2016年5月 May 2016

文章编号: 1004-0609(2016)-05-1129-07

铁酸钠对含铁矿物碳热还原过程 铁粒形成的影响



李小斌^{1,2}, 王一霖^{1,2}, 周秋生^{1,2}, 彭志宏^{1,2}, 刘桂华^{1,2}, 齐天贵^{1,2}

(1. 中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083;2. 中南大学 难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室,长沙 410083)

摘 要:通过热力学计算、动力学试验以及还原产物微观形貌扫描电镜分析,研究 Na₂O·Fe₂O₃在 Fe₂O₃/MgFe₂O₄-Na₂CO₃-C还原体系中的作用。结果表明:在该体系中,Na₂CO₃与Fe₂O₃或 MgFe₂O₄快速反应生 成更易被碳还原的 Na₂O·Fe₂O₃,从而降低还原反应的起始温度,并加速反应的进行; Na₂O·Fe₂O₃还能促进含铁矿 物碳热还原过程中铁晶粒的长大,有利于后续铁矿物的磁选分离。

关键词:冶金废渣;碳酸钠;还原焙烧;铁酸钠

中图分类号: TF09 文献标志码: A

还原焙烧-磁选法^[1]是一种常用的处理含铁冶炼 废渣回收其中铁矿物的方法,即将这些铁矿物如赤铁 矿、针铁矿、铁橄榄石以及各种铁尖晶石等还原为单 质铁或磁铁矿,进而通过磁选分离回收铁。该方法具 有对物料适应性强、工艺成熟的优点,在处理高铁赤 泥^[2]、无钙焙烧铬渣^[3]、锌浸出渣^[4]和铜冶炼渣^[5]等含 铁废渣和尾矿中均有应用,但同时存在诸如还原温度 高、能耗大和部分矿物因组分细粒嵌布而分离困难的 缺点。因此,研究强化还原焙烧过程具有重要意义。

国内外学者对冶金废渣的还原焙烧进行了广泛的 研究,众多研究表明: Na₂CO₃作为添加剂可以强化铁 矿物的还原,但是对其过程机理尚未形成一致意见。 郭培民等^[6]在研究炭还原氧化铁过程时认为,碳酸钠 的加入加速了碳的气化,促进了氧化铁还原过程中的 直接还原和间接还原反应的进行,从而加速氧化铁的 还原。黄柱成等^[7]、梅贤恭等^[8-9]在研究赤泥煤基还原 时提出,强碱性氧化物可从铁橄榄石中置换出 FeO, 从而提高 FeO 活度,优化反应传质和传热条件,促进 铁晶粒的长大及铁矿物的还原。姜涛等[10-11]在研究高 铝褐铁矿和红土镍矿处理新工艺时认为,加入碳酸钠 可以与脉石成分氧化铝和氧化硅反应,破坏矿石结构, 进而加速铁矿石的还原过程。以上研究对碳酸钠促进 铁矿物还原的机理从不同方面进行了解释,但Na₂CO₃ 与铁矿物反应生成 Na₂O·Fe₂O₃ 的作用并未被关注。此 外,对于含铁尖晶石类矿物(如无钙焙烧铬渣)的还原 也研究较少,相关工艺缺乏理论基础。因此,本文作 者研究 Na₂O·Fe₂O₃ 对冶炼废渣中典型含铁化合物(赤 铁矿和含铁尖晶石)碳热还原过程的影响及机理,以期 为进一步优化该还原过程提供理论依据。

1 热力学计算

1.1 含铁矿物碳热还原过程中的主要反应

采用还原焙烧法处理含铁冶炼废渣过程中,其铁 矿物(如赤铁矿和铁镁尖晶石)碳热还原的主要反应 如下:

$Fe_2O_3+1.5C=2Fe+1.5CO_2(g)$ (1)	1))	
-----------------------------------	----	---	--

$$MgO \cdot Fe_2O_3 + 1.5C = 2Fe + MgO + 1.5CO_2(g)$$
(2)

