

## 试验研究

# 高磷鲕状赤铁矿侧吹熔炼试验研究

汪兴楠, 陈学刚, 郭亚光, 高永亮, 李东波

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 针对高磷鲕状赤铁矿现有冶炼工艺难以生产低磷铁水的问题, 本文提出采用富氧侧吹还原熔炼技术处理高磷鲕状赤铁矿冶炼低磷铁水, 在原料分析、热力学计算的基础上, 进行了还原熔炼试验, 并对还原体系进行了平衡计算, 得到以下结论。矿物分析表明, 该矿石具有典型的鲕状结构, 鲕粒中赤铁矿主要分布在与脉石矿物形成的同心环状包裹构造的壳层中, 铁、磷难以进行物理分离。热力学计算表明, 高磷鲕状赤铁矿在 1450 ~ 1600 °C 温度范围内进行还原时, 磷以单质磷形式还原进入金属铁相, 不能以磷氧化物形式挥发; 仅在 CaO 存在的条件下,  $H_2O$  及  $CO_2$  才与  $Fe_3P$  反应, 使磷以  $Ca_3(PO_4)_2$  形式进入渣中。还原熔炼试验表明, 矿热炉工艺中铁水中的磷含量大于 1.0%, 而侧吹炉还原工艺中铁水中磷含量可降低到 0.45%。平衡计算表明, 随着  $O_2/CH_4$  的增加和配炭比的降低, Fe 的回收率减少; 生铁中  $w[C]$  随着生铁中  $w[P]$  降低而降低。该研究表明, 富氧侧吹还原技术具有熔池搅拌能力强、氧势及温度可灵活控制的优势, 可强化铁中除磷、渣中留磷的冶炼条件, 实现含磷铁基矿物的高效、短流程冶炼。本文研究结果为富氧侧吹工艺处理高磷鲕状赤铁矿的工业应用及推广提供理论基础和工艺参数指导。

[关键词] 高磷鲕状赤铁矿; 富氧侧吹还原熔炼; 低磷铁水; 含磷铁基矿物; 短流程冶炼

[中图分类号] TF55; TF513 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0128-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.016

我国高磷鲕状赤铁矿资源较为丰富, 已探明储量约 37 亿  $t^{[1]}$ , 具有较广应用前景。矿石中磷含量较高, 如鄂西高磷鲕状赤铁矿石中, 磷含量为 0.8% ~ 1.4%, 铁品位约为 42%。该矿矿物结构嵌布粒度极细, 具有赤铁矿、磷灰石、鲕绿泥石等矿相共生或相互包裹的特点<sup>[2]</sup>。由于高磷鲕状赤铁矿中铁磷紧密共生, 在烧结和冶炼过程中, 磷元素将会全部进入烧结矿和铁水中。铁水中磷含量较高将极大影响钢材性能<sup>[3]</sup>, 因此一直未能实现规模化应用。部分企业将高磷矿视为高杂劣质矿, 仅在冶炼过程中少量搭配<sup>[4]</sup>, 造成高磷赤铁矿大幅贬值。因此, 仍需探索经济、高效地冶炼高磷鲕状赤铁矿的工艺路线。

为有效利用高磷鲕状赤铁矿冶炼低磷铁水, 研究人员提出了在冶炼前对矿石进行脱磷处理方法<sup>[5-7]</sup>, 以及采用磁化焙烧法<sup>[8-10]</sup>、直接还原法<sup>[11-15]</sup>与富氧顶吹熔融还原法<sup>[16-18]</sup>等非高炉冶炼工艺进行冶炼。上述技术存在流程长、能耗高、还原过程难以控制等问题, 尚未得到工业化应用。中国恩菲工程技术有限公司(以下简称“中国恩菲”)开发了侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术<sup>[19-20]</sup>, 该技术具有较强熔池搅拌能力、灵活控制氧势及温度的优势, 有利于磷挥发进入烟气及渣相, 有望实现含磷铁基矿物的高效、短流程冶炼。

本文对富氧侧吹还原熔炼处理高磷鲕状赤铁矿的技术路线进行了探索, 首先利用 HSC 6.0 软件对富氧侧吹还原熔炼过程中反应的吉布斯自由能进行计算, 分析高磷铁矿富氧侧吹还原机理, 而后开展高磷铁矿熔融还原试验研究, 探究富氧侧吹还原熔炼处理高磷铁矿生产低磷铁水工艺可行性, 并采用 Factsage 软件对冶炼系统进行物料平衡计算及铁水

[收稿日期] 2023-02-20 [修订日期] 2023-04-01

[录用日期] 2023-04-05 [出版日期] 2023-08-28

[第一作者] 汪兴楠(1992—), 女, 辽宁营口人, 博士, 工程师, 主要从事有色金属冶炼、铁基矿物高效冶炼方面的研究。

[引用格式] 汪兴楠, 陈学刚, 郭亚光, 等. 高磷鲕状赤铁矿侧吹熔炼试验研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 128-135.

