

菱铁矿在煤基直接还原条件下的转化过程

闫树芳 孙体昌[✉] 许言

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

[✉] 通信作者, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

摘要 为研究菱铁矿在强还原气氛下加热过程中铁矿物的转化过程和规律,采用热重分析、X射线衍射和扫描电镜等手段研究了嘉峪关某菱铁矿石在煤基直接还原过程中菱铁矿的热行为和不同条件下焙烧产物中铁矿物的存在形式等。结果表明,菱铁矿在煤基直接还原条件下转化为金属铁的历程为 $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。转化过程分为菱铁矿分解和铁氧化物还原两个阶段;热分解阶段在 556.6 °C 时基本结束,最终产物为 Fe_3O_4 ;铁氧化物的还原阶段在 556.6 °C 以后、1 200 °C 时完全结束,最终产物为金属铁。

关键词 菱铁矿; 煤; 直接还原; 铁; 焙烧

分类号 TD 925.7

Transformation process of siderite under the conditions of coal-based direct reduction

YAN Shu-fang, SUN Ti-chang[✉], XU Yan

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

[✉] Corresponding author, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

ABSTRACT In order to research the transformation process and transformation path of siderite during heating process in strong reduction atmosphere, the thermal behaviors of siderite from Jiayuguan Mine in Gansu Province of China under coal-based direct reduction conditions were studied by thermogravimetry, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), etc. The existence form of iron minerals in roasting products in different roasting conditions was observed. It is shown that the path of transforming siderite into iron is $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. The transformation process includes two stages: siderite decomposition and iron oxide reduction. The thermal decomposition stage of siderite finishes at 556.6 °C, and the product is Fe_3O_4 ; the reduction of iron oxides comes out after 556.6 °C and finishes completely at 1 200 °C, and the final product is metallic iron.

KEY WORDS siderite; coal; direct reduction; iron; roasting

菱铁矿是我国一种重要的铁矿石资源,但由于大部分菱铁矿采矿、选矿和冶炼均比较困难,目前工业化利用率较低。随着国际市场铁矿石价格的大幅攀升和中国磁铁矿资源的日趋减少,菱铁矿的工业化利用技术的研究逐渐引起了人们的广泛关注^[1-2]。较为经济的菱铁矿选矿方法是重选和强磁选,但这两种方法难以有效地降低铁精矿中的杂质含量^[3]。目前应用最多的是磁化焙烧-弱磁选联合工艺^[4],其特点是利用菱铁矿较好的高温分解特性,在一定条件下将其分解生成强磁性的铁氧化物,

再经磁选富集而得到铁品位满足冶金要求的精矿产品,但其加工成本相对较高,且工业实践中一般需要将块状矿石和粉状矿石分别处理。磁化焙烧精矿产品品位一般为 60% 左右,须经过进一步冶炼才能用作炼钢原料,存在产品加工与应用过程中因多次焙烧导致的能源浪费问题。为此,北京科技大学对嘉峪关某菱铁矿进行了煤基直接还原研究,目的是将矿石中的铁矿物经高温直接还原为金属铁,然后用弱磁选回收。原矿品位 33.57% 经过详细的工艺研究,得到了品位为 94.70%,回收率为 90.28% 的实

验结果^[5]. 该工艺所得金属铁产品可以直接用于炼钢,为菱铁矿石的有效利用提出了一种新的途径. 菱铁矿与磁铁矿、赤铁矿等铁氧化物不同,在直接还原过程中的转化历程也不同,因此需要对菱铁矿在铁矿石直接还原过程中的转化机理进行深入研究.

