

试验研究

鲕状赤铁矿石熔融还原试验研究

马明生

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 本文开展了鲕状赤铁矿石熔融还原炼铁试验。首先采用 X 射线衍射 (XRD) 和光学显微镜分析了鲕状赤铁矿的矿物组成和矿物的分布情况, 然后探讨了石灰 (CaO)、还原剂的加入量、温度及保温时间对金属铁的回收率影响的工艺参数。通过试验分析得出金属铁中碳的质量分数与温度成 $y = 0.002 \cdot e^{0.00647}$ 的指数关系, TFe、P、S 的质量分数与温度成线性关系。还原反应热力学及动力学计算表明: 试验设定起始于 1 350 ℃ 的熔融还原过程, 固体碳 $C_{(s)}$ 与溶解碳参与熔渣中 [FeO] 的还原反应, 且 $C_{(s)}$ 贡献度大于 [C]; 随着还原反应温度升高, 渣中 [FeO] 浓度 C_{FeO} 及 [C] 浓度 $C_{[C]}$ 的变化对反应速率的影响随温度提高而逐步下降; 反应速率常数随温度提高而增大。

[关键词] 鲕状赤铁矿石; 熔融还原; 反应动力学; 反应热力学; 反应速率

[中图分类号] TF521; TF03 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)06-0089-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.017

我国的鲕状赤铁矿主要分布于河北省宣化和湖北省宁乡, 总储量约为 100 亿 t^[1]。鲕状赤铁矿是嵌布粒度极细的铁氧化物与石英、绿泥石、菱铁矿等矿物以鲕状构造形成的铁矿石。鲕状结构很不利于矿石的单体解理, 并且矿石经碎矿和磨矿后特别容易形成微细颗粒, 含泥量大, 导致该铁矿石的选冶非常困难^[2-3]。多年来, 研究人员开展了大量研究工作, 集中于鲕状赤铁矿矿物学、选矿工艺^[4-6]、直接还原-磁选^[7-11]等方面, 不断完善鲕状赤铁矿资源利用技术基础。本文介绍一种利用高温熔融还原鲕状赤铁矿冶炼生铁的工艺过程, 并阐述熔融还原的热力学和动力学研究结果。

1 试验介绍

1.1 试验思路

本试验以河北宣化鲕状赤铁矿石为主要原料, CaO 分析纯作为熔剂, 焦炭作为还原剂。将铁矿石、石灰石及焦炭按表 1 的配比进行称量, 然后初步混合, 再装入球磨机在 60 r/min 的转速下混合 5 min。

将混合均匀的配合料装入石墨坩埚中, 在高温电炉中进行熔态还原提铁试验。试验主要考察三部分内容, 具体如下所述。

1) 考察二元碱度对熔态还原提铁效果的影响。将表 1 中的各配比料在 1 500 ℃ 下保温 120 min。

2) 考察温度对熔态还原提铁效果的影响。将前述试验所确定的最佳配比料分别在 1 350 ℃、1 400 ℃、1 450 ℃ 和 1 500 ℃ 下保温 120 min。

3) 考察保温时间及温度对配合料还原提铁的综合影响。开展了二元碱度 R 为 0.6、0.7、0.8、0.9 和 1.0 的配合料分别在 1 350 ℃、1 400 ℃、1 450 ℃ 和 1 500 ℃ 进行 0 min、30 min、60 min、90 min、120

[收稿日期] 2021-09-20 [修订日期] 2021-11-02

[录用日期] 2021-11-03 [出版日期] 2021-12-28

[作者简介] 马明生 (1980—), 辽宁鞍山人, 博士, 高级工程师, 从事有色金属冶金及固体废物资源化工艺及工程设计研究工作。

[引用格式] 马明生. 鲕状赤铁矿石熔融还原试验研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6): 89-96.

min 和 150 min 还原提铁试验。

表 1 配合料组成

序号	矿石	CaO	焦炭	配合料	渣二元碱度
1	100	8.13	15	123.13	0.6
2	100	9.64	15	124.64	0.7
3	100	11.14	15	126.14	0.8
4	100	12.65	15	127.65	0.9
5	100	14.16	15	129.16	1.0

1.2 试验及测试设备

- 1)原料破碎和加工设备。包括矿石和冶炼渣的破碎及研磨设备,如破碎机、球磨机等。
- 2)升温设备。原料升温设备采用马弗炉,该炉以硅钼棒为发热体,工作温度最高可达 1 700 ℃,完全可以满足原料的熔化和渣铁分离的需要。
- 3)坩埚及模具。采用石墨坩埚进行渣铁分离试验,规格为直径 10 cm,高度 20 cm,最高工作温度 1 600 ℃。
- 4)物相分析设备。利用日本 Mac XRD 仪对样品进行物相分析,测试条件:在 50 kV、40 mA 条件下,以波长 $\lambda = 0.154\ 05\ \mu\text{m}$ 的 Cu-k α 靶作为发射源,测试角度范围是 $10^\circ < 2\theta < 65^\circ$ 。
- 5)显微设备。利用德国 Leitz 偏光显微镜来观察鲕状矿石内部铁矿石和脉石矿物的分布。

