

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.03.006

微波辐照对鲕状高磷铁矿除磷工艺的影响

唐惠庆^{a,b}, 刘伟迪^b, 马 龙^b, 李留辉^b, 郭占成^a

(北京科技大学 a. 钢铁冶金新技术国家重点实验室; b. 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要:研究了微波辐照预处理对鲕状高磷铁矿气基还原联合高温熔分除磷提铁工艺的影响。微波预处理采用昆明理工大学研制的功率连续可调 MW-HS 多功能高温微波反应器。微波预处理样品进行 SEM 和 EDS 分析以及热重分析。研究表明:微波预处理可以明显改变鲕状高磷铁矿颗粒的显微结构。在颗粒内部中磷灰石和铁氧化物之间产生明显的裂纹,并使鲕粒内部形成众多的微裂和疏松结构。微波预处理对鲕状高磷铁矿的气基还原的后期阶段有促进作用并延缓了颗粒内部烧结现象的发生。管式炉气基还原和高温熔分实验结果表明:微波辐射预处理可以大幅提高铁的回收率,但是同时铁样中的磷略有升高。在 1 273 K, CO 气氛和还原时间为 2 h 的条件下, 450 W 功率微波预处理的矿粉最终金属化率可以达到 90%, 其熔分结果的金属回收率可以达到 83%, 铁样磷含量为 0.48%。

关键词: 鲕状高磷铁矿粉; 金属回收率; 除磷; 微波辐照

中图分类号: TF111.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)03-035-06

Influence of microwave radiation on phosphorus-removal process of oolitic high-phosphorus iron ore fines

TANG Huiqing^{a,b}, LIU Weidi^b, MA Long^b, LI Lihui^b, GUO Zhancheng^a

(a. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy; b. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Influence of microwave radiation on newly proposed phosphorus removal process (gaseous reduction and slag/metal separation) is studied. Microwave radiation on the ore fines is carried out using MW-HS multi-function high temperature microwave reactor. The treated ore fines are subjected to examinations of SEM, EDS and TG. TG tests are conducted using thermal analyzer (LINSEIS STA PT 1600). Results show that microwave pretreatment can obviously change the microstructure of the ore fine. After microwave pretreatment, arc cracks develop along the boundaries between phosphorite phase and hematite phase and loose zones in the areas where multi-minerals coexist. Microwave pretreatment has an intensification effect in the late stage of the gaseous reduction of the ore fines. Results of gaseous reduction and melt separation tests indicate microwave pretreatment could greatly improve the metal recovery rate in processing the ore fines using the proposed phosphorus removal method while phosphorus content in the metal sample is slightly increased. Under the condition that the reduction temperature is 1 273 K, reduction atmosphere full CO and reduction time 2 hours, metallization rate of the sample pretreated using microwave power of 450 W could reach 90%. And in the melting separation process, its metal recovery rate reaches

收稿日期: 2013-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51144010)

作者简介: 唐惠庆(1970-), 男, 北京科技大学副教授, 博士, 主要从事冶金物理化学, (Tel)010-82375842, (E-mail) hqtang@ustb.edu.cn.

83% with a phosphorus content of 0.48% (mass percent) in the metal sample.

Key words: oolitic high phosphorus ore fine; metal recovery rate; phosphorus-removal; microwave radiation

中国鲕状高磷铁矿已探明储量约有 3.72×10^{10} t, 针对该难处理铁矿, 国内已经开发出数种除磷工艺^[1-2]。在前期的研究中, 笔者提出采用气基还原联合高温熔分来实现鲕状高磷铁矿高效率的除磷提铁, 这也是一条可行的工艺路线, 相关原理和实践可以参见文献[3]。该工艺的优势在于可以直接获得磷含量为 0.2%~0.4% 的热态铁水而可以直接供应转炉炼钢。目前该工艺路线存在的主要问题是矿粉的还原度低。在 CO 或 H₂ 气氛, 还原温度 1 073~1 273 K, 还原时间 2~5 h 的条件下, 矿粉的金属化率最高只有 70%。导致下一步渣铁分离过程中的铁回收率低。因此如何实现该矿粉的深还原是一个亟需解决的问题。

