

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.07.017

高铝熔渣物相析出演变规律研究

李强, 潘涛, 张翰洋, 丁浩
(东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 以改善高铝渣浸出性能为目标, 采用 DSC 实验和 SEM-EDS 检测方法, 研究了高铝渣控温冷却过程中物相析出规律, 考察了降温速率、 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 MgO 含量对铝酸钙渣物相析出演变规律的影响。结果表明: 当降温速率加快时, 熔渣凝固过程趋于更大程度的偏析, C_2S 相变愈不充分, 粒度粗化, 劣化了自粉行为和浸出条件; 随着调高渣中 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, C_{12}A_7 的析出温度升高, 物相析出活性按照 $\text{CA} \rightarrow \text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$ 逐渐增强; 当渣中含有 MgO 时, 物相中出现 C_2MS_2 , 不利于 C_2S 物相转变, 更为重要的是 MgO 富集在含铝物相中形成 Q 相, 显著恶化氧化铝浸出率和收得率。

关键词: 高铝渣; 物相析出; 降温速率; CaO 与 Al_2O_3 物质的量比; MgO 含量

中图分类号: TF 821 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)07-0995-05

Study on Evolution of Phase Precipitation in High Aluminum Slags

LI Qiang, PAN Tao, ZHANG Han-yang, DING Hao

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Qiang, E-mail: liq@smm.neu.edu.cn)

Abstract: To improve the leaching performance of high alumina slags, DSC and SEM-EDS analyses were employed to study the phase precipitation behaviors of high alumina slags during solidification with controlled cooling rates. The effects of cooling rate, $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ and MgO content on the evolution of phase precipitation were discussed. The results show that when the cooling rate increases, the solidification process tends to have severer segregation, the C_2S phase transformation becomes more insufficient and the particle turns obviously coarse, so that the self-pulverization and leaching performance deteriorate. With the increase of $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in the slags, the precipitation temperature of C_{12}A_7 rises and the activities of precipitation phases increase gradually as $\text{CA} \rightarrow \text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$. When the slags contains MgO, the phase of C_2MS_2 appears, which is detrimental to the phase transition of C_2S . More importantly, MgO enriching in aluminum-bearing phase leads to the formation of Q phase, which deteriorates greatly the leaching and recovery rate of alumina.

Key words: high aluminum slag; phase precipitation; cooling rate; $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$; MgO content

我国西南地区储藏丰富的高铝铁矿^[1], 其铁品位相对较低, Fe_2O_3 质量分数在 35% ~ 48%, 从钢铁冶金角度不具有提取的经济价值。但这种矿石又富含具有较高经济价值的铝、钛、钒、镓等有价元素, 尤其含 Al_2O_3 , 其质量分数在 20% ~ 40%。若能开发铁、铝联合提取工艺对于利用这种矿石必然具有较高价值。

由大量的文献可知^[2-6], 研究铝铁分离方法主要分为 3 种途径: ①先选别, 后冶炼, 如应用水力旋流分级^[2]、分散-絮凝^[3-4]、摇床、跳汰的重力分选^[5]的选矿法; 应用磁选、磁选-浮选联合工艺; 应用化学焙烧-浸出工艺等, 先将矿石中的铁铝元素分离, 再分别按照传统工艺进行冶炼提取。这种方法对于铝铁嵌布致密、解离性能较差的

收稿日期: 2017-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574064); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N140204008)。

作者简介: 李强(1978-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学副教授。

矿石作用不明显,一方面造成铁的回收率难以保证,另一方面铁精矿内 Al_2O_3 的含量仍然较高,难以满足炼铁工业生产要求。②先铝后铁,即拜耳法溶出铝回收铁工艺,主要包括还原烧结法、直接还原法、磁化焙烧法和熔炼法。但该工艺要求矿石中有效氧化铝与活性氧化硅物质的量比要高。③先铁后铝,即“高炉或电炉炼铁+炉渣浸出”提铝工艺,该工艺可有效实现铁铝分离^[6]。面临的主要问题是由于 Al_2O_3 含量较高的高铝铁矿入高炉后,会导致冶炼过程炉渣黏度升高,流动性变差,高炉操作困难或焦比显著升高。上述方法在工业应用中都存在较大局限性,不能从根本上解决高铝铁矿的铁铝综合利用问题。