对于菱铁矿的热分解过程,自 20 世纪 30 年代以来,国内外学者曾采用多种手段,如差热法、X 射线衍射分析、热磁、傅里叶红外光谱及穆斯堡尔谱等对其变化规律进行了大量研究^[6-9]. 国外有 Hus^[10] 和 Gallagher 等^[11-12] 研究了菱铁矿在真空、氮气和氧气环境下的分解特征;国内张迎春等^[13] 研究了菱铁矿热分解产物及其变化规律,庞永莉^[14] 和张汉泉等^[15] 研究了空气和氮气环境下的菱铁矿热分解行为,潘永信等^[16] 对菱铁矿的热磁性质进行了研究等. 研究的温度范围主要在 800 °C 以下. 比较一致的结论为,菱铁矿加热时可分解成铁氧化物,其最终产物与气氛密切相关^[12]. 氧化性气氛或空气条件下分解产物为 α -Fe₂O₃; 惰性气氛或真空条件下为 Fe₃O₄ 和 FeO. 关于采用煤基直接还原菱铁矿石工艺且在加热温度高达 1 200 °C 的过程中,菱铁矿转化规律的研究还未见报道. 本文利用 X 射线衍射 (XRD) 和热重分析等手段,对嘉峪关某菱铁矿石在以煤为还原剂,焙烧到 1 200 °C 条件下,菱铁矿的热分解及其产物还原为金属铁的规律进行了详细研究.

1 实验原料与研究方法

1.1 原矿

实验用矿石为嘉峪关某菱铁矿石,以下简称原矿. 原矿中主要有用元素为铁,品位为 33.57%. 主要杂质元素为硅、铝、镁和锰等,其中镁和锰的含量较高,有害元素磷的含量不高,但硫的含量较高. 原矿的矿物分析表明,铁的主要矿物形式为菱铁矿,另有少量赤铁矿. 菱铁矿的嵌布粒度非常细,为 50 μm 至几微米,部分矿石含类质同象元素镁和锰. 主要脉石矿物为石英和斜绿泥石^[5].

1.2 还原剂性质及来源

实验用的还原剂为哈密煤,粒度为 -4 mm. 煤质分析表明,哈密煤空气干燥基的主要工业指标为:水分 8.72%,灰分 9.04%,挥发分 24.51%,固定碳 57.73%,全硫 0.40%.

1.3 研究方法

(1) 热重分析. 采用 NETZSCH STA409 C/CD 型综合热分析仪对矿样进行热分析. 为对比不同气氛下菱铁矿的热分解过程,分别进行了原矿在惰性

气氛和原矿在煤基强还原气氛下的热分析. 根据得到的热重 (TG) 曲线和示差扫描量热 (DSC) 曲线来确定菱铁矿热分解的温度区间和还原历程.

(2) 还原焙烧. 按 15% 的煤配比 (原矿与煤的质量比) 将煤粉与原矿混合均匀放在石墨坩埚中在马弗炉中进行还原焙烧,分别进行焙烧时间和焙烧温度两个工艺参数的条件实验. 焙烧产物进行水淬冷却,烘干后取样进行检测.

(3) 通过 X 射线衍射检测,分析特征谱线对应的矿物,对比不同焙烧时间或不同焙烧温度下焙烧产物的矿物相变化,据此判断菱铁矿在强还原气氛下热解的最终产物和铁矿物的转化历程.

(4) 用扫描电镜观察不同焙烧温度下焙烧产物中矿物的形貌,据此判断菱铁矿在强还原气氛下转化为铁的过程中铁矿物的存在形态和迁移规律.

2 研究结果与讨论

2.1 原矿的热分析特征

热分析的升温速率为 10 K·min⁻¹. 热分析气氛为氩气,分析结果如图 1 所示. 图 1(a) 为原矿的热重-示差扫描量热曲线,图 1(b) 为原矿与煤的混合物的热重-示差扫描量热曲线.