该矿粉难于实现深还原的原因在于矿粉的鲕粒状微观结构和复杂的矿相组成。一方面, 矿粉颗粒内致密的磷灰石层阻碍了还原气向矿物颗粒内部扩散; 另一方面, 还原过程中浮士体 (FeO) 与脉石形成低熔点复杂化合物也使得还原难于进行下去。关于矿粉深还原, 一般可以采用对矿粉进行进一步细磨来实现。但是对于鲕状高磷矿粉的气基还原工艺而言, 如采用流态化还原技术, 由于存在矿粉的黏结失流现象^[4], 过细的矿粉粒度并不合适。同时细磨矿粉也极大增加能耗。近年来, 微波在矿物处理中的应用得到高度重视并逐渐发展为一种新的冶金技术。目前微波应用主要集中在强化浸出, 强化碳热还原和辅助磨矿等领域^[5-6]。Harahsheh 等^[7] 利用微波实现快速高效提取有价单体矿物; 欧阳国强等^[8] 利用微波快速焙烧矿物颗粒从而强化矿物颗粒酸浸效果; 陈津等^[9-11] 研究了微波对含碳球团还原的强化效应; 微波辅助磨矿的研究则进行得更加广泛, 其研究内容覆盖了铁矿、有色金属矿以及焦炭且效果显著^[12-17]。这些应用主要依据了矿石中各种矿物介电常数不同及微波选择性加热的特点, 使矿石中某些难处理矿相发生生物相转化, 或者使矿石的显微结构发生改变 (颗粒内形成大量微观裂纹), 从而大幅度提高下一步工艺过程的效率。目前, 通过微波预处理改变粉矿气基还原行为的研究尚无文献报道。难处理鲕状高磷铁矿所含有的矿相主要是赤铁矿、羟(氟)基磷灰石、石英和少量的硅酸盐矿物。由于这些矿物的介电常数相差很大, 因此, 在微波辐照下, 它们吸收微波能的能力各不相同。矿粉颗粒

就有可能在微波辐照下改变其微观孔隙结构, 从而改变矿粉颗粒的气基还原行为。

笔者利用不同功率的微波对该矿粉进行辐照预处理, 研究了微波辐照预处理对矿粉微观孔隙结构和气基还原行为的影响。在此基础上, 进一步考查了金属化率的改变对高磷铁矿除磷提铁效果的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验矿样

实验所用矿样来自武钢公司, 鲕状高磷铁矿的微观结构及矿相组成可以参见文献[3]。彻底干燥的矿样经破碎后其粒度小于 1.0 mm。其成分如表 1 所示。

表 1 高磷铁矿粉成分(质量分数) %

TFe	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅
50.15	9.15	2.80	0.48	1.56	0.025	1.86

1.2 实验方法

1.2.1 微波预处理

微波预处理设备是功率连续可调 MW-HS 多功能高温微波反应器。每次实验称取 20~25 g 样品置于石英反应管(直径: 25 mm)中, 其中矿粉料层厚度约 5 cm, 在料层内插入 K 型热电偶。把石英管放入微波加热腔有效区域内。微波反应器设置到预定的功率水平, 反应器最高温度设定为 1 073 K。待矿粉料层升温达到设定温度后, 停止微波加热, 样品自然冷却后待用。

处理好的样品进行 SEM 和 EDS 显微结构检测和热重分析。热重分析采用德国 LINSEIS STA PT 1600 综合热分析仪进行, 每次取所需矿样 100 mg, 还原时先通入高纯 N₂, 气体流量为 100 mL/min。程序控制升温, 样品升温速率 5 K/min, 到达目标温度后恒温 15 min, 而后切换到反应所需气氛, 气体总流量仍保持不变, 总反应时间为 2.0 h。预处理表明: 在实验温度和惰性气氛(N₂)下, 矿样的质量变化可以忽略不计。由该矿的矿相组成可知, 在还原气氛中, 只有铁氧化物可参与还原。因而在本研究中, 对热重分析所得 TG 结果进行处理, 以还原分数

