

2011 钢铁共性技术协同创新中心
工艺与装备研发平台顶层设计
(十六)

2011 钢铁共性技术协同创新中心由北京科技大学与东北大学两所核心协同单位,以及国内主要钢铁行业科研院校、企业等共同组建。目前,该中心已正式通过国家认定。该中心由关键共性工艺与装备研发平台和重大工程高端产品开发平台组成。其中,关键共性工艺与装备研发平台由东北大学 RAL 为主体,协同东北大学材料与冶金学院、北京科技大学、中国钢研科技集团、上海大学、武汉科技大学、宝钢、鞍钢、首钢、武钢等单位组建而成。该平台的任务是研发冶、铸、轧等工序的新工艺、新技术、新装备,实现“钢铁绿色制造”。针对工艺与装备研发平台的顶层设计内容,本报特组织相关报道,以飨读者。

复杂难选铁矿深度还原—高效分选技术

1 研究背景

矿产资源是国土资源的重要组成部分,是国民经济和社会发展的物质基础,对支撑国民经济的可持续发展,保障社会民生的安全运行具有不可替代的作用。在众多的矿产资源当中,铁矿资源是最为重要的战略性矿产资源之一。我国铁矿资源储量丰富,《中国矿产资源报告(2014)》显示,截止到 2013 年底,我国铁矿石查明资源储量 798.5 亿吨,居世界第五位。然而,我国铁矿资源禀赋差,整体呈现品位低、嵌布粒度细、组成复杂的特点,即通常说的“贫、细、杂”,致使 97% 以上的铁矿石需要经过破碎、磨矿、磁选、浮选等复杂的选矿工艺处理才能入炉冶炼。

钢铁作为一种重要的金属材料,广泛应用于建筑、机械、汽车、铁路、造船、轻工和家电等行业。钢铁工业是国民经济的基础产业,其发展水平成为一个国家综合实力的重要标志。近年来,国民经济的持续快速发展促进了我国钢铁行业的飞速发展,并由此使我国对生产钢铁所需原料——铁矿石的需求量大幅增加。由于我国优质铁矿资源匮乏、复杂难选铁矿石利用率低,致使国内铁矿石产量远远不能满足钢铁企业的需求,多数大型钢铁企业不得不大量进口铁矿石。铁矿石对外依存度已连续五年超过 55%。2014 年我国进口铁矿石 9.33 亿吨,对外依存度高达 78.5%,进口总金额为 938.66 亿美元。铁矿石对外依存度的居高不下,不仅对我国钢铁产业造成严重的影响,对国民经济的健康持续发展也构成了巨大的威胁。由此可见,铁矿石供应不足已成为伴随工业化、城镇化和现代化过程的一个重大现实问题,甚至成为制约国家经济发展的“瓶颈”。因而,加强国内复杂难选铁矿石高效开发利用研究,提高铁矿石自给率,具有重要的战略意义。

铁矿石供需矛盾的日益加剧,为我国铁矿资源(特别是复杂难选铁矿资源)的开发与利用带来了机遇。为提高我国铁矿石的自给率,摆脱国外矿业巨头的束缚,相关科研工作

者围绕铁矿资源的高效利用开展了大量的研究工作,形成了许多新技术和新成果,集中体现在微细粒铁矿高效选别、矿石破碎与细磨、尾矿再利用、磁化焙烧—磁选、新型捕收剂研发等方面。尽管上述工作为我国铁矿资源开发利用提供了强有力的理论与技术保障,然而在我国复杂难选铁矿资源中约有上百亿吨铁矿石由于铁矿物嵌布粒度极微细、矿物间嵌布关系密切、含有害元素 P 和 S、共伴生其他金属(如铝、铬、锡、锌)等导致采用传统选矿工艺和磁化焙烧技术难以实现铁矿物的高效回收。例如,被公认的世界上最难选的鲕状赤铁矿就属于此类铁矿石。目前,该类铁矿资源尚未获得大规模工业化开发,利用率极低。因此,研发创新性工艺技术,实现该类铁矿资源的高效开发与利用具有重要的实际意义。

