



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202111109 中图分类号 X753 文献标识码 A

李日文, 宁寻安, 沈君华, 等. 混气悬浮磁化焙烧铁尾矿及其磁分选效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1629-1638. [LI Riwen, NING Xunan, SHENG Junhua, et al. Recycling Fe_3O_4 from iron tailings via suspension magnetized roasting by mixed gas and magnetic separation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1629-1638.]

混气悬浮磁化焙烧铁尾矿及其磁分选效果

李日文^{1,2}, 宁寻安^{1,2,✉}, 沈君华³, 何峣^{1,2}, 王逸^{1,2}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 广东省环境催化与健康风险控制重点实验室, 环境健康与污染控制研究院, 广州 510006; 3. 广东省韶关市鹏瑞环保科技有限公司, 韶关 512000

摘要 为实现铁尾矿资源化回收利用, 以 H_2 、 CO 、 CO_2 和 N_2 模拟还原混气对铁尾矿进行悬浮磁化焙烧, 通过磁选获得铁精矿。探究温度、时间、 H_2 和 CO 占比对铁精矿铁品位和回收率的影响, 采用 X 射线衍射、振动样品强磁计、X 射线光电子能谱、BET 表面分析和扫描电子显微镜 X 光微区分析方法, 探究悬浮磁化焙烧磁选过程中晶相结构变化和反应机理。结果表明, 铁尾矿在温度、时间和 $H_2:CO:CO_2:N_2$ (体积比) 分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 min 和 20:15:15:50 时, 铁精矿铁品位和回收率最优分别为 62.06% 和 98.03%。铁精矿饱和磁化强度由 $0.77\text{ Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 提升到 $59.43\text{ Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。悬浮磁化焙烧能有效将赤铁矿针铁矿还原为磁铁矿, 且 BET 表面积提升了 $13.1676\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 并能通过磁选有效分离 Fe_3O_4 和 SiO_2 等脉石。本研究可为从铁尾矿中回收铁资源提供参考。

关键词 铁尾矿; 悬浮磁化焙烧; 还原性气体; 资源化; 磁选

随着我国矿业得到更多重视和发展, 采矿业发展必然带来大量的尾矿产生^[1]。2019 年我国铁尾矿产生量 $5.36\times 10^8\text{ t}$, 综合利用量 $1.16\times 10^8\text{ t}$, 铁尾矿综合利用率不足 30% 造成其堆积^[2], 而尾矿堆积引起的环境问题如累积潜在有毒元素等已成为全球性问题^[3-4]。铁尾矿的铅、锌、镉、铜、镍、铬和锰等重金属, 受到风化和沥滤等自然环境作用时, 会产生具有毒性的酸性重金属废水污染地表水和地下水, 而产生不可忽视地经济损失^[5]。随着国家人民健康发展需求的日益增长, 铁尾矿安全处置已引起广大关注。

目前, 学者对铁尾矿资源化利用研究已有报道, 如烧结固化技术^[6-7]、制备改性材料^[8]和磁化回收铁资源等。在烧结固化技术中, WANG 等^[5]在铁尾矿中添加高岭土和飞灰制备烧结砖, 满足重金属浸出和抗压标准; 在制备改性材料中, LI 等^[8]以铁尾矿和粉煤灰制备高比表面积 ($1.185\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和高孔隙率 (62%) 的多孔人工陶粒滤料。但以上两种途径对铁尾矿资源化回收方式没利用铁尾矿中赋存价值高的矿物, 或是存在高能耗低价值等缺点^[5,8]。因而高效利用铁尾矿中赋存价值较高的铁元素显得尤为重要。

中国因高品质铁矿石产量少, 而成为高度依赖高品质铁矿石进口大国^[1]。我国政协十三届全国委员会第四次会议也将铁矿列为战略性矿产, 并大力加强铁矿石理论研究及其创新。可见, 通过回收国内铁尾矿的铁以补充国内高品质铁矿石需求符合当代提倡的内循环模式。目前, 学者通过

收稿日期: 2021-11-18; 录用日期: 2022-03-27

基金项目: 2017 年土壤中央专项资金资助项目 (No.18HK0108); 韶关鹏瑞公司固体废物资源化利用研发项目 (No. 21HK0178)

第一作者: 李日文 (1997—), 男, 硕士研究生, 2111907007@mail2.gdut.edu.cn; ✉通信作者: 宁寻安 (1967—), 男, 博士, 教授, ningxunan666@126.com

磁化焙烧,对铁矿中的铁进行还原回收。按照还原剂不同,LI等^[9]采用50% H₂磁化焙烧铁尾矿获品位65.30%,回收率39.79%的铁精矿;YUAN等^[10]采用20% CO磁化焙烧铁尾矿获品位68.31%,回收率96.34%的铁精矿;HUANG等^[11]采用15%木屑磁化焙烧铁尾矿获品位62.84%,回收率94.58%的铁精矿。按照焙烧方式不同,其中YUAN等^[10]采用悬浮磁化焙烧铁尾矿;HUANG等^[11]采用固定床磁化焙烧铁尾矿。新颖的悬浮磁化焙烧法具有传热传质效率高等优点^[12],但目前使用的还原剂多为单一还原剂或为理想性比例混气为主^[9-10]。若采用还原性废气如高炉尾气和生物质造气等,按其成分为CO、H₂、CO₂和N₂进行模拟还原混气研究^[13-14],可寻找到一种低成本、节能、环保的工艺解决铁尾矿堆存资源浪费问题。