2 矿石组成及物相

矿石的化学成分分析结果列于表 2。矿石全铁含量为 47.66%,S、P 含量分别为 0.22% 和 0.24%。矿石的 XRD 测试结果如图 1 所示。经鉴定,其主要矿物相组成为赤铁矿、菱铁矿和石英。由图 2 及图 3 的光学显微镜观察结果可知,赤铁矿与脉石矿物菱铁矿、石英多以逐层包裹的细颗粒鲕状结构分布于矿石中。如图 3~5 所示,偏光显微镜下观察到矿石中还有少量细颗粒分布的黄铁矿、绿泥石和绿帘石矿物。

表 2 鲕状赤铁矿石多元素分析结果

成分	TFe	CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃
含量	47.66	0.92	1.27	15.08	17.04	49.03
成分	Al ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	S	P	烧失	总计
含量	2.58	3.18	0.22	0.24	10.42	100

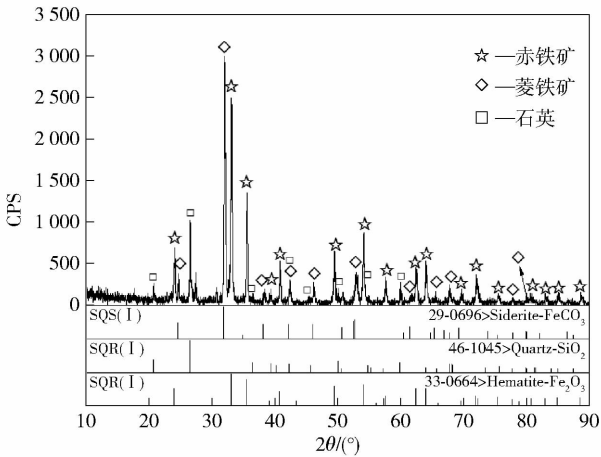


图 1 鲕状赤铁矿石 XRD 测试结果

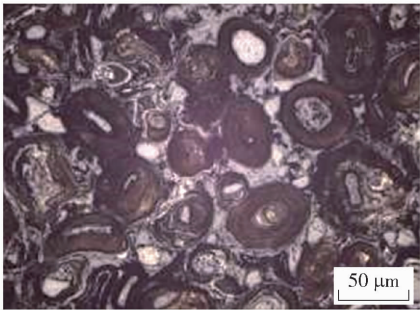


图 2 鲕粒分布形貌(反光)

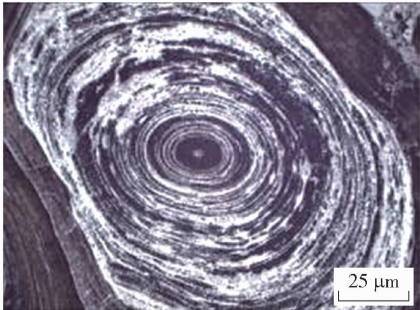


图 3 赤铁矿与绿泥石层间分布(反光)

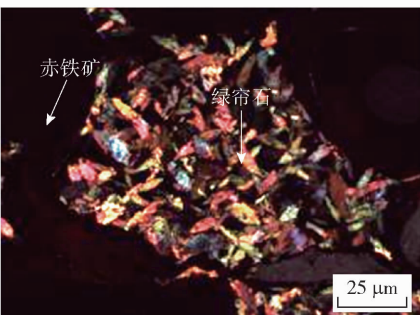


图 4 与绿帘石毗邻的赤铁矿(正交偏光)

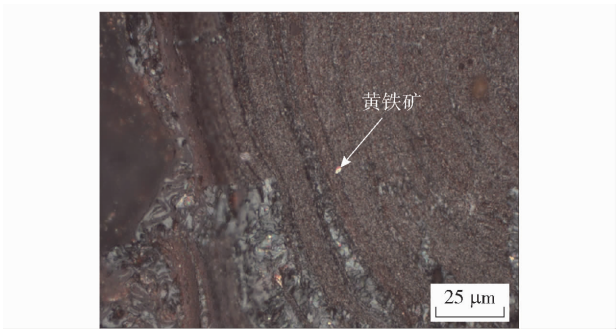


图5 鲕粒核心的他形赤铁矿

根据 XRD 测试数据,采用 K 值法来计算各物相的质量分数。 K 值(也称 RIR 值)是按样品与 Al_2O_3 (刚玉)按 1:1 的质量比混合后,测量样品最强峰的积分强度/刚玉最强峰的积分强度,如式(1)所示。若一个样品中同时存在 A、B、C 等相,可以选用 A 相作为标样,通过 PDF 卡片查到每个物相的 K 值,就可以计算出以其中的 A 相为内标物时每个物相的相对 K 值,如式(2)所示。如果一个系统中存在 N 个相,其中 X 相的质量分数表达为式(3)^[13]。

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{A}} = \frac{K^{\text{A}}}{K^{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{I_{\text{A}}}{I_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (1)$$

$$K_{\text{A}}^{\text{A}} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{A}}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{A}}} = 1, K_{\text{A}}^{\text{B}} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{B}}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{A}}}, K_{\text{A}}^{\text{C}} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{C}}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{A}}}, \dots \quad (2)$$

$$w_X = \frac{I_{X_i}}{K_{\text{A}}^X \cdot \sum_{i=A}^N \frac{I_i}{K_{\text{A}}^i}} \quad (3)$$

