

碳酸钠在高磷鲕状赤铁矿直接还原中的作用

许言, 孙体昌, 刘志国, 徐承焱

(北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为了研究碳酸钠对尼日利亚某高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧-磁选脱磷效果的影响, 采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)研究了添加碳酸钠后直接还原焙烧的产物. 结果表明, 还原焙烧过程中添加碳酸钠后可以实现脱磷; 碳酸钠的加入抑制了铁橄榄石的生成, 阻断了磷进入金属铁的过程; 使得鲕粒结构破坏, 促进金属铁颗粒的聚集长大, 有利于金属铁颗粒与脉石的解离; 原矿中含磷矿物在焙烧过程中与碳酸钠反应生成可溶性的 Na_3PO_4 , 在磨矿磁选过程中溶于水, 使直接还原铁中磷的含量降低.

关 键 词: 高磷鲕状赤铁矿; 纤磷钙铝石; 碳酸钠; 直接还原焙烧; 脱磷

中图分类号: TD 951

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)07-1028-05

Dephosphorization Effect of Sodium Carbonate in the Process of Direct Reduction Roasting of High Phosphorous Oolitic Hematite

XU Yan, SUN Ti-chang, LIU Zhi-guo, XU Cheng-yan

(School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China. Corresponding author: XU Yan, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn)

Abstract: In order to investigate the effects of sodium carbonate on magnetic concentration and dephosphorization in direct reduction roasting process of a high phosphorous oolitic hematite from Nigeria, the products of direct reduction roasting were analyzed by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM) after sodium carbonate was added. The results showed that the dephosphorization can be realized in the reduction roasting process after the sodium carbonate was added; sodium carbonate added inhibits the formation of fayalite and interdicts the process of the phosphorus entering metallic iron; the oolitic structure is destroyed, promoting aggregation and growth of metallic iron particles and the liberation of metallic iron particles from gangue; phosphorus-bearing minerals in the raw ore can react with sodium carbonate in the process of roasting, so that soluble complex sodium phosphate is generated, which is soluble in water in the process of grinding and magnetic separation and lower phosphorus content of direct reduction iron.

Key words: high phosphorous oolitic hematite; crandallite; sodium carbonate; direct reduction roasting; dephosphorization

随着钢铁工业的发展,铁矿石供求矛盾日趋突出,易选铁矿的储量开采及消耗逐渐减少,难以处理的低品位铁矿石的开发利用日益受到重视. 而高磷鲕状赤铁矿石就是该类难选铁矿石的典型代表之一^[1]. 鲕状赤铁矿矿物成分复杂,且嵌布粒度很细,其中的铁矿物还经常与含磷矿物及绿泥石包裹共生,因此,高磷鲕状赤铁矿脱磷成为国内外公认的难题,也有很多学者对此进行了研究. 已经研究过的高磷铁矿的脱磷方法主要有选矿

法、化学法、微生物法、冶金法等^[2]. 唐云等采用强磁选一反浮选工艺对贵州赫章鲕状赤铁矿进行提铁降磷试验研究,只能获得铁品位 56.14%,磷质量分数 0.22%,回收率 62.48% 的铁精矿^[3]. Xia 等用化学浸出的方法处理高磷铁矿石,可以得到脱磷率 98% 的铁精矿,但成本较高^[4]. Muhammed 等采用湿法冶金处理高磷铁矿石,经济可行,但是有机药剂容易进到铁精矿中,黏度很大,不利于过滤^[5]. Sun 等采用煤基还原磁选的方法

式处理高磷鲕状赤铁矿石,可以得到铁品位 89.63% 和铁回收率 96.21% 的铁精矿,但是磷灰石也被还原出来进入到金属铁中,无法实现有效的脱磷^[6]. 上述研究表明,不同的方法在一定程度上都能达到脱磷的目的,但都不能完全令人满意. 主要问题在于鲕粒结构中铁矿物和含磷矿物嵌布复杂且粒度极细,用以上方法提铁降磷较难. 上述脱磷方法都存在一定的问題,如成本相对较高,在脱磷的过程中铁的损失严重等^[7]. 近年来, Li 等针对中国鄂西地区高磷鲕状赤铁矿进行了直接还原焙烧—磁选提铁脱磷的研究^[8]. 结果表明,通过添加新型脱磷剂直接还原焙烧磁选可以获得铁品位 91.35%、铁回收率 85.12%、磷质量分数 0.081% 的直接还原铁,并对其机理进行了研究. Li 等认为,碳酸钠的作用机理不是直接抑制氟磷灰石的还原,而是在氟磷灰石不发生还原的条件下,促进含铁矿物还原成金属铁,同时改善金属铁与脉石的解离条件,得到高铁低磷的直接还原铁. 抑制氟磷灰石的还原是通过降低焙烧温度和减少还原剂用量来实现的.