在有碳酸钠情况下,还能发生如下反应:

 $Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2(g)$ (3)

 $MgO \cdot Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot Fe_2O_3 + MgO + CO_2(g)$ (4)

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + 1.5C = 2Fe + Na_2CO_3 + 0.5CO_2(g)$$
 (5)

1.2 热力学分析

根据热力学计算方法^[12],计算得到含铁矿物碳热 还原和 Na₂CO₃与其反应生成 Na₂O·Fe₂O₃的反应吉布 斯自由能与温度之间的关系,其结果如图 1 所示。

收稿日期: 2015-05-19; 修订日期: 2015-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374239); 中南大学 "创新驱动计划" (2015CX001)

通信作者:齐天贵,讲师,博士; 电话: 0731-88877830; E-mail: qitiangui@csu.edu.cn

由图 1 可见,还原体系中铁矿物的碳热还原以及 与纯碱形成二元钠盐化合物的反应吉布斯自由能都随 着温度的升高而逐渐降低,当温度大于 1200 K 时,上 述反应的吉布斯自由能均为负值,说明在此温度以上, 还原反应及含铁矿物与碳酸钠反应生成 Na₂O·Fe₂O₃ 的过程均可以发生。同时注意到,Na₂O·Fe₂O₃ 被碳还 原的初始温度较其他铁矿物(如赤铁矿,铁镁尖晶石) 被碳还原的初始温度低,即反应可在更低温度条件下 发生。



图 1 反应(1)~(5)吉布斯自由能与温度的关系 Fig. 1 Relationship between Gibbs free energy and temperature of reactions (1)–(5)

2 实验

2.1 原料与设备

为了排除杂质矿物的影响,所用含铁化合物如赤铁矿(Fe₂O₃)、铁酸钠(Na₂O·Fe₂O₃)、铁镁尖晶石(MgO·Fe₂O₃)、铁铬镁尖晶石(MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)), 均为分析纯或实验室合成。还原剂为焦煤,其固定碳 含量为 79.82%,挥发份为 9.62%,灰分为 8.34%。试 验用含铁化合物合成条件如表 1 所列,合成矿物物相 分析结果如图 2 所示。

差热-热重实验采用 SDTQ600 型热分析仪(美国 TA 公司生产),样品的微观形貌和物相组成则分别借 助JSM-6360LV型高低真空扫描电镜(日本株式会社生 产)和Rigaku-TTRIII型X射线衍射仪(日本株式会社生 产,铜靶)进行分析。实验室含铁化合物的制备与还原 实验在 RHTH120-300 型管式气氛炉(德国 Nabertherm 公司生产)中进行,还原物料的磁选分离在 SSC 型磁 选管(唐山宏达机械厂生产)中进行。

 Table 1
 Synthesis conditions of Iron-containing compounds

Compounds	Raw material (AR)	Molecular ratio	Synthesis temperature/ °C	Synthesis time/h
Na ₂ O·Fe ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ , Fe ₂ O ₃	1:1	1200	2
MgO·Fe ₂ O ₃	MgO, Fe ₂ O ₃	1:1	1300	3
MgO(Cr ₂ O ₃) _{0.5} - (Fe ₂ O ₃) _{0.5}	MgO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	2:1:1	1300	3



图 2 制备含铁化合物物相分析

Fig. 2 XRD patterns of synthesized iron-containing compounds

2.2 实验方法

1) 差热-热重实验

将反应物料按相应配比在混料机上混合均匀,然 后加入 SDTQ600 型热分析仪,采用程序升温控制方 式(升温速率为 10 ℃/min),从室温缓慢升温至 1000 ℃,以流量为 100 mL/min 的高纯度氩气作为载 气。根据热分析仪记录的热重(TG)曲线得到升温过程 各物相反应和温度之间的关系。比较混合物料的理论 质量损失率和实际质量损失率即可换算得到其反应 率。

