碳热还原白云鄂博稀选尾矿试验研究

李墨漪[1],贾中帅[2],周 鑫[2],张 斌[2]

(1. 武汉工程大学,湖北 武汉 430205;
2. 包钢集团矿山研究院(有限责任公司),内蒙古 包头 014030)

摘 要: 文章采用正交试验考察反应温度、反应时间和料层厚度对碳热还原白云鄂博稀选尾矿的影响。结果表明,采用高挥发分含量的焦粉,有利于获得高金属化率的还原稀选尾矿。影响还原稀选尾矿金属化率的主次因素依次为还原温度、还原时间和料层厚度,最佳试验条件为:采用挥发分含量12.6%、粒度0~2 mm的焦粉做为还原剂,反应温度1 000 ℃、时间4.5 h、料层厚度10 mm。

关键词: 碳热还原;稀选尾矿;正交试验;金属化率

中图分类号: X751 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2018)03-0034-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.03.009

Experimental Study on Tailings after Beneficiation of Rare Earth in Bayan Obo with Carbon Thermal Reduction

Li Mo-yi[1], *Jia Zhong-shuai*[2], *Zhou Xin*[2], *Zhang Bin*[2]

(1. *Wuhan Institute of Technology*, *Wuhan* 430205, *Hubei Province*, *China*;
2. *Mining Research Institute* (*Co.*, *Ltd.*) *of Baotou Iron & Steel* (*Group*) *Co.*, *Ltd.*, *Baotou* 014030, *Inner Mongolia Autonomous Region*, *China*)

Abstract: In the paper, the orthogonal test was used to investigate the effects of reaction temperature, reaction time and material layer thickness on tailings after beneficiation of rare earth in Bayan Obo with carbon thermal reduction. The results showed that the coke powder with high volatile content was beneficial to obtain the reduced tailings after beneficiation of rare earth with high metallization ratio. The main factors affecting the metallization ratio of the reduced tailings after beneficiation of rare earth were reaction temperature, reaction time and material layer thickness in turn. The optimum test conditions were that the coke powder with volatile content of 12.6% and particle size of 0~2 mm was used as reductant, the reaction temperature was 1 000 ℃, the reaction time was 4.5 h and the material layer thickness was 10 mm.

Key words: carbon thermal reduction; tailings after beneficiation of rare earth; orthogonal test; metallization ratio

包头白云鄂博是一个富含铁、稀土、铌、萤石、钪等的大型多金属共生矿床,含71种元素,174种矿物,其中稀土储量世界第一,铌储量位居我国第一,世界第二,仅次于巴西[1],萤石储量及钪储量巨大,潜在经济价值极高[2],因此综合回收这些资源,具有十分重要的意义。科研人员针对白云鄂博资源综合回收做了大量研究,取得了丰硕的成果[3]。其中,铌作为宝贵的战略资源,充分回收利用对于国家的战略安全具有重要的意义。采用白云鄂博稀选尾矿经过选别富集后的铌精矿为原料,经过选择性还

收稿日期: 2017-12-11

作者简介: 李墨漪(1996-),女,内蒙古包头市人,在读本科,专业化学工程与工艺。

原—熔分—冶炼的工艺可以制得符合炼钢要求的铌钛合金。在白云鄂博铌精矿紧缺的情况下，以白云鄂博稀选尾矿代替铌精矿，研究白云鄂博稀选尾矿选择性还原的试验条件，以及各试验因素对还原产物金属化率的影响程度。为铌精矿产出后，进一步优化和完善铌精矿选择性还原的工艺提供参考。选择性还原是以碳作为主要还原剂，将白云鄂博稀选尾矿选择性还原工艺称为碳热还原稀选尾矿。

1　试验原料

试验原料采用白云鄂博矿选铁、选稀土后的稀选尾矿矿粉，还原剂采用焦粉，成分分别见表 1、表 2。

表 1　稀选尾矿成分分析(质量分数)　%

TFe	Nb_2O_5	SiO_2	P	S	CaO	TiO_2	ThO_2	REO	F
10.6	0.18	14.04	0.94	2.03	30.19	0.59	0.027	5.11	13.57