从图 1(a) 可以看出,原矿在氩气气氛下,示差扫描量热曲线上出现了两个吸热峰,第一个峰出现在 482 °C 左右,第二个峰出现在 528.8 °C 左右,热重曲线上在相应的温度区间内只出现了一个明显的失重台阶,表明原矿中矿物的热分解过程分为两个阶段. 根据菱铁矿在中性气氛中的热解规律^[15] 和碳酸盐分解的特性^[17],认为原矿第一阶段发生分解的组分主要是菱铁矿,即示差扫描量热曲线上 482 °C 左右的吸热峰应为菱铁矿分解所致. 结合原矿中部分矿石含有镁、锰类质同象元素的事实,认为原矿热分解的第二阶段主要为菱铁矿因含有镁、锰类质同象元素形成的碳酸铁(镁、锰)盐的分解,对应于示差扫描量热曲线上 528.8 °C 左右的吸热峰. 第二阶段分解反应终止于 556.6 °C,当温度继续升高后,原矿的试样质量基本不变,意味着 556.6 °C 时分解反应已基本结束. 从图 1(b) 看,原矿与煤混合的试样,从低温到高温共出现了四个特征吸热峰. 经初步分析,认为 509.1 °C 左右的吸热峰与图 1(a) 中 482 °C 的吸热峰对应,为菱铁矿的分解反应所致; 537.3 °C 左右的吸热峰与图 1(a) 中 528.8 °C 左右的吸热峰对应,为碳酸铁(镁、锰)盐的分解反应所致; 铁-镁-锰系列碳酸盐矿物的这两个热分解反应特征吸热峰在强还原气氛下向高

温移动,与焙烧试样中加煤导致矿石纯度降低有关^[17]。757.1℃和830.1℃左右的吸热峰为原矿在煤基强还原条件下,铁氧化物被还原为Fe的过程中发生的吸热反应所致。整个热重曲线上出现

了两个失重台阶,1000℃前失重为25.85%,1000℃后失重为1.88%,失重较原矿在氩气气氛下明显,也表明菱铁矿在煤基强还原条件下向Fe转化的失氧过程。

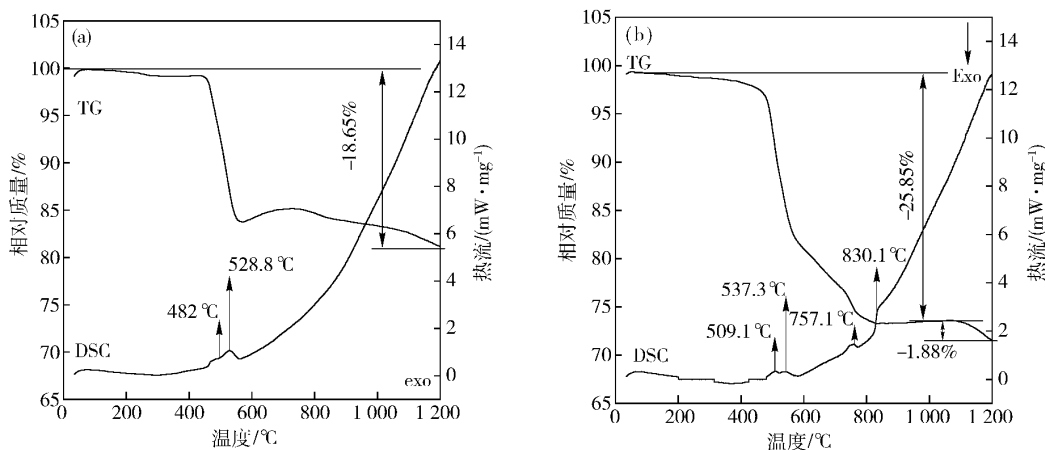


图1 试样热分析曲线。(a)原矿;(b)原矿+煤

Fig.1 Curves of thermal analysis on sample: (a) ore; (b) ore + coal

综合以上热分析结果,初步认为菱铁矿在以煤为还原剂的强还原气氛下的转化过程分为菱铁矿热分解和分解所产生的铁氧化物的还原两大阶段,其中菱铁矿热分解过程在556.6℃时已结束,铁氧化物的还原阶段发生在556.6℃之后。但是,从热重-示差扫描量热分析结果不能确定在强还原气氛下由菱铁矿转化为铁氧化物的过程及铁氧化物的存在形式。