针对这种极难选铁矿资源的开发利用,东北大学韩跃新教授及其研究团队突破选矿—造块—高炉的传统理念,将矿物加工、冶金和冶金物理化学等多学科有机结合,提出了深度还原—磁选技术,即以煤粉为还原剂,在低于矿石熔化温度下将矿石中的铁矿物还原为金属铁,并通过调控促使金属铁聚集生长为一定粒度的铁颗粒,还原物料经高效分选获得金属铁粉。深度还原是介于“直接还原”和“熔融还原”之间的一种状态,该工艺包含铁氧化物还原和金属铁颗粒长大两个过程,其产品为不同于直接还原产品(DRI)和熔融还原产品(液态铁水)的金属铁粉(图 1)。此外,直接还原

和熔融还原对原料要求较高,通常是高品位的块矿、铁精矿和氧化球团,故直接还原和熔融还原的主要反应是铁氧化物的还原反应。深度还原的原料是复杂难选铁矿石,原料成分复杂,还原过程不仅包含铁氧化物的还原及相变,还存在其他矿物的还原及矿物之间更复杂的反应。因此,深度还原技术与非高炉炼铁中的“直接还原”和“熔融还原”有本质的区别,应将其视为一个全新的学术概念加以对待。深度还原—磁选技术为我国复杂难选铁矿的开发利用开辟了全新途径。

近年来,在国家自然科学基金重点项目、科技部国际合作重点项目和科技部科技支撑计划项目的资助下,科研团队围绕深度还原过程中各种矿物反应热力学和动力学机制、有价及有害组元的迁移与分离等关键科学问题进行了系统的研究,揭示了矿物的转化过程及机制、金属相的聚集生长机理、有害元素 P 和 S 的富集迁移规律。在此基础上,针对鲕状赤铁矿、白云鄂博铁矿等多种复杂难选铁矿石开展了深度还原—磁选探索性研究,结果表明,在适宜的还原温度、还原时间、煤粉用量等还原条件下,可获得金属化率大于 90% 的还原物料,经磁选后可获得品位 85%—95%、铁回收率大于 90% 的深度还原铁粉,该铁粉可以作为炼钢原料。基于上述研究成果形成了深度还原—磁选技术及理论体系,为我国复杂难选铁矿的高效开发利用奠定了坚实基础。