表 2　焦粉成分分析(质量分数)　%

序号	灰分	挥发分	固定碳
焦粉 1	15.97	2.24	81.52
焦粉 2	6.73	8.76	84.96
焦粉 3	17.22	12.6	69.39

2　试验方案

2.1　试验设计

试验设备采用 TSX－15－17 型高温马弗炉，装料坩埚采用碳化硅坩埚，外径 60 mm，高 60 mm。

通过三组对比试验研究焦粉挥发分含量与还原稀选尾矿金属化率的关系，确定试验焦粉类型。

采用正交实验设计，选取 $L_9(3^4)$ 正交表，考察碳热还原稀选尾矿的反应时间、反应温度及稀选尾矿料层厚度对还原稀选尾矿金属化率的影响，试验参数见表 3。

表 3　碳热还原稀选尾矿试验 $L_9(3^4)$ 因素水平表

水平	时间/h	温度/℃	料层厚度/mm
1	3.5	900	10
2	4.0	950	11
3	4.5	1 000	12

将碳热还原得到的产品称作还原稀选尾矿，重点考察还原稀选尾矿中铁的还原程度，即金属化率。通过化学分析测定还原稀选尾矿 MFe 和 TFe，并通过下式计算还原稀选尾矿的金属化率：

$$R = (w(\mathrm{MFe})/w(\mathrm{TFe})) \times 100\%$$

式中：R—— 为金属化率，%；

$w(\mathrm{MFe})$ —— 为还原稀选尾矿金属铁质量分数，%；

$w(\mathrm{TFe})$ —— 为还原稀选尾矿全铁质量分数，%。

2.2　试验方法

(1) 原料处理：用标准分样筛筛取 0～2 mm 粒级的焦粉，然后将稀选尾矿和筛分好的焦粉放在恒温干燥箱内，在 100 ℃温度下干燥 8 h。

(2) 试验装料：为了减少焦粉灰分对稀选尾矿铌品位的不利影响，试验装料采用环形装料法，在坩埚底部平铺 5 mm 厚度的焦粉，然后将坩埚内的空间分为内环、中环和外环三个部分，在内环和外环填充焦粉，在中环填充稀选尾矿，并通过控制内环和外环直径，来控制中环稀选尾矿矿粉的料层厚度为 10～12 mm，最后用焦粉填充剩余空间，盖上坩埚盖。图 1 为试验装料剖面图。

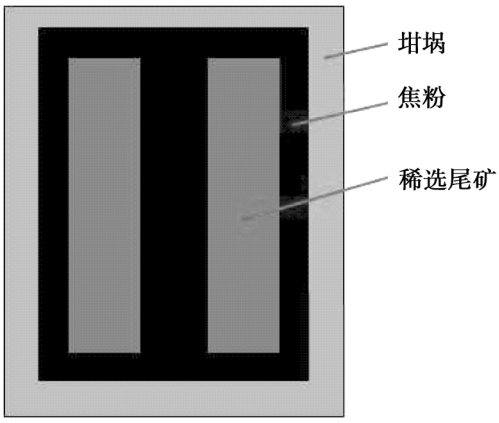


图 1　试验装料剖面图

3 试验结果与分析

3.1 焦粉挥发分含量与金属化率的关系

试验中碳热还原的反应主要依靠气—固反应完成，焦粉中的挥发分在高温下被释放出来，理论上会对还原稀选尾矿金属化率产生一定影响，为确定影响程度，分别采用三种不同挥发分含量的焦粉作为还原剂，进行了对比试验。试验条件见表4，试验结果如图2所示。

表4 不同挥发分含量焦粉对比试验条件

序号	反应时间 /h	反应温度 /℃	料层厚度 /mm	焦粉挥发分 /%
1	3.5	1 000	11	2.24
2	3.5	1 000	11	8.76
3	3.5	1 000	11	12.60