文献[7]提出了一种采用气基预还原—高温熔分炼铁同时含铝渣/铁分离—铝酸钙渣提取氧化铝工艺,可实现高铝铁矿的铁、铝有价元素彻底分离并高效提取。围绕这一工艺开展了一系列的研究^[8-11],并进行了扩大试验。但在扩大试验过程中发现炼铁完成并且出渣后,有时不能获得自粉化炉渣或得到自粉化炉渣但浸出率不高等问题。为了提高铝酸钙渣在后续氧化铝生产工序的浸出性能,需在炼铁工序出渣阶段对高铝熔渣冷却过程进行控温调物相的研究。因此,本文研究了降温速率、 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、及 MgO 含量对铝酸钙渣物相的影响,为熔渣出炉后获得高浸出自粉化高炉渣的工艺设计及原料要求提供设计依据和基础。

1 实 验

为保证高铝渣在后续浸出工艺中得到高浸出率,高铝渣必须在冷却过程中具有自粉化的特性。首先,熔渣能够自粉化的动力来源于 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (简称 C_2S) 的相变,式(1)给出了 C_2S 的相变规律,当 C_2S 相由 α' 相转变为 γ 相时,体积产生约 14% 的膨胀^[12],使凝固渣自粉化,故高铝渣物相组成中 C_2S 必不可少。其次,高铝渣中影响 Al_2O_3 浸出性能的物相,按照生成顺序 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (简称 C_{12}A_7) > $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (简称 CA) > $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (简称 C_3A) 规律变化^[13],因此高铝渣中主要物相应为 C_{12}A_7 。

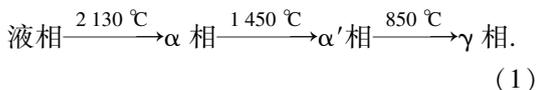


表 1 为实验渣设计成分。实验渣由分析纯化学试剂按照表 1 方案进行配制,并且在 $1580\text{ }^\circ\text{C}$ 下

进行预熔、急冷制备成玻璃渣,使用玛瑙研钵研细作为实验原料。实验使用 NETZSCH STA409 C/CD 型仪器进行差示扫描量热法(DSC)的测定。称取实验渣 $10\sim 15\text{ mg}$,设定实验升温目标温度为 $1580\text{ }^\circ\text{C}$,降温制度按照实验设定参数进行设置,降温终点温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。将得到的实验数据保存,并将得到的实验渣样进行 SEM 和 DSC 检测分析。

表 1 实验渣设计成分(质量分数)
Table 1 Composition of experimental slags
(mass fraction) %

渣编号	$n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
CA14	1.40	53.63	16.37	30.00	0
CA15	1.50	54.20	15.80	30.00	0
CA17	1.70	55.35	14.65	30.00	0
CA14M1	1.40	52.97	16.03	30.00	1
CA15M1	1.50	53.55	15.45	30.00	1
CA17M1	1.70	54.70	14.30	30.00	1
CA14M2	1.40	52.32	15.68	30.00	2
CA15M2	1.50	52.90	15.10	30.00	2
CA17M2	1.70	54.05	13.95	30.00	2

注: $n(\text{CaO}) = 2 \cdot n(\text{SiO}_2) + k \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $k = 1.4, 1.5, 1.7$ 。

2 结果与分析

2.1 降温速率的影响

分别对上述实验方案进行了降温速率为 5, 10, 15, 20 和 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 实验,考察降温速率对物相形成规律的影响。这里以 CA14 为例进行说明。众所周知,DSC 分析中放热峰代表了物相析出或转变,表 2 列出了上述降温速率时放热峰的位置。由表可见,降温速率不同,放热峰数量和位置都发生了变化,说明降温速率影响了熔渣物相析出规律。

表 2 CA14 的 DSC 实验中放热峰位置
Table 2 Exothermic peaks of DSC analysis of CA14

降温速率 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	放热峰 1 $^\circ\text{C}$	放热峰 2 $^\circ\text{C}$	放热峰 3 $^\circ\text{C}$	放热峰 4 $^\circ\text{C}$
5	1409.6	1196.2	1177.3	—
10	1407.4	—	1174.1	—
15	1406.3	1193.3	1166.9	1130.2
20	1405.5	—	1169.0	1129.6
25	1404.6	—	—	1127.1

