矿物加工工程

微波还原鲕状赤铁矿中铁晶粒的形核生长机理

王鑫1,雷鹰*1,刘瑞1,陈雯2,李雨1,雍超1,廖振鸿2

1. 安徽工业大学 冶金工程学院,安徽 马鞍山 243032;

2. 长沙矿冶研究院有限责任公司 矿产资源开发利用技术研究所, 湖南 长沙 410012

中图分类号:TF559 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2020)04-0046-06 DOI:10.13779/j. cnki.issn1001-0076.2020.04.007

摘要 采用 Avrami – Erofeyev 模型对微波还原鲕状赤铁矿含碳球团过程中铁晶粒的形核与生长动力学进行了研究,并采用 XRD、SEM、EDX 对还原样物相组成、铁晶粒形貌尺寸、元素组成分布等进行了测试分析。研究结果表明,在1173~1473 K下 20 min 时间内可获得金属化率 77.6% ~92.6%;微波还原鲕状赤铁矿球团过程中铁晶粒形核速率与铁晶粒生长速率与模型 拟合度高,1173~1473 K下置信度 R²范围分别为0.9411~0.9977与0.9484~0.9848。拟合得出了动力学参数,获得铁晶 粒形核活化能为51.21 kJ/mol、生长活化能为18.05 kJ/mol,还原速率受形核速度控制。通过与常规加热对比发现,微波场中 铁晶粒形核与生长速率更快。扫描电镜观察发现铁晶粒的生长形态部分为球形熔滴状、部分为蠕虫状链晶,视域内最大单个 铁晶粒尺寸约为10 μm。

关键词 鲕状赤铁矿;含碳球团;微波加热;铁晶粒;形核生长

引 言

积极开展含磷难处理铁矿石高效利用基础研究, 对缓解我国铁矿石供给紧张局面、保证我国铁矿石的 供给安全具有十分重要的战略意义。文献^[1-8]表明, 还原 - 磁选法是开发利用鲕状赤铁矿的有效方法。还 原 - 磁选法处理鲕状赤铁矿的关键在于通过碳热还原 获得铁晶粒生长聚集良好的金属化球团,并在还原过 程中加入脱磷剂改变含磷矿相,随后在通过磨矿磁选 获得高品位铁粉,实现铁磷分离。微波加热用于矿石 还原具有降低还原温度、提高金属化率、促使包裹体解 离、促进铁晶粒生长等强化作用^[9-12],已报道的采用微 波加热还原处理过的矿物包括磁铁矿^[13]、赤铁矿^[14]、 鲕状赤铁矿^[11,15]、钒钛磁铁矿^[16]、含镍硅酸盐红土^[17] 等。

目前关于鲕状赤铁矿碳热还原过程铁晶粒形核生 长机理研究的文献较少。Sun 等^[18]研究了鲕状赤铁矿 还原过程铁晶粒的生长机理,认为金属铁晶粒生长的 第一阶段是由氧化铁矿物的化学反应决定,第二阶段 是金属铁的表面扩散和金属铁的扩散相结合控制;朱 德庆等^[19]利用 Hillert 模型研究低品位赤铁矿煤基还 原中铁晶粒的长大行为,得到铁晶粒的生长活化能 132.53 kJ/mol,生长速率常数1.155 μm²/min;贾岩 等^[7]在鲕状赤铁矿还原过程中主要考察还原温度、还 原时间、二元碱度等实验因素对铁晶粒聚集、兼并和生 长的影响。本文拟用微波加热还原鲕状赤铁矿含碳球 团,以铁金属化率为对象,采用 Avrami – Erofeyev 动力 学模型^[20-22]研究还原过程中铁晶粒形核生长机制与 限制性环节。

1 研究方法

1.1 实验样品

实验所用鲕状赤铁矿来自鄂西某地。鲕状赤铁矿 石铁品位为43.50%,氧化铁是矿石中的主要含铁成 分,矿石中含有大量的二氧化硅,其次为氧化铝,而氧 化钙的含量较低,矿石的碱度仅为0.17,属于酸性矿 石;鲕状赤铁矿石中有害杂质元素硫的含量较低,但磷