鲕状赤铁矿石的三种矿物相的 K 值列于表 3,以石英作为内标样,由式(2)可得鲕状赤铁矿石中每个物相的相对 K 值,计算结果见式(4)~(6)。

$$K_{\text{SiO}_2}^{\text{SiO}_2} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2}} = \frac{\text{RIR}_{\text{SiO}_2}}{\text{RIR}_{\text{SiO}_2}} = 1 \quad (4)$$

$$K_{\text{SiO}_2}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2}} = \frac{\text{RIR}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\text{RIR}_{\text{SiO}_2}} = 0.72 \quad (5)$$

$$K_{\text{SiO}_2}^{\text{FeCO}_3} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{FeCO}_3}}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2}} = \frac{\text{RIR}_{\text{FeCO}_3}}{\text{RIR}_{\text{SiO}_2}} = 0.84 \quad (6)$$

将表 3 中各物相的峰积分面积和各物相的相对 K 值代入式(2),可得三种物相的质量分数分别为: $w_{\text{FeCO}_3} = 33.4\%$, $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 59.7\%$, $w_{\text{SiO}_2} = 6.9\%$ 。根据表 2 中所列数据,矿石中 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ 、S 及 P 等质量分数之和为 8.41%,因此须进一步计算含有这些组分矿物的质量分数。 K 值法计算所得 SiO_2 质量分数为 6.9%,化学测试结果为

表3 XRD 测试数据

物相	峰强度	相对强度/%	峰积分面积	相对面积/%	K
Fe_2O_3	1 879	77.9	19 520	83.5	2.40
Fe_2CO_3	2 413	100	23 365	100	2.80
SiO_2	684	28.3	4 069	17.4	3.32

15.08%。光学显微镜下观察结果表明,矿石中 SiO_2 除以石英形式存在外,还以绿泥石 $\text{Y}_3[\text{Z}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{Y}_3(\text{OH})_6$ ($\text{Y} = \text{Mg}^{2+}$ 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , $\text{Z} = \text{Si}$ 和 Al) 和绿帘石 $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 等形式存在。由于绿泥石、绿帘石的含量少且分布不均匀,在这里不作详细的物相含量计算和说明。由表 2 中 S 的质量分数可得矿石中黄铁矿 FeS_2 的质量分数为 0.47%,由图 5 可以看出黄铁矿以极细颗粒嵌布在赤铁矿层中。由于黄铁矿、绿泥石和绿帘石等含铁矿物中 Fe 的含量极少,可忽略不计,经计算可得 FeCO_3 和 Fe_2O_3 的质量分数为 27.35% 和 48.88%。

3 试验结果与讨论

3.1 二元碱度对还原效果的影响

分别将二元碱度为 0.6、0.7、0.8、0.9 和 1.0 的配比料置于马弗炉中,各配比料随炉升温至 1 500 ℃,并分别保温 120 min。

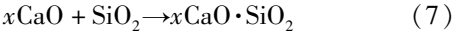
在 1 500 ℃温温度下保温 120 min 后所得铁块的质量列于表 4 中。本研究中定义 100 g 矿石还原得到铁块质量(简记为 m_{Fe} ,下同)与矿石全铁品位的比值为金属铁回收率,记为 $X_{\text{Fe}}(\%)$ 。表 4 中列出了各配合料的 X_{Fe} 。

表4 铁块质量和金属铁回收率

配比料样号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
R	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
铁块质量 m_{Fe}/g	45.02	45.15	45.24	45.55	45.79
金属铁回收率 $X_{\text{Fe}}/\%$	94.46	94.73	94.92	95.57	96.08

从表 4 可以看出, R 从 0.6 增大到 0.8 时, m_{Fe} 和 X_{Fe} 的上升幅度很小;当 R 由 0.8 增至 0.9 的过程中,铁块质量和金属铁回收率出现明显的上升趋势;随着 R 继续增大,这一上升趋于平缓。

配合料在随电炉升温过程中,矿石鲕粒中的 SiO_2 与 CaO 发生式(7)所示反应。



这一反应使结构致密的鲕粒逐渐破解,被 SiO_2 包裹的 Fe_2O_3 能够与焦炭或 CO 发生还原反应。图 6 为鲕粒解离和 Fe_2O_3 被还原的反应过程的模型。由模型可以看出,增大 CaO 加入量能有效地提高鲕粒中的石英与 CaO 的接触几率,加快式(7)的反应进程,进而加快鲕粒的解体速度。伴随鲕粒解体而获得“自由”的 Fe_2O_3 将按 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的顺序逐渐被 C 或 CO 还原成单质铁。

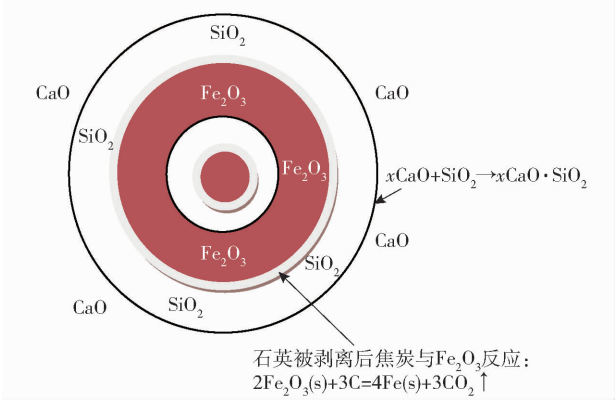
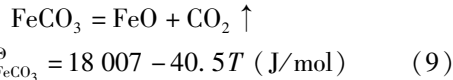
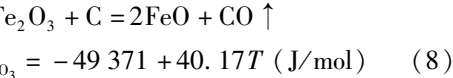