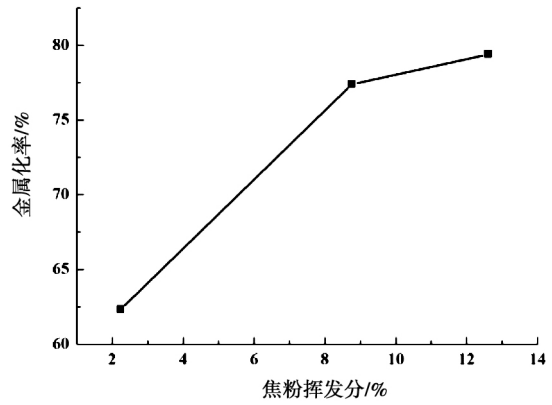


图2 焦粉挥发分含量与金属化率的关系

从图2可以看出，在相同试验条件下，还原稀选尾矿的金属化率随焦粉挥发分含量的增加而大幅增加，说明焦粉的挥发分含量会对还原稀选尾矿的金属化率产生明显的影响，焦粉所含的挥发分含量高可以在一定程度上加快还原反应的进行。所以试验选取挥发分含量高的焦粉3作为还原剂，即挥发分含量12.6%，固定碳含量69.39%。

3.2 碳热还原白云鄂博稀选尾矿试验

碳热还原白云鄂博稀选尾矿试验结果与计算分析见表5。

根据各因素综合平均值 $K_i(i=1,2,3)$ 的计算结果可以得出，得到高金属化率的最佳试验条件为 $A_3B_3C_1$ 组合，即：时间4.5 h、温度1 000 ℃、料层厚度10 mm。

根据计算结果极差（R）分析可以得出试验参数影响因素主次依次是：温度、时间、料层厚度，对试验结果影响最大的参数是温度，料层厚度对试验结果的影响很小，在后续的试验和生产中可以适当增加料层厚度，在保证产品金属化率的前提下，提高生产效率。

表5 碳热还原稀选尾矿正交试验结果与计算分析

序号	因素			金属化率 /%
	时间A /h	温度B /℃	料层厚度C /mm	
1	3.5	900	10	53.94
2	3.5	950	11	67.62
3	3.5	1 000	12	77.18
4	4.0	900	11	58.11
5	4.0	950	12	68.05
6	4.0	1 000	10	83.38
7	4.5	900	12	60.64
8	4.5	950	10	75.69
9	4.5	1 000	11	81.00
Ⅰ	198.74	172.69	213.01	
Ⅱ	209.54	211.36	206.73	
Ⅲ	217.33	241.56	205.87	
K_1	66.25	57.56	71.00	
K_2	69.85	70.45	68.91	
K_3	72.44	80.52	68.62	
R	6.56	22.96	2.64	

对各试验因素与对应的因素综合平均值 $K_i(i=1,2,3)$ 作图，可以得到反应时间与金属化率的关系，如图3所示；反应温度与金属化率的关系，如图4所示；料层厚度与金属化率的关系，如图5所示。

