

矿产综合利用

第四辑

矿产综合利用编辑部 编

地质出版社

V183.94

G264

24

矿产综合利用

第四辑

矿产综合利用编辑部 编

地质出版社

502937

矿产综合利用

第四辑

矿产综合利用编辑部 编

*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ · 印张: 9 · 字数: 150,000

1980年8月北京第一版·1980年8月北京第一次印刷

印数1—2,115册·定价1.30元

统一书号: 15038·新559

目 录

科学试验

某地钽钛铁精矿制造氧化球团试验室扩大试验研究

.....地质部矿产综合利用研究所八二〇队冶金组 (1)

钛磁铁矿球团的氧化固结历程

.....地质部矿产综合利用研究所 葛书华、邹贻薪、洪秉信等 (11)

矽卡岩型铁矿伴生低含量元素的综合利用.....江苏省地质局实验室 (26)

从某铁矿中综合回收铜、锡、钨的研究.....江苏省地质局实验室 虞金其、顾安麒 (34)

用细菌浸出法从含砷硫化矿中提取钴的试验.....广东省莲花山钨矿 (41)

四川某地天青石矿的物质组成和可选性研究

.....四川省地质局中心实验室 崔善根、刘汉钊 (48)

从蛇纹石中提取氧化镁.....南昌耐火材料厂新产品试制组 (57)

山西某地蓝晶石的选矿试验研究.....河北省地质局实验室 常大仁、希春永 (62)

河北某地铂矿的综合利用研究.....河北省地质局实验室 (66)

河北省某地低品位磷矿的综合利用研究.....河北省地质局实验室 (71)

低品位磷矿中铁、钒、钛、硫、钴的综合利用研究.....河北省地质局实验室 (78)

炼油厂废碱渣在磷矿石选矿中的应用

.....甘肃省地质局第十实验室 罗治职、王晓东、李月兰 (85)

在磷块岩浮选中 S_{808} 效果的研究.....陕西省地质局西安实验室选矿组 (88)

综合评述

黄铁矿的碱性浮选.....高鹏义 (95)

技术革新

润式周边排料球磨机.....地质部矿产综合利用研究所八二〇队冶金组 (100)

50KVA 可控硅三相交流调压器.....骆意棠、商国良、姜梅青 (102)

试验简报

新疆某地低品位磷矿的选矿试验.....新疆地质局实验室 (105)

金刚石的包壳.....河北省地质局实验室 石学民 (108)

译文连载

矿物分离 (三)	(109)
----------	-------

小统计

世界铂钯金属供需量	(132)
美国铂钯铱战略储备计划	(133)
日本铂钯产量	(133)
资本主义国家镍的生产与消费	(133)
日本镍金属的供需量	(133)
资本主义国家钴的生产量	(134)
世界部分地区镁的生产量	(134)

文摘

选冶文摘	(135)
------	-------

某地钒钛铁精矿制造氧化球团 试验室扩大试验研究

地质部矿产综合利用研究所八二〇队冶金组^①

前 言

球团法是造块工艺技术的一个分支，它不仅解决了由于选矿技术的发展而提供越来越多的细磨精矿的利用问题，而且为高炉炼铁提供了相当理想的精料。

目前，球团工业在国外已相当发达，世界球团总产量已略超过 2.8 亿吨/年，在高炉入炉矿比中，球团的比例日益增加。

链篦机—回转窑球团生产工艺，出现于五十年代末—六十年代初，是目前国外生产球团的主要方法之一。它的优点在于设备的生产能力大，调节手段灵活，对各种铁矿石和燃料的适应性强，球团质量均匀，强度高。而且设备使用耐热钢少，采用废热回收系统后，热能利用率大大提高。因此，近十年来其发展速度很快，目前用该法生产的球团产量约占球团总量的 40%，大有后来者居上并超过发展较早的带式焙烧机的趋势。

我国研制铁矿球团已有二十年的历史。生产实践证明，高炉炉料中配入球团矿能使炉况稳定，产量提高，焦比降低。因此受到欢迎。为了迅速改变我国钢铁工业的落后面貌，必须改善为炼铁提供精料这一薄弱环节。根据国外高炉精料的发展动向，结合我国实际情况，今后的重点是发展以链篦机—回转窑为主的球团生产工艺。

为在我国某地建设大型链篦机—回转窑球团生产厂提供科学依据，我们在攀枝花钢铁研究院和重庆大学的试验室的试验基础上，在我所 134×2400 链篦机— $\phi 200 \times 3000$ 回转窑小型试验装置中，进行了试验室扩大试验。取得了满意的结果，为进一步开展半工业性或工业性试验打下了基础。