图 6 鲕粒解离与 Fe_2O_3 还原过程

3.2 熔融还原热力学分析

矿石中的含铁矿物 Fe_2O_3 和 FeCO_3 在升温过程中分别发生式(8)、式(9)所示的反应,这两个反应的产物 FeO 将在高温下与固体碳 C 、 CO 和溶解碳 $[\text{C}]$ 反应生成金属铁 Fe (反应机理见式(10)~(12))。



二元碱度 $R = 1.0$ 的配合料在 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下分别保温 120 min 的试验结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,铁块质量 m_{Fe} 随着温度升高而增大,金属铁回收率 X_{Fe} 相应地由 89.85% 增至 97.96%。 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 120 min 试验所得铁块质量与 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 这三个温度下分别保温 120 min 试验所得铁块质量相比,分别上升 9.04%、7.06%、1.96%。当温度在 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,温度升高对还原效果的影响逐渐减小。

图 8 是不同温度条件下试验所得铁块的 XRD 测试结果。 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 下所得铁块的衍射曲线上只有

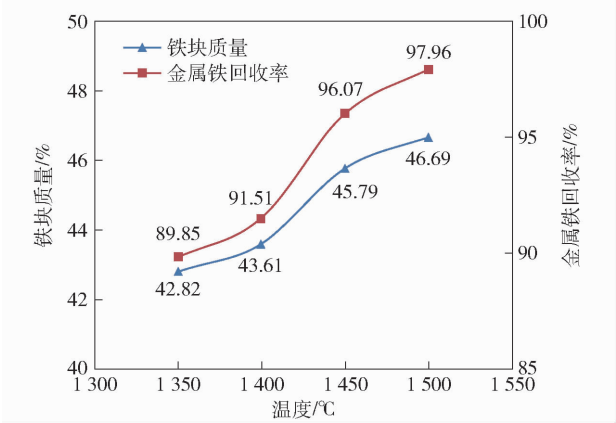
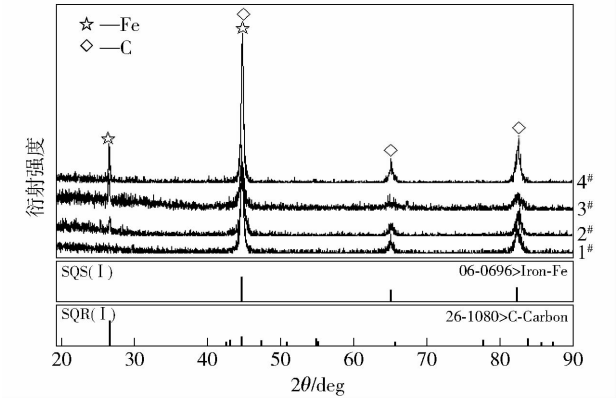


图 7 铁块质量及金属铁回收率与温度的关系

金属铁的衍射峰;温度高于 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 所得各铁块的衍射曲线上有铁和炭两种物质的衍射峰。XRD 鉴定结果表明,各铁块中铁的晶型都是 $\delta\text{-Fe}$;2、3 和 4 衍射曲线上出现的炭是以石墨的形式存在。图 8 中 2[#]、3[#] 和 4[#] 三条衍射曲线上石墨晶体衍射峰强度出现随着温度升高而增大的趋势。



1[#] - $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 120 min; 2[#] - $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 120 min; 3[#] - $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 120 min; 4[#] - $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 120 min

图 8 不同温度下熔制所得铁块 XRD

表 5 中列出了上述四个铁样的化学成分测试结果。由表 5 可以看出,铁块的含碳量随着温度升高由 1.01% 上升至 2.32%,这一上升趋势与 XRD 测试所得到的结果一致。

表 5 铁块化学成分					%
铁样编号	TFe	C	S	P	其他
1 [#]	91.519	1.01	0.581	0.31	6.58
2 [#]	93.586	1.58	0.324	0.28	4.23
3 [#]	95.666	1.78	0.124	0.28	2.15
4 [#]	96.187	2.32	0.043	0.24	1.21

化学分析结果还显示出 S、P 含量随温度升高出现下降的趋势。图 9 直观显示了铁块中各化学成分随温度上升的变化趋势,并利用数值方法拟合各组分随温度变化的函数关系式。拟合结果表明,铁块中碳的质量分数与温度成指数关系,表达式为 $y=0.002e^{0.0064x}$;TFe、P、S 的质量分数与温度成线性关系。