2.2 600℃时铁矿物的转化过程

为研究菱铁矿在煤基强还原过程中热分解产物,并探讨菱铁矿在强还原气氛下的铁矿物转化历程,选择600℃进行不同焙烧时间的实验,对焙烧产物进行X射线衍射分析,结果见图2。从图2看,与原矿中含铁矿物相比,在焙烧3min时,试样中的铁矿物基本不变,只有原矿中的少数脉石矿物衍射峰消失;当焙烧到5min时,有钙石榴子石衍射峰出现,可能是焙烧原料中的含钙成分参与了反应;当焙烧到8min时,有磁铁矿的衍射峰出现,同时菱铁矿的衍射峰有所减弱,并出现了脉石矿物参与反应生成的 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 衍射峰;当焙烧到13min时,磁铁矿的衍射峰明显增强,同时赤铁矿、菱铁矿的衍射峰都明显减弱,并出现了石灰石的衍射峰;当焙烧到20min时,菱铁矿的衍射峰已经很弱,磁铁矿的衍射峰进一步增强,并出现了复杂化合物 $\text{Mg}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰;当继续延长焙烧时间,菱铁矿的衍射峰彻底消失,焙烧产物中铁矿物仅以磁铁矿的形式存在。对比试样在焙烧8、13和20min的衍射谱

线图,虽然在焙烧13min时赤铁矿的衍射峰减弱,但因其含量相对较少,且在焙烧8min时没有减弱的情况下,仍有磁铁矿的衍射峰出现;随焙烧时间的延长,菱铁矿的衍射峰强度明显减弱,磁铁矿的衍射峰强度明显增强。菱铁矿、磁铁矿衍射峰并存且呈现较好的峰强变化关系表明,试样中发生的化学反应过程主要为 FeCO_3 转化 Fe_3O_4 的过程;当继续延长焙烧时间至30、40和50min时,焙烧产物中铁矿物均以磁铁矿的形式稳定存在,表明菱铁矿的热分解在焙烧温度为600℃,焙烧时间为30min条件下已完全结束,最终产物以 Fe_3O_4 形式稳定存在。

菱铁矿在中性或空气气氛下热分解产物为FeO和 Fe_3O_4 ^[16-18]。本文研究的菱铁矿在强还原气氛下热分解产物的X射线衍射谱图上只出现了 Fe_3O_4 衍射峰,而未出现FeO衍射峰。对此有两种可能的解释:一是在强还原气氛下, FeCO_3 直接转化为 Fe_3O_4 ,中间并不生成FeO;二是FeO的生成与消失太快,本研究中运用X射线衍射分析手段不能检测到FeO的衍射峰。总之,X射线衍射分析的结果表明,菱铁矿在强还原条件下热分解阶段的产物与其他学者在中性或空气气氛下得到的产物不一致。

2.3 不同焙烧温度下铁的存在形式

为研究在煤基直接还原条件下由菱铁矿到金属铁最终产品的过程中铁矿物的转化历程,同时验证2.1节中初步确定的556.6℃以后为铁氧化物的还原阶段的结论,进行了从600℃到1200℃范围内不同焙烧温度的实验,在每一焙烧温度下焙烧60min,