本研究以CO、H₂、CO₂和N₂混气作为还原混气,研究不同温度、时间、混气H₂和CO占比对铁尾矿磁化焙烧后铁品位和回收率的影响。利用X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)研究焙烧前后铁尾矿基本特性和晶相结构,利用振动样品磁强计(VSM)测试样品磁性变化,利用光电子能谱仪(XPS)测试元素价态变化,利用N₂吸脱附等温仪(BET)测试样品孔隙变化。本研究结果可为铁尾矿的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试样品为广东省韶关市大宝山早期铁尾矿。铁尾矿元素含量分析如表1所示。可见,铁尾矿中铁为主要金属元素,品位为43.71%。二氧化硅及其氧化铝为主要杂质,并含有重金属。铁主要以赤铁矿、褐铁矿形式存在,占97.92%。本实验使用一氧化碳(CO,99.95%);二氧化碳(CO₂,99.9%);氮气(N₂,99.9%)和由氢气发生装置(SPH-300A,北京中惠普)制备的H₂。

1.2 实验方法

实验系统如图1所示。铁尾矿风干干燥,研磨至40%过200目,混合均匀储存密封袋中。待立式悬浮焙烧炉(SK-G03123K-D,天津中环)达到规定温度时,将10g铁尾矿加入悬浮管,并组装悬浮焙烧炉。通N₂(0.5 L·min⁻¹)使物料保持悬浮,排出管中空气。通过4路混气系统(GSL-4Z,

表1 铁尾矿元素质量分数

Table 1 Element content of iron tailings %

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	ZnO	CuO	其他
46.78	27.90	19.59	4.11	0.54	0.20	0.17	0.71

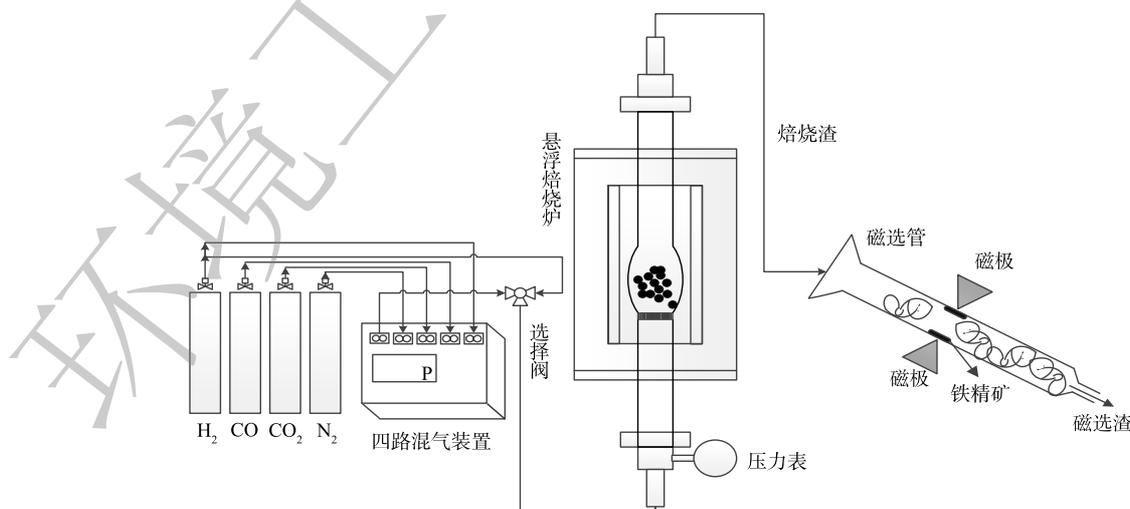


图1 悬浮磁化焙烧磁选装置图

Fig. 1 Suspension magnetization roasting magnetic separation device diagram

合肥科晶)将实验所配比的还原性混气(CO、H₂、CO₂、N₂)通入悬浮管后反应一定时间。焙烧完成后,通入N₂来及时排走过多还原混气,并对焙烧矿进行冷却至常温。随后将焙烧矿研磨过200目,依次使用磁场强度为120、80和60 mT的无极调节磁选管(XCGS-50,永盛选矿设备)湿法磁选获得铁精矿和磁选渣。最后在60℃烘箱处理12 h获得铁精矿和磁选渣固体,以待后续实验使用。

1.3 分析方法

铁矿石品位测定依据《铁矿石全铁含量的测定三氯化钛还原重铬酸钾滴定法(常规方法)》(GB/T 6730.65-2009)标准^[15],回收率计算公式如式(1)所示。

$$R = \frac{cM}{c_0M_0} \quad (1)$$

式中: R 是精矿铁回收率; c_0 是磁化焙烧前原铁尾矿样品铁品位; M_0 是磁化焙烧前铁尾矿样品质量,g; c 是铁精矿样品铁品位; M 是铁精矿总质量,g。

采用XRD分析铁尾矿悬浮磁化焙烧和磁选工艺前后物相结构变化;采用XPS分析悬浮磁化焙烧和磁选前后元素含量和价态变化;采用VSM对铁尾矿悬浮磁化焙烧和磁选前后磁性变化进行分析;采用比表面积分析仪测定悬浮磁化焙烧前后铁尾矿比表面积和孔径分布;采用SEM-EDS观察悬浮磁化焙烧前后铁尾矿的表面结构、形态特征和元素含量。

2 结果与讨论

2.1 悬浮磁化焙烧磁选

1) 焙烧温度。在焙烧10 min、混气体积比H₂:CO:CO₂:N₂为10:20:15:55条件下探究温度对铁精矿铁品位和回收率影响如图2所示。从图2可知,温度对铁精矿铁品位和回收率影响较大,随着温度上升,铁品位上升,而回收率稳定后急速下降。450℃时,铁尾矿磁化焙烧还原反应已能进行,获得铁品位和回收率分别为58.78%和95.73%的铁精矿,但此时较低的铁品位将导致利用率低下而增加炼铁厂成本^[16];从450℃到600℃的过程中,铁品位提高至60.13%,而回收率仅下降5.83%,可知样品中更多的Fe以磁性Fe₃O₄的形式回收至铁精矿中;从600℃提升至700℃过程中,铁精矿回收率急速降至5.61%,即当前磁场无法回收铁精矿,而对于铁品位则提升至62.90%。600℃后,过高温会让磁化焙烧副反应快速进行,导致铁尾矿原有的Fe₂O₃生成磁性Fe₃O₄后迅速生成弱磁性FeO等导致无法磁选收集^[12,17];而铁品位的增加可能因为高温导致过还原的焙烧矿经过弱磁场磁选后,有大部分Fe以弱磁性铁相流失,表现为回收率低下,但弱磁场保留铁精矿虽质量少,但物质较纯,以强磁Fe₃O₄形式存在,所以铁品位有所上升。此时物质较纯的原因可能是:

1) 降低了精矿质量回收,从而降低了硅酸盐夹带的概率^[18]; 2) 降低了精矿质量回收,从而削弱了磁团聚现象^[19]。综合考虑铁精矿产品质量和成本要求,选择600℃为最佳温度,此时铁品位和回收率分别为60.13%和89.90%。

2) 反应时间。在焙烧温度600℃、混气体积比H₂:CO:CO₂:N₂为10:20:15:55条件下探究磁化焙烧时间对铁精矿铁品位和回收率的影响。从图3可知,随着时间从5 min提升到30 min,铁精矿品位维持在60.00%~61.30%,而回收率总体随时间呈现先上升后下降趋势。当时间从5 min增加到10 min时,回收率从79.36%

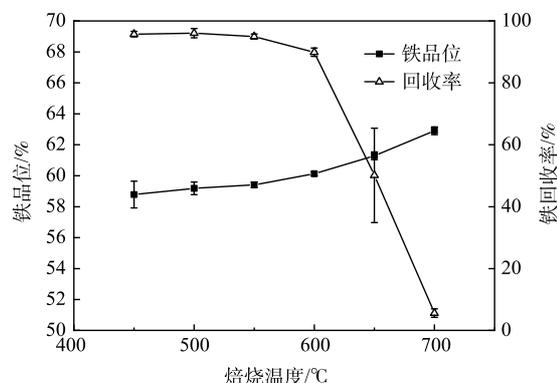


图2 温度对铁精矿品位和回收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on grade and recovery of iron concentrate

提升到 92.57%，提高了 13.21%，而铁精矿的品位几乎不变。而从 10 min 继续增加焙烧时间时，回收率总体呈现下降趋势至 69.35%。可知，焙烧时间对铁精矿回收率影响较大，在 5 min 时，磁化焙烧进行未完全，仍然残留着 Fe_2O_3 未被还原，而 10 min 时，铁尾矿的 Fe_2O_3 几乎以强磁 Fe_3O_4 形式存在，能尽可能回收；而继续增加焙烧时间后，磁化焙烧的副反应导致生成的 Fe_3O_4 过还原，降低了磁性，导致回收率下降^[12]。综合考虑铁精矿产品质量和成本要求，选择 10 min 为最佳时间，此时铁品位和回收率分别为 61.21% 和 92.57%。

3) 还原混气配比。在焙烧温度 600 °C、焙烧时间 10 min 条件下探究混气中 2 种还原性气体 H_2 和 CO 占比对铁精矿铁品位和回收率的影响。从图 4 中可以看出，随着 H_2 或 CO 占比的上升，铁精矿铁品位先下降后于 61.00%~62.00% 间波动；而回收率则先上升后稳定于 95.00% 以上。对比 600 °C 下， H_2 : CO 为 5:0、10:0、15:0 和 20:0 时的回收率均比对应的 0:5、0:10、0:15 和 0:20 高，可见此温度下，单独还原气 H_2 的还原性比单独还原气 CO 的强；同时，对比 H_2 : CO 为 10:0、0:10 与 5:5 的回收率可知，在还原性气体总占比一定时， H_2 与 CO 混合气的共同作用与 H_2 单独作用对回收率影响不明显，而远远高于 CO 单独作用^[20]。当总还原气体未过剩时，随着还原气体占比增大，铁品位从 66.04% 下降至 60.00%~62.00%，而回收率从 3.16% 上升至 95.00%。这是因为还原气体未过剩，随着其占比增加，更多 Fe_2O_3 被还原成 Fe_3O_4 ，从而回收率上升，并随着铁精矿质量增加，物质间包夹作用和磁团聚

