

鲕状赤铁矿深度还原过程中 温度对磷分布规律的影响

李治杭, 韩跃新, 孙永升, 高 鹏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对鲕状赤铁矿石深度还原过程中有害元素磷在金属相中富集的问题, 对深度还原过程中磷富集过程进行了研究. 在配碳系数为 2.0, 还原时间 80 min, 还原温度分别为 1 200, 1 225, 1 250 和 1 275 °C 条件下, 分析了磷元素在还原物料中的分布规律及还原过程中磷元素的迁移路径. 试验结果表明: 在 1 225 °C 以下时, 磷元素含量由渣相内部到相界面逐渐升高, 由相界面到金属相内部逐渐降低; 1 250 °C 以上时, 磷含量由渣相到金属相内部逐渐升高. 此外, 还原过程中磷元素的走向为: 磷元素最初主要存在于磷酸盐中, 反应开始后磷酸盐与 C 反应, 磷元素被还原为单质磷溶入铁, 并在金属相中富集.

关 键 词: 鲕状赤铁矿; 磷; 分布规律; 迁移路径

中图分类号: TD 925

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)12-1757-04

Effect of Temperature on Phosphorus Distribution During Coal-based Reduction of Oolitic Iron Ore

LI Zhi-hang, HAN Yue-xin, SUN Yong-sheng, GAO Peng

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: As harmful element phosphorus concentrated in iron particles during reduction of oolitic iron ore, the reaction process of phosphorus migration was investigated. During the reaction process, reaction time is 80 min and reaction temperature are 1 200, 1 225, 1 250 and 1 275 °C, respectively. Phosphorus distribution are analyzed in slag phase and metal phase and phosphorus migration route is also discussed. The results show below 1 225 °C phosphorus content gradually increases from slag phase to phase interface, but decreases from phase interface to inner metal phase, and phosphorus content increases from phase interface to inner metal phase while temperature increases above 1 250 °C. Phosphorus migration route is also confirmed eventually. Firstly phosphorus exists in phosphate, phosphate reacts with carbon when the reaction begins, and then simple substance phosphorus is created and migrates into metal phase.

Key words: oolitic iron ore; phosphorus; distribution regularities; migration route

高磷鲕状赤铁矿石是我国一种重要的铁矿资源, 目前已探明储量 37.2 亿吨. 矿石的矿物组成复杂, 主要为赤铁矿, 其次为褐铁矿, 还有微量的磁铁矿、黄铁矿. 赤铁矿一般与绿泥石、磷灰石等矿物密切共生^[1-2]. 由于该矿石矿物结晶粒度极细、组成复杂、伴生磷矿物难分离等原因, 至今尚未工业化开发利用. 近年来, 利用深度还原技术分

离回收铁元素取得了良好的指标^[3]. 但是, 在还原过程中磷在金属相中大量富集, 难以脱除. 昆明理工大学对该矿石进行重选试验, 武汉理工大学利用直接还原法处理, 北京科技大学使用气基还原方法处理, 都未能达到较好的脱磷效果^[4], 国外有对赤铁矿石直接还原的研究^[5-6]. 本文通过探究深度还原过程中磷元素迁移路径及分布规

收稿日期: 2014-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51134002); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAB14B05).

作者简介: 李治杭(1990-), 男, 陕西安康人, 东北大学博士研究生; 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授, 博士生导师.

律,为实现磷的走向控制提供理论借鉴.

1 试验材料和试验方法

1.1 矿石来源和性质

试验用的矿石为鄂西高磷鲕状赤铁矿石,用颚式破碎机和辊破碎机破碎至 -2 mm ,化学分析结果如表 1 所示,XRD 分析结果如图 1 所示.

表 1 原矿化学分析(质量分数)
Table 1 Chemical composition of the raw ore
(mass fraction) %

TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	S	P	K
42.18	21.72	5.44	4.31	0.59	4.21	0.16	1.23	0.41

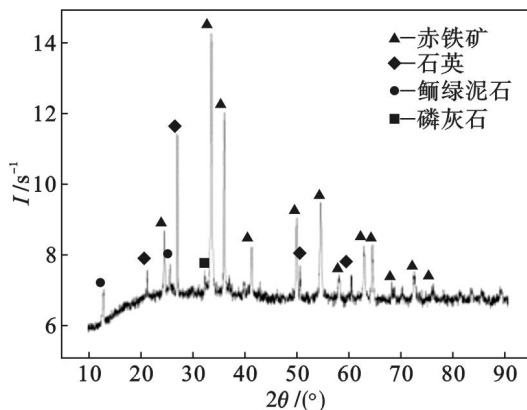


图 1 试验矿样的 XRD 分析
Fig. 1 XRD analysis of the raw ore

由表 1 知,该矿石中 TFe 质量分数 42.18%,并且铁主要以三价铁形式存在,磷、硫含量较高.由图 1 可知,铁元素的矿物形式为赤铁矿,主要脉石矿物有石英、鲕绿泥石.

