

## 还原工艺对熔剂性高磷鲕状赤铁矿铁、磷、铝矿物转变的影响

周仙霖<sup>1</sup>, 陈仡煌<sup>1</sup>, 陈铁军<sup>1</sup>, 罗艳红<sup>1</sup>, 万军营<sup>1</sup>, 申跃洪<sup>2</sup>

(1. 武汉科技大学 a. 资源与环境工程学院; b. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 长阳新首钢矿业有限公司, 湖北 宜昌 443522)

**摘要:** 受复杂矿物组成与特殊嵌布特征的限制, 针对鲕状赤铁矿的传统选矿工艺难以实现理想的分离指标。为探究高磷鲕状赤铁矿的可还原性及直接还原过程中有害杂质元素的行为, 本文以湖北宜昌地区长阳鲕状赤铁矿为研究对象, 分别采用煤炭、CO 及 H<sub>2</sub> 三种还原剂开展直接还原试验, 考察还原过程中铁、磷及铝等主要组分的矿物相变化与反应特征。长阳鲕状赤铁矿铁品位为 50.53%, 磷和铝质量分数分别为 0.83% 和 3.87%, 钙质量分数为 6.73%, 二元碱度为 1.03。通过 Factsage 热力学软件计算, 铁矿物分级还原过程中产生的 FeO 易与含铝矿物相反应生成难还原的铁铝尖晶石, 从而抑制还原反应的深入进行。此外, 鲕绿泥石等含铝物相在 CaO 熔剂存在下的还原行为得到显著改善, 含磷物相中的磷元素则倾向于在较高温度下迁移并富集于还原产物中的金属铁相。在还原温度为 1 050 °C、保温时间为 90 min 的条件下, 采用煤炭、CO 和 H<sub>2</sub> 作为还原剂对该矿样进行直接还原处理, 产物的金属化率分别为 83.43%、88.90% 和 96.75%。通过分析球磨和磁选后的还原产物, 三种还原方式在脱磷效果上差异较小, 脱磷率均维持在约 70%; 而在铝的脱除方面, H<sub>2</sub> 还原产物表现出显著优势, 其脱铝率达到 68.33%, 明显高于煤和 CO 还原所对应的 45.71% 和 43.55%。对直接还原铁和磁选尾矿的 XRD、SEM 分析结果显示: H<sub>2</sub> 的还原效果最佳, 能最大限度地破坏致密的鲕状结构, 改善磁选工艺条件, 提高金属化率。

**关键词:** 高磷鲕状赤铁矿; 氢还原; 直接还原铁; 矿物相转变

中图分类号: TF55

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)04-0081-10

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.04.061

## Effect of reduction process on transformation of iron, phosphorus and aluminum minerals in flux high phosphorus oolitic hematite

ZHOU Xianlin<sup>1</sup>, CHEN Yihuang<sup>1</sup>, CHEN Tiejun<sup>1</sup>, LUO Yanhong<sup>1</sup>,  
WAN Junying<sup>1</sup>, SHEN Yuehong<sup>2</sup>

(1. Wuhan University of Science and Technology a. School of Resources and Environmental Engineering; b. Hubei Province Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. Changyang Xinshougang Mining Co., Ltd., Yichang 443522, Hubei, China)

**Abstract:** Due to the limitations of complex mineral composition and special embedding characteristics, it is difficult to achieve the ideal separation index in the traditional beneficiation process for oolitic hematite. In order to explore the reducibility of high phosphorus oolitic hematite and the behavior of harmful impurities in the process of direct reduction, in this paper, the Changyang oolitic hematite in Yichang area, Hubei province is used to carry out direct reduction experiments by using three reducing agents, namely coal, CO and H<sub>2</sub>, to investigate the mineral phase changes and reaction characteristics of the main components such as iron, phosphorus and aluminum during the reduction

收稿日期: 2024-04-02; 修回日期: 2024-04-30

基金项目: 湖北省重点研发计划资助项目(2022BCA062); 中国宝武低碳冶金创新基金资助项目(BWLCF202107)

作者简介: 周仙霖(1986—), 男, 副教授, 从事铁矿低碳造块新技术和冶金固废高效资源化利用等方面的研究。

process. The Changyang oolitic hematite has an iron grade of 50.53%, a mass fraction of phosphorus and aluminum of 0.83% and 3.87%, a mass fraction of calcium of 6.73%, and a binary alkalinity of 1.03. Through Factsage thermodynamic software calculation, FeO produced during iron ore grading reduction easily reacts with aluminum-containing minerals to produce hard-to-reduce iron-aluminum spinel, thereby inhibiting the in-depth progress of the reduction reaction. In addition, the reduction behavior of aluminum-containing phases such as chamoisite is significantly improved in the presence of CaO flux, while the phosphorus elements in the phosphorus-containing phase tend to migrate at higher temperatures and are enriched in the metallic iron phase in the reduction products. Under the condition of reducing temperature of 1 050 °C and holding time of 90 min, coal, CO and H<sub>2</sub> are used as reducing agents to directly reduce the ore sample, and the metallization rates of the products are 83.43%, 88.90% and 96.75%, respectively. By analyzing the reduction products after ball milling and magnetic separation, the three reduction methods have little difference in dephosphorization effects, and the dephosphorization rate is maintained at about 70%; while in terms of aluminum removal, H<sub>2</sub> reduction products show significant advantages, with its dealumination rate reaching 68.33%, which is significantly higher than the 45.71% and 43.55% corresponding to coal and CO reduction. XRD and SEM analysis results of direct reduced iron and magnetic separation tailings show that H<sub>2</sub> has the best reduction effect, which could destroy the dense oolite structure to the greatest extent, improve the magnetic separation process conditions, and increase the metallization rate.

**Key words:** high phosphorus osophyllum hematite; hydrogen reduction; direct reduced iron; mineral phase transformation

近年来,随着钢铁行业铁矿资源的消耗量持续攀升,我国已成为全球主要的铁矿消费国之一。我国铁矿储量虽大,但存在“贫、细、杂”的分布特点,且高品位铁矿严重缺乏,已探明的富矿储量仅占全国铁矿总储量的 1.18%。2015 年以来,我国钢铁企业越来越多地使用进口铁矿,导致我国铁矿供应对外依赖程度(85%以上)持续升高<sup>[1]</sup>。工业和信息化部 2021 年初发布的《关于推动钢铁工业高质量发展的指导意见(征求意见稿)》中提出:国内钢铁企业应寻求多品种、多样化的原料供应体系,促进难选矿综合选别和利用技术应用,缓解我国铁矿供需矛盾<sup>[2]</sup>。