图 1 为上述条件下,扫描电子显微镜(SEM)分析的图像,为了确定物相组成同时进行了能谱

分析.由图可知,熔渣体系析出的物相主要有 C_2S , $C_{12}A_7$, CA , 其中 C_2S 呈现片状结构,其他物相表面形态呈现性状不规则、断面光滑的形态.表明随着降温速率加快,析出的物相出现了 $3CaO \cdot SiO_2$ (简称 C_3S), C_3A , 并且各个物相的粒度有增大趋势,说明粉化过程转变得不充分.以降温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例,可以看出, $C_{12}A_7$ 物相边缘有 C_2S 物相出现,说明在物相生成的过程中 C_2S

首先析出, $C_{12}A_7$ 与 CA 均以 C_2S 为核心逐渐生长大.由于降温速率较为缓慢, C_2S 物相分布较为均匀,因此当 C_2S 发生相变时,熔渣粉化充分,物相颗粒相对较小.而随着降温速率的加快, C_2S 的析出便无法保持均匀,导致熔渣在降温过程中出现成分偏析使得 CA 物相无法析出,如 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下,甚至出现了 C_3S 物相的析出,导致更为严重的偏析而出现 C_3A 物相,如 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

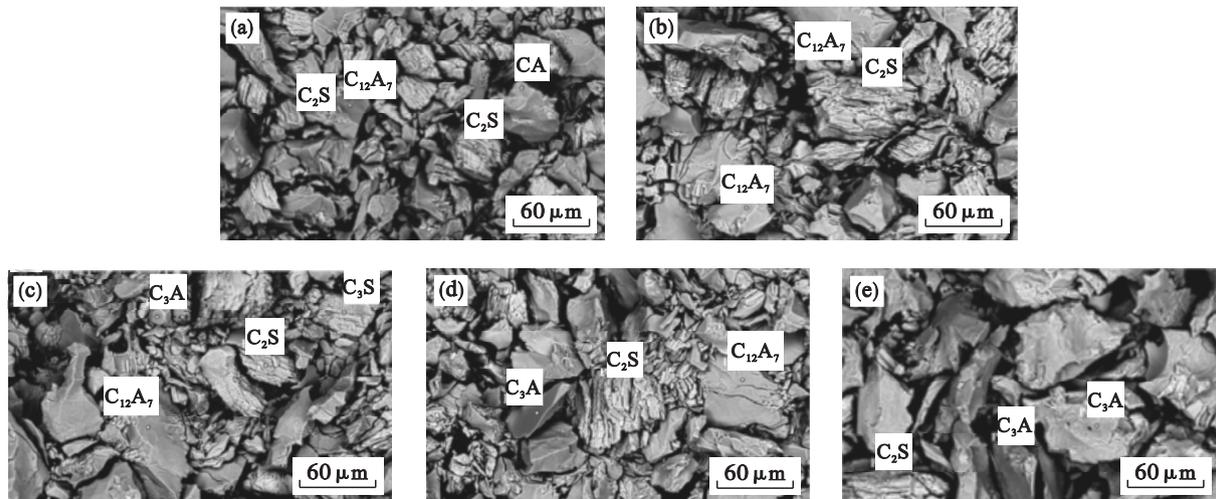


图1 在CA14条件下SEM和EDS分析

Fig. 1 SEM and EDS observations under the condition of CA14

(a)— $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (b)— $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (c)— $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (d)— $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (e)— $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

结合 DSC 与 SEM 分析,以降温速率 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例, C_2S 在 $1406.3\text{ }^\circ\text{C}$ 析出, CA 在 $1193.3\text{ }^\circ\text{C}$ 析出, $C_{12}A_7$ 在 $1166.9\text{ }^\circ\text{C}$ 析出, C_3A 在 $1130.2\text{ }^\circ\text{C}$ 析出.在降温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,仅有 C_2S 与 $C_{12}A_7$ 物相析出.在降温速率 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,仅有 C_2S 与 C_3A 物相析出.说明 $C_{12}A_7$ 比 CA 更易析出, C_3A 比 $C_{12}A_7$ 更易析出.较易析出的物相可以在降温速率相对较快的条件下,更快地结晶.但从 Al_2O_3 浸出的角度考虑,颗粒越小,与浸出原液的接触面积越大,就更易浸出,而且浸出率以 $C_{12}A_7$ 为最高.

