

# 拜耳法赤泥还原制取抗磨白口铸铁的试验研究

刘世鸿<sup>1</sup>, 赵小莲<sup>1</sup>, 何奥平<sup>1</sup>, 曾建民<sup>1</sup>, 吴妮<sup>2</sup>, 蒙卓玮<sup>2</sup>, 黄寿标<sup>2</sup>, 关瑜婷<sup>2</sup>

(1. 广西大学有色金属及新加工技术重点实验室, 广西南宁 530004;  
2. 百色国家铝金属产品质量监督检验中心, 广西百色 533000)

**摘要:** 通过圆盘造球的方式对赤泥进行冶炼前处理, 使用感应炉对球团进行熔融碳热还原, 得到抗磨低合金白口铸铁; 对获得的铸铁进行组织、硬度、冲击韧性和磨损性能分析。结果表明: 赤泥颗粒细小, 冶炼前需对赤泥造块; 赤泥经圆盘造球, 还原熔炼, 可获得高硬度亚共晶白口铸铁, 硬度达到HRC 57.58, 冲击韧度为5.239 J/cm<sup>2</sup>, 磨损性能优良。

**关键词:** 赤泥; 圆盘造球; 冷固球团; 熔融还原; 抗磨铸铁

拜耳法赤泥为使用拜耳法处理铝土矿生产氧化铝过程中产生的固体废弃物, 含有大量的强碱性物质, 属于有害物质<sup>[1-2]</sup>。拜耳法赤泥每年庞大的排放量给环境带来巨大的压力, 目前世界上处理赤泥的最主要方式为集中堆存<sup>[3-4]</sup>。大量的赤泥堆场占用大面积的土地农田, 渗漏的碱液会污染土地和水资源、腐蚀生物和建筑。赤泥颗粒细小, 其颗粒小于50 μm, 小于10 μm的颗粒占比82%, 易于扬尘, 污染大气。为此, 许多国家对赤泥的综合利用开展了广泛研究<sup>[5-6]</sup>, 在消耗赤泥的同时获得附加值。赤泥综合利用研究主要有建筑材料、环境修复和有价金属的提取。赤泥的主要成分为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>等, 采用碳热还原熔炼的方法来处理赤泥, 可以有效回收赤泥中的铁, 同时不会产生新的废料, 得到铸铁可以作为抗磨材料, 如拉丝模、球磨机铁球等。还原熔炼过程中若直接将粉状赤泥加入到熔炼炉中熔炼, 则因粉料透气性差, 可能造成炉况恶化<sup>[7]</sup>。为避免粉料直接入炉带来的危害, 生产上常需要对粉矿进行造块处理, 再进行冶炼。本研究采用圆盘造球机对赤泥进行造球, 球团烘干后用于熔融还原制备抗磨铸铁, 并对还原得到的铸铁进行组织和性能分析。

## 作者简介:

刘世鸿(1995-), 男, 硕士, 主要从事赤泥综合利用研究。E-mail: 76074517@qq.com

## 通讯作者:

曾建民, 男, 博士, 教授。E-mail: zjmg@gxu.edu.cn

中图分类号: TG252

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

01-0029-06

## 基金项目:

广西科技重大专项(桂科AA17202001)。

## 收稿日期:

2019-06-20 收到初稿,

2019-07-15 收到修订稿。

## 1 试验

### 1.1 试验用原料

试验用原料主要有拜耳法赤泥、焦炭。其中试验所使用的赤泥来自中国铝业广西分公司, 其化学成分如表1所示。焦炭来自市场采购, 其分析结果表如2所示。赤泥中铁品位为23.95%, 铁相对含量较高, 因此可以通过直接碳热还原赤泥的方法制备铁合金, 对其中的铁加以利用。赤泥粒径分布如图1所示, 赤泥颗粒很细小, 其颗粒小于50 μm, 小于10 μm的颗粒占比82%, 直接入炉熔炼不利于炉况运行, 易造成上部炉料悬挂, 炉料冲出炉门, 甚至熔炼炉爆炸等危害。熔炼前需对赤泥粉末进行造块处理。