湖北宜昌地区的长阳鲕状赤铁矿分布广泛、储量较大,为典型的大储量、难利用铁矿资源。鲕状赤铁矿中脉石矿物与含铁矿物之间呈现复杂而紧密的嵌布关系。若依赖细粒度磨矿以实现有效解离,将消耗大量能源,显著提升钢铁生产的综合成本,同时还易引发矿物泥化问题,进而对后续处理工艺造成不利影响,降低工艺稳定性与资源回收效率<sup>[3]</sup>。该种鲕状赤铁矿中 P 含量较高,而磷元素富集将导致钢材产生“冷脆”现象<sup>[4-5]</sup>;该鲕状赤铁矿作为烧结生产原料,由于其铝元素含量过高,当烧结矿中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数超过 2.0%

时,烧结机利用系数、烧结速度、烧结矿转鼓强度等将恶化<sup>[6-7]</sup>。国内外已有许多研究提出各种高磷鲕状赤铁矿的脱磷方案,有浮选法<sup>[8-9]</sup>、磁化焙烧法<sup>[10-11]</sup>、化学浸出法<sup>[12]</sup>、微生物法<sup>[13]</sup>、直接还原法<sup>[14-16]</sup>等,其中直接还原法的效果明显优于其他处理方法。已有研究表明,直接还原—磁选工艺能够有效处理鲕状赤铁矿等难选矿物<sup>[17-18]</sup>。郭培民<sup>[19]</sup>采用氢还原高磷鲕状赤铁矿,指出氢还原温度需要大于 1 000 °C;对于高磷铁矿可适当提升 H<sub>2</sub> 浓度。张伏龙等<sup>[20]</sup>在 1 100 °C、碱度为 1.0、还原时间为 150 min 的条件下处理贵州鲕状赤铁矿,金属化率可达到 91.15%。

目前,对不同还原工艺下铁、铝、磷矿物转变规律的研究较少。为此,本文以湖北宜昌地区长阳鲕状赤铁矿为研究对象,考察不同还原工艺条件下所得直接还原铁产物的性能差异。在保障铁品位与金属化率尽可能提高的前提下,结合磁选等分选手段,降低产物中磷和铝的含量,获取质量达标的直接还原铁样品。通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等表征技术,系统分析直接还原及磁选过程中铁矿物与脉石矿物的转化行为与迁移规律,旨在为高磷鲕状赤铁矿的高效利用提供理论支撑和技术依据。

## 1 试验原料与方法

### 1.1 原料性能

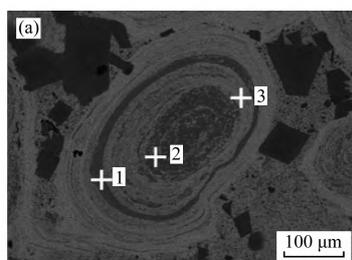
试验原料为湖北宜昌地区长阳鲕状赤铁矿,该矿物具有高磷、熔剂性的特征。其化学成分如表1所示。由表1可见:该矿的铁品位为50.53%;磷和铝质量分数较高,分别为0.83%和3.87%;二元碱度为1.03。熔剂性高磷鲕状赤铁矿的X射线衍射图谱如图1所示。

表1 熔剂性高磷鲕状赤铁矿的化学组成和烧损  
(质量分数)

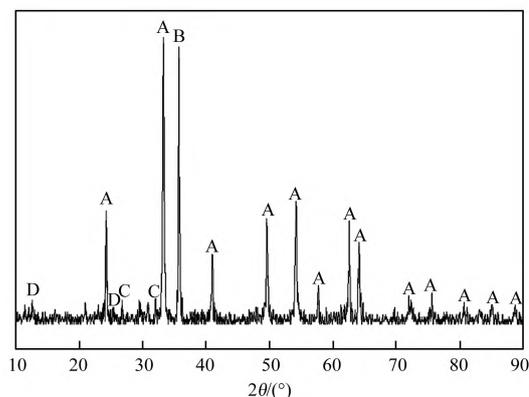
Table 1 Main chemical composition and losses on ignition of flux high phosphorus osophyllum hematite %

TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P	烧损
50.53	5.04	6.55	3.87	6.73	1.31	0.055	0.83	6.5

该矿物的SEM图像如图2所示。由图2可见,该矿物具有明显的同心圆结构,尺寸为0.05~1 mm,此类结构被称为“鲕粒”。由图2(b)可见:点1处暗灰色区域的钙、磷含量较高,氟元素含量较小,其主要物相为氟磷灰石。由图2(c)可见,点2处靠近鲕粒中心的暗灰色区域的硅、铝、铁含量较高,其主要物相为鲕绿泥石,该区域是铝元素的主要分布区域。由图2(d)可见:点3处



亮灰色区域的分布元素以铁和氧为主,主要由铁氧化物构成。



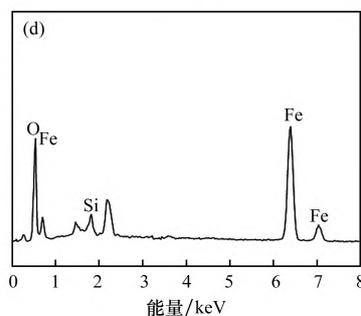
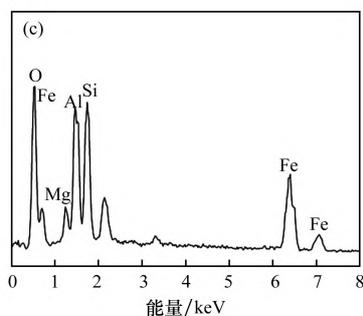
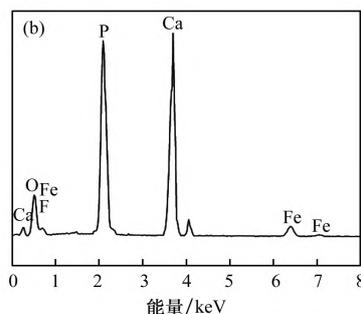
A—赤铁矿; B—石英; C—氟磷灰石; D—鲕绿泥石。

图1 熔剂性高磷鲕状赤铁矿的XRD图谱

Fig. 1 The XRD spectrum of fluxing oolitic high-phosphorus hematite

### 1.2 试验方法

(1) 煤基直接还原方法。使用对辊破碎原矿,将原矿处理至粒度<1 mm后进行压块,制成直径为3 cm、高度为1 cm的圆柱形样品。按设计的碳铁比称取一定量的烟煤和压块样品,按“烟煤—压块—烟煤”的装料顺序将原料装入高度为20 cm、直径为7 cm的坩埚中,使料层形成上下覆盖、原料夹层的三层结构。其中,上、下层烟煤各占烟煤



(a) 鲕状结构。不同位置的元素分布:(b) 点1处;(c) 点2处;(d) 点3处

图2 熔剂性高磷鲕状赤铁矿的SEM图像

Fig. 2 The SEM image of flux high phosphorus osophyllum hematite

总量的 2/3、1/3。完成装料后，将坩埚置于管式炉中升温至设定还原温度，并在该温度下进行恒温反应。保温结束后，在 N<sub>2</sub> 保护条件下冷却样品并测定其铁品位、金属铁含量及金属化率。

