

高铁铝土矿直接还原过程热力学分析

任中山, 曹志成, 薛 逊

(北京神雾环境能源科技股份有限公司, 北京 102200)

摘要:高铁铝土矿由于自身特质,铁铝分开提取较为困难,大量研究表明直接还原—磁选工艺可有效分离铁铝,其关键所在是提高铁的金属化率及铁晶粒的长大。本文着重对高铁铝土矿直接还原过程中反应的热力学进行分析,搞清楚还原过程中可能生成的难以还原的含铁矿物,并针对其还原特性提出相应的提高铁金属化率及有助于铁晶粒长大措施。

关键词:铝土矿;铁;直接还原;热力学;金属化率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.025

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0111-04

我国广西、贵州、河南等地储藏有大量铝土矿,为高铁型铝土矿,其中铁铝质量比大于1、铝硅质量比小于3,不适合用作拜耳法生产氧化铝的原料。为实现高铁铝土矿中各组分的有效分离和利用,国内外先后提出选矿法^[1-3]、碱浸法^[4]、熔炼法^[5-6]、生物法^[7-9]和直接还原法^[10-12]等生产工艺,但由于资源禀赋较差,至今未能得到有效利用。铁的氧化物是铝土矿中的主要杂质之一,不利于铝土矿的利用。然而Fe₂O₃在烧结过程中的行为与Al₂O₃非常相似,与Na₂CO₃反应生成铁酸钠,溶出时也能进入溶液,这既消耗较多的Na₂CO₃,也降低了溶出液中铝酸钠的浓度。此外,铁含量过高对氧化铝的溶出不利,赤泥的沉降困难。因此,将铝土矿中的铁预先分离出来,铁和铝分开提取能够高效利用铝土矿。

直接还原法一般是以煤粉为还原剂,将铝土矿中的铁预先还原出来,实现铁与铝预分离,进而提高铝土矿中铝的品位。目前,有关铝土矿直接还原预分离铁过程的热力学分析还少有报道,为弄清楚其还原过程及提高铁金属化率的影响因素,对其还原过程热力学进行详细分析尤为重要。

1 热力学分析与讨论

铝土矿的直接还原过程:将铝土矿和还原剂按

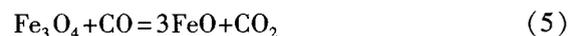
照一定的比例称量,混合均匀后造球,然后置于1000~1350℃范围内进行还原焙烧,然后再经磁选或熔分过程使铁和铝进行分离;或者在还原过程中配加足量的Na₂CO₃,使其与氧化铝反应生产铝酸钠,还原后直接溶出提取铝。

1.1 铁氧化物与C反应

铁氧化物与碳的直接还原反应是提取铁的基础反应,在温度大于570℃时,Fe₂O₃的还原为逐级还原,具体反应如下:



造好或压好的球团在还原过程中,由于还原后产物有气体的生产,气体会通过球团的孔隙扩散到球团外部,因此在扩散过程中,生产的CO在与铁氧化物接触时,还可能发生间接还原反应(4)~(6),一般配碳较足,故间接还原对铁还原的贡献仅占很小的一部分。在高温下,短时间内还原生产大量气体,气体体积会急剧膨胀,如果球团自身强度较差或者孔隙较少,会造成球团的开裂甚至粉化,会导致还原度下降,金属化率降低。



收稿日期:2016-02-17

作者简介:任中山(1986-),男,博士,长期从事固废资源综合利用及转底炉直接还原技术研究。



1.2 氧化物间的反应行为

氧化物间的反应行为对铁金属化率的提高有着重要影响,尤其是脉石成分和还原的铁氧化物反应生成难以被还原的物质,阻碍了还原的进一步进行。因此,考察氧化物间的反应也是必要的。铝土矿中常见成分主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 MgO , MgO 本身

容易固溶到铁氧化物中,且固溶度较高,致使这一部分的铁难于被还原。相关研究表明 Mg 容易在矿粉未反应核处富集,妨碍反应物的扩散接触,不利于铁金属化率的提高^[13]。然而,一般铝土矿中 MgO 含量很低,对金属化率的影响较小。