2 关键共性技术内容

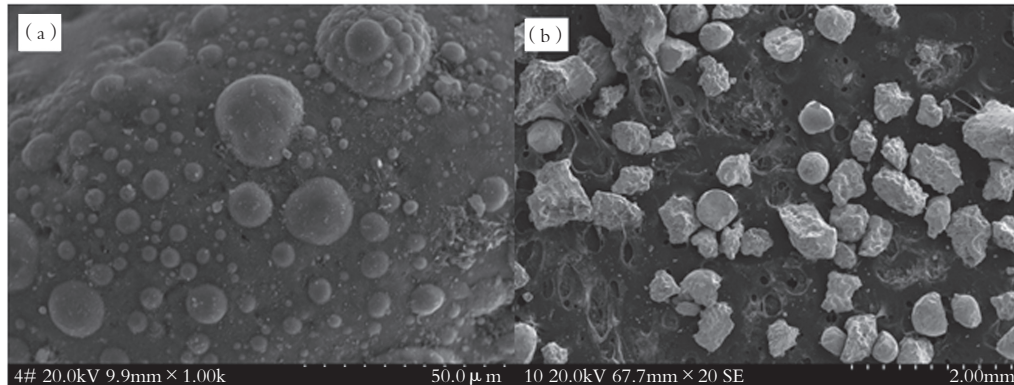


图 1 深度还原产品 SEM 图像

(a) 还原物料; (b) 磁选铁粉

深度还原—磁选技术涉及矿物加工、冶金、冶金物理化学等多学科理论知识,深度还原过程则属复杂的多元多相化学反应及物质迁移体系,是矿物转化、组元迁移、结构演化等复杂物理化学过程的强烈耦合。深度还原处理旨在彻底改变铁矿石的赋存状态,使之转化为金属铁相,并生长为一定粒度,以便实现金属相与渣相的分离。对杂质含量高的低品位难选铁矿石直接进行还原,无论是在矿物加工还是冶金领域均是一项新的尝试。因此,研究矿石中铁矿物还原规律,实现铁矿物的高效还原,同时调控还原生成的金属铁相的生长是该技术首先要解决的关键问题。在深度还原过程中不仅有铁矿石的还原,其他矿物也有可能被还原,尤其是磷、硫矿物,极有可能还原为相应单质迁移进入金属相,严重影响还原铁粉的质量。故而,研究磷、硫矿物的反应行为,探明磷、硫元素的富集规律,实现其走向控制是该技术需要解决的第二个科学问题。深度还原—磁选的最终目的是获得可作为炼钢原料的高品位铁粉,这就需要还原物料进行高效分选。而现有的分选技术处理对象多为铁矿物,对于金属铁相与渣相分离的研究未见报道。因此,针对还原物料特点,研发适用于深度还原物料的解离及磁选工艺,同时将选别指标与还原工艺相结合,形成选冶整体工艺系统是该技术应解决的又一关键问题。

针对深度还原—磁选技术所涉及的重大理论与关键技术问题开展深入系统的研究,以

期为复杂难选铁矿深度还原技术的工业化奠定坚实的理论和应用基础。为此,需要重点解决以下关键技术难点。

2.1 深度还原过程的冶金物理化学基础

复杂难选铁矿石矿物组成复杂,不仅含有铁矿物,还有石英、绿泥石等脉石矿物,导致还原过程中不仅发生铁矿物的还原反应,必然还存在其他组分的还原反应及各种组分之间的化学反应。此外,脉石矿物对铁矿物的还原过程也会产生一定的影响。因此,首先应针对深度还原过程中矿物反应的热力学行为进行分析,明确还原过程中可能发生的化学反应,并采用热力学计算软件对深度还原过程中物相组成进行计算模拟,建立复杂难选铁矿深度还原热力学分析体系。复杂难选铁矿组成及结构的复杂性使得其还原过程更为复杂,现有的动力学研究结果并不完全适于描述其还原过程。故在热力学分析基础上,需要进行系统的深度还原动力学研究,揭示还原条件、矿物组成、矿石结构等因素对还原度及还原速率的影响规律,求解动力学机理函数及动力学参数,建立深度还原动力学数学模型,并确定限制性环节。复杂难选铁矿石还原过程中,组成矿物及矿石结构发生一系列变化,故还需要对深度还原不同阶段物料的工艺矿物学特性进行研究,查明还原过程中矿物的物相转化过程和矿石微观结构的演化规律,得出还原条件对物相组成及微观结构演变的作用规律,最终揭示深度还原过程中各种矿物微观及宏观结构的演变机制。基于上述热力学、动力学和还原机制的研究结果,建成复杂难选铁矿石深度还原冶金物理化学基础理论体系,为深度还原过程的优化提供理论支撑。

2.2 金属铁颗粒生长及调控机制

深度还原过程中铁矿物被还原剂还原为金属铁,只有当金属铁生长到一定粒度,才能实现金属铁相与渣相的良好解离,进而实现金属铁的磁选富

上接 B04 版

集。因此,应重点揭示金属铁相的形成、聚集和生长过程,明确铁颗粒生成、长大规律,以期实现铁颗粒的粒度控制。首先,研究矿石的金属化过程,得出金属化率与还原工艺条件之间的内在关系;进而研究金属铁相的微观形貌,查清其存在形态;之后揭示金属铁颗粒的成核及聚集生长机制;然后结合金属铁相的存在形式提出适宜的铁颗粒粒度测量和表征方法,获得还原温度、还原时间、还原剂用量等工艺条件对铁颗粒粒度的影响规律;最终在丰富的试验数据基础上,确定金属铁颗粒生长的限制性环节,建立铁颗粒粒度与还原工艺参数之间的数学模型,并对模型进行验证和优化,实现金属铁颗粒粒度的预测。基于上述研究形成复杂难选铁矿深度还原过程中金属铁颗粒粒度调控机制。

