

# SiO<sub>2</sub> 对高磷鲕状赤铁矿碳热还原过程中铁磷物相转变规律研究

齐冰力<sup>1</sup>, 路明<sup>2</sup>, 何志军<sup>1</sup>, 张媛媛<sup>1</sup>

1. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁鞍山 114051;
2. 鞍山钢铁集团有限公司大孤山球团厂, 辽宁鞍山 114051

中图分类号: TD951.1; TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0095-08  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.036

**摘要** 为了明确高磷铁矿在碳热还原过程中磷相进铁的行为, 以碳热还原工艺为基础, 研究了高磷铁矿在不同还原温度下含磷相进铁的反应过程。结果表明: 在不同还原条件下, 还原过程中发生了多种物相转变, 如氧化铁的还原、氟磷灰石的分解以及脉石相的转变, 当 SiO<sub>2</sub> 存在时, 含磷矿物还原温度降低, 磷元素更易进入铁中, 两者交织溶蚀, 难以分离; 且随着还原温度的升高, 铁中的磷含量逐渐增加并呈不规则分布。SiO<sub>2</sub> 的加入对含磷矿物还原有一定促进作用, SiO<sub>2</sub> 与氟磷灰石分解产物磷酸三钙和氧化钙反应, 降低了氟磷灰石还原温度, 促进了氟磷灰石分解, 从而使还原出的磷元素大量进入铁中。本研究为高磷铁矿磷分离提供了理论基础, 对高磷鲕状赤铁矿的开发利用具有一定的指导意义。

**关键词** 高磷铁矿; SiO<sub>2</sub>; 碳热还原; 物相转变; 氟磷灰石

## 引言

我国铁矿石储量丰富, 但随着钢铁行业的发展, 优质铁矿石储量越来越少, 因此钢铁企业加大了铁矿石进口量, 2021 年我国铁矿石进口量已经占铁矿石需求量的 60% 以上, 同时, 2022 年以来铁矿石的价格一直处于高位状态, 这导致钢铁企业的生产成本增加。因此, 如何开发利用我国大量的低品位铁矿石资源对于保障矿产资源战略安全、降低钢铁企业生产成本具有重要意义。我国拥有储量丰富的高磷鲕状赤铁矿, 广泛分布在河北、广西、湖北、湖南等地, 其铁品位平均在 50% 左右, 但由于该类矿石嵌布粒度细, 矿石中铁矿物和胶磷矿嵌布紧密, 在炼铁还原过程中磷极易进入铁中, 给脱磷带来很大困难, 影响其高效利用<sup>[1]</sup>。因此, 如何开发利用高磷鲕状赤铁矿是目前科研工作者的重点研究方向。东北大学韩跃新等<sup>[2]</sup>对高磷鲕状赤铁矿还原过程中铁氧化物和脉石相进行研究, 结果表明铁氧化物被还原为铁单质, 脉石相逐步与还原产物反应形成渣相, 同时矿石鲕状结构发生变化, 研究

还明确了还原过程各物相变化过程; Sun<sup>[3]</sup>对高磷难选铁矿石进行煤基还原—磁选—脱磷研究, 得到回收率为 84.41% 的铁和 67.23% 的磷; 吴世超等<sup>[4]</sup>采用混合脱磷剂研究高磷铁矿提铁降磷机理, 有效促进铁氧化物中磷组元向磷酸钙转变, 且阻止了难以还原的尖晶石和橄榄石生成, 得到了回收率为 90.75% 的铁和去除率 91.46% 的磷, 但脱磷剂成本高且易引入新杂质; 李国峰等<sup>[5]</sup>对深度还原—磁选过程中高磷鲕状赤铁矿中磷的迁移行为进行了研究, 发现在提高还原温度、增加还原时间、改善配碳系数条件下, 会加速磷向铁相迁移, 并以 P-Fe 固溶体的形式存在, 但未对磷迁移进行理论分析; Cheng<sup>[6]</sup>采用还原焙烧法研究高磷铁矿的直接还原过程以及磷迁移特征, 并进一步研究了 SiO<sub>2</sub> 存在条件下铁磷相反应产物, 但同样未对磷迁移路径进行详细分析。前人研究结果表明, 高磷铁矿中不同组分对高磷铁矿中主要含磷相反应过程有一定影响, 因此, 研究 SiO<sub>2</sub> 对高磷铁矿含磷相迁移路径影响和还原过程中含磷相进入铁相的迁移过程, 可为高磷铁矿的合理利用进一步提供理论支撑。

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874171); 辽宁省项目(XLYC2002064)

作者简介: 齐冰力(1997—), 女, 山西运城人, 硕士, 主要研究方向为钢铁冶金新技术。

通信作者: 张媛媛(1987—), 女, 辽宁鞍山人, 博士, 主要研究方向为钢铁冶金新技术, 冶金资源综合利用, E-mail: 13070116832@163.com。

### 1 试验原料与方法

试验过程中选用了鄂西高磷鲕状赤铁矿进行成分分析,采用相关成分的分析纯试剂配制本文研究用的试验原料,研究氟磷灰石和赤铁矿的还原过程中含磷相演变路径。试验选用的  $Fe_2O_3$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $CaF_2$ 、

$SiO_2$  为分析纯,试验选用高纯石墨作为碳热还原还原剂。碳热还原试验步骤主要分为配料、压样、干燥、还原、冷却步骤,如图 1 所示。取适量充分混合好的样用压样机压成均匀圆柱体,将制得的样本置于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 8 h 后备用。

