/O 摩尔比对还原产物平衡相组成的影响

Fig.6 Effect of C/O molar ratio on equilibrium phase composition of reduction products

由图 6 可知,C/O 摩尔比由 1.0 增加到 2.0 后,还原产物中 Fe 含量有所升高,Fe_2TiO_4 含量相应降低,说明适当增加还原剂煤粉用量,有利于提升含钛赤铁粗精矿深度还原-磁选铁、钛二次分离的效果。

3.3 深度还原过程金属化率计算与模拟

3.3.1 还原温度对还原产物金属化率的影响

以不同条件下平衡相组成为基础,计算得到不同 C/O 摩尔比下还原产物的金属化率随还原温度的变化曲线,如图 7 所示。

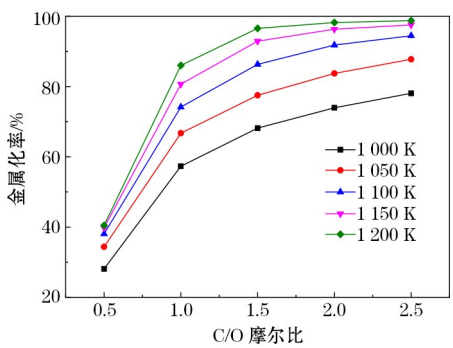


图 7 金属化率随还原温度的变化曲线

Fig.7 Variation curves of metallization rate with reduction temperature

由图 7 可知,在还原剂煤粉充足的条件下,还原产物的金属化率随还原温度的升高而显著提升,较高的金属化率有利于还原产物中铁矿物和钛矿物的磁选分离,因此适当提高还原温度,有利于提高含钛赤铁粗精矿深度还原-磁选工艺中铁、钛二次分离的效果。

3.3.2 C/O 摩尔比对还原产物金属化率的影响

基于不同工况下的平衡相组成,计算得到不同还原温度下还原产物的金属化率随 C/O 摩尔比的

变化曲线，如图 8 所示。

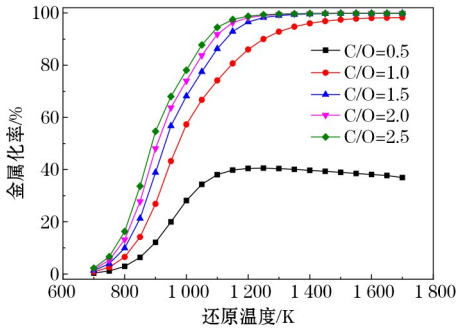


图 8　金属化率随 C/O 摩尔比的变化曲线

Fig.8　Variation curves of metallization rate with C/O molar ratio

由图 8 可知，在相同还原温度条件下，还原产物的金属化率随 C/O 摩尔比的升高而显著提升，较高的金属化率有利于还原产物中铁、钛矿矿物的磁选分离，因此适当提高 C/O 摩尔比，可进一步提高含钛赤铁粗精矿深度还原-磁选工艺中铁、钛二次分离的效果。

4　深度还原-磁选条件试验

结合热力学模拟结果与还原产物的磨矿解离特性，确定条件试验的还原温度范围为 1 373～1 623 K，磁选磁场强度固定为 85 mT。试验采用外配煤的还原方式，实际还原剂的用量高于理论用量，为保证还原反应的充分进行，固定 C/O 摩尔比为 2.0。

4.1　还原温度的影响试验

固定还原时间为 80 min、C/O 摩尔比为 2.0、磁场强度为 85 mT，探究还原温度对含钛赤铁粗精矿深度还原-磁选分离分选效果的影响，还原温度对还原产物的金属化率及分选指标的影响如图 9 和图 10 所示。

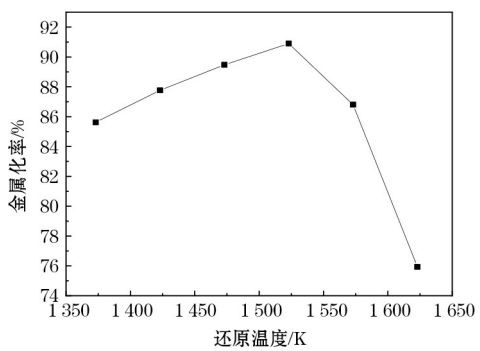


图 9　还原温度对还原产物金属化率的影响

Fig.9　Effect of reduction temperature on metallization rate of reduction products