### 1.2 试验设备

试验主要用到设备为圆盘造球机和中频感应炉。图2为圆盘造球原理简图, 将混合好的赤泥与焦炭粉料放入具有一定倾角的造球圆盘中, 圆盘滚动的同时对粉料进行喷水作为粘结剂, 粉料随着圆盘的转动被带到一定高度后滚落到圆盘底部, 在粘结剂及滚动冲击下逐渐有部分粉料互相粘结形成球团核心, 并在随后的滚动中逐渐密实, 粉料颗粒间的毛细水被挤出球团表面, 球团核心继续粘结粉料长大, 最终形

成可用于冶炼的球团。随着滚动时间的增长,成球数量与球团尺寸均增长,球团由于自身的重量不能随未成球的粉料一起被圆盘带到高处,与粉料分离。感应炉型号为GP-25,原理如图3所示,感应线中通以交变电流,在感性线圈周围及其包围的空间会产生对应的交变磁场,该交变磁场会使处在线圈包围的石墨坩埚产生涡流发热,为还原过程提供热量。此外,添加入炉料中的焦炭以及还原后期产生的铸铁也可以在感应磁场的作用下产生感应电流发热。

### 1.3 试验流程

碳热还原熔炼前,需要将赤泥粉料进行造块处理。试验中的造块方式为圆盘造球,即将赤泥粉与焦炭粉以一定比例混合均匀后,经润磨5 min,转移到圆盘造球机中随圆盘旋转15 min滚动成球,滚球过程中喷洒洒水作为粘结剂。烘干后的球团即可用于熔炼。

球团烘干后加入到感应炉中进行碳热还原熔炼,待还原完成以后,进行浇注,可以得到赤泥碳热还原铸铁与赤泥碳热还原渣。还原过程35 min,其中升温到物料熔融需要15 min,物料保持熔融状态还原20 min。将还原得到的铁液浇注,得到的试样使用Leica DM2700P金相显微镜及SU-8020X-MAX80场发射扫描电子显微镜观察显微组织;使用HXD-1000TM/LCD数字式显微硬度计测试硬度:负载9 800 mN,加载时间10 s,多次测试取平均值;使用Zwick/roell Amsler RKP450 落锤冲击试验机对试样的冲击性能进行测试,测试试样为10 mm×10 mm×55 mm无缺口冲击试样;使用ML-100型磨粒磨损试验机对试样进行磨损性能测试,在转盘转速为120 r/min,试样进给量4 mm/min的条件下,试样加载10 N,在直径为200 mm的180目碳化硅砂纸上由砂纸边缘走动到中心。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 造球效果分析

赤泥粉末与焦炭粉混合料在经圆盘造球15 min后获得的成球效果如图4和表3所示。试验中,生球抗压强度以12.5 mm直径的生球在压力的作用下直至破裂为止所受的最大压力表示,落下强度则以直径为12.5 mm生球从500 mm高度落下直至破裂为止的落下次数表示。本试验使用圆盘造球机生产的球团符合高炉用球团粒度5~16 mm的成球率达到61.3%,并且生球抗压强度和掉落强度分别达到13.43 N/个和24.25次/个,均高于实际生产中对于生球质量抗压强度达到9.8 N/个和掉落强度达到6次/个的要求<sup>[8-9]</sup>。赤泥造球获得良好的成球性能、抗压强度以及抗摔强度,得益于赤泥粒度小,比表面积大,颗粒间接触紧密,毛细管直径小,分子粘接力强,具备较好的成球性能及球团强度<sup>[10]</sup>。

表1 赤泥主要化学成分

$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	$SiO_2$	$Na_2O$	$TiO_2$	$Cr_2O_3$	MnO	NiO	MgO
34.21	19.10	18.85	12.20	5.00	5.10	0.22	0.1	0.01	0.5