还原过程中,随着铁氧化物的还原,还有伴随着复杂的化学反应发生,主要反应见表1。

表1 铁氧化物与脉石成分之间的反应

Table 1 Reaction between iron oxides and gangue

化学反应方程式	ΔG_T^0 -T 方程式/($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	温度范围/K	公式序号
$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	$\Delta G_T^0 = -33231 + 15.26T$	298-1800	(7)
$\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = -30172.2 + 9.3T$	847-1650	(8)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_5$	$\Delta G_T^0 = 3483.3 - 4.9T$	973-1573	(9)
$\text{FeO} + \text{TiO}_2 = \text{FeTiO}_3$	$\Delta G_T^0 = -155588.1 + 181.3T$	973-1573	(10)
$2\text{FeO} + \text{TiO}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	$\Delta G_T^0 = -38260.0 + 3.1T$	573-1173	(11)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = \text{Al}_2\text{TiO}_5$	$\Delta G_T^0 = -2667.86 - 13.33T$	600-2000	(12)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (蓝晶石)	$\Delta G_T^0 = -8469.3 + 9.0T$	298-1696	(13)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (硅线石)	$\Delta G_T^0 = -4463.8 - 0.9T$	298-1696	(14)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (红柱石)	$\Delta G_T^0 = -6786.1 - 0.6T$	298-1696	(15)
$3/2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 3/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G_T^0 = 12764.7 - 16.7T$	298-1696	(16)

在 400 ~ 1600 K 的温度范围内浮士体能够与 SiO_2 、 Al_2O_3 结合形成难以还原的铁橄榄石和铁铝尖晶石,且铁氧化物还能与 TiO_2 反应生成还原路径较长的钛铁矿物。煤基直接还原为还原气氛,排除反应(9)的发生,温度升高能够抑制这些橄榄石的生成,同时提高反应速率。温度的升高也会造成硅铝氧化物多元系渣相形成,多元渣系熔点较低,首先在球团表面温度较高的地方熔化结壳,会阻碍了反应气体的逸出,进而使球团还原变差,降低金属化率。

2 提高金属化率的措施

(a) 控制矿粉粒度,配加适当过量的碳。

由于高铁三水铝石型铝土矿中铁矿物与铝矿物嵌布粒度极细,且相互胶结,大部分矿物结晶较差,部分呈胶态,类质同象现象明显,嵌布关系极为复杂,使得部分铁氧化物不易被还原。铁氧化物的还原主要是直接还原,还伴随着很小部分的间接还原,这些固固反应或者气固反应都需要足够的接触面积。因此,将矿粉和煤粉磨细有助于铁的还原,同时添加过量碳保证一定的还原性气氛,防止二次氧化。

(b) 控制温度,使反应处于较优的热力学条件。

提高反应温度使反应(7)、(8)、(10)、(11)的自由能降低,对生产难以还原或者还原路径较长的矿物有一定的抑制作用。但温度升高,脉石成分之间在高温下也容易生产低熔点的复合矿物,造成球团表面熔化,对还原不利,同时还会造成与炉底耐火材料间反应,侵蚀耐火材料。故应对球团中脉石成分的熔点进行估算,合理选择反应温度,最好将温度控制在球团的软熔温度之下。

(c) 添加适量的 CaO 或石灰石,抑制 SiO_2 、 Al_2O_3 和 FeO 之间的反应,减少难以还原矿物的生成。

通过反应(17)和(18)可知, CaO 能够结合铁氧化物,并且碱性的 CaO 和 Al_2O_3 、 TiO_2 及酸性的 SiO_2 间反应的自由能更负,即这些反应优先发生,这样可减少 FeO 与脉石再反应生成难于被还原的矿物。由反应(7)和(8)可知, FeO 和 SiO_2 、 Al_2O_3 之间可以反应生成难以还原矿物,不利于铁和铝的分离。在 1000K 以上反应(27)和(28)的自由能为负值,即 CaO 的加入能够与难还原矿物反应,使 FeO 释放出来,变得易于还原,有利于金属化率的提高。