成分分析。试验及模拟结果可为富氧侧吹工艺处理高磷鲕状赤铁矿的工业应用及推广提供理论基础和工艺参数指导。

# 1 试验原料和研究方法

## 1.1 试验原料

本试验所用原料为高磷鲕状赤铁矿,主要元素化学分析结果见表1,其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量65.34%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量1.9%。对该矿中磷、铁元素进行化学物相分析,结果见表2及表3。数据表明,矿石中磷的化学物相主要是磷灰石,占磷物相总量的91.36%;铁的化学物相主要是赤褐铁矿,占铁物相总量的97.59%。

表1 高磷赤铁矿化学成分(质量分数)

| Table 1 Chemical compositions of high phosphorus hematite |                                |      |                               |      |                  |      |                                |      |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|------|
|                                                           | %                              |      |                               |      |                  |      |                                |      |
| 成分                                                        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 其他   |
| 含量                                                        | 65.34                          | 1.26 | 1.90                          | 5.12 | 11.02            | 0.86 | 5.77                           | 8.00 |

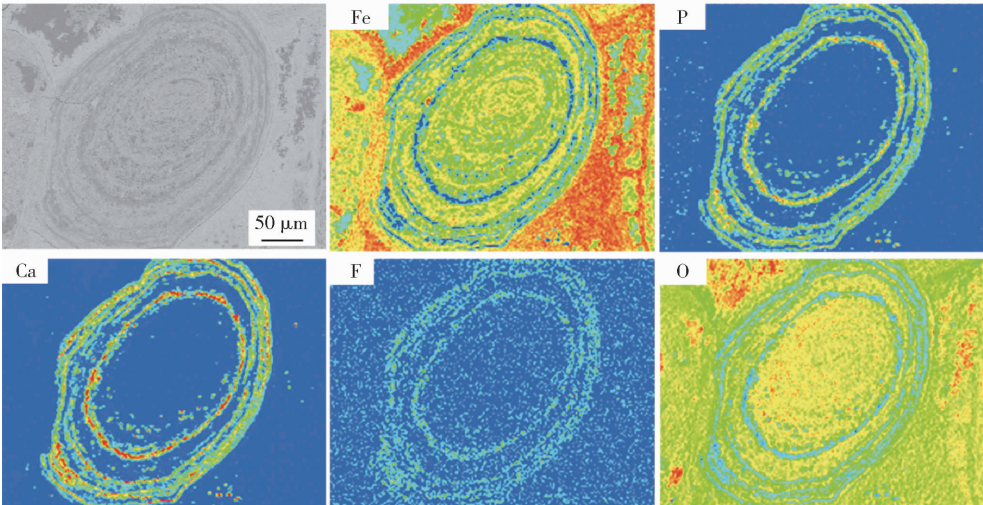


图1 高磷铁矿微观形貌及元素分布

Fig.1 Micro-morphology and element distribution of high phosphorus hematite

试验所用还原剂为无烟煤,熔剂为生石灰,其成分如表4及表5所示。试验所用富氧气体由高纯氧气、高纯氮气混合所得,燃料为天然气。

## 1.2 试验装置及方法

利用中国恩菲偃师研发基地中频炉、矿热炉、侧吹炉装置开展高磷铁矿熔融还原试验研究。通过中频炉试验考察通入氮气对熔池进行扰动条件下磷的挥发情况;通过对比矿热炉和侧吹炉试验结果,分析高磷铁矿在富氧侧吹还原熔炼条件下磷的分

表2 矿石中磷的化学物相分析

| Table 2 Chemical phase analysis of phosphorus in the ore |       |       |      |        |
|----------------------------------------------------------|-------|-------|------|--------|
| 相态                                                       | 磷灰石   | 含磷褐铁矿 | 残渣中磷 | %      |
| 磷含量                                                      | 0.74  | 0.03  | 0.04 | 0.81   |
| 磷占有率                                                     | 91.36 | 3.70  | 4.94 | 100.00 |

表3 矿石中铁的化学物相分析

| Table 3 Chemical phase analysis of iron in the ore |      |      |     |       |      |        |
|----------------------------------------------------|------|------|-----|-------|------|--------|
| 相态                                                 | 碳酸铁  | 硫化铁  | 磁铁矿 | 赤褐铁矿  | 硅酸铁  | %      |
| 铁含量                                                | 0.11 | 0.02 | —   | 44.99 | 0.98 | 46.10  |
| 铁占有率                                               | 0.24 | 0.04 | —   | 97.59 | 2.13 | 100.00 |

采用扫描电镜对高磷鲕状赤铁矿微观组织结构及元素分布进行分析,如图1所示。矿石具有典型的鲕状结构,鲕粒中赤铁矿主要分布在与脉石矿物形成的同心环状包裹构造的壳层中,铁、磷难以进行物理分离。

表4 无烟煤化学成分(质量分数)

| Table 4 Chemical compositions of anthracite coal |                  |                  |      |                                |      |      |
|--------------------------------------------------|------------------|------------------|------|--------------------------------|------|------|
|                                                  | %                |                  |      |                                |      |      |
| 无烟煤成分                                            | H <sub>2</sub> O | 固定碳              | 挥发分  | 普通灰分                           |      |      |
| 含量                                               | 1.39             | 79.32            | 8.87 | 11.81                          |      |      |
| 灰分成分                                             | CaO              | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe   | P    |
| 含量                                               | 9.16             | 42.35            | 3.59 | 35.35                          | 3.30 | 0.62 |

布走向。

表5 生石灰化学成分(质量分数)