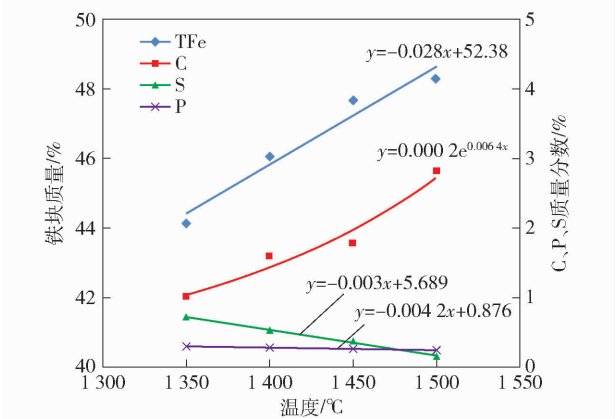


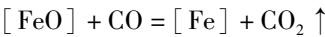
图 9 铁块化学成分与温度的关系

随着温度的升高,铁液的渗碳能力增大,表 5 的数据和图 9 中 C 的质量分数与温度的关系拟合曲线表明,C 含量与温度成指数上升的关系。渣铁分离效果也随温度的升高而改善。从表 5 可以看出,当温度由 1 350 ℃ 升至 1 500 ℃,铁块中杂质的质量分数从 6.58% 降至 1.21%。

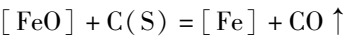
3.3 熔融还原反应动力学分析

高温条件下,铁氧化物尤其是 FeO 的还原反应机理是揭示反应温度、体系中 FeO 浓度 $C_{[FeO]}$ 及碳 C 的存在形式等因素对总反应进程影响的主要依据。确定 FeO 的还原反应机理首先需要测定反应级数 n 和反应速率常数 k ,然后在此基础上利用理论计算与实验数值对比的方法推测可能的反应机理。

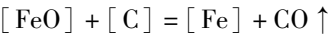
[FeO] 被还原成单质铁主要发生式 (10) ~ (12) 所示的三种反应。



Δ_rG_{CO}^Θ = -49 371 + 40.17T (J/mol) (10)

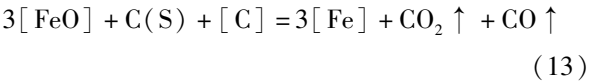


Δ_rG_{C(S)}^Θ = 113 386 - 127.16T (J/mol) (11)



Δ_rG_[C]^Θ = 92 048 - 85.77T (J/mol) (12)

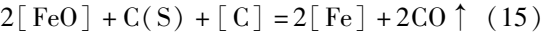
总反应:



经计算,1 350 ℃ 条件下,式(10) ~ (12)三个反应自由能 Δ_rG^Θ 分别为 15 824.91 J/mol、-92 994.68 J/mol 和 -47 156.71 J/mol。该计算结果表明,在该温度下,除 CO 还原[FeO]的反应外,其他两个还原反应都是自发进行的。根据质量作用定律,反应(13)的反应速率表达为式(14)。

v = k[FeO]³ · [C] (14)

结合反应(10) ~ (12)各反应自由能计算结果,可以推断温度 1 350 ℃ 条件下总反应中不包括 CO 参与的还原反应,总反应式和反应速率表达式见式(15) ~ (16)。



v = k[FeO]² · [C] (16)

基于配合料组成、温度、保温时间的试验结果,进行了二元碱度为 1.0 的配合料在 1 350 ℃、1 400 ℃、1 450 ℃、1 500 ℃ 四个温度条件下的反应动力学试验研究。在各温度条件分别进行保温 0 min、30 min、60 min、90 min、120 min 和 150 min 的还原试验,然后分别测试渣中 FeO 含量 $C_{[FeO]}$,试验结果如表 6 所示。

表 6 各反应时间熔渣中 FeO 含量 $C_{[FeO]}$

$w(\text{FeO})/\%$		时间/min					
		0	30	60	90	120	150
温度/ $^{\circ}\text{C}$	1 350	18.65	9.74	8.90	8.56	8.45	7.32
	1 400	18.50	7.55	7.15	7.38	7.15	5.65
	1 450	13.25	5.46	4.77	4.21	3.41	2.66
	1 500	6.50	3.27	2.81	2.29	1.80	1.76

由表 6 所列熔渣中 $C_{[FeO]}$ 数据,经拟合可得各温度下 $C_{[FeO]}$ 与时间 t 的关系式 (17) ~ (20),试中 $C_{[FeO]}$ 用 y 表示, t 用 x 表示。

$y_{1350\text{℃}} = -2.84 \times 10^{-9}x^5 + 1.23 \times 10^{-6}x^4 - 2.04 \times 10^{-4}x^3 + 0.0162x^2 - 0.632x + 18.6$ (17)

$y_{1400\text{℃}} = -3.618 \times 10^{-9}x^5 + 1.597 \times 10^{-6}x^4 - 2.696 \times 10^{-4}x^3 + 2.152x^2 - 0.8083x + 18.5$ (18)

$y_{1450\text{℃}} = -2.037 \times 10^{-9}x^5 + 9.506 \times 10^{-6}x^4 - 1.683 \times 10^{-4}x^3 + 0.1393x^2 - 0.5500x + 13.25$ (19)

$$y_{1\,500\,^{\circ}\text{C}} = -8.882 \times 10^{-10} x^5 + 4.167 \times 10^{-7} x^4 - 7.248 \times 10^{-5} x^3 + 0.0058 x^2 - 0.2269 x + 6.54$$

(20)

