

鲕状赤铁矿深度还原过程中铁颗粒的长大特性

李国峰, 韩跃新, 高 鹏, 孙永升

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:采用深度还原技术处理鲕状赤铁矿, 还原产品中铁颗粒的粒度是影响分选指标的关键。通过扫描电子显微镜测试技术, 对还原产品中铁颗粒的微观形貌进行分析, 进而考察还原条件对铁颗粒长大特性的影响。结果表明, 升高还原温度能够促进鲕状结构的破坏、增加还原物料的流动性, 有利于铁颗粒的长大; 随着还原时间的延长, 铁颗粒的形成及长大过程可分为还原成核、深度还原和颗粒粗化三个阶段; 增大 C/O 摩尔比使铁氧化物与还原剂的接触更加充分, 促进金属铁的生成, 并逐渐长大为铁颗粒。

关键词: 鲕状赤铁矿; 深度还原; 金属铁; 颗粒形貌; 长大特性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.04.009

中图分类号: TD 925.7 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2015)04-0035-04

我国鲕状赤铁矿资源储量丰富, 已探明储量约 40 亿 t, 远景储量超过 100 亿 t^[1]。该矿具有原矿铁品位低(35% ~ 50%)、赤铁矿与石英和鲕绿泥石等脉石矿物形成同心环状结构、铁矿物结晶粒度微细难以单体解离等特点, 是典型的复杂难选矿石^[2]。孙永生等^[3]对鲕状赤铁矿的矿石性质进行分析, 认为采用传统选矿方法难以有效回收该矿石中的铁, 而采用选冶联合工艺更为合理。

近年来, 采用深度还原技术处理复杂难选矿石取得了极大地进展, 也为鲕状赤铁矿的开发利用提供了广阔的前景^[4-6]。在鲕状赤铁矿深度还原过程中, 铁氧化物按 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 的顺序直接还原为金属铁, 金属铁聚集长大为一定粒度的铁颗粒并与脉石矿物形成共生关系^[7-8]。对还原产品进行磨矿, 实现铁颗粒从脉石矿物中解离, 经弱磁选即可获得铁品位和铁回收率均大于 90% 的深度还原铁粉^[9-10]。本文对不同还原条件下, 铁颗粒的长大特性进行研究, 以期对鲕状赤铁矿深度还原工艺参数的选择及后续的磨矿、磁选工艺的确定提供理论依据。

1 试验原料和试验方法

1.1 试验原料

试验所用高磷鲕状赤铁矿取自湖北, 原矿化学成分和 X 射线衍射分析分别见表 1 和图 1。

表 1 原矿化学成分分析/%

Table 1 Chemical composition of the raw ore

TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
42.21	4.31	21.80	5.47	4.33	0.59
P	S	TiO ₂	K	Mn	
1.31	0.13	0.19	0.41	0.20	

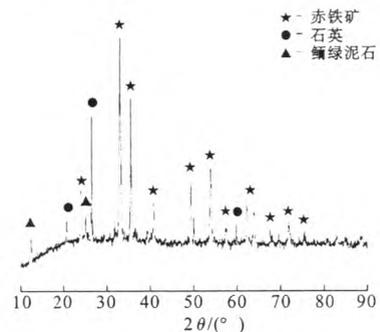


图 1 原矿 X 射线衍射分析

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the raw ore

由表 1 可知, 矿石铁品位为 42.21%, 其他成分主要为 SiO₂ 21.80%, Al₂O₃ 5.47%, CaO 4.33%。

收稿日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51134002); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (No. N140106001)

作者简介: 李国峰 (1987-), 男, 博士研究生, 主要从事复杂难选矿产资源的高效分选及利用。

图 1 表明,矿石中 有用矿物为赤铁矿,主要脉石矿物为石英和绿泥石等。

试验所用还原剂为煤粉,取自吉林。煤粉工业分析见表 2,表明煤粉中固定碳含量为 67.83%,灰分和挥发分含量分别为 18.45% 和 12.02%,有害杂质硫的含量较低,为 0.028%。