(2) 气基直接还原方法。所用原料为与煤基直接还原方法相同的鲕状赤铁矿压块。试验前将压块装入高度为 20 cm、直径为 7 cm 的坩埚中，并确保装置具备良好的气密性。开启管式炉升温至目标温度后，预热 30 min 以确保炉膛内温度均匀。随后，将坩埚置入炉膛恒温区，先通入大流量 N<sub>2</sub> 置换管式炉内的空气，再通入设定流量的 CO 或 H<sub>2</sub> 进行还原反应。达到设定反应时间后，停止加热并立即切换通入 N<sub>2</sub> 以保护样品，并冷却至室温。冷却后取出样品，测定其铁品位、金属铁含量及金属化率。

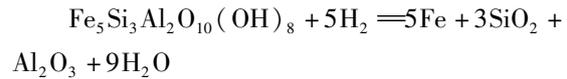
## 2 铁、磷、铝矿物还原热力学分析

### 2.1 含铁矿物

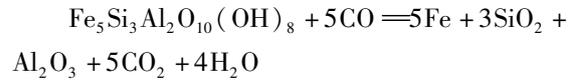
直接还原过程中，还原剂将铁氧化物逐步还原为金属铁。该还原过程可视为分阶段的逐步还原反应。假设 CO 和 H<sub>2</sub> 作为还原剂的反应体系处于恒压条件下，且气相成分为以下两种：对于 H<sub>2</sub> 还原，气相仅包含 H<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O；而对于 CO 及煤基还原，气相则仅由 CO 与 CO<sub>2</sub> 组成。依据相关反应方程进行反应过程的热力学分析。

根据铁氧化物与碳、CO、H<sub>2</sub> 的还原反应热力学计算数据绘制气相平衡，如图 3 所示。图 3 标示出了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO 和 Fe 的大致稳定存在区域。由图 3 可见，在还原温度超过 828 °C 时，H<sub>2</sub> 的还原能力强于 CO，H<sub>2</sub> 在较低分压条件下即可迅速逐步还原铁氧化物最终生成金属铁。还原工艺的不同并不会影响铁氧化物的逐级还原过程，该过程的最后一步，即 FeO 向 Fe 的还原反应构成了整个还原过程的最终阶段，该步骤的反应效率直接决定了最终产物的金属化程度。

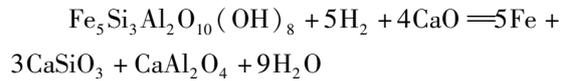
除常见的铁氧化物外，该铁矿中鲕绿泥石也含有一部分铁元素，其化学式可以表示为 (Fe, Al, Mg)<sub>6</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>。在热力学计算中，取鲕绿泥石的化学式为 Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>。其还原反应式如下所示。



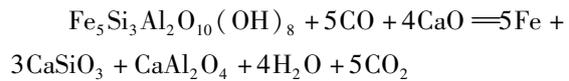
$$\Delta_r G^\theta = 444\,316.3 - 623.137T \text{ J/mol} \quad (1)$$



$$\Delta_r G^\theta = 276\,905.1 - 483.357T \text{ J/mol} \quad (2)$$



$$\Delta_r G^\theta = 164\,318.3 - 651.543T \text{ J/mol} \quad (3)$$



$$\Delta_r G^\theta = -3\,092.9 - 511.756T \text{ J/mol} \quad (4)$$

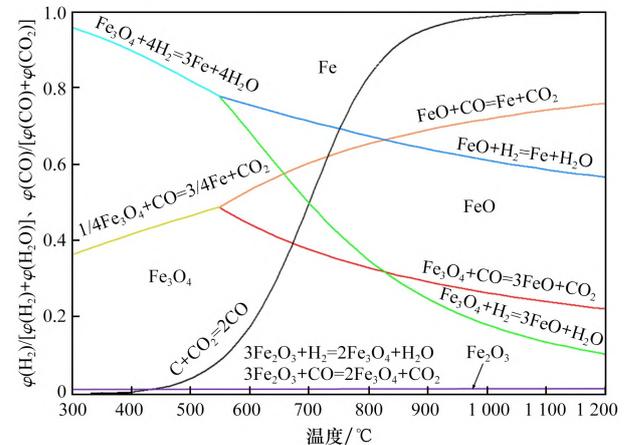


图 3 三种直接还原工艺的气相平衡

Fig. 3 Gas-phase equilibria of three direct reduction processes

(注：φ 为体积分数，%)

根据式(1)、(2)，使用 Factsage 8.1 软件进行计算：鲕绿泥石可在相对较低温度下与 H<sub>2</sub> 或 CO 发生还原反应，其起始还原温度分别为 713 K 和 573 K。在 CaO 参与下，鲕绿泥石的还原行为可归纳为反应式(3)和(4)，CaO 的存在显著促进了其还原反应的进行。然而，鲕绿泥石与其他脉石矿物之间嵌布关系紧密，即便其中的铁被成功还原为金属态，也可能被含铝或磷矿物相包裹而难以实现有效解离。若能在还原过程中促进铁相晶粒的生长，同时破坏鲕粒的同心圆结构，不仅有利于铁的释放，还将显著改善后续选别工艺的条件与分离效果。

### 2.2 含硅、铝矿物

直接还原铁氧化物阶段性反应的中间产物

FeO 在直接还原工艺的高温条件下,易与脉石中的硅、铝物相生成难以还原的铁橄榄石( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )和铁铝尖晶石( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )。其主要反应过程可由式(5)~(8)表示;当体系中引入 CaO 时,还原反应将发生转变,对应反应如式(9)~(12)所示。基于式(5)~(12),绘制不同温度下  $\text{H}_2$  与  $\text{CO}$  对铁橄榄石与铁尖晶石还原反应的气相平衡关系,如图4所示。

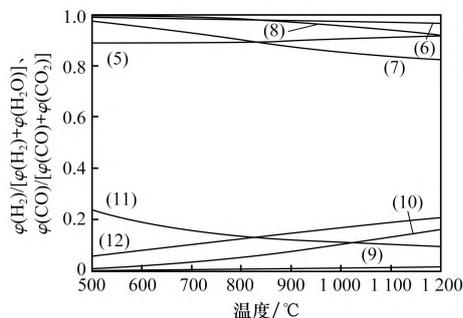
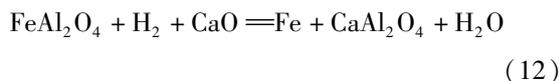
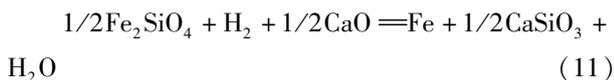
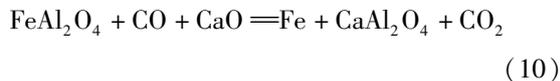
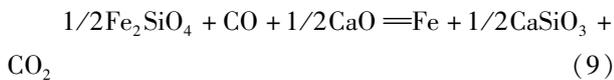
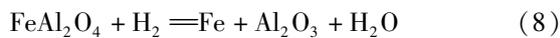
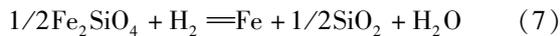
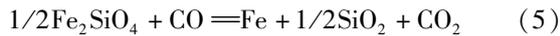