(f_t)表示样品在 t 时刻的还原程度。计算方法如式(1)所示,所用样品中铁氧化物的总氧量(以赤铁矿计)按照表(1)进行计算。

$$f_t = \frac{dm_t}{T_{m_0}}, \quad (1)$$

其中: dm_t 为 t 时刻的失重; T_{m_0} 为试样中铁氧化物的总含氧量。

1.3 高磷铁矿除磷提铁实验

所选矿粉样品的气基还原实验采用卧式管式炉,其中反应管为石英管(内径:50 mm,管长:800 mm)。实验过程中升温 and 降温过程中均采用高纯 N_2 作为保护气体以保证实验还原时间的准确性。管式炉达到还原温度后,采用 100% 纯 CO 作为还原气体。每次还原矿样量为 20~25 g。实验过程中气体流量始终保持为 500 mL/min。还原后测定样品的金属化率。还原后矿粉的渣铁分离方法与文献[3]的一致:熔分温度为 1 823 K,熔分时间 30 min,并调整熔分渣系的碱度为 1.0。所得的金属样称重后计算金属回收率,金属样中磷含量采用 ICP-AES 测定。

2 结果与讨论

2.1 微波辐射对粉矿微观结构的影响

对粉矿样共进行了 200~700 W 微波功率水平的预处理,在不同功率微波辐射条件下,样品表现出不同的升温规律。在微波功率为 200 W 时,样品温度达到 1 073 K 需约 15 min;450 W 时,样品温度达到 1 073 K 只需 4 min。当微波功率为 700 W 时,样品温度达到 1 073 K 需约 1 min。对原矿粉颗粒和微波功率处理后的矿粉颗粒截面进行 SEM 观察,结果如图 1 所示。图 1(a) 表示未处理原矿所得样品的电镜分析结果,从图 1(a) 可以看到,原矿样的鲕粒内部结构致密,可以清晰看到环状生长的磷灰石层。

这也是以前对矿粉气基还原效果差的原因。图 1(b) 是 200 W 微波预处理所得样品的结果,鲕粒内出现少量的弧形裂纹,在其他方向上也出现少量的微裂。图 1(c) 表示 450 W 微波预处理所得样品的结果,与 200 W 处理的样品相比,450 W 微波功率的处理使得颗粒内部弧形裂纹的数目明显增加,其他方向的微裂纹也明显增加,尤其在鲕粒的外围区域这种裂纹更加明显。在鲕粒中心处可以发现疏松组织。在鲕粒的边沿处还出现了向鲕粒中心发展的裂口。图 1(d) 是 700 W 微波预处理后所得样品的微观结构照片,矿粉颗粒的破裂程度进一步加剧,但是实验结果同时发现约有 20% 的矿样出现烧结成团现象。

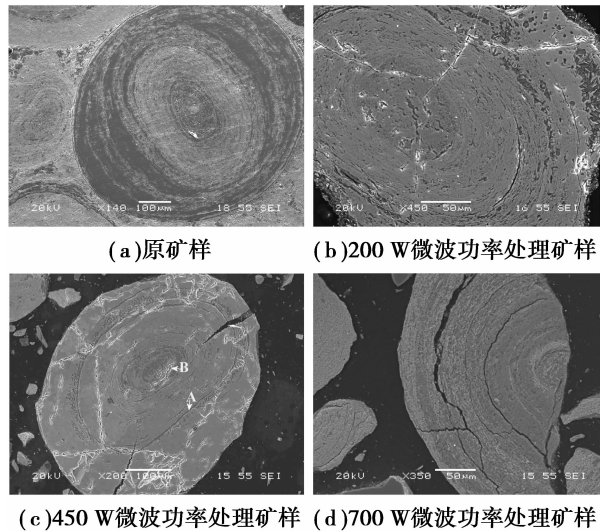


图 1 不同功率微波辐照预处理后矿样的微观结构照片

对图 1(c) 中的弧形裂纹(A 点位置)进行更高倍数的 SEM 观察和 EDS 分析,结果如图 2 所示,对图 2 中点(1)的 EDS 分析可以确认裂纹处的主要矿相为磷灰石。因此可以认为弧形裂纹是沿着鲕粒内部的磷灰石层发展的。

