

难选贫铁矿煤基直接还原过程中 固相反应特征^①

梅贤恭 表明亮 陈 芬

(中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083)

摘 要 贫铁矿煤基直接还原过程中, 贫铁矿中的铁氧化物除被还原成金属铁外, 还有相当数量的铁氧化物同硅酸盐矿物发生固相反应, 生成铁橄榄石和铁尖晶石类化合物。结果表明: 在还原过程中存在碱性氧化物效应, 即碱性氧化物能从铁橄榄石和铁尖晶石中置换出 FeO, 使得贫铁矿的还原条件大为改善。

关键词 直接还原 热力学分析 粉晶 X 射线衍射 扫描电镜

众所周知, 难选低品位赤、褐铁矿的开发利用是一个十分重要和迫切需要解决的问题。多年来, 国内外学者在难选贫铁矿开发利用方面进行了大量的试验研究工作, 而较少直接讨论难选贫铁矿煤基直接还原机理。

本文着重讨论贫铁矿煤基直接还原过程中的固相反应特征, 并据此考察还原过程中的碱性氧化物效应。

1 研究方法

难选贫铁矿取自广西某地, 矿石经洗涤、破碎后, 干式筛分出 0~1 mm 作为试验用样品, 其主要化学组成为 38.90%Fe、15.32%

Al₂O₃、9.6%SiO₂ 和 1.85%Na₂O。据矿相分析结果可知, 主要铁矿物是含铝针铁矿和赤铁矿, Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量偏高, 且各矿物多以 Fe、Al、Si 胶结物形式存在(见表 1)^[1]。

还原煤经破碎后, 干式筛分出 0~1 mm 作为试验用煤, 其固定炭、挥发份和灰份的含量依次为 68.5、10.5 和 21.0%。

2 结果及讨论

2.1 贫铁矿还原过程中固相反应特点

表 1 列出了某贫铁矿化学物相分析结果。从表 1 可知: 某贫铁矿的主要矿物组分为针铁矿、赤铁矿、三水铝石、高岭石、胶质 SiO₂、含

表 1 某贫铁矿物相分析结果(%)

铁				铝							硅				
T Fe	针铁矿	赤铁矿	其它	T Al ₂ O ₃	针铁矿	赤铁矿	三水铝石	一水硬铝石	高岭石	含水方钠石	T SiO ₂	胶质二氧化硅	高岭石	石英	含水方钠石
38.90	30.79	7.31	0.80	15.32	7.16	0.60	4.20	0.50	2.32	0.53	9.60	5.10	2.74	1.20	0.56

① 收稿日期: 1994-03-25; 修回日期: 1994-06-23

水方钠石、石英和一水硬铝石等。因此，用煤还原贫铁矿时，被还原物料的主要单体氧化物是 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和少量 Na_2O 。在较高温度和还原气氛较强时，焙烧样的主矿物有金属铁、铁堇青石、铁橄榄石、铁尖晶石和莫来石^[2]。据此，实现复杂铁氧化物的再还原是改善贫铁矿还原条件的关键。

图1是配入磁铁矿(5%)贫铁矿高温中性焙烧样粉晶X射线衍射曲线，图上没有出现铁橄榄石、铁尖晶石两矿物的特征衍射峰；当磁铁矿被金属铁粉(3%)替代后，中性焙烧产品中却含有铁橄榄石和铁尖晶石以及共存相($\text{FeO} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) (图2)。鉴于某贫铁矿本身固有的特征(结晶水含量大)(见表1)，还原过程中，含结晶水矿物(如针铁矿、三水铝石和含水方钠石)开始脱水，使得团块孔隙度增加，这将有利于还原气体从颗粒的外表面向浮氏体-铁界面扩散；在1100~1150℃高温下进行还原时，碳化速度加快，加上原料中残存的碱金属氧化物(Na_2O)的触媒效应，使得 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ 相变速率相当快^[3]。由此看来某贫铁矿还原过程中，铁橄榄石(Fe_2SiO_4)和铁尖晶石(FeAl_2O_4)的生成过程主要可能是还原

过程中生成的金属铁首先被矿石中的残氧氧化成 FeO ，进而扩散至固态反应物界面的固相反应过程。依次按下式表示：

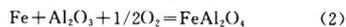
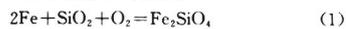