攀枝花钢铁研究院、重庆大学和攀钢烧结厂等单位参加了这项试验工作。

一、试验方案的选择

为给高炉冶炼提供精料，要求球团厂尽可能生产自熔性或半自熔性球团，以便提高高炉生产率 and 降低焦比。但球团厂本身则无疑地要考虑生产工艺的繁简、辅助材料的来源和

^① 丁其光执笔。

成本高低等重要的技术经济问题。

国外球团厂大多采用添加皂土作粘结剂生产自然碱度球团，也有部分厂采用添加石灰石粉作熔剂同时加入皂土作粘结剂生产熔剂性球团。而很少采用石灰或消石灰作熔剂，因为石灰的消化在工业实践上尚存在一定的困难。主要表现在消化成品率低和消石灰粒度较粗。我国一些化工厂的实践表明，石灰消化成品率一般仅为 60—70%。消石灰需堆放一定时间才能粉化，其筛分问题也难于解决。然而造球试验表明，消石灰作添加剂造球，其粒度应小于—60 目，才有好的效果。如果粒度过粗，不仅不起粘结作用，反而严重影响球团强度和恶化球团储运性能。

采用石灰石粉作熔剂，通常要同时添加少量皂土（0.5—1%）作粘结剂，两者的粒度至少要与精矿相当，需要一定的磨矿设备和费用，但与设置石灰窑和石灰消化系统相比显然要简单经济一些。

为此，本试验在小型试验基础上，拟定以添加石灰石粉作熔剂同时加皂土作粘结剂生产熔剂性球团作为主要试验方案。同时也以自然碱度球团和添加消石灰作为对比试验。

由于原精矿粒度较粗，为了提高其成球性能，需把粗精矿再磨至—200 目占 85% 以上。但为了降低磨矿费用，也将进行粗细精矿搭配造球的尝试。

二、试验原料及其性质

试验用原料有钒钛铁精矿，再磨钒钛铁精矿和石灰石粉、皂土及消石灰等。其化学成分和主要物理性质分别列于表 1—3 中。

原 料 化 学 成 分

表 1

成分(%) 名称	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	TiO ₂	V ₂ O ₅	H ₂ O
粗 精 矿	49.80	29.09	6.55	5.46	1.29	3.50	0.52	0.005	12.64	0.531	0.40
再磨精矿	50.15	29.39	5.48	5.36	1.37	3.50	0.51	0.013	12.76	0.515	0.60
石 灰 石			2.23	0.95	52.16	0.52	0.019	0.007			0.58
消 石 灰			0.90	0.20	72.85	0.64	0.043	0.004			1.86
皂 土			58.59	14.18	2.26	4.34					17.07

原 料 粒 度 组 成

表 2

含 量 (%) 名 称	粒 级 (目)										备 注
	+20	-20 +28	-28 +32	-32 +35	-35 +48	-48+65	-65 +150	-150 +200	-200 +320	-320	
粗 精 矿	4.5	3.00	6.00	3.40	5.20	18.90	18.90	8.80	13.20	17.20	三段开路干磨
再磨精矿							4.45	7.60	25.55 (-200目)	62.40	
石 灰 石						2.20	4.50	9.30	84.00		干磨 60%粗矿 +40%细矿
混 合 矿		3.0	4.0	3.0	4.0	11.0	15.0	12.0	16.0	32.0	
皂 土	全部过-200目										
消 石 灰	全部过-60目										

原料的比重与堆锥

表 3

原 料 名 称	真比重 (克/厘米 ³)	堆比重 (克/厘米 ³)	堆锥角 (度)
粗 精 矿	38.5	2.29	42
再 磨 精 矿	4.00	1.65	44
石 灰 石 粉		1.03	44
消 石 灰		0.5	40
皂 土		0.61	40

三、试验设备简介

试验系在模拟半工业性试验设备的小型润磨机、造球机和链篦机一迴转窑系统中连续化进行的。主要设备的规格、性能分别列于表4—7中。图1为链篦机一迴转窑工作示意图。

润磨机规格性能

表 4

规 格 (毫米)	内 衬	开 孔 率 (%)	转 速 (转/分)	装 球 量 (公斤)	产 量 公斤/台时
φ600×840	10毫米绝缘橡皮	1.0—1.3	33—42	108—203	80—120

圆盘造球机规格性能

表 5

项 目	直径 (毫米)	边高 (毫米)	倾角 (度)	转速 (转/分)
规 格	780	145	45—52 (可调)	27和30

链篦机规格性能

表 6

设备	链 篦 机 134×170×2400																
参 数	加料 段长 度 (毫米)	干 燥 室					预 热 室					速 度 (厘米/分)	进 料 量 公斤/时	加 热 面 积 (米 ²)	篦 板 材 质		
		干燥 段长 度 (毫米)	干燥 温度 (℃)	取 样 点 数	测 温 点 数	风机参数		预 热 段 长 度 (毫米)	预 热 温 度 (℃)	取 样 点 数	测 温 点 数					风机参数	
						风 量 (米 ² /时)	风压 毫米 水柱									风 量 (米 ³ /时)	风压 (毫米 水柱)
性能范围	400	1000	250 } 300	1	1	2500 } 5900	230 } 120	1000	900 } 1000	1	1	4020	204	4~400	20~120	0.268	耐热不 起皮钢
注						普通三相离心 式通风机加冷 却水套								无级调速			