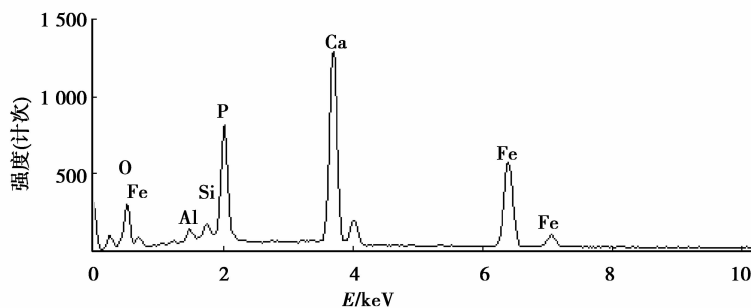
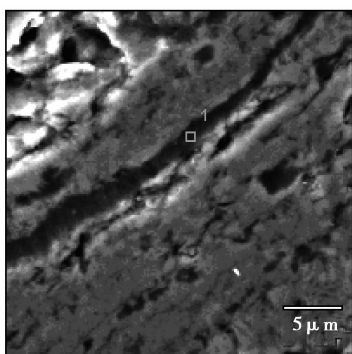


图 2 450 W 微波处理后样品弧形裂纹区(A)的 SEM 照片和 EDS 分析

对图 1(c) 中中心疏松处(B 点位置)进行更高倍数的 SEM 观察和 EDS 分析,结果如图 3 所示,对图 3 中点(1~3)的 EDS 分析可以确认点(1)主要为磷灰石区,点(2)为磷灰石和赤铁矿以及其他脉石矿相混合

区,点(3)主要为赤铁矿区,可以看出,疏松的区域处于磷灰石和赤铁矿的界面处。而在磷灰石区内和赤铁矿区内则没有出现这种疏松。可见经过微波处理后,在多种矿相共存的区域易产生疏松的显微结构。