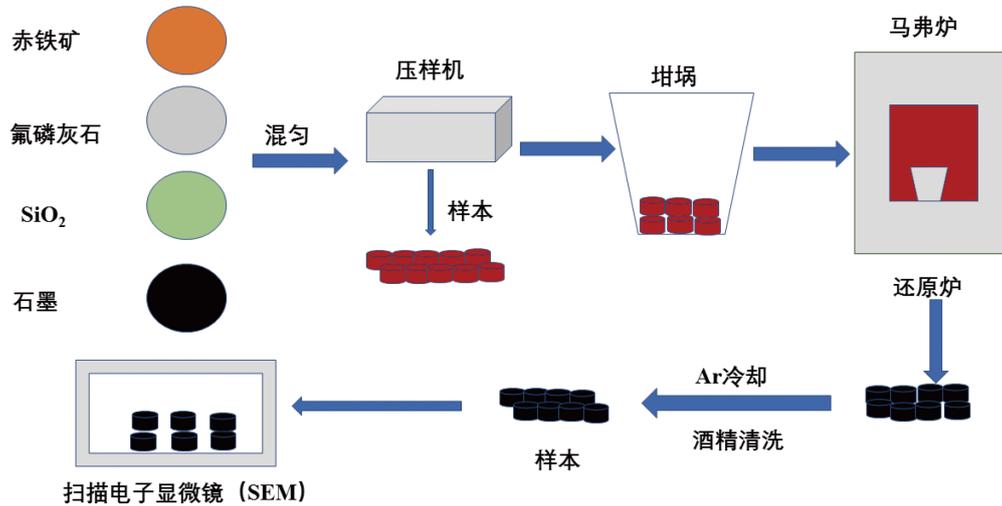


图 1 试验流程  
Fig. 1 Experimental process

#### 1.1 高磷赤铁矿原矿分析

表 1 是所选高磷赤铁矿化学成分分析结果,成分分析可知矿石中磷含量达到 1.15%,矿石中还含有少量  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaO$  以及微量  $MgO$  和  $S$ 。图 2 对所选高磷赤铁矿的 XRD 物相分析。表 1 和图 2 表明高磷矿中铁主要以赤铁矿形式存在,少量以浮氏体存在,磷主要以氟磷灰石的形式存在,脉石相主要为鲕绿泥石。对原矿样品内部结构进行了扫描电子显微镜 (SEM) 检测分析,如图 3 所示,发现其结构呈鲕状结构,赤铁矿和氟磷灰石以环状结构包裹,脉石相也掺杂其中,且结构致密。

表 1 高磷铁矿化学成分分析  
Table 1 Chemical element analysis of high phosphorus iron ore

成分	TFe	FeO	$Fe_2O_3$	CaO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	MgO	P	S
含量	54.08	3.42	73.46	4.26	7.77	5.07	0.74	1.15	0.022

#### 1.2 氟磷灰石制备结果分析

取以摩尔比 3 : 1 配比干燥后的  $Ca_3(PO_4)_2$  和  $CaF_2$  混合物,置于  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧 1 h,将还原产物磨制成粉末状,在 X 射线衍射仪 (XRD) 下观察其物相组成,如图 4 所示,发现其主要成分为  $Ca_5(PO_4)_3F$ 。

### 2 试验结果分析

#### 2.1 高磷铁矿碳热还原产物分析

将分析纯  $Fe_2O_3$  和自制高纯  $Ca_3(PO_4)_2$  按照摩尔

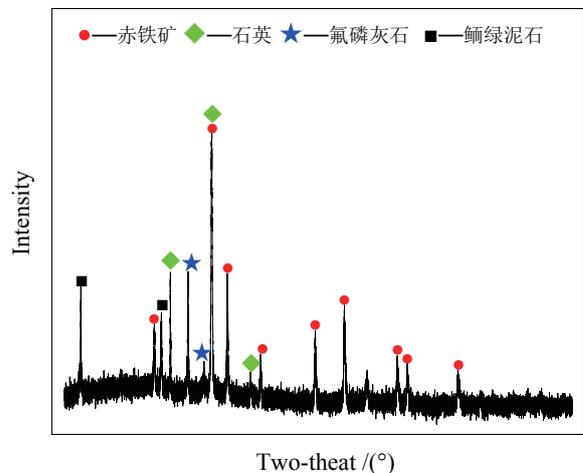


图 2 高磷铁矿物相组成  
Fig. 2 Phase composition of high phosphorus iron ore

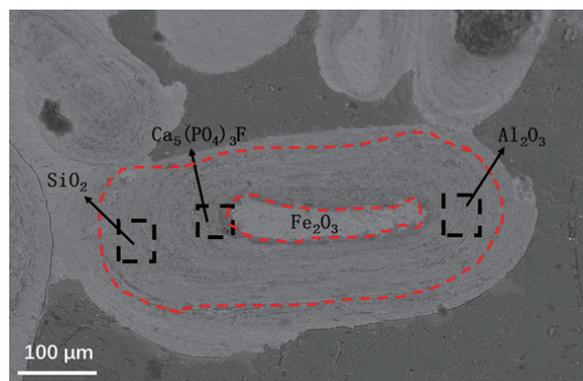


图 3 原矿矿相分析  
Fig. 3 Phase analysis of raw ore

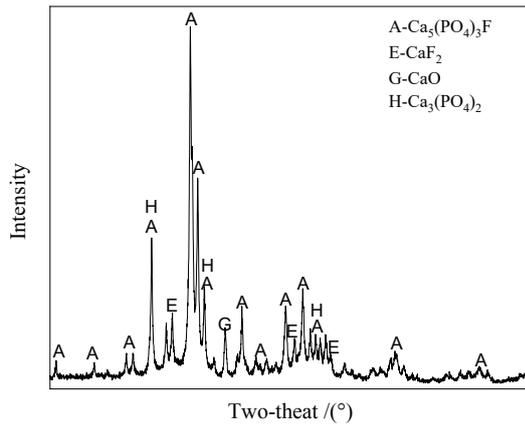
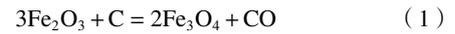