迴转窑规格性能

表 7

设备	迴 转 窑 $\phi 200 \times 300$						燃 烧 系 统						
参 数	转 速 (秒/转)	斜 度 (%)	填 充 率 (%)	取 样 点 数	测 温 点 数	排 料 量 (公斤/时)	供 热 量 (千卡/小时)	一 次 风 压 (公斤/厘米 ²)	空 压 机 容 量 (米 ³ /分)	二 次 助 燃 风 机			
										A ₁		A ₂	
										风 量 (米 ³ /分)	风 压 (毫米水柱)	风 量 (米 ³ /分)	风 压 (毫米水柱)
性能范围	20~240	3.5	9~16	3	4	9~12	45×10^3 } 200×10^3	0.5 } 4.0	0.6	9.5	75	26	140
注	无级调速						轻柴油加热		三台交替使用				

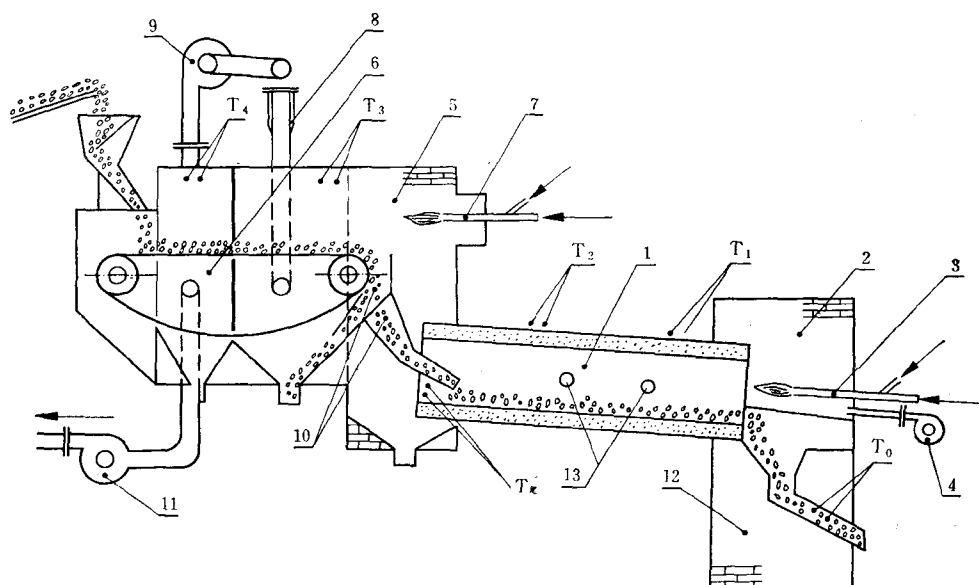


图 1 链篦机—迴转窑工作示意图

四、试验方法及结果

试验流程主要包括润磨和造球、干燥和预热以及氧化焙烧三个工序、现将各试验方案的试验方法及结果按主要工序分述如下：

(一) 润磨和造球

精矿、熔剂和粘结剂经准确配料，加入约 3% 的水，混合后，通过圆盘给料机送入润磨机内润磨，润磨后的混合料送入圆盘造球机内造球。

润磨系在自制的 $\phi 600 \times 800$ 周边排矿润式球磨机（简称润磨机）内进行，润磨机的规格性能见表 4。它不仅能使再磨精矿的 -200 目粒级提高 4% 左右，而且更重要的是，由于揉碾作用改变了颗粒表面性能，使物料润湿阻滞降低，塑性增加，因而成球性得到改善，生球质量提高，强度约增加一倍。因此，采用润磨机对减少粘结剂用量，增加造球机生产

能力，减少混料设备，提高球团质量（尤其是储运性能），以及由于干燥球和预热球耐磨性能的改善而有利于回转窑的操作等方面，都有显著的效果，是一种值得提倡使用的设备。但在本试验中，为了与今后半工业性试验衔接，并且为了着重考核钒钛铁精矿再磨精矿的成球性能，故在正式试验中，把磨机装球量减少了一半，让其主要起混合作用，而磨细和揉碾作用就被人地削弱了。

造球作业是在自制的 $\phi 780 \times 145$ 的圆盘造球机内进行，试验中采用的参数为倾角 48.5° ，转速30转/分，周速1.25米/秒。

用2公斤润磨后的混合料，在3—5分钟内形成母球，15—20分钟时母球长大，开始连续排料，产量为70公斤/台时左右，有时可达100公斤/台时，造球盘内容积充填率为15%左右。

