



硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿钠化还原动力学规律的影响

刘牡丹^{1,2}, 姜涛², 李光辉²

(1. 广州有色金属研究院 资源综合利用研究所, 广州 510650;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用纯物质试验、等温还原法和微观结构分析法研究硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿钠化还原动力学规律的影响。结果表明: 铁-铝-硅氧化物体系添加钠盐还原焙烧时, 铁氧化物的还原转变规律为 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, 其中在还原初期 30 min 以内, 添加硫酸钠时, 铁氧化物的还原较添加碳酸钠的要快。硫酸钠和碳酸钠均能显著提高高铝铁矿的金属化率和还原度, 加快还原反应速率, 在还原初期 30 min 以内, 不添加钠盐时还原反应速率常数为 2.31, 添加碳酸钠时升高到 3.34, 添加硫酸钠时达到 3.92。高铝铁矿石还原初期(15 min 以内), 以硫酸钠为添加剂, 球团内部金属铁晶粒明显, 铁晶粒粒径范围为 1~10 μm ; 以碳酸钠为添加剂, 球团内部金属铁晶粒几乎不可见, 边缘可见铁晶粒与脉石成分连生。

关键词: 高铝铁矿石; 硫酸钠; 碳酸钠; 还原; 动力学

中图分类号: TD982

文献标志码: A

Effects of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 on sodium-reduction dynamics law of high aluminum iron ores

LIU Mu-dan^{1,2}, JIANG Tao², LI Guang-hui²

(1. Department of Resource Comprehensive Utilization, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 on the sodium-reduction kinetics of high-aluminium iron ore were studied by pure material testing isothermal reduction method and microstructure analysis method. The results indicate that, when the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system is reduced roasting with addition of sodium, the transformation law of iron oxide is as follows: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, and at the beginning of the reduction (within 30 min) with addition of Na_2SO_4 , the iron oxide reduction rate is faster than that of Na_2CO_3 . Both Na_2SO_4 and Na_2CO_3 can improve the metallization rate and reducibility of the high-aluminium iron ore, and accelerate the reduction reaction rate. At the beginning of the reduction (within 30 min), the reduction reaction rate constant is 2.31 when there is no sodium added, and the reaction rate constant rises to 3.34 with addition of Na_2CO_3 , and the rate constant reaches 3.92 with addition of Na_2SO_4 . At the beginning of the reduction (within 15 min), the metallic iron grain in the pellets is clear when using Na_2SO_4 as the addition, and the size of metallic iron grain is 1~10 μm . While there is almost no metallic iron grain in the pellets when using Na_2CO_3 as the addition, and the metallic iron grain associates with gangue at the edge of the pellet.

Key words: high-aluminium iron ore; sodium sulfate; sodium carbonate; reduction; dynamics

高铝铁矿石在我国安徽、广东、广西及澳大利亚、印度、印度尼西亚等地储量丰富, 是一类重要的铁矿

资源。矿石中存在大量 Al^{3+} 取代 Fe^{3+} 形成类质同像的结构, 铁矿物与铝矿物嵌布紧密, 导致单体解离度低,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51234008; 51174230)

收稿日期: 2014-03-31; 修订日期: 2014-08-08

通信作者: 刘牡丹, 高级工程师, 博士; 电话: 020-37239216; 传真: 020-37238535; E-mail: mudanhanyi@126.com