收稿日期:2020-06-9

基金项目:国家自然科学基金项目(51574042,51974005)

作者简介:王鑫(1996—),男,硕士生,研究方向为高磷铁矿提铁脱磷研究。

通信作者:雷鹰(1982—),男,博士,副教授;E-mail:leiyingahut@163.com。

含量偏高,为0.85%,其中94.83%的磷以胶磷矿形式 存在;矿石主要分为赤铁矿相和脉石矿物,绝大部分赤 铁矿以鲕粒状形式存在,而脉石矿物则主要由石英、高 岭石和鲕绿泥石组成。该矿石的化学成分、物相组成、 矿相组成等详见文献[1-2,11,23]。实验所用还原剂 为焦炭,其固定碳含量为86%。

1.2 微波还原实验

实验仪器采用微波高温处理系统(HTIII, KMUST),频率2.45 GHz、最大输出功率为1.2 KW,可 通过自动调节模块实现温度控制,最高温度1300℃。 按照碳氧比1.5:1称取矿粉与焦炭粉混合破碎磨矿 至80% -0.074 mm后进行造球并烘干备用。实验时 将球团放入坩埚中,并在球团上方铺上一定量碳粒,将 坩埚放入微波炉中升温至1173、1273、1373、1473 K,分别保温7.5、10、15、20 min,待实验结束关闭微波 后将坩埚取出,自然冷却至室温后对金属化球团进行 研磨,按照国标测试分析全铁含量和金属铁含量,并采 用 XRD、SEM、EDX 分析其物相组成、微观形貌和元素 分布。

1.3 动力学模型

采用 Avrami – Erofeyev 模型研究还原过程中金属 铁晶粒成核长大速度,侧重于研究铁晶粒形核 – 生长 过程,其动力学方程如下^[20-22]:

$$-\ln(1-M) = \frac{4\pi N_{j,0}^{*}u^{3}}{V_{t}K_{n}^{3}} \Big[\exp(-K_{n}t) - 1 + K_{n}t - \frac{(K_{n}t)^{2}}{2} + \frac{(K_{n}t)^{3}}{6} \Big]$$
(1)

$$M = C + Dt^{4}; D = \frac{\pi N_{j,0}^{*} u^{3}}{6V_{t}}$$
(2)

$$-\lg(1-M) = A + Bt^{3}; B = \frac{Ke}{2.303} = \frac{2\pi N_{j,0}^{*}u^{3}}{6.909V_{t}}$$
(3)

$$K_n = \frac{12D}{6.909B}$$
(4)

式中: $N_{j,0}^*$ 为单位体积内金属铁晶粒数目; V_t 为完 全还原时新相(Fe)体积;u 为单位时间新生相球半径 的增长; K_n 为金属铁晶粒形核速率常数; K_e 为铁晶核 长大速率常数;A,C 依次为积分常数;M 为铁金属化 率;t 为还原时间,min。通过采用 lg K_n 与1/T 或者 lg K_e 与1/T 成线性关系,并根据式(3)和(4)进行 拟合计 算,求得反应过程中金属铁晶粒形核活化能和铁晶粒 长大活化能:

$$\lg K_n = \lg K_n^0 - \frac{E_1}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$
 (5)

$$\lg K_e = \lg K_e^0 - \frac{E_2}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$
 (6)

式中 E_1 为铁晶粒形核活化能,kJ/mol; E_2 为铁晶 粒生长活化能,kJ/mol;T为还原温度,K。可以看出 Avrami – Erofeyev 模型金属铁晶粒形核生长动力学方 程是采用金属化率,没有直接从铁晶粒长大的角度来 衡量。