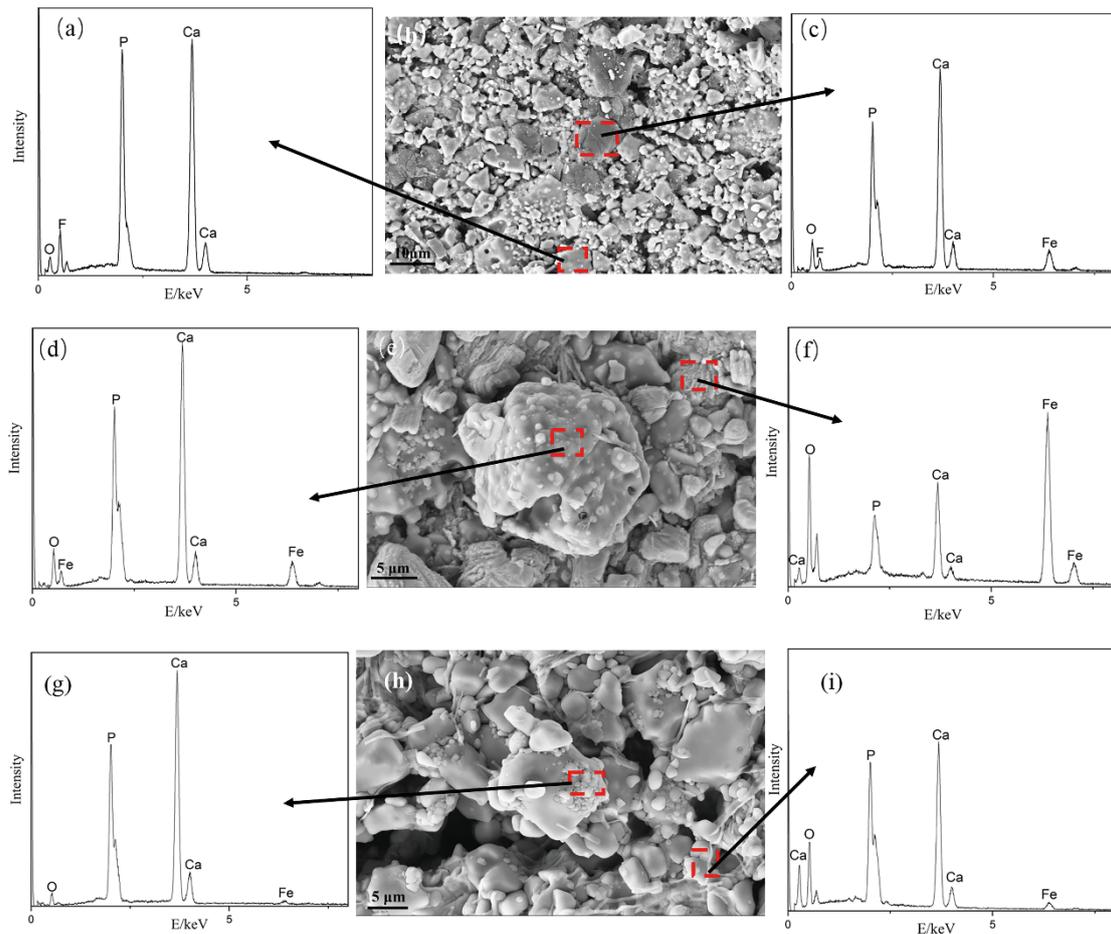
图 4 自制氟磷灰石 XRD 分析  
Fig. 4 XRD analysis of self-made fluorapatite

比 5 : 5 配比混匀, 分析纯 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、自制高纯 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和分析纯 SiO<sub>2</sub> 按照摩尔比 5 : 5 : 1 配比混匀, 同时在配碳系数为 0.8、不同温度情况下开展碳热还原试验。对 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系还原产物进行了分析, 发现在只有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 的还原过程中, 铁氧化物发生如式(1)~(3)反应<sup>[7]</sup>:



对还原产物进行了 SEM-EDS 分析, 结果如图 5~图 6 所示。从图 5(a~c)可知, 还原温度为 1 000 °C 时, 存在明显的 F 峰, 说明此时 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 还未分解, 含磷相以 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 存在, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已经被还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO 以及少量铁单质; 根据 EDS 分析, 从图 5(d~f)可知, 在 1 100 °C 时存在明显的 Ca 峰和 P 峰, 表明此时少量 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 分解为 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 含磷相主要以 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 和 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 形式存在; 从图 5(g~i)可知, 在 1 200 °C 时铁峰逐渐消失, 可能是赤铁矿还原产物与 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 反应, 生成铁酸盐, 同时仍然存在明显的 Ca 峰和 P 峰, 表明此时含磷相仍以 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 形式存在。从图 6 可知, 当还原温度至 1 300 °C 时, 从面扫图能明显地看到, 磷相还是以 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 形式存在, 没有发生磷元素进铁的现象。