2) 含铁化合物还原实验

将含铁化合物(氧化铁和含铁尖晶石)、还原剂以 及碳酸钠按设定配比在混矿机上混匀,称取一定质量 的混合物料放入刚玉坩埚,置于设定好温度的高温管 式气氛炉中进行还原焙烧,一定时间后取出坩埚,水 淬冷却,物料细磨分析金属化率。称取一定质量经磨 细的物料放入磁选管中进行磁选分离,将磁性物质与 非磁性物质分别抽滤烘干得到精矿和尾矿,用于成分 分析和物相分析。

3 结果与讨论

3.1 Na₂O·Fe₂O₃在赤铁矿物还原过程中的作用

拜耳法高铁赤泥的含铁化合物主要以赤铁矿形态 存在,堆存量巨大^[13],其铁含量高达 30%(质量分数) 以上,同时含有 6%~8%(质量分数)的 Na₂O,采用还 原焙烧法回收其中的 Fe₂O₃、Al₂O₃和 Na₂O 是其高效 综合利用的重要途径,因而深入研究 Na₂O·Fe₂O₃对于 此类含铁冶炼废渣的还原影响及机理具有重要的意 义。为此,将不同配比的氧化铁(铁酸钠)、碳酸钠和 还原剂混合物料进行热重分析,其物料配比和质量变 化曲线如图 3 所示。



图 3 温度对 Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 体系还原过程热重曲线的影 响(10 ℃/min)

Fig. 3 Effect of temperature on mass loss of Fe_2O_3 -Na₂CO₃-C system during reduction (10 °C/min): 1— $n(Fe_2O_3):n(C)=1:3$; 2— $n(Na_2O\cdot Fe_2O_3):n(C)=1:3$; 3— $n(Fe_2O_3):n(Na_2CO_3):n(C)=1:1:3$; 4— $n(Fe_2O_3):n(Na_2CO_3)=1:1$

由图 3 可知,在热重分析过程中,Fe₂O₃和 Na₂O·Fe₂O₃碳热还原反应的开始温度分别约为 576 和 573 ℃,如图中曲线 1 和 2 所示,另外从质量损失率 可以看出,Na₂O·Fe₂O₃比 Fe₂O₃更容易被碳还原。曲 线 3 表明,有 Na₂CO₃存在情况下,碳还原 Fe₂O₃反应 开始温度约为 598 ℃。Fe₂O₃与 Na₂CO₃生成 Na₂O·Fe₂O₃的反应从 620 ℃开始剧烈发生,升温至 870 ℃时,反应已基本结束,即 Na₂O·Fe₂O₃较易生成 (见图 3 中曲线 4)。也就是说在 Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 三组 分混合体系中,当温度高于 620 ℃时,Na₂O·Fe₂O₃的 形成、Fe₂O₃和 Na₂O·Fe₂O₃的碳热还原反应将同时进 行。 热重分析为非等温条件动力学研究,为了进一步 研究中间产物 Na₂O·Fe₂O₃ 对赤铁矿还原过程的影响, 在 900 ℃条件下,分别将混合物料进行还原焙烧一定 时间,取出水淬冷却后测定其还原产物中铁矿物的金 属化率,其结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在 900 ℃时赤铁矿还原金属化 率受反应时间和混合物料组成影响较大。在反应前10 min 内, Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 体系与 Fe₂O₃-C 体系中铁矿 物的金属化率均只在 0.25%~2%之间, 低于 Na₂O·Fe₂O₃-C 体系金属化率。在反应 10~30 min 内, Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 体系反应较快,金属化率从 2%迅速 达到 85%左右,与 Na₂O·Fe₂O₃-C 体系金属化率接近, 而 Fe₂O₃-C 体系依旧反应缓慢。结合前文热重分析可 认为,在反应初期,当Na₂CO₃与Fe₂O₃没来得及反应 时,其对 Fe₂O₃-C 体系还原过程影响不大, Na₂O·Fe₂O₃ 较 Fe₂O₃ 更容易被碳还原; 而经一段反应时间后, Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 体系中 Na₂O·Fe₂O₃ 大量生成, 使得混 合物料中的赤铁矿物得以快速还原。Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 体系和 Na₂O·Fe₂O₃-C 体系金属化率在反应 40 min 后 较为接近,达到85%~87%左右,而没有添加碳酸钠的 Fe₂O₃-C 体系在反应 40 min 后, 金属化率仅为 17.7%, 铁矿物的还原度远小于 Fe2O3-Na2CO3-C 体系和 Na₂O·Fe₂O₃-C 体系中铁矿物还原度。同时,比较图 4 中曲线 2 和 4 可以看出, Na₂CO₃含量越大, Fe₂O₃还 原反应率越高。



