

煤的挥发分对高磷鲕状赤铁矿 直接还原焙烧的影响

曹允业, 孙体昌, 高恩霞, 徐承焱

(北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 在相同还原焙烧条件和等量添加剂下, 系统研究了煤基还原剂中的挥发分对鄂西高磷鲕状赤铁矿在直接还原焙烧过程中对含铁和磷矿物的影响. 通过 XRD 及 SEM 分析对煤基中挥发分的作用机理进行初步阐述. 研究表明, 煤的挥发分有利于铁回收率的提高, 对降低铁产品中磷不利. 经过类高温干馏的两种煤种的原煤作为还原剂时, 焙烧产品新生成脉石矿物不同, 并且原矿中鲕绿泥石和石英等会与含铁矿物发生复杂的化学反应, 原矿中含磷矿物大部分仍以氟磷灰石形式存在, 但少部分含磷矿物仍会参与还原焙烧的反应.

关 键 词: 高磷鲕状赤铁矿; 直接还原焙烧; 挥发分; 固定碳; 还原剂

中图分类号: TD 951

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)09-1346-05

Effects of Volatile Component in Coal on High-Phosphorus Oolitic Hematite in Direct Reduction Roasting Process

CAO Yun-ye, SUN Ti-chang, GAO En-xia, XU Cheng-yan

(Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China. Corresponding author: SUN Ti-chang, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn)

Abstract: Under the same reduction roasting condition and quantity of additive, a systematic research on the effect of volatile component in coal-radicle reductant on high phosphorus-oolitic hematite of Western Hubei in direct reduction roasting process was done, specifically on minerals containing iron and phosphorus. This study tries to elaborate preliminarily on the mechanism of volatile component in coal-radicle by XRD and SEM. The results show that volatile component in coal is conducive to the increase of iron recovery while adverse to the decrease of phosphorus. Gangue minerals newly generated in roasted product are different when using two types of raw coals processed by dry distillation at high temperature as reductants. Moreover, complex reactions occur between iron-containing minerals and chamosite or quartz in raw ore. As a result, most phosphorus-containing minerals in raw ore still exist in the form of fluorapatite, but some will still take part in reduction roasting reaction.

Key words: high-phosphorus oolitic hematite; direct reduction roasting; volatile; fixed carbon; reductant

中国铁矿资源丰富,截至2010年底查明的铁矿资源储量为714亿t,资源储量列世界第5位,但铁矿石平均品位只有32%~34%^[1].近年,中国钢铁工业的增长,造成了铁矿石自给率不足,因

此,原来难选未开发利用的高磷鲕状赤铁矿进入了研究视线^[2].因为高磷鲕状赤铁矿石独特的矿石结构导致常规的选矿方法很难得到合格产品^[3].针对该矿石国内外提出了一些利用途径,主要包

括:化学方法、重选、高梯度磁选和微生物浸出等^[4-7]. 以上这些方法一定程度上能够起到脱磷作用,但不是成本相对较高就是效果不好^[8]. 近年来研究表明,采用直接还原焙烧-磁选的方法可以实现脱磷,得到合格的产品^[9]. 李永利使用新脱磷剂,可以获得 TFe 品位为 91.35%、铁回收率为 85.12%、磷的质量分数为 0.081% 的还原铁^[9].

在通过直接还原焙烧-磁选的工艺方法处理高磷鲕状赤铁矿技术中发现,煤的性质对还原效果的影响较大. 徐承焱等^[10]研究了不同煤种对高磷鲕状赤铁矿直接还原脱磷的影响. 其研究虽然给出煤中挥发分和固定碳在还原焙烧过程宏观现象,但是并未对煤中挥发分在直接还原焙烧过程的作用机理予以阐释,并且对煤中固定碳和挥发分是否具有协同作用也并未考察. 因此,本研究选择了性质差异较大的宁夏烟煤和惠民褐煤为还原剂,阐释煤的挥发分在焙烧过程的影响及作用机理.

1 试验样品及试验方法

1.1 试验样品性质

研究用试样为粒度-1 mm 的鄂西宁乡式高

磷鲕状赤铁矿,铁品位 42.72%,磷质量分数达到 0.79%,SiO₂ 达到 22.32%,矿石的其他组分见文献^[9];组合添加剂是碳酸钙和 NCP.

