

还原剂及脱磷剂对高磷鲕状赤铁矿直接 还原-磁选影响的研究进展

徐宏达, 孙体昌, 吴世超, 连宵宵, 韩文丽, 邓宗义

(北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要: 这是一篇矿业工程领域的文章。综述了还原剂及脱磷剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原的影响, 从煤和其他还原剂两个方面归纳了还原剂对高磷鲕状赤铁矿还原影响的研究现状, 从单一脱磷剂和组合脱磷剂两种使用方式总结了脱磷剂的研究进展。指出了高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选工艺存在的问题, 根据目前存在问题提出了未来针对高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选研究方向的建议。

关键词: 矿业工程; 还原剂; 脱磷剂; 高磷鲕状赤铁矿; 直接还原-磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.029

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0176-09

引用格式: 徐宏达, 孙体昌, 吴世超, 等. 还原剂及脱磷剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选影响的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 176-184.

XU Hongda, SUN Tichang, WU Shichao, et al. Research progress on the effects of reducing agents and dephosphorization agents on direct reduction-magnetic separation of high phosphorus oolitic hematite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 176-184.

高磷鲕状赤铁矿具有特殊的鲕状构造、嵌布粒度细、铁品位低、磷含量高等特点, 是难选冶的铁矿石种类之一^[1]。许多工艺处理后的精矿产品磷含量难以达到生产要求, 致使该类矿石还没有得到大规模的开发和利用^[2-3]。如: 焙烧-磁选-反浮选工艺^[4]可以获得铁品位、回收率以及磷含量分别为 60.53%、70.22% 和 0.32% 的铁精矿; 悬浮焙烧-磁选铁精矿工艺^[5]可以获得铁品位、铁回收率及磷含量分别为 59.36%、68.88% 及 0.30% 的精矿。尽管浸出工艺对降磷有一定的效果, 但酸浸工艺^[6-7]需要消耗大量的酸, 导致生产成本低、环境问题严重、所得到铁精矿利用率低。上述工艺不能破坏鲕粒结构, 致使精矿中磷的含量偏高, 难以获得满足工业生产的合格产品。

高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选技术是将冶金

与选矿方法相结合, 直接还原产品中主要为金属铁^[8]。该工艺可以改变矿石构造, 在获得良好质量的直接还原铁的同时, 可以使产品中的磷含量降低到 0.1% 以下, 具有资源利用率高、工艺方法简单、提铁降磷同步完成等优点。

直接还原技术为我国复杂难选铁矿石的开发利用提供了一种新的途径, 在一定程度上可以缓解我国钢铁行业所面临的难题, 对提高我国矿石自给率具有重要意义。近年来, 随着直接还原-磁选工艺的发展, 气基还原工艺在全球范围内占主导地位, 由于我国是一个天然气资源匮乏的国家, 发展气基还原不能依赖天然气, 但我国煤炭资源丰富, 所以国内主要以煤基还原为主^[9]。基于此, 本文主要从煤和其他还原剂两个方面归纳了还原剂对高磷鲕状赤铁矿的研究现状, 从单一脱

收稿日期: 2022-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51874017)

作者简介: 徐宏达 (1995-), 男, 硕士研究生, 从事难处理铁矿石及含铁固废资源化利用。

通信作者: 孙体昌 (1958-), 男, 教授, 博士研究生导师, 从事难处理铁矿石及含铁固废资源化利用。

磷剂和组合脱磷剂两种脱磷剂使用方式总结了脱磷剂的研究进展。

1 还原剂的影响研究

本文将高磷鲕状赤铁矿直接还原的还原剂分为两类，一类为煤，包括褐煤、烟煤、无烟煤等；另一类为除了煤以外的还原剂，包括气体还原剂、炭、高炉灰等。

1.1 以煤为还原剂

目前用于高磷鲕状赤铁矿直接还原的煤种类主要包括烟煤、褐煤、无烟煤等，其中，烟煤的灰分含量最高，褐煤的挥发分含量最高，无烟煤的固定碳含量最高^[10]。

李永利等^[11]研究了褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭对 TFe 和 P 含量分别为 42.46% 和 0.867% 的鄂西高磷直接还原提铁降磷的影响。结果表明，在不同温度下，褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭对直接还原铁的铁品位、铁回收率和磷含量影响趋势相同；不同温度、相同的煤用量的条件下，煤的种类主要对直接还原铁的铁品位影响明显，变质程度高的煤还原效果优于变质程度低的煤；相同温度、相同还原剂用量条件下，变质程度高的煤得到的直接还原铁的质量都高于变质程度低的煤。但无论是那种还原剂，都可以获得磷含量小于 0.1%、铁回收率 80% 的还原铁指标。

徐承焱等^[12-13]用钠盐为脱磷剂，研究了烟煤、无烟煤、褐煤等还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原的影响，同时也对比了焦炭和活性炭对高磷鲕状赤铁矿直接还原的效果。结果表明，在几种还原剂中，褐煤的直接还原同步脱磷的效果较好。煤中各组分对直接还原铁的影响不同，固定碳、挥发分对提高直接还原铁产品的铁品位和回收率有利，灰分对降低直接还原铁产品的磷含量不利；无论是那种还原剂，随着还原剂用量的增加，直接还原铁中的金属铁含量增加、浮氏体含量降低。不同用量和种类的还原剂所得直接还原产物 XRD 分析结果表明^[13]，还原剂用量为 10%~20% 时，以无烟煤和褐煤为还原剂的直接还原产品中的铝硅酸钠和石英的衍射峰增强；当还原剂用量为 20%~40% 时，以焦炭为还原剂的直接还原产品中的铝硅酸钠和石英的衍射峰增强。这是因为当还原剂用量为 10%~20% 时，挥发分较高