Table 5 Chemical compositions of caustic lime

| 成分 | CaO   | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----|-------|------------------|------|--------------------------------|
| 含量 | 67.24 | 1.67             | 1.50 | 0.36                           |

设高磷铁矿中全部  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$  及  $\text{P}_2\text{O}_5$  被还原时所用煤量作为配碳量标准 ( $\text{C}/\text{O} = 1.0$ ) 进行试验设计。试验前,将高磷铁矿、无烟煤及石灰石按照试验方案中的配煤比、碱度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) 进行混料后,加入试验装置中,在  $1\,450 \sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$  条件下进行保温,达到设定时间后放出磷铁及尾渣。

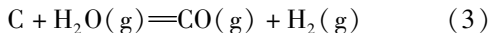
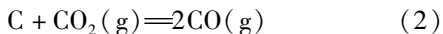
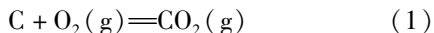
采用化学分析方法对产出磷铁及尾渣中的  $\text{Fe}$ 、 $\text{P}$  元素进行分析,并根据分析结果计算得到磷在渣铁中的分配比 ( $L_P$ )。

## 2 高磷铁矿富氧侧吹还原熔炼热力学分析

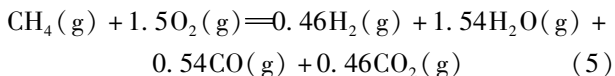
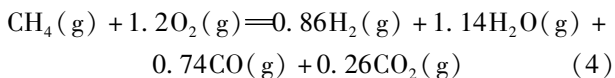
### 2.1 铁矿富氧侧吹还原熔炼过程

以煤作为还原剂、天然气作为燃料,分析高磷铁矿富氧侧吹还原熔炼过程。还原熔炼过程中可能发生的反应包括碳的消耗反应、甲烷燃烧反应及铁氧化物的还原反应,涉及的化学反应见式(1)~(11)。

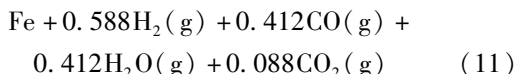
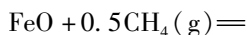
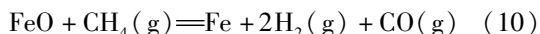
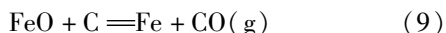
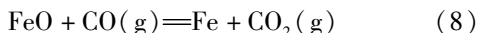
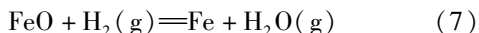
碳的消耗反应



甲烷燃烧反应



铁氧化物还原反应



利用 HSC 6.0 软件计算上述反应在不同温度

下的吉布斯自由能,如图2所示。根据反应吉布斯自由能可知,在富氧侧吹熔炼过程中,反应体系中  $\text{CH}_4$  的燃烧反应优先进行,其次分别是  $\text{C}$  的燃烧反应、甲烷还原  $\text{FeO}$  反应、 $\text{C}$  与  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  反应,最后是  $\text{FeO}$  与  $\text{C}$ 、 $\text{H}_2$  及  $\text{CO}$  反应。

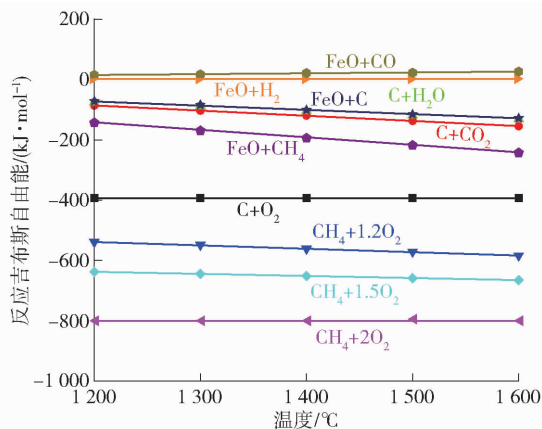
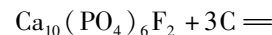
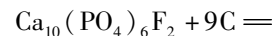
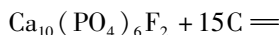
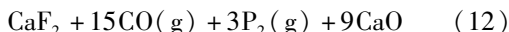
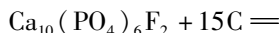


图2 富氧侧吹还原熔炼反应吉布斯自由能

Fig. 2 Gibbs free energy of reactions in oxygen-rich side-blown reduction smelting

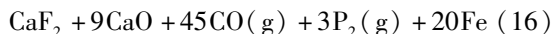
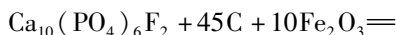
### 2.2 高磷铁矿富氧侧吹还原熔炼过程

在还原熔炼中,高磷铁矿中的氟磷灰石  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  将与碳发生反应,可能发生的反应见式(12)~(15)。



碳还原氟磷灰石的反应吉布斯自由能随温度的变化如图3所示。由图可知,氟磷灰石被还原生成  $\text{P}_2(\text{g})$  和  $\text{P}_4(\text{g})$  时,所需温度在  $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$  以上,而生成含磷氧化物所需温度在  $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$  以上。考虑到现有熔融炼铁工艺冶炼温度在  $1\,400 \sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$  之间,高磷铁矿在冶炼过程中,磷主要以单质磷形式挥发,而不能以氧化物形式挥发。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  同时与碳反应时,可能发生的反应见式(16)~(18)。