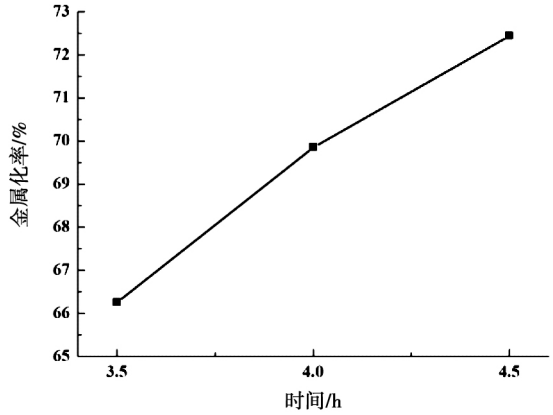


图3 反应时间与金属化率的关系

从图 3 可以看出，还原稀选尾矿的金属化率随反应时间的延长而提高，而且随时间的延长，金属化率提高的速度逐渐放缓。稀选尾矿和焦粉是分开装料的，只在边缘有少量的接触，还原反应主要依靠气固反应完成，还原性气体主要是 CO。反应初期，还原性气体 CO 的浓度较低，还原反应速度较慢，随着反应的进行，还原性气体 CO 浓度越来越高，反应速度也越来越快，稀选尾矿金属化率也越来越高。但是随着金属化率的提高，反应后期参与还原反应的铁氧化物也越来越少，反应速度也随之降低，继续提高金属化率所需的能耗也越来越高。所以，要综合考虑金属化率和经济效益选择还原时间，反应时间达到 4.5 h 后，没必要再通过延长时间来提高还原稀选尾矿的金属化率。

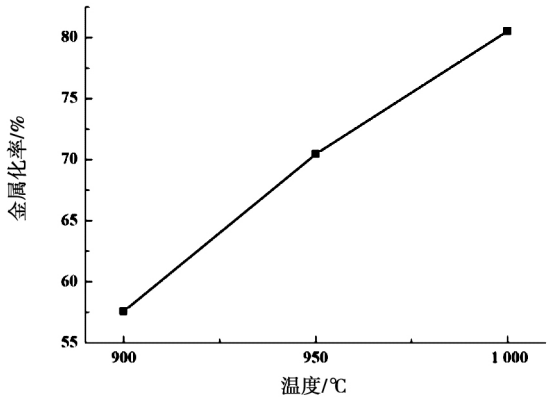


图 4　反应温度与金属化率的关系

从图 4 可以看出，在一定温度范围内，随反应温度的升高，还原稀选尾矿的金属化率提高明显，适当提高反应温度有利于获得高金属化率的还原稀选尾矿。但是，当温度达到 1 000 ℃后，还原稀选尾矿的平均金属化率已经接近 80%，在满足金属化率指标的条件下，温度低有利于降低能耗和成本，因此，温度达到 1 000 ℃后，不再继续提高反应温度。

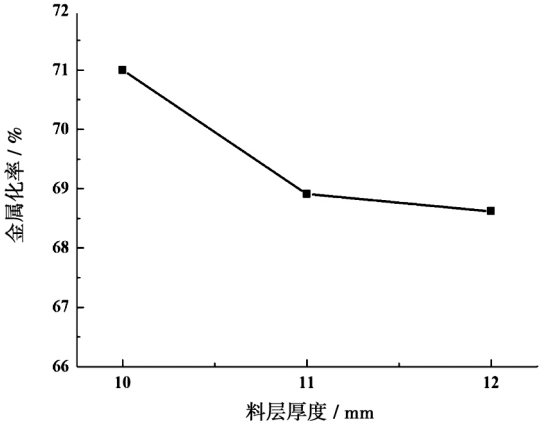
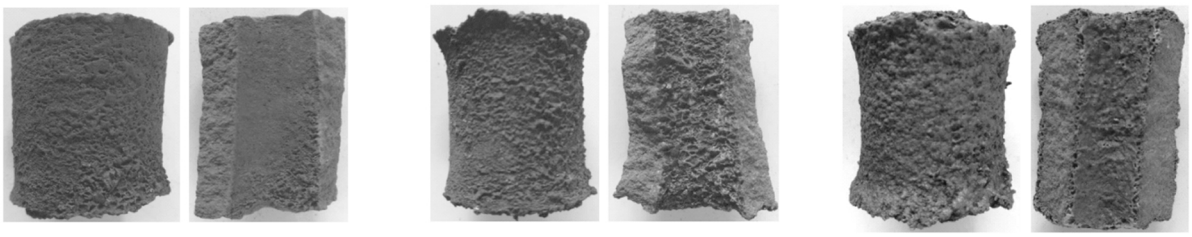