由图 9 可知，还原产物的金属化率随还原温度的升高呈先升后降的趋势，当还原温度由 1 373 K 升高到 1 523 K 时，还原产物的金属化率由 85.62% 提升至 90.89%。还原温度继续升至 1 623 K 时，金属化率降低至 75.93%。

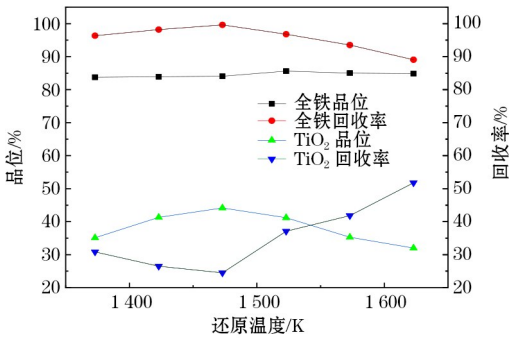


图 10　还原温度对分选指标的影响

Fig.10　Effect of reduction temperature on the beneficiation indexes

由图 10 可知，铁精矿的全铁品位和全铁回收率随还原温度的升高呈先升后降的趋势。还原温度由 1 373 K 升至 1 523 K 时，全铁品位由 83.76% 升至 85.62%，继续升高还原温度至 1 623 K，全铁品位降至 84.87%；还原温度由 1 373 K 升至 1 473 K 时，全铁回收率由 96.34% 升至 99.62%，继续升至 1 623 K 时，全铁回收率降至 89.07%。

钛精矿中 TiO_2 品位随温度的升高呈先升后降的趋势，TiO_2 回收率则呈先降后升的趋势。当还原温度由 1 373 K 升至 1 473 K 时，钛精矿的 TiO_2 品位由 35.10% 升至 44.16%，TiO_2 回收率由 30.83% 降至 24.50%，继续升高还原温度至 1 623 K，钛精矿的 TiO_2 品位降至 32.01%，TiO_2 回收率升至 51.77%。

综上所述，为保证铁、钛的分离效果，确定适宜的还原温度为 1 623 K。该条件下，铁精矿中全铁品位和回收率分别为 84.87% 和 89.07%，钛精矿中 TiO_2 品位和回收率分别为 32.01% 和 51.77%。

4.2　还原时间的影响试验

固定还原温度为 1 623 K、C/O 摩尔比为 2.0、磁场强度为 85 mT，探究还原时间对含钛赤铁粗精矿深度还原-磁选分离分选指标的影响，还原时间对还原产物金属化率及分选指标的影响分别如图 11 和图 12 所示。

由图 11 可知，还原产物金属化率随还原时间的延长而逐步提升。当还原时间由 40 min 延长至 120 min 时，还原产物的金属化率由 69.02% 升至 78.94%；继续延长还原时间至 140 min，金属化率无明显提升。