研究所选用的煤要求挥发分含量有较大差异,因此选用宁夏烟煤和惠民褐煤作为还原剂. 两种煤的组成见表 1.

1.2 研究方法

将鲕状赤铁矿石和添加剂与煤以适当比例混匀,放置在石墨坩埚中经 1 150 ℃焙烧 60 min 后获得焙烧产品,工艺试验流程见文献^[10]. 其中还原剂用量是指其与高磷鲕状赤铁矿质量比值. 在机理研究中,以 XRD 技术查明焙烧产品组成,再结合产品的 SEM 分析结果,用以揭示煤的挥发分在还原过程中的作用机理.

2 试验结果与讨论

2.1 还原剂制备

制备不含有挥发分的还原剂时是将煤放置于隔绝空气的真空气氛炉中经 1 150 ℃加热 15 min 后所得的固体产物,本文将这种制备还原剂的方法命名为类高温干馏. 为了叙述方便将还原剂进行编号,见表 1.

表 1 还原剂代号及性质
Table 1 Symbols and properties of reductants

| 还原剂种类 | 煤种类 | 代号 | 组成 | | | |
|-------|------------|----|------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | 水分(Ma _d /%) | 挥发分(V _d /%) | 固定碳(FC _d /%) | 灰分(A _d /%) |
| 还原剂 N | 宁夏烟煤原煤 | N1 | 11.77 | 28.18 | 51.92 | 19.90 |
| | 类高温干馏后宁夏烟煤 | N2 | 0.79 | 0.32 | 58.91 | 39.98 |
| 还原剂 M | 惠民褐煤原煤 | M1 | 13.18 | 50.13 | 42.72 | 7.15 |
| | 类高温干馏后惠民褐煤 | M2 | 2.92 | 2.15 | 79.48 | 15.45 |

2.2 还原剂 N,M 对焙烧产品指标影响

研究表明还原铁产品中铁回收率同磷含量关系密切^[9],因此为研究煤中挥发分在提铁脱磷过程中的作用,还原剂 N1 的用量选用 25%^[10-11]. 还原剂 N2 用量选用 10.10%,因为在此用量下方便与 N1 的固定碳相比较;而将还原剂 N2 的用量依次递增,方便研究焙烧产品中铁磷的关系,其目的也是达到与 N1 用量 25% 时铁回收率相同. 还原剂 N 结果见图 1a.

图 1a 表明, N2 用量由 10.10% 增加至 20.20% 时所取得还原铁的铁品位都在 90% 以上,铁的回收率从 49.02% 提高到 83.26%,故固定碳的用量增加可以提高铁的回收率;同时还原铁中磷品位也由 0.027% 升高到 0.086%. 当 N1 用量为 25% 时,铁品位大于 90%,铁回收率为 85.72%,但还原铁中磷品位却高达 0.14%. 故可

知,煤中的挥发分有利于提高铁的回收率,但对降低还原铁产品中的磷不利.

用挥发分含量较高的惠民褐煤进行相同的研究,结果见图 1b. 从图 1b 可以看出,随还原剂 M2 用量增加,铁的回收率及还原铁中磷含量均增加. 当还原剂 M1 用量为 25%,还原剂 M2 用量 9.40% 时,前者铁的回收率及磷品位分别为 85.39% 和 0.14%,后者的则分别为 58.56% 和 0.042%,规律类似.

综上所述,褐煤中的挥发分与烟煤的挥发分作用相同. 研究也表明,还原剂 M2 与 N2 在用量基本相同时,铁产品中磷含量差异较大,这说明煤中的灰分可能也参与到脱磷过程中.

2.3 机理研究

为探明不同还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原脱磷过程产生不同影响的作用机理,对还原焙烧产物进行 X 射线粉晶衍射及 SEM 分析.