2 实验结果与分析

图 1 为还原温度和时间对球团金属化率的影响规 律。从图 1 可以看出,在还原时间 20 min 条件下,还原 温度由 1 173 K 升高到 1 473 K 时,含碳球团金属化率 由 77.59%提高至 92.59%,增长趋势明显,这是由于 含碳球团铁氧化物与焦炭的还原过程为吸热反应,温 度的升高会加速反应进行,促进金属铁生成。在还原 温度 1 173 K 条件下,当还原时间由 7.5 min 延长到 20 min 时,被还原后的含碳球团金属化率由 48.21%提高 到 77.59%,呈现快速上升趋势,这是因为反应初期,微 波炉中还原气氛充足,含碳球团在高温下发生充分还 原,使得金属化率增长速率加快。



图1 还原温度和时间对金属化率的影响

Fig. 1 Influences of temperature and holding time on metallization rate



图 2 金属化球团的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of reduced pellets

对各温度下还原 20 min 的样品进行 X 射线检测 分析,结果见图 2 所示。从下到上,四个样品的金属化 率分别为 77.6%、88.7%、90.4%和92.6%。如图 2 所 示,它们的物相组成相似。根据物相含量与衍射峰强 度之间关系,物相组成含量按顺序分别为金属铁、石 英、铁橄榄石(Fe₂SiO₄)、钙铝硅酸盐(CaAl₂Si₂O₈)、铁 浮氏体(FeO)、辉石[(Ca, Mg, Fe)(Mg, Fe)Si₂O₆)、 硅酸钙(Ca₃Si₂O₇)和磷酸盐(如 Ca₂P₂O₇, Al(PO₃)₃, SiP₂O₇、Fe(PO₃)₃等]。因为鲕状赤铁矿的矿石特 点^[23],铁橄榄石与磷酸盐、铁橄榄石与浮氏体、钙铝硅 酸盐与辉石、钙铝硅酸盐与磷酸盐等形成共晶化合物, 表明它们在原矿石中呈紧密共生。



图 3 $-lg(1 - M_{Fe}) 与 t^3 关系图(1) 及 M_{Fe} 对 t^4 关系图(2)$ Fig. 3 Relationships between $-lg(1 - M_{Fe}) vs t^3(1)$ and $M_{Fe} vs t^4(2)$, respectively

根据图 1 还原产物金属化率的结果,绘制微波加 热还原时间 7.5~20 min 条件下 $-lg(1 - M_{Fe})$ 对 t^3 以 及 M_{Fe} 对 t^4 的关系图,如图 3 所示。图 3 中 $-lg(1 - M_{Fe})$ 与 t^3 以及 M_{Fe} 与 t^4 呈现良好的线性关系,根据式 (2)~(4) 拟合计算得到动力学参数,如表 1、2 所示。 表 1、2 显示,铁晶 粒形核速率 拟合 置 信度 R^2 为 0.941 1~0.997 7,形核速率常数随温度升高而降低, 形核趋势减缓,提高还原温度不利于铁晶粒形核,这是 由于还原温度的升高有利于金属铁的生成,同时也有 利于金属铁与 SiO₂、Al₂O₃ 发生反应生成铁橄榄石和铁 尖晶石,阻碍了金属铁晶粒的形核;铁晶粒生长速率拟 合置信度 R^2 为 0.948 4~0.984 8,生长速率常数随温 度升高而增大,生长趋势增大,提高还原温度有利于铁 晶粒生长。

表1 铁晶粒形核动力学拟合结果

 Table 1
 Fitting results of iron grain nucleation

| 还原温度/K | С | D | R^2 | K_n/min^{-4} |
|--------|---------|---------|---------|----------------|
| 1 173 | 0.483 1 | 0.018 4 | 0.9977 | 0.6622 |
| 1 273 | 0.7199 | 0.0106 | 0.9911 | 0.348 1 |
| 1 373 | 0.752 2 | 0.010 3 | 0.983 1 | 0.290 0 |
| 1 473 | 0.816 1 | 0.008 7 | 0.941 1 | 0.2167 |

表 2 铁晶粒生长动力学拟合结果 **Table 2** Fitting results of iron grain growth

| | | | R _e / IIIII |
|----------|-----------|-----------|------------------------|
| 1173 0.2 | 504 0.048 | 0.9684 | 0.1111 |
| 1273 0.5 | 128 0.052 | .6 0.9788 | 0.1212 |
| 1373 0.5 | 572 0.061 | 7 0.9848 | 0.1422 |
| 1473 0.6 | 733 0.070 | 0 0.9484 | 0.1611 |