表2 氧化钙与其他氧化物间的反应

Table 2 Reaction between CaO and other oxides

化学反应方程式	ΔG_T^0 -T 方程式/J/mol	温度范围/K	公式序号
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = -19179.9 - 11.1T$	298-1489	(17)
$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = -40866.7 - 9.3T$	298-1723	(18)
$\text{CaO} + \text{TiO}_2 = \text{CaTiO}_3$	$\Delta G_T^0 = -75905.83 - 9.49T$	600-2000	(19)
$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = -9.9 - 28.4T$	298-1808	(20)
$12/7\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 12/7\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = 318.3 - 44.5T$	298-1800	(21)
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = -15871.5 - 18.1T$	298-1878	(22)
$1/2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1/2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = -6667.2 - 13.8T$	298-2023	(23)
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G_T^0 = -89822.9 - 0.3T$	298-1817	(24)
$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G_T^0 = -111011.9 - 11.3T$	298-1800	(25)
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\beta)$	$\Delta G_T^0 = -125875.1 - 6.7T$	298-2403	(26)
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{FeO}$	$\Delta G_T^0 = -75997.34 - 29.82T$	298-1600	(27)
$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	$\Delta G_T^0 = 14847.08 - 28.15T$	298-1800	(28)

此外,由于 CaO 的引入,会与硅铝等氧化物形成低熔点的多元渣系,有利于金属铁的扩散聚集,进而使铁晶粒的长大,和脉石成分分离。然而在添加石灰石时,由于碳酸钙的分解会带走一部分热量,且分解释放出的 CO_2 受热膨胀会形成一定的内应力,因此加入量需控制适当。

(d) 添加适量的碳酸钠。碳酸钠能结合 SiO_2 和 Al_2O_3 生成硅酸钠和铝酸钠,一定程度上减少了铁橄榄石和铁铝尖晶石的生成,对提高金属化率有利。

表3 氧化钠与其他氧化物间的反应

Table 3 Reaction between Na_2O and other oxides

化学反应方程式	ΔG_T^0 -T 方程式/($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	温度范围/K	公式序号
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	$\Delta G_T^0 = 72752.1 - 165.4T$	298-2000	(29)
$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	$\Delta G_T^0 = 239100.8 - 319.8T$	298-2000	(30)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$\Delta G_T^0 = 125296.5 - 171.4T$	298-1618	(31)
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{FeO}$	$\Delta G_T^0 = -219728.7 - 25.7T$	298-1400	(32)
$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{FeO}$	$\Delta G_T^0 = -260143.0 - 13.9T$	298-1400	(33)
$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	$\Delta G_T^0 = -145306.6 - 18.0T$	298-1400	(34)

还原过程中钠盐参与反应,加速了 Na-Al-Si 三元氧化物或者二元系渣液相物质的形成,有利于铁氧化物的还原和铁晶粒的聚集长大^[16]。但碳酸钠高温下分解,分解出的 CO_2 还能与未参与还原的 C 反应,这些反应会吸收一部分热量,同时消耗了部分还原剂,对铁金属化率的提高不利,故碳酸钠的加入量需要控制,一般在矿石重量的 10% 以内。

(e) 在压球和造球过程中,添加一定量的有机粘结剂。有机粘结剂的加入本身可以提高生球强度,此外在高温逐渐还原过程中,发生分解在球团内

在 800℃ 以上,碳酸钠自身还能快速分解生产 Na_2O ^[14],从方程(32)~(34)可以知,即使有铁橄榄石和铁铝尖晶石的生成, Na_2O 能将其中的 FeO 置换出来,有利于铁氧化物的进一步还原。此外,碱金属盐在碳还原铁氧化物的过程中一方面能够直接进入氧化铁晶格,使之发生畸变;另一方面提高碳的反应活性,加速了碳的气化反应的进行,从而间接促进铁氧化物的还原^[15]。