是一种典型的难选铁矿石资源^[1-5]。

高铝铁矿通过还原焙烧-磨矿磁选, 可使铁铝在一定程度上得到分离、富集, 但是效果并不理想^[6-11]。有研究表明, 在铁矿石的还原过程中, 碱金属能使氧化铁的晶格点阵发生畸变, 导致新相界面上出现很多结构缺陷, 使还原气体通过缺陷更容易扩散到反应界面, 从而提高还原速度, 促进铁原子的扩散与铁晶粒的长大^[12-13]。研究中本文作者发现: 在高铝铁矿石还原过程添加硫酸钠或碳酸钠均可显著改善铁氧化物的还原效果, 脉石矿物 SiO_2 、 Al_2O_3 可与钠盐发生反应生成铝硅酸钠, 使矿石结构被破坏, 有利于铝铁分离, 而且比较而言, 硫酸钠的作用比碳酸钠要强。因此, 本文作者开发了基于钠化还原法的高铝铁矿石铝铁分离新工艺, 可从铁品位 48.92%(质量分数)、 Al_2O_3 含量 8.16%(质量分数)的高铝铁矿石制备铁品位 91.00%, Al_2O_3 含量 1.36%的金属铁粉, 铁的回收率达到 91.58%^[14]。同时, 系统研究了钠化还原焙烧过程中铁、铝、硅矿物分离的微观机制, 阐明了钠盐对高铝铁矿石铝铁分离的作用机理^[15-17]。

为进一步揭示硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿石钠化还原过程动力学规律的影响, 本文作者以纯物质为原料, 结合 X 射线衍射技术, 研究铁、铝、硅氧化物体系分别添加硫酸钠和碳酸钠还原焙烧过程铁、铝、硅各组分的反应历程, 并以印尼高铝铁矿为原料, 采用等温还原法, 结合光学显微结构分析, 研究硫酸钠和碳酸钠作用下高铝铁矿还原速率及晶粒长大特性。

1 实验

1.1 实验原料

试验所用原料包括印尼高铝铁矿和铁-铝-硅纯物质。印尼高铝铁矿铁品位较低, 仅为 48.92%, 脉石成分主要是 Al_2O_3 和 SiO_2 , 其含量分别为 8.16%和 4.24%, 其余详细物化性能见文献[11]。铁-铝-硅纯物质是模拟印尼高铝铁矿中铁、铝、硅含量称取一定的针铁矿、无定型 SiO_2 分析纯、氢氧化铝充分混匀后制得。其中针铁矿按 Atkinson 的方法由实验室合成, 无定型 SiO_2 为分析纯, 两者的 XRD 结果如图 1 所示。氢氧化铝、硫酸钠、碳酸钠均为分析纯试剂。

1.2 研究方法

纯物质试验采用炉膛直径为 70 mm、配有自动控温系统的小型立式电阻炉作为还原设备, 还原罐为内径 30 mm 的不锈钢反应罐, 还原气体由 95%的 CO 和

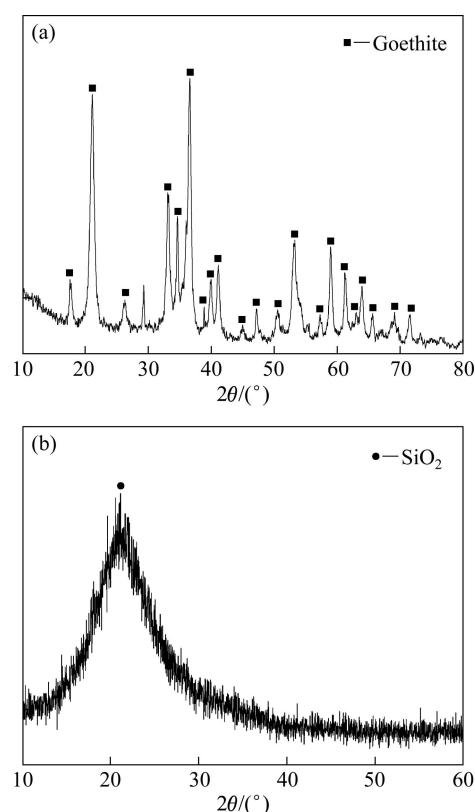


图 1 针铁矿和无定型 SiO_2 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of goethite (a) and unformed silicon dioxide (b)

5%的 CO_2 标准气体组成, 保护气体为 99.99%的纯 N_2 。为消除气体外扩散阻力的影响, 保证气体流速大于 5 cm/s, 还原混合气体的流速控制为 1.9 L/min。试验时将纯物质配加 12%(质量分数)硫酸钠或碳酸钠混匀后制成直径 10 mm 的球团, 湿球团置于 100 °C 下干燥。每次称取 10 g 干球团装入不锈钢反应罐内, 置于竖炉高温区预热, 同时通 N_2 保护, 待温度达到试验所需还原温度后通还原气体开始试验。当达到预设还原时间后, 快速取出反应罐, 同时通 N_2 冷却至室温后取样分析。

