

Thermodynamic Calculation of High Alumina Limonite during the Process of Direct Reduction

Shanju Zheng*, Xiaodong Hao, Yicheng Hong, Lijun Xu, Yanan Bai

Beijing CISRI-NMT Engineering Technology Co., LTD, Beijing
Email: *zhengshanju1@163.com

Received: Mar. 9th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

The thermodynamics of high aluminum limonite during direct reduction was investigated by thermodynamic calculation. The results show that when the reaction temperature was 980 K and the volume fraction of CO was 62%, metal Fe starts generating. When the system temperature is over 1100 K, reaction products were according to following subsequence $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Due to the inevitable producing of FeO in the process of direct reduction, the reactivity ranking of various reactants under the same volume fraction of CO and temperature is $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 > 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, which will affect the metallization rate of iron in the direct reduction process of high alumina limonite.

Keywords

High Alumina Limonite, Direct Reduction, Thermodynamics, CO

高铝褐铁矿直接还原过程中的热力学计算

郑善举*, 郝晓东, 洪益成, 徐立军, 白亚楠

北京钢研新冶工程技术中心有限公司, 北京
Email: *zhengshanju1@163.com

收稿日期: 2017年3月9日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

摘要

通过热力学计算, 研究了高铝褐铁矿直接还原过程中的主要氧化物之间的反应热力学规律。计算结果表
*通讯作者。

明：当反应温度为980 K、平衡气相中CO的体积分数为62%时，在直接还原过程中开始生成金属Fe。当体系温度大于1100 K时，反应产物生成的先后顺序为 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ， $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 。由于直接还原过程中不可避免有FeO的产生，在相同CO体积分数和温度下各氧化物与FeO反应产物的反应活性顺序为 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 > 2\text{FeO}(\text{SiO}_2 > \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，这会直接影响高铝褐铁矿直接还原过程中铁的金属化率。

关键词

高铝褐铁矿，直接还原，热力学，CO

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

本模板高铝褐铁矿就是一类典型的复杂难处理铁矿石，在我国广西、安徽、贵州等地以及澳大利亚和东南亚国家等均有较大储量，因其储量丰富，价格相对低廉，是一种比较重要的铁矿资源[1] [2] [3] [4] [5]。但由于高铝褐铁矿中的铁矿物和铝矿物嵌布粒度细、相互胶结，矿物的单体解离性能差、难以分选，不能实现铁与铝、硅的高效分离。若以单一铁矿或铝土矿开发，开发成本较高，技术不可行，因此这部分矿产资源在我国尚处不合理开发阶段[6]-[11]。

本文以高铝褐铁矿为研究对象，针对其直接还原过程中的热力学行为进行了研究，期望为高铝褐铁矿的直接还原工艺提供理论依据。

2. 原料及热力学计算基础

本文计算所选取原料的特点是铁、铝含量均比较低(总铁质量分数 25%~40%，总铝质量分数 19%~35%)、铝硅比较低($A/S = 1.9 \sim 3.8$)的高铝褐铁矿，由于铁铝的综合品位较高，具有综合利用价值。采用 X 射线衍射技术研究原料的矿物组成，结果如图 1 所示。由图中可见高铝褐铁矿脉石的主要成分是 SiO_2 ，铁矿物以针铁矿和赤铁矿为主，铝矿物主要以三水铝石形式存在，硅矿物是以石英为主。

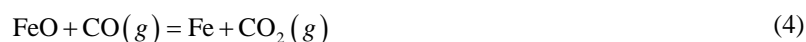
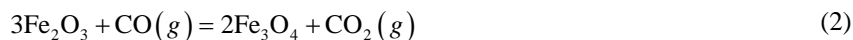
本文采用物质吉布斯自由能函数法计算高铝褐铁矿在固定碳直接还原过程所发生的 ΔG_T^θ ，其计算原理和方法以及本文所采用的热力学数据均取自文献[12]。

3. 热力学计算结果与讨论

在高铝褐铁矿的直接还原过程中，随着温度的不断升高，开始发生固定碳的气化反应，即反应式(1)：



随着固定碳的气化反应发生，铁氧化物的还原反应同时进行。根据铁氧化物的还原特性，其被还原的反应是逐渐进行的。主要发生的反应如下式(2)~式(5)：



观察式(1)~式(5)，由于反应前后气体体积不变，所以体系压力不会引起反应自由能的变化。因此，只需讨论平衡气相组成 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 与温度 T 的关系。根据进行热力学计算可得到各反应的平衡气相组成与温度的平衡曲线，如图 2 所示。