对 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系还原产物进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 7~图 8 所示。从图 7(a~c)可知, 当还原温度为 1 000 °C 时, 存在明显的 Fe 峰、



(a)~(c) 1000 °C 还原产物分析图; (d)~(f) 1100 °C 还原产物分析图; (g)~(i) 1200 °C 还原产物分析图

图 5 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系还原产物 SEM-EDS  
Fig. 5 SEM-EDS of Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C system

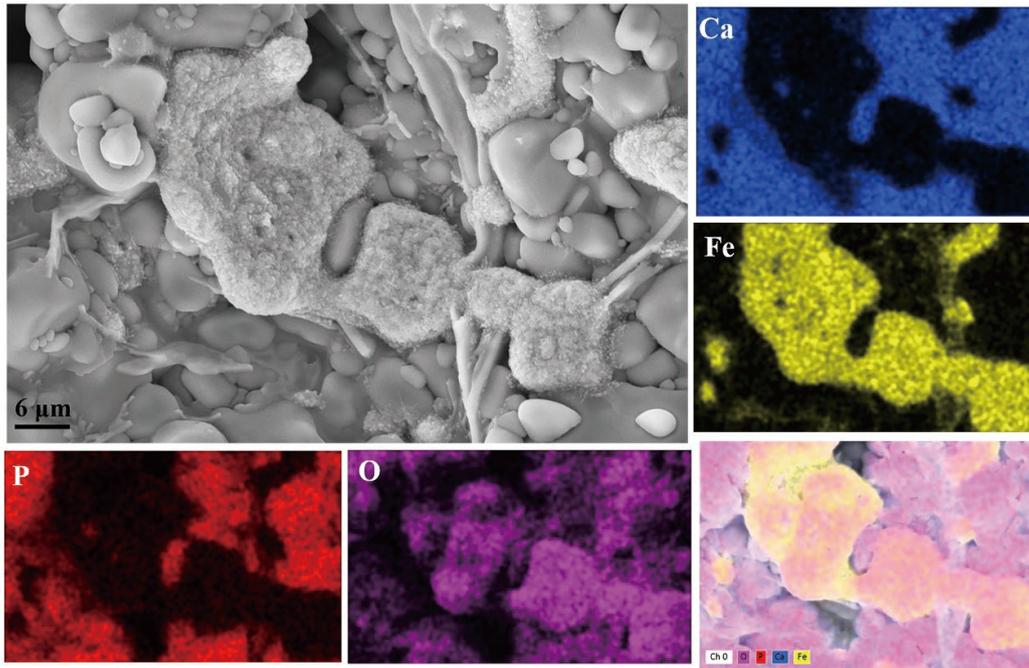
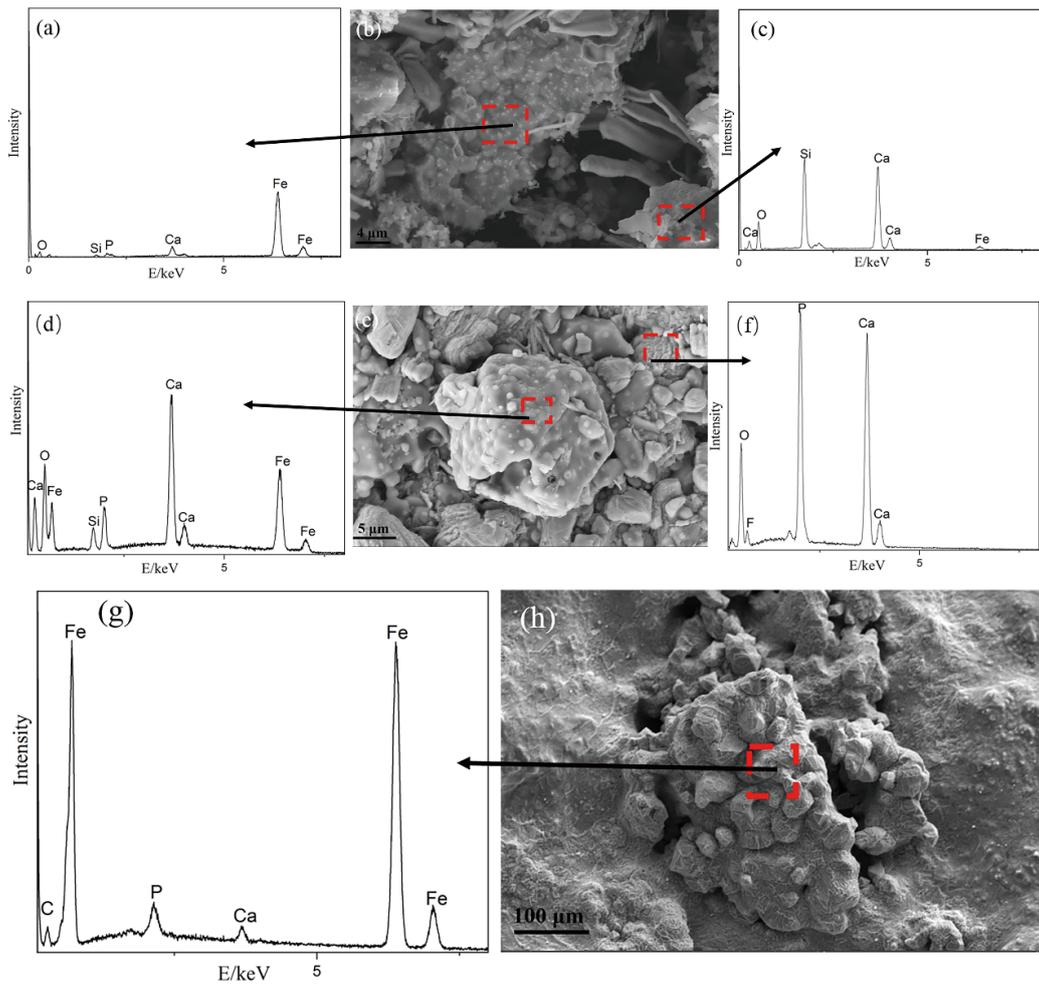