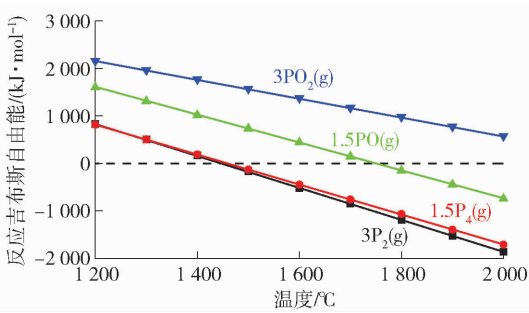
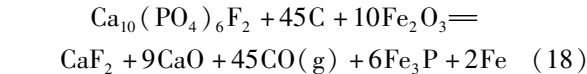
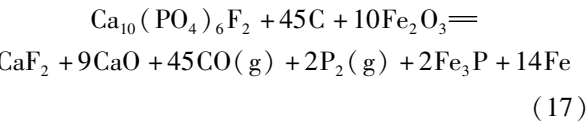


图 3 C 还原氟磷灰石反应吉布斯自由能  
Fig. 3 Gibbs free energy of fluorapatite reduction reactions by C



当碳同时还原氟磷灰石与赤铁矿时,反应吉布斯自由能如图 4 所示。由图可知,氟磷灰石还原出的单质磷优先与铁结合反应生成  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,即还原生成的铁对磷有很强的吸收能力,导致铁磷分离困难。而在富氧侧吹还原熔炼过程中,喷吹气体不断对熔池进行扰动,可促进磷的挥发,有望抑制磷元素进入铁相。

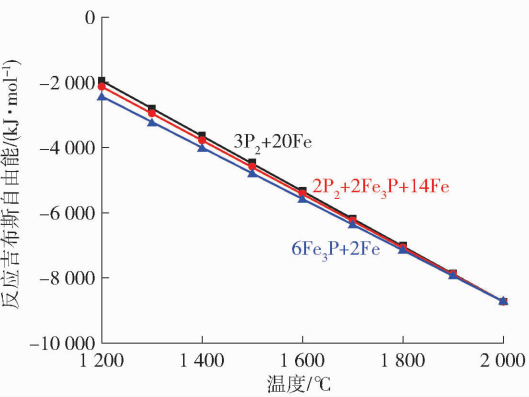


图 4 C 同时还原氟磷灰石与赤铁矿  
反应吉布斯自由能  
Fig. 4 Gibbs free energy of fluorapatite and hematite reduction reactions by C

富氧侧吹还原熔炼过程中,通过向熔池中喷吹燃料和富氧空气为熔池进行供热。燃烧过程中产生的  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$  氧化性气体与  $\text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$  可能发生脱磷及脱碳反应,见式(19)~(25)。各反应吉布斯自

由能与温度的关系如图 5 所示。由图可知,无  $\text{CaO}$  时,  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$  不与  $\text{Fe}_3\text{P}$  发生反应。而在  $\text{CaO}$  的存在条件下,  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$  将与  $\text{Fe}_3\text{P}$  反应,使磷以  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  形式进入渣中,促使铁水进一步脱磷。但铁水的脱碳反应优先于脱磷反应进行。

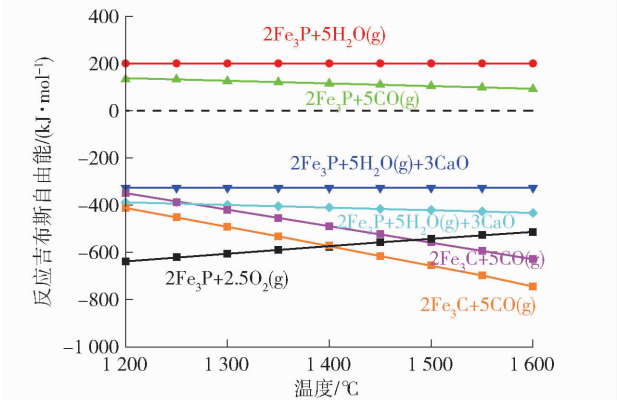
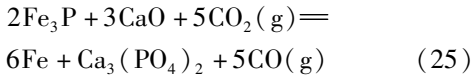
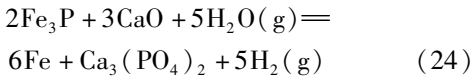
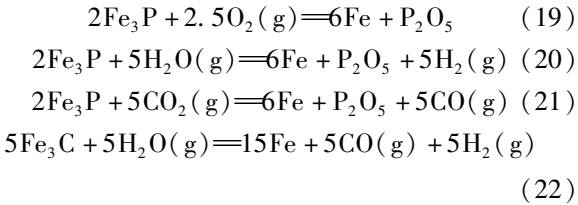


图 5 脱磷反应吉布斯自由能  
Fig. 5 Gibbs free energy of dephosphate reactions

### 3 高磷铁矿富氧侧吹还原熔炼过程研究

采用富氧侧吹还原熔炼技术处理高磷鲕状赤铁矿,是在高磷铁矿熔融还原过程中向渣层喷吹燃料及富氧空气,通过燃料燃烧为还原过程提供热量,通过调节燃料及氧气用量,灵活调控熔池温度及氧势,并对渣层进行扰动,促进磷向气相及渣相中迁移,从而实现含磷铁基矿物的高效、短流程处理,产出低磷铁水。