从图 2 中可以看出，当温度在 700 K 以下时，由于固定碳的气化反应基本没有发生，因此在图 2 中 I 区内因为缺少 CO 导致反应都没有发生。当温度 > 700 K 时，II 区反应开始进行，主要包括固定碳的气化反应和氧化物的还原反应。其中高铝褐铁矿中的铁氧化物经过 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 各级反应后，逐步被 CO 还原成金属 Fe。当反应达到 a 点时，开始生成金属 Fe，此时 a 点的反应温度约为 980 K，平衡气相中 CO 的体积分数约为 62%。当体系处于 b 点和 a 点之间时， Fe_3O_4 会在 CO 的作用下继续还原，此时

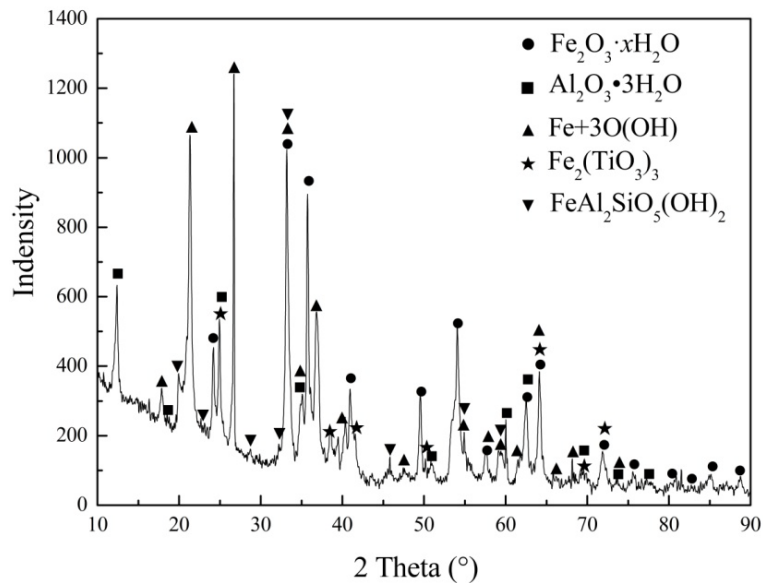


Figure 1. Analysis result of XRD pattern of raw ore
图 1. 原料 X 射线衍射分析结果

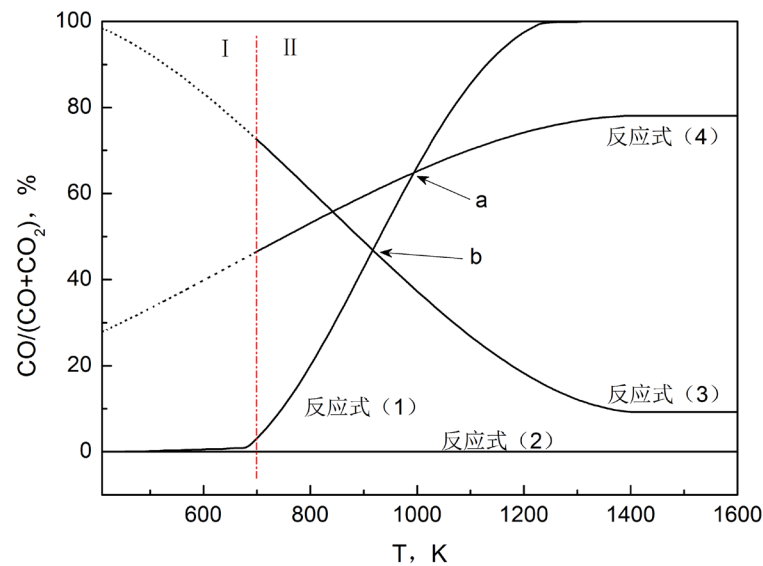
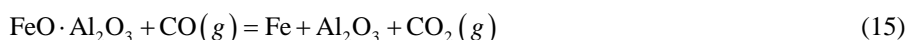
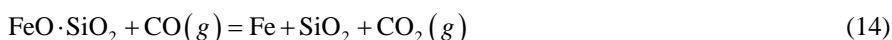
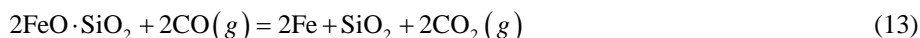