等温还原试验以印尼高铝铁矿为原料, 研究方法 with 纯物质试验相同, 焙烧样品冷却至室温后取样分析全铁、金属铁和氧化亚铁的含量, 计算还原产品的还原度, 根据还原前后各金属元素的含量和还原过程总质量损失率, 确定金属的还原速率(R)与时间的关系。还原度计算公式如下:

$$R = \left[1 - \frac{0.43(w_{\text{Fe}}^{\text{T}} - w_{\text{Fe}}^{\text{M}}) - 0.112w_{\text{FeO}}}{0.43w_{\text{Fe}}^{\text{T}} - 0.112w_{\text{FeO}}^0} \times \frac{w_{\text{Fe}}^{\text{T}}}{w_{\text{Fe}}^{\text{T}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为还原速率, %; w_{Fe}^{M} 为还原样品金属铁的含量

量, %; w_{Fe}^{T} 为还原样品中全铁的含量, %; w_{Fe}^{T} 为试样中全铁的含量, %; w_{FeO} 为试样中 FeO 的含量, %; w_{FeO}^0 为还原样品中 FeO 的含量, %。

2 结果与讨论

2.1 硫酸钠和碳酸钠对纯物质体系铁、铝、硅组分变化的影响

为揭示铁、铝、硅氧化物在钠化还原焙烧过程的反应历程, 以纯物质为原料, 研究了铁、铝、硅氧化物体系分别在硫酸钠和碳酸钠作用下还原焙烧过程中铁、铝、硅组分随时间的物相变化规律, 其结果如图 2 所示。根据优化工艺条件, 焙烧温度选择 1000 °C。

从图 2 中可以看到, 在相同的焙烧温度下, 铁、铝、硅氧化物体系添加硫酸钠还原焙烧, 当焙烧时间为 10 min 时, 焙烧产物物相主要为金属铁、铁浮士体 FeO 和铝硅酸钠, 当焙烧时间增加到 30 min 时, 浮士

体的衍射峰消失, 焙烧产物以金属铁和铝硅酸钠为主, 而且随着时间进一步延长, 焙烧产物物相不再发生变化。

从图 2(b)中可以看到, 当焙烧温度为 1000 °C 时, 铁、铝、硅氧化物体系添加碳酸钠还原焙烧, 铁的物相首先是浮士体和金属铁, 随着焙烧时间从 10 min 增加到 30 min, 浮士体的衍射峰逐渐减弱, 金属铁的衍射峰逐渐增强; 当焙烧时间达到 60 min 后, 浮士体的衍射峰消失, 铁的物相主要为金属铁。铝、硅氧化物在还原焙烧过程中始终以铝硅酸钠存在, 而且随着焙烧时间延长, 衍射峰强度增大。

对比图 2(a)和(b)可以明显看到, 在相同的焙烧温度下, 当焙烧时间为 10 min 时, 添加硫酸钠还原焙烧, 浮士体的衍射峰已经比较弱了, 当焙烧时间达到 30 min 时, 浮士体的衍射峰已经消失; 而添加碳酸钠还原焙烧, 当焙烧时间为 10 min 时, 产物中浮士体的衍射峰仍然很强, 而且在焙烧时间为 30 min 时, 产物中依然存在浮士体的衍射峰。可见, 在还原初期(30 min 以内), 添加硫酸钠焙烧, 铁氧化物的还原较添加碳酸钠时快。

2.2 硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿还原速率的影响

为进一步揭示硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿石还原动力学规律的影响, 将印尼高铝铁矿石分别配加 12% 的硫酸钠或碳酸钠, 在焙烧温度为 1050 °C 的条件下进行了等温还原试验, 其结果如图 3 所示。