#### 3.1 富氧侧吹还原熔炼试验

在热力学分析的基础上,开展高磷铁矿熔融还原试验研究,探究富氧侧吹还原熔炼处理高磷铁矿生产低磷铁水工艺的可行性。表 6 为试验方案及试验所得磷铁及尾渣成分分析结果。

表 6 高磷铁矿还原熔炼试验结果

Table 6 Results of reduction smelting experiments of high phosphorus hematite

| 试验       | 试验条件                                      |      |      | 磷铁成分/%    |           | 尾渣成分/%     |           | $L_P = w_{(P)}\text{渣}/w_{[P]}\text{铁}$ |
|----------|-------------------------------------------|------|------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------------------------------------|
|          | 喷吹气体                                      | C/O  | 二元碱度 | $w_{[P]}$ | $w_{[C]}$ | $w_{(Fe)}$ | $w_{(P)}$ | $w_{[P]}\text{铁}$                       |
| 第 1 次中频炉 | 无                                         | 1.0  | 1.35 | 1.028     | —         | 0.304      | —         | —                                       |
| 第 2 次中频炉 | N <sub>2</sub>                            | 1.0  | 1.35 | 1.326     | —         | 0.857      | 0.011     | 0.008                                   |
| 第 1 次矿热炉 | 无                                         | 1.0  | 0.7  | 1.18      | 2.18      | 3.43       | 0.03      | 0.025                                   |
| 第 2 次矿热炉 | 无                                         | 0.8  | 0.6  | 1.66      | 0.61      | 3.61       | 0.08      | 0.048                                   |
| 第 1 次侧吹炉 | CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> = 1: 1.5 | 1.85 | 1.13 | 0.73      | 3.46      | 1.30       | 0.13      | 0.178                                   |
| 第 2 次侧吹炉 | CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> = 1: 1.4 | 1.5  | 1.16 | 0.45      | 0.028     | 3.57       | 0.26      | 0.578                                   |

由试验结果可知,在中频炉试验中,喷吹 N<sub>2</sub> 对高磷铁矿熔融还原过程中磷的分布无显著影响;在矿热炉试验中,高磷铁矿中的磷主要进入生铁中,生铁中磷含量大于 1.0%,磷在渣铁中的分配比小于 0.05;在侧吹炉试验中,磷向渣中迁移,有效降低了铁水中的磷含量,其中第 2 次侧吹炉试验中的生铁中磷含量降低到 0.45%。而高炉冶炼磷含量为 0.8% 的高磷铁矿时,产生铁水磷含量为 1.68%<sup>[21]</sup>。与高炉冶炼相比,侧吹还原熔炼高磷铁矿,生铁中的磷含量可降低 73.21%。这表明采用富氧侧吹还原熔炼技术可有效处理高磷矿产出低磷铁水。

由表 6 可知,第 1 次侧吹炉试验配碳量(C/O)为 1.85,产出生铁中磷含量为 0.73%、碳含量为 3.46%,而第 2 次侧吹炉试验配碳量(C/O)为 1.5

时,产出生铁中磷含量为 0.45%、碳含量为 0.028%。可以看出,增加配煤比可促进铁水渗碳,但导致渣中磷被还原进入铁水中,造成生铁中磷含量增加。

对比第 2 次中频炉试验与侧吹炉试验,试验中均通入气体对熔池进行扰动,但中频炉试验中磷在渣铁中的分配比仅为 0.008,而侧吹炉试验中磷的分配比大于 0.1。对侧吹炉试验尾渣中的磷元素进行物相分析,结果如表 7 所示。由表可知,侧吹炉试验尾渣中磷主要以磷灰石形式存在。这说明富氧侧吹还原熔炼过程中,促进磷向渣中迁移的主要原因主要是由燃烧产生的氧化性气氛造成,在 CaO 存在条件下,铁中的磷与 H<sub>2</sub>O 及 CO<sub>2</sub> 发生反应,生成磷灰石进入渣中,反应见式(24)~(25)。

表 7 侧吹炉试验尾渣中磷的物相分配

Table 7 Phase distribution of phosphorus in the final slag of the side-blown furnace

| 试验       | 磷灰石中磷 | 含磷铁矿中磷 | 残渣中磷  | 总磷   | C    | S       |
|----------|-------|--------|-------|------|------|---------|
| 第 1 次侧吹炉 | 0.11  | 0.006  | 0.014 | 0.13 | 0.21 | 0.003 6 |
| 第 2 次侧吹炉 | 0.26  | 0.001  | 0.001 | 0.26 | 0.17 | 0.004 4 |

3.2 富氧侧吹还原熔炼平衡计算

富氧侧吹熔炼过程中,天然气与氧气的比例将影响燃烧气体组成及燃烧贡献热,进而影响高磷铁矿的熔融还原过程。因此需探究不同 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 及配碳量对高磷铁矿还原过程中铁磷氧化物的还原行为及铁磷元素走向影响,为此采用 Factsage 软件 Equilib 模块理论计算高磷铁矿-无烟煤-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 体系在绝热条件下的平衡组成,结果见表 8~9。