图3和图4为其它条件相同，还原温度分别为950℃和1050℃时，贫铁矿煤基直接还

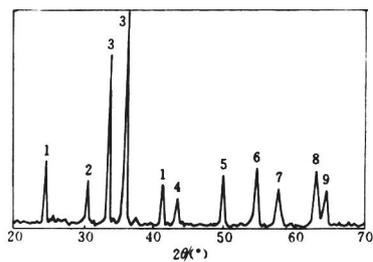


图2 配入还原铁粉贫铁矿中性焙烧样粉晶X射线衍射曲线
($T = 1100\text{℃}$, $t = 30\text{min}$)

- 1— $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 2— Al_2SiO_5 ; 3— Fe_2O_3 ;
- 4— Fe_3O_4 ; 5— SiO_2 ; 6— $\text{Fe}_3(\text{Si, Fe})_2\text{O}_7(\text{OH})_4$;
- 7— Fe_2SiO_4 ; 8— $\text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_2$; 9— FeAl_2O_4

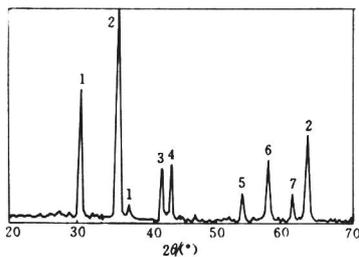


图1 配入磁铁矿贫铁矿中性焙烧样粉晶X射线衍射曲线

($T = 1100\text{℃}$, $t = 90\text{min}$)

- 1— $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$; 2— Fe_2O_3 ;
- 3— Al_2SiO_5 ; 4— NaFeO_2 ; 5— SiO_2 ;
- 6— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 7— $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

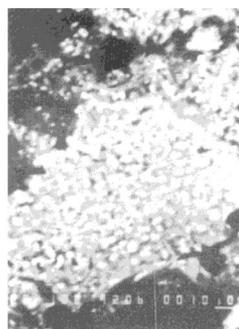


图3 950℃、60min 直接还原团块SEM照片
(抛光, $\times 1000$)

原焙烧团块的扫描电镜检测照片。电镜观察表明，还原过程中所生成的球状或类球状颗粒(亮白色)被絮状物(灰色)包裹，且球形颗粒尺寸随温度升高而增大；能谱分析结果表明，球状颗粒主要成分为金属铁(见图5)，絮状物主要成分是Al、Si、Fe，还有少量Na等(见图6)；物相分析结果表明，在球状颗粒中金属铁是主矿物，絮状物的主矿物有铁橄榄石和铁尖晶石以及由它们形成的共存相($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{FeAl}_2\text{O}_4 - 6\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}-\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$)等(见图7)。因此，贫铁矿煤基直接还原过程中

金属铁晶粒成核及晶核长大过程是还原铁向铁橄榄石和铁尖晶石界面扩散并在界面上生长的过程，亦即还原过程中生成的铁橄榄石和铁尖晶石充当了成核剂，使得金属铁晶粒成核位垒降低，成核速度加快(例如共存相 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{FeAl}_2\text{O}_4 - 6\text{Fe}$ 即为铁尖晶石界面上还原铁的集合体)；随着还原反应进行，铁橄榄石和铁尖晶石表面形成的金属铁层将还原剂同它们隔开，使得前者的还原变得更加困难。

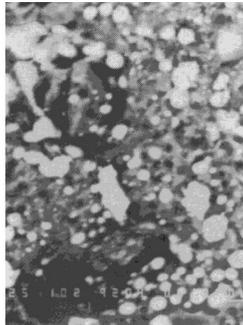


图4 1050°C、60min直接还原团块SEM照片
(抛光, ×1000)