上述研究所用的高磷鲕状赤铁矿石中的磷以磷灰石或胶磷矿的形式赋存其中,而本文所研究的尼日利亚铁矿石中含磷矿物主要以纤磷钙铝石($\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$)和蓝磷铝铁矿($\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的形式赋存^[9-10].

本文在文献[10]的基础上,利用 XRD 和 SEM 对尼日利亚某高磷鲕状赤铁矿石在添加碳酸钠的情况下的焙烧产物进行研究,分析碳酸钠在该含磷铁矿石直接还原磁选过程中对铁和磷的变化规律的影响.

1 原料性质与研究方法

1.1 矿石和还原剂的性质

所用试样为尼日利亚科济州高磷鲕状赤铁矿(简称原矿). 原矿铁品位 50.08%, 磷质量分数 0.72%. 原矿中主要有用矿物为赤铁矿和褐铁矿,详细性质见文献[9].

用原矿矿山附近的褐煤作为还原剂,其工业分析指标(质量分数)为灰分 11.04%,挥发分 46.75%,固定碳 32.72%. 脱磷剂 Na_2CO_3 为分析纯.

1.2 试验研究方法

1) 原矿和还原剂都破碎到 -4 mm ,煤、脱磷剂和铁矿石按一定比例混匀后,装入石墨坩埚,覆盖一定量的煤,加盖后置于马弗炉中进行还原焙烧.

2) 把焙烧产物磨碎到 $-38\text{ }\mu\text{m}$ 后,使用日本理学 DMAX-RB X 射线衍射仪(铜靶)进行了物相分析,考察不同产品的矿物组成.

3) 把焙烧产物制成光片,用 Carl Zeiss EVO 18 扫描电子显微镜研究不同产品的微观结构. 考察不同产品中矿物的形状、大小、空间分布,以及不同矿物间的嵌布关系. 同时结合能谱分析和元素面分析考察不同点的成分和元素的空间分布.

2 试验结果及讨论

为了解还原焙烧过程中原矿中各矿物的变化情况,对原矿及不同的焙烧产物进行 X 射线粉晶衍射(XRD)分析和扫描电镜(SEM)观察,研究焙烧过程中铁矿物的变化过程及与脉石矿物的关系,查清磷的存在状态和变化情况.

2.1 未添加 Na_2CO_3 时不同煤用量对焙烧产物矿物组成的影响

为考察 Na_2CO_3 在焙烧过程中的作用,首先对未添加 Na_2CO_3 时不同煤用量焙烧后的产物进行 XRD 分析,结果见图 1,为便于比较把原矿的 XRD 也列入图中. 焙烧条件为温度 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$,时间 30 min,褐煤用量 5%,10%,20%,30%,40%.

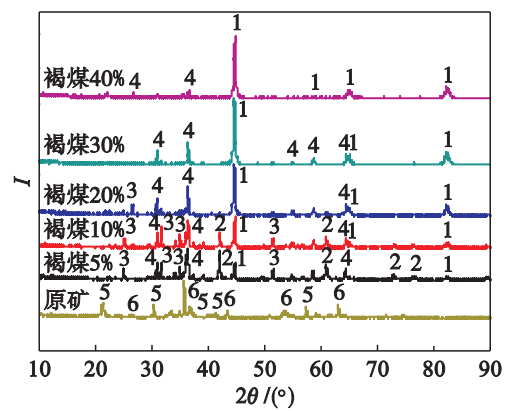


图 1 不同煤用量焙烧产物及原矿 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of raw ore and roasted products with different lignite dosage

1—金属铁(Fe); 2—浮氏体(FeO); 3—铁橄榄石(Fe_2SiO_4); 4—铁尖晶石(FeAl_2O_4); 5—赤铁矿(Fe_2O_3); 6—褐铁矿($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$).