由表 8 可知,配碳量(C/O)为 1.0 时,电热还原条件下高磷铁矿将充分被还原,但在富氧侧吹

熔炼工艺中,燃烧产生的氧化性气氛将消耗部分碳量,导致铁氧化物不能充分被还原。为提高矿石的还原程度,需提高配碳量。配碳量从 1.0 提高至 2.0 时,铁的回收率从 0 提高至 71.30%。配碳量为 2.0, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 从 1.2 提高至 2.0 时,铁的回收率从 76.87% 降低至 64.88%,这是因为随着 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 增加,天然气能够充分燃烧,燃烧产物氧化性气氛增强,因而阻碍了铁氧化物的还原过程。但相对于配碳量来说, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 比例对铁矿还原的影响较弱。

表 8 1 550 ℃ 下高磷铁矿-无烟煤-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>平衡组成(绝热条件)

Table 8 Equilibrium composition of high phosphorus hematite-anthracite coal-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> at 1 550 ℃ in adiabatic condition

| 反应条件     |                                 | 反应物/g  |      |     |                 |                | 平衡组成质量/g |       |        |
|----------|---------------------------------|--------|------|-----|-----------------|----------------|----------|-------|--------|
| 配碳量(C/O) | O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | 高磷矿    | 无烟煤  | 生石灰 | CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> | 渣相       | 铁水    | 气相     |
| 1.0      | 0(电热)                           | 100.00 | 19.8 | 15  | 0               | 0              | 44.62    | 50.60 | 39.58  |
| 1.0      | 1.5                             | 100.00 | 19.8 | 15  | 19.15           | 57.45          | 110.61   | 0.00  | 100.79 |
| 1.5      | 1.5                             | 100.00 | 29.7 | 15  | 22.15           | 66.44          | 92.12    | 15.09 | 126.08 |
| 2.0      | 1.5                             | 100.00 | 39.6 | 15  | 23.49           | 70.48          | 65.43    | 36.57 | 146.58 |
| 2.5      | 1.5                             | 100.00 | 49.5 | 15  | 24.84           | 74.51          | 55.40    | 45.16 | 163.32 |
| 3.0      | 1.5                             | 100.00 | 59.4 | 15  | 26.18           | 78.54          | 51.25    | 49.08 | 178.79 |
| 2.0      | 1.2                             | 100.00 | 39.6 | 15  | 38.93           | 93.44          | 61.71    | 39.42 | 185.84 |
| 2.0      | 1.7                             | 100.00 | 39.6 | 15  | 18.53           | 62.99          | 67.19    | 35.21 | 133.72 |
| 2.0      | 2.0                             | 100.00 | 39.6 | 15  | 14.14           | 56.56          | 69.71    | 33.27 | 122.32 |

表 9 计算铁水成分

Table 9 Composition of molten iron

| 配碳量(C/O) | O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | 金属<br>质量/g | 铁回<br>收率/% | 金属相成分/% |      |      |      |      |        |
|----------|---------------------------------|------------|------------|---------|------|------|------|------|--------|
|          |                                 |            |            | Fe      | C    | O    | P    | Si   | Σ      |
| 1.0      | 0                               | 50.60      | 97.84      | 98.98   | 0.10 | 0.01 | 0.91 | 0.00 | 100.00 |
| 1.0      | 1.5                             | 0.00       | 0.00       | 0.00    | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00   |
| 1.5      | 1.5                             | 15.09      | 29.42      | 99.80   | 0.01 | 0.14 | 0.06 | 0.00 | 100.00 |
| 2.0      | 1.5                             | 36.57      | 71.30      | 99.82   | 0.01 | 0.11 | 0.06 | 0.00 | 100.00 |
| 2.5      | 1.5                             | 45.16      | 88.00      | 99.75   | 0.02 | 0.06 | 0.17 | 0.00 | 100.00 |
| 3.0      | 1.5                             | 49.08      | 95.24      | 99.34   | 0.04 | 0.03 | 0.59 | 0.00 | 100.00 |
| 2.0      | 1.2                             | 39.42      | 76.87      | 99.82   | 0.01 | 0.10 | 0.07 | 0.00 | 100.00 |
| 2.0      | 1.7                             | 35.21      | 68.65      | 99.82   | 0.01 | 0.11 | 0.06 | 0.00 | 100.00 |
| 2.0      | 2.0                             | 33.27      | 64.88      | 99.82   | 0.01 | 0.11 | 0.06 | 0.00 | 100.00 |

平衡计算的金属相成分如表 9 所示。配碳量 C/O 为 2.5 ~ 3.0 时,生铁中  $w_{[C]}$  为 0.02% ~ 0.04%、 $w_{[P]}$  为 0.17% ~ 0.59%,且该成分区间符合第二次侧吹炉试验产出磷铁成分( $w_{[C]}=0.028\%$ ,  $w_{[P]}=0.045\%$ ),验证了计算结果的可靠性。从表中可以看出,生铁中  $w_{[C]}$  随着生铁中  $w_{[P]}$  降低而降低,且生铁中  $w_{[C]}$  小于生铁中  $w_{[P]}$ 。由此可见,产出低磷铁水的同时,铁水中的  $w_{[C]}$  将维持在较低水平。

需要说明的是,该体系组成为平衡状态下的计算结果,在实际冶炼中,由于燃烧产物快速逸出熔池,冶炼过程未能达到平衡状态,故碳不会完全被氧化性气氛(H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>)所消耗,因此实际冶炼过程中的耗煤量小于平衡计算的耗煤量。