2.2 $n(CaO)/n(Al_2O_3)$ 的影响

考虑构建自粉化的 C_2S 和高浸出 $C_{12}A_7$ 物相的需要,工艺要求必须配加适量石灰达到此目的,故而配加用量是关键参数之一.图2给出了CA14,CA15和CA17在不同降温速率情况下各物相析出的规律.需要注意的是为了剥离 MgO 的影响,图2中的 MgO 的质量分数均为零.由图可知,当降温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,降温速率相对缓慢,物相析出充分,物相组成与相图是一致的.在降温速率小于 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 之前,随着 C 与 A 物质的量比的提高, $C_{12}A_7$ 物相的析出温度逐渐升

高,即在降温的过程中,趋于优先析出,表现出较高的活性.在降温速率 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,由于降温速率快,严重的偏析现象发生,随着 CaO 与 Al_2O_3 物质的量比的提高 C_3A 物相增多,且析出温度降低,析出活性减弱.因此,随着 CaO 与 Al_2O_3 物质的量比的提高,物相析出活性按照 $CA \rightarrow C_{12}A_7 \rightarrow C_3A$ 逐渐增强.在实际过程中, CaO 与 Al_2O_3 物质的量比增加意味着石灰用量增加,冶炼能耗增加.

2.3 MgO 含量的影响

由于在实际生产中,石灰等原料里含有少量 MgO ,其存在对熔渣体系凝固过程的物相析出过程有着显著的影响.当熔渣中含有 MgO 时, DSC 放热峰均向高温方向偏移,熔渣析出新物相 $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (简称 C_2MS_2),其析出温度为 $1453\text{ }^\circ\text{C}$,而 SEM 中则出现了高降温速率下析出活性较低的 CA 物相.图3为降温速率 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,CA15M2渣的EDS面扫描图像,对 Ca , Si , Mg , Al 元素进行了分析.由图可见, Mg 元素表现出了与 Al 元素的亲和性,在含 Al 的物相上均可发现 Mg 的存在.事实上,在 $CaO - SiO_2 - MgO - Al_2O_3$ 四元系中,存在一种四元物相,称之为 Q 相 ($Ca_{20}Al_{32-2\nu}Mg_\nu Si_\nu O_{68}$, $\nu = 2, 3, 4$),其 Ca 与 Al 原

子比接近于 1. 当渣中含有 MgO 时,在降温速率较高的熔渣冷却过程中,物相出现偏析,形成非组分三角形内的物相. 为了揭示 Q 相的析出规律,进行了纯 Q 相的 DSC 分析,当降温速率为 5 °C/min 发现纯 Q 相析出温度在 1 150 ~ 1 220 °C 之间.

图 4 给出了渣中 MgO 质量分数为 1% 和 2%, 降温速率在 10 ~ 25 °C/min 范围时,CA(Q) 物相的

析出温度范围. 由图可知,CA(Q) 析出温度大部分处于纯 Q 相析出温度范围内,而 EDS 面扫描结果也显示 Mg 元素在含 Al 物相中富集,形成 Q 相的概率显著增加. 而且,一旦形成 Q 相,由于 Q 相中 Mg 与 Ca,Al 原子比非常大,必然造成 Al₂O₃ 的损失,同时减少了 C₁₂A₇ 物相的析出. 因此,为提高 Al₂O₃ 的浸出率,实际过程中必须控制入炉 MgO 含量.