根据表 1、2 拟合结果及式(5)、(6)获得铁晶粒形 核动力学曲线与生长动力学曲线,结果见图 4 所示。 图 4 显示,铁晶粒形核动力学线性方程为 lgK_n = -2.49 646 + 2674.605 05T⁻¹,活化能为51.21 kJ/mol、 置信度 R^2 为 0.932;铁晶粒生长动力学线性方程为 lgKe = -0.159 48 - 942.90 279T⁻¹,活化能为 18.05 kJ/mol、置信度 R^2 为 0.963;还原过程受到铁晶粒形核 控制。一方面,还原初期金属铁的形成需要克服形核 位垒,且部分金属铁扩散至 Al₂O₃和 SiO₂ 矿物界面上 发生固相反应而消失,造成铁晶粒形核产生巨大的阻 碍;另一方面,微波场中的热点效应,造成微区铁晶粒 呈熔融态,促进了它们相互间的链接生长。梅贤恭 赤泥含碳原过程铁晶粒形核长大行为,获得铁晶粒形 核和长大活化能分别为218.98和339.59 kJ/mol,并且 在还原温度1173~1523 K、还原0~100 min 条件下, 得到最大 K_a 和 K_e 分别为1.2350×10⁻³/min⁻⁴和为 2.4861×10⁻⁴/min⁻³。该实验结果与本文研究结果对 比可知:(1)微波场中铁晶粒的形核生长能全都比常 规加热还原要低,形核与生长速率更快;(2)两种不同 加热方式的限制性环节不一样。通过限制性环节分 析,采用微波加热还原可适当降低反应温度,在后续工 作中可结合还原磨选提铁脱磷的要求,综合考虑还原 温度时间及添加剂等因素。



图 4 铁晶粒形核动力学曲线(1)与生长动力学曲线(2)

Fig. 4 Kinetics curves for iron grain nucleation (1) and growth (2)



图5 1473 K 下不同还原时间样品的微观形貌与铁元素分 布地图

Fig. 5 SEM morphologies and Fe distribution maps for samples with different holding times (1 473 K) $\,$

采用扫描电镜和能谱仪对 1 473 K 下不同还原时间样品的微观形貌与铁元素分布进行了观测分析,如图 5 所示。图 5 中 a、b、c 三个样品对应的还原时间分别为 7.5 min、15 min 和 20 min,d、e、f 分别对应 a、b、c

三个视场的铁元素分布。图 5 表明,随着还原时间延 长和还原程度提高,铁晶粒逐渐链接、聚集,逐渐富集, 趋向于形成较大颗粒铁晶粒与铁链晶。鲕状赤铁矿中 的部分铁氧化物呈弥散分布、极难聚集长大,利用微波 加热的热点效应,可为铁晶粒的聚集长大提供条件。

进一步观察分析了1473 K 下还原时间15 min的 金属化球团的铁晶粒形貌与元素组成,结果见图6所 示。图中 a 为 500 倍视场, b 为 a 视场中黑色方框部分 的放大视场,c、d为b视场中1、2点位处的能谱分析结 果。从图 a、b 可以清晰看到铁晶粒的生长形态部分为 球形熔滴状、部分为蠕虫状链晶,视域内最大单个铁晶 粒尺寸约为10 μm。当晶胚达到某一临界尺寸后,就 成为可以稳定存在并自发长大的晶核,这一过程称为 形核,图中大小不一的铁晶粒反映其初始形核、逐渐合 并长大的过程。图 c、d 显示,能谱点1处主要元素为 Fe,并含有微量 C 和 P;能谱点 2 处主要元素为 O、Al、 Si、Ca和Fe,对应为脉石成分。铁晶粒中的C源于还 原过程发生的渗碳, P 源自于少量胶磷矿被还原进入 铁晶粒形成 Fe-P合金。本文重点在于描述微波还原 过程中铁晶粒的形核与生长行为,而实验样晶球团在 1 273 K 微波还原 15 min 时金属化率大于 70%,并且 该温度下形核速率常数和生长速率常数均较大,有利 于铁晶粒的形核生长聚集,在我们已发表的工作 中^[1,2],利用该还原条件在球团中加入脱磷剂、碱度 剂并降低还原温度,可有效实现鲕状赤铁矿的提铁 脱磷。