表2 焦炭主要化学成分

固定碳	灰分	挥发分	硫分	水分
83.0	11.31	3.3	0.71	1.05

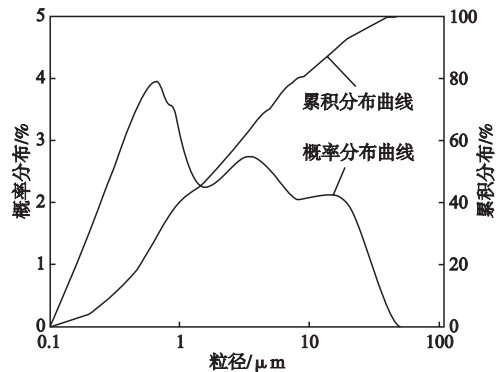


图1 拜耳法赤泥粒径分布图

Fig. 1 The size distribution of red mud in Bayer process

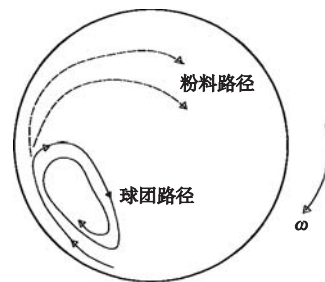


图2 圆盘造球原理图

Fig. 2 The principle of rotating disc

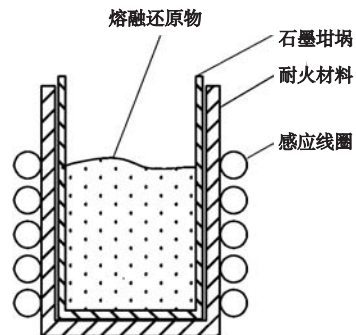


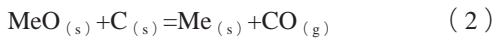
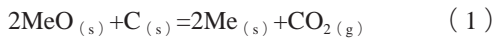
图3 感应炉熔炼原理图

Fig. 3 The smelting principle of induction furnace

## 2.2 还原过程及还原产物的成分分析

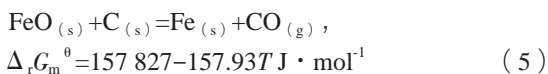
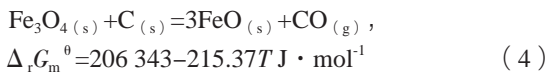
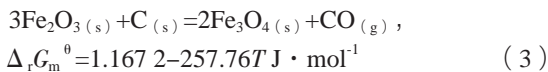
还原过程以100 °C/min的速率升温, 炉温升温到1 600 °C后保持温度, 炉料在熔融状态下发生碳热还原反应。升温过程中, 球团未发生明显的破裂粉化现象, 炉料球团间的孔隙未被堵塞, 保持透气, 直至球团软熔成熔体。这在一定程度上表明赤泥球团具有良好的热稳定性。

简单氧化物用固体碳作为还原剂的反应为:

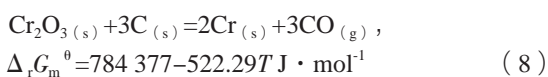
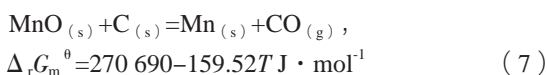
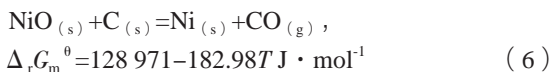


有固体碳存在时, 由于布多尔反应的存在, 查阅相关资料布多尔反应CO的平衡浓度和温度的关系<sup>[11]</sup>, 可知当反应温度大于1 000 °C时, CO的平衡体积分数接近100%, 相应的CO<sub>2</sub>的平衡体积分数接近于0。即高温冶金条件下, 固体碳还原氧化物的反应主要按反应(2)进行。

根据逐级反应原则<sup>[12-14]</sup>, 在高温条件下铁氧化物的还原过程为: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO→Fe。熔融还原中, 铁氧化物进行的还原反应为:



此外还原过程, 还有镍、锰、铬等的氧化物被还原:



反应(3)-(8)的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 $T$ 关系如图5所示。由图5可分析出各反应的起始温度如表4所示, 当反应的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 时, 反应可自发进行并且随着温度的升高, 反应更容易进行。

还原得到的最终产物碳热还原铸铁与炉渣形貌如图6所示, 对熔炼得到的铸铁和渣进行了化学成分分析, 结果见表5和表6。从表5可以看出, 还原得到的铸铁属于亚共晶成分, 同时硅含量较低, 铬含量较高, 硫、磷的含量较低。渣的三元碱度可以由 $R = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2)$ 计算得到, 由表6计算得到赤泥渣的碱度 $R = 1.35$ 。通过对浇注过程的观察发现渣的流动性较好, 渣铁分离的效果也很好。赤泥渣中剩余的Fe元素含量为1.40%, 表明赤泥在熔融碳热还原过程中获得深度还原。