由图 1 可以看出,原矿中用 XRD 可以分辨的主要矿物只有褐铁矿和赤铁矿. 随着褐煤用量的增加,焙烧产物的矿物组成逐渐发生变化. 添加 5% 的褐煤焙烧后,原矿中的褐铁矿和赤铁矿被还原,生成浮氏体、铁尖晶石、铁橄榄石,并且有金属铁生成,但数量较少. 当褐煤用量增加到 20% 以后,金属铁的峰逐渐增强,其他的含铁矿物逐渐消失,但

消失的顺序不同,浮氏体首先消失,铁尖晶石、铁橄榄石逐渐减少.在最佳褐煤用量(30%)时铁橄榄石也消失,但仍有少量铁尖晶石存在.这是因为铁尖晶石和铁橄榄石都被还原成金属铁.当褐煤用量增加到 40% 时,金属铁的峰更强,铁尖晶石仍存在,但峰变得更弱,说明铁尖晶石更难还原.

从图 1 中还可以看出,浮氏体与铁橄榄石的变化规律相同.在褐煤用量低的情况下有浮氏体和铁橄榄石生成,当褐煤用量达到 20% 之后,足够的还原气氛下,两者峰均消失.铁橄榄石和铁尖晶石的存在是由于铁氧化物还原过程中生成的浮氏体与脉石中的含铝硅矿物反应生成的.

由于原矿中磷的含量较低,焙烧后产品中金属铁峰较高,在 XRD 中看不到含磷矿物的存在,因此用 XRD 方法只能说明铁矿物的反应,而不能说明磷是如何脱除的,需要用其他方法进一步检查.

2.2 未添加 Na_2CO_3 时不同煤用量焙烧产物 SEM 分析

由于焙烧产品中磷质量分数均较低,其中含磷颗粒较少且比较分散.为了观察含磷矿物在不添加 Na_2CO_3 时焙烧过程中的变化,采用 SEM 进行观察,并通过 EDS 分析,考察其中铁与磷的赋存状态.

未添加 Na_2CO_3 时,不同煤用量焙烧产物的 SEM 图如图 2 所示.从图中可以看出,当褐煤用量为 5% 时,由于煤用量少,还原气氛不足,焙烧

产物中有铁橄榄石生成,而此时磷主要存在于铁橄榄石中(图 2 中 A 点),在其他矿物,包括铁尖晶石、浮氏体和金属铁(图 2 中 B 点)中没有检测到磷.当褐煤用量为 20% 时,焙烧产物中铁与磷的存在状态与褐煤用量 5% 相似,磷仍然存在于铁橄榄石中(图 2 中 C 点),金属铁颗粒中仍没有磷(图 2 中 D 点).而图 1 的衍射图谱中,此煤用量下的焙烧产物中已经没有铁橄榄石的峰,这可能是因为此时的铁橄榄石含量较低.当褐煤用量为 30% 时,还原气氛充足,结合此煤用量下 XRD 结果(图 1),铁尖晶石仍大量存在,铁橄榄石消失,铁橄榄石中的铁被还原成金属铁,同时铁颗粒(图 2 中 E 点)中开始检测到磷.继续增加煤用量到 40% 时,金属铁中仍然存在磷(图 2 中 F 点),焙烧产物中铁与磷的存在状态与褐煤用量 30% 相似,但此时铁尖晶石含量降低了(图 1).上述研究表明,在不添加碳酸钠进行还原焙烧时,在赤铁矿还原成金属铁的过程中,部分铁矿物还原生成的浮氏体会和 SiO_2 结合生成铁橄榄石,在铁橄榄石的生成过程中,部分磷进入到了其中.在含有磷的铁橄榄石被还原成金属铁的过程中,其中的磷以单质磷的形式进入到金属铁的晶格中,这部分磷是不能通过磨矿磁选去除的,因此获得的直接还原铁中磷的含量也较高,这是直接还原铁产品中磷质量分数较高的主要原因.