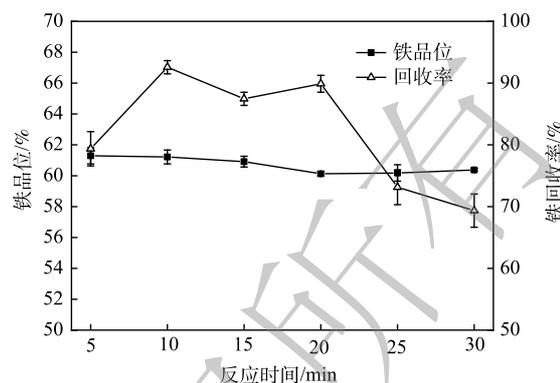


图 3 时间对铁精矿品位和回收率的影响

Fig. 3 Effect of time on grade and recovery of iron concentrate

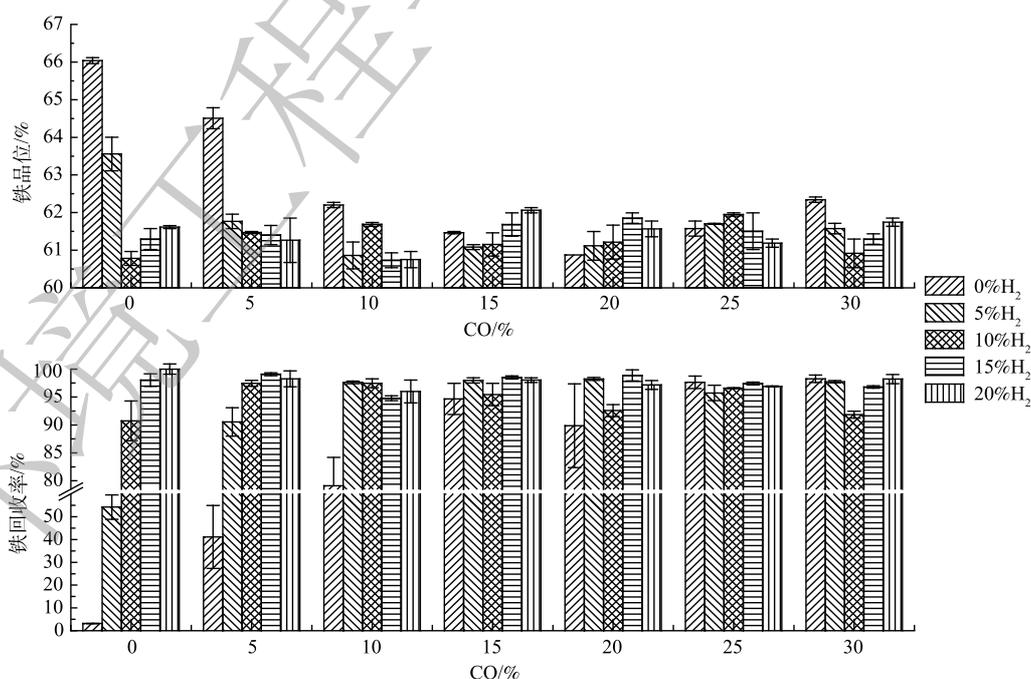


图 4 CO 和 H_2 占比对铁精矿品位和回收率的影响

Fig. 4 Effect of CO and H_2 ratio on grade and recovery of iron concentrate

增强^[18,19]，铁精矿铁品位下降。当总还原性气体过剩且占比逐渐加大时，铁品位和回收率会趋于稳定区间，可见在最佳温度和时间下，过还原反应受还原性气体浓度小幅度过量影响较小。这是因为在适宜温度 600 °C 下，过还原反应不发生或反应较慢^[10]。从铁精矿产品最佳而言，最佳理论还原性混气比例应为 H₂:CO:CO₂:N₂ 为 20:15:15:50，此时铁精矿的铁品位和回收率分别为 62.06% 和 98.03%。

2.2 产物性质及机理探究

1) 物相分析。悬浮磁化焙烧磁选工艺出现的各种矿物形式、不同温度下焙烧矿和不同时间下焙烧矿的 x 射线衍射谱图见图 5。可知，铁尾矿通过悬浮磁化焙烧磁选后，铁相从赤铁矿和针铁矿的形式转换成磁铁矿的形式富集于铁精矿中。原矿中含有石英相，是导致铁尾矿铁品位较低的主要原因^[21]。悬浮磁化焙烧后，从焙烧矿衍射图谱与原矿对比可知，赤铁矿针铁矿的铁相消失，取而代之的是磁铁矿出现，完成铁相转变^[22]。并通过磁选过后，从铁精矿和磁选渣谱图对比可以看出，几乎所有石英相均于磁选渣中，而铁精矿以主要相磁铁矿的形式存在，完成铁的富集^[12]。综上，悬浮磁化焙烧磁选工艺确实能对铁尾矿进行铁富集回收，有效去除石英，提高精矿质量。

从图 5(b) 可知，温度变化对铁尾矿磁化焙烧铁相存在形式影响较大。随着温度从 500 °C 上升到 600 °C，赤铁矿针铁矿衍射峰强度逐渐降低至消失，取而代之的是磁铁矿衍射峰增强，可知磁化反应顺利进行；提高温度至 600 °C 时，焙烧矿不再出现赤铁矿衍射峰，铁相几乎全以磁铁矿的形式存在；随温度的继续上升，焙烧矿中磁铁矿衍射峰强度减弱，而出现了浮氏体这一弱磁性铁相。这就表明，600 °C 后提高温度会让过还原反应加快进行，导致磁铁矿含量下降，出现弱磁性浮氏体，导致铁流失在磁选渣中^[23]。这一现象也能说明最佳温度为 600 °C，如继续提高温度导致铁回收率急速下降。

从图 5(c) 可知，时间变化对铁尾矿磁化焙烧铁相的存在形式影响较小，这也与随着时间变化，铁品位变化不大的现象一致。在焙烧时间为 10 min 时，焙烧矿中赤铁矿针铁矿衍射峰消失，铁相主要以磁铁矿的形式存在，但出现了微弱的浮氏体衍射峰，表明焙烧已经进行完全。结合继续提高焙烧时间时焙烧矿的磁铁矿衍射峰无明显变化，表明 10 min 焙烧时间已经足够。此时若继续提高焙烧时间不仅会提高工艺成本，而且无利于提高铁精矿质量^[24]。