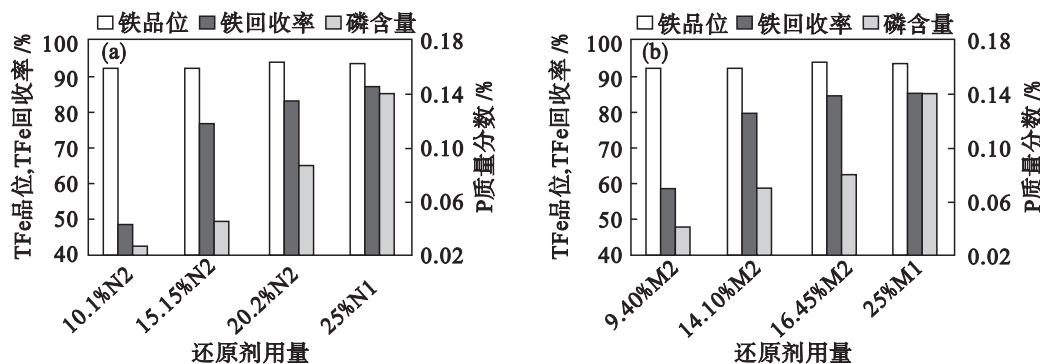


图 1 还原剂 N,M 用量对直接还原焙烧结果的影响
Fig. 1 Effect of reductants dosage N,M on direct reduction roasting process
(a)—还原剂 N 用量对焙烧结果的影响; (b)—还原剂 M 用量对焙烧结果的影响.

2. 3. 1 不同还原剂焙烧产品矿物组成分析

为了查明在 2.2 节中不同还原剂作用变化的原因及判定焙烧产品中矿物组成的变化,现对还原剂为 N 和 M 用量不同时的焙烧产品作 XRD 分析. 因为当

还原剂用量较少时,焙烧产品矿物组成复杂^[10-11],所以选取 N2,M2 不同用量时的直接还原未磁选的产品分析. 为了直观看出焙烧产品成分组成,故仅列出 2θ 为 10°~44°之间的 XRD 分析结果,见图 3.

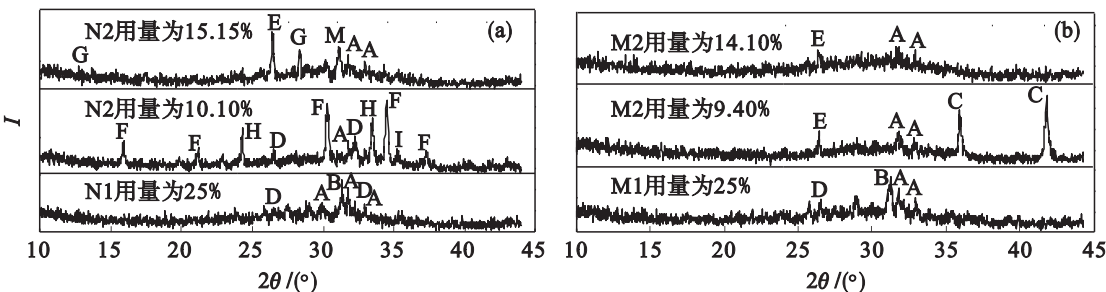


图 2 还原剂 N,M 的焙烧产品 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of roasted products with reductants N and M

(a)—还原剂为 N 的焙烧产品 XRD 谱图; (b)—还原剂为 M 的焙烧产品 XRD 谱图.

A—氟磷灰石;B—钙铝黄长石 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$);C—浮土体;D—斜硅钙石;E—铁堇青石 ($\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_8$);F—铁钙橄榄石 ($\text{CaFe} + 2\text{SiO}_4$);G—黄磷铝铁石 ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 - 7\text{H}_2\text{O}$);H—黑钙铁石 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$;I—镁铁钠闪石 ($\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$);M—镁黄长石 ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)