4 结论

本文针对高磷鲕状赤铁矿难以冶炼低磷铁水的问题,在对原料进行物性分析、热力学计算的基础上,进行了试验研究及还原平衡计算分析,得到以下结论。

- 1)扫描电镜分析表明,高磷鲕状赤铁矿具有典型的鲕状结构,鲕粒中赤铁矿主要分布在与脉石矿物形成的同心环状包裹构造的壳层中,铁、磷难以进行物理分离。
- 2)热力学计算表明,在高磷铁矿还原过程中,磷将以单质磷形式还原出来进入金属铁相,而不能以磷氧化物形式挥发;仅在 CaO 存在的条件下,H<sub>2</sub>O

及  $\text{CO}_2$  才与  $\text{Fe}_3\text{P}$  反应,使磷以  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  形式进入渣中。

3) 高磷鲕状赤铁矿还原试验表明,采用富氧侧吹还原熔炼技术可有效处理高磷矿冶炼低磷铁水。在矿热炉还原试验中,高磷铁矿中的磷主要进入生铁中,铁水中的磷含量大于 1.0%;在侧吹炉还原试验中,燃烧生成的  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$  将促进磷向渣中迁移,使磷以  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  形式固定在渣中,生铁中磷含量可降低到 0.45%。增加配碳量可促进铁水渗碳,但导致渣中磷被还原进入铁水中,造成生铁中磷含量增加,冶炼过程中需合理控制配碳量。

4) 富氧侧吹还原平衡计算表明,随着  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  的增加和配碳量的降低,Fe 的回收率减小;生铁中  $w_{[\text{C}]}$  随着生铁中  $w_{[\text{P}]}$  降低而降低。

#### [参考文献]

- [1] Li S F, Sun Y S, Han Y X, et al. Fundamental research in utilization of an oolitic hematite by deep reduction[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 158: 106–112.
- [2] 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.  
SUN Yongsheng, HAN Yuexin, GAO Peng, et al. Study process mineralogy of a high phosphorus oolitic hematite ore[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(12): 1773–1777.
- [3] 周文涛, 韩跃新, 孙永升, 等. 高磷鲕状赤铁矿提铁降磷研究综述[J]. *金属矿山*, 2019(2): 10–14.  
ZHOU Wentao, HAN Yuexin, SUN Yongsheng, et al. Research prospect enriched iron and dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite[J]. *Metal Mine*, 2019(2): 10–14.
- [4] 许满兴. 中国鲕状赤铁矿资源的特征与开发利用[J]. *烧结球团*, 2011, 36(3): 24–27.  
XU Manxing. Characteristics of oolitic hematite resources in China and its development and utilization[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2011, 36(3): 24–27.
- [5] Cai X, Qian G, Zhang B, et al. Selective liberation of high-phosphorous oolitic hematite assisted by microwave processing and acid leaching[J]. *Minerals*, 2018, 8(6): 245.
- [6] 丁湛, 文书明, 李春龙, 等. 铁矿石脱磷硫工艺现状及同步脱除新方法[J]. *矿产综合利用*, 2020(3): 56–62, 32.  
DING Zhan, WEN Shuming, LI Chunlong, et al. Current status of iron ore dephosphorization and desulphurization process and a new method for simultaneous removal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3): 56–62, 32.
- [7] Yehia A, Abd El-Halim S, Sharada H, et al. Application of a fungal cellulase as a green depressant of hematite in the reverse anionic flotation of a high-phosphorus iron ore[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 167: 106903.
- [8] 韦东, 郭泽, 张鹏飞, 等. 鄂西某高磷鲕状赤铁矿煤基磁化焙烧-磁选试验研究[J]. *金属矿山*, 2022(4): 90–95.  
WEI Dond, GUO Ze, ZHANG Pengfei, et al. Experimental study on coal-based magnetization roasting-magnetic separation of high phosphorus oolitic hematite in western Hubei[J]. *Metal Mine*, 2022(4): 90–95.
- [9] 余洪, 谢蕾, 殷佳琪, 等. 鄂西高磷鲕状赤铁矿磁化还原矿物组成及分布规律[J]. *矿物岩石*, 2019, 39(3): 1–8.  
YU Hong, XIE Lei, YIN Jiaqi, et al. Mineral compositions and distribution of magnetized inducing minerals in high phosphorus oolitic hematite in the western Hubei area[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2019, 39(3): 1–8.
- [10] Zhou W, Han Y, Sun Y, et al. Strengthening iron enrichment and dephosphorization of high-phosphorus oolitic hematite using high-temperature pretreatment[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27: 443–453.
- [11] 闫龙飞, 师学峰, 赵凯, 等. 高磷鲕状赤铁矿气基竖炉直接还原试验[J]. *钢铁*, 2018, 53(2): 14–19, 26.  
YAN Longfei, SHI Xuefeng, ZHAO Kai, et al. Experiment on direct reduction of gas-based shaft furnace of high phosphorus oolitic hematite[J]. *Iron & Steel*, 2018, 53(2): 14–19, 26.
- [12] 吴世超, 孙体昌, 寇珏, 等. 高磷鲕状铁矿直接还原—磁选提铁降磷扩大试验研究[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(5): 849–856.  
WU Shichang, SUN Tichang, KOU Yu, et al. Pilot study of high-phosphorus oolitic iron ore for iron recovery and dephosphorization by direct reduction-magnetic separation[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(5): 849–856.
- [13] Cao Y, Zhang Y, Sun T. Dephosphorization behavior of high-phosphorous oolitic hematite-solid waste containing carbon briquettes during the process of direct reduction-magnetic separation[J]. *Metals*, 2018, 8(11): 897.
- [14] 吴世超, 孙体昌, 寇珏.  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在高磷鲕状铁矿氧化焙烧—气基还原中的作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(4): 1157–1166.  
WU Shichao, SUN Tichang, KOU Yu, et al. The function of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the oxidation roasting and gas-based reduction for high phosphorus oolitic iron ore[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2022, 53(4): 1157–1166.
- [15] Wu S C, Li Z Y, Sun T C, et al. Effect of calcium compounds on direct reduction and phosphorus removal of high-phosphorus iron ore[J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(2): 443–454.
- [16] 汤付江, 王华, 卿山等. 富氧顶吹熔融还原技术冶炼高磷铁矿的研究[J]. *材料导报*, 2011, 25(8): 95–99.  
TANG Cunjiang, WANG Hua, QING Shan, et al. Study on oxygen enrichment top-blown smelting reduction technology for smelting high phosphorus iron ore[J]. *Materials Reports*, 2011,