## 2.3 显微组织分析

图7是浇注得到试样不同放大倍数的金相组织图。由7a可见, 铸铁试样显微组织中并没有生成粗大网状的先共晶渗碳体, 图7b为图7a中试样大块黑色部分的高倍数显微图片, 可以发现黑色组织为片层状组织, 属于由初晶奥氏体在650~700 °C通过共析转变析出铁素体和渗碳体得到珠光体, 并非石墨。图7a中白色部分上散布着许多细小黑点, 这是由共晶渗碳体与其上散布着的细小珠光体组成的低温莱氏体, 其中白色部分为渗碳体相<sup>[15]</sup>。由此分析, 赤泥碳热还原铸铁没有形成石墨, 也没有生成粗大网状分布的先共晶渗碳体, 其室温组织为珠光体+低温莱氏体, 属于亚共晶白口铸铁。观察铸铁宏观断口, 断口为白亮色。

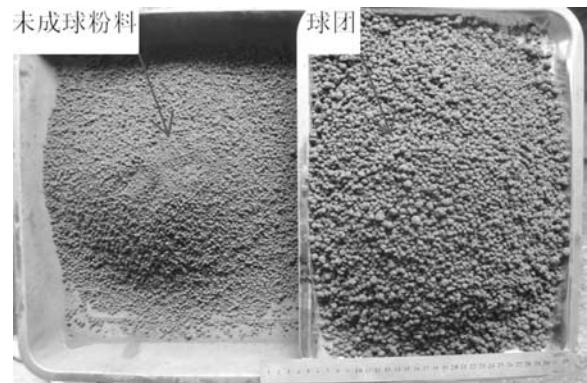


图4 赤泥混合料成球效果图

Fig. 4 Macrograph of red mud pellets

表3 赤泥混合料成球效果  
Table 3 Effects of prepared pellets

成球率/% (球团直径5~16 mm)	生球抗压强度 /(N/个)	生球落下强度 /(次/个)
61.3	13.43	24.25

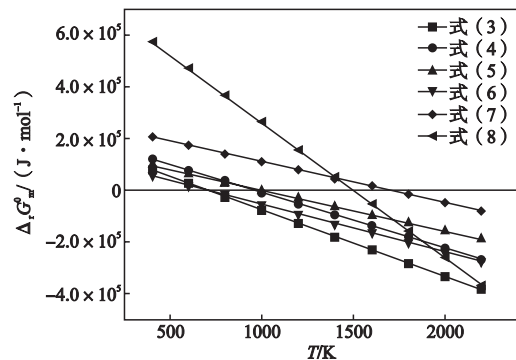
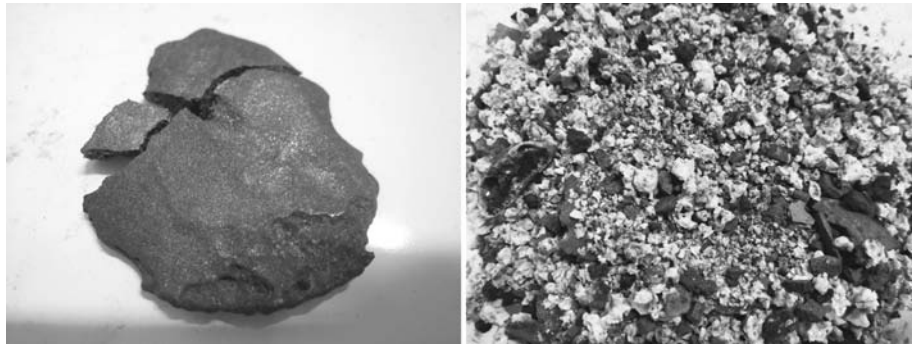


图5 赤泥碳热还原反应过程吉布斯自由能与温度的关系  
Fig. 5 Relation between Gibbs free energy and temperature in carbothermic reduction process of red mud