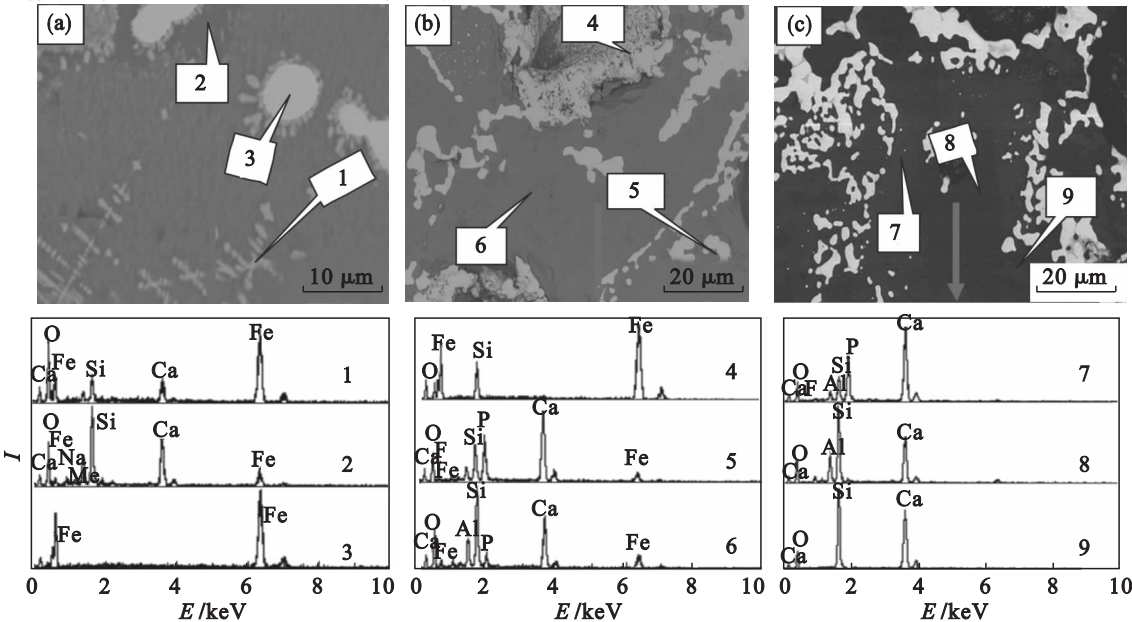


图 3 不同 N 用量时焙烧产品的 SEM 图像及 EDS 能谱结果
Fig. 3 SEM images and EDS spectra of roasted products with different dosages of N

(a),(b)—10.10% N2 时产品不同倍数下的 SEM 图像及 EDS 能谱; (c)—25% N1 时产品的 SEM 图像及 EDS 能谱.

由图 2 可知,不同还原剂焙烧时焙烧矿中所生成的脉石矿物明显不同. 还原剂为 N2 时生成脉石矿物较复杂,生成的铁钙橄榄石和黑铁钙石,直接降低了铁的回收率;而还原剂为 N1,M1 时,脉石矿物基本为钙铝黄长石. 在焙烧产品中,虽然磷元素主要还是以氟磷灰石形式存在,但在图 2a 中可见少量黄磷铝铁矿的生成. 当 M2 做还原剂时,降低铁回收率的原因主要是 C 和 E 的生成.

上述结果表明,煤的挥发分通过有效抑制含铁脉石矿物的生成进而提高还原铁的铁回收率. XRD 分析结果表明这两种还原剂所生成的脉石组分不同,这说明还原剂中的灰分可能也参与反应. 为何不同还原剂的还原铁中磷含量不同,从矿物组成角度不能说明,需要进一步进行 SEM 分析.

2.3.2 还原剂 N,M 焙烧产物的 SEM 分析

由工艺试验结果可知,还原剂 N,M 还原铁指标有较大差异,为查明煤中挥发分作用机理及焙烧产品铁和磷元素分布状况,所以选取这几种还原剂焙烧产品进行 SEM 分析.

在磷元素以何种形式赋存方面,Elias^[11]通过热力学计算认为磷主要以 P2 挥发. 李永利等^[9]研究认为磷主要以氟磷灰石形式存在. 现以 SEM 分析探讨磷赋存及磷与金属铁的关系.

图 3 表明,在高磷鲕状赤铁矿石还原焙烧过程中鲕状结构被破坏,铁颗粒有聚集长大的现象,新生成的脉石矿物不但成分复杂,而且不同区域磷含量区别较大. 还原剂为 N1,点 7 为氟磷灰石聚集区域,点 8 为钙铝黄长石,点 9 为斜硅钙石. 以 N1 为还原剂焙烧产品的能谱图显示,在靠近铁颗粒处的氟磷灰石,磷含量比其他区域要高,而区域 8 却无含磷矿物. 对于区域 7 即使通过细磨也并不能有效实现铁磷的单体解离,这直接导致还原剂 N1 的还原铁产品磷含量高.