2.3 有害元素的富集与迁移规律

复杂难选铁矿石中往往有害元素 P、S 的含量较高, P 和 S 在矿石中主要分别以磷灰石和硫化矿物的形式存在。高温还原过程中,磷灰石和硫化矿物会发生还原反应,导致有害元素 P 和 S 在金属铁相中形成富集,造成还原铁粉中有害元素 P、S 含量偏高,严重影响铁粉的使用性能。故此,揭示有害元素 P、S 在还原过程中的富集迁移机理,研发 P、S 走向控制技术,这是保证最终产品质量的关键。要实现有害元素走向调控首先要探明有害元素是如何进入金属铁中的。为此,需要从理论上研究分析深度还原过程中磷矿物和硫矿物的反应特性,二者与还原剂、其他矿物之间的界面行为及其矿物结构演变规律,还原工艺条件对铁矿石中磷矿物和硫矿物还原反应特性的影响规律,有害元素在还原物料中赋存状态及其在各相间的分布规律,以及 P、S 在还原过程中富集迁移的路径及机理,富集迁移的限制性环节、影响因素和动力学模型。在工艺方面,基于有害元素富集迁移机制,通过添加抑制磷、硫矿物还原(或阻止 P、S 进入金属相)的添加剂和调整还原工艺相结合的方法,形成复杂难选铁矿深度还原过程中有害元素 P、S 的走向调控技术。

2.4 物料与耐火材料粘连作用规律及控制技术

在深度还原过程中,尽管大多数矿物是高熔点的化合物,不可能熔化,但各种矿物之间、矿物与耐火材料之间以及新生的化合物与原组分之间存在低共熔点,使它们在较低的温度下可能发生固相反应,生成一定量的高强度黏结相,从

而导致物料与耐火材料发生黏结。这将对深度还原技术的应用产生严重影响。为解决这一问题,应开展如下研究:物料体系内的各组分之间及新生的化合物与原组分之间生成高强度黏结相过程研究;深度还原物料与镁质、碳化硅质、尖晶石质及高铝质耐火材料之间相互作用规律的研究;控制物料与耐火材料粘连的技术基础研究。通过上述研究,研发出能够有效防止与还原物料粘连的耐火材料,为深度还原技术的应用提供依据和指导。

2.5 深度还原选冶一体化流程参数优化

对复杂难选铁矿石进行深度还原处理的目的是使矿石的铁元素赋存状态发生改变,以利于后续分选作业。深度还原后,铁元素以金属铁的形态存在于物料中,并且金属铁与渣相结合关系紧密。因此,要实现金属铁与渣的分离,就需要对还原物料进行系统的分选试验。将深度还原物料工艺矿物学特点与深度还原控制技术进行有机结合,对深度还原与分选进行整体优化。具体研究包括:深度还原工艺条件(还原温度、还原时间、还原剂用量、矿石粒度、还原剂种类、造粒与散料等)对分选指标的影响规律;适用于深度还原物料粉磨和分选装备及工艺的优化设计;未反应还原剂特性及其回收利用研究。最终开发出复杂难选铁矿深度还原—磁选一体化流程工艺系统,制备出 TFe 品位 >90%、铁回收率 >90% 的还原铁粉。