图 6  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$  体系还原产物面扫描  
Fig. 6 Surface scanning of reduction products in  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$  system



(a)~(c) 1000 °C 还原产物分析图 ; (d)~(f) 1100 °C 还原产物分析图 ; (g)~(h) 1200 °C 还原产物分析图

图 7  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$  体系还原产物 SEM-EDS  
Fig. 7 SEM-EDS of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$  system

Ca 峰、Si 峰以及 O 峰, 表明此时除了铁氧化物的还原产物, 还有大量脉石相产物, 从图 7(d~h) 在 1 100~1 200 °C 时, F 相峰很小以至于消失, 说明此时大量 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 开始发生还原反应, 生成更易还原的 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> 以及 CaO, 同时从 EDS 图中可以看出, 此时可能发生 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 生成硅酸盐的反应; 从图 8

可知, 在 1 300 °C 时, 从 EDS 图中发现铁相与磷相产生大幅重叠, 说明此时 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 还原出的磷一部分以气态散发, 一部分以磷元素形式存在, 并且此时铁氧化物已还原出大量金属铁, 高纯石墨进入金属铁中, 形成渗碳体, 使得金属铁熔点降低, 促进液态铁吸磷, 产生铁磷相大量重叠的现象。

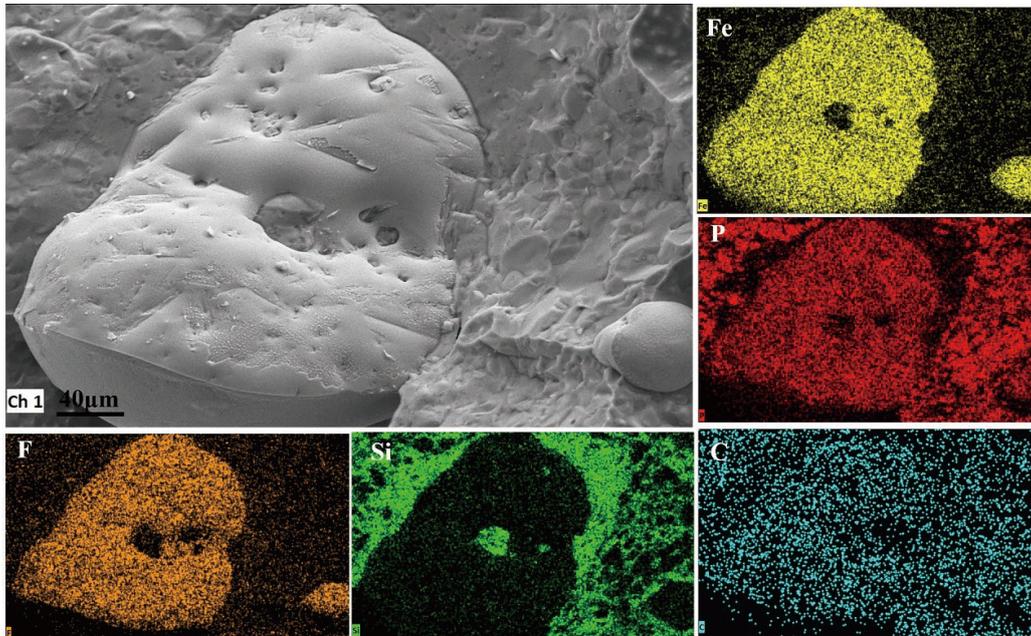
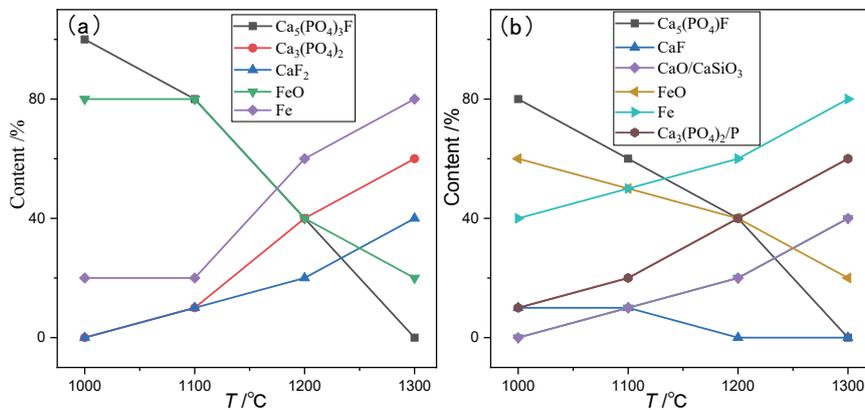


图 8 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系还原产物面扫描  
Fig. 8 Surface scanning of reduction products in Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C system