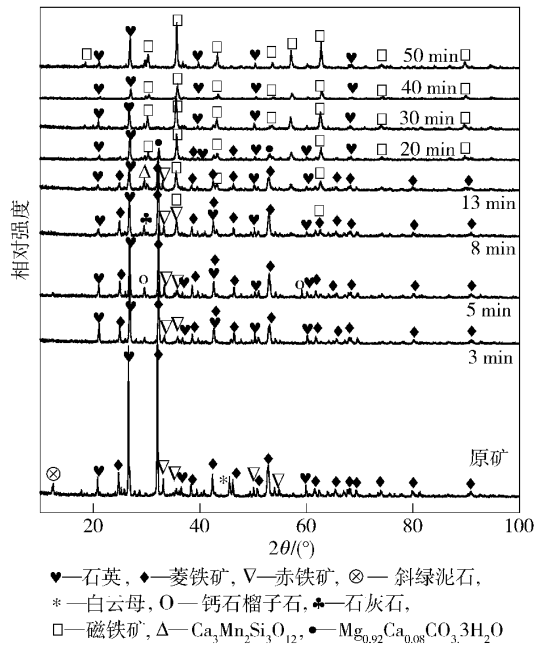


图2 不同焙烧时间下产品的X射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of roasted products at different roast time

焙烧产物进行X射线衍射分析,结果见图3.

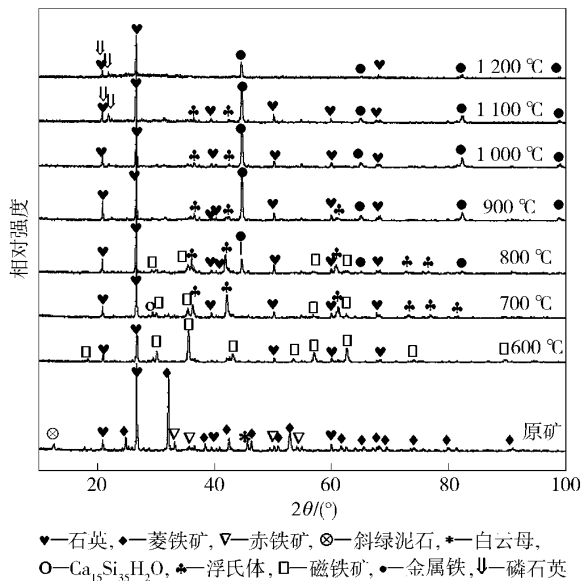
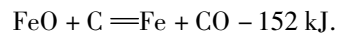


图3 不同焙烧温度产品的X射线衍射谱图

Fig. 3 XRD patterns of roasted products at different roast temperatures

从图3看,不同焙烧温度下的焙烧产物变化特征很明显.在600℃条件下,焙烧产物中铁矿物以磁铁矿形式存在,这与2.2节的结论一致.此处的磁铁矿为菱铁矿在煤基强还原第一阶段的产物.在700℃条件下,焙烧产物中磁铁矿的衍射峰强度明显减弱,同时出现了浮氏体(FeO)的衍射峰,对照图1(b)中757.1℃左右的吸热峰,表明在700℃时

已有部分Fe₃O₄被还原为FeO.在800℃条件下,焙烧产物中磁铁矿、浮氏体的衍射峰强度都不同程度地减弱,同时出现了铁的衍射峰,对照图1(b)中830.1℃左右的吸热峰,表明在800℃时已有部分FeO被还原为Fe,且Fe₃O₄还原为FeO的过程仍在进行.在900℃条件下,焙烧产物中磁铁矿的衍射峰消失,浮氏体的衍射峰强度明显减弱,铁的衍射峰强度明显增强,表明在此条件下磁铁矿中的铁已基本被还原为低价铁,且FeO还原为Fe的过程仍在进行.在1000℃和1100℃条件下,随焙烧温度的升高,焙烧产物中浮氏体的衍射峰强度依次减弱,铁的衍射峰强度依次增强;对照图1(b)的热重曲线,进一步表明此转化过程为FeO还原为Fe的失氧过程;此过程从热力学角度分析,浮氏体煤基直接还原过程的最终反应式为



表明此过程是一很强的吸热反应,所以随还原焙烧温度的升高,FeO更多地转化为金属Fe,即还原产品的金属化率越高.在1200℃条件下,焙烧产物中浮氏体的衍射峰消失,表明试样中铁矿物的还原过程已完全结束.