从图 3 可以看到, 未添加钠盐时, 高铝铁矿石还原速率很慢, 随着焙烧时间从 5 min 增加到 90 min, 其还原度从 3.32% 逐渐增加到 85.16%。添加钠盐后, 还原速率明显加快, 其中添加硫酸钠还原, 随着焙烧

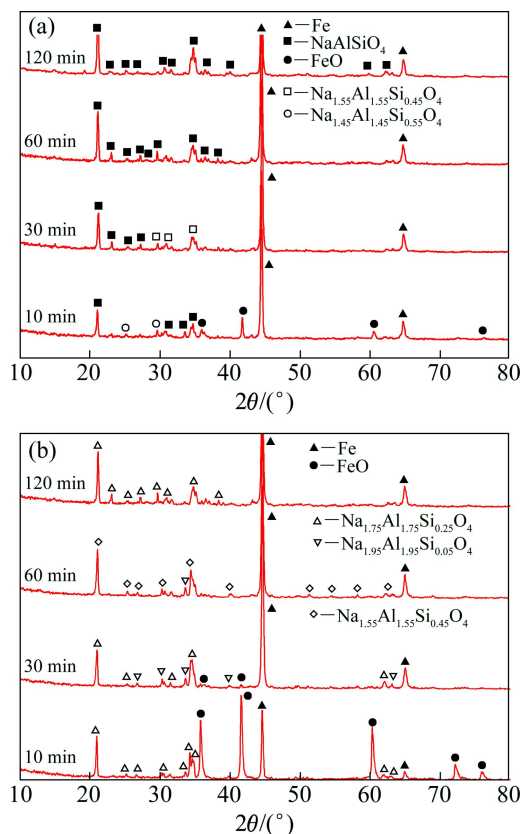


图 2 焙烧温度 1000 °C 时 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 体系不同焙烧时间的物相变化

Fig. 2 Phase transformation of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (a) and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (b) systems roasting at 1000 °C for different times

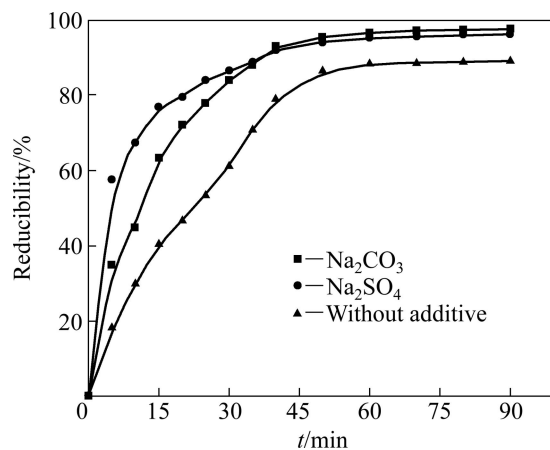


图 3 钠盐对高铝铁矿石还原产物还原度的影响

Fig. 3 Effects of sodium salts on reducibility of reduction product of high-aluminium content iron ore

时间从 5 min 增加到 90 min, 还原度从 42.98%升高到 94.91%; 添加碳酸钠还原, 还原度从 12.43%升高到 96.75%。

同时,从图 3 中可以明显发现,在还原初期(30 min 以内),添加硫酸钠焙烧,高铝铁矿石的还原速度较之添加碳酸钠明显要快,还原度较之碳酸钠要高;而当还原时间超过 35 min 后,添加碳酸钠的还原速度略高于硫酸钠。

分别对图中 3 条曲线前 30 min 的数据进行拟合,可得到 1050 ℃时还原初期不同钠盐作用下球团的还原速率常数,其结果如表 1 所列。从表 1 可见,不添加钠盐时,还原反应速率常数仅为 2.31;添加碳酸钠时,反应速率常数升高到 3.34;添加硫酸钠时,反应速率常数达到 3.92。这进一步说明了在还原初期,添

加硫酸钠时,球团的还原速率较添加碳酸钠时的快。

2.3 还原初期铁晶粒长大特性

为进一步揭示硫酸钠及碳酸钠对高铝铁矿石还原速率的影响,采用光学显微镜对等温还原初期焙烧产物铁晶粒长大特性进行研究,其结果如图 4 和 5 所示。

表 1 不同钠盐作用下球团还原初期的还原速率常数
Table 1 Reduction rate constants of pellet by using different sodium salts at early stage