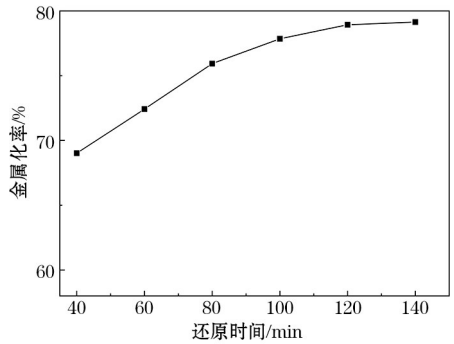


图 11 还原时间对还原产物金属化率的影响

Fig.11 Effect of reduction time on metallization rate of reduction products

由图 12 可知,还原时间由 40 min 延长至 60 min 时,铁精矿全铁品位由 84.07%降至 81.88%,继续延长至 120 min,铁精矿全铁品位升至 89.08%,继续延长至 140 min,铁精矿全铁品位略微降低。当还原时间少于 60 min 时,铁精矿全铁品位随还原时间的延长而有所降低,主要是因为该阶段 Fe_3O_4 的生成速率大于其还原速率,Fe_3O_4 进入磁性产品。当还原时间由 40 min 延长至 120 min 时,铁精矿的全铁回收率随还原时间的延长呈先升后降的趋势,由 40 min 时的 86.83%提升至 80 min 时的 89.07%,再降低至 120 min 时的 88.39%。这是由于还原时间超过 80 min 后,铁元素通过以下反应:$Fe_3O_4(s)+1.5TiO_2(s)+C(s)=1.5Fe_2TiO_4(s)+CO(g)$,由磁性 Fe_3O_4 氧化物向非磁性 Fe_2TiO_4 迁移的速率,大于非磁性的铁氧化物、钛铁氧化物向磁性含铁矿物迁移的速率,导致全铁回收率略有下降。但还原时间超过 120 min 时,铁精矿的全铁回收率略有增加,140 min 时全铁回收率升至 88.58%,这是由于此时还原产物中铁颗粒进一步生长,非选择性地包裹周围的渣相,使渣相中的铁元素被裹挟进入铁颗粒中所致。

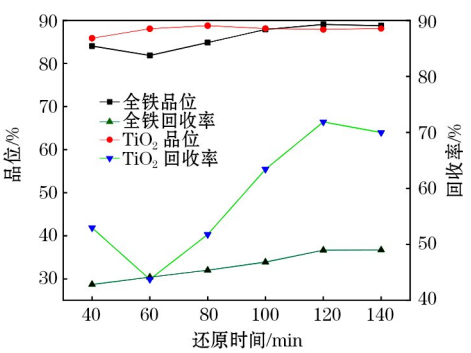


图 12 还原时间对分选指标的影响

Fig.12 Effect of reduction time on the beneficiation indexes

钛精矿中 TiO_2 品位随还原时间的延长而逐步升高。当还原时间由 40 min 延长至 120 min 时,TiO_2 品位由 28.69%升至 36.67%,还原时间继续延长,TiO_2 品位基本保持稳定。还原时间由 40 min 延长至 60 min 时,TiO_2 回收率由 52.97%降至 43.75%,主要是由于该阶段发生了 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 的转化,与赤铁矿连生的 TiO_2 随磁性产品一同选出,进入钛精矿的量减少;还原时间由 60 min 延长至 120 min 时,TiO_2 回收率随还原时间的延长而增加,当还原时间为 120 min 时,TiO_2 回收率最高,为 71.88%,还原时间继续延长至 140 min,TiO_2 回收率则降至 69.99%。

综上所述,含钛赤铁矿在还原温度 1 623 K、还原时间 120 min、C/O 摩尔比为 2.0、磁场强度为 85 mT 的最优条件下,铁精矿全铁品位、全铁回收率分别为 89.08%和 88.39%,钛精矿 TiO_2 品位和 TiO_2 回收率分别为 36.67%和 71.88%,分选指标最优。

4.3 还原产物的物相组成与钛精矿中钛物相

在还原温度 1 623 K、还原时间 120 min、C/O 摩尔比为 2.0 的最优深度还原条件下,还原产物的 XRD 图谱如图 13 所示,85 mT 磁场强度下磁选分离所得钛精矿的 XRD 图谱如图 14 所示。

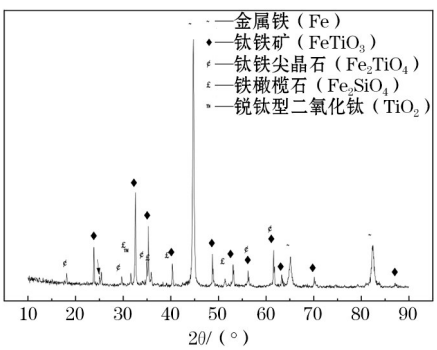


图 13 还原产物的 XRD 图谱

Fig.13 XRD pattern of the reduction products

由图 13 可知,还原产物主要由金属铁(Fe)、钛铁矿($FeTiO_3$)、钛铁尖晶石(Fe_2TiO_4)、铁橄榄石(Fe_2SiO_4)和锐钛型二氧化钛(TiO_2)组成。