图4 CO、 $\text{H}_2$  还原铁尖晶石、铁橄榄石气相平衡

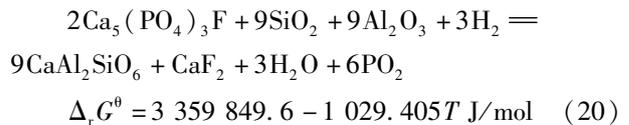
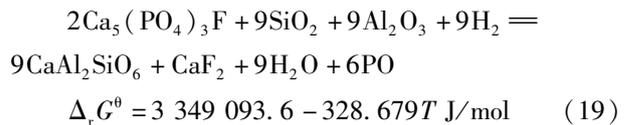
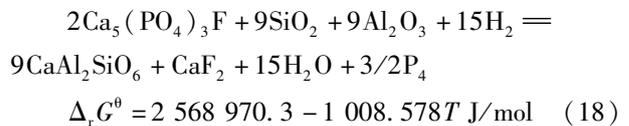
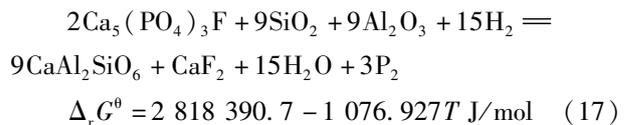
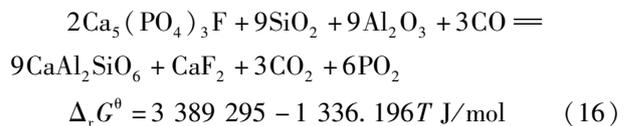
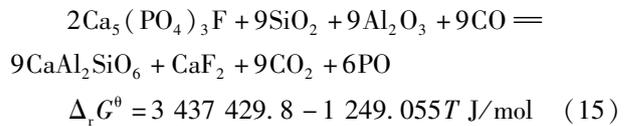
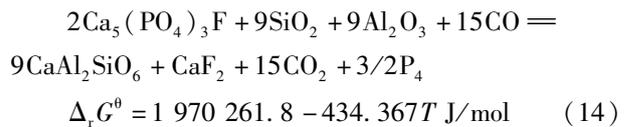
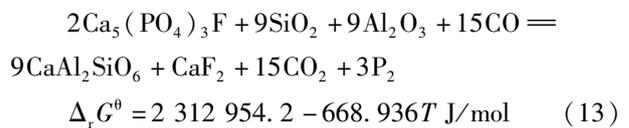
Fig. 4 Gas phase equilibrium diagrams for CO and  $\text{H}_2$  reduction of iron spinel and iron olivine

由图4可知,铁橄榄石与铁铝尖晶石的还原反应通常要求较强的还原气氛和较高的温度,即当  $\text{CO}$  或  $\text{H}_2$  的分压高于 90%,且温度达到 1 000 ~ 1 200  $^{\circ}\text{C}$  时,反应才能有效进行。相比之下,由式(9)~(12)所示的反应可见,在 CaO 参与反应的情况下,两者的还原反应所需的还原性气氛强度和温度明显降低:当还原气体分压超过 20%、温度高于 1 000  $^{\circ}\text{C}$  时,反应即可进行。因此,即使 FeO 与 Al、Si 类脉石形成稳定化合物,也仍能在 CaO 与还原气体的协同作用下实现还原。

为降低含铝或硅矿物相对金属化率的不利影响,常规直接还原工艺往往通过添加助熔剂或调整碱度来强化还原过程。然而,本文所研究的长阳鲕状赤铁矿具有熔剂性的特点,铁矿本身具有较高的天然碱度。从理论上讲,想要获得性能良好的直接还原产物,无需额外引入添加剂或调整体系碱度。

### 2.3 含磷矿物

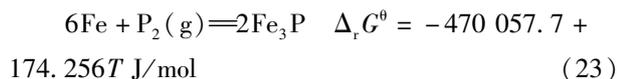
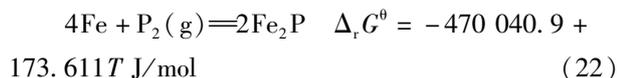
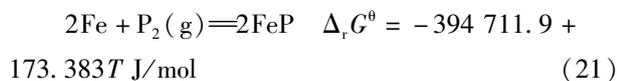
磷元素以氟磷灰石 [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] 为主要矿物相,赋存在鲕状赤铁矿中。一般而言,氟磷灰石结构稳定,在常规直接还原条件下难以与  $\text{H}_2$  发生氧化还原反应。有研究表明,在  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在的情况下,这两种氧化物会参与氟磷灰石的还原反应<sup>[21]</sup>,反应如下所示。



根据赵栋<sup>[22]</sup>的研究,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  与  $\text{CO}$  反应生成  $\text{P}_2$ 、 $\text{P}_4$ 、 $\text{PO}$  和  $\text{PO}_2$  的温度分别为 3 457、4 535、

2 752 K 和 2 536 K, 其与  $H_2$  发生反应生成  $P_2$ 、 $P_4$ 、 $PO$  和  $PO_2$  的温度分别为 2 617、2 548、4 000 K 和 3 265 K。在假设还原反应处于恒压体系、气相主要由  $H_2$ 、 $H_2O$  和含磷气体构成的前提下, 考虑到实际还原过程中  $H_2$  以过量气流形式持续通入, 高速气流会将反应生成的气体产物带出反应系统。因此, 可将气相中平衡浓度及磷组分的分压因素纳入热力学分析范围。结果表明, 氟磷灰石在  $H_2$  气氛下的还原起始温度显著降低, 分别在 1 338、1 384、1 610 K 和 1 986 K 时开始生成  $P_2$ 、 $P_4$ 、 $PO$  和  $PO_2$  等含磷气态产物。这表明, 在  $H_2$  还原鲕状赤铁矿的过程中, 脉石中所含磷元素有以气态释放的可能性, 这可为其有效迁移与脱除提供依据。

然而, 鲕状赤铁矿内铁氧化物与脉石矿物呈同心圆结构, 且多层之间互相包裹。这使得含磷元素被还原为气态后, 难以发生有效的迁移而滞留在矿物内部。与此同时, 同样作为还原产物的金属铁对磷具有较强的反应活性, 易与滞留的磷气体形成  $FeP$ 、 $Fe_2P$  和  $Fe_3P$  等磷化物 [如式 (21) ~ (23) 所示], 从而导致磷元素在铁相中重新富集。