的无烟煤和褐煤产生 CO 的浓度较高，促进了直接还原产物中铝硅酸钠和石英的生成，当还原剂用量为 20%~40% 时，焦炭的灰分含量较高，灰分中的 SiO_2 和 Al_2O_3 部分参与了反应，导致铝硅酸钠含量增加。

曹允业等^[14]通过类高温干馏去除烟煤、褐煤中的挥发分，对比研究了烟煤、褐煤在有挥发分的条件下对鄂西高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧的影响。结果表明，煤中的挥发分和固定碳对提高直接还原铁的铁回收率有利，而且挥发分还可以抑制含铁脉石矿物的生成，提高直接还原铁金属化率的同时也会增加磷的含量。机理研究表明，挥发分和固定碳的共同作用可能是促使直接还原铁的铁回收率和磷含量发生变化的动力。并且以经过类高温干馏制备的煤所得到的直接还原产品组分与未经过类高温干馏制备的煤所得到的焙烧产品的成分相差很大，这也说明煤中的灰分也参与了还原反应过程。

Yu 等^[15]研究了褐煤、烟煤无烟煤和三种煤的粒度对高磷鲕状赤铁矿直接还原铁粉的影响，粗粒级 -0.9+0.6 mm、中粒级 -0.45+0.1mm、细粒级 -0.074 mm。结果表明，用粗粒级和中粒级煤时，烟煤和褐煤所得还原铁的铁回收率高于无烟煤，随着粒级的减小，回收率的差值也随之减小；采用反应活性高、粒度小的煤可以提高铁的回收率，但同时也会降低了还原铁产品的铁品位；出现上述结果的原因是还原气氛对直接还原过程影响，如果还原气氛过强，会形成极少的低熔点物质，形成的金属铁晶粒也会很小，这不仅会导致还原铁粉末铁品位降低，而且会降低铁回收率；如果还原气氛太弱，由于铁氧化物的还原受阻，直接还原铁的回收率下降；煤种和粒度对直接还原铁产品的磷含量的影响规律不明显。

综上所述，煤对高磷鲕状赤铁矿直接还原过程主要表现为以下三个方面：煤的种类的影响为不同还原剂中的固定碳、灰分、挥发分等含量不同，固定碳、挥发分有利于提高还原铁产品的铁品位和回收率，少数学者认为灰分对降低还原铁的磷不利。煤的用量的影响为煤用量过多，还原气氛太强会形成极少的低熔点物质，降低直接还原铁的回收率和品位；煤用量过少，还原气氛太弱致使铁氧化物的还原受阻，降低直接还原铁的回收率。煤的粒度的影响为煤的粒度过大或过小

都不利于还原的进行,适宜煤的粒级可以提高直接还原铁的质量。

1.2 除煤以外的还原剂

其他还原剂主要包括气体还原剂(生物质热解气)、生物炭及其他炭、高炉灰等,除生物质热解气外,生物炭及其他炭、高炉灰与煤相比,煤的挥发分比生物炭及其他炭、高炉灰高很多,大部分冶金学者多用生物炭或煤制炭进行高磷鲕状赤铁矿直接还原的研究,这些学者认为挥发分对直接还原过程影响很小,很多选矿学者用煤进行研究,这些学者认为挥发分有利于提高还原铁产品的铁品位和回收率,这也是冶金学者和选矿学者存在争议的地方。针对其他还原剂的研究,学者们进行了以下研究。

Huang 等^[16]比较了生物质热解气体(CO 、 H_2 、 CH_4)、焦油、焦炭对高磷鲕状赤铁矿直接还原金属化率的影响。结果表明,还原剂用量对直接还原铁影响明显,具体表现为,还原剂用量不足,会产生一些低熔点物质,如铁橄榄石,增加了铁的损耗降低了直接还原铁的质量;但过量的还原剂会阻碍了铁颗粒的聚集,并且在还原铁产品中产生大量的残余碳,造成还原剂的浪费。在还原温度 1100°C ,铁矿石:生物质质量比为 $1:0.6$,还原时间 55 min 的条件下,获得了金属化率 99.35% 的良好指标。

Tang 等^[17]用枣木为原料,在 673 K 的条件下碳化 2 h 后制成高挥发性木炭,对高磷鲕状赤铁矿进行了直接还原-磁选研究。结果表明,在温度 1373 K ,木炭混合比 0.8 ,还原时间 $10\sim 25\text{ min}$ 的条件下,含碳球团的金属化率达到 $80\%\sim 84\%$,残余碳含量为 $0.13\%\sim 1.98\%$,还原后磷主要以磷酸钙的形式存在于脉石矿物中。Tang 等发现,在熔分阶段,残余的碳含量会对铁水中磷含量有负面影响,当还原残余的碳含量的质量分数大于 1.0% 时,熔分后的铁水中磷的质量分数将大于等于 0.4% 。唐惠庆等^[18]也研究了枣木制备的生物炭中固定碳的物质的量 N_C 与矿中铁氧化物中氧的物质的量 N_O 之比对高磷鲕状赤铁矿直接还原金属化率的影响。结果表明,提高配入木炭量的增加有利于提高直接还原铁的高金属化率,当 $N_C/N_O=0.9$ 时,直接还原铁的金属化率可以达到 80% ,继续增加配入木炭量金属化率增加很小。在还原温度 1373 K ,生物质木炭加入比例 $N_C/N_O=0.9$,还