Additive	Reduction rate constant/min ⁻¹
Na ₂ SO ₄	3.92
Na ₂ CO ₄	3.34
Without	2.31

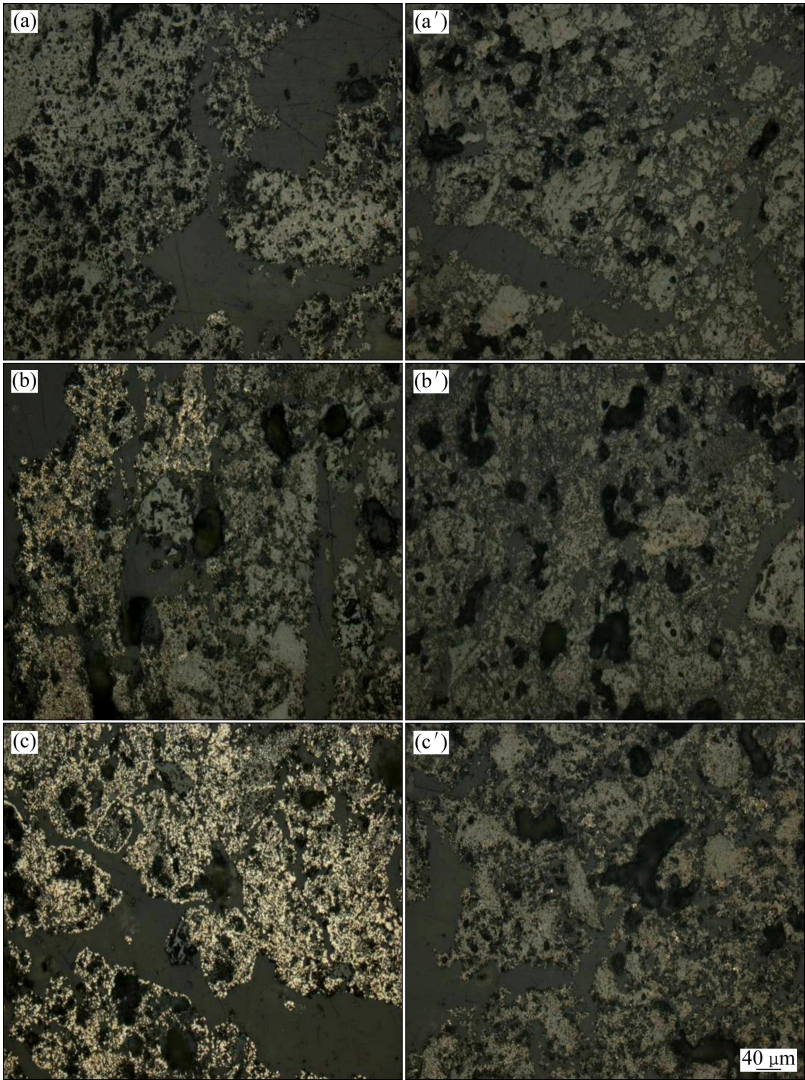


图 4 高铝铁矿石添加碳酸钠 1050 ℃还原不同时间后球团的微观结构
Fig. 4 Microstructures of pellet of high-aluminium content iron ore with addition of sodium carbonate reduced at 1050 ℃ for different times: (a), (a') 5 min; (b), (b') 10 min; (c), (c') 15 min; (a), (b), (c) Edge of pellet; (a'), (b'), (c') Center of pellet