3 研究技术路线与实施方案

选取我国典型的复杂难选铁矿石为研究对象,以原料的基本物理化学特性为基础,围绕深度还原过程中各种矿物反应热力学和动力学机制、有价及有害组元的迁移与分离、金属铁相与渣相的有效解离及分选等关键科学问题,采用理论分析、试验研究和计算模拟相结合的研究方法,揭示矿物物相转化机制、金属相的形成和生长机理、有害元素的富集迁移路径,研发铁矿物高效还原、金属颗粒粒度控制、有害组元走向控制、还原物料高效分选等一系列关键共性技术,开发出复杂难选铁矿石深度还原—高效分选理论与技术体系,生产出可用于冶炼钢材的深度还原铁粉。具体实施方案如下。

1) 矿石工艺矿物学研究。选取我国极难选铁矿石为研究对象,通过化学分析、光学显微镜、EPMA、XRD、FSEM-EDS 等分析手段研究化学组成、矿物组成、微观形貌、结晶粒度、晶体结构等工艺矿物学特性,重点查明铁矿物与脉石矿物之间的嵌布特征,以及有害元素

P、S 的赋存状态。

2) 深度还原热力学基础。基于矿石的物质组成,采用 FactSage 6.3 热力学计算软件对深度还原过程中铁矿物(赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿、菱铁矿)及脉石矿物(石英、绿泥石、白云石、磷灰石)可能发生的反应进行热力学计算与分析,并对还原体系物相平衡组成进行模拟计算,形成深度还原热力学数据库,为难选铁矿深度还原奠定热力学基础。

3) 深度还原动力学分析。采用动态法和静态法研究还原过程的动力学。动态法即非等温法,采用 DTA-TG 测试技术,结合化学分析、高温 XRD 分析,研究不同矿物在还原过程中的反应历程及各个阶段的动力学参数(活化能 E、反应级数 n、指前因子 A 等),确定各个反应阶段的动力学方程;静态法即等温法,在不同恒定的温度下,采用 TG 测试技术,研究不同温度下铁氧化物转化率随时间的变化规律,获得相关的动力学方程和动力学参数,确定反应的限制环节,为强化还原反应提供理论依据。

4) 矿石物相及微观结构演化机制。在实验室利用小型试验设备制备出不同还原阶段的深度还原样品,采用化学物相分析、穆斯堡尔谱、XRD、SEM-EDS、MLA 等分析手段对其物相组成和微观结构进行检测,基于检测结果得出矿物物相的变化历程和矿石微观结构的破坏过程,建立深度还原过程模型。

5) 金属颗粒的形成、生长及调控。在实验室制备出不同还原温度、还原时间、还原剂用量等条件下的深度还原物料,通过化学分析、FSEM-EDS 等方法研究矿石的金属化过程和金属铁颗粒的形成及生长规律;将还原物料制作成光片,通过图像分析技术测定金属铁颗粒的粒度,对铁颗粒粒度进行定量描述,系统考察不同还原条件对金属铁颗粒粒度的影响规律;利用 MATLAB 数学软件建立金属铁颗粒粒度与还原工艺之间的数学模型,实现金属颗粒粒度的预测;根据上述研究结果,形成基于调节还原工艺的铁颗粒粒度的优化控制技术。

6) 有害元素的走向控制技术。运用 XRD、SEM-EDS 等检测技术研究还原条件对磷、硫矿物反应特性的影响规律,确定深度还原物料中含 P、

S 相的化学成分、微观形貌;通过 EPMA、FE-SEM 等先进测试技术从微观角度查明深度还原物料中金属相和渣相内部、表面及相界面中 P、S 的浓度分布规律,探明 P、S 进入金属相的迁移途径,考察深度还原工艺条件对硫、磷富集行为的影响,进而探讨在金属相中富集的机理,确定富集过程中的限速环节,最终建立富集迁移的动力学模型;根据磷、硫矿物反应及迁移特性,通过加入添加剂增加磷、硫矿物还原难度,并调节还原条件减小 P、S 元素在金属相中的富集,使其不发生还原或牢固地与脉石成分结合留在渣相中,从而实现有害元素走向的控制。