原气氛 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=1.0$,还原时间 $15\sim 25\text{ min}$ 的条件下,可以得到金属化率 $75\%\sim 80\%$ 和残碳质量分数 $0.69\%\sim 0.11\%$ 的金属化产品。

Tang 等^[19]采用在 1000°C 炭化 3 h 后的粉末炭粉和煤粉为还原剂,通过 FAATMELT 工艺研究了两种还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原提铁降磷的效果。结果表明,含碳球团的还原过程与还原剂的性质密切相关,含有 CO_2 高反应活性还原剂的含碳球团更适合 FAATMELT 工艺提铁降磷。Tang 等认为,还原初期还原剂会进行① $\text{C}+\text{CO}_2=2\text{CO}$;② $\text{Fe}_x\text{O}_y+\text{C}=\text{Fe}_x\text{O}_{y-1}+\text{CO}$;③ $\text{Fe}_x\text{O}_y+\text{CO}=\text{Fe}_x\text{O}_{y-1}+\text{CO}_2$ 等反应,还原初期快速反应归因于反应,释放了大量的 CO 和 H_2 等还原气体,并且挥发分含量高的还原剂有利于这一阶段反应的进行,随着反应的进行,反应①、③主导了还原过程。与矿石-煤型球团相比,含有 CO_2 高反应活性的矿石-木炭型球团更容易产生的较高的 CO 。

Cao 等^[20-22]对比高炉灰与烟煤、褐煤作为还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原的影响。高炉灰与烟煤、褐煤相比,挥发分低但灰分含量高,并且高炉灰中所含的固定碳与煤相似,均是无定形的碳。实验表明高炉灰作为还原剂是可行的,在较佳条件下可获得直接还原铁的 TFe 品位 91.88% 、回收率 88.38% 即磷含量 0.072% 的良好指标。结果表明,高炉灰还原过程中是直接还原的,即碳直接还原氧化铁($2\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{C}=4\text{Fe}+3\text{CO}_2$);高炉灰作为还原剂更有利于铁的回收,更有利于降低直接还原铁中的磷含量,并且随着高炉灰的用量增加,铁、磷分离效果越明显。而煤作为还原剂是间接还原的,即碳产生的一氧化碳对氧化铁进行还原($\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{CO}=2\text{Fe}+3\text{CO}_2$)。

针对其他还原剂,对直接还原过程的影响与煤的影响相似,包括还原剂的种类及用量。尽管气基还原工艺在全球范围内占主导地位,但国内对于高磷鲕状赤铁矿的气基还原多以煤制气或生物质制气的方式进行研究,而且高磷鲕状赤铁矿原矿直接进行还原还没有大规模工业的应用先例,这主要受限于经济条件不允许和还原设备处理量低。

2 脱磷剂的影响研究

磷在钢中以磷化铁的形式存在,对钢性能的

具体影响主要分为两方面：一方面，磷能提高易切削钢的切削性能；改善钢液的流动性，提高钢液的铸造性能；提高合金钢耐大气和海水的腐蚀能力；提高电工用硅钢的导磁率。另一方面，磷能恶化钢的焊接性能；降低钢的塑性和韧性，使钢产生冷脆性，即在低温条件下钢的冲击韧性明显降低。尽管磷对钢性能有利有弊，但是综合考虑磷在生产过程中是一种有害元素^[23]。高磷鲕状赤铁矿直接还原脱磷工艺是在还原过程中添加脱磷剂^[24]，抑制含磷矿物的还原，经磨矿磁选后可脱出大部分含磷脉石。针对脱磷剂的研究，目前主要集中于钠盐或钙盐，根据高磷鲕状赤铁矿直接还原添加的脱磷剂种类，本文主要从单一脱磷剂和组合脱磷剂两个方面进行综述。

2.1 单一脱磷剂

单一脱磷剂主要以钠盐、钙盐为主，针对单一脱磷剂在高磷鲕状赤铁矿直接还原中的应用，学者们主要进行了以下研究。

吴世超等^[25]用 CaCO_3 为脱磷剂对国外某高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选进行了脱磷的研究。结果表明，在没有 CaCO_3 的情况下进行还原会造成部分含磷矿物被还原成单质磷进入到金属铁中，致使还原产品中磷的含量偏高；加入 25% 的 CaCO_3 进行直接还原，可获得铁品位 94.27%、铁回收率 88.34% 及磷含量 0.077% 的良好还原铁指标。 CaCO_3 用量对粉状直接还原铁质量有明显的影响，随着 CaCO_3 用量的增加，铁品位先增加后基本不变，铁回收率先增加后下降，磷含量迅速下降。 CaCO_3 的加入抑制了含磷矿物的还原，并且使得磷在渣相中的分布与铁颗粒界限明显。Zhao 等^[26] 也研究了 CaCO_3 对鄂西高磷鲕状赤铁矿直接还原中的影响。结果表明，当 CaCO_3 用量从 0% 增加到 10% 时，还原产品中的磷含量从 0.32% 下降到 0.17%，随着 CaCO_3 用量的进一步增加，脱磷效果逐渐减弱。高磷鲕状赤铁矿中的磷主要以氟磷灰石的形式存在， CaCO_3 的加入抑制了氟磷灰石的还原，可后续的通过磨矿磁选去除。同时， CaCO_3 抑制了橄榄石的生成，降低了 FeO 的含量，使更多的 FeO 还原为金属铁。此外， CaCO_3 分解的 CaO 和 CO_2 促进还原气氛，但 CO_2 对铁氧化物还原的贡献非常有限，实际上 CaO 起着核心作用。在 10% 的 CaCO_3 用量下，可得到铁品位、