图 6 还原时间为 15 min 的样品 SEM 与 EDX 图

Fig. 6 SEM morphologies and EDX spectrum for reduced samples with the holding time of 15 min (1473 K)

3 结论

(1)采用微波加热还原鲕状赤铁矿含碳球团,在 还原温度1173~1473 K和还原时间7.5~20 min条 件下,铁晶粒形核速率拟合置信度 R²为0.9411~ 0.9977,形核速率常数随温度升高而降低;铁晶粒生 长速率拟合置信度 R²为0.9484~0.9848,生长速率 常数随温度升高而增大;铁晶粒形核活化能为51.21 kJ/mol、铁晶粒生长活化能为18.05 kJ/mol,还原过程 受到铁晶粒形核控制;在还原温度1473 K,还原时间 20 min 时金属化率达到最大值92.6%;金属化球团的 物相组成主要有金属铁、石英、铁橄榄石、钙铝硅酸盐、 浮氏体、辉石、硅酸钙和磷酸盐。

(2)微波场中铁晶粒的形核生长能垒都比常规加 热还原要低,形核与生长速率更快;两种不同加热方式 的限制性环节不一样,采用微波加热还原可适当降低 还原温度,进一步促进铁晶粒形核。

(3)随着还原时间延长和还原程度提高,铁晶粒 逐渐链接、聚集,铁晶粒的生长形态部分为球形熔滴 状、部分为蠕虫状链晶,视域内最大单个铁晶粒尺寸约 为10 μm;微波场中的热点效应,可能造成微区铁晶粒 生长过程中呈熔融态,促进相互间的链接生长。

参考文献:

[1] 陈雯,何文浩,赵强,等. 微波强化鲕状赤铁矿还原脱磷机理研究
 [J].钢铁研究学报,2020,32(1):1039-1050.

- [2] 何文浩,陈雯,王鑫,等. 鲕状赤铁矿微波碳热还原 磁选提铁脱磷实验研究[J]. 矿冶工程,2019,39(5);92-94,99.
- [3] 蒋曼,王依帆,张乐,等. 高磷鲕状赤铁矿煤基还原焙烧制备直接还原 铁[J]. 山东理工大学学报(自然科学版),2020,4(3):1-4.
- [4] 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.
- [5] 李国峰,高鹏,韩跃新,等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷的迁移 行为[J]. 金属矿山,2017(2):43-47.
- [6] 韩跃新,任多振,孙永升,等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷的迁 移规律[J]. 钢铁,2013,48(7):7-11.
- [7] 贾岩,倪文,郑斐,等. 鲕状赤铁矿深度还原过程中铁粒生长特征研究[J]. 金属矿山,2010(10):52-56.
- [8] 唐海燕,李京社,孟文佳,等.恩施高磷鲕状赤铁矿煤基直接还原的试验[J].钢铁,2013,48(8):9-13.
- [9] 郑孝英,陈沪飞,陈晋,等. 微波预处理对磁铁矿选矿效果的影响研究
 [J]. 矿治,2017,26(6):1-4,11.
- [10] 李康强,李鑫培,和飞,等.低品位软锰矿还原技术研究进展[J].矿 治,2019,28(3):64-70,88.
- [11] LEI Y, LI Y, CHEN W, et al. Microwave carbothermic reduction of oolitic hematite[J]. ISIJ International, 2017, 57(5): 791.
- [12] LEI Y, Li Y, Peng J H, et al. Carbothermic reduction of Panzhihua oxidized ilmenite in a microwave field [J]. ISIJ International, 2011, 51 (3): 337.
- [13] RAJAVARAM R, LEE J, OH J S, et al. Microwave heating characteristics of magnetite ore [J]. Metals and Materials International, 2016, 22(6):1116-1120.
- [14] VEERANJANEYULU R, SHREY A, NIKHII D. Optimization of microwave carbothermal reduction for processing of banded hematite jasper ore [J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 204 - 214.
- [15] HE Z, WANG S. Influence study on dephosphorization of carbon containing high – phosphorus iron ore by microwave field [J]. Metalurgia

International, 2012, 17(3): 64 - 66.