1.2 还原剂

试验采用还原剂为普通煤粉,粒度 -2 mm ,其化学分析如表 2 所示.由表 2 可知,还原剂中固定碳含量为 67.83%,并且有害元素磷、硫含量较低,是良好的还原剂.

表 2 还原煤粉化学分析(质量分数)
Table 2 Proximate analysis of the coal
(mass fraction) %

固定碳	挥发分	灰分	P	S	水
67.83	18.45	12.02	0.004	0.028	1.48

1.3 研究方法

研究表明,配碳系数为 2.0 时,还原效果较好,并且适当延长反应时间有利于还原反应^[7].在配碳系数 2.0,还原时间 80 min,还原温度分别为 1 200,1 225,1 250 和 1 275 °C 条件下进行试验

研究.将矿粉与煤粉按 1:2 混合均匀,然后装入陶瓷坩埚中,将坩埚放入电阻炉腔内,自动恒温至规定时间,还原结束后将还原物料取出水淬冷却.随后将深度还原物料烘干、研磨、脱碳后制成光片,通过扫描电子显微镜和 EDS 能谱分析对还原物料中磷含量及其走向进行分析.

2 结果和讨论

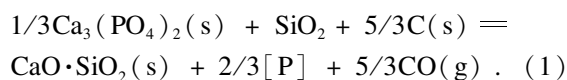
2.1 磷元素分布规律

单质磷进入金属相的过程复杂,要经过多个环节,磷在进入金属相内部的过程中,在金属相中存在一个浓度梯度.根据菲克定律,如果某组分原子和分子的周围存在着浓度梯度,则该组分将向浓度降低的方向迁移,浓度梯度是产生扩散的根本原因.

在还原过程中,由于渣相和金属相间存在明显的磷的浓度梯度,磷元素由渣相向金属相发生迁移.磷元素在不同还原温度下浓度分布如图 2 所示.渣相中,磷元素分布规律基本一致,由渣相内部到相界面,磷含量逐渐升高,且越靠近相界面磷含量变化越快.金属相中,在 1 200,1 225 °C 下,由相界面到金属相内,磷含量呈下降趋势,在 1 250,1 275 °C 下,由相界面到金属相内,磷含量逐渐上升.这是因为温度较低时,磷扩散速率低,加之金属相内部结构致密,所以磷进入金属相后主要分布于相界面附近;温度升高后,物质分子运动加剧,金属相黏度降低,磷扩散速率加快.随着温度逐渐升高,金属相内部磷含量不断增加,并且磷含量峰值逐渐向金属相内部迁移,说明随着温度升高,磷由渣相进入金属相并不断富集.

2.2 磷元素迁移路径分析

磷在该矿石中主要是以磷灰石形态存在,磷灰石是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaF_2 , CaCl_2 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成的复盐. Jacob 等以纯磷酸钙为基础对磷矿还原过程进行了系统的试验研究, $\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 反应开始于 1 150 °C,当反应中有二氧化硅存在时则为 1 050 °C^[8].所以在还原温度 1 275 °C 下可以发生如下反应:



还原产物 XRD 分析结果如图 3 所示,SEM 图像及 EDS 分析结果分别如图 4,表 3 所示.由图 3 可知,磷酸三钙的最终还原产物为 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,与理论相符.高温下,体系处于熔融态,磷酸三钙逐渐扩散至碳粉表面发生反应,磷酸三钙先被 C

置换出单质 P, 并生成 CaO. 高温下 SiO_2 显强酸性, CaO 显强碱性, 所以二者很容易相互反应, 生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2^{[9]}$. 其反应过程可以表示为