图4 900 ℃时 Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 体系还原反应铁矿物的金属 化率与还原时间的关系

Fig. 4 Relationship between metallization rate and reduction duration of Fe₂O₃ at 900 °C: $1-n(Fe_2O_3):n(C)=1:3$; $2-n(Na_2O\cdotFe_2O_3):n(C)=1:3$; $3-n(Fe_2O_3):n(Na_2CO_3):n(C)=1:1:3$; $4-n(Fe_2O_3):n(Na_2CO_3):n(C)=1:0.5:3$

3.2 Na₂O·Fe₂O₃ 在含铁尖晶石矿物还原过程中的 作用

湿法炼锌厂锌浸出渣和铬盐生产所排放出的铬渣 等,铁含量高达25%以上,主要赋存于含铁尖晶石如 铁酸锌尖晶石、铁酸镁尖晶石和铁铬酸镁尖晶石中。 相关热力学研究表明^[14-15],这些含铁尖晶石性质稳 定,通常需较高温度才能分解。因此,研究降低此类 含铁化合物的还原温度的方法和原理是有意义的。为 此,将 MgO·Fe₂O₃和 MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5}配入不同 比例的碳酸钠及还原剂,进行热重分析,其物料配比 和质量变化曲线如图 5 所示。



图 5 MgO·Fe₂O₃(MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5})-Na₂CO₃-C 体系 还原过程热重曲线(10 ℃/min)

Fig. 5 Mass loss of MgO·Fe₂O₃(MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5})-Na₂CO₃-C system during reducting (10 °C/min): 1 $n(MgO·Fe_2O_3):n(C)=1:3; 2-n(MgO·Fe_2O_3):n(Na_2CO_3):n(C)=$ 1:1:3; 3 — $n(MgO-(Cr_2O_3)_{0.5}(Fe_2O_3)_{0.5}):n(C)=1:3; 4$ $n(MgO(Cr_2O_3)_{0.5}(Fe_2O_3)_{0.5}):n(C)=1:0.5:3$

从图 5 可知,在无碳酸钠情况下(见图 5 中曲线 1 和 3), MgO·Fe₂O₃和 MgO(Cr₂O₃)₀₅(Fe₂O₃)₀₅的碳热还 原反应过程中物料质量降低缓慢且幅度较小,即此条 件下,铁镁尖晶石与铁铬镁尖晶石皆比较稳定,很难 被碳还原。而配入碳酸钠组分之后(见图5中曲线2, 4),相同实验条件下,当温度达到 1000 ℃左右时, MgO·Fe₂O₃和 MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5}对应混合物料质 量损失率均增加至25%左右,表明还原反应进行快速。 相关研究表明^[3], Na₂CO₃ 和铁镁尖晶石反应生成 Na₂O·Fe₂O₃和 MgO 的反应起始温度约为 726 ℃,当 升温至945℃左右时已经反应完全,验证了实验体系 中,Na2O·Fe2O3的生成与尖晶石的还原将同步发生。 根据前文热力学及热重分析可知,反应生成的铁酸钠 与混合物料中原有的含铁尖晶石相比, 起始还原温度 更低且还原速率更快,因此加快了含铁尖晶石的碳热 还原反应。

为了进一步研究 Na₂CO₃ 对于含铁尖晶石类化合

物碳热还原过程影响,将图 5 中不同配比的混合物料 于 950 ℃进行还原焙烧一定时间后,取出水淬冷却后 测定其还原产物中铁矿物的金属化率,其结果如图 6 所示。