7) 物料与耐火材料粘连研究。对人工配制 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-C}$ 以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-C}$ 体系物料进行深度还原试验,采用 FSEM-EDS、XRD 等检测分析反应产物的化学组成、物相组成及微观形貌,确定黏结相的成分,得到物料与耐火材料的黏结作用规律,进而指导耐火材料组分的优化和筛选;通过将深度还原物料置于适宜的耐火材料表面进行深度还原试验,若有粘连产生,测定黏结相的化学组成和物相组成,再通过调控物料组分及其相变控制黏结相的生成,从而解决物料与还原设备粘连的技术基础问题。

8) 深度还原—磁选一体化技术优化。在实验室利用小型试验设备对多种复杂难选铁矿石进行深度还原试验,分别考察还原温度、还原时间、还原剂用量、还原剂种类、添加剂种类及其优化组合、原料粒度、造粒与散料等工艺条件对还原物料金属化率、铁颗粒粒度的影响规律,确定适宜的还原温度、还原时间、还原剂的用量、还原剂种类等工艺参数;针对深度还原产物的性质,利用实验室小型设备,确定磁选流程及参数,分选出合格的深度还原铁粉,建立复杂难选铁矿深度还原选冶一体化流程参数优化调控机制。

4 研究计划

复杂难选铁矿深度还原—磁选技术及理论研究在原工作基础上,计划利用 4 年时间完成全部工作,具体计划包括。

◆ 2014 年,完成难选铁矿石深度还原过程各种矿物反应

机理和还原过程动力学研究,获得深度还原过程中矿物反应的热力学参数,建立深度还原过程动力学方程和动力学参数,形成深度还原热力学和动力学理论基础体系,为复杂难选铁矿深度还原提供冶金物理化学基础和理论指导。

◆ 2015 年,完成难选铁矿石深度还原过程机理研究,查明深度还原过程中矿物的物相组成和微观结构演化规律,探明金属相形成和生长机制,开发金属铁颗粒测量及表征方法,建立铁颗粒粒度与还原条件之间的数学模型,提出铁颗粒粒度优化调控技术。

◆ 2016 年,完成有害元素富集迁移及物料与耐火材料的作用规律研究,查明深度还原后物料中 P、S 的赋存状态,通过引入添加剂和优化还原条件,控制有害元素 P、S 最大限度进入渣相,揭示物料与耐火材料之间的反应规律,研发抑制物料与耐火材料粘连的调控机制。

◆ 2017 年,完成深度还原物料的高效分选研究,获得复杂难选铁矿的深度还原选冶一体化优化参数,建立优化的调控机制。根据还原物料的性质和结构,最终确定最优化的深度还原及分选工艺参数与流程,制备出 TFe>90%、金属化率 >90% 的铁粉,铁回收率 >90%。

5 预期效果

复杂难选铁矿深度还原—分选技术研究开发属于国际首创的铁矿石高效利用新技术,其成功研发和应用,不仅为我国复杂难选铁矿高效经济开发利用提供了新途径,而且对钢铁生产流程的变革和节能减排具有深远的影响。该技术实现了极难选铁矿的高效回收(铁回收率大于 90%,与传统分选—冶炼工艺相比提高 10 个百分点以上),可盘活我国上百亿吨的极难选铁矿资源,能够有效缓解我国铁矿石主要依赖进口的局面。该技术缩短了钢铁生产流程,省去了铁矿石分选、铁精矿造块等工艺,从而缩短生产流程、提高生产效率、降低生产成本。深度还原技术以普通煤粉为还原剂,摆脱了钢铁生产对焦煤的依赖,可有效地减少因炼焦造成的环境污染,对改变钢铁生产的能源结构和流程具有重要意义。总之,复杂难选铁矿深度还原—高效分选技术发展潜力巨大,具有显著的经济、社会及环境效益。



東北大學
Northeastern University



RAL