综上所述,菱铁矿在煤基强还原条件下,铁矿物的转化历程为FeCO₃→Fe₃O₄→FeO→Fe.菱铁矿分解为磁铁矿的过程在556.6℃时已完全结束,在700℃条件下已有部分磁铁矿被还原为浮氏体,在800℃条件下已有部分浮氏体被还原为金属铁,在1200℃条件下铁矿物的还原过程完全结束,最终产物以金属铁的形式稳定存在.

2.4 焙烧产物中铁的分布状态

分别对原矿和600、800和1200℃条件下的焙烧产物进行扫描电镜观察和能谱分析,结果见图4.图4中箭头所示,A颗粒是菱铁矿,B颗粒是磁铁矿,C颗粒是浮氏体,D颗粒是金属铁.可以看出:原矿中菱铁矿颗粒比较规则;600℃条件下还原生成的磁铁矿基本保持菱铁矿在原矿中的存在形态,但矿石颗粒结构较疏松,可能是因试样在焙烧过程中菱铁矿分解所致;800℃条件下,含铁矿物颗粒形态变得不规则,这是由于试样在还原过程中内部发生一系列反应,使得矿石颗粒的边缘趋向于平滑,同时浮氏体和金属铁颗粒向矿石颗粒边缘积聚;1200℃条件下,焙烧产物中含铁基本都为金属铁,且铁颗粒粘连并向矿石颗粒边缘积聚明显,这与金属铁颗粒在还原过程中的晶粒长大有关.