- 25(8): 95–99.
- [17] 魏可, 卿山, 王华, 等. 富氧顶吹熔融还原高磷铁矿中磷的行为[J]. 过程工程学报, 2013, 13(1): 78–82.  
WEI Ke, QING Shan, WANG Hua, et al. Behaviors of phosphorus in smelting reduction of high-phosphorus iron ore by top-blown enriched oxygen[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(1): 78–82.
- [18] 李慧斌, 王华, 邱亚丽, 等. 富氧顶吹熔融还原冶炼高磷铁矿与钛铁矿配矿的试验研究[J]. 钢铁, 2012, 47(1): 19–23, 39.  
LI Huibin, WANG Hua, HOU Yali, et al. Investigation of iron smelting with high-phosphorus iron ore and ilmenite by oxygen enriched top-blown smelting reduction[J]. Iron & Steel, 2012, 47(1): 19–23, 39.
- [19] 陈学刚, 裴忠冶, 代文彬, 等. 侧吹浸没燃烧熔炼技术(SSC)在红土镍矿领域的应用及展望[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(6): 1–7.  
CHEN Xuegang, PEI Zhongye, DAI Wenbin, et al. Application and prospect of side-submerged combustion smelting (SSC) process for nickel laterite [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(6): 1–7.
- [20] 陈学刚. 侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术的现状与持续发展[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 5–10, 29.  
CHEN Xuegang. Status quo and sustainable development of side-blowing submerged combustion smelting process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(1): 5–10, 29.
- [21] 李兰滨. 高磷赤铁矿的高炉冶炼技术[J]. 钢铁, 1990(3): 70–73, 69.  
LI Lanbin. Blast furnace technology for high-phosphorous hematite ore[J]. Iron & Steel, 1990(3): 70–73, 69.

## Reduction smelting of high phosphorus oolitic hematite

WANG Xingnan, CHEN Xuegang, GUO Yaguang, GAO Yongliang, LI Dongbo

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

**Abstract:** Aiming at the difficulty of producing low phosphorus molten iron in the existing smelting process of high phosphorus oolitic hematite, the oxygen-rich side-blown reduction smelting technology of high phosphorus oolitic hematite to produce low phosphorus molten iron was proposed based on raw material analysis, thermodynamic calculation, reduction smelting test and reduction system balance calculation. The following conclusions were obtained. Mineral analysis showed that high phosphorus hematite has a typical oolitic structure, and hematite was mainly distributed in the shell of concentric ring wrapping structure formed with gangue minerals, which was not conducive to the physical separation of iron oxide and gangue. Thermodynamic analysis shows that at 1 450 ~ 1 600 °C, phosphorus elements in the high phosphorus oolitic hematite can be reduced in the form of elemental phosphorus and enter the metallic iron phase, but cannot be volatilized in the form of phosphorus oxides. Only in the presence of CaO, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reacted with Fe<sub>3</sub>P to bring phosphorus into the slag in the form of Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The reduction smelting test showed that the phosphorus content in molten iron produced by the thermal furnace was greater than 1.0%, while the side-blown furnace was reduced to 0.45%. The equilibrium calculation showed that the recovery of Fe decreased with the increase of O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and the decrease of carbon ratio;  $w_{[C]}$  in molten iron decreased with  $w_{[P]}$  in molten iron. This study showed that the oxygen-rich side blowing reduction smelting technology had the advantages of the strong performance of molten pool stirring, oxygen potential regulation and temperature control, which strengthened the smelting conditions of phosphorus removal in iron and phosphorus retention in slag, so as to realize the efficient and short process treatment of phosphate-bearing iron base minerals. This paper can provide theoretical basis and process parameter guidance for the industrial application and promotion of oxygen-rich side-blown reduction smelting of high phosphorus oolitic hematite.

**Key words:** high phosphorus oolitic hematite; oxygen-rich side-blown reduction smelting; low phosphorus molten iron; phosphate-bearing iron base minerals; short process smelting