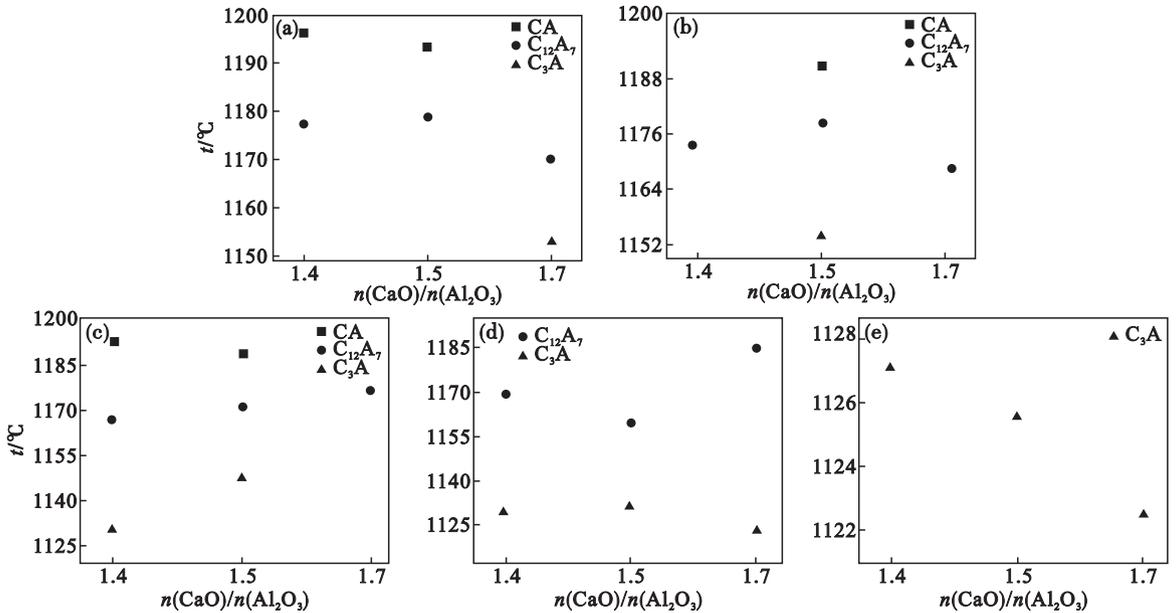


图 2 不同降温速率对各物相析出的影响

Fig. 2 Effect of cooling rate on precipitation of phases

(a)—5 °C/min; (b)—10 °C/min; (c)—15 °C/min; (d)—20 °C/min; (e)—25 °C/min.

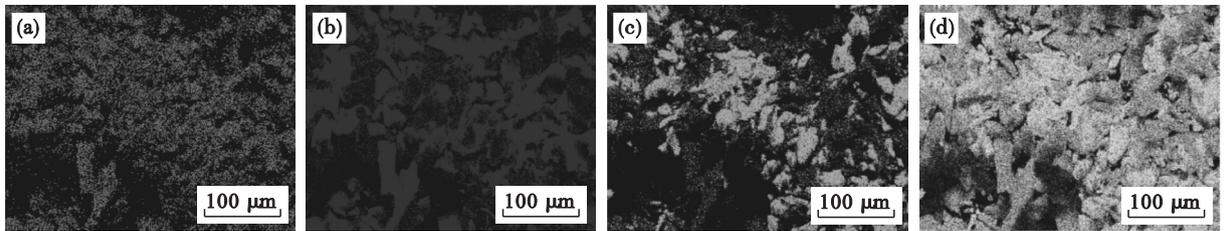


图 3 CA15M2 的 EDS 面扫描图 (15 °C/min)

Fig. 3 EDS images of CA15M2 (15 °C/min)

(a)—Mg; (b)—Al; (c)—Si; (d)—Ca.

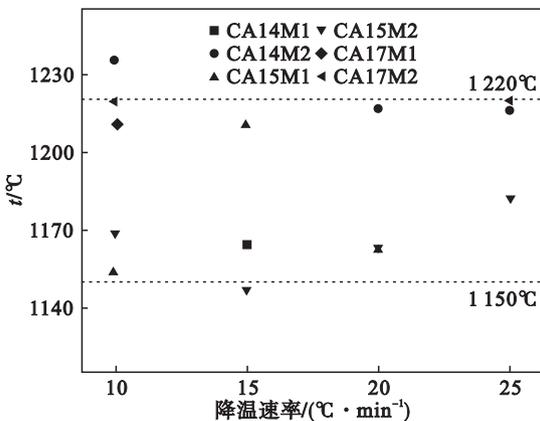


图 4 CA(Q) 物相析出温度范围

Fig. 4 Precipitation temperature range of CA(Q)

3 结 论

1) 随着降温速率的增加,物相颗粒尺寸逐渐增大,并且在降温速率较快时物相相对偏析更为严重,这将导致 C₂S 物相相变不充分,附着于含 Al 物相上,不利于自粉化和后续浸出.