3 结论

(1) 菱铁矿在煤基强还原条件下转化为金属铁

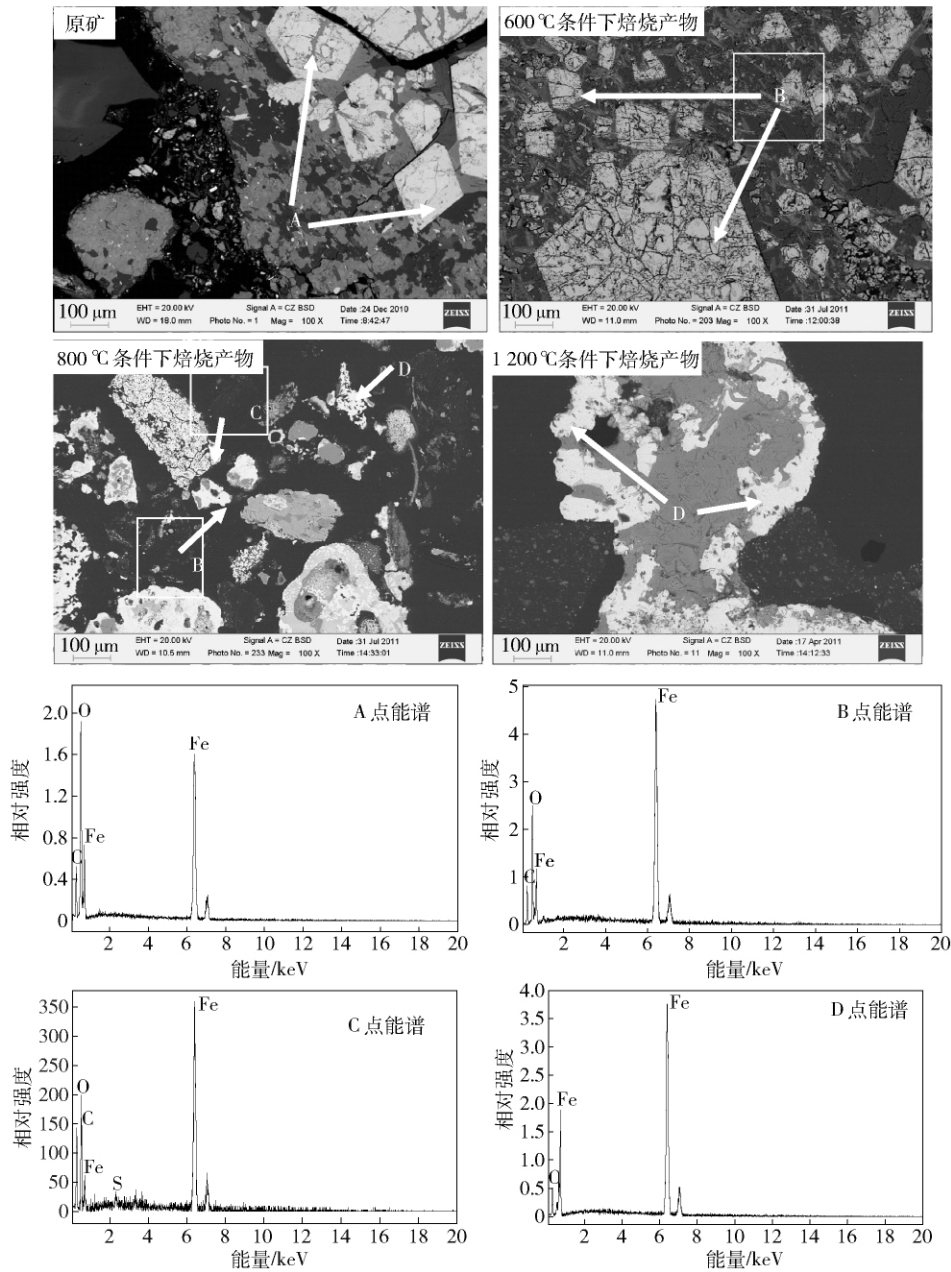


图 4 原矿及不同焙烧温度下焙烧产物的扫描电镜形貌及对应能谱

Fig. 4 SEM morphologies and EDS spectra of ore and roasted products at different roast temperatures

的过程分为菱铁矿热分解和铁氧化物的还原两个阶段,其中菱铁矿热分解过程在 556.6 °C 时已结束,铁氧化物的还原阶段发生在 556.6 °C 之后。

(2) 在煤基强还原气氛下,菱铁矿热分解产物与中性或氧化气氛下不一致,主要产物为磁铁矿。菱铁矿转化为金属铁的历程为 $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。在 700 °C 条件下已有部分磁铁矿被还原为浮氏体,在 800 °C 条件下已有部分浮氏体被还原为金属铁,在 1200 °C 条件下铁矿物的还原过程完全结束,最终产物以金属铁的形式稳定存在。

(3) 菱铁矿的热分解阶段基本不改变矿物颗粒

的形貌,产物磁铁矿存在于较疏松的焙烧产物颗粒中。磁铁矿还原为金属铁的阶段,焙烧产物颗粒边缘趋于平滑,还原产物浮氏体和金属铁颗粒向焙烧产物颗粒的边缘积聚,且金属铁颗粒出现明显粘连。

参 考 文 献

[1] Luo L Q. Explorative research on beneficiation of siderite and its development prospect. *Met Mine*, 2006(1): 68
(罗立群. 菱铁矿的选矿开发研究与发展前景. 金属矿山, 2006(1): 68)