表 2 煤的工业分析/%

Table 2 Proximate analysis of the coal

固定碳	挥发份	灰分	水分	S
67.83	18.45	12.02	1.48	0.028

1.2 试验方法

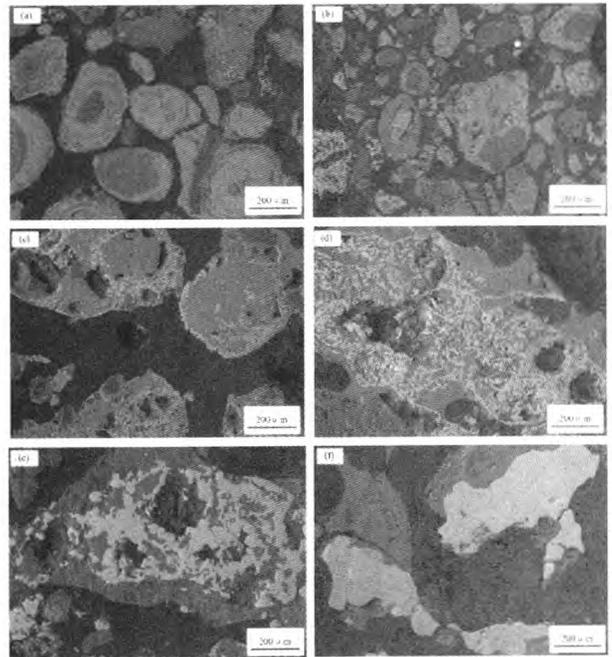
鲕状赤铁矿和煤粉分别破碎,用 2 mm 的标准筛进行筛分,筛上部分返回破碎,至全部通过 2 mm 筛孔。将原矿和按设定的 C/O 摩尔比(煤粉中的 C 与铁氧化物中的 O 的摩尔比)配入的煤粉混匀后装入刚玉坩埚中备用。试验设备为 KSL-1400X 型轨道箱式炉,其加热元件为硅碳棒,炉膛温度由 S 型单铂铑热电偶测量,并由 708P 智能温度调节仪自动控制,精度为±1 K。当炉膛温度升至设定温度时,将坩埚放入炉膛内,到指定时间取出坩埚进行水淬得到还原产品。将还原产品与冷杉树脂均匀混合,经研磨抛光制作成光片,采用日立 S-3400N 扫描电子显微镜观察不同还原条件下铁颗粒的微观形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 还原温度的影响

还原时间 50 min、C/O 摩尔比 2.0 条件下,还原温度对铁颗粒形貌的影响见图 2。图 2(a)中,还原产品基本保持着原矿的鲕状结构,个别鲕粒的结构变得疏松,出现了细小的裂纹。还原产品中有细小的铁颗粒(白色)出现,主要分布在鲕状结构的边缘或裂缝周围。图 2(b)中,还原产品中已经不存在具有完整鲕状结构的鲕粒,鲕粒结构尚未完全破坏,但变得疏松,裂纹变宽甚至出现孔洞。还原产品中铁颗粒的数量有所增加。图 2(c)中,只能看到鲕粒的轮廓,鲕粒的内部结构已被完全破坏。鲕粒边缘铁颗粒的数量进一步增加,并聚集成为链状。图 2(d)中,还原产品中已经不存在鲕粒的轮廓,此时铁颗粒明显增多,在脉石矿物中呈较为均匀的分布,从铁颗粒截面尺寸来看,铁颗粒的粒度没有明显变化。图 2(e)中,铁颗粒截面尺寸明显变大,并形成互联,铁颗粒与脉石矿物交错分布。图 2(f)中,铁颗粒截面

尺寸进一步增大,铁颗粒中包裹的脉石矿物极少。



(a)-1000℃;(b)-1050℃;(c)-1100℃;
(d)-1150℃;(e)-1200℃;(f)-1250℃

图 2 不同还原温度的还原产品的 SEM 图像

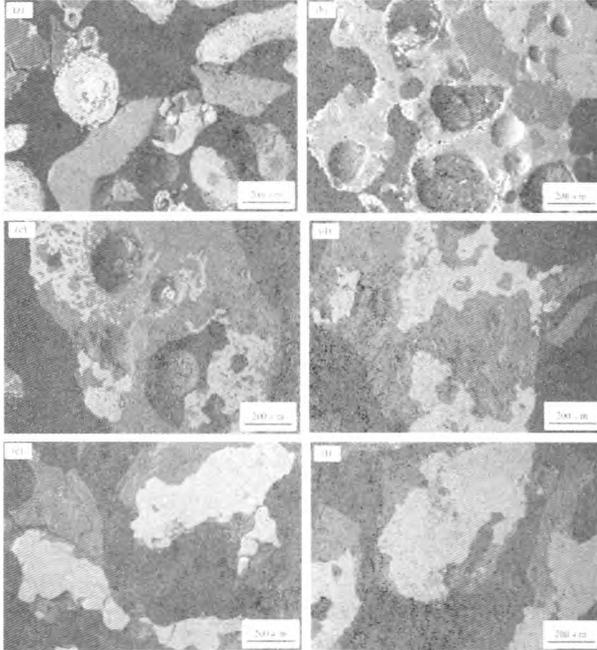
Fig. 2 SEM image of reduction products at different temperatures