由表6数据可以看出,0到30 min这一时间段内是各温度条件试验中 $C_{[\text{FeO}]}$ 下降最快的阶段。与之相比,在保温时间大于30 min后的反应过程中, $C_{[\text{FeO}]}$ 下降程度明显减小。因此,在分析 $C_{[\text{FeO}]}$ 下降较快的0~30 min这一时间段内的反应动力学影响因素时,采取作图法分析反应速率级数 n 和反应常数 k 的关系,并根据计算结果进行反应机理分析和

探讨;对于时间大于30 min后的反应过程的分析,将通过比较各配合料在相同时间的 $C_{[\text{FeO}]}$ 来分析这一时间段内还原反应的主要特点和影响反应进程的影响因素。

对于保温时间小于30 min的反应速率计算,利用拟合曲线表达式和一阶导数表达式求出保温时间为10 min、15 min、20 min和25 min时的 $C_{[\text{FeO}]}$ 和反应速率 v ,根据这两个值求出 $\lg C_{[\text{FeO}]}$ 和 $\lg v$ 后由作图法可计算得出反应级数 n 和反应速率常数 k ,这些数据已列于表7中。

表7 各温度条件下FeO的浓度 $C_{[\text{FeO}]}$ 和反应速率 v

分析项		$C_{[\text{FeO}]} / \%$				$\lg C_{[\text{FeO}]}$			
温度/ $^{\circ}\text{C}$		1 350	1 400	1 450	1 500	1 350	1 400	1 450	1 500
时间/min	10	13.71	12.32	8.98	4.74	1.14	1.09	0.95	0.68
	15	12.14	10.39	7.61	4.18	1.08	1.02	0.88	0.62
	20	11.00	9.03	6.62	3.76	1.04	0.96	0.82	0.58
	25	10.19	8.12	5.93	3.47	1.01	0.91	0.77	0.54
		v / min^{-1}				$\lg v$			
温度/ $^{\circ}\text{C}$		1 350	1 400	1 450	1 500	1 350	1 400	1 450	1 500
时间/min	10	-0.36	-0.45	-0.32	-0.13	-0.44	-0.35	-0.50	-0.88
	15	-0.27	-0.32	-0.23	-0.10	-0.57	-0.50	-0.63	-1.02
	20	-0.19	-0.22	-0.17	-0.07	-0.72	-0.66	-0.78	-1.16
	25	-0.13	-0.14	-0.11	-0.05	-0.88	-0.85	-0.94	-1.31

对拟合曲线表达式(17)~(20)两边都取一阶倒数,得 $\partial y / \partial x$,即为拟合曲线上某一点切线的斜率,该斜率表示该点对应时刻的还原反应速率的负值。上面4个拟合曲线方程的一阶倒数表达式见式(21)~(24)。

$$\partial y_{1\,350\,^{\circ}\text{C}} / \partial x = -14.2 \times 10^{-9} x^4 + 4.92 \times 10^{-6} x^3 - 6.12 \times 10^{-4} x^2 + 0.0324 x - 0.632$$

(21)

$$\partial y_{1\,400\,^{\circ}\text{C}} / \partial x = -1.809 \times 10^{-8} x^4 + 6.388 \times 10^{-6} x^3 - 8.088 \times 10^{-4} x^2 + 0.0430 x - 0.8083$$

(22)

$$\partial y_{1\,450\,^{\circ}\text{C}} / \partial x = -1.018 \times 10^{-8} x^4 + 3.802 \times 10^{-6} x^3 - 5.049 \times 10^{-4} x^2 + 0.0278 x - 0.55$$

(23)

$$\partial y_{1\,500\,^{\circ}\text{C}} / \partial x = -4.441 \times 10^{-9} x^4 + 1.664 \times 10^{-6} x^3 - 2.174 \times 10^{-4} x^2 + 0.0116 x - 0.2269$$

(24)

设反应速率为 v ,速率常数为 k ,FeO的浓度为 C ,反应级数为 n ,则有: $v = kC^n$,对等式取对数,得 $\lg v = \lg k + n \lg C$ 。根据表7中数据可得出各温度条件下 $\lg v \sim \lg C_{[\text{FeO}]}$ 拟合直线,该拟合直线的斜率为反

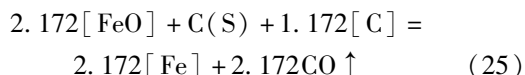
应级数 n ,截距为 $\lg k$ 。各温度下的反应动力学计算结果如表8所示。

表8 各温度条件下反应动力学计算结果

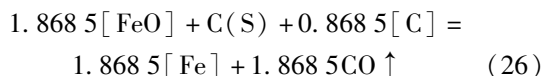
温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应级数	速率常数	反应速率
1 350	3.344	6.01×10^{-5}	$v_{1\,350\,^{\circ}\text{C}} = 6.01 \times 10^{-5} [\text{FeO}]^{2.172} \cdot [\text{C}]^{1.172}$
1 400	2.737	4.92×10^{-4}	$v_{1\,400\,^{\circ}\text{C}} = 4.92 \times 10^{-5} [\text{FeO}]^{1.8685} \cdot [\text{C}]^{0.8685}$
1 450	2.444	1.56×10^{-3}	$v_{1\,450\,^{\circ}\text{C}} = 1.56 \times 10^{-3} [\text{FeO}]^{1.722} \cdot [\text{C}]^{0.722}$
1 500	3.136	1.04×10^{-3}	$v_{1\,500\,^{\circ}\text{C}} = 1.04 \times 10^{-3} [\text{FeO}]^{2.063} \cdot [\text{C}]^{1.063}$