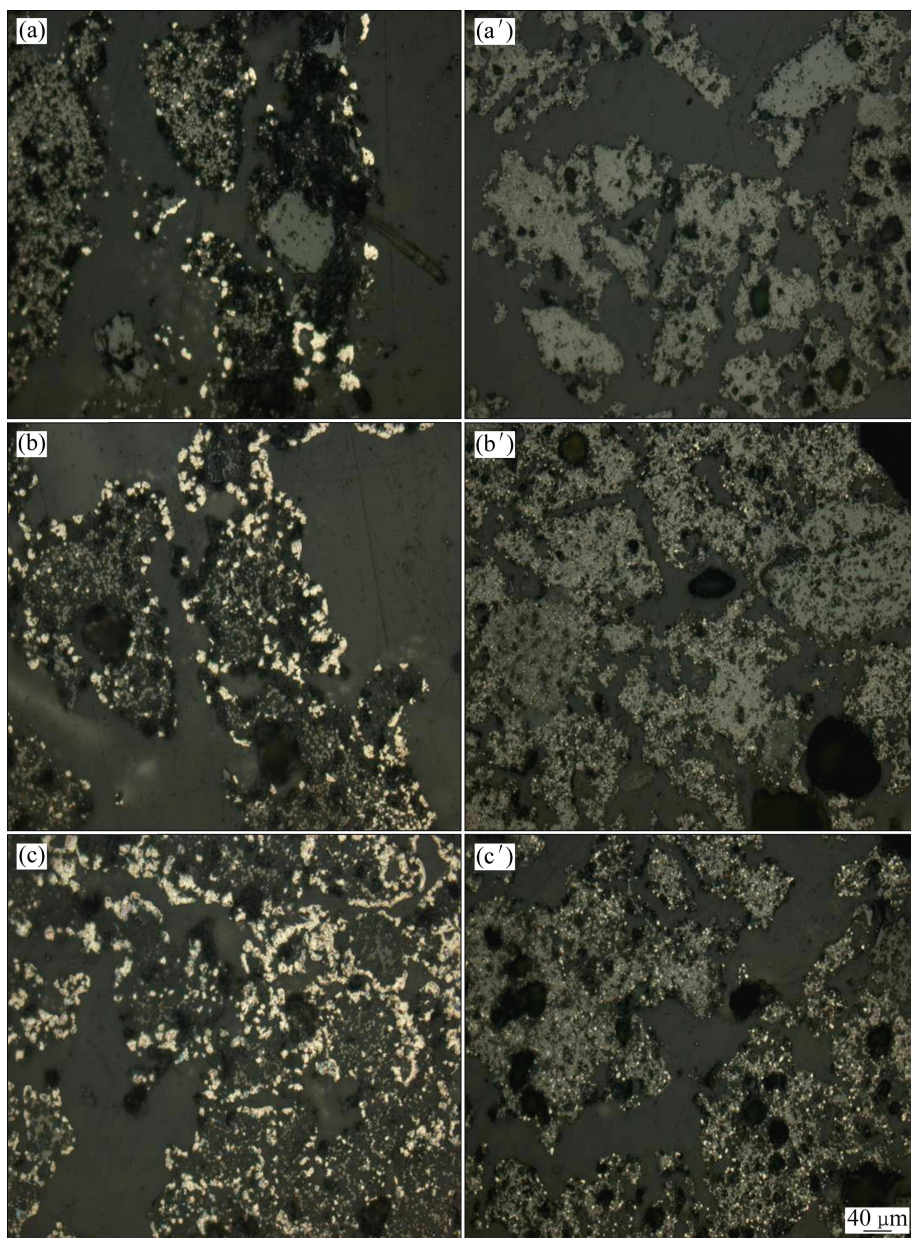


图 5 高铝铁矿石添加硫酸钠在 1050 °C 还原不同时间后球团的微观结构

Fig. 5 Microstructures of pellet of high-aluminium content iron ore with addition of sodium sulfate reduced at 1050 °C for different times: (a), (a') 5 min; (b), (b') 10 min; (c), (c') 15 min; (a), (b), (c) Edge of pellet; (a'), (b'), (c') Center of pellet