各种试验方案的造球结果列于表8。

造球试验结果

表 8

试 验 方 案	配料碱度 CaO/SiO ₂	水 分 (%)			造 球 盘 台时产量 (公斤/ 台时)	生球爆 裂温度 ($^{\circ}\text{C}$)	生球抗压强度 (公斤/个球)			生球落下强度 (次/0.5米)		
		润磨前 原 料	润磨后 原 料	生 球			最小值	最大值	平均	最小值	最大值	平均
再磨精矿 + 石灰石 + 皂土	0.9	2.69	2.34	4.55	75	350	2.9	4.6	3.81	19	46	27.7
	1.2	2.41	1.52	5.0	85	340	2.5	4.8	3.59	8	32	23.5
	1.5	2.79	2.31	4.95	60	320	2.2	4.0	3.13	9	31	18.1
再磨精矿 + 0.5%皂土	0.25	2.75	1.88	4.53	70	340	3.1	5.4	4.39	9	49	20.7
再磨精矿 + 消石灰	0.9	2.40		5.46	70	520	2.4	5.0	3.46	8	24	14.5
	1.2	2.58	1.55	5.70	70	500	2.4	5.4	3.92	9	41	22.2
40%再磨精矿 + 60% 粗精矿 + 消石灰	1.2				50		1.8	2.6	2.09	24	48	35.1
60%再磨精矿 + 40% 粗精矿 + 消石灰	1.2	3.0	2.45	5.03	60	360	2.5	3.6	2.8	30	93	51.9

由表8可见，用石灰石粉作熔剂的球团，碱度提高，生球强度略有下降。而再磨矿加消石灰者，碱度提高，生球强度提高。粗细混合矿加消石灰造球，成球较困难，连续作业一定时间后，盘中点要积累一定数量粗粒精矿不能成球，据统计，这部分剩料竟高达7%，使造球作业发生困难。

几种试验方案得到的生球抗压强度都达2公斤/个球以上，落下强度亦大于8次/0.5米，达到工业链篦机—回转窑对生球质量的要求。

（二）干燥和预热

生球用人工加到皮带运输机上，再经溜槽均匀加到链篦机上进行干燥和预热。

试验中链篦机的操作条件：

干燥室：

料层厚度	30毫米
干燥段长度	1 米
干燥时间	21分30秒
气流速度	1.56—2.0米/秒
干燥温度	250—280 $^{\circ}\text{C}$

预热器:

料层厚度 30毫米
 预热时间 21分30秒
 预热段长度 1米
 气体流速 0.83—1.07米/秒
 预热温度 900—930℃

不同试验方案的干燥和预热结果见表9。

干燥、预热效果检测结果

表 9

试 验 方 案	配料 碱度 CaO/ SiO ₂	干燥效果			干 燥 球 抗压强度 (公斤/个球)			预 热 球 抗压强度 (公斤/个球)			预 热 球 落下强度 (次/2米)			预热球成分 (%)		备 注
		生球 含水 (%)	干球 含水 (%)	脱水率 (%)	最小 值	最大 值	平 均	最小 值	最大 值	平 均	最小 值	最大 值	平 均	FeO	S	
再磨精矿 + 石灰石粉 + 0.5%皂土	0.9	4.76	0.101	98.02	3	20	10.3	15	57	32.4	1	>50	7.8	11.38	0.450	表 内 数 据 为 统 计 平 均 值
	1.2	4.90	0.097	98.00	4	21	13.1	20	60	37.7	1	36	4.8	12.02	0.461	
	1.5	4.90	0.155	97.00	4	25	10.5	20	85	32.7	1	20	4.7	9.98	0.454	
再磨精矿 + 0.5%皂土	0.85	4.56	0.138	96.9	6	15	12.7	28	85	52.8	1	30	8.1	14.54	0.161	
再磨精矿 + 消石灰	0.9	5.25	0.032	99.4	10	27	17.4	6	30	19.4	0	5	1.3	14.59	0.428	
	1.2	5.22	0.118	98.3	10	21	17.0	15	21	18.8	0	5	1.6	11.22	0.499	
60%粗精矿 + 40% 再磨精矿 + 消石灰	1.2	4.61	—	—	12	25	15.8	5	28	13.5	0	2	0.3	17.40	0.545	

由表9可知,在30毫米的薄料层情况下干燥效果是良好的,脱水率可达97—99%左右,干球具有足够的抗压强度,能满足工业生产的要求。

但在进行混合精矿加消石灰试验时,发现生球在干燥后有较严重的脱粉现象,经专门试验和测定,脱粉量达3.3%。这个问题值得注意,因为脱落的粉末进入迴转窑,往往是造成窑结圈的主要原因。

添加石灰粉和皂土的试验方案的预热效果亦是较好的。预热球抗压强度一般都在20—30公斤/个球之间,自然碱度预热球抗压强度平均高达52公斤/个球。落下强度以从2米高度落到钢板上的最大不破裂次数计,一般平均都在4次以上,自然碱度球平均高达8.1次。

但是,添加消石灰试验方案的预热球落下强度很低,甚至有时用10个球作跌落试验时全部为零次。分析其原因,可能是由于干燥温度控制过低所致,因为在预热球表面上可以看到大量的裂纹。在试验中曾将干燥温度提高到400—450℃,裂纹减少,但落下强度仍未明显好转。