拟合直线的斜率即是还原反应的反应级数 n ,因此配合料在1 350 $^{\circ}\text{C}$ 进行还原反应的反应级数为 $n_{1\,350\,^{\circ}\text{C}} = 3.344$,利用直线截距数值可计算得到反应的反应常数为 $k_{1\,350\,^{\circ}\text{C}} = 6.01 \times 10^{-5}$,还原反应速率为 $v_{1\,350\,^{\circ}\text{C}} = 6.01 \times 10^{-5} C^{3.344}$,总反应为式(25)。1 350 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,在保温时间小于30 min的反应阶段,熔渣中FeO浓度 $C_{[\text{FeO}]}$ 的微小改变都会引起还

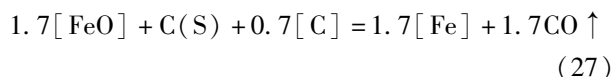
原反应速率发生较大的变化,且每个配合料的反应速率式中较小的反应速率常数表明,要加快反应速率,反应初始状态下熔渣中 FeO 需要具有较高的浓度。



1 400 °C 温度下,还原反应的反应级数 $n_{1400\text{ °C}}$ 为 2.737,反应常数为 4.92×10^{-4} ,还原反应速率为 $v_{1400\text{ °C}} = 4.92 \times 10^{-4} C^{2.737}$ 。对于 R 为 1.0 的配合料,其反应级数 $n_{1.0} = 2.737$,总反应为式(26)。在 1 400 °C 时,反应速率对熔体中 $[\text{FeO}]$ 、 $[\text{C}]$ 浓度变化敏感性相较于 1 350 °C 时明显下降,表明提高反应温度从热力学上改善了反应进行条件。



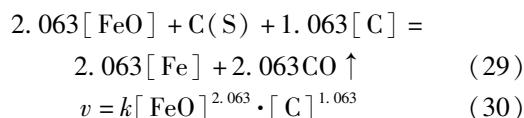
1 450 °C 温度下,还原反应的反应级数 $n_{1450\text{ °C}}$ 为 2.444,反应常数为 1.56×10^{-3} ,还原反应速率为 $v_{1450\text{ °C}} = 1.56 \times 10^{-3} C^{2.444}$ 。反应式(10)~(12)的反应自由能分别为 19 841.91 J/mol、-105 710.68 J/mol 和 -55 733.71 J/mol。随着温度上升, $\text{C}_{(\text{S})}$ 和 $[\text{C}]$ 参与的还原反应的反应自由能负值性逐渐增大,表明 CO 参与还原的能力随温度上升力逐渐下降,还原剂 C(S) 和 $[\text{C}]$ 参与还原反应的能力逐渐增强。比较 C(S) 和 $[\text{C}]$ 参与的还原反应自由能 $\Delta_r G_{\text{C}(\text{S})}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{[\text{C}]}^\ominus$,可以看出在 1 450 °C 下前者的负值性大于后者,说明 C(S) 参与的还原反应对总反应(13)的贡献大于 $[\text{C}]$ 参与的还原反应。因此在利用改变式(15)中反应物系数来确定总反应表达式时,仍采取固定式中 C(S) 的系数,通过改变 $[\text{C}]$ 的系数来获得 1 450 °C 下各配合料的总反应表达式。1 450 °C 温度下的总还原反应表达为式(27)~(28)。



$$v = k[\text{FeO}]^{1.7} \cdot [\text{C}]^{0.7} \quad (28)$$

1 500 °C 温度下,还原反应的反应级数为 3.136,反应常数为 1.04×10^{-3} ,于是可得各配合料的还原反应速率 $v_{1500\text{ °C}} = 1.04 \times 10^{-3} C^{3.136}$ 。1 500 °C 条件下式(10)~(12)的反应自由能分别为 21 850.41 J/mol、-112 068.68 J/mol 和 -60 022.21 J/mol。比较 C(S) 和 $[\text{C}]$ 参与的还原反应自由能 $\Delta_r G_{\text{C}(\text{S})}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{[\text{C}]}^\ominus$,可以看出在 1 500 °C 条件下后者的负值性大于前者,说明 C(S) 参与的还原反应对总

反应式(15)的贡献大于 $[\text{C}]$ 参与的还原反应。利用改变式(15)中反应物系数来确定总反应表达式时,通过改变而 C(S) 的系数来获得 1 500 °C 条件下配合料的总反应表达式。1 500 °C 温度下的总还原反应表达为式(29)~(30)。



$$v = k[\text{FeO}]^{2.063} \cdot [\text{C}]^{1.063} \quad (30)$$

各温度条件下反应速率方程计算结果表明,渣中 $[\text{FeO}]$ 浓度变化对反应速率的影响为主要限制环节; $[\text{FeO}]$ 浓度及 $[\text{C}]$ 浓度变化对反应速率的影响随温度提高而逐步下降;反应速率常数随温度提高而增大。对比 1 350 °C 和 1 500 °C 两个温度条件下的数据可以看出,后者的速率常数为前者的 17.3 倍,表明温度升高可有效提升还原反应速率。