铁回收率磷含量分别为 94.51%、98.30% 以及 0.17% 的还原铁产品。

杨大伟等^[27-29] 对铁品位、磷含量分别为 43.65%、0.83% 的鄂西高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧进行了详细实验。在脱磷剂 NCP 用量 20% 的较佳实验条件下，可获得平均指标为铁回收率 88.91%、铁品位 90.09%、磷含量 0.06% 的直接还原铁。结果表明，脱磷剂不仅具有脱出磷的作用，而且也可以促进铁的还原。在还原过程中添加 NCP，可以使部分磷转化为易去除的可溶性磷酸盐，同时破坏鲕粒结构使铁相易与脉石矿物分离，提高直接还原铁产品中的铁品位和铁回收率。许言等^[30-32] 以 Na_2CO_3 为脱磷剂对尼日利亚某高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧-磁选降磷的机理进行了研究。在 Na_2CO_3 用量 20% 的情况下，获得了铁品位 90.44%、铁回收率 91.74% 和磷含量 0.057% 的直接还原铁，添加 Na_2CO_3 阻断了磷进入金属铁相，使含磷矿物存在于脉石矿物中，同时 Na_2CO_3 会与一部分含磷矿物反应生成可溶性的 Na_3PO_4 ，通过磨矿磁选可以有效脱出脉石矿物和 Na_3PO_4 ，最终使得还原铁产品中的磷含量降低。

Zhang 等^[33] 研究了不同氧化物对磷灰石的还原行为研究。结果表明， Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 均能促进磷灰石的还原，在 1200 °C 的条件下，气体脱磷主要发生在 10~20 min 之间，随着还原时间的进一步延长，被还原出的单质磷会进入到金属铁颗粒中，因此在降磷的工艺中必须严格控制还原温度以及使用脱磷剂抑制磷灰石的还原。Rao 等^[34] 通过热力学计算发现， $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ 在碳热的还原条件下需要超过 1600 K 的极高温度，而在 Al_2O_3 和 SiO_2 存在的条件下还原更容易进行。在脱磷剂 Na_2SO_4 的作用下， Al_2O_3 和 SiO_2 会与 Na_2SO_4 反应生成 NaAlSiO_4 ，使得氟磷灰石的还原变得更佳困难。当脱磷剂 Na_2SO_4 的用量超过与 Al_2O_3 和 SiO_2 反应的量时，会进一步与氟磷灰石反应生成在还原过程中稳定的 CaNaPO_4 ，说明了在添加脱磷剂 Na_2SO_4 的条件下，磷在脉石矿物中仍以磷酸盐的形式存在，而不是进入金属铁相中。

Li 等^[35] 对比了高磷鲕状赤铁矿在有无脱磷剂的条件下直接还原-磁选的效果。结果表明，在无添加剂还原的条件下，铁品位、磷含量由 48.96%、1.61% 到铁品位、磷含量分别为 85.10%、0.97%，

脱磷效果不明显；在添加脱磷剂硫酸钠 7.5% 和硼砂 1.5% 的条件下，获得了铁回收率、铁品位和磷含量分别为 92.50%、92.70% 和 0.09% 的良好脱磷指标。在无钠盐参与还原时，金属铁颗粒的大小为 10~20 μm ，并且与脉石关系密切。硫酸钠和硼砂的加入，金属铁颗粒的平均尺寸为 50 μm 。钠盐在还原过程中和 Al_2O_3 以及煤矸石形成了 NaAlSiO_4 ，这一过程导致鲕状结构的破坏、提高直接还原铁的还原和促进铁颗粒生长。Yu 等^[36]探究了 Na_2SO_4 作为脱磷剂对高磷鲕状赤铁矿煤基直接还原-磁选后的直接还原铁产品质量影响。结果表明， Na_2SO_4 的加入提高了脱磷的效果，增加了还原铁含量的同时也增加了还原产品的 S 含量。虽然通过增加焙烧时间以及提高焙烧温度可以在一定程度上降低还原产品的 S 含量，但其水平对炼钢来说仍然过高。因为 Na_2SO_4 的加入导致 FeS 的生成， FeS 在磁选过程中被氧化为含 Fe-S-O 物质，仍与金属铁嵌布紧密，难以通过磁选完全去除。因此 Yu 等认为硫酸钠不是高磷鲕状赤铁矿还原的适宜添加剂。

综上所述，在直接还原过程中添加脱磷剂可以破坏了高磷鲕状赤铁矿的鲕状结构，有效的抑制了含磷脉石的还原，同时一部分与含磷脉石反应生成可溶性盐，通过磨矿磁选获得磷含量较低的直接还原铁产品。

2.2 组合脱磷剂

针对组合脱磷剂，学者们主要从钠盐或钙盐的组合进行了研究。Li 等^[37-40]对铁品位 43.58%、磷含量 0.83% 的鄂西鲕状赤铁矿进行了直接还原-磁选的研究。在脱磷剂 NCP、TS 用量为 2.5%、20% 的条件下，可获得 TFe 品位 91.35%、铁回收率 85.12%、磷含量为 0.081% 的直接还原铁粉。结果表明，添加脱磷剂的作用机理是在氟磷灰石不发生还原的条件下，促进铁的复杂氧化物还原出金属铁，同时改善金属铁与脉石的解离条件。抑制磷灰石的还原是通过降低还原焙烧温度和减少还原剂用量来实现的。Xu 等^[41]采用 XRD、SEM 和 EPMA 对代号为 SY1 和 SY2 的钠盐脱磷剂对鄂西高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧除磷机理进行了研究。结果表明，铁品位从 43.65% 提高到 90.23%，磷含量从 0.82% 降到 0.06%，与不加脱磷剂的焙烧产物相比，脱磷剂的加入可以明显改变焙烧产物