图 6 还原时间对含铁尖晶石-碳酸钠-炭反应体系铁矿物 的金属化率的影响

Fig. 6 Effect of reduction duration on metallization ratio of MgO·Fe₂O₃(MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5})-Na₂CO₃-C system: 1— $n(MgO·Fe_2O_3):n(C)=1:3; 2-n(MgO·Fe_2O_3):n(Na_2CO_3):n(C)=1:1:3; 3-n(MgO(Cr_2O_3)_{0.5}(Fe_2O_3)_{0.5}):n(C)=1:3; 4-n(MgO-(Cr_2O_3)_{0.5}(Fe_2O_3)_{0.5}):n(Na_2CO_3):n(C)=1:0.5:3$

由图 6 可知,含铁尖晶石化合物还原反应铁矿物 的金属化率同样受原料组成和反应时间影响。在不添 加 Na₂CO₃ 的反应物料中,铁镁尖晶石、铁铬镁尖晶 石基本不与还原剂发生反应,反应 40 min 后,其金属 化率仅为 1%左右。而添加 Na₂CO₃ 后,含铁尖晶石碳 热还原的金属化率显著提高,反应 40 min 后,铁镁尖 晶石和铁铬镁尖晶石反应铁矿物的金属化率分别达到 20%和 62%左右,说明 Na₂CO₃ 对于降低含铁尖晶石 的碳热还原起始温度和加快反应速度具有较大的推动 作用。与 Na₂CO₃ 对赤铁矿碳热还原反应影响类似, 在反应开始前 10 min, Na₂CO₃ 尚未来得及与含铁尖晶 石反应,因此对反应金属化率影响不大,10 min 后, 反应生成的 Na₂O·Fe₂O₃ 一定程度上促进了反应的 发生。

3.3 Na₂O·Fe₂O₃对含铁化合物还原产物的影响

虽然上述研究证明了 Na₂CO₃ 对冶金废渣中典型 含铁化合物碳热还原的促进作用缘于 Na₂O·Fe₂O₃ 的 形成,但大部分的冶金废渣含铁组分粒度较细,还原 产物难以实现有效的矿物分离,因此,有必要进一步 研究 Na₂O·Fe₂O₃ 对物料还原产物颗粒形貌的影响。为 此以铁酸镁为实验原料,配入一定比例的 Na₂CO₃ 和 煤粉,在1000 ℃下还原焙烧60 min,对其还原所得 物料进行背散射扫描电镜分析,其结果如图7所示。



图 7 1000 ℃时不同碳酸钠配比条件下铁酸镁还原产物的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of reduction product of MgO·Fe₂O₃ with different sodium carbonate ratio at 1000 °C: (a) $n(Na_2CO_3)/n(Fe_2O_3)=0$; (b) $n(Na_2CO_3)/n(Fe_2O_3)=0.33$; (c) $n(Na_2CO_3)/n(Fe_2O_3)=0.66$; (d) $n(Na_2CO_3)/n(Fe_2O_3)=1$

结合微区成分分析,图7中亮度较高的白色颗粒 主要成分为铁,灰黑色小颗粒主要成分为氧化镁。当 不添加 Na₂CO₃ 时,还原物中铁矿物与杂质组分界限 不明显,铁组分与杂质组分解离度低,此条件下还原 产物难以通过磁选实现含铁组分与杂质元素的分离。 随 n(Na₂CO₃)/n(Fe₂O₃)从 0.33 提高到 0.66,还原产物 微观结构发生较明显的变化,金属铁颗粒粒径由 2~3 μm 长大至 15 μm 左右,铁晶粒的长大有利于磨矿过 程中矿物单体解离度的提高和磁选分离,从而提高精 矿品位和回收率。继续提高 Na₂CO₃ 的加入量,还原 产物微观形貌变化不明显,因此,适量的 Na₂CO₃ 加 入反应,有利于铁镁尖晶石的碳热还原,能够促进铁 晶粒的长大。另有研究表明[16],在添加其他钠盐如 Na₂SO₄ 对于高铁赤泥还原焙烧产物中的铁晶粒长大 亦有促进作用,其机理同样可能是由于 Na₂O·Fe₂O₃的 生成,促进了还原反应的进行,进而使铁晶粒更为粗 大。