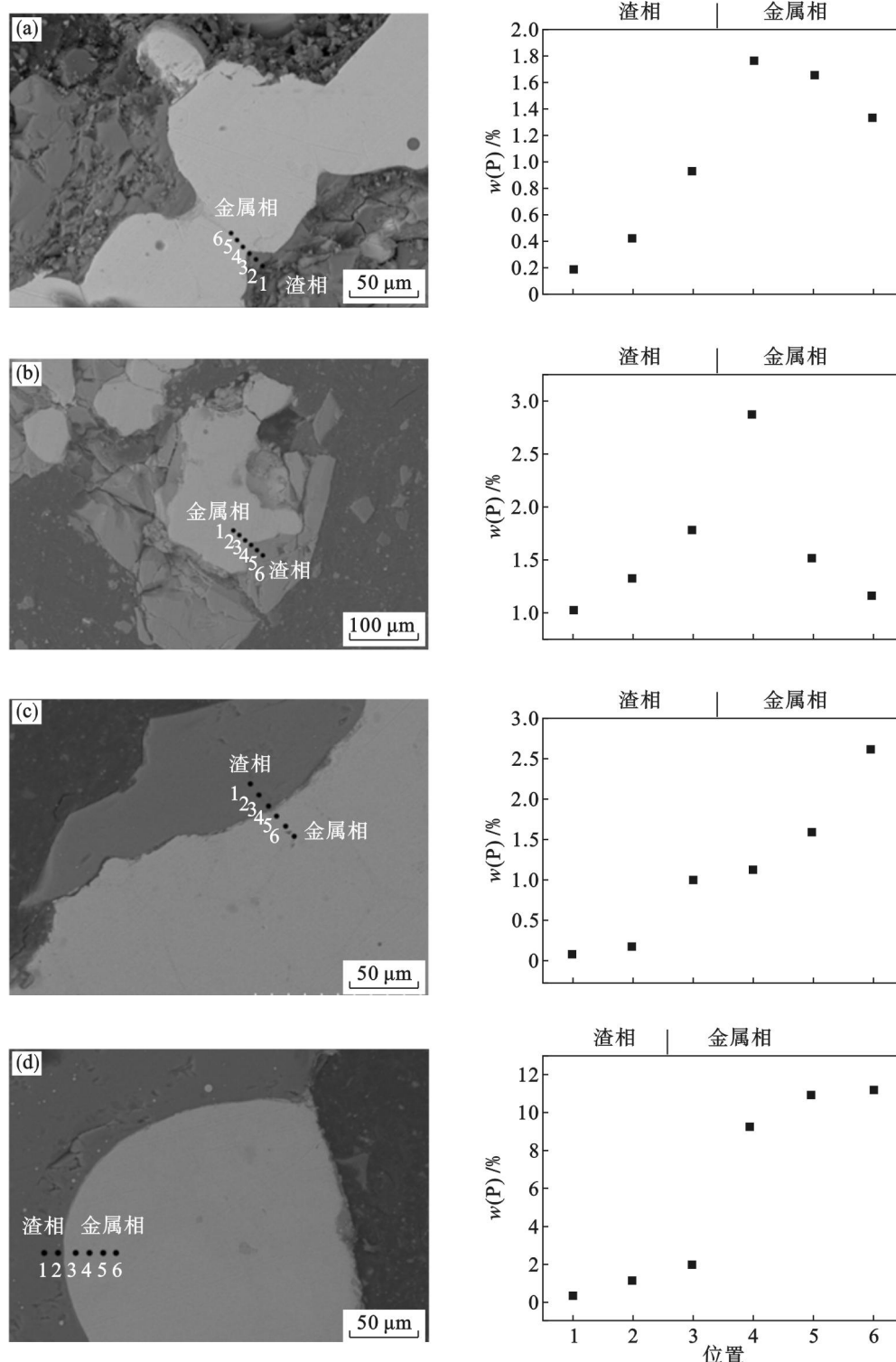
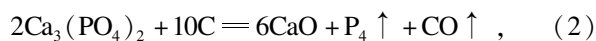


图 2 不同还原温度下磷元素分布规律

Fig. 2 Phosphorus distribution regularities at different temperatures

(a)—1200 °C; (b)—1225 °C; (c)—1250 °C; (d)—1275 °C.

由图 4 可知, 反应后金属相中主要检测到 Fe 和 P 两种元素, 金属相中磷含量明显高于渣相. 由于磷只能以单质形式溶入金属相中^[10], 所

以试验结果表明, 反应开始后, 磷灰石中的磷元素最终被还原成单质磷进入了金属相, 并在其内部富集.

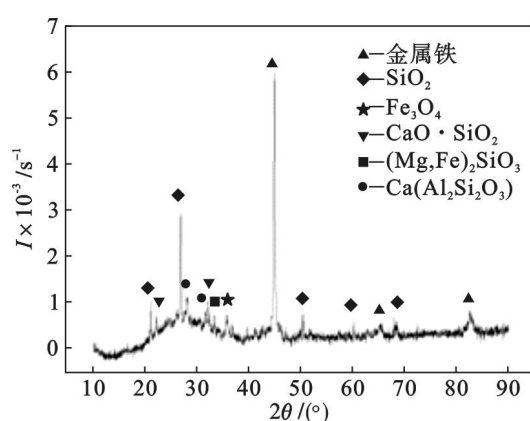


图 3 还原产物 XRD 分析
Fig. 3 XRD analysis of the reduced product

表 3 还原产物 EDS 能谱分析结果

Table 3 EDS analysis of reduced products %				
$t/^\circ\text{C}$	位置 1		位置 2	
	P	Fe	P	Fe
1 200	0.9	99.1	1.6	46.3
1 225	2.6	97.4	1.0	43.0
1 250	2.9	97.1	0.2	41.9
1 275	10.9	89.1	—	9.9