的鲕状结构和矿物形貌，并且提高焙烧产物中有用矿物的解离度，影响后续的磨矿、磁选。脱磷剂在还原过程中，20% 的磷灰石与原矿中的 SiO_2 、 Al_2O_3 等发生还原反应，产生的单质磷随气体挥发，其余 80% 的磷以磷灰石的形式才留在焙烧产物中，并且通过磨矿磁选可以去除绝大部分焙烧产物中的磷灰石。

Han 等^[42-43]运用转底炉研究了高磷鲕状赤铁矿含碳球团直接还原过程中脱磷剂的作用机理。在不添加脱磷剂的条件下，直接还原铁的回收率和脱磷率相对较低，添加 8% 的 CaO 和 3% 的 Na_2CO_3 ，金属铁回收率和脱磷率分别达到 95.1% 和 94.0%。结果表明，脱磷剂 CaO 和 Na_2CO_3 与 SiO_2 的反应，导致了 SiO_2 的消耗，抑制了磷酸钙的还原。适量的 CaO 和 Na_2CO_3 用量可以强化脱磷，过量的脱磷剂会造成铁的回收率降低，具体表现为：过量的 CaO 会使铁颗粒之间的距离变大，影响铁颗粒的生长； Na_2CO_3 用量过量会分解产生的 Na_2O ， Na_2O 会与 SiO_2 、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 反应，形成低熔点的化合物，阻碍还原气体的内扩散。

Yu 等^[44]用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 为脱磷剂，对鄂西鲕状赤铁矿进行还原焙烧发现。在不添加添加剂的情况下，氟磷灰石还原为单质磷与金属铁形成固溶体， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入不仅能抑制氟磷灰石的还原，而且能促进赤铁矿的还原。 Na_2CO_3 可以促进铁与脉石的分离，同时也可以进一步抑制氟磷灰石的还原。在较佳条件下，磷以氟磷灰石的形式存在，可通过磨矿和磁选的方法去除。Cao 等^[45]用高炉粉尘作为还原剂，对比了高磷鲕状赤铁矿在有无脱磷剂的条件下直接还原产品的质量。结果表明，在不添加还原剂的条件下，直接还原铁的磷含量 0.2%；加入 1.5% 和 20% 的 Na_2CO_3 和 CaCO_3 ，可以获得磷含量 0.065% 的直接还原铁。结果表明， Na_2CO_3 、 CaCO_3 在直接还原过程种的作用机理是不同的。 Na_2CO_3 的主要作用是促进金属铁的还原和聚集，具体表现为 Na_2CO_3 可以取代还原过程中的 FeO ，使 FeO 被还原为金属 Fe 的形态，进而促进赤铁矿的还原，提高了直接还原铁的回收率。 CaCO_3 的主要作用是抑制氟磷灰石的还原，具体表现为在还原焙烧过程中 CaCO_3 分解的 CaO 与矿石中的石英、氟磷灰石反应形成固溶相，从而降低直接还原铁中磷的含量。

Yu等^[46]通过FactSage软件分析了高磷鲕状赤铁矿煤基还原的热力学过程发现, SiO_2 和 Al_2O_3 和Fe的存在, 使碳对氟磷灰石的最小热力学还原温度降至约850℃; C/O比过高导致氟磷灰石还原比率增加, 并且降低液渣的量; 在C/O比为1.0, 温度为1200℃的条件下, CaO的加入可以抑制氟磷灰石的还原。但即使在较佳CaO用量下, 也会生成少量 Fe_3P 。 Na_2CO_3 与CaO的共同加入可以进一步阻碍氟磷灰石的还原, 促进液态渣的形成。栗艳锋等^[47]研究了CaO和 Na_2CO_3 用量对高磷鲕状赤铁矿石直接还原的影响。结果表明, CaO与物料中的 SiO_2 和 Al_2O_3 反应, 生成硅灰石和钙铝黄长石等高熔点硅酸盐, 抑制了磷灰石的还原, 从而降低直接还原铁产品中磷的含量。 Na_2CO_3 与物料中的 SiO_2 和 Al_2O_3 反应, 生成钠长石等低熔点硅酸盐, 抑制了铁橄榄石的生成, 进而提高直接还原铁中铁回收率和铁品位。但其并未对直接还原铁中磷的含量进行测量。

综上所述, 脱磷剂在高磷鲕状赤铁矿直接还原过程中的作用主要有三个方面: 一是抑制含磷的脉石矿物还原; 二是促进还原过程中铁颗粒的生长; 三是破坏鲕状结构, 使焙烧矿相对容易破碎磨矿。但不同学者对脱磷剂在高磷鲕状赤铁矿直接还原过程中的机理得出的结论存在一定差异, 表明脱磷剂的作用机理十分复杂, 有待进一步研究。同时, 脱磷剂的用量较高, 能否降低用量也是后续重点研究的方向之一。