从图 4 看到, 添加碳酸钠还原焙烧时, 当焙烧 5 min 时, 球团边缘依稀可见微量的铁晶粒, 粒度细小, 而球团中心铁晶粒几乎不可见; 当焙烧 10 min 时, 球团边缘大部分以灰白色的浮氏体为主, 局部出现铁晶粒的集合体, 但是铁晶粒数量不多, 球团中心仍然以灰色铁氧化物为主, 白色铁晶粒几乎没有; 当焙烧 15 min 时, 明显看到球团边缘铁晶粒连接长大, 但是铁晶粒与脉石矿物嵌布紧密, 未出现明显界限, 此时球团中心出现微量细小的铁晶粒。结果表明: 高铝铁矿石添加碳酸钠还原, 在还原初期(<15 min), 球团内部

的金属铁晶粒很少, 球团边缘出现铁晶粒与脉石矿物的连生体, 还原速率较慢。

从图 5 可以看到, 高铝铁矿石添加硫酸钠焙烧, 当焙烧 5 min 时, 球团边缘出现了少量铁晶粒(如图 5(a)中白色颗粒所示), 粒度大约在 3~5 μm 之间, 此时球团中心几乎没有铁晶粒; 当焙烧 10 min 时, 球团边缘铁晶粒数目增多, 粒度达到 8~10 μm 左右, 此时球团中心亦出现零星的细小铁晶粒(见图 5(b)和(b')); 当焙烧 15 min 时, 球团边缘铁晶粒明显增多, 粒度增大, 而且铁晶粒与灰色脉石矿物的界限分明, 同时, 球团

中心的铁晶粒也开始增加,粒度在1~2 μm 左右(见图5(c)和(c'))。

对比高铝铁矿石添加硫酸钠和碳酸钠还原球团微观结构可知,添加硫酸钠还原焙烧,还原初期铁氧化物还原速度快,球团内金属铁晶粒数目多明显较之添加碳酸钠时的多,铁晶粒粒径范围为1~10 μm 。

3 结论

1) 纯物质试验结果表明:铁-铝-硅氧化物体系添加钠盐还原焙烧,铁氧化物的还原转变规律为 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$,铝、硅氧化物均与硫酸钠或碳酸钠反应生成铝硅酸钠。其中在还原初期30 min以内,添加硫酸钠时,铁氧化物的还原较添加碳酸钠时的快。

2) 硫酸钠和碳酸钠均能显著提高高铝铁矿的金属化率和还原度,加快还原反应速率,而且在还原初期30 min以内,不添加钠盐时还原反应速率常数为2.31;添加碳酸钠时,还原反应速率常数升高到3.34;添加硫酸钠时,还原反应速率常数达到3.92。

3) 高铝铁矿石还原初期(15 min以内),以硫酸钠为添加剂,球团内部金属铁晶粒明显,铁晶粒粒径范围为1~10 μm ;以碳酸钠为添加剂,球团内部基本没有铁晶粒,边缘可见铁晶粒与脉石成分连生。