预热球的落下强度对迴转窑生产是一个十分重要的指标。钒钛铁精矿再磨精矿添加石灰石粉和皂土的球团,其预热球的品质是良好的,有利于迴转窑生产,但为了提高迴转窑的作业率,在进一步的半工业试验中对这个问题仍不容忽视。

(三) 氧化焙烧及产品性能

生球经链篦机干燥脱水,在预热器中经受一定程度和氧化,并预热至900℃左右以后,通过下料管进入迴转窑进行氧化焙烧。

迴转窑用压缩空气雾化轻柴油进行加热。试验中迴转窑控制操作条件为:

迴转窑斜率	3.5%
迴转窑转速	1分35秒/转
充填率	9—13%
排料量	9—12公斤/小时
球团在窑内停留时间	87—150分钟。

迴转窑内温度 (测温位置见图1):

$T_{1料}$	1240—1260℃
$T_{2料}$	1220—1240℃
$T_{尾气}$	1100—1150℃
T_0	1000℃左右

迴转窑尾气成分:

O_2	6.5—8.0%
CO_2	10—11%
CO	0.0—0.2%

预热球因在窑内从低温端向高温端移动, 逐渐升温, 到窑中部进入高温焙烧带焙烧固结, 焙烧成品球从窑头卸料口连续排入保温接料管。因试验室太小, 卸料端无法控制一定的冷却段。球团出窑温度在 1200℃ 以上, 为了避免骤冷产生内裂纹而影响球团强度, 故将接料管采取保温措施, 控制其温度在 1000℃ 左右, 待球缓冷至 700℃ 以下时再排出。

不同试验方案的焙烧成品球的质量测定结果列于表 10。

由表 10 可知, 各种配料方案所得的钒钛铁精矿氧化球团, 不仅有很高的强度, 而且各项冶金性能均良好。现就焙烧球质量的几个问题, 分析讨论如下:

1. 焙烧成品球的强度

在上述焙烧操作条件下, 几个不同配料方案的焙烧成品球的冷抗压强度平均都在 250 到 300 公斤/个球, 最高达到 650 公斤/个球。以石灰石作熔剂的球团, 冷转鼓指数 (< 5 毫米的百分数) 最高只有 4.78%, 0.9 碱度球团的指数最低仅为 2.74%, 为同样成分的烧结矿所不能及。

这种高强度球团的特征是: 表面呈钢灰色、光滑、金属光泽, 质地坚硬、无裂纹, 碎片为锐棱角状, 晶体连接、渣相填充间隙, 原矿棱角状外形消失。脉石、熔剂、粘结剂与赤铁矿都发生了反应, 生成新相 (辉石、铁酸钙或隐晶质)。赤铁矿与铁板钛矿结合成固溶体, 形成钛镜铁矿 ($Fe_2O_3-Fe_2TiO_5$ 固溶体) 约占球团总矿物量的 80—85%。晶体大小一般为 8—30 微米。

钛镜铁矿的化学成分: Fe_2O_3 75.52%, FeO 2.37%, TiO_2 11.53%, Al_2O_3 3.47%, CaO 2.06%, MgO 3.47%, V_2O_5 0.18%, SiO_2 1.86%, MnO 0.33%, 合计 100.64%。

球团孔隙分布均匀, 形状规则呈浑圆状, 含量与碱度有关。据统计, 合格球团的孔隙最大直径为 0.36 毫米。

试验表明, 稳定的操作条件是生产高强度球团的关键。如果温度和气氛过分波动, 常会出现球团氧化不足, 气孔集中形成环状孔隙, 影响强度。或球团表面过烧渣相移于表面, 堵塞气孔通道, 形成“癞蛙皮式”表面, 也使强度降低。尤其是球团出窑时, 在 700℃

焙 烧 球 团 质 量

试 验 方 案	配料碱度	冷抗压强度 (公斤/个球)			假比重	真比重	气孔率	筛分	冷转鼓指数
	CaO/SiO ₂	最小值	最大值	平 均	(吨/米 ³)	(吨/米 ²)	(%)	指数 (%)	(<5毫米%)
再磨精矿+石灰石粉 +0.5%皂土	0.9	50	650	315	3.24	4.35	25.52	微	2.74
	1.2	150	620	331	3.35	4.00	16.25	微	3.26
	1.5	50	650	253	3.17	4.13	23.24	微	4.78
再磨精矿+0.5%皂土	0.25	110	530	330	3.75	4.59	18.30	微	4.0
再磨精矿+消石灰	0.9	100	600	290	3.57	4.00	10.74	微	4.0
	1.2	80	570	282	3.73	4.09	8.25	微	6.0
60%粗精矿+40% 再磨精矿+消石灰	1.2	140	600	286	3.64	4.34	16.05	微	3.0