而在还原剂 N2 焙烧产品中,点 1 所代表的是铁钙橄榄石和黑铁钙石区域,点 2 为镁铁钠闪石聚集区域,同时点 3 为铁颗粒并且铁颗粒中没有磷元素. 当还原剂为 N2 时,焙烧过程中含磷元素的矿物如氟磷灰石均匀分布于点 6 的产区与 N1 的点 7 相比,N2 中点 6 区域 P 既没有在铁颗粒周围有聚集的情况,也没有点 7 的较高磷元素的峰强,这说明点 6 区域磷含量较低. 这两方面即是 N2 的还原铁中磷含量较低的原因.

X 射线衍射分析显示,还原剂 N2 用量为 15.15% 时,焙烧产品中有黄磷铝铁石的生成,可能是在还原气氛不足时,铁的尖晶石会与羟基磷灰石或氟磷灰石发生复杂化学反应生成该物质.

综上所述,煤中挥发分使鲕状赤铁矿在还原焙烧过程中生成物发生变化,一方面挥发分有利于铁颗粒的长大;另一方面它促使含磷矿物在焙烧过程中向铁颗粒边缘聚集,这促使还原铁中磷含量升高. 烟煤的挥发分作用机理如此,若仅从工艺结果看褐煤的挥发分情况应与之类似.

还原剂为 M 时焙烧产品的 SEM 结果,同样选取工艺结果有较大差异的 M1 用量 25%,M2 用量 9.40% 的焙烧产品进行分析.

由图 4 可知,还原焙烧后新生成的焙烧矿物成分复杂,呈现较细粒度嵌布,往往是多种新生成矿物熔融在一起;焙烧过程中聚集长大的铁颗粒中不含磷.

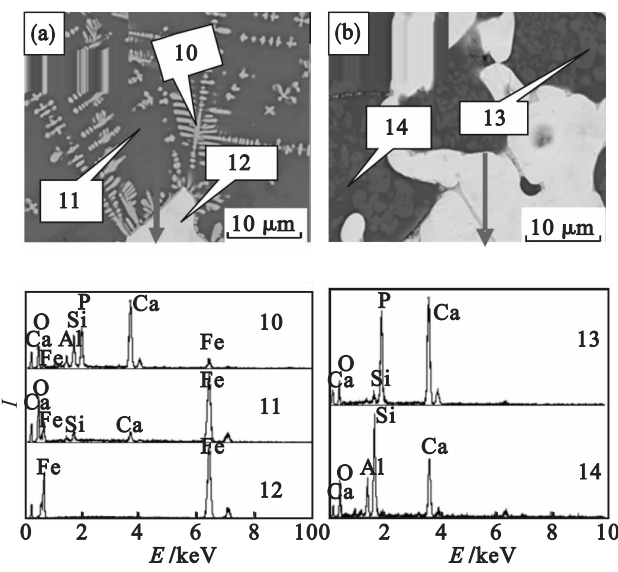


图 4 不同 M 用量时焙烧产品的 SEM 图像及 EDS 能谱图
Fig. 4 SEM images and EDS spectra of roasted products with different dosages of M
(a)—9.40% M2 时焙烧产品的 SEM 图像及 EDS 能谱;
(b)—25% M1 时焙烧产品的 SEM 图像及 EDS 能谱.

由还原剂 M1,M2 焙烧产品的 XRD 结果可见,相较于还原剂 N 生成的脉石矿物相对简单,结合前述 SEM 像及 EDS 谱图可知:点 10 区域为氟磷灰石与 E;点 11 所代表的区域主要为浮士体,也含有少部分硅酸铁;点 12 区域为铁颗粒,很明显铁颗粒中无磷元素. 还原剂 M1 焙烧产品中,点 13 代表矿物为氟磷灰石;点 14 代表钙铝黄长石,它的生成说明脉石矿物里的鲕绿泥石和石英还原焙烧气氛下会发生复杂的化学变化.

还原剂 M1 的焙烧产品含磷矿物与还原剂 N1 相同,但是 M2 与 N2 还原产品的脉石并不相同,可能是还原剂中灰分同样参与焙烧反应过程中.