(a) 铸铁

(b) 炉渣

图6 赤泥碳热还原产物形貌图

Fig. 6 Macrograph of reduction products

## 2.4 冲击性能

通过试样的硬度测试发现, 试样的硬度很高, 达到HRC 57.58 (如表7), 属于高硬度铸铁。从图8可以看出, 经过0.116 ms裂纹的形成, 载荷达到最大值即  $F_m=11.052$  kN, 对应其裂纹形成功为3.664 J。从裂纹开始出现到裂纹逐渐扩展直至试样完全断裂冲击试验完成, 一共经过了0.069 ms, 裂纹扩展功为1.575 J。冲击韧度为5.239 J/cm<sup>2</sup>。在载荷-时间曲线上体现出在达到载荷最大值以后, 载荷曲线未出现有平台, 载荷快

表4 赤泥碳热还原过程氧化物的还原起始温度  
Table 4 Initial reduction temperature of oxides

反应式	反应起始点温度/K
(3)	704.81
(4)	958.09
(5)	999.35
(6)	704.83
(7)	1 696.9
(8)	1 501.8

表5 赤泥碳热还原铸铁主要化学成分分析

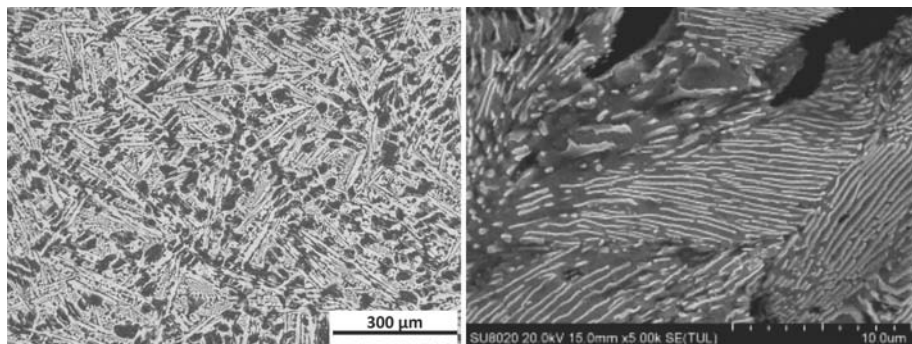
Table 5 Main chemical composition of cast iron prepared by carbothermic reduction of red mud  $w_B/\%$

C	Si	Ni	Cr	Mn	Ti	S	P	Fe
3.68	0.375	0.092	0.423	0.221	0.145	0.078	0.085	余量

表6 赤泥碳热还原渣主要化学成分分析

Table 6 Main chemical composition of slag prepared by carbothermic reduction of red mud  $w_B/\%$

TFe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
1.40	21.53	32.81	28.17	0.94	5.25



(a) 低倍

(b) 高倍

图7 赤泥碳热还原铸铁试样显微组织

Fig. 7 Microstructure of cast iron prepared by carbothermic reduction of red mud

速下降,即裂纹产生后,缺少塑性形变的缓冲,裂纹在产生以后迅速扩展,直到载荷降到零,试样完全断裂,为脆性断裂。

## 2.5 磨损性能

赤泥碳热还原铸铁磨损性能测试得到结果,如表8所示。试样的磨损率达到0.563%,具有优良的磨损性能。根据赤泥碳热还原铸铁的金相组织分析,铸铁中含有高硬度耐磨的渗碳体相。在磨损过程中,珠光体组织由于硬度较低,首先受到较大磨损而凹陷,随着珠光体的损耗,渗碳体相对凸起,阻止磨损的进一步深入铸铁基体<sup>[16]</sup>。

## 3 结论

(1) 赤泥颗粒细小,可以通过圆盘造球的方式进行造块处理。

(2) 能够通过赤泥造球使赤泥的熔融还原反应顺利进行。

(3) 从赤泥中回收的显微组织为莱氏体+珠光体、宏观断口呈白色的亚共晶白口铸铁,硬度为HRC 57.58。

(4) 碳热还原赤泥获得的高硬度低合金白口抗磨铸铁,可在矿山、冶金、水泥行业适合一定工况条件下考虑选择应用。

表7 赤泥碳热还原铸铁硬度与冲击韧度  
Table 7 Hardness and impact toughness of cast iron prepared by carbothermic reduction of red mud