$FeP$ 、 $Fe_2P$  和  $Fe_3P$  等磷化物的生成温度低于常规  $H_2$  还原条件下的反应温度和  $Ca_5(PO_4)_3F$  生成的反应温度。这表明, 在还原过程中产生的  $P_2$  极易与金属铁反应生成稳定的铁磷化合物, 这使得难以通过物理分选手段将磷元素进一步脱除。

### 3 试验结果与讨论

#### 3.1 熔剂性鲕状赤铁矿直接还原

在 1 050 °C、保温 90 min 的条件下, 使用三种不同的还原剂(煤、 $CO$ 、 $H_2$ )进行还原, 将得到的直接还原铁球磨 20 min, 在 40 mT 磁场强度下进行磁选处理, 之后测定金属化率、脱磷率、脱铝率和铁回收率。试验结果如表 2 所示。煤、 $CO$ 、

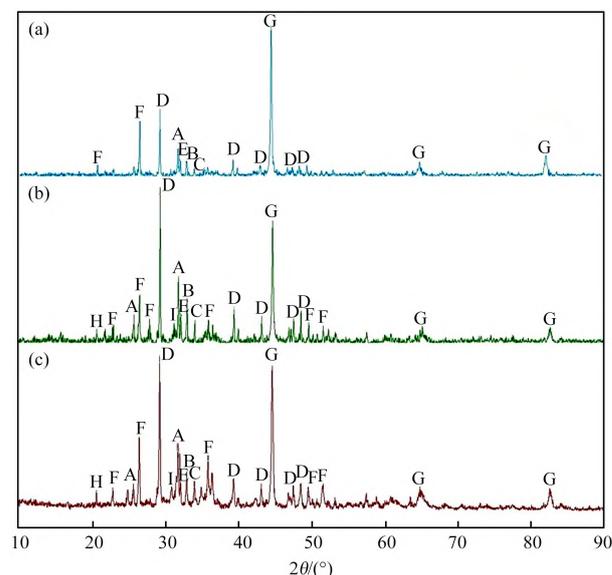
$H_2$  直接还原试验分别获得金属化率为 83.43%、88.90% 和 96.75% 的直接还原铁。可见  $H_2$  作为还原剂的还原效果明显优于煤和  $CO$ 。分析原因认为,  $H_2$  分子体积较小、反应活性高, 相较于其他还原气体, 其对鲕状结构的渗透和破坏能力强, 显著改善了还原反应的动力学条件。

表 2 不同还原工艺最佳条件下的金属化率和磁选指标 (质量分数)

Table 2 Metallization rates and magnetic separation indices under optimal conditions of different reduction processes

直接还原类型	金属化率	脱磷率	脱铝率	铁回收率
煤	83.43	67.55	45.71	80.44
$CO$	88.90	68.22	43.55	81.96
$H_2$	96.75	71.96	68.33	81.44

从选别结果来看: 煤、 $CO$ 、 $H_2$  还原的铁回收率没有太大差别; 三者的脱磷率分别为 67.55%、68.22%、71.96%, 脱磷效果接近,  $H_2$  还原的脱磷率略高;  $H_2$  的脱铝率明显更好, 为 68.33%。为了明确还原和磁选过程中矿石物相的变化, 使用 XRD 对磁选尾矿进行分析。磁选尾矿的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可见, 在不同还原条件



(a)  $H_2$  还原尾矿; (b)  $CO$  还原尾矿; (c) 煤基还原尾矿

A— $Ca_5(PO_4)_3F$ ; B— $Ca_3Al_2O_6$ ; C— $Ca_3SiO_5$ ;  
D— $CaSi_2O_5$ ; E— $FeP_4$ ; F— $Al_2SiO_5$ ; G—Fe;  
H— $Ca_2Al_2SiO_7$ ; I— $CaAl_2Si_2O_8$ 。

图 5 磁选尾矿的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectrum of magnetic separation tailings

下,氟磷灰石 $[Ca_5(PO_4)_3F]$ 在球磨、磁选后的尾矿中广泛存在。结合原矿的SEM图像可知,氟磷灰石是该类鲕状赤铁矿的脉石成分之一,其生成的少量 $FeP_4$ 为磁性物质,而 $FeP_4$ 与金属铁一同磁选进入了精矿,这是影响脱磷率的主要原因。脉石中CaO含量较高,与 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 反应生成了 $CaSi_2O_5$ 、 $Ca_3SiO_5$ 、 $Ca_3Al_2O_6$ 、 $CaAl_2Si_2O_8$ 、 $Ca_2Al_2SiO_7$ ,其余的 $SiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 则互相反应生成了 $Al_2SiO_5$ ,这些非磁性物质在磁选过程中进入了尾矿。

### 3.2 不同还原工艺下的铁、铝、磷物相嵌布规律

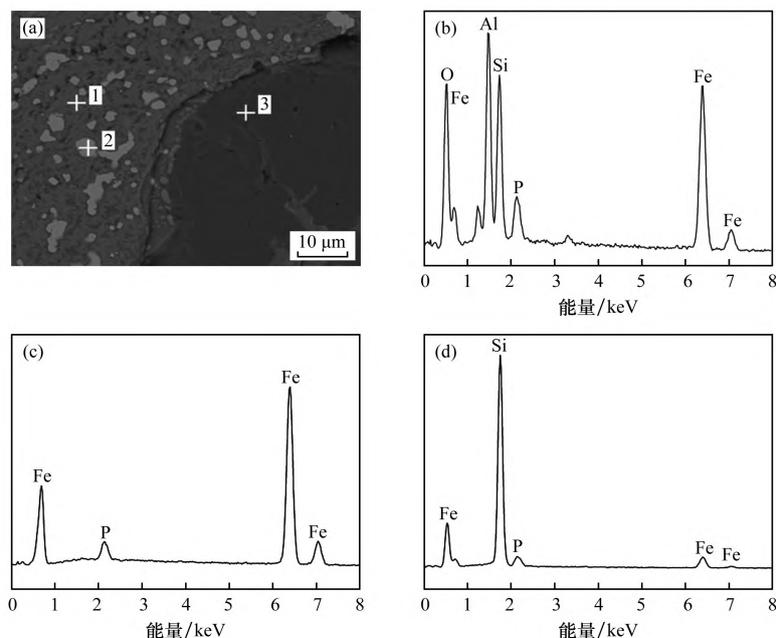
使用扫描电子显微镜对还原样品进行观察,得到煤、CO、 $H_2$ 直接还原样品的SEM形貌及元素分布如图6~8所示。由图6可知:煤直接还原后铁矿的鲕粒结构完好,无明显裂缝与孔洞,可见 $1\sim 5\ \mu m$ 的铁单质颗粒与脉石矿物呈相互包裹状态;点1处Al、Si、P、O、Fe元素分布较多,可能存在未参与反应的铁氧化物;点2处为金属铁,混杂有少量的磷;点3处主要为 $SiO_2$ ,检测到的少量磷元素可能源于还原过程中所释放的含磷气体形成的磷化物,因鲕粒结构未充分破坏而滞留。