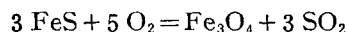
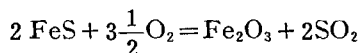
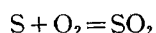
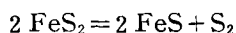
以上过分急冷,使球团形成内裂纹,强度陡然下降,焙烧成果前功尽弃,这种情况值得引起重视。对于烧气体燃料的迴转窑,卸料端往往温度较高,要考虑到防止骤冷的问题。

2. 球团的脱硫效果

高炉冶炼钒钛铁精矿球团,炉渣脱硫能力差,因此对氧化球团生产提出了较高的脱硫要求,成品球的含硫量应小于0.03%。

物相鉴定表明,钒钛铁精矿中的硫化物主要呈磁黄铁矿和黄铁矿,它们占球团总矿物量的1%左右。

在氧化焙烧条件下(600—1300℃之间),FeS₂和FeS的分解按如下方程进行:



在1350℃以下,当有足够氧化气氛时,FeS氧化,主要生成Fe₂O₃。

由此可见,焙烧脱硫过程基本上是一个氧化反应,是氧气向硫化物进行扩散、吸附,所生成的气体产物SO₂脱附和向外扩散的过程。因此,控制较高温度和较强的氧化气氛,足够的焙烧时间,加大气流速度等都有利于脱硫反应的进行。

试验数据说明,在上述焙烧操作条件下脱硫率可达92%以上,成品球的含硫量可满足高炉冶炼要求。几种不同配料方案相比,采用消石灰作添加剂的球团和自然碱度球团的脱硫率比石灰粉作熔剂的球团稍高。

以石灰石作熔剂的试验方案,在焙烧过程中,不同碱度球团含硫量变化与氧化亚铁含量变化的关系列于表11。

表内数据说明,球团残硫量与球团FeO含量的变化趋于一致。由此可见,氧化气氛是脱硫作用的关键。但是球团在预热阶段FeO已大幅度下降,而含硫量无明显变化,只有到达迴转窑后球团残硫量才陡然下降,这又说明在有足够氧化气氛条件下温度乃是重要因素。

自然碱度球团比熔剂球团脱硫容易,在相同的位置和温度下,前者比后者残硫量低,

检 测 结 果

表 10

热转鼓指数 (<0.8 毫米%)	相对还原度 (%)	最大线性 膨胀率 (%)	化 学 成 分 (%)					脱硫率 、 (%)	氧化度 (%)	分析碱度 CaO/SiO ₂
			TFe	FeO	SiO ₂	CaO	S			
12.4	93.02	7.36	47.24	1.27	5.88	5.12	0.036	91.72	99.28	0.87
18.2	96.66	5.06	46.68	0.24	6.07	6.57	0.046	90.55	98.67	1.08
1.68	93.27	4.68	45.81	0.73	5.52	8.11	0.023	95.26	98.58	1.46
9.22		5.8	52.77	1.69	4.44	0.81	0.008	97.94	99.17	0.18
6.42		11.79	48.30	2.02	5.50	4.49	0.010	97.82	98.07	0.82
5.31		7.04	47.34	2.80	5.55	6.31	0.010	98.03	98.50	1.13
15.24		8.31	48.11	1.15	4.68	5.05	0.006	98.71	98.26	1.07

焙烧过程中球团含硫量与FeO含量变化的关系

表 11

球团碱度	平均含硫量 (%)					平均 FeO 含量 (%)					备 注
	生 球	预热球	Ⅱ 孔样	I 孔样	焙烧球	生 球	预热球	Ⅱ 孔样	I 孔样	焙烧球	
0.9	0.455	0.447	0.089	0.063	0.038	26.25	8.67	3.52	2.22	1.27	温度分布： 链篦预热室 920℃
1.2	0.491	0.469	0.091	0.021	0.046	24.86	6.32	1.40	3.23	0.24	
1.5	0.455	0.444	0.115	0.028	0.022	25.05	5.81	1.24	1.81	2.08	迴转窑： Ⅱ 孔1200℃ I 孔1250℃
0.25	0.388	0.164	0.063	0.095	0.007	28.41	13.60	2.24	2.21	1.70	

这种现象无疑要归因于石灰的吸硫作用。

综上所述，不仅可以看到在我们的试验条件下脱硫作用的规律，而且说明只要掌握好适当的条件，用钒钛铁精矿可以生产出合乎高炉冶炼要求的低硫球团。

3. 氧化球团的还原特性、膨胀特性和热转鼓结果

为了考核氧化球团的冶金性能和热稳定性，对样品进行了相对还原度、还原膨胀率和热转鼓指数的测定，测定结果列于表10。

相对还原度是用减重法测定的，测定的条件为：氢气还原，氢气流速度0.8米/秒和1.01米/秒，还原温度850℃，还原时间60分钟。测定结果是相对还原率都在90%以上。曾把氧化球团与同类烧结矿作还原对比试验，证明氧化球团的还原性优于烧结矿，由此可见，高炉使用球团矿对发展上部间接还原肯定是有利的。