REFERENCES

- [1] 李光辉,周太华,刘牡丹,姜涛,范晓慧.高铝褐铁矿铝铁分离新工艺及机理研究[J].中国有色金属学报,2008,18(11): 2087-2093.
LI Guang-hui, ZHOU Tai-hua, LIU Mu-dan, JIANG Tao, FAN Xiao-hui. Novel process and mechanisms of aluminum-iron separation of high-aluminum limonite ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2087-2093.
- [2] 胡顺峰,杨立明,李宜轩,王建军.进口印度铁矿石存在问题及对策[J].金属矿山,2007(10): 6-10.
HU Shun-feng, YANG Li-ming, LI Yi-xuan, WANG Jian-jun. Problems in imported India iron ore and countermeasures[J]. Metal Mine, 2007(10): 6-10.
- [3] 松权衡,刘忠,杨复顶,王宝金,李任时,徐曼,张敏.国内外铁矿资源简介[J].吉林地质,2008,27(3): 5-7.
SONG Quan-heng, LIU Zhong, YANG Fu-ding, WANG Bao-jin, LI Ren-shi, XU Man, ZHANG Min. Brief introduction of iron resources at home and abroad[J]. Jilin Geology, 2008, 27(3): 5-7.
- [4] 谢承祥,李厚民,王瑞江,肖克炎.中国查明铁矿资源储量的数量、分布及保障程度分析[J].地球学报,2009(3): 387-394.
XIE Cheng-xiang, LI Hou-min, WANG Rui-jiang, XIAO Ke-yan. Analysis of the quantity and distribution of the total identified iron resources in china and their supply capability[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009(3): 387-394.
- [5] 杨立明,苏征.我国进口铁矿石质量状况及对策[J].现代矿业,2009,25(4): 15-19.
YANG Liming, SU Zheng. Quality status of imported iron ore to china and countermeasure[J]. Express Information of Mining Industry, 2009, 25(4): 15-19.
- [6] MISHRA B, STALEY A, KIRKPATRICK D. Recovery of value added products from red mud[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2002, 19(2): 87-89.
- [7] LI X B, WEI X, LIU W, LIU G H, PENG Z H, ZHOU Q S, QI T G. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1342-1347.
- [8] XIANG Q F, LIANG X H, SCHIESINGER E M. Low temperature reduction of ferric iron in red mud[C]//TMS Annual Meeting Proceeding. Louisanna: TMS Annual Meeting Committee, 2000: 157-162.
- [9] LI C, SUN H H, BAI J, LI L T. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3): 71-77.
- [10] MISHRA B, STALEY A. Recovery of value added products from red mud[J]. Minerals and Metallurgical Processing society for mining, Metallurgy and Exploration, 2002, 19(2): 87-89.
- [11] 李光辉,刘牡丹,姜涛,周太华,范晓慧.高铝铁矿石工艺矿物学及铝铁分离技术[J].中南大学学报:自然科学版,2009,40(5): 1165-1171.
LI Guang-hui, LIU Mu-dan, JIANG Tao, ZHOU Tai-hua, FAN Xiao-hui. Mineralogy characteristics and separation of aluminum and iron of high-aluminum iron ores[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(5): 1165-1171.
- [12] 张临峰,郭培民,赵沛.碱金属盐对气基还原铁矿石的催化规律研究[J].钢铁钒钛,2008,29(1): 1-5.
ZHANG Lin-feng, GUO Pei-min, ZHAO Pei. Study on catalytic mechanism of gas-based reduction of iron ore[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2008, 29(1): 1-5.
- [13] 郭培民,赵沛,张殿伟.低温下碳还原氧化铁的催化机理研究[J].钢铁钒钛,2006,27(4): 1-5.
GUO Pei-min, ZHAO Pei, ZHANG Dian-wei. Study on catalytic mechanism of reducing hematite by carbon at low temperature[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2006, 27(4): 1-5.
- [14] 姜涛,刘牡丹,李光辉,孙娜,曾精华,邱冠周.钠化还

- 原法处理高铝褐铁矿新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 565-571.
- JIANG Tao, LIU Mu-dan, LI Guang-hui, SUN Na, ZENG Jing-hua, QIU Guan-zhou. Sodium salt added reduction process treating high-aluminum content limonite ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 565-571.
- [15] 姜 涛, 刘牡丹, 李光辉, 孙 娜, 曾精华, 邱冠周. 钠盐对高铝褐铁矿还原焙烧铝铁分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1225-1233.
- JIANG Tao, LIU Mu-dan, LI Guang-hui, SUN Na, ZENG Jing-hua, QIU Guan-zhou. Effects of sodium-salt on Al-Fe separation by reduction roasting for high-aluminum content limonite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1225-1233.
- [16] 刘牡丹, 姜 涛, 李光辉, 刘 勇, 刘珍珍. 硫酸钠和碳酸钠对高铝铁矿石铝铁分离作用的差异[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2129-2136.
- LIU Mu-dan, JIANG Tao, LI Guang-hui, LIU Yong, LIU Zhen-zhen. Differences between Na_2SO_4 and Na_2CO_3 on Al-Fe separation of the high aluminum iron ores. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2129-2136.
- [17] 刘牡丹. 基于还原法的高铝铁矿石铝铁分离基础及新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 69-97.
- LIU Mu-dan. Studies on the fundamental and novel technology of Al-Fe separation of high-aluminium content iron ores based on the reduction method[D]. Changsha: Central South University, 2010: 69-97.
- (编辑 李艳红)