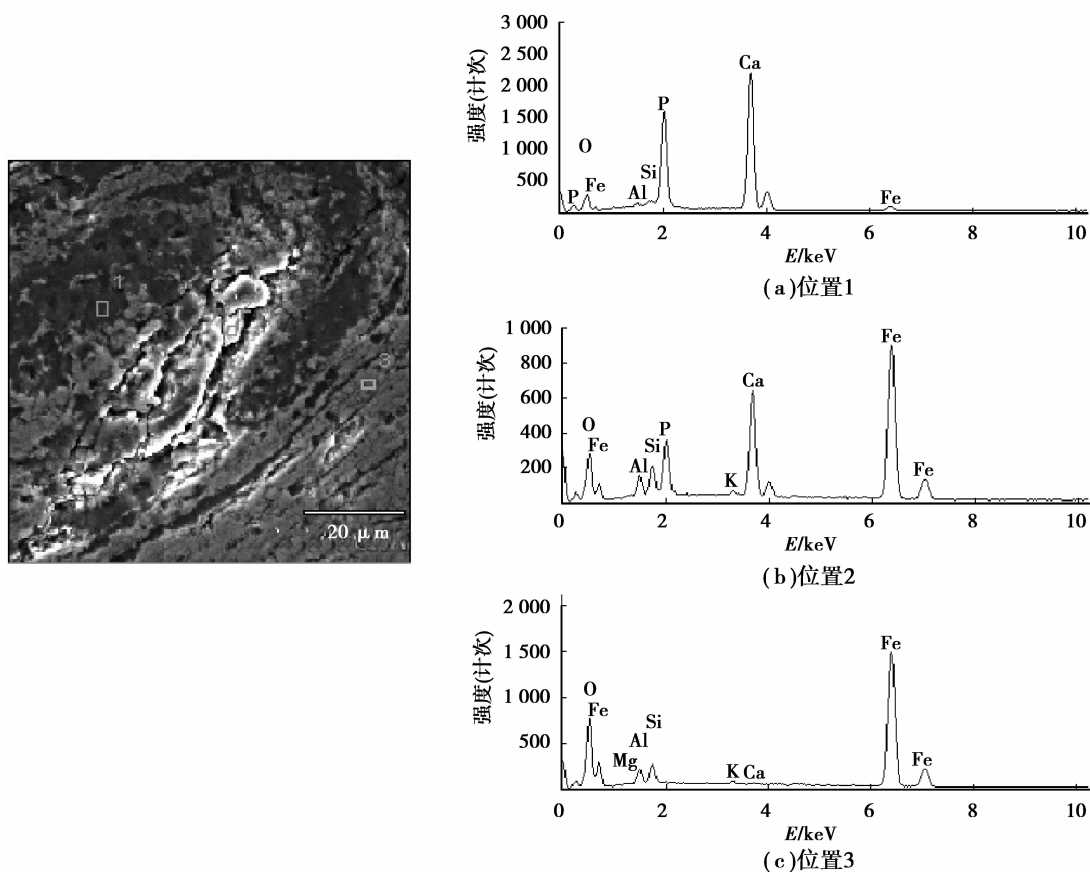


图 3 450 W 微波处理后样品中心疏松区(B)的 SEM 照片和 EDS 分析

由于矿样中赤铁矿、磷灰石、石英、硅酸盐矿物等对微波的吸收特性差别较大,其中金属矿物如赤铁矿对微波吸收性能好,而非金属矿物如石英和磷灰石对微波吸收性能差。在微波辐照下,它们在微波场中的升温速率不一致,矿粒内不同矿相之间会产生局部温差。同时由于各矿相的热膨胀系数不同,不同矿相的界面处就容易产生热应力。当这种应力达到一定的强度时,就会在不同矿相的界面上形成热裂。热裂使得矿粉颗粒内部原有的微裂纹得以扩展并形成更多的微裂。如这种应力使得在矿粒内部产生了明显的沿磷灰石层发展的弧形裂纹。其他众多的微裂纹和疏松结构大多数也是赤铁矿与磷灰石或其他矿物杂质对微波吸收特性不同而形成的。其机理与弧形裂纹的形成机理相似。从图 1 (a)~(d)可以看出,微波功率越高,对矿粒完整性和致密性的破坏程度就越大。这表明微波辐照功率对矿粒内不同矿相之间的局部温差的程度有明显的影响。

2.2 微波辐照对粉矿还原行为的影响

微波辐照处理改变了矿粒孔隙的显微结构,就可能影响该矿粉的气基还原行为。为了考查微波处理对该矿粉气基还原的影响,在反应温度 1 073 K,反应气氛 80%CO+20%CO₂(体积分数)的条件下进行微波处理后矿粉和原始矿粉的热重分析,结果如图 4 所示。从图 4 还可以看出,矿粉样经过微波处理后,在还原前期(0~20 min),所有的样品的还原行为几乎一致;在还原中期(20~60 min),采用 200 W 和 700 W 微波处理后矿粉的还原度略高于原始矿粉的还原度,但是 450 W 微波功率处理后样品的还原度却低于原始矿粉的还原度;在还原中期(60~120 min),所有经过微波辐照预处理矿粉的还原度均高于原始矿粉的还原度。在矿粉的还原过程中,由于所用还原气流量较大,外扩散不会成为控制环节。在还原前期和中期,矿粉的还原为界面反应与内扩散之一或两者混合控制。微波预处理后所形成的矿粉内部微裂纹和疏松结构其一是有利于反应

气体的内扩散,其二是有利于增加颗粒内部气固反应的接触面积,从而可以提高还原气内扩散速率和气固界面反应速率。但是,从热重结果可以看出,微波辐照预处理对提高界面反应速率和改善还原气的内扩散的作用并不明显。在还原后期,比较图 4 中各样品的还原分数随时间变化曲线,200 W 功率微波预处理的矿粉对提高矿粉最终还原度的作用不明显。450 W 和 700 W 功率微波预处理后有明显的强化矿粉还原的作用。在还原后期,矿粉颗粒内部容易出现烧结现象,其原因在于 FeO 与脉石生成低熔点复杂化合物,或是还原所得的金属铁晶粒长大及重构在颗粒内形成致密的金属铁层。烧结的发生导致矿粉的还原难于进行下去。微波预处理所形成的裂纹和疏松结构可以有效阻止颗粒内部低熔点化合物和致密金属铁层的形成,保证了还原后期良好的还原气内扩散条件,延缓了还原后期颗粒内部的烧结现象的出现。由以上分析可见,合适的微波预处理在还原后期有强化矿粉颗粒气基还原的作用。从图 4 还可以看出,450 W 和 700 W 微波辐射的矿粉的最终还原度非常接近,其最终还原分数可以达到约 0.85。对比原矿粉的最终还原度,其还原分数提高约 0.05。