最近国外较为普遍地用热转鼓检验高炉炉料的冶金性能，试图用热转鼓来描述炉料在高炉中1000℃以下区域内升温、还原机械运动的整个过程中的行为，并预测炉料在炉身上部的冶炼情况。但是至今还未建立起各国共同遵守的统一检定方法和标准。

这次试验是在自制的 $\phi 105 \times 200$ 热转鼓中进行的。控制条件为：鼓转速30转/分，球团样重500克。温度制度：45分钟升至600℃恒温1小时，然后自然冷却。煤气制度： $\text{CO} > 33\%$ ，其余为 N_2 ，流速4800毫升/分。

样品冷却后过筛，小于0.8毫米的百分数作为粉化率（即热转鼓指数），见表10。测定的指数从1%至18%不等。但总的来说，氧化球团在还原状态下的热强度是较好的。经热

转鼓试验后球团热抗压强度为45—185公斤/个球，冷抗压强度为13.1—38.9公斤/个球。由此可以预料球团在高炉上部的状况可能是良好的。

球团还原膨胀率是考核球团冶金性能的重要技术指标。试验样品还原膨胀率的测定是在自制电动膨胀仪和西德莱兹 HTV 型热膨胀仪上进行的。两者都是在氢气还原状态下测定的。测定结果亦列于表10中。通过测定得出如下几点初步认识：

1. 小于500℃温度下，膨胀率很小，到500℃以后继续升温，球团急剧膨胀，达到最大值后，温度升高时不再膨胀，而且略有收缩。一般来说，急剧膨胀发生在500—750℃之间。

2. 以石灰石或消石灰作熔剂的球团，膨胀率与碱度变化的关系不甚明显，最大线膨胀为5—7%，最大体膨胀率在15—21%，属于正常膨胀范围，仅个别样品最大线膨胀率>10%。

3. 自然碱度球团的最大线膨胀率比熔剂球团略小。而且球团膨胀后外形完整，很少产生裂纹。

因为测定是以单个球进行的，缺乏大量统计平均数据，由于产品的不均匀性，导致测定数值有一定偏差。由于时间和条件所限，此次试验未能涉及到膨胀机理的研究，尤其是测定条件与高炉实际条件相差较大，因此氧化球团的冶炼性能如何，还有待进一步研究并在高炉冶炼试验中考核。

对添加石灰石的方案进行了不加皂土的试验，通过造球、干燥、预热、氧化焙烧以及测定产品的各种冶金性能，说明各项指标并不亚于添加皂土的球团。只有自然碱度球团不加皂土时，造球显得困难一些，造球盘台时产量略有下降。该试验说明以石灰石作熔剂时，不用皂土是有可能的，这值得进一步探讨。

结 语

试验室扩大试验结果进一步表明，用钒钛铁精矿进行再磨，添加石灰石、皂土或消石灰作熔剂和粘结剂，能生产出冷抗压强度>250公斤/个球、冷转鼓指数(<5毫米百分数)<5%并具有良好的冶金性能的氧化球团。

但不同配料的试验方案的试验结果说明，添加消石灰的熔剂球团，预热球落下强度偏低，易产生裂纹，而且受消石灰粒度的影响甚大，粗细精矿混合造球，造球作业中返矿量达7%，干燥球脱粉率达3.3%，对迴转窑生产不利。添加石灰石粉生产熔剂球团，在技术经济上是合理的，但应注意加强脱硫环节。

造球原料经过润磨机充分揉碾能使生球强度提高将近一倍，所以润磨机是一种值得提倡使用的设备。

试验实践证明，为了防止球团出窑时骤冷产生内裂纹而影响强度，迴转窑卸料端应有足够的冷却段。

钛磁铁矿球团的氧化固结历程

地质部矿产综合利用研究所

葛书华 邹贻薪 洪秉信等

摘 要

实验证明,铁精矿粉造球时,小于10微米粒级的含量应大于20%,其中3微米以下的应大于3%。钛磁铁矿氧化球团的固结可分为氧化阶段与再结晶阶段。氧化阶段:温度为260—900℃,历时70分钟,直径12毫米的球团可完全氧化,此时钛磁铁矿及钛铁矿经过一系列的相变而形成赤铁矿、铁板钛矿、钛赤铁矿、金红石等共生组合。几微米以下的赤铁矿形成“毛毡状结构”,并与大颗粒赤铁矿连接成“晶桥”,球团强度可达40公斤/个球以上。再结晶阶段:从1100℃开始,至1250℃时赤铁矿晶粒可以由2—3微米长大到40微米,并且固溶11.53%的 TiO_2 。铁板钛矿及镁铝尖晶石伴随着温度的升高及时间的延长而消失于赤铁矿中。赤铁矿、脉石及添加剂等相互反应生成低熔点的硅酸盐及铁酸钙等,填充于赤铁矿间隙中,形成填隙结构。同时成品球团的强度可达250公斤/个球以上。高温球团必须缓冷至800℃以下再出窑冷却,否则渣相物在急冷环境中形成玻璃质,并产生裂纹,降低强度。