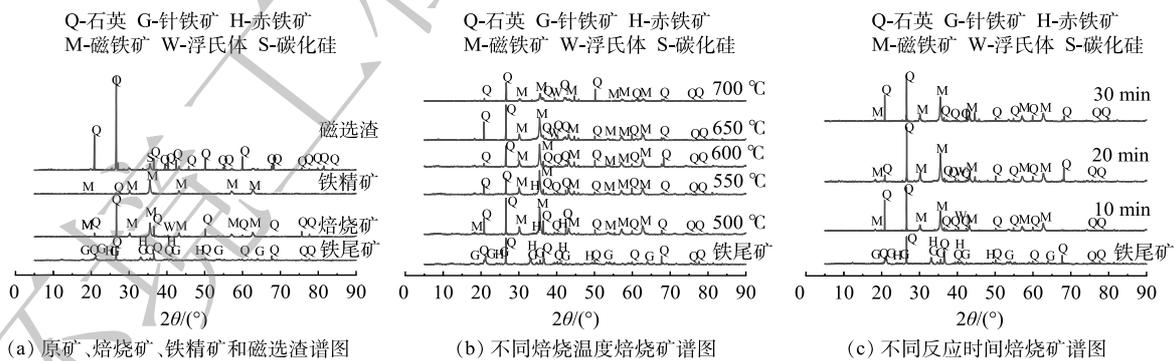


图 5 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern

2) 磁性分析 VSM。样品磁滞回线如图 6 所示，磁性参数如表 2 所示。由图 6 和表 2 可知，经过悬浮磁化焙烧的焙烧矿相比原矿，磁性有较大提升。饱和磁化强度和剩磁强度分别由 0.77 和 0.05 Am²·kg⁻¹ 提升至 52.31 和 10.82 Am²·kg⁻¹，提升了 51.54 和 10.77 Am²·kg⁻¹。这就说明，悬浮磁化焙烧能较高提升矿物磁性能^[10,12]。通过磁选工艺，能将磁性差异较大的磁铁矿和石英等进行分

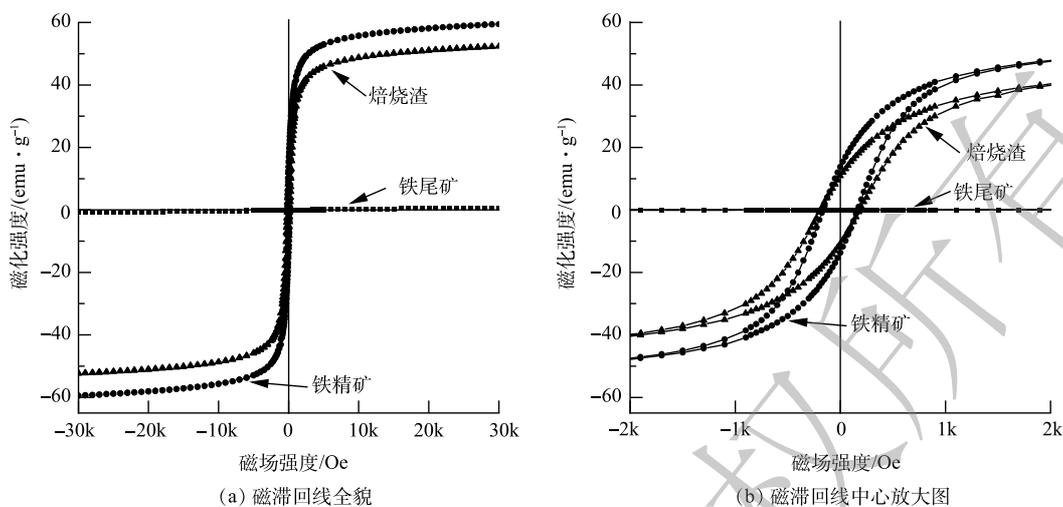


图6 铁尾矿、焙烧矿和铁精矿的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loop of iron tailing, roasted ore and iron concentrate

离, 从而得到饱和磁化强度更接近纯磁铁矿的铁精矿, 其饱和磁化强度和剩磁强度达到 59.43 和 $13.72 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这也能侧面印证出悬浮磁化焙烧磁选工艺能提高铁精矿铁品位, 同时保证较高的铁回收率, 从而满足低成本炼钢炼铁要求。

3) XPS 分析。样品 XPS 分析总谱如图 7 所示, 谱图均采用 C1s 的 284.80 eV 进行荷电校正。由总谱可知, 元素 Fe、O、Si、Al 和 C 都有对应峰响应, 且样品不同, Fe2p、O1s、Si2p 和 Al2p 都有不同程度变化。Fe2p 峰响应强度在焙烧矿中比原铁尾矿高, 且结合 O1s 峰响应强度随着悬浮磁化焙烧磁选过程逐渐降低, 可揭示过程中还原气 CO 和 H_2 夺走铁尾矿部分 O 而生成 Fe_3O_4 ^[21]。Si2p 和 Al2p 的峰响应强度在原铁尾矿和焙烧矿中变化不大, 而铁精矿中几乎不存在 Si2p 和 Al2p 的峰响应, 同时磁选渣中有较强的 Si2p 和 Al2p 的峰响应。可知, 磁选这一过程能很好分离出 Si 和 Al 物质, 以达到提高铁精矿品质^[12]。这一结果与 XRD 分析结果保持一致。

样品 XPS 分析的 Fe2p 窄谱如图 8 所示, 谱图均采用 C1s 的 284.80 eV 进行荷电校正。从图 8(a)可知, 原铁尾矿含有 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 结合能, 分别在 711.78 和 725.48 eV , 两者间相差 13.7 (~ 13.6)eV。这些结合能位置信息暗示着原铁尾矿的 Fe 以 Fe_2O_3 和 FeOOH 的 Fe^{3+} 存在^[25], 这也与 XRD 分析结果高度一致。对于图 8(b) 和 8 图 (c) 所示焙烧矿和铁精矿而言, Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 分别为 710.98 、 724.38 eV 和 710.98 、 724.68 eV , 其结合能对比原铁尾矿发生明显向右位移, 即结合能下降, 谱图出现了 Fe^{2+} 。这是因为, 在悬浮磁化焙烧

表 2 样品及纯物质磁性参数

Table 2 Magnetic parameters of samples and pure substances $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

样品	饱和磁化强度	剩磁
原矿	0.77	0.05
焙烧矿	52.31	10.82
铁精矿	59.43	13.72
纯赤铁矿	0.40	-
纯磁铁矿	92.00	-