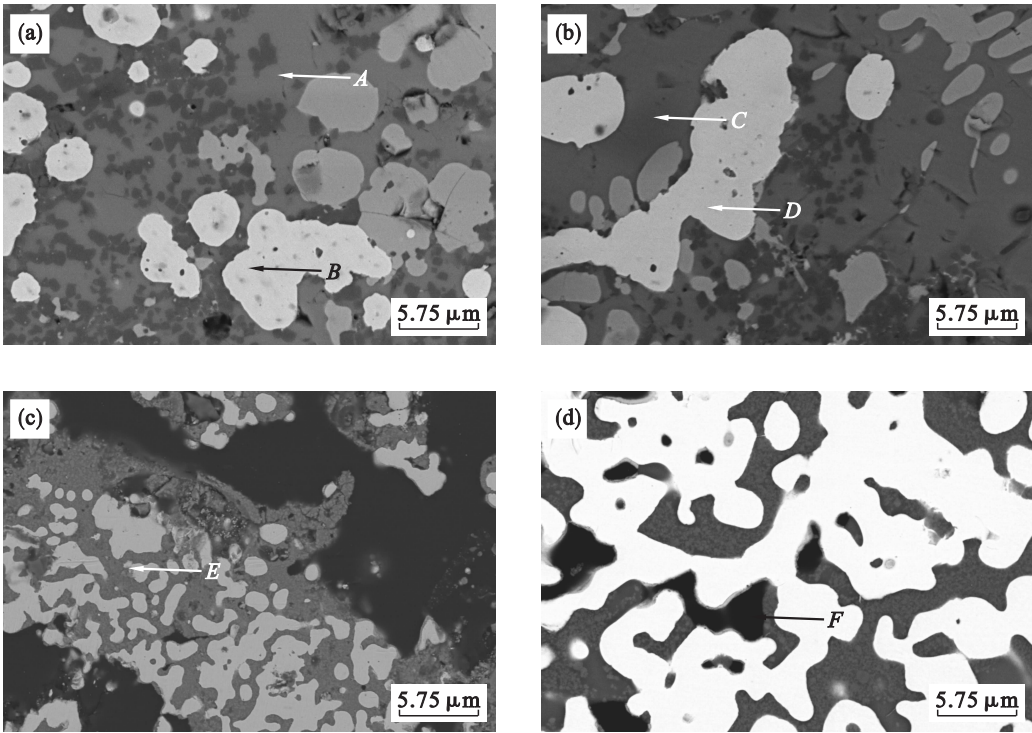


图 2 不同煤用量时焙烧产物的 SEM 图
Fig.2 SEM images of roasted products with different coal dosage
(a) —褐煤 5% ; (b) —褐煤 20% ; (c) —褐煤 30% ; (d) —褐煤 40% .

2.3 添加 Na₂CO₃ 时不同煤用量焙烧产物中 XRD 分析

在添加 20% Na₂CO₃ 的情况下,进行了不同煤用量的焙烧实验,焙烧产物经过磁选后,所得铁产品中磷质量分数都很低,均在 0.1% 以下^[10]. 这说明,即使在煤用量很低的情况下,添加碳酸钠也能够实现脱磷. 添加碳酸钠后,脱磷的效果与煤用量关系不大.

在碳酸钠用量 20% 时,不同煤用量焙烧产物及原矿 XRD 结果比较见图 3. 可以看出,当褐煤用量为 5% 时,有浮氏体生成,随着褐煤用量增加,浮氏体消失,逐渐转化为金属铁. 但在添加碳酸钠后,无论煤用量多少都没有铁尖晶石和铁橄榄石生成,而生成了新矿物霞石,而且焙烧产物的矿物组成比不添加碳酸钠时简单.

对比图 1 和图 3 可以发现,不加碳酸钠时的焙烧产物中,铁橄榄石、铁尖晶石峰明显;而加入碳酸钠的焙烧产物中,铁橄榄石则没有生成,但是有霞石生成. 由此证明,加入碳酸钠后会和石英反应,使得铁橄榄石不能生成,而磷是通过先进入铁橄榄石,然后再进入金属铁中的,这会阻断磷进入金属铁的过程,使直接还原铁中的磷质量分数较低.

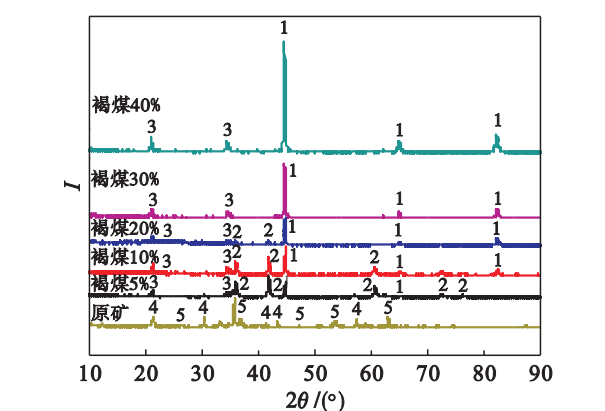


图 3 添加碳酸钠的不同褐煤用量焙烧产物 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of raw ore and roasted products with different lignite dosage and sodium carbonate

1—金属铁 (Fe); 2—浮氏体 (FeO); 3—霞石 (NaAlSiO₄); 4—赤铁矿 (Fe₂O₃); 5—褐铁矿 (Fe₂O₃·nH₂O).