为了研究不同碳酸钠配比对还原产物磁选性能的 影响,对上述实验条件下得到的还原物料于弱磁场强 度下进行分离,其铁品位和回收率如图8所示。

从图 8 中可以看出,随着物料中碳酸钠配比从 0 增加到 0.66,磁选精矿中铁品位显著提高,同时尾矿 中铁含量下降,铁回收率从 74.39%提高到 98.47%, 即在实验条件下,碳酸钠配比的增加有利于含铁组分 和杂质矿物的分离。当碳酸钠配比从 0.66 继续提高到 1 时,精矿产率增加,但其中铁品位略有下降,尾矿 中铁含量增多,回收率变化不大。这可能是由于随碳 酸钠配比的提高,导致物料熔点降低,液相量增加, 还原产物收缩度加大,各组分嵌布更加紧密。在相同 磨矿条件下,磁性物质与非磁性物质解离度降低,进 而影响铁和杂质元素的分离效果,同时,高碱配比可 能使精矿中的含量升高,对后续高炉冶炼造成危害。 在还原温度为1000 ℃、时间为60 min条件下,碳酸 钠配比 *n*(Na₂CO₃)/*n*(Fe₂O₃)=0.66 为宜,此时精矿中全 铁品位为94.7%,全铁回收率为98.47%。



图 8 碳酸钠配比对铁酸镁还原产物磁选分离的影响 Fig. 8 Effect of sodium carbonate ratio on iron recovery rate and iron grade

4 结论

1) 在 Fe₂O₃-Na₂CO₃-C 还原体系中, Fe₂O₃ 易与 Na₂CO₃ 反应生成 Na₂O·Fe₂O₃, Na₂O·Fe₂O₃ 相对于 Fe₂O₃更容易被碳还原,从而加速还原反应的进行。

2) MgO·Fe₂O₃和 MgO(Cr₂O₃)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5}性质稳定 且不易被碳还原,配入 Na₂CO₃可以与含铁尖晶石类 化合物反应生成 Na₂O·Fe₂O₃,降低含铁尖晶石类矿物 的 C 还原温度,加快反应速度。

3) Na₂O·Fe₂O₃可以强化含铁矿物还原,促进还原 物料中铁晶粒的长大,有利于铁矿物的磁选分离回收。

REFERENCES

- [1] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004:
 282-308.
 HUANG Xi-hu. Iron and steel metallurgy principles[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 282-308.
- [2] LI Xiao-bin, XIAO Wei, LIU Wei, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng. 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.
- [3] 齐天贵. 铬铁矿强氧化焙烧理论与技术研究[D]. 长沙: 中南 大学, 2011: 121-136.
 QI Tian-gui. Theory and technology for intensified oxidative roasting of chromite ore[D]. Changsha: Central South University, 2011: 121-136.
- [4] 王纪明,彭 兵,柴立元,李 密,彭 宁. 锌浸渣还原焙烧-磁选回收铁[J]. 中国有色金属学报,2012,22(5):1455-1461.
 WANG Ji-ming, PENG Bing, CHAI Li-yuan, LI Mi, PENG Ning. Recovery iron from zinc leaching residues by reduction roasting and magnetic separation process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1455-1461.
- [5] 杨慧芳,景丽丽,常春阁. 铜渣中铁组分的直接还原与磁选 回收[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1165-1170. YANG Hui-fang, JING Li-li, CHANG Chun-ge. Iron recovery from copper-slag with lignite-based direct reduction followed by magnetic separation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1165-1170.
- [6] 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.
- [7] 黄柱成,蔡凌波,张元波,杨永斌,姜 涛.Na₂CO₃和CaF₂强 化赤泥铁氧化物还原研究[J].中南大学学报:自然科学版, 2010,41(3):838-844.