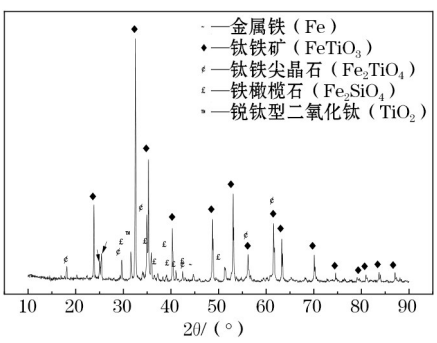


图 14 钛精矿的 XRD 图谱

Fig.14 XRD pattern of titanium concentrate

由图 14 可知,钛精矿由钛铁矿($FeTiO_3$)、钛铁尖晶石(Fe_2TiO_4)、铁橄榄石(Fe_2SiO_4)、锐钛型二氧化钛(TiO_2)和少量金属铁(Fe)组成。钛元素主要以钛铁矿和钛铁尖晶石的形式存在。

5 结论

本文以河北某金红石矿伴生含钛赤铁粗精矿为研究对象,开展深度还原磁选工艺试验研究,结合工艺矿物学分析与热力学模拟,得到以下主要结论。

(1) 含钛赤铁粗精矿中铁矿物以赤铁矿为主,含少量褐铁矿;钛矿物以金红石为主;脉石矿物含量较低,主要为绢云母和石英。

(2) 工艺矿物学研究结果表明:试验样品中,赤铁矿主要粒度范围为 0.01~0.075 mm,约 40%呈单体解离状态;多与金红石、石英、绢云母等矿物连生。金红石粒度细微,多小于 0.038 mm。

(3) 深度还原-磁选试验有效实现了钛铁分离,确定了最佳工艺条件:还原温度为 1 623 K、还原时间为 120 min、C/O 摩尔比为 2.0、磁场强度为 85 mT。该条件下还原产物金属化率为 78.94%,铁精矿全铁品位和全铁回收率分别为 89.08%和 88.39%,钛精矿 TiO_2 品位和 TiO_2 回收率分别为 36.67%和 71.88%。

(4) 研究结果为含钛赤铁粗精矿的合理开发利用提供了技术依据,同时为类似含钛铁矿石的选矿工艺研究提供了参考,深入研究还原过程中钛的行为规律,为实现钛资源的综合回收提供理论依据。

参考文献(References):

[1] 谈锐,何双江,扈玫珑,等.我国钛工业发展现状及展望[J].钢铁钒钛,2025,46(1):1-9.
Tan Rui, He Shuangjiang, Hu Meilong, et al. The current status and prospects of titanium industry in China[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2025,46(1):1-9.

[2] 张礼,王长福.钒钛磁铁矿资源选矿技术及综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2023,43(5):127-137.
Zhang Li, Wang Changfu. Research progress on separation technology and comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite resources [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2023,43(5):127-137.

[3] 严伟平,张博远,杨耀辉,等.中国钒钛磁铁矿资源概况及综合利用技术进展[J].金属矿山,2024(11):70-80.
Yan Weiping, Zhang Boyuan, Yang Yaohui, et al. Overview and progress in comprehensive utilization technology of vanadium titanium magnetite resources in China[J]. Metal Mine,2024(11):70-80.

[4] 杨耀辉,惠博,颜世强,等.全球钒钛磁铁矿资源概况与综合利用研究进展[J].矿产综合利用,2023(4):1-11.
Yang Yaohui, Hui Bo, Yan Shiqiang, et al. Overview of global vanadium-titanium magnetite resources and comprehensive utilization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2023(4):1-11.

[5] 计志雄,刘胜华,贺建强,等.新白马公司一期钒钛铁精矿提质研究与实践[J].矿业研究与开发,2024,44(7):251-257.
Ji Zhixiong, Liu Shenghua, He Jianqiang, et al. Research and practice on improving the quality of vanadium titanium iron concentrate in the first phase of New Baima Company [J]. Mining Research and Development, 2024, 44(7): 251-257.