4 结论

1) 矿石的矿物相组成为赤铁矿、菱铁矿和石英,并以逐层包裹的细颗粒鲕状结构分布于矿石中。根据矿物结构特征,构建了鲕粒解离和 Fe_2O_3 被还原的反应过程的模型,试验结果,表明增大 CaO 加入量能有效提高鲕粒中石英与 CaO 的接触概率,有效加快鲕粒的解体速度,促进 Fe_2O_3 还原并提高金属铁的回收率。

2) 提高还原反应温度能够有效提升金属铁的回收率及铁中的碳含量,降低铁中 S、P 含量。试验数值拟合结果表明,铁块中碳的质量分数与温度成指数关系,表达式为 $y = 0.002 \cdot e^{0.0064x}$,TFe、P、S 的质量分数与温度成线性关系。

3) 热力学计算结果表明,在高于 1 350 °C 的温度条件下,渣中的溶解碳 $[\text{C}]$ 和固体碳 C(S) 是参与反应的还原剂,CO(g) 不参与反应。

4) 还原反应动力学计算结果表明,渣中 $[\text{FeO}]$ 浓度变化对反应速率的影响为主要限制环节, $[\text{FeO}]$ 浓度及 $[\text{C}]$ 浓度变化对反应速率的影响随温度提高而逐步下降,表明温度升高可有效提升还原反应速率。

[参考文献]

- [1] 陈超,李艳军,张艳军,等. 鲕状赤铁矿悬浮焙烧试验研究[J]. 矿产综合利用,2013(6):31-34.
- [2] 刘万峰,王立刚,孙志健,等. 难选含磷鲕状赤铁矿浮选工艺研究[J]. 矿冶,2010,19(1):13-18.
- [3] 王兢,尚衍波,张覃. 鲕状赤铁矿浮选试验初步研究[J]. 矿

冶工程, 2004(3):38-40.

[4] 邓宇静, 陈小雁, 兰健. 广西某宁乡式赤铁矿石选矿试验[J]. 现代矿业, 2016, 32(7): 92-94, 107.

[5] 江新飞. 四川宁南鲕状赤铁矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.

[6] 李凤久, 尚新月, 李国峰, 等. 高磷鲕状赤铁矿选矿工艺研究现状[J]. 现代矿业, 2018, 34(12): 111-115.

[7] 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(8): 968-974.

[8] LI Siwei, PAN Jian, ZHU Deqing, et al. Synchronous enrichment of phosphorus and iron from a high-phosphorus oolitic hematite ore to prepare Fe-P alloy by direct reduction-magnetic separation process[J]. Journal of Central South University, 2021, 28: 2724-2734.

[9] 雷鹰, 王鑫, 雍超, 等. 微波还原-磨矿磁选对鲕状赤铁矿提铁脱磷的影响[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(9): 796-801.

[10] 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.

[11] 李国峰. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷元素迁移控制基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.

[12] 孙永升. 高磷鲕状赤铁矿石深度还原基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.

Experimental study on oolitic hematite ore smelting reduction

MA Ming-sheng

Abstract: Experimental study on oolitic hematite ore smelting reduction was carried out. X-Ray diffraction (XRD) and optical microscopy observation (OP) were employed to identify the mineral composition and distribution. The influence of additives, reduction temperature and holding time on metallic iron recovery rate was investigated. Analysis indicated that the carbon content in iron increased exponentially with temperature, the expression was $y = 0.002 \cdot e^{0.0064T}$. Total ferrum, P, S content were all increased linearly with temperature. Thermodynamical and reaction kinetics analysis indicated that the solid carbon $C_{(s)}$ and dissolved carbon $[C]$ participated in $[FeO]$ reduction reaction, the main reactant was solid carbon. The effect of $[FeO]$ and $[C]$ concentration variation on reduction reaction rate decreased with temperature increase. The rate constant of reduction reaction increased with temperature.

Key words: oolitic hematite ore; smelting reduction; reaction kinetic; reaction thermodynamics; reaction rate

有研集团研制的国内单枪最大功率电子束熔炼炉投产

11月8日,随着有研集团所属有研工研院设计制造的 GREB2800 大型电子束熔炼炉在丽水成功“点火开炉”,国内第一个电子级超大规模集成电路制造用超高纯钽材料产业基地正式投产。

全球应用于高端芯片制造用超高纯钽材技术被美国和日本的两家公司垄断,我国完全依赖进口。国产超高纯钽材料产业基地的建成,填补了该领域的空白,将结束我国长期依赖进口的局面。

大功率电子束熔炼炉是超高纯钽材料制备的关键核心装备之一,也是我国的重大短板装备之一。有研工研院针对电子级超高纯钽电子束熔炼装备开展技术攻关,自主研发出单枪功率达到 800 kW 的大功率电子束熔炼炉,同时也是目前国内单枪功率最大的电子束熔炼炉,设备水平国内领先、国际先进。该设备具有完整的自主知识产权,实现了我国超高纯钽材料制备用大功率电子束熔炼炉的完全国产化。

(资料来源:中国有色金属报)