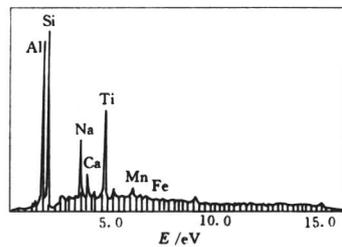


图6 图4中灰色絮状物的主要化学成份的光谱分析

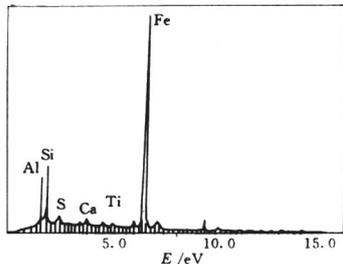


图5 图4中亮白色球状颗粒的主要化学成份的光谱分析

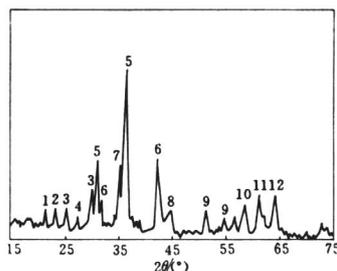


图7 贫铁矿煤基直接还原焙烧团块粉晶X射线衍射曲线

($T=1050\text{ }^\circ\text{C}$; $t=60\text{ min}$; 贫铁矿; 还原煤=85.78+14.22)
 1— $\text{NaAlAl}_2\text{O}_{11}$; 2— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$; 3— Fe_2SiO_4 ;
 4— $d-\text{Al}_2\text{O}_3$; 5— $\text{Na}(\text{Al}, \text{Fe})_{12}\text{O}_{19}$; 6— FeAl_2O_4 ;
 7— CaAl_4O_7 ; 8— $\text{Fe}-\text{FeAl}_2\text{O}_4$; 9— SiO_2 ;
 10— $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$; 11— $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 12— Fe

2.2 贫铁矿还原过程中的碱性氧化物效应

表2列出了不同碱性氧化物条件下铁橄榄石和铁尖晶石的最低还原温度。从中可以看出,添加碱性氧化物时,铁橄榄石和铁尖晶石的最低还原温度下降。这说明在配加碱性氧化物贫铁矿直接还原过程中存在碱性氧化物效应,即强碱性氧化物能从铁橄榄石和铁尖晶石中置换出FeO,使得贫铁矿的还原条件大为改善。且碱性氧化物改善还原条件的顺序是:

对于 Fe_2SiO_4 : $Na_2O > CaO > MgO$

对于 $FeAl_2O_4$: $Na_2O > MgO > CaO$

图8为外加白云石贫铁矿煤基直接还原焙烧样的粉晶X射线衍射曲线图。在还原焙烧过程中,白云石首先离解生成CaO和MgO,进而产生碱性氧化物效应,生成硅酸钙或硅酸镁以及钙长石或镁长石类化合物。因此,在图8上未呈现铁橄榄石和铁尖晶石的特征衍射峰。

图9所示是配入白云石贫铁矿还原焙烧团块的扫描电镜照片。配入白云石贫铁矿煤基直接还原过程中由于存在碱性氧化物效应,使得

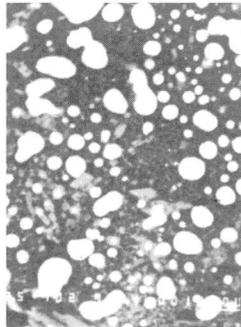
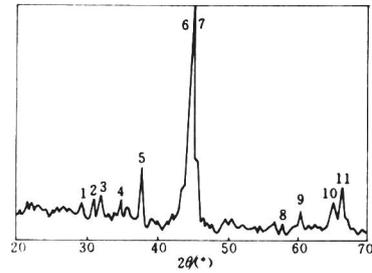


图8 配入白云石贫铁矿还原焙烧样粉晶X射线衍射曲线

($T = 1150\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 100\text{ min}$;
15%还原煤; 5%白云石)

1— $CaAl_2SiO_6$; 2— $Mg_2Si_2O_7$; 3— $CaSiO_3$;
4— $NaAl_3O_8$; 5— $NaCaAlSiO_4$; 6—Fe; 7— $MgFeAlO_4$;
8— Al_2O_3 ; 9— $Ca_2Al_2O_4$; 10—Fe; 11— $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

图9 配入白云石贫铁矿还原团块SEM照片
($1050\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min; 抛光, $\times 1000$)

表2 不同碱性氧化物条件下 Fe_2SiO_4 和 $FeAl_2O_4$ 的最低直接还原温度^[4]