[2] Sun B Q. Progress in China's beneficiation technology for complex

- refractory iron ore. *Met Mine*, 2006(3): 11
(孙炳泉. 近年我国复杂难选铁矿石选矿技术进展. 金属矿山 2006(3): 11)
- [3] Guan Z J, Zhang G L, Lan Y Z. Research progress on the development of siderite resource and its comprehensive application. *Met Mine*, 2011(1): 54
(关中杰, 张良林, 兰尧中. 菱铁矿资源开发及综合应用研究现状. 金属矿山 2011(1): 54)
- [4] Liu X J. Preparability test of siderite in Shanshan of Xinjiang. *Mod Min*, 2009(8): 35
(刘先军. 新疆鄯善菱铁矿可选性试验研究. 现代矿业 2009(8): 35)
- [5] Yan S F, Sun T C, Kou J, et al. Research on direct reduction roast and magnetic separation process of a siderite ore. *Met Mine*, 2011(5): 89
(闫树芳, 孙体昌, 寇珏, 等. 某菱铁矿直接还原焙烧磁选工艺研究. 金属矿山 2011(5): 89)
- [6] Criado J M, Gonzalez M, Macias M. Influence of grinding on both the stability and thermal decomposition mechanism of siderite. *Thermochim Acta*, 1988, 135: 219
- [7] Zakharov V Y, Adoni Z. Thermal decomposition kinetics of siderite. *Thermochim Acta*, 1986, 102: 101
- [8] Nagy D L, Dezi I. The anomalous temperature dependence of the Mössbauer linewidth of FeCO_3 (siderite). *Solid State Commun*, 1973, 12(7): 749
- [9] Gil P P, Pesquera A, Velasco F. X-ray diffraction, infrared and Mossbauer studies of Fe-rich carbonates. *Eur J Mineral*, 1992, 4: 521
- [10] Hus J J. The magnetic properties of siderite concretions and the CRM of their oxidation products. *Phys Earth Planet Interiors*, 1990, 63(1/2): 41
- [11] Gallagher P K, West K W, Warne S S J. Use of the Mössbauer effect to study the thermal decomposition of siderite. *Thermochim Acta*, 1981, 50(1-3): 41
- [12] Gallagher P K, Warne S S J. Thermomagnetometry and thermal decomposition of siderite. *Thermochim Acta*, 1981, 43(3): 253
- [13] Zhang Y C, Yang X H, Shi N C, et al. Study on the decomposition products of heat-treated siderite and its change regularation. *J Xiangtan Min Inst*, 2002, 17(1): 55
(张迎春, 杨秀红, 施倪承, 等. 菱铁矿热分解产物及其变化规律的研究. 湘潭矿业学院学报 2002, 17(1): 55)
- [14] Pang Y L, Xiao G X, Jiu S W. Study on thermal decomposition kinetics of siderite. *J Xi'an Univ Archit Tech*, 2007, 39(1): 136
(庞永莉, 肖国先, 酒少武. 菱铁矿热分解动力学研究. 西安建筑科技大学学报 2007, 39(1): 136)
- [15] Zhang H Q, Yu Y F, Chen W. Study on thermodynamics of magnetic roasting of magnetic separated concentrates at Daye mine. *Iron Steel*, 2007, 42(4): 8
(张汉泉, 余永富, 陈雯. 大冶铁矿强磁选精矿磁化焙烧热力学研究. 钢铁 2007, 42(4): 8)
- [16] Pan Y X, Zhu R X, Ping J Y. Study on Mossbauer effect of decomposition oxidation process of kinetics in air. *Chin Sci Bull*, 1999, 44(8): 870
(潘永信, 朱日祥, 平爵云. 空气环境菱铁矿分解氧化过程的穆斯堡尔效应研究. 科学通报, 1999, 44(8): 870)
- [17] Chen G X. Carbonate minerals of the Ca-Mg-Fe-Mn series and the characteristics of DTA curves of siderite and sideroplesite of different origins. *Acta Mineral Sin*, 1981(2): 97
(陈国玺. 钙-镁-铁-锰系列碳酸盐矿物及不同成因菱铁矿、镁菱铁矿差热曲线特征. 矿物学报, 1981(2): 97)
- [18] Feng Z L, Yu Y F, Liu G F, et al. Thermal decomposition kinetics of siderite in nitrogen. *J Wuhan Univ Technol*, 2009, 31(17): 11
(冯志力, 余永富, 刘根凡, 等. 菱铁矿在氮气中的热分解动力学研究. 武汉理工大学学报 2009, 31(17): 11)