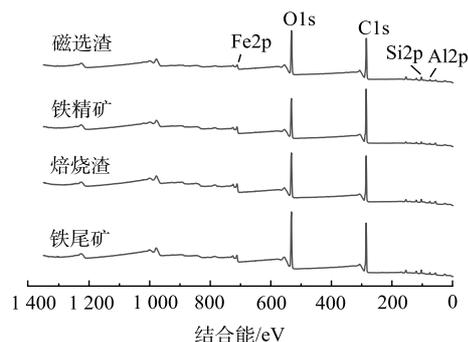


图7 铁尾矿、焙烧矿、铁精矿和磁选渣的 XPS 分析谱图

Fig. 7 XPS analysis spectra of iron tailing, roasted ore, iron concentrate and magnetic separation slag

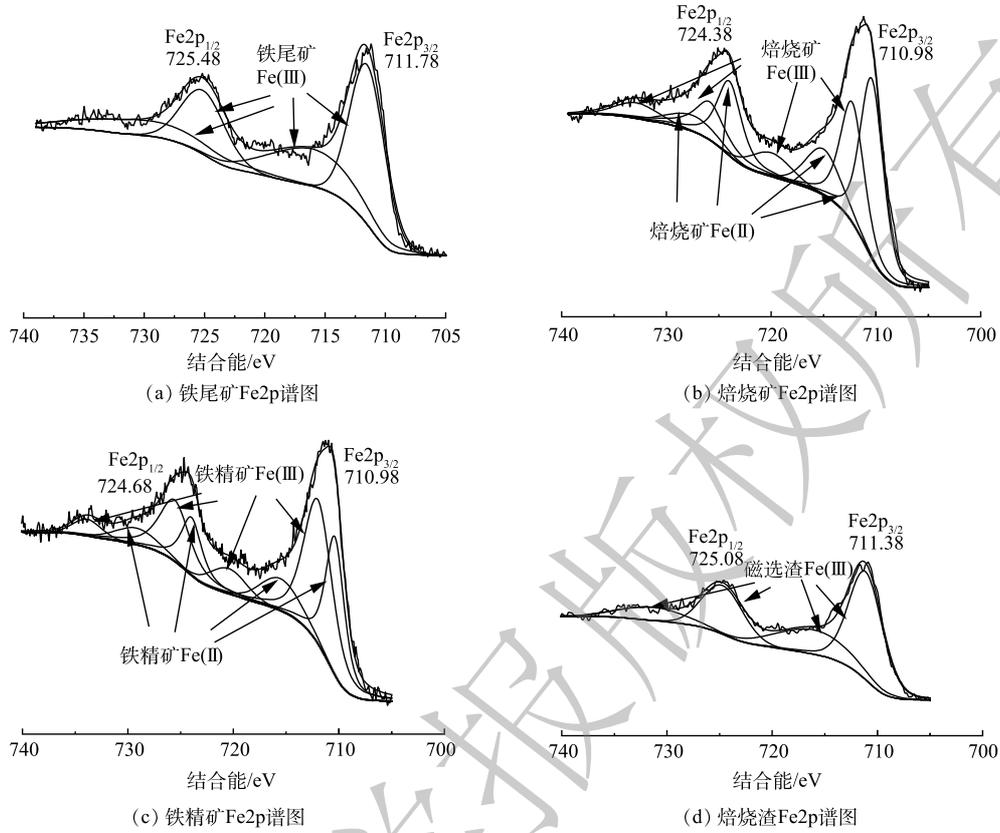


图 8 Fe2p XPS 精细谱图

Fig. 8 Fine XPS spectrum of Fe2p

过程中，一部分的 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ，形成 Fe_3O_4 ，所以导致 $Fe2p_{3/2}$ 和 $Fe2p_{1/2}$ 结合能右移^[26-27]。8(d) 图磁选渣中 $Fe2p$ 响应相比较低，且不存在 Fe^{2+} 。综上，XPS 分析结果进一步证实了悬浮磁化焙烧 Fe 相从 Fe_2O_3 、 $FeOOH$ 到 Fe_3O_4 转变的机理，并可明确通过悬浮磁化焙烧磁选工艺，获得高品质铁精矿是可行的。