- [16] 余文华. 微波加热在钒钛磁铁矿冶金领域应用的研究进展[J]. 钢 铁钒钛,2011,32(3):87-96.
- [17] MA J, PICKLES C A. Microwave segregation process for nickeliferous silicate laterites[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2003, 42(3): 313 - 326.
- [18] SUN Y S, HAN Y X, GAO P, et al. Growth kinetics of metallic iron phase in coal – based reduction of oolitic iron ore[J]. ISIJ International, 2016, 56(P):1697 – 1704.
- [19] 朱德庆,肖永忠,春铁军,等.低品位赤铁矿直接还原过程中铁晶粒的长大行为[J].中国有色金属学报,2013(11):234-239.

- [20] 梅贤恭,袁明亮,左文亮,等.高铁赤泥煤基直接还原中铁晶粒成核 及晶核长大动力学[J].中南工业大学学报,1996(2):159-163.
- [21] SAKAR S B, RAY H S. Nucleation and grain growth model for reduction of hematite to magnetite[J]. Trans[SI], 1988, 28: 1006 - 1010.
- [22] CHAIGNEAU R, HEEREMA R H. The influence of specific impurities on the nucleation and growth of magnetite during reduction of artificially prepared hematite[J]. Metallurgical Transactions B, 1991, 22(4): 503-511.
- [23] 雷鹰,李雨,陈雯,等.鄂西某鲕状赤铁矿石工艺矿物学研究[J].金 属矿山,2016(12):130-133.

Nucleation and Growth Mechanism of Iron Grains in Oolitic Hematite Reduced via Microwave Heating

WANG Xin¹, LEI Ying^{*1}, LIU Rui¹, CHEN Wen², LI Yu¹, YONG Chao¹, LIAO Zhenhong²

1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China;

2. Department of Mineral Resources Development and Utilization Technology, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co. Ltd., Changsha 410012, Hunan, China

Abstract: The nucleation and growth kinetics of iron grains in oolitic hematite coke – bearing pellets reduced by microwave heating were studied by Avrami – Erofeyev model. The phase composition, morphology and grain size, element composition and distribution of reduced sample were analyzed by XRD, SEM and EDX techniques. The results showed that the metallization rate was 77.6 ~ 92.6% at 1 173 ~ 1 473 K in 20 minutes. The nucleation and growth rate of iron grains in oolitic hematite coke – bearing pellets reduced at 1 173 ~ 1 473 K were found well – fitting to the selected model with the corresponding R^2 coefficient ranges of 0.9411 ~ 0.9977 and 0.9484 ~ 0.9848, respectively. The kinetic parameters were obtained by fitting. The nucleation activation energy and growth activation energy were given as 51.21 kJ/mol and 18.05 kJ/mol, which indicated that the reduction process was controlled by iron grain nucleation rate. Compared with the conventional heating conducted by previous researchers, it could be found that the nucleation and growth rate of iron grains was faster in microwave field. The analysis of SEM showed that the morphologies of iron grains were spherical and partly vermicular, and the maximum single iron grain size in the field of view was about 10 micrometers.

Key words: oolitic hematite; coke - bearing pellet; microwave heating; iron grain; nucleation and growth

引用格式:王鑫,雷鹰,刘瑞,陈雯,李雨,雍超,廖振鸿.微波还原鲕状赤铁矿中铁晶粒的形核生长机理[J]. 矿产保护与利用,2020,40 (4):46-51.

Wang X, Lei Y, Liu R, Chen W, Li Y, Yong C and Liao ZH. Nucleation and growth mechanism of iron grains in oolitic hematite reduced via microwave heating [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 46-51.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net

E - mail:kcbh@ chinajournal. net. cn