[6] 徐承焱,刘伟然,肖晶晶,等.焙烧温度对海滨钛磁铁矿直接还原制备钛酸镁的影响[J].中国矿业,2020,29(4):89-96+103.
Xu Chengyan, Liu Weiran, Xiao Jingjing, et al. Effect of roasting temperature on magnesium titanate by direct reduction of seaside titanomagnetite [J]. China Mining Magazine,2020,29(4):89-96+103.

[7] 于春晓,孙体昌,徐承焱,等.煤泥作还原剂对海滨钛磁铁矿直接还原焙烧磁选的影响[J].矿冶工程,2014,34(5):93-96.
Yu Chunxiao, Sun Tichang, Xu Chengyan, et al. Effect of coal slime as reducing agent on direct reduction roasting and magnetic separation of seaside titanomagnetite[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2014,34(5):93-96.

[8] 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+52.
Gao Enxia, Sun Tichang, Xu Chengyan, et al. Titanium and ferrum separation of a seaside titanomagnetite based on reduction roasting[J]. Metal Mine,2013(11):46-48+52.

[9] 胡天洋,孙体昌,寇珏,等.高炉灰为还原剂对海滨钛磁铁矿直接还原焙烧磁选—钛铁分离的影响[J].工程科学学报,2016,38(5):609-616.
Hu Tianyang, Sun Tichang, Kou Jue, et al. Effect of blast furnace dust as reductant on titanium-iron separation in seaside titanomagnetite via direct reduction roasting-magnetic separation [J]. Chinese Journal of Engineering, 2016,38(5):609-616.

[10] 喻连香,汤优优,刘军,等.含难分离赤铁矿的钛铁粗精矿选冶提质工艺研究[J].金属矿山,2020(5):185-190.
Yu Lianxiang, Tang Youyou, Liu Jun, et al. Research on the beneficiation-metallurgy process of ilmenite roughing concentrate containing refractory hematite[J]. Metal Mine, 2020(5):185-190.

[11] 彭程,周迎春,李国杰,等.还原焙烧-磁选工艺回收马拉维某钛粗精矿中的钛和铁[J].矿产保护与利用,2022,42(1):150-157.

Peng Cheng, Zhou Yingchun, Li Guojie, et al. Recovery of titanium and iron from titanium rough concentrate in Malawi by reduction roasting-magnetic separation process [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(1): 150-157.

[12] 张崇辉,高晨鑫,卜显忠,等.钛铁矿粗精矿直接还原分离钛铁试验研究[J].矿冶工程,2023,43(4):99-102.
Zhang Chonghui, Gao Chenxin, Bu Xianzhong, et al. Experimental study on separation and recovery of iron and titanium from ilmenite rough concentrate by direct reduction [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023, 43(4): 99-102.

[13] 张树辉.基于碳化焙烧的烧绿石矿铌-钛-铁共富集新工艺的基础研究[D].长沙:中南大学,2023.
Zhang Shuhui. Fundamental study on novel process for co-enrichment of niobium-titanium-iron from pyrochlore ore via carbothermic roasting [D]. Changsha: Central South University, 2023.

[14] 赵永强.钛磁铁矿直接还原-磁选回收钛铁焙烧方法对比及机理研究[D].北京:北京科技大学,2020.
Zhao Yongqiang. Comparative study and mechanism of roasting methods for titanium-iron recovery from titanomagnetite by direct reduction-magnetic separation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.

[15] 肖敏,邱小英,蓝桥发.高磷鲕状赤铁矿金属化还原焙烧-磁选-熔分新工艺研究[J].矿产综合利用,2020(5):87-91.
Xiao Min, Qiu Xiaoying, Lan Qiaofa. Novel process for metallized reduction roasting, magnetic separation and smelting of high-phosphorus oolitic hematite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5): 87-91.

[16] 高文成,温建康,付政,等.还原焙烧-磁选分步回收针铁矿渣中的锌铟铁[J].有色金属(冶炼部分),2022(2):1-7.
Gao Wencheng, Wen Jiankang, Fu Zheng, et al. Stepwise recovery of Zn, In, and Fe from goethite slag by reduction roasting combined with magnetic separation[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 1-7.