对 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 和 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系不同还原温度生成产物进行进一步分析, 结果如图 9 所示。图 9(a) 表明, 在没有 SiO<sub>2</sub> 存在时, 随着还原温度的升高, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 也随之分解, 但当温度达到 1 300 °C 时, 也没有 Fe<sub>x</sub>P 生成, 说明此时尽管有液态铁的存在, 但 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 还原的磷大多以气相形式散发, 因此没有出现磷相进铁的现象; 图 9(b) 表明, 当还原温度为 1 000 °C 时 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 就发生分解, 且随着还

原温度升高分解程度越大, 这是因为 SiO<sub>2</sub> 会与 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 还原产物 CaO 反应生成硅酸盐, 从而促进 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 大量还原, 进一步促进 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 的分解, 使得开始发生分解反应的温度降低, 而且在 1 300 °C 还原时检测出大量铁磷重叠的现象, 表明此时 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 还原出的磷少量以气态形式散发, 大量以磷元素形式存在, 液态铁的存在使得此时更容易发生铁相吸磷的现象, 大量磷元素进入铁相中, 形成铁磷固溶体。



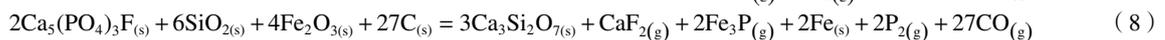
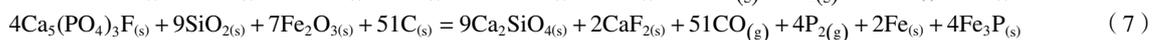
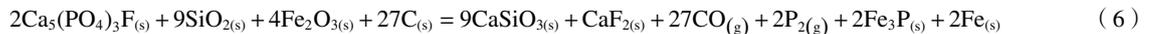
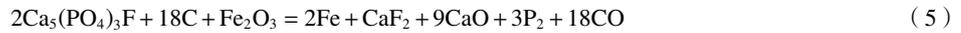
(a) Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系不同还原温度生成产物图; (b) Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系不同还原温度生成产物图

图 9 不同温度还原产物分析图  
Fig. 9 Analysis diagram of reduction products at different temperatures

## 2.2 SiO<sub>2</sub> 存在条件下矿物中磷迁移行为分析

### 2.2.1 热力学行为分析

由已有研究资料可得, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 在不添加任何物质的条件下, 约在 1 174 °C 发生分解反应生成 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 CaF<sub>2</sub>, 在 1 439 °C 发生还原反应生成 CaO 和 CaF<sub>2</sub> 以及气态磷<sup>[8]</sup>, 因此, 在本文研究过程中, 赤铁矿发生式(1)~(3)所示的还原反应<sup>[9]</sup>, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 发生(4)式所示的反应, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系发生反应(5), Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系发生反应(6)~(8), 利用 Factsage 软件研究温度对 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系和 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 体系 ΔG 的影响(图 10), 发现在 SiO<sub>2</sub> 作用下, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 发生分解反应的温度降低, 且更易发生(6)所示的反应。



### 2.2.2 磷相迁移行为分析

根据已有研究表明<sup>[10]</sup>, 赤铁矿在碳还原条件下发生如下离子反应: 2Fe<sup>3+</sup>+3O<sup>2-</sup>+3C=2Fe+3CO; Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F

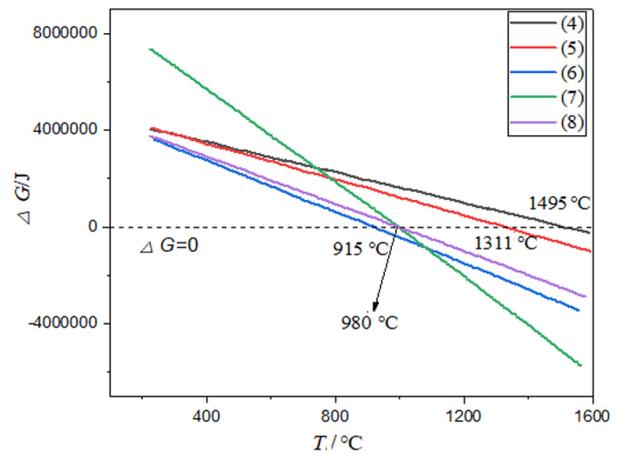


图 10 温度对不同体系 ΔG 影响

Fig. 10 The influence of temperature on ΔG of different systems

在碳热还原条件下分解生成 CaF<sub>2</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 CaO, 随即一部分 P<sup>5+</sup>在游离过程中被碳还原为气态磷, 还有一部分磷仍以氧化物形式存在。如图 11 所示, 此时 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 反应, 生成硅酸盐, 同时反应过程也会生