3 结 论

(1) 对于煤和炭, 尽管两类还原剂的成分相似, 但各种成分含量不同, 煤的挥发分比炭含量高, 炭的固定碳含量比煤高; 选择适宜的还原剂的种类, 对提高高磷鲕状赤铁矿直接铁产品的铁品位和回收率、降低还原铁的磷效果显著; 还原剂用量过多或过少都会对直接还原不利, 还原剂过多会生成极少的低熔点物质, 降低直接还原铁的回收率和品位, 还原剂过少会使铁氧化物的还原受阻, 降低直接还原铁的回收率; 同时, 选择固体还原剂还应该选择适宜的粒级, 在一定程度上也可以提高直接还原铁的质量。

(2) 不同脱磷剂的作用机理存在一定的差异, 但脱磷剂在高磷鲕状赤铁矿直接还原过程中

的主要作用机理为: 破坏鲕状结构, 抑制含磷矿物的还原, 促进铁颗粒的生长, 并且可以促进还原焙烧矿的破碎和解离, 但对于在还原过程中磷元素的迁移还有待进一步的研究。

(3) 针对我国高磷鲕状赤铁矿直接还原-磁选的应用, 以煤作为还原剂的最具可行性, 若能将工业废弃物加以利用(如高炉灰), 则会实现“矿石-固废”共同资源利用, 这也将是未来研究的重点之一; 目前脱磷剂使用的种类主要为价格偏高的工业制品, 尽管有文献表明以石灰石为脱磷剂, 但用量接近30%, 寻找价格适中、用量较少的脱磷剂也是高磷鲕状赤铁矿直接还原的研究重点。

参考文献:

- [1] Wu J, Wen Z J, Cen M J. Development of technologies for high phosphorus oolitic hematite utilization[J]. *Steel Research International*, 2011, 82(5):494-500.
- [2] 李国峰, 韩跃新, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷在金属相富集热力学研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):152-158.
- LI G F, HAN Y X, GAO P, et al. Thermodynamic study of phosphorus in metallic phase during coal-based reduction of high phosphorus oolitic hematite ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):152-158.
- [3] 孟凡东. 鄂西鲕状赤铁矿还原焙烧-磁选工艺及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- MENG F D. Reductive roasting of oolitic hematite in western Hubei-a study on the process and mechanism of magnetic separation[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [4] 李艳军, 袁帅, 刘杰, 等. 湖北某高磷鲕状赤铁矿磁化焙烧-磁选-反浮选试验研究[J]. *矿冶*, 2015, 24(1):1-5.
- LI Y J, YUAN S, LIU J, et al. Study on magnetizing roasting-magnetic separation-reverse flotation of a high-phosphorus oolitic hematite ore in Hubei[J]. *Mining and Metallurgy*, 2015, 24(1):1-5.
- [5] 袁帅, 刘杰, 张淑敏, 等. 某悬浮焙烧-磁选铁精矿的浮选脱磷试验[J]. *金属矿山*, 2018(5):72-75.
- YUAN S, LIU J, ZHANG S M, et al. Research on flotation dephosphorization of iron concentrate from suspended roasting-magnetic separation[J]. *Metal Mine*, 2018(5):72-75.
- [6] Lei Guo, Jintao Gao, Yiwei Zhong, et al. Phosphorus removal of high phosphorous oolitic iron ore with acid-leaching