前 言

研究钛磁铁矿球团的氧化固结的目的,是为了探讨钛磁铁矿的成分、形状和粒度等特性对于造球和烧结的影响。查明球团的可冶性机理,为改革工艺流程提出依据。为此,研究了钛磁铁矿在空气中加热时矿物的消失和生成、不同温度中矿物的共生组合、结构变化、再结晶条件、固相反应及液相出现的温度。同时,还对铁精矿粒度与生球的落下强度进行了分析,找出了合适的粒度范围和指标。研究内容都与氧化球团的扩大试验及工业性试验中所出现的问题有关。本文所阐述的问题,对钛磁铁矿的氧化球团试验,具有普遍意义。

一、铁精矿的特点

(一) 矿物成分

铁精矿样品的矿物成分为:钛磁铁矿 85%,钛铁矿 2%,脉石 12%,硫化物 1%。钛磁铁矿的特点是含钛铁晶石,它是一种复合矿物,其中含磁铁矿 60%,钛铁晶石 30%,镁铝尖晶石 5%,板状连晶的钛铁矿 5%。脉石矿物中包括拉长石、辉石、钛角闪石及橄榄石。硫化物主要为磁黄铁矿及黄铁矿。

(二) 钛磁铁矿的形状及粒度与造球的关系

生球的强度与矿物的表面性质及比表面有直接关系。矿物表面性质若为未中和的离子

键，则是亲水性的，表面吸引力较强，造球容易，生球强度高。反之则不然。对于钛磁铁矿、赤铁矿及磁铁矿，表面性质为未中和的离子键，属于中等亲水性，彼此差别不大。在讨论生球强度的影响因素时以其亲水性来衡量。比表面的大小是影响生球强度的重要因素，是造球原料的主要指标之一。粒级相同而形状不同的矿物，比表面不同。同体积的表面积以球体为最小，依次为立方体、长方体、柱状体、片状体等。这些值随着矿物形状的三个晶轴之值差而变化，值差越大则表面积之差越大。钛磁铁矿是等轴系的矿物，其中连生的钛铁晶石多为(100)及(111)方向，因此在破碎后多数为等轴的立方体及八面体(图9)，造球时不如针柱状的赤铁矿或板状的赤铁矿。其原因就是后者的比表面大，有时可以大几倍或几十倍。造球的铁精矿粒度要求-200目应占80%以上，-10微米颗粒应有一定的含量。根据试验，生球落下强度达15次以上者(0.5米高)，其中-10微米颗粒的含量应大于20%，-3微米颗粒的含量大于3%。当-10微米颗粒少于11%，并且缺乏-30微米颗粒时，则球团强度降到1.1次/0.5米高。表1中所列的结果可以清楚地说明生球强度与粒度的关系，以及比表面与粒度的关系。那种只强调矿物形状而忽略本质——比表面对生球的影响是片面的^[1]。因形状改变而导致表面积增加或减少，最终还是归结为比表面的影响。

钛磁铁矿的粒度与生球强度的关系

表 1

含量 (%) 编 号	粒 级 (微米)	>74 ^①	74—40	40—20	20—10	10—3	3—0	碱度 (R)	皂土 (%)	落下次数 (0.5 米高)	理想立方体比表面 (毫米 ² /毫米 ³)	备 注
1	16	16	30.81	23.48	6.93	16.42	6.36	0.9	1.0	37	5236	株洲小型试验，一次干磨
	16	16	46.81	70.29	77.22	93.64	100					
2	15.49	15.49	37.37	15.07	9.49	19.45	3.13	0.9	0.5	27	4230	综合所润磨机反复干磨
	15.49	15.49	52.86	67.93	77.42	96.87	100					
3	20	20	27.00	21.19	11.85	16.83	3.13	0.7	1.0	15.9	4127	中南矿院一次干磨
	20	20	47.00	68.19	80.04	96.87	100					
4	24	24	18.35	28.59	18.26	10.10	0.7	0.9	1.0	1.1	2969	株洲风扫磨干磨热风排矿
	24	24	42.35	70.94	89.20	99.30	100					

① 大于74微米的为筛分结果，小于74微米的为显微镜测定结果。

如果精矿粒度较粗，就必须添加细粒级比表面大的粘结剂，而皂土是造球原料中最佳的粘结剂。粘土(皂土)颗粒极细，遇水膨胀粉化，并具有亲水性。优质皂土的比表面可达102米²/克^[4]，在造球时虽然加入量很少(一般0.5—1%)，但是作用却极显著。

二、钛磁铁矿的氧化和固结(图1)

(一) 钛磁铁矿的相变阶段

钛磁铁矿是复合矿物，其中最有意义的矿物共生组合是磁铁矿、钛铁晶石、钛铁矿、