Figure 2. Gas-phase equilibrium diagram of iron oxide direct reduced by fixed carbon
图 2. 固定碳直接还原铁氧化物的气相平衡图

会有 FeO 产生。b 点的反应温度约为 900 K，平衡气相中 CO 的体积分数约为 43%。因此，当温度 > 700 K 时，在高铝褐铁矿直接还原体系中，温度和 CO 体积分数会共同影响体系中氧化物的还原反应。

根据图 2 可知，当还原体系温度 > 700 K 时，开始发生了铁氧化物的还原反应，开始有 FeO 产生。这时体系内可能发生的反应有：



其中，反应式(10)~(12)为固相反应，根据热力学数据对反应式(10)~(12)进行计算，得到反应的吉布斯自由能变化 ΔG_T^θ 与温度 T 的关系如图 3 所示。

从图 3 中可以看出，在 700 K~1400 K 的温度范围内，还原过程中 FeO、 Al_2O_3 、 SiO_2 之间的固相反应均可自发进行。当温度在 700 K~1100 K 范围内时，FeO 首先与 SiO_2 反应生成 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ，其次与 Al_2O_3 反应生成 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，最后与 SiO_2 反应生成 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 。当体系温度大于 1100 K 时，FeO 会首先与 Al_2O_3 反应生成 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，然后再与 SiO_2 反应生成 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

由于反应式(13)~(15)前后气体体积不变，所以体系压力不会引起反应吉布斯自由能的变化。因此，只需讨论平衡气相组成 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 与对反应吉布斯自由能的影响。根据公式 $\Delta G_T^\theta = -RT \cdot \ln K^\theta$ 对反应式(13)~(15)进行热力学计算，得到 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 与温度 T 的平衡图，如图 4 所示。

由图 4 可知，总体而言当还原体系温度大于 700 K 时，各反应进行的完全程度为(14) > (13) > (15)。同时，反应式(13)、(14)、(15)对体系中 CO 含量要求较高，需要在较高的 CO 浓度下，反应才能发生。

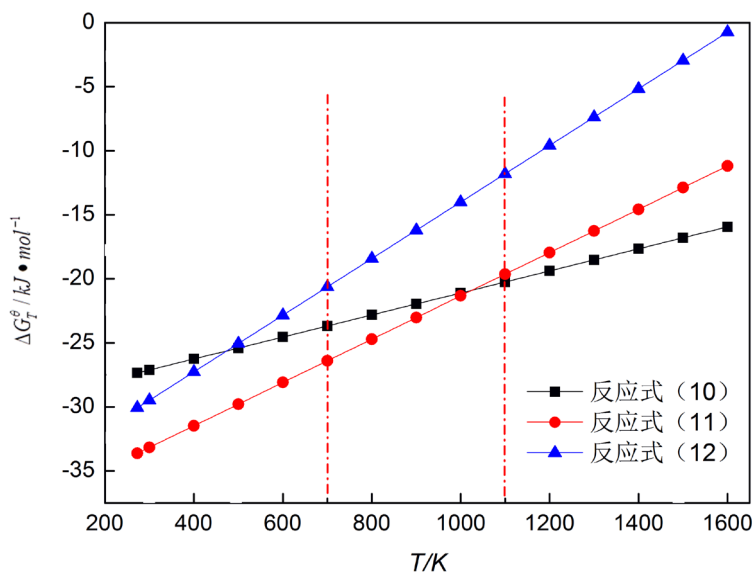


Figure 3. ΔG_T^θ -T results of solid-phase reaction during direct reduction of high aluminum limonite