图 5　稀选尾矿料层厚度与金属化率的关系

从图 5 中可以看出，料层厚度越小越有利于提高还原稀选尾矿的金属化率，这是因为反应主要依靠气固反应完成，稀选尾矿的料层厚度越小越有利于气体扩散传质，还原反应也更容易进行。但也可以看出，在一定条件下，稀选尾矿的料层厚度对金属化率的影响程度很小，所以，可以适当增加料层厚度来提高生产效率。

图 6 是反应时间 3.5 h，温度分别为 900 ℃、950 ℃、1 000 ℃条件下的产物形貌和剖面图。



（a）900 ℃　　（b）950 ℃　　（c）1 000 ℃

图 6　产物形貌及剖面图

从图 6 可以看出，在一定温度范围内，随温度升高还原产物烧结程度越好，温度达到 1 000 ℃产物烧结程度最好，产物表层出现熔化迹象，由于产物层熔化的液相阻碍气体扩散，包裹气体的液相冷却后在产物表层形成了一个个小气孔。继续升高温度，熔化现象将会更严重，进而会恶化反应动力学条件，

不利于进一步提高产物的金属化率，所以反应温度不应超过1 000 ℃。

4 结论

(1) 使用高挥发分含量的焦粉作为还原剂，有利于提高还原稀选尾矿的金属化率。

(2) 对还原稀选尾矿金属化率影响最大的参数是反应温度，其次是反应时间，影响最小的料层厚度，在后续的试验和生产中可以适当增加料层厚度，在保证产品金属化率的前提下，提高生产效率。

(3) 碳热还原白云鄂博稀选尾矿合适的工艺条件为：采用挥发分含量12.6%、粒度0～2 mm的焦粉作为还原剂，反应温度1 000 ℃、时间4.5 h、料层厚度10 mm。

参 考 文 献

[1] 林东鲁，李春龙，邬虎林. 白云鄂博特殊矿采冶工艺攻关与技术进步[M]. 北京：冶金工业出版社，2007.

[2] 马 莹，李 娜，王其伟，等. 白云鄂博矿稀土资源的特点及研究开发现状[J]. 中国稀土学报，2016，34(6)：641－649.

[3] 张 悦，林 海，董颖博，等. 白云鄂博地区尾矿中铁、铌、稀土、萤石综合回收研究[J]. 稀有金属，2017，41(7)：799－809.

(上接第33页)

3.3.2 铁浮选

铁浮选作业采用FN为活化剂，SL为捕收剂的药剂制度，通过试验确定较佳的药剂用量分别为活化剂2.5 kg/t，捕收剂1.0 kg/t。经过多次试验达到稳定，闭路流程见图7。

在较佳药剂参数下，获得产率1.63%，品位63.93%，回收率8.93%的铁精矿。

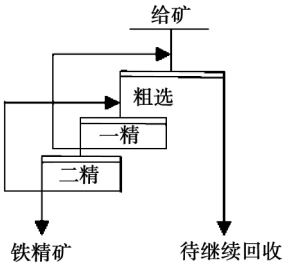


图7 铁浮选闭路流程

4 结束语

课题主要研究的是包钢磁铁矿选铁尾矿中硫与铁的再次回收，试验结果表明，经过磨矿—磁选—浮选作业能获得符合要求的硫精矿与铁精矿。这不仅可以减少尾矿的排放量，而且回收了有用矿物，创造了经济与社会效益，意义深远。同时，研究发现，包钢磁铁矿选铁尾矿中富含萤石、稀土及铌等资源，这为磁铁矿尾矿的研究提供了新的方向；为包钢的发展开辟了一条新的途径。

参 考 文 献

[1] 陆长龙. 朝阳新华钼矿铁精矿脱硫试验研究[D]. 沈阳：东北大学，2008.

[2] 赵志强. 含硫铁矿深度降硫技术研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2007.

[3] 耿郑州. 难处理高硫铁精矿浮选脱硫及其机理研究[D]. 包头：内蒙古科技大学，2014.

[4] 于慧梅，王化军. 包钢选厂高硫磁选铁精矿反浮选脱硫试验研究[J]. 金属矿山，2012，(1)：63－66.