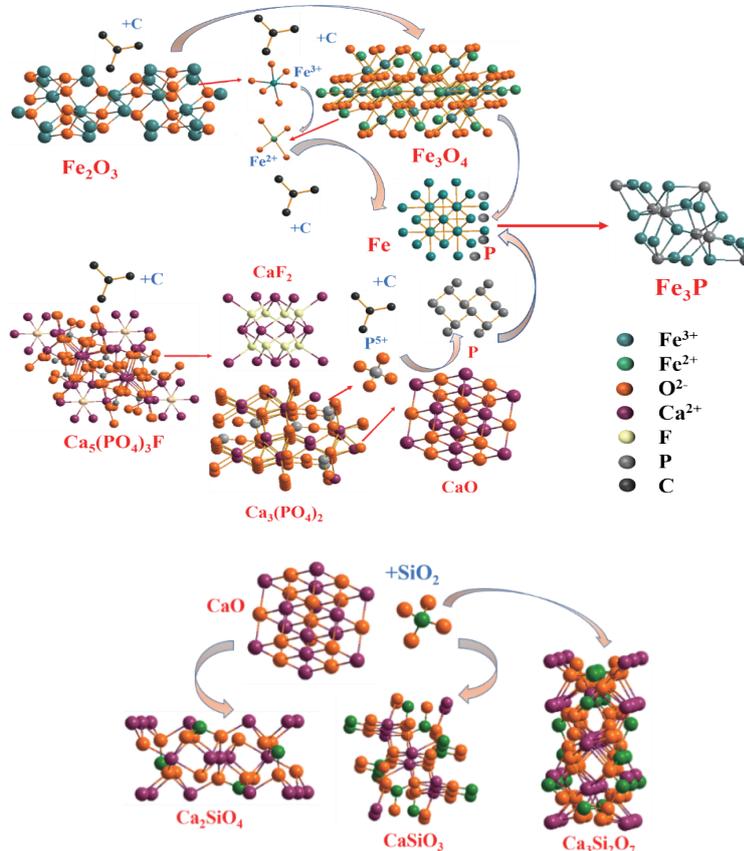


图 11 磷迁移行为路径分析

Fig. 11 Path analysis of phosphorus migration behavior

成大量  $\text{CO}$ , 这进一步降低了磷的分压, 加速  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  还原正向进行, 更加速磷元素的产生, 此时氧化铁大部分被还原为金属铁, 游离的磷元素在此时也扩散至铁中, 生成  $\text{Fe}_3\text{P}$ , 这一结论与图 8 的 SEM 图所得结论吻合, 进一步证实了  $\text{SiO}_2$  对氟磷灰石的促进作用。

针对  $\text{SiO}_2$  的影响进行了进一步分析, 如图 12 所

示, 从图中可知  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  分解产物  $\text{CaO}$  反应生成硅酸盐, 这一反应消耗大量  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 从而促进  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  分解产生更易还原的  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 因此也促使  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  还原产生大量磷和  $\text{CaO}$ , 降低了  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  起始还原温度。

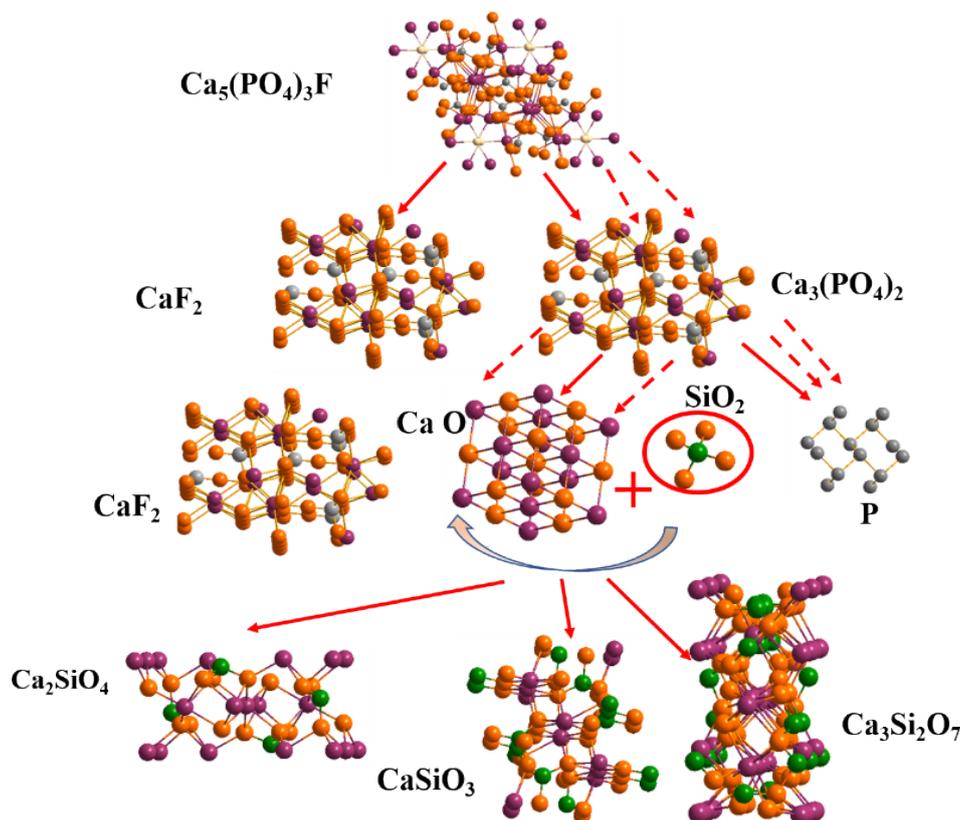


图 12  $\text{SiO}_2$  对氟磷灰石还原影响  
Fig. 12 Effect of  $\text{SiO}_2$  on fluorapatite reduction

### 3 结论

(1) 在  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  碳热还原过程中, 还原温度  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时少量  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  发生分解反应, 生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaF}_2$ , 此时铁氧化物已被还原为铁单质, 随着还原温度升高, 在  $1311\text{ }^\circ\text{C}$  以上,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  还原出更多气态磷, 未还原出磷单质, 磷大量以气态散发, 因此未发生磷相进铁的现象。