图 3. 高铝褐铁矿直接还原过程中固相反应 ΔG_T^θ 与温度 T 的关系

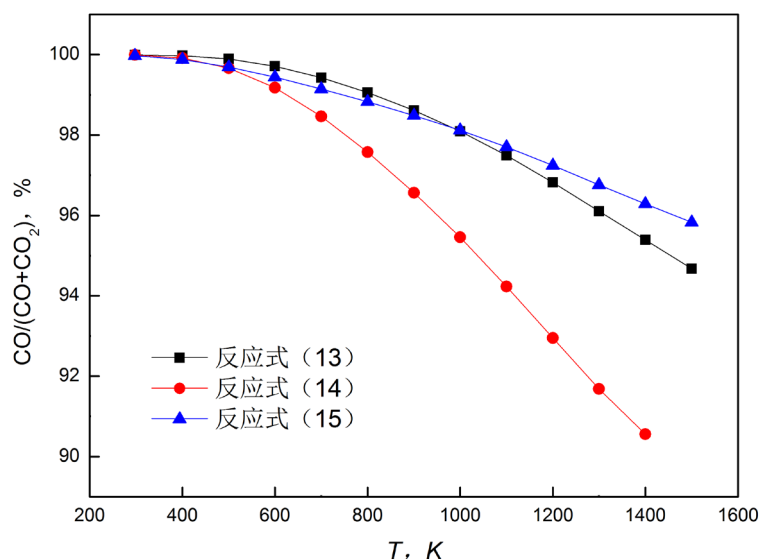


Figure 4. Gas-phase equilibrium diagram of CO and the products of solid-phase reactions
图 4. CO 与固相反应产物的气相平衡图

在直接还原体系中 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 和温度 T 对反应式(13)、(14)和(15)的影响规律类似, 表现为随着温度的升高, 反应进行对 CO 含量的要求逐渐降低。从图 4 中三条曲线还可以看出各反应物在相同 CO 含量和温度下的反应活性顺序为 $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 > 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 > \text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

4. 结论

- 1) 当反应温度为 980 K、平衡气相中 CO 的体积分数为 62% 时, 高铝褐铁矿的直接还原过程中开始生成金属 Fe。
- 2) 在高铝褐铁矿直接还原过程中, 当体系温度在 700 K~1100 K 范围内时, 反应产物生成的先后顺序为 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 。当体系温度大于 1100 K 时, 反应产物生成的先后顺序为 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 。
- 3) 在相同 CO 体积分数和还原温度下, 三种化合物的稳定性顺序为: $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 > 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 > \text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 。

参考文献 (References)

- [1] Tang, H.Q., Guo, Z.C. and Zhao, Z.L. (2010) Phosphorus Removal of High Phosphorus Iron Ore by Gas-Based Reduction and Melt Separation. *Journal of Iron and Steel Research International*, **17**, 1-6. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60133-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60133-1)
- [2] Lu, L., Holmes, J. and Manuel, J.R. (2007) Effects of Alumina on Sintering Performance of Hematite Iron Ores. *ISIJ International*, **47**, 349-358. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.349>
- [3] Li, L.S., Liu, J.B., Wu, X.R., et al. (2010) Influence of Al_2O_3 on Equilibrium Sinter Phase in N_2 Atmosphere. *ISIJ International*, **50**, 327-329. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.327>
- [4] 刘南松. 关于铁矿石优化利用的探讨[J]. 冶金矿山设计与建设, 1996, 28(2): 36-41.
- [5] 孙炳泉. 褐铁矿选矿技术进展[J]. 金属矿山, 2006, 4(8): 27-31.
- [6] 陈世益, 周芳. 广西高铁低品位三水铝土矿的开发利用研究[J]. 矿物岩石地球通报, 1997, 16(7): 30-31.
- [7] 董杰吉, 王广, 李华, 等. 三水铝石型高铝褐铁矿粉烧结液相生成特性[J]. 钢铁, 2014, 49(11): 25-30.
- [8] 史志新. 高铝型褐铁矿直接还原工艺相变研究[J]. 冶金分析, 2016, 36(11): 34-40.
- [9] 张颖异, 师学峰, 齐渊洪, 等. 基于铝土矿配碳球团还原熔分过程的渣相组成[J]. 钢铁, 2015, 50(2): 17-21.

-
- [10] 张作良, 李强, 高攀, 等. 高铝铁矿石球团气基还原物相状态研究[J]. 中国冶金, 2013, 23(10): 10-13.
- [11] 唐向琪, 陈谦德. 贵港式三水铝石矿综合利用方案比较[J]. 轻金属, 1995, 1(2): 1-6.
- [12] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: meng@hanspub.org