图 2 结果表明,还原温度是影响铁颗粒形成及长大的关键因素。还原温度为 1000 ~ 1050℃ 时不足以完全破坏鲕粒的结构,致使鲕粒内部的铁氧化物与还原剂不能充分接触,只有鲕粒边缘或裂缝处有少量的铁氧化物被还原为铁颗粒。在 1100℃ 条件下,鲕粒的内部结构完全破坏,在一定程度上促进了金属铁的生成。还原温度为 1150 ~ 1200℃ 时,还原物料发生微融,促进了铁氧化物与还原剂的接触,还原产品中金属铁的含量明显增加。还原温度升高至 1250℃,还原物料的流动性增加,铁氧化物的还原更加充分且金属铁的迁移扩散活跃,形成了粒度较大的铁颗粒。

2.2 还原时间的影响

还原温度 1250℃,C/O 摩尔比 2.0 的条件下,还原时间对铁颗粒形貌的影响见图 3。图 3(a)中,鲕粒的鲕状结构变得疏松,同时出现裂缝。还原产品中的铁颗粒主要分布在鲕粒的边缘和裂缝周围。图 3(b)中,鲕粒的结构已完全破坏,且还原产品中不存在完整的鲕粒轮廓,只有部分鲕粒尚未完全融合。随着还原产品中铁颗粒数量的增加,部分铁颗

粒聚集成为链状。图3(c)中,鲕粒轮廓已完全消失,从铁颗粒截面尺寸来看,金属铁的生成及铁颗粒长大速度加快,此时金属铁与脉石矿物呈交错分布。图3(d)中,铁颗粒出现了聚集,铁颗粒中包裹的脉石明显减少。图3(e)、3(f)中,铁颗粒仍保持着聚集的趋势,截面尺寸逐渐增大。



(a)-10 min; (b)-20 min; (c)-30 min;
(d)-40 min; (e)-50 min; (f)-60 min

图3 不同还原时间的还原产品的SEM图像

Fig. 3 SEM image of reduction products at different reduction time

图3结果表明,鲕状赤铁矿深度还原过程中,随着还原时间的延长,铁颗粒的形成及长大过程可分为还原成核、深度还原和颗粒粗化三个阶段^[4]。

还原成核(0~10 min):随着鲕粒内部结构逐渐破坏并形成裂缝,鲕粒表面和裂缝周围的铁氧化物还原剂的作用下形成微细的铁颗粒,成为铁颗粒长大的晶核。

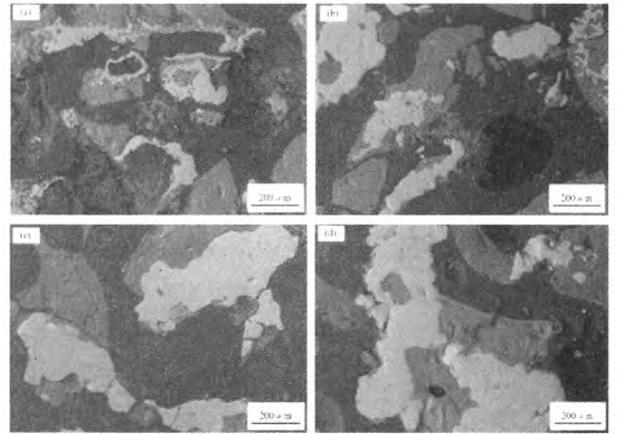
深度还原(10~40 min):该阶段鲕粒结构被完全破坏,鲕粒之间发生融合,还原物料中铁矿物还原成金属铁的速度加快,新生成的金属铁不断增加。由于新生成的金属铁出现在原始铁矿物的晶格接点上,未能按自身晶格排列,具有极强的活性,因此逐渐向初始形成的铁晶粒迁移,并以其为晶核聚集。