- fluidized-reduction and melt-separation process[J]. [ISIJ International](#), 2015, 55(9):1806-1815.
- [7] Wang H H, Li G Q, Zhao D, et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite by acid leaching and the leaching kinetics[J]. [Hydrometallurgy](#), 2017, 171:61-68.
- [8] 肖敏, 邱小英, 蓝桥发. 高磷鲕状赤铁矿金属化还原焙烧-磁选-熔分新工艺研究[J]. [矿产综合利用](#), 2020(5):101-114.
- XIAO M, QIU X Y, LAN Q F. Study on the new technology of reduction roasting, magnetic separation and melting of high phosphorus oolitic hematite[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2020(5):101-114.
- [9] 宋赞, 李相帅, 查春和. 我国直接还原铁工艺的发展现状及趋势[J]. [冶金管理](#), 2020(16):22-24.
- SONG Z, LI X S, ZHA C H. Development status and trend of direct reduced iron technology in China[J]. [China Steel Focus](#), 2020(16):22-24.
- [10] 徐承焱, 孙体昌, 寇珏, 等. 还原剂对高磷鲕状赤铁矿还原焙烧铁磷分离的影响[J]. [工程科学学报](#), 2016, 38(1):26-33.
- XU C Y, SUN T C, KOU J, et al. Effects of reductants on the reduction roasting and Fe-P separation of high phosphorus oolitic hematite[J]. [Chinese Journal of Engineering](#), 2016, 38(1):26-33.
- [11] 李永利, 孙体昌, 徐承焱. 还原剂种类对高磷鲕状赤铁矿直接还原提铁降磷的影响[J]. [矿冶工程](#), 2012, 32(4):66-69.
- LI Y L, SUN T C, XU C Y. Effects of reductant types on direct reduction and phosphorus removal of high-phosphorus oolitic hematite ore[J]. [Mining and Metallurgical Engineering](#), 2012, 32(4):66-69.
- [12] 徐承焱, 孙体昌, 祁超英, 等. 煤种对高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷的影响[J]. [金属矿山](#), 2010(8):46-50.
- XU C Y, SUN T C, QI C Y, et al. Effects of coal types on direct reduction and dephosphorization synchronously of high-phosphorus oolitic hematite[J]. [Metal Mine](#), 2010(8):46-50.
- [13] 徐承焱, 孙体昌, 祁超英, 等. 还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷的影响[J]. [中国有色金属学报](#), 2011, 21(3):680-686.
- XU C Y, SUN T C, QI C Y, et al. Effects of reductants on direct reduction and synchronous dephosphorization of high-phosphorous oolitic hematite[J]. [The Chinese Journal of Nonferrous Metals](#), 2011, 21(3):680-686.
- [14] 曹允业, 孙体昌, 高恩霞, 等. 煤的挥发分对高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧的影响[J]. [东北大学学报\(自然科学版\)](#), 2014, 35(9):1346-1349.
- CAO Y Y, SUN T C, GAO E X, et al. Effects of volatile component in coal on high-phosphorus oolitic hematite in direct reduction roasting process[J]. [Journal of Northeastern University\(Natural Science\)](#), 2014, 35(9):1346-1349.
- [15] Wen Yu, Tichang Sun, Qiang Cui, et al. Effect of coal type on the reduction and magnetic separation of a high-phosphorus oolitic hematite ore[J]. [ISIJ International](#), 2015, 55(3).
- [16] Dong-bo Huang, Yan-bing Zong, Ru-fei Wei, et al. Direct reduction of high-phosphorus oolitic hematite ore based on biomass pyrolysis[J]. [Journal of Iron and Steel Research International](#), 2016, 23(9).
- [17] Hui-qing Tang, Yan-qi Qin, Teng-fei Qi, et al. Application of wood char in processing oolitic high-phosphorus hematite for phosphorus removal[J]. [Journal of Iron and Steel Research International](#), 2016, 23(2).
- [18] 唐惠庆, 范立强, 马龙, 等. 生物质木炭用于鲕状高磷铁矿除磷[J]. [北京科技大学学报](#), 2014, 36(7):867-874.
- TANG H Q, FAN L Q, MA L, et al. Phosphorus removal of oolitic high-phosphorus iron ore using biomass char[J]. [Journal of University of Science and Technology Beijing](#), 2014, 36(7):867-874.
- [19] H TANG, X FU, Y Qin, et al. Iron recovery and phosphorus removal from oolitic high-phosphorus haematite using the FASTMELT® process: a comparative study of two reductants[J]. [Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy](#), 2017, 117(4).
- [20] Yun-ye Cao, Dong-ping Duan, E. Zhou, et al. The function of blast furnace dust as reductant on simultaneous reduction of high-phosphorus oolitic hematite[J]. [Ironmaking & Steelmaking](#), 2020, 47(5).
- [21] 曹允业. 煤泥和高炉灰在高磷鲕状赤铁矿直接还原中的作用及机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- CAO Y Y. Role and mechanism of coal slime and blast furnace dust in direct reduction of high phosphorus oolitic hematite[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [22] 曹允业, 孙体昌, 寇珏, 等. 高炉灰与高磷鲕状赤铁矿共还原回收铁的研究[J]. [金属矿山](#), 2015(10):67-70.
- CAO Y Y, SUN T C, KOU J, et al. Research on recovery of iron from blast furnace dust and high phosphorus oolitic hematite by coreduction roasting[J]. [Metal Mine](#), 2015(10):67-70.
- [23] 郭园征. 高磷铁矿球团焙烧脱磷机理研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.
- GUO Y Z. Study on dephosphorization mechanism of

highphosphorite pellets by roasting[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2020.

[24] 孙体昌, 祁超英, 杨慧芬, 等. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧同步脱磷工艺研究[A]. 复杂难处理矿石选矿技术—全国选矿学术会议论文集[C]. 中国有色金属学会, 2009: 3.

SUN T C, QI C Y, YANG H F, et al. Research on simultaneous dephosphorization process of high phosphorus oolitic hematite by reduction roasting[A]. Complex refractory ore beneficiation technology —Proceedings of the National Conference on Mineral Processing [C]. The Nonferrous Metals Society of China, Nfsoc, 2009: 3.

[25] 吴世超, 孙体昌, 杨慧芬. 国外某高磷鲕状赤铁矿直接还原—磁选降磷研究[J]. 金属矿山, 2019(11):109-114.

WU S C, SUN T C, YANG H F. Study on phosphorus removal of high-phosphorus oolitic hematite abroad by direct reduction and magnetic separation[J]. Metal Mine, 2019(11):109-114.

[26] Zhao Y Q, Sun T C, Zhao H Y, et al. Effects of CaCO_3 as additive on coal-based reduction of high-phosphorus oolitic hematite ore[J]. *ISIJ International*, 2018, 58(10):1768-1774.

[27] 杨大伟, 孙体昌, 徐承焱, 等. 鄂西某高磷鲕状赤铁矿提铁降磷选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2009(10):81-83.

YANG D W, SUN T C, XU C Y, et al. Beneficiation test on iron increase and phosphorous reduction of a high-phosphorus oolitic hematite in Western Hubei[J]. *Metal Mine*, 2009(10):81-83.

[28] 杨大伟, 孙体昌, 徐承焱. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧同步脱磷工艺研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(1):29-31.

YANG D W, SUN T C, XU C Y. Reducing roasting and a synchronized dephosphorization of a high-phosphorus oolite hematite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010, 30(1):29-31.

[29] 杨大伟, 孙体昌, 杨慧芬, 等. 鄂西高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧同步脱磷机理[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(8):968-974.

YANG D W, SUN T C, YANG H F, et al. Dephosphorization mechanism in a roasting process for direct reduction of high-phosphorus oolitic hematite in west Hubei Province, China[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, 32(8):968-974.