2) 考虑 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 上升来源于调渣过程中加入的石灰,增加 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 意味着加入石灰成本及冶炼能耗增加;而且随着 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的提高,物相析出活性按照 $\text{CA} \rightarrow \text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$ 逐渐增强,故在满足自粉化和

浸出率要求时,应选择尽量低 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 条件工艺路线制备组成以 C_{12}A_7 为主的铝酸钙渣。

3) 原、燃料中若含有 MgO , 必然导致熔渣物相中出现 C_2MS_2 新物相, 而且熔渣中的 MgO 在冷却过程中还会导致 C_2S 物相出现缺陷, 影响 C_2S 的物相转变。但 MgO 对物相组成更为主要的影响是: 在较高降温速率下, 熔渣中将形成 Q 相, 造成 Al_2O_3 的浸出性能和收得率显著降低。

参考文献:

- [1] 袁致涛, 高太, 印万忠, 等. 我国难选铁矿石资源利用的现状 & 发展方向[J]. 金属矿山, 2007, 10(1): 1-6.
(Yuan Zhi-tao, Gao Tai, Yin Wan-zhong, et al. Status quo and development orientation of China's refractory ore resource utilization [J]. *Metal Mine*, 2007, 10(1): 1-6.)
- [2] Privastava S M, Pan S K, Prasad N, et al. Characterization and processing of iron ore fines of Kiriburu deposit of India [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 61(2): 93-107.
- [3] Rao K H, Narasimhana K S. Selective flocculation applied to Barsuan iron ore tailings [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1985, 14(1): 67-75.
- [4] Ravishankar S A, Pradip M G, Deo R, et al. Selective flocculation of iron oxide-kaolin mixtures using a modified polyacrylamide flocculent [J]. *Bulletin of Materials Science*, 1988, 10(5): 423-433.
- [5] Sarkar B, Das A, Roy S, et al. In depth analysis of alumina removal from iron ore fines using teetered bed gravity separator [J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, 2008, 117(1): 48-55.
- [6] Ercaj E, Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 70(3): 241-246.
- [7] 李强, 张作良, 邹宗树. 一种复杂难选铝铁共生矿熔融分离方法: 0076400.7[P]. 2013-05-08.
(Li Qiang, Zhang Zuo-liang, Zou Zong-shu. A method for combining ironmaking with alumina recovery based on a novel iron bath smelting reduction process with thick slag for alumina-rich iron ore: 0076400.7[P]. 2013-05-08.)
- [8] Zhang Z L, Li Q, Zou Z S. Reduction properties of high alumina iron ore cold bonded pellet with CO-H_2 mixtures [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2014, 41(8): 561-567.
- [9] 张作良, 李强, 李明明, 等. 气基预还原处理高铝铁矿石 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(4): 556-559.
(Zhang Zuo-liang, Li Qiang, Li Ming-ming, et al. Treatment of high aluminium content iron ore by gas based prereluction [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(4): 556-559.)
- [10] 李承志, 何奕波, 李强, 等. 厚渣层熔融还原铁浴混合特性的物理模拟 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(9): 1266-1270.
(Li Cheng-zhi, He Yi-bo, Li Qiang, et al. Physical simulation of fluid mixing in a smelting reduction iron bath with thick slag layer [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(9): 1266-1270.)
- [11] He Y B, Tang B, Li Q, et al. Comprehensive static model of an iron bath smelting reduction process with thick slag for alumina-rich iron ore [J]. *ISIJ International*, 2015, 55(10): 2135-2144.
- [12] Bredig M A. Polymorphism of calcium orthosilicate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1950, 33(2): 188-192.
- [13] 孙会兰. $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 渣系氧化铝溶出性能及机理的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
(Sun Hui-lan. Study on leaching performance and mechanism of slag system of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.)