4) 微观结构分析。原铁尾矿和焙烧矿的 N_2 吸附-脱附等温曲线如图 9 所示。从图 9 可知，铁尾

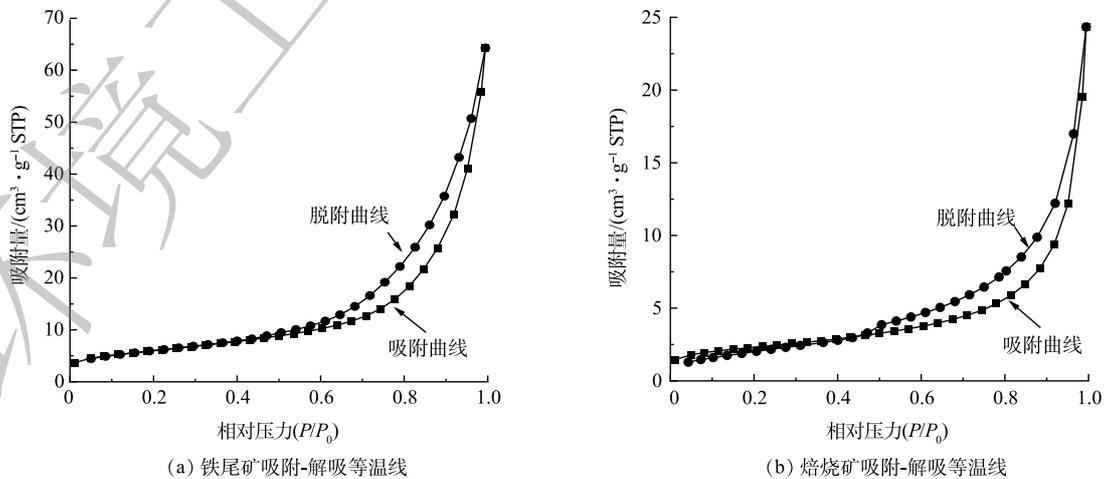


图 9 N_2 吸附-解吸等温线

Fig. 9 N_2 adsorption desorption isotherm

矿和焙烧矿的等温曲线类型是Ⅱ与Ⅳ型结合。在相对压力 (P/P_0) 较低的情况下, 原铁尾矿和焙烧矿的吸附容量均表现较低, 微孔数量较少, 这是Ⅱ型的表现; 在相对压力 (P/P_0) 较高的情况下, 原铁尾矿和焙烧矿等温线出现H3型滞后环, 表明产物存在狭缝状孔, 这是Ⅳ型的表现^[12]。由表3可知, 铁尾矿经过悬浮磁化焙烧后 BET 表面积、朗缪尔表面积、孔隙体积和孔径分别提升了 $13.1676 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $274.8422 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.044121 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 2.5998 nm 。较大孔隙能大大降低后续焙烧矿的研磨成本^[23]。原铁尾矿和焙烧矿的 BET 表面积、朗缪尔表面积、孔隙体积和孔径如表4所示。综上, 铁尾矿悬浮磁化焙烧过程, 能较大程度提高铁尾矿的比表面积和孔隙等微观性能, 可为后续焙烧矿研磨磁选提供便利。

原铁尾矿和焙烧矿的 SEM-EDS 分析如图10所示。由图10(a)和(b)可知, 原铁尾矿以有棱角的块状结构存在, 质地紧密, 表面吸附着片状块状且尺寸较小的物质; 由图10(c)和(d)可知, 焙烧矿以块状棒状团聚的形式存在, 质地疏松。综上所述, 经过悬浮磁化焙烧后, 铁尾矿块状结构发生气固反应破裂, 以尺寸更小的块状和棒状团聚形式存在, 存在更多的孔隙^[23]。这也和 BET 分析结果一致。从图10(e)原铁尾矿和图10(f)焙烧矿 EDS 对比可知, 经过悬浮磁化焙烧后, Fe 的相对含量上升, O 相对含量下降。这个揭示了焙烧过程中 Fe_2O_3 经过 CO 和 H_2 还原生成 Fe_3O_4 的反应机理, 这也与 XRD、XPS 分析结果相一致。

3 结论

1) 焙烧温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 10 min 、 $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{N}_2$ 体积比为 $20:15:15:50$ 时, 铁精矿产品铁品位和回收率分别为 62.06% 和 98.03% 达到最优。

2) 悬浮磁化焙烧能有效将铁尾矿铁相转化成磁铁矿相, 使饱和磁化强度由 $0.77 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 提升到 $59.43 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 且磁选能有效将磁铁矿和石英分离。过高温度和过长时间会产生弱磁性浮氏体而阻碍铁的回收。

3) 经悬浮磁化焙烧后, 焙烧矿颗粒出现裂缝, 比表面积和孔隙率均有较大提升。

表3 BET 分析的相关参数

Table 3 Relevant parameters of bet analysis

供试样品	BET表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	朗缪尔表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
铁尾矿	8.122 6	81.491 1	0.018 681	9.199 4
焙烧矿	21.290 2	356.333 3	0.062 8 02	11.799 2