部形成微小气孔,增加反应气体逸出通道,有利于直接还原反应中产物气体的逸出,进而减少球团内部气体压力,以免球团破裂或粉化。

3 结 论

在高铁铝土矿直接还原过程中,间接还原反应较少,碳与铁氧化物的直接还原为铁金属提取的主要反应。由于矿中存在大量 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 等氧化物易于铁氧化物形成难以还原矿物,如铁橄榄石和铁铝尖晶石等,使得金属化率的提升受阻。针对

难以还原矿物形成的热力学及其特性进行分析,提出提高铁金属化率和促进铁晶粒长大措施:控制原料粒度,配加适当过量的碳;控制反应温度;添加助还原剂;成型时添加适量有机粘结剂等,可为高铁铝土矿的综合利用提高理论参考。

参考文献:

[1] 凌石生, 张文彬. 铝土矿反浮选脱硅药剂研究概述[J]. 国外金属矿选矿, 2008, 45(2): 20-24.

[2] 曾克文, 刘俊星, 周凯, 等. 低铝硅比铝土矿选矿试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2008(5): 1-4.

[3] 张云海, 吴熙群, 曾克文, 等. 铝土矿反浮选脱硅中 BK501 抑制剂的研制与应用[J]. 金属矿山, 2006(11): 41-44.

[4] 赵恒勤, 赵新奋, 胡四春, 等. 我国三水铝石铝土矿的矿物学特征研究[J]. 矿产保护与利用, 2008(6): 40-44.

[5] Schulze D G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethite and estimation of Al from them[J]. Clays and Clay Minerals, 1984, 32(1): 36-44.

[6] 李军旗, 张志刚, 徐本军, 等. 赤泥综合回收利用工艺[J]. 轻金属, 2009(2): 23-26.

[7] Natayauan K A, Modak J M, Anand P. Some microbiological aspects of bauxite mineralization and beneficiation[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1997, 14(2): 47-53.

[8] 盛艳玲, 张强, 王化军. 微生物絮凝剂絮凝铝土矿和石英的比较研究[J]. 金属矿山, 2006(10): 31-33.

[9] Papassiopi N, Vaxevanidou K, Paspaliaris I. Effectiveness of iron reducing bacteria for the removal of iron from bauxite ores[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(1): 25-31.

[10] 胡文韬, 王化军, 孙传尧, 等. 高铁铝土矿直接还原-溶出工艺研究[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(5): 506-511.

[11] 胡文韬, 王化军, 孙传尧, 等. 高铁铝土矿还原过程中的碱耗机理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(5): 1595-1063.

[12] 胡文韬, 王化军, 孙传尧, 等. 高铁铝土矿直接还原系统中的 Na_2CO_3 损失机制[J]. 金属矿山, 2012(1): 104-107.

[13] 郭宇峰, 游高, 姜涛, 等. 攀枝花钛铁矿固态还原行为[J]. 中南大学学报, 2010, 41(5): 1639-1644.

[14] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[15] 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.

[16] 黄柱成, 孙宗毅, 左文亮. 含铁赤泥还原分选机理探讨[J]. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(2): 156-162.

Modynamic Analysis of Direct Reduction of High Ferric Bauxite

Ren Zhongshan, Cao Zhicheng, Xue Xun

(Beijing Shenwu Environment and Energy Technology Co., Ltd., Beijing, China)

Abstract: Due to its own characteristics of high ferric bauxite, the separation of iron and aluminum becomes rather difficult. Many works have shown that the “direct reduction-magnetic separation” process can effectively separate iron and aluminum, the key problem of which is improving the metallization rate and grain size of iron. In this paper, the thermodynamic analysis of reactions during the direct reduction of high ferric bauxite was carried out, making it clear that iron bearing minerals which is difficultly reduced could be formed during the reduction process, and the measures, which is beneficial to improvement of the metallization rate and grain size of iron, was proposed according to the reduction characteristics of high ferric bauxite.

Keywords: Bauxite; Iron; Direct reduction; Thermodynamics; Metallization rate