由表 3 可知,随着温度升高金属相中 P 含量逐渐升高,说明温度升高对磷的迁移有明显促进作用.在渣相中,随着温度升高,P,Fe 含量逐渐减少,并且当温度升高至 1 275 $^\circ\text{C}$ 时已检测不到 P,表明升高温度有利于磷由渣相向金属相内部迁移.

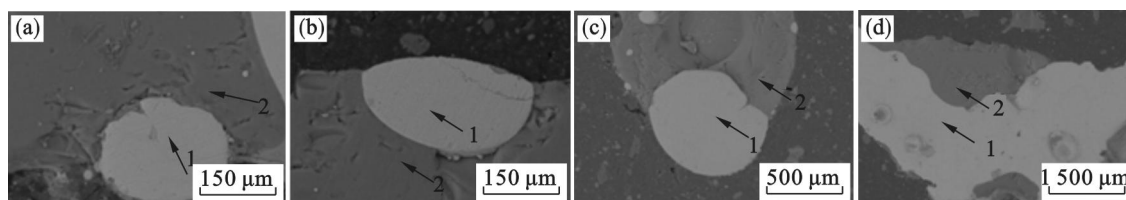


图 4 不同温度下还原产物的 SEM 图像
Fig. 4 SEM image of reduced products at different temperatures
(a)—1 200 $^\circ\text{C}$; (b)—1 225 $^\circ\text{C}$; (c)—1 250 $^\circ\text{C}$; (d)—1 275 $^\circ\text{C}$.

3 结 论

1) 不同温度下,磷元素在渣相中的分布规律一致,由渣相内部至相界面,磷含量逐渐升高.金属相中,1 225 $^\circ\text{C}$ 以下时磷主要分布于相界面附近,由相界面至金属相内部,磷含量逐渐减少;1 250 $^\circ\text{C}$ 以上时,由相界面至金属相内部,磷含量逐渐增多.并且金属相内部磷总量也逐渐升高,可见升高温度可以促进磷的迁移.

2) 鲕状赤铁矿石中含磷矿物为磷灰石,其主要成分是磷酸三钙.在 1 275 $^\circ\text{C}$ 下磷酸三钙与碳发生反应,反应开始前磷主要存在于磷酸盐当中,反应开始后磷酸盐被 C 还原,生成单质 P 和 CaO, CaO 与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 ,磷以单质形式溶入金属相,并在金属相中富集.

参考文献:

[1] 韩跃新,孙永升,高鹏,等.高磷鲕状赤铁矿开发利用现状及发展趋势[J].金属矿山,2012(3):1-5.
(Han Yue-xin, Sun Yong-sheng, Gao Peng, et al. Exploitation situation and development trend of high phosphorus content oolitic hematite ore[J]. *Metal Mine*, 2012(3):1-5.)
[2] Song S X, Campos-Toro E F, Zhang Y M. Morphological and mineralogical characterizations of oolitic iron ore in the Exi region, China[J]. *International Journal of Minerals*,

2013, 20(2):113-118.
[3] 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):411-419.
[4] Tang H Q, Guo Z C, Zhao Z L. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation phosphorus[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2010, 17(9):1-6.
[5] Bahgat M. Magnetite surface morphology during hematite reduction with CO/CO₂ at 1073 K[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(2):339-342.
[6] De Lima L C, Duarte J B F, Veziroglu T N. A proposal of all alternative route for the reduction of iron ore in the Eastern Amazonia[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(6):659-661.
[7] Sun Y S, Han Y X, Gao P, et al. Distribution behavior of phosphorus in the coal-based reduction of high-phosphorus-content oolitic iron ore[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, 21(4):331-338.
[8] Jacob K D, Reynolds D S. Reduction of tricalcium phosphate by carbon[J]. *IEC*, 1929, 21(11):1126-1132.
[9] Xu C Y, Sun T C, Kou J, et al. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22:2806-2812.
[10] 韩跃新,任多振,孙永升,等.高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷的迁移规律[J].钢铁,2013,48(7):7-11.
(Han Yue-xin, Ren Duo-zhen, Sun Yong-sheng, et al. Phosphorus migration behaviours in reduction of high phosphorus oolitic hematite ore[J]. *Iron and Steel*, 2013, 48(7):7-11.)