2.4 不同 Na₂CO₃ 用量焙烧产物中矿物组成

以上结果能部分解释脱磷的机理,但该矿石以前的研究表明,在磨矿磁选过程中有部分磷会进入水中^[10]. 用去离子水浸出焙烧产物,有 51.64% 的磷在水中. 为查明此部分磷的反应,对在不同碳酸钠用量条件下焙烧矿的矿物组成进行了研究.

在褐煤用量 30% 时,不同 Na₂CO₃ 用量焙烧

产物及原矿的 XRD 分析结果见图 4. 可以看出,经还原焙烧后,焙烧产物中矿物的种类变得比前面焙烧产物更为简单. 当未添加 Na₂CO₃ 时,焙烧产物中仅有金属铁和铁尖晶石 (FeAl₂O₄),没有铁橄榄石生成,此时金属铁的峰较弱. 随着 Na₂CO₃ 用量的增加,金属铁的峰显著升高,而铁尖晶石的峰逐渐消失,同时会有霞石生成,且其含量随着碳酸钠用量的增加而逐渐增加. 但是,在 XRD 谱图中仍然看不到生成的可溶性的含磷矿物.

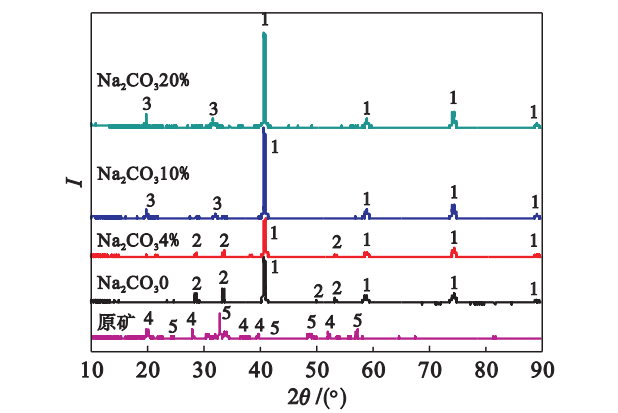
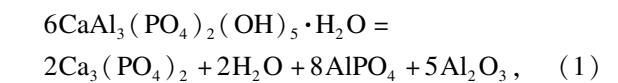


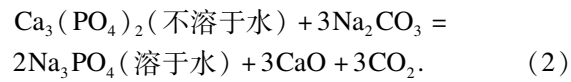
图 4 不同 Na₂CO₃ 用量焙烧产物及原矿的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of raw ore and roasted products with different Na₂CO₃ dosage

1—金属铁 (Fe); 2—铁尖晶石 (FeAl₂O₄); 3—霞石 (NaAlSiO₄); 4—赤铁矿 (Fe₂O₃); 5—褐铁矿 (Fe₂O₃·nH₂O).

为了进一步确定 Na₂CO₃ 对原矿还原焙烧过程中矿物变化的影响规律. 对加入 20% 碳酸钠的焙烧产物进行 SEM 和 EDS 分析. 结果可知,与不添加碳酸钠的焙烧产物的微观结构比较,加入 20% 的碳酸钠后,鲕粒结构基本被破坏,生成低熔点的霞石,使焙烧产物黏度降低,扩散系数增加,加快了还原反应的速度. 并且有利于铁颗粒的聚集长大,从而优化了金属铁与脉石的解离条件,在相同磨矿细度的情况下,可以得到磷质量分数更低的金属铁产品. 另外,未添加 Na₂CO₃ 时,金属铁颗粒及脉石中都含磷,而添加 Na₂CO₃ 后,金属铁颗粒中不含磷,磷仅存在于脉石中. 通过添加碳酸钠,使得脉石中的磷矿物能够与铁有效的分离,从而有助于脱磷. 这也是添加碳酸钠能够实现脱磷的原因之一.