由图7可知:CO作为气体还原剂,具有较强的渗透能力,可进入鲕粒的近中心区域并对铁矿

物实现一定程度的还原。因此,该样品的整体还原程度更高,矿物内部存在部分孔隙和裂纹。图7(a)显示,靠近鲕粒中心区域有大量铁单质存在,但其晶粒尺寸极小,平均直径仅约为 $1\ \mu m$ ,说明还原过程中CO尽管可渗透至粒核附近,但无法促进铁晶粒的有效长大。图7(b)、(c)、(d)进一步揭示了主要元素的分布特征:铁元素集中分布于金属铁区域,铝元素则主要富集于脉石中。

由图8可知,点1处存在成片的大颗粒铁单质,其粒度约为 $5\sim 20\ \mu m$ ;在矿物结构中心存在少量未被还原的铁氧化物。还原过程中矿物发生了脱氧反应,导致体积收缩产生大量孔洞,进而在鲕粒内部形成显著的同心环状裂隙。这些松散多孔的结构能改善后续工艺的处理条件。由图8(b)可见,点1处亮白区域为金属铁,且存在微量磷元素。由图8(c)、(d)可见,点2、3处存在含硅铝组分的脉石矿物以及氟磷灰石,这些矿物与残留的铁氧化物共存,仍呈现出掺杂共生状态。

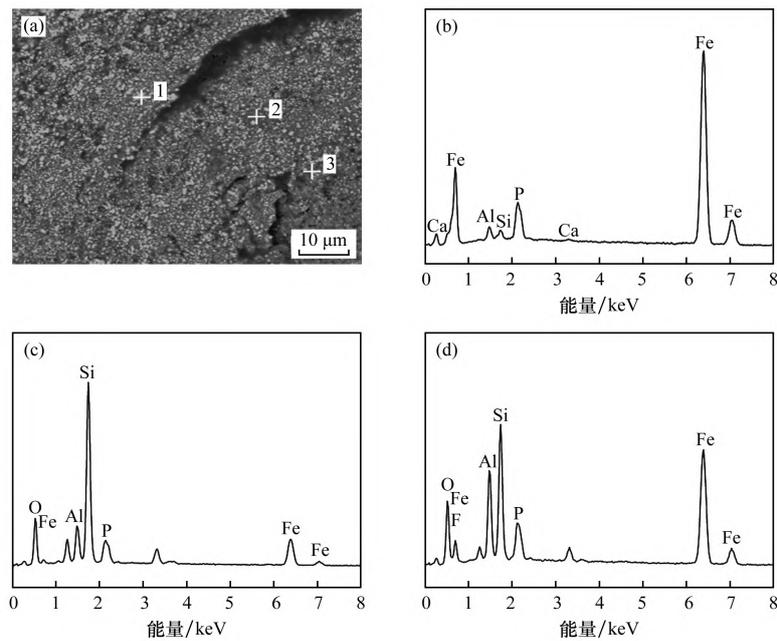
使用光学显微镜观察煤、CO、 $H_2$ 直接还原得到的直接还原铁样品,考察不同还原剂的还原性能及其对鲕粒致密结构的渗透能力。不同还原条件下(煤、CO、 $H_2$ )直接还原鲕状赤铁矿后的微观结构差异如图9所示。



(a) 煤还原样品 SEM 图像。不同位置的元素分布:(b) 点1处;(c) 点2处;(d) 点3处

图6 煤基直接还原鲕状赤铁矿的SEM形貌及元素分布

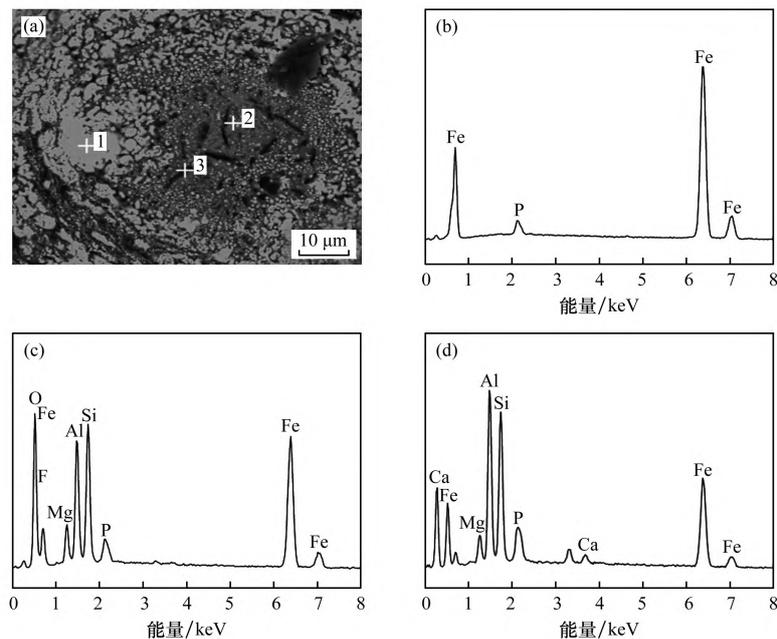
Fig. 6 SEM morphology and element distribution of coal-based direct reduction of osophyllum hematite



(a) CO 还原样品 SEM 图像。不同位置的元素分布：(b) 点 1 处；(c) 点 2 处；(d) 点 3 处

图 7 CO 直接还原鲕状赤铁矿的 SEM 形貌及元素分布

Fig. 7 SEM morphology and element distribution of carbon monoxide direct reduction of osophyllum hematite



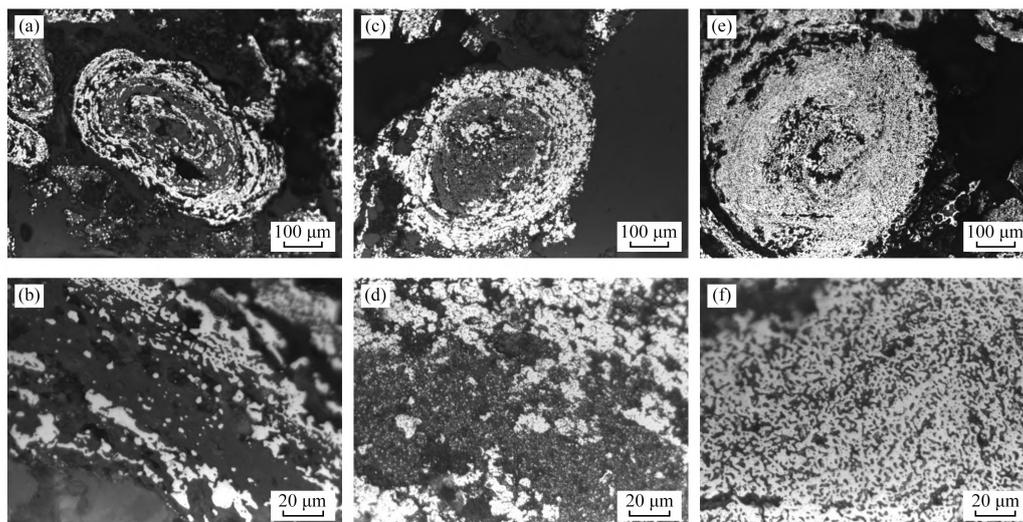
(a) H<sub>2</sub> 还原样品 SEM 图像。不同位置的元素分布：(b) 点 1 处；(c) 点 2 处；(d) 点 3 处