HUANG Zhu-cheng, CAI Ling-bo, ZHANG Yuan-bo, YANG Yong-bin, JIANG Tao. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by Na₂CO₃ and CaF₂[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(3): 838–844.

[8] 梅贤功, 袁明亮, 左文亮. 高铁赤泥煤基直接还原中铁晶粒 成核及晶核长大特性[J]. 中南工业大学学报:自然科学版, 1994, 25(6): 696-700.

MEI Xian-gong, YUAN Ming-liang, ZUO Wen-liang. Studies on the nucleation and grain growth characteristics of metallic phase in direct reduction of high-iron red mud with coal base[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1994, 25(6): 696–670.

- [9] 梅贤功, 袁明亮, 陈 苕. 论残钠在高铁赤泥煤基直接还原 过程中之作用[J]. 轻金属, 1995(4): 20-22.
 MEI Xian-gong, YUAN Ming-liang, CHEN Shao. Influence of remainder natrium in direct reduction of high-iron content with coal based[J]. Light Metals, 1995(4): 20-22.
- [10] 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. Novel process for treatment of high-aluminum limonite ore by reduction roasting with addition of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 565–571.

 [11] 李光辉, 饶明军, 姜 涛, 史唐明, 黄晴晴. 红土镍矿钠盐还 原焙烧-磁选的机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 274-280.

LI Guang-hui, RAO Ming-jun, JIANG Tao, SHI Tang-ming, HUANG Qing-qing. Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickelferous laterite ore in presence of sodium salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 274–280.

- [12] VAN WYLEN G J, SONNTAG R E, WYLEN G J. Fundamentals of classical thermodynamics[M]. New York: John Wiley and Sons Incorporation, 1973: 561–617.
- POWER G, GRÄFE M, KLAUBER C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1): 33–45.
- [14] ANTONY M P, JHA A, TATHAVADKAR V. Alkali roasting of Indian chromite ores: thermodynamic and kinetic considerations[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2006, 115(2): 71–79.
- [15] TATHAVAKAR V D, ANTONY M P, JHA A. The physical chemistry of thermal decomposition of South African chromite minerals[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2005, 36(1): 75–84.
- [16] 庄锦强. 高铁氧化铝赤泥中铁的回收技术研究[D]. 长沙: 中 南大学, 2012: 33-43.

ZHUANG Jin-qiang. Study on the technology of iron recovery from high iron content alumina red mud[D]. Changsha: Central South University, 2012: 33–43.

Effect of sodium ferrite (III) on iron grain formation in carbothermal reduction of iron minerals

LI Xiao-bin^{1, 2}, WANG Yi-lin^{1, 2}, ZHOU Qiu-sheng^{1, 2}, PENG Zhi-hong^{1, 2}, LIU Gui-hua^{1, 2}, QI Tian-gui^{1, 2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Refractory Non-ferrous Metals Resources,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of Na₂O·Fe₂O₃ in the Fe₂O₃/MgFe₂O₄-Na₂CO₃-C were identified by thermodynamic calculation, kinetic research and microscopic morphology analyses of reduction products. The results show that Na₂O·Fe₂O₃ readily reduced by carbon is rapidly formed by the reaction of Fe₂O₃ (or MgFe₂O₄) and Na₂CO₃, resulting in the decrease of the initial reduction reaction temperature of Fe₂O₃/MgFe₂O₄-Na₂CO₃-C system and the acceleration of the reduction reaction. Na₂O·Fe₂O₃ can also promotes the growth of iron grains during the reduction process, and thus is in favor of the magnetic separation of the reduction products.

Key words: metallurgical residues; sodium carbonate; reduction roasting; sodium ferrite (III)

Foundation item: Project (51374239) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2015CX001) supported by the Innovation-driven Plan of Central South University, China Received date: 2015-05-19; Accepted date: 2015-09-18

Corresponding author: QI Tian-gui; Tel: +86-731-88830453; E-mail: qitiangui@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)