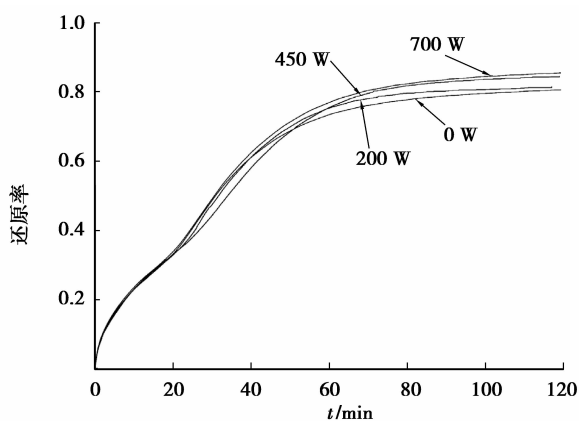


图 4 1 073 K 条件下微波预处理功率对矿粉还原动力学行为的影响

2.3 还原后矿粉除磷提铁结果

由以上的热重结果可以看出,450 W 和 700 W 的微波处理后矿粉的最终还原度相近。同时微波预处理过程中发现 700 W 微波处理后矿粉有部分烧结损耗。因此,在气基还原中,微波处理矿粉的功率确定为 450 W。管式炉气基还原的实验结果如表 2 所示。由表 2 可知,在同一还原温度下,微波预处理过的矿样的金属化率在各实验点上均高于原矿的金属化率。这基本与以上热重分析结果符合。

1 073 K 条件下微波预处理后矿粉金属化率在各实验点上也高于 1 273 K 条件原矿粉的金属化率。这进一步说明微波对该粉矿气基还原具有很好的促进作用。在 1 073 K 还原的条件下,微波预处理后矿样的最终金属化率可以达到 78%,比原矿样提高约 10%;在 1 273 K 还原的条件下,其最终金属化率可以达到 90%,比原矿样提高约 17%。这已经完全满足下一步渣铁熔分对矿粉金属化率的要求。表 3 为还原温度 1 273 K,还原时间 120 min 条件下还原后两组样品的高温熔分结果。由实验结果可以看出,450 W 微波处理矿粉后可以大幅提高铁的回收率,但同时也使所得金属样中磷含量增加。这主要是由于高金属化率的矿粉中 FeO 的含量减少。在高金属化率条件下进一步降低金属中磷含量,需要在熔分过程中添加更加有效的脱磷剂(如 Na_2CO_3)或调整熔分温度等的工艺参数。

表 2 气基还原实验结果 %

还原时间/ min	原矿粉 金属化率		450 W 微波预处理 矿粉金属化率	
	1 073 K	1 273 K	1 073 K	1 273 K
	60	42.91	45.65	67.48
90	62.55	61.23	74.37	81.84
120	68.39	73.45	78.87	90.72

表 3 高温熔分实验结果 %

矿粉	原矿粉	450 W 微波 预处理矿粉
金属样中磷含量	0.36	0.48
金属回收率	65	83

3 结 论

1) 微波辐照预处理有利于破坏鲷状高磷铁矿粉颗粒内致密的环状磷灰石层结构,通过微波辐照可以在颗粒内部产生大量微裂和疏松结构。

2) 微波辐照预处理对矿粉的气基还原有强化作用。在还原前期,这种强化作用表现不明显;在还原后期,微波预处理可以有效延缓矿粉颗粒内部烧结现象的发生而使得矿粉的还原度得到增加。

3) 微波辐射预处理可以大幅提高气基还原联合高温熔分处理鲷状高磷铁矿工艺中铁的回收率,但

所得铁样中磷有所增加。对 450 W 功率微波预处理的鲕状高磷铁矿矿粉进行气基还原和高温熔分处理后,金属回收率为 83%,铁样中磷含量为 0.48%。

参考文献:

- [1] 毕学工,周进东,黄治成. 高磷铁矿脱磷工艺研究现状[J]. 河南冶金,2007,15(6):4-17.
BI Xuegong, ZHOU Jindong, HUANG Zhicheng, Present investigation situation of dephosphorization processes for high content phosphorus iron ore [J]. Hennan Metallurgy,2007,15(6):4-17.
- [2] 刘君,李光强,朱诚意,等. 高磷铁矿处理及高磷铁水脱磷研究进展[J]. 材料与冶金学报,2007,6(3):173-179.
LIU Jun, LI Guangqiang, ZHU Chengyi, et al. Research progress in treatment of high phosphorus iron ore and dephosphorization of high phosphorus hot metal [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 6(3): 173-179.
- [3] 赵志龙,唐惠庆,郭占成. 高磷铁矿气基还原冶炼低磷铁[J]. 北京科技大学学报,2009,31(8):964-969.
ZHAO Zhilong, TANG Huiqing, GUO Zhancheng. Dephosphorization of high-level phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2009, 31(8):964-969.
- [4] ZHAO Zhilong, TANG Huiqing, ZHANG Ben, et al. Effects of alkaline earth oxides on precipitation behavior of metallic iron under CO atmosphere [J]. Science China Technological Sciences,2012,55(11):3029-3035.
- [5] Haque K E. Microwave energy for mineral treatment processes:a brief review [J]. International Journal of Mineral Processing,1999,57(1):1-24.
- [6] 雷鹰,李雨,彭金辉,等. 微波选择性加热在矿冶过程中的应用进展[J]. 材料导报,2011,25(8):119-122.
LEI Ying, LI Yu, PENG Jinhui, et al. Application of microwave selective heating on mining and metallurgy processing [J]. Materials Review, 2011, 25(8): 119-122.
- [7] Al-harahshsh M, Kingman S W. Microwave-assisted leaching: a review [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(3/4):189-203.
- [8] 欧阳国强,张小云,田学达,等. 微波焙烧对石煤提钒的影响[J]. 中国有色金属学报,2008,18(4):750-754.
OUYANG Guoqiang, ZHANG Xiaojun, TIAN Xueda, et al. Effect of microwave roasting on vanadium extraction from stone coal [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2008,18(4):750-754.
- [9] 陈津,刘浏,曾加庆,等. 微波加热含碳铁矿粉还原矿相结构的研究[J]. 电子显微学报,2005,24(2):114-119.
CHEN Jin, LIU Liu, ZENG Jiaqing, et al. Metallography of iron coal containing ore concentrates reduced by microwave heating [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society,2005,24(2):114-119.
- [10] 崔慧军,陈津,刘金营. 微波场中含碳铬铁矿粉反应过程升温特性数值模拟[J]. 钢铁研究学报,2007,19(11):5-9.
CUI Huijun, CHEN Jin, LIU Jinying. Numerical simulation of temperature rise characteristic curve in reaction process for carbon-containing chromate fines in microwave field [J]. Journal of Iron and Steel Research,2007,19(11):5-9.
- [11] Samouhos M, Taxiarchou M, Hutcheon R, et al. Microwave reduction of a nickeliferous laterite ore [J]. Mineral engineering,2012,34:19-29.
- [12] 刘全军,陈景河. 微波助磨和微波助浸技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.
- [13] Kumar P, Sahoo B K, DE S, et al. Iron ore grindability improvement by microwave pre-treatment [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16(5): 805-812.
- [14] Voster W, Rowson N A, Kingman S W. The effect of microwave radiation upon the processing of Neves Corvo copper ore [J]. International Journal of Mineral Processing,2001,63(1):29-44.
- [15] Kingman S W, Vorster W, Rowson N A. The influence of mineralogy on microwave assisted grinding [J]. Mineral Engineering,2000,13(3):313-327.
- [16] Amankwah R K, Ofori-sarpong G. Microwave heating of gold ores for enhanced grindability and cyanide amenability [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(6): 541-544.
- [17] Ruisanchen E, Arenillas A, Juarez-perez E J, et al. Pulses of microwave radiation to improve coke grindability [J]. Fuel, 2012,102:65-71.

(编辑 王维朗)