图 8 氢气直接还原鲕状赤铁矿的 SEM 图像及元素分布图像

Fig. 8 SEM morphology and element distribution of hydrogen direct reduction of osophyllum hematite

由图 9(a)、(b) 可见，煤还原需依赖碳的气化反应生成 CO 以实现间接还原。由于还原性较弱，煤对鲕粒结构致密的内部区域渗透能力有限，难以破坏其特有的包裹结构，导致还原反应主要集中在表层。由图 9(c)、(d) 可见，在 CO 还原

体系中，尽管鲕粒外围的铁晶粒能够充分长大并连结形成团块状结构，但其中心仍存在未完全还原的铁氧化物。这表明 CO 具有一定的渗透能力，但其在鲕粒内部的还原程度仍受限制。图 9(d) 可明显观察到，鲕绿泥石类物相在还原过程中生成



(a)、(b) 煤基直接还原; (c)、(d) CO 直接还原; (e)、(f) H<sub>2</sub> 直接还原

图9 不同还原剂对鲕状赤铁矿微观结构的影响

Fig. 9 The influence of different reducing agents on the microstructure of oosphyll hematite

了细小铁晶粒, 这些晶粒尚未充分长大, 粒度较小。实际选矿中, 这些细粒铁晶体无法实现单体解离, 最终将混杂在脉石矿物中进入尾矿, 造成资源损失, 从而影响铁回收率。

相比之下, H<sub>2</sub> 还原展现出更强的还原性与更高的渗透能力。由图9(e)、(f)可见, 在H<sub>2</sub> 气氛下, 鲕粒内部的还原反应更加彻底, 铁晶粒得以充分长大并实现紧密连结, 原有的同心圆状包裹结构基本被连接成块的铁晶体取代。因此, 采用H<sub>2</sub> 还原有助于提升后续选矿过程中铁矿物与脉石的分离效率。

#### 4 结论

(1) 在还原过程中保持强还原性气氛和较高的温度即可达成铁氧化物的还原, 鲕绿泥石中的铁在高自然碱度的影响下较容易被还原。主要含磷矿物氟磷灰石在CaO存在时易发生还原反应, 还原出的磷与金属铁反应生成了磁性物质FeP<sub>4</sub>, 会影响脱磷效果。

(2) 在还原温度为1 050 ℃、还原时间为90 min的条件下, 使用煤、CO、H<sub>2</sub> 对鲕状赤铁矿进行还原, 最终金属化率为83.43%、88.90%、96.75%。从磁选结果来看, 煤、CO、H<sub>2</sub> 还原的脱磷效果接近, 均为70%左右, 而H<sub>2</sub> 还原的脱铝效果则明显更好, 其脱铝率为68.33%, 明显高于

煤和CO的45.71%和43.55%。

(3) 氢还原的脱铝效果较强, 主要源于其优越的还原性能与渗透能力。在H<sub>2</sub> 还原条件下, 鲕状赤铁矿的还原更为充分, 单质铁得以充分长大并呈片状。H<sub>2</sub> 还原可破坏鲕粒原有的同心圆状包裹结构, 显著改善铁矿物与含铝脉石的分离条件, 有利于后续磨矿和磁选等工艺高效实现脱铝与铁精矿选别。含铝、硅矿物则与CaO反应生成铝酸钙和硅酸钙, 在磁选中和氟磷灰石一同进入尾矿。

#### 参考文献:

- [1] 赵立群,王春女,张敏,等. 中国铁矿资源勘查开发现状及供需形势分析[J]. 地质与勘探,2020,56(3): 635-643.  
ZHAO Liqun, WANG Chunnu, ZHANG Min, et al. Current exploration status and supply-demand situation of iron ore resources in China mainland[J]. Geology and Exploration,2020,56(3):635-643.
- [2] 韩跃新,张小龙,高鹏,等. 中国铁矿石选矿技术与展望[J]. 金属矿山,2024(2):1-24.  
HAN Yuexin, ZHANG Xiaolong, GAO Peng, et al. Development and prospect of iron ore processing technologies in China[J]. Metal Mine,2024(2):1-24.
- [3] 张凡,黄润,李明明,等. 氧化钙强化鲕状赤铁矿H<sub>2</sub> 还原[J]. 钢铁,2018,53(11):8-13;40.  
ZHANG Fan, HUANG Run, LI Mingming, et al. Effect of CaO on enhancement reduction of oolitic hematite by H<sub>2</sub>