颗粒粗化(40~60 min):该阶段矿石中绝大部分铁氧化物已经被还原为金属铁。由于粒度小的铁

颗粒比粒度大的铁颗粒比表面能高,小颗粒表面的金属铁不断向大颗粒表面迁移,导致小颗粒逐渐缩小消失,大颗粒则不断聚集长大。

2.3 C/O 摩尔比的影响

还原温度 1250℃、还原时间 50 min 条件下,C/O 摩尔比对铁颗粒形貌的影响见图4。不同 C/O 摩尔比条件下,还原产品中均未出现原矿的鲕状结构。图4(a)中,铁颗粒主要呈边缘分布。图4(b)中,部分金属铁长大为一定粒度的铁颗粒,部分金属铁与脉石矿物交错分布。图4(c)、4(d)中,金属铁截面尺寸呈增大的趋势,铁颗粒进一步长大。



(a)-0.5; (b)-1.0; (c)-2.0; (d)-3.0

图4 不同 C/O 摩尔比还原产物的SEM图像

Fig. 4 SEM images of reduction products at different C/O molar ratio

图4结果表明,C/O 摩尔比对鲕状结构的破坏影响不大,但是对铁氧化物的还原及铁颗粒的长大影响较为明显。C/O 摩尔比较低时,铁氧化物未能完全反应,造成金属铁颗粒较为细小。随着 C/O 摩尔比增加,铁氧化物与还原剂的接触更加充分,因此铁氧化物能较完全的还原为金属铁,并逐渐长大为铁颗粒。

3 结 论

(1) 还原温度是影响铁颗粒长大的关键因素。升高还原温度能够破坏矿石的鲕状结构,增加还原物料的流动性,从而促进铁氧化物的还原和金属铁的迁移扩散,进而增大铁颗粒的粒度。

(2) 延长还原时间有利于铁颗粒的形成及长大。随着还原时间的延长,铁颗粒的形成及长大过程可分为还原成核、深度还原和颗粒粗化三个阶段。

(3) C/O 摩尔比对铁颗粒长大的影响较为明显。铁颗粒的 C/O 摩尔比较低时,铁氧化物未被完全还原,造成金属铁颗粒较小。随着 C/O 摩尔比增加,铁氧化物与还原剂充分接触,铁氧化物的还原更加完全,有利于长大铁颗粒。

参考文献:

- [1] Yu Y F, Qi C Y. Magnetizing Roasting Mechanism and Effective Ore Dressing Process for Oolitic Hematite Ore[J]. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition, 2011, 26(2): 177-182.
- [2] Li G H, Zhang S H, Rao M J, et al. Effects of sodium salts on reduction roasting and Fe-P separation of high-phosphorus oolitic hematite ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 124: 26-34.
- [3] 孙永升, 韩跃新, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿石工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(12): 1773-1777.
- [4] Gao P, Sun Y S, Ren D Z, et al. Growth of metallic iron particles during coal-based reduction of a rare earths-bearing iron ore [J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2013, 30(1): 74-78.
- [5] Li Y J, Sun Y S, Han Y X, et al. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 3428-3433.
- [6] 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.
- [7] 高鹏, 孙永升, 邹春林, 等. 深度还原工艺对铁颗粒粒度影响规律研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(5): 817-820.
- [8] Sun Y S, Gao P, Han Y X, et al. Reaction behavior of iron minerals and metallic iron particles growth in coal-based reduction of an oolitic iron ore [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 2323-2329.
- [9] Li K Q, Ni W, Zhu M, et al. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(8): 9-13.
- [10] 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.

The Growth Characteristics of Iron Particle during Coal-based Reduction of Oolitic Hematite Ore

Li Guofeng, Han Yuexin, Gao Peng, Sun Yongsheng

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: When coal-based reduction technology is used for oolitic hematite, the iron particle size in reduction products is the key to influence the separation indexes. As the microstructure of iron particle was tested by the scanning-electron microscope, the effect of reduction conditions on the growth characteristics of iron particle was analyzed. The results indicate that the destruction of oolitic structure and the fluidity of reduction materials were promoted with increasing reduction temperature, which were conducive to the growth of iron particle. With the extension of reduction time, the growth process of iron particle can be divided into metallic iron grain formation, iron oxide reduction and metallic iron assembly, and metallic iron particle growth three stages. Furthermore, the contact between iron oxide and reductant was more efficient with increasing C/O molar ratio, which promoted the generation of metallic iron and the growth of iron particle.

Keywords: Oolitic hematite; Coal-based reduction; Metallic iron; Particle morphology; Growth characteristics