[30] 许言, 孙体昌, 刘志国, 等. 某高磷鲕状赤铁矿磷赋存状态及还原焙烧脱磷研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(11):1651-1655.

XU Y, SUN T C, LIU Z G, et al. Phosphorus occurrence state and phosphorus removal research of a high phosphorous oolitic

hematite by direct reduction roasting method[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2013, 34(11):1651-1655.

[31] 许言, 孙体昌, 刘志国, 等. 碳酸钠在高磷鲕状赤铁矿直接还原中的作用[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(7):1028-1032.

XU Y, SUN T C, LIU Z G, et al. Dephosphorization effect of sodium carbonate in the process of direct reduction roasting of high phosphorous oolitic hematite[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2014, 35(7):1028-1032.

[32] 许言, 孙体昌, 杨志超, 等. 尼日利亚某高磷铁矿石工艺矿物学研究[J]. 中国矿业, 2012, 21(4):89-93.

XU Y, SUN T C, YANG Z C, et al. Process mineralogy study on some high phosphorous iron ore in Nigeria[J]. *China Mining Magazine*, 2012, 21(4):89-93.

[33] Metals Research-Metallurgy; New Findings from Northeastern University in Metallurgy Provides New Insights (Strengthening iron enrichment and dephosphorization of high-phosphorus oolitic hematite using high-temperature pretreatment)[J]. *Mining & Minerals*, 2020.

[34] Mingjun Rao, Chongzhong Ouyang, Guanghui Li, et al. Behavior of phosphorus during the carbothermic reduction of phosphorus-rich oolitic hematite ore in the presence of Na_2SO_4 [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 143.

[35] Guanghui Li, Shuhui Zhang, Mingjun Rao, 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.

[36] Wen Yu, Tichang Sun, Qiang Cui. Can sodium sulfate be used as an additive for the reduction roasting of high-phosphorus oolitic hematite ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 133.

[37] Yongli Li, Tichang Sun, Jue Kou, et al. Study on phosphorus removal of high-phosphorus oolitic hematite by coal-based direct reduction and magnetic separation[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2014, 35(1).

[38] Li Y L, Sun T C, Zou A H, et al. The effect of coal levels during direct reduction roasting of high phosphorus oolitic hematite in a tunnel kiln[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2012, 22(3):323-328.

[39] 李永利, 孙体昌, 徐承焱, 等. 高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷新脱磷剂[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(3):827-834.

LI Y L, SUN T C, XU C Y, et al. New dephosphorizing agent for phosphorus removal from high-phosphorus oolitic hematite ore in direct reduction roasting[J]. Journal of Central South University, 2012, 43(3):827-834.

[40] 李永利, 孙体昌, 杨慧芬, 等. 高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(2):68-70.

LI Y L, SUN T C, YANG H F, et al. Study of direct reduction and synchronous dephosphorization for high-phosphorus oolitic hematite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(2):68-70.

[41] Cheng-yan XU, Ti-chang SUN, Jue KOU, et al. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11).

[42] Hongliang Han, Dongping Duan, Xing Wang, et al. Innovative method for separating phosphorus and iron from high-phosphorus oolitic hematite by iron nugget process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(5).

[43] Han, Duan, Yuan, et al. Recovery of metallic iron from high phosphorus oolitic hematite by carbothermic reduction and magnetic separation[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2015,

42(7).

[44] Yu W, Sun T C, Kou J, et al. The function of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 as additive on the reduction of high-phosphorus oolitic hematite-coal mixed pellets[J]. ISIJ international, 2013, 53(3):427-433.

[45] Yunye Cao, Tichang Sun, Jue Kou, et al. Effect of Na_2CO_3 and CaCO_3 on coreduction roasting of blast furnace dust and high-phosphorus oolitic hematite[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2017, 32(3).

[46] Wen Yu, Qiong-yao Tang, Jiang-an Chen, et al. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of a high-phosphorus oolitic iron ore by FactSage[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2016, 23(10):1126-1132.

[47] 栗艳锋, 韩跃新, 孙永升, 等. CaO 和 Na_2CO_3 用量对高磷鲕状赤铁矿石深度还原分选的影响[J]. 金属矿山, 2019(2):54-59.

LI Y F, HAN Y X, SUN Y S, et al. Effects of CaO and Na_2CO_3 dosage on beneficiation during coal-based reduction of high-phosphorus oolitic hematite Ore[J]. Metal Mine, 2019(2):54-59.

Research Progress on the Effects of Reducing Agents and Dephosphorization Agents on Direct Reduction-Magnetic Separation of High Phosphorus Oolitic Hematite

XU Hongda, SUN Tichang, WU Shichao, LIAN Xiaoxiao, HAN Wenli, DENG Zongyi
(School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology
Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This is an article in the field of mining engineering. The effects of reducing agent and dephosphorization agent on the direct reduction of high phosphorus oolitic hematite were reviewed. The research status of the influence of reducing agents on the reduction of high-phosphorus oolitic hematite was summarized from two aspects of coal and other reducing agents, and the research progress of dephosphorizers was summarized from two ways of using single and combined dephosphorizers. The problems existing in the direct reduction-magnetic separation process of high-phosphorus oolitic hematite were pointed out. According to the existing problems, suggestions for the future research direction of direct reduction-magnetic separation of high-phosphorus oolitic hematite were put forward.

Keywords: Mining engineering; Reducing agent; Dephosphorization agent; High phosphorus oolitic hematite; Direct reduction-magnetic separation