- [J]. *Iron and Steel*, 2018, 53(11): 8-13; 40.
- [4] 周朝刚, 胡锦榛, 陈虎, 等. 基于高 FeO 转炉渣的钢液脱磷行为[J]. *钢铁*, 2021, 56(7): 63-74; 114.  
ZHOU Chaogang, HU Jinzhen, CHEN Hu, et al. Dephosphorization behavior of molten steel based on high FeO converter slag[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(7): 63-74; 114.
- [5] 周朝刚, 胡锦榛, 艾立群, 等. 炼钢转炉脱磷的研究进展及展望[J]. *钢铁研究学报*, 2021, 33(3): 183-195.  
ZHOU Chaogang, HU Jinzhen, AI Liqun, et al. Research progress and prospect of dephosphorization in steelmaking converter[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2021, 33(3): 183-195.
- [6] KADHE D M, SEKHAR C, SAHOO M, et al. Development and application of a novel fluxing compound for improving sintering performance of high alumina iron ore[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, 48(10): 1261-1276.
- [7] 张璞琦, 邹宗来, 李智勇. 高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对铁矿石烧结过程的影响[J]. *山东冶金*, 2023, 45(3): 30-31.  
ZHANG Puqi, ZOU Zonglai, LI Zhiyong. Effect of high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on iron ore sintering process[J]. *Shandong Metallurgy*, 2023, 45(3): 30-31.
- [8] 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.  
LIU Wanfeng, WANG Ligang, SUN Zhijian, et al. Study on flotation technology of refractory oolitic hematite containing phosphorus[J]. *Mining and Metallurgy*, 2010, 19(1): 13-18.
- [9] 朱江, 萧敢, 汪桂萍. 湖北宜昌某高磷赤铁矿的选矿工艺研究[J]. *金属矿山*, 2006(增刊1): 189-191.  
ZHU Jiang, XIAO Gan, WANG Guiping. Research on the beneficiation technology for certain high phosphorus hematite ore from Yichang, Hubei[J]. *Metal Mine*, 2006 (Suppl1): 189-191.
- [10] 左倩, 王一, 田赋, 等. 鄂西某鲕状赤铁矿焙烧磁选试验研究[J]. *金属矿山*, 2008(8): 36-39.  
ZUO Qian, WANG Yi, TIAN Fu, et al. Experimental study on the beneficiation of an oolite iron ore from western Hubei by roasting-magnetic separation[J]. *Metal Mine*, 2008(8): 36-39.
- [11] 韦东, 郭泽, 张鹏飞, 等. 鄂西某高磷鲕状赤铁矿煤基磁化焙烧; 磁选试验研究[J]. *金属矿山*, 2022(4): 90-95.  
WEI Dong, GUO Ze, ZHANG Pengfei, et al. Experimental study on coal-based magnetization roasting-magnetic separation of high phosphorus oolitic hematite in western Hubei[J]. *Metal Mine*, 2022(4): 90-95.
- [12] 李爱民, 高玉德, 郭阶庆, 等. 某鲕状赤铁矿选矿试验研究[J]. *材料研究与应用*, 2011, 5(2): 150-153.  
LI Aimin, GAO Yude, GUO Jieqing, et al. Separability study on an oolitic hematite ore[J]. *Material Research and Application*, 2011, 5(2): 150-153.
- [13] WANG J C, SHEN S B, KANG J H, et al. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater[J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(10): 1624-1631.
- [14] 沈慧庭, 周波, 黄晓毅, 等. 难选鲕状赤铁矿焙烧—磁选和直接还原工艺的探讨[J]. *矿冶工程*, 2008, 28(5): 30-34; 43.  
SHEN Huiting, ZHOU Bo, HUANG Xiaoyi, et al. Roasting-magnetic separation and direct reduction of a refractory oolitic-hematite ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2008, 28(5): 30-34; 43.
- [15] 杨双平, 刘雅辰, 王苗, 等. 高磷鲕状赤铁矿气基还原及脱磷剂对除磷效果影响[J]. *钢铁*, 2024, 59(4): 25-33.  
YANG Shuangping, LIU Yachen, WANG Miao, et al. Effect of gas-based reduction of high-phosphorus oolitic hematite and dephosphorization agent on phosphorus removal effect[J]. *Iron and Steel*, 2024, 59(4): 25-33.
- [16] 杨双平, 于成刚, 王苗, 等. 高磷鲕状赤铁矿气基还原脱磷及磷赋存形态[J]. *钢铁研究学报*, 2024, 36(5): 589-597.  
YANG Shuangping, YU Chenggang, WANG Miao, et al. Gas-based reduction dephosphorization and phosphorus occurrence form of high-phosphorus oolitic hematite[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2024, 36(5): 589-597.
- [17] SUN C J, WANG J, ZHOU M J, et al. Process path for reducing carbon emissions from steel industry: Combined electrification and hydrogen reduction[J]. *Processes*, 2024, 12(1): 108.
- [18] 罗晔. 国外氢还原炼铁工艺进展[J]. *上海节能*, 2021(8): 813-823.  
LUO Ye. Development of hydrogen reduction iron-making progress abroad[J]. *Shanghai Energy Conservation*, 2021(8): 813-823.

(下转第 113 页)

- 黏结机理及控制[C]//中国金属学会. 2005 中国钢铁年会论文集(第2卷). 北京:冶金工业出版社, 2005:422-424.
- CHEN Shouming, CHAO Huang, YANG Jingwu, et al. Cohesion mechanism and control of direct reduction iron burden in coal-based shaft furnace[C]//China Metallurgical Society. CSM 2025 Annual Meeting Proceedings. Beijing:Metallurgical Industry Press, 2005: 422-424.
- [13] 蒋曼,李俊达,张乐,等. 硫酸渣煤基直接还原焙烧制备直接还原铁[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 58-62.
- JIANG Man, LI Junda, ZHANG Le, et al. Study on preparation of direct reduction of iron from pyrite cinder by coal-based direct reduction roasting[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 58-62.
- [14] SUN H Y, ZOU Z, ZHANG M J, et al. Fluidized magnetization roasting of refractory siderite-containing iron ore via preoxidation-low-temperature reduction[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(6): 1057-1066.
- [15] 陈晓丹. 富铁煤泥直接还原白云鄂博铁精矿实验及机理研究[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2019.
- CHEN Xiaodan. Experiment and mechanism of direct reduction of Bayan Obo iron concentrate with iron-rich slime[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2019.
- [16] SUOPAJÄRVI H, PONGRÁCZ E, FABRITIUS T. Bioreducer use in Finnish blast furnace ironmaking-Analysis of CO<sub>2</sub> emission reduction potential and mitigation cost[J]. Applied Energy, 2014, 124: 82-93.
- [17] DONG H, CAI J J, WANG G S, et al. Experimental study on gas flow distribution laws in pelletizing shaft furnace[J]. Journal of Northeastern University, 2004, 25(5): 435-438.
- [18] 闫方兴,章启夫,曹朝真,等. 气基竖炉用含钒钛海滨砂矿球团直接还原试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(4): 7-11.
- YAN Fangxing, ZHANG Qifu, CAO Chaozhen, et al. Experimental study on direct reduction of vanadium and titanium-bearing sea sand ore pellets in gas-based shaft furnace[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(4): 7-11.
- (上接第90页)
- [19] 郭培民. 氢还原高磷鲕状赤铁矿还原技术[C]//第十三届中国钢铁年会论文集. 重庆:中国金属学会, 2022:43.
- GUO Peimin. Reduction technology of high phosphorus oolitic hematite by hydrogen reduction[C]//Proceedings of the 13th China Iron and Steel Annual Conference. Chongqing: China Iron and Steel Association, 2022: 43.
- [20] 张伏龙,黄润,徐本军,等. 贵州鲕状赤铁矿的氢气还原行为[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(11): 23-28.
- ZHANG Fulong, HUANG Run, XU Benjun, et al. Reduction of Guizhou oolitic hematite by hydrogen[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(11): 23-28.
- [21] 孙永升,栗艳锋,王定政,等. 氟磷灰石还原过程热力学分析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(6): 875-880.
- SUN Yongsheng, LI Yanfeng, WANG Dingzheng, et al. Thermodynamic analysis of the reduction process of fluorapatite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2019, 40(6): 875-880.
- [22] 赵栋. 高磷鲕状赤铁矿氢还原—熔分制备直接还原铁的研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2018.
- ZHAO Dong. Study on the slag/metal separation from H<sub>2</sub>-reduced high phosphorus oolitic hematite for direct reduction ironmaking[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.