表4 原矿焙烧矿 EDS 分析 Fe、O 元素占比

Table 4 EDS analysis of raw ore roasted ore Fe and O elements account wt%

样品	Fe	O
铁尾矿	61.98	33.71
焙烧矿	66.01	24.02

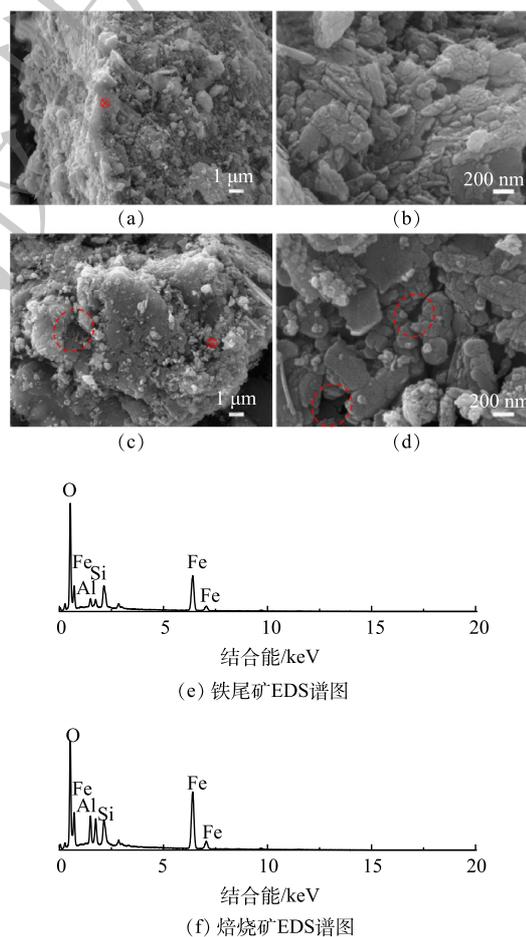


图10 SEM-EDS 分析图像

Fig. 10 SEM-EDS analysis image

参考文献

- [1] SUN Y S, ZHU X R, HAN Y X, et al. Iron recovery from refractory limonite ore using suspension magnetization roasting: A pilot-scale study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 121221.
- [2] 2020中国环境统计年鉴[EB/OL]. [2020-1-1]. <http://www.mee.gov.cn>.
- [3] BUCH A C, NIEMEYER J C, MARQUES E D, et al. Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123852.
- [4] ŽIBRET G, GOSAR M, MILER M, et al. Impacts of mining and smelting activities on environment and landscape degradation —Slovenian case studies[J]. *Land Degradation & Development*, 2018, 29(12): 4457-4470.
- [5] WANG G W, NING X A, LU X W, et al. Effect of sintering temperature on mineral composition and heavy metals mobility in tailings bricks[J]. *Waste Management*, 2019, 93: 112-121.
- [6] 周伟伦, 廖正家, 陈涛, 等. 利用铁尾矿制备烧结砖的可行性及烧结固化机理[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(5): 1670-1678.
- [7] 严捍东, 陈秀峰. 粉煤灰和铁尾矿对烧结海泥多孔砖泛霜程度的影响[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2846-2852.
- [8] LI P W, LUO S H, ZHANG L, et al. Study on preparation and performance of iron tailings-based porous ceramsite filter materials for water treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119380.
- [9] LI W B, HAN Y X, LIU X, et al. Effect of fluidized magnetizing roasting on iron recovery and transformation of weakly magnetic iron mineral phase in iron tailings[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55(4): 906-916.
- [10] YUAN S, ZHOU W T, HAN Y X, et al. Individual enrichment of manganese and iron from complex refractory ferromanganese ore by suspension magnetization roasting and magnetic separation[J]. *Powder Technology*, 2020, 373: 689-701.
- [11] 黄玥, 陈海斌, 蒙李燕, 等. 木屑对铁尾矿磁化焙烧磁选工艺的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(11): 1-8.
- [12] LI Y J, ZHANG Q, YUAN S, et al. High-efficiency extraction of iron from early iron tailings via the suspension roasting-magnetic separation[J]. *Powder Technology*, 2021, 379: 466-477.
- [13] SKRINSKY J, VERES J, KOLONICNY J. Explosion characteristics of blast furnace gas[J]. *Inzynieria Mineralna*, 2018, 19(1): 131-136.
- [14] COUHERT C, COMMANDRE J-M, SALVADOR S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?[J]. *Fuel*, 2009, 88(3): 408-417.
- [15] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国标准化管理委员会. 铁矿石《总铁含量的测定》三氧化钛还原重铬酸钾滴定法(常规方法): GB/T 6730.65-2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [16] ZHOU D D, CHENG S S, WANG Y S, et al. The production of large blast furnaces during 2016 and future development of ironmaking in China[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2017, 44(10): 714-720.
- [17] YUAN S, ZHOU W T, HAN Y X, et al. Selective enrichment of iron from fine-grained complex limonite using suspension magnetization roasting followed by magnetic separation[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 55(18): 3427-3437.
- [18] DWORZANOWSKI M. Maximizing the recovery of fine iron ore using magnetic separation[J]. *Journal - South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2012, 112(3): 197-202.
- [19] GUO X F, ZHANG M R, REN W J, et al. Influence of particle size on the magnetism of magnetite and the development of an energy-efficient three-product magnetic separator[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 56(8): 1397-1406.
- [20] TANG Z D, ZHANG Q, SUN Y S, et al. Pilot-scale extraction of iron from flotation tailings via suspension magnetization roasting in a mixture of CO and H₂ followed by magnetic separation[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 172: 105680.
- [21] YUAN S, ZHOU W T, HAN Y X, et al. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 152: 106359.
- [22] YUAN S, LIU X, GAO P, et al. A semi-industrial experiment of suspension magnetization roasting technology for separation of iron minerals from red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122579.
- [23] YUAN S, ZHANG Q, YIN H, et al. Efficient iron recovery from iron tailings using advanced suspension reduction technology: A study of reaction kinetics, phase transformation, and structure evolution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 404(Pt B): 124067.
- [24] YUAN S, ZHOU W T, HAN Y X, et al. An innovative technology for full component recovery of iron and manganese from low grade iron-bearing manganese ore[J]. *Powder Technology*, 2020, 373: 73-81.
- [25] GAO W G, YAN J C, QIAN L B, et al. Surface catalyzing action of hematite (α -Fe₂O₃) on reduction of Cr(VI) to Cr(III) by citrate[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, 9: 82-90.
- [26] KENDELEWICZ T, LIU P, DOYLE C S, et al. Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe₃O₄ (111) surfaces[J]. *Surface*

Science, 2000, 469(2-3): 144-163.

spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore[J].

[27] OMRAN M, FABRITIUS T, ELMAHDY A M, et al. XPS and FTIR

Applied Surface Science, 2015, 345(1): 127-140.

(责任编辑: 金曙光)

Recycling Fe_3O_4 from iron tailings via suspension magnetized roasting by mixed gas and magnetic separation

LI Riwen^{1,2}, NING Xunan^{1,2,*}, SHENG Junhua³, HE Yao^{1,2}, WANG Yi^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Catalysis and Pollution Control, Guangdong Key Laboratory of Environmental Catalysis and Health Risk Control, Guangzhou 510006, China; 3. Pengrui Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shaoguan 512000, China

*Corresponding author, E-mail: ningxunan666@126.com

Abstract For recycling Fe_3O_4 from iron tailing, iron tailing was reduced by mixed gas of H_2 , CO , CO_2 and N_2 , and then magnetic separated. In this study, the effects of temperature, time, proportion of H_2 and CO on iron grade and recovery ratio were investigated. XRD, VSM, XPS, BET and SEM-EDS methods were used to reveal the diversification of crystal structure and reaction mechanisms in the process of suspension magnetized roasting and magnetic separation. The optimal iron grade of 62.06% and recovery ratio of 98.03% was obtained via suspension magnetized roasted at 600 °C, 10 min, and H_2 : CO : CO_2 : N_2 of 20: 15: 15: 50. The saturation magnetization of iron concentrate had been increased from 0.77 to 59.43 $\text{Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. The suspension magnetized roasting can effectively reduce the hematite goethite into magnetite, and the BET surface area of tailing was increased by 13.1676 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Finally, magnetic separation was used for effectively separating Fe_3O_4 and SiO_2 form reduced iron tailing. This study provided an effective method to recovery iron form the disposed iron tailing for sustainable development of the mine environment.

Keywords iron tailings; suspension magnetized roasting; reducing gas; resource utilization; magnetic separation