固相产物	直接还原反应	温度/ $^\circ\text{C}$
Fe_2SiO_4	$Fe_2SiO_4 + 2C = 2Fe + SiO_2 + 2CO$	771
	$Fe_2SiO_4 + Na_2O + 2C = 2Fe + Na_2O \cdot SiO_2 + 2CO$	64
	$Fe_2SiO_4 + CaO + 2C = 2Fe + CaO \cdot SiO_2 + 2CO$	503
	$Fe_2SiO_4 + MgO + 2C = 2Fe + MgO \cdot SiO_2 + 2CO$	667
$FeAl_2O_4$	$FeAl_2O_4 + C = Fe + Al_2O_3 + CO$	873
	$FeAl_2O_4 + Na_2O + C = Fe + Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO$	25
	$FeAl_2O_4 + CaO + C = Fe + CaO \cdot Al_2O_3 + CO$	668
	$FeAl_2O_4 + MgO + C = Fe + MgO \cdot Al_2O_3 + CO$	676

由铁橄榄石和铁尖晶石构成的絮状物(图中灰色部分)部分或完全消失。因此,在二次电子背散射图象很少出现 Fe、Al、Si 集合体,即铁晶粒和渣相间存在有明显的分界面,如图 10 所示。

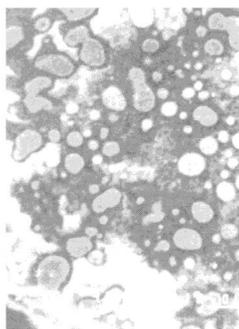


图 10 配入白云石贫铁矿还原团块的二次电子背散射图象

(1 050 C, 60 min; 抛光, $\times 1 000$)

3 结论

(1) 贫铁矿煤基直接还原过程中,铁橄榄石和铁尖晶石的生成过程主要可能是还原过程生成的金属铁先被矿石中残余氧化成 FeO,进而扩散至固态反应物界面的固相反应过程。

(2) 还原过程中生成的铁橄榄石和铁尖晶石充当了成核剂,使得金属铁晶粒成核位垒降低;同时,铁橄榄石和铁尖晶石表面形成的金属铁层将还原剂同它们隔开,使得前者的还原变得更加困难。

(3) 还原过程中存在碱性氧化物效应,即强碱性氧化物(如 Na_2O 、 CaO 、 MgO)能从铁橄榄石和铁尖晶石中置换出 FeO 以提高 FeO 的活度,使得贫铁矿的还原条件大为改善。

参考文献

- 1 孙宗毅. 矿冶工程, 1992 年增刊, 9-20.
- 2 王 俊等译. 相图集. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- 3 金国庭, 孙宗毅. 矿冶工程, 1992 年增刊, 215-218.
- 4 梅贤恭. 中南工业大学博士论文, 1993.

(上接 41 页)

显然, $\sigma_2 < \sigma_1$ 。

线性模型的仿真结果较简化模型好是因为在研究过程中,线性模型的仿真算法采用的是四阶龙格-库塔法;而简化模型因其非线性的因素,仿真算法采用的是欧拉法。众所周知,对同样的输入量,四阶龙格-库塔法的求解精度远高于欧拉法。其它原因则尚待查明。

综上所述,线性模型较接近于原模型,说明用它来代替原模型寻优是可行的,且有较高的精度,这正是我们所期望的。

3 结论

(1) 可用线性模型来代替原模型。由此线性模型可得到炉内蒸发系统各段合金液的含

Pb 量及温度分布,以便操作人员及时了解炉内动态作业状况。故所获线性模型仍属机理模型,它揭示了炉子的内在运行规律。

(2) 有了此线性模型,为下一步寻优工作的开展奠定了理论基础。

参考文献

- 1 冯丽辉. 见:中国科协首届青年学术年会执行委员会编,首届中国科协青年学术年会论文集工科分册上册. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- 2 冯丽辉, 陈 雯. 见:第三届全国青年冶金学术会议暨国家自然科学基金委员会冶金学科第二届青年学术研讨会论文集. 昆明, 1994.
- 3 李国平等编. 数学模型与工业自动控制第一卷总论与模型的建立. 武汉: 湖北人民出版社, 1978.