(2) 在  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  碳热还原过程中, 由于  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  分解产物  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CaO}$  反应, 从而促进  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  分解, 降低了  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  还原温度, 当还原温度在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  以上时,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  还原出的磷元素一部分进入了还原后的铁中, 同时生成部分  $\text{P}$  蒸气, 在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  时, 大量磷相扩散至铁相中, 与铁相交织熔融。

(3) 本研究可为高磷铁矿脱磷工艺提供理论基础,

为了更好地实现提铁降磷, 可通过降低还原温度减少磷单质的生成, 或加入低熔点碱性物质, 与  $\text{SiO}_2$  反应, 从而有效避免磷进铁现象产生。

### 参考文献:

- [1] 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, 48(2): 10-14.  
ZHOU W T, HAN Y X, SUN Y S, et al. A review on iron enhancement and phosphorus reduction of high-phosphorus oolitic hematite[J]. Metal Mine, 2019, 48(2): 10-14.
- [2] 韩跃新, 孙永升, 栗艳锋, 等. 鲕状赤铁矿深度还原物相及结构的演化规律[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(2): 95-102.  
HAN Y X, SUN Y S, LI Y F, et al. Evolution law of deep reductive facies and structure of oolitic hematite[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(2): 95-102.
- [3] SUN Y S, ZHANG Q, HAN Y X, et al. Comprehensive utilization of iron and phosphorus from high-phosphorus refractory iron ore[J]. Journal of metals, 2018, 70(2): 144-149.

- [4] 吴世超, 孙体昌, 寇珏, 等. 组合脱磷剂对高磷铁矿还原焙烧-磁选的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2022, 43(3): 423-430.  
WU S C, SUN T C, KOU J, et al. Effect of combined dephosphorizer on reduction roasting-magnetic separation of high phosphorus iron ore[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2022, 43(3): 423-430.
- [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.  
LI G F, GAO P, HAN Y X. Phosphorus migration behavior during deep reduction of high-phosphorus Oolitic hematite[J]. Metal Mine, 2017(2): 43-47.
- [6] CHENG C, XUE Q G, WANG G, et al. Phosphorus migration during direct reduction of coal composite high-phosphorus iron ore pellets[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2016, 47(1): 154-163.
- [7] 赵立鹏, 李国峰, 张涛, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷灰石还原热力学研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(2): 52-56+62.  
ZHAO L P, LI G F, ZHANG T, et al. Thermodynamics of apatite reduction during deep reduction of high-phosphorus oolitic hematite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(2): 52-56+62.
- [8] ZHANG Y Y, XUE Q G, WANG G, et al. Phosphorus-containing mineral evolution and thermodynamics of phosphorus vaporization during carbothermal reduction of high-phosphorus iron ore[J]. Metals, 2018, 8(6): 451-468.
- [9] YIN J Q, LV X W, BAI C G, et al. Dephosphorization of iron ore bearing high phosphorous by carbothermic reduction assisted with microwave and magnetic separation[J]. ISIJ International, 2012, 52(9): 1579-1584.
- [10] 张汉泉. 鲕状赤铁矿特征和选矿技术进展[J]. 中国冶金, 2013, 23(11): 6-10.  
ZHANG H Q. Characteristics and beneficiation technology progress of oolitic hematite ore[J]. China Metallurgy, 2013, 23(11): 6-10.

## Study on Phase Transformation of Iron and Phosphorus by SiO<sub>2</sub> during Carbon Thermal Reduction of High-phosphorus Oolitic Hematite

QI Bingli<sup>1</sup>, LU Ming<sup>2</sup>, HE Zhijun<sup>1</sup>, ZHANG Yuanyuan<sup>1</sup>

1. College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China;

2. Dagushan Pelletizing Plant of Anshan Iron and Steel Group Co., Ltd., Anshan 114051, Liaoning, China

**Abstract:** In order to clarify the behavior of phosphorus phase entering iron phase in the process of carbon thermal reduction of high phosphorus iron ore, the reaction process of phosphorus phase entering iron at different reduction temperatures was studied based on carbon thermal reduction process. The results showed that under different reduction conditions, a variety of phase transitions take place in the reduction process, such as reduction of iron oxide, decomposition of fluorapatite and gangue phase transformation. When SiO<sub>2</sub> exists, the reduction temperature of phosphate minerals decreases, and phosphorus is more likely to enter iron, which is difficult to separate. With the increase of reduction temperature, the phosphorus content in iron gradually increases and presents irregular distribution. The addition of SiO<sub>2</sub> can promote the recovery of phosphate minerals to a certain extent. SiO<sub>2</sub> can react with the decomposition products of fluorapatite, tricalcium phosphate and calcium oxide, which reduces the reduction temperature of fluorapatite and promotes the decomposition of fluorapatite, so that a large number of reduced phosphorus elements enter iron. This study provides a certain theoretical foundation for the separation of high phosphorus iron and iron phosphorus, and has certain guiding significance for the development and utilization of high phosphorus iron ore.

**Keywords:** high phosphorus iron ore; SiO<sub>2</sub>; carbon thermal reduction; phase transformation; fluorapatite

引用格式: 齐冰力, 路明, 何志军, 张媛媛. SiO<sub>2</sub> 对高磷鲕状赤铁矿碳热还原过程中铁磷物相转变规律研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 95-102.

QI Bingli, LU Ming, HE Zhijun, ZHANG Yuanyuan. Study on phase transformation of iron and phosphorus by SiO<sub>2</sub> during carbon thermal reduction of high-phosphorus oolitic hematite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 95-102.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kebh@chinajournal.net.cn](mailto:kebh@chinajournal.net.cn)