另外,加入碳酸钠的焙烧产物中有可溶性的磷酸钠生成. 这是因为在 1 000 ℃ 时,纤磷钙铝石会发生如下的反应:





反应式(1)和(2)表明,纤磷钙铝石在添加碳酸钠焙烧的情况下最终反应生成了可溶于水的 Na_3PO_4 .

结合不同条件下的 SEM,EDS 和 XRD 分析结果可以得出,碳酸钠的脱磷作用有三方面:一是原矿中含磷矿物在焙烧过程中反应生成可溶性的 Na_3PO_4 ,在磨矿磁选过程中溶于水,最终使得直接还原铁中的磷质量分数降低;二是碳酸钠促进了铁颗粒的聚集长大,破坏原矿鲕粒结构,有利于金属铁颗粒与脉石的解离;三是碳酸钠的加入使得铁橄榄石无法生成,阻断磷进入金属铁的过程,使得直接还原铁中的磷质量分数较低.

3 结 论

1) 在不添加碳酸钠焙烧时,还原过程中产生的浮氏体会和 SiO_2 结合生成结晶较差的铁橄榄石和铁尖晶石,在铁橄榄石中含有磷.当铁橄榄石被还原成金属铁过程中,磷矿物被还原出单质磷进入金属铁的晶格中,这是不添加 Na_2CO_3 时所得还原铁产品中磷质量分数较高的主要原因.

2) 添加碳酸钠以后,焙烧产物组成有明显的不同,不加碳酸钠时的焙烧产物中有铁橄榄石、铁尖晶石峰存在;而加入碳酸钠后,没有铁橄榄石生成,但有霞石生成.

3) 碳酸钠的脱磷作用有三方面:一是焙烧过程中反应生成可溶性的 Na_3PO_4 ;二是促进了铁颗粒的聚集长大,破坏原矿鲕粒结构,有利于金属铁颗粒与脉石的解离;三是使得铁橄榄石无法生成,可能会阻断磷进入金属铁的过程,使得直接还原铁中的磷质量分数较低.

参考文献:

[1] Wu J,Wen Z J,Cen M J. Development of technologies for

high phosphorus oolitic hematite utilization [J]. *Steel Research International*,2011,82(5):494-500.

[2] Li G H,Jiang T,Liu M D,et al. Beneficiation of high-aluminium-content hematite ore by soda ash roasting [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*,2010,31(3):150-164.

[3] 唐云,刘安荣,杨强,等. 贵州赫章鲕状赤铁矿选矿试验研究[J]. 金属矿山,2011(1):45-48,67.
(Tang Yun,Liu An-rong,Yang Qiang,et al. Test research on beneficiation of Hezhang oolitic hematite in Guizhou Province[J]. *Metal Mine*,2011(1):45-48,67.)

[4] Xia W T,Ren Z D,Gao Y F,et al. Removal of phosphorus from high phosphorus iron ores by selective HCl leaching method [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*,2011,18(5):1-4.

[5] Muhammed M,Zhang Y. A hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore [J]. *Hydrometallurgy*,1989,21(3):277-280.

[6] Sun Y S,Han Y X,Gao P,et al. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation[J]. *International Journal of Minerals,Metallurgy and Materials*,2013,20(5):411-414.

[7] Tang H Q,Guo Z C,Zhao Z L. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*,2010,17(9):1-6.

[8] Li Y L,Sun T C,Yang H F,et al. Study of direct reduction and synchronous dephosphorization for high phosphorus oolitic hematite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*,2011,31(2):68-70.

[9] 许言,孙体昌,杨志超,等. 尼日利亚某高磷铁矿石工艺矿物学研究[J]. 中国矿业,2012(4):89-93.
(Xu Yan,Sun Ti-chang,Yang Zhi-chao,et al. Process mineralogy study on some high phosphorous iron ore in Nigeria[J]. *China Mining Magazine*,2012(4):89-93.)

[10] 许言,孙体昌,刘志国,等. 尼日利亚某高磷鲕状赤铁矿磷赋存状态及直接还原磁选脱磷研究[J]. 东北大学学报:自然科学版,2013,34(11):1651-1655.
(Xu Yan,Sun Ti-chang,Liu Zhi-guo,et al. Phosphorus occurrence state and phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite in Nigeria by direct reduction magnetic separation [J]. *Journal of Northeastern University:Natural Science*,2013,34(11):1651-1655.)