硬度HRC	冲击韧度 $a_K/(J \cdot cm^2)$
57.58	5.239

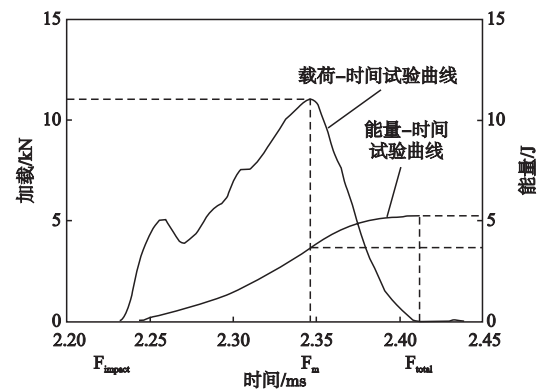


图8 赤泥碳热还原铸铁的冲击载荷-时间及能量-时间试验曲线  
Fig. 8 Load-time and energy-time curves of cast iron prepared by carbothermic reduction of red mud

表8 赤泥碳热还原铸铁磨损性能测试结果  
Table 8 Wear resistance of cast iron prepared by carbothermic reduction of red mud

磨损前质量/g	磨损后质量/g	磨损量/g	磨损率/%
2.665	2.650	0.015	0.563

### 参考文献:

- [1] 王璐, 郝彦忠, 郝增发. 赤泥中有价金属提取与综合利用进展 [J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 213-226.
- [2] HE A P, HU Z L, CAO D G, et al. Comprehensive utilization of red mud remaining in alumina production[J]. Advanced Materials Research, 2014, 881-883: 663-666.
- [3] HE A P, HU Z L, CAO D G, et al. Extraction of valuable metals from red mud [J]. Advanced Materials Research, 2014, 881-883: 667-670.
- [4] 包惠明, 傅涛. 赤泥的综合利用现状分析 [J]. 矿产综合利用, 2018, 213(5): 11-17.
- [5] 南相莉, 张延安, 刘燕. 我国赤泥综合利用分析 [J]. 过程工程学报, 2010, 10(s1): 264-270.
- [6] 何奥平. 拜耳法赤泥碳热还原熔炼直接制备低镍铬合金铸铁的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2017.
- [7] 包燕平, 冯捷. 钢铁冶金学教程 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [8] 张一敏. 球团矿生产技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [9] 张汉泉. 烧结球团理论与工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

- [10] 张一敏. 球团理论与工艺 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [11] 李洪桂. 冶金原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [12] 杨思一, 张勇. 利用铁屑生产铸铁件的工艺研究 [J]. 铸造, 1997 (3): 17-19.
- [13] 吴炳尧, 苏华钦, 吴强, 等. 冲天炉新型炉料铁氧化物压块的试验研究 [J]. 铸造, 1989 (12): 11-18.
- [14] 储满生, 柳政根. 铁矿热压含碳球团制备及其应用技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [15] 崔忠圻, 刘北兴. 金属学与热处理原理 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [16] 周霞, 宋喜岩, 周继扬, 等. 钎焊法制备硬质颗粒复合材料的耐磨性和磨损机理 [J]. 铸造, 2004 (6): 419-422.

---

## Experimental Study on Preparation of Abrasion Resistant White Cast Iron by Red Mud Reduction with Bayer Process

LIU Shi-hong<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-lian<sup>1</sup>, HE Ao-ping<sup>1</sup>, ZENG Jian-min<sup>1</sup>, WU Ni<sup>2</sup>, MENG Zhuo-wei<sup>2</sup>, HUANG Shou-biao<sup>2</sup>, GUAN Yu-ting<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. National Quality Supervision and Inspection Center of Aluminum Metal Product, Baise 533000, Guangxi, China)

### Abstract:

In the investigation, red mud pellets were prepared firstly by rotating disc using fine red mud particles and then smelted in an induction furnace using carbothermic reduction process to obtain abrasion-resistant white cast iron. The microstructure of the white cast iron obtained by the smelting reduction method was observed, and its hardness, impact toughness and wear resistance were tested. The results show that the red mud particles are small and are required to be pelleted before smelting reduction; smelting reduction can be carried out smoothly through pelleting. The high hardness hypoeutectic white cast iron has been obtained by smelting reduction, its hardness reaches HRC 57.58, impact toughness 5.239 J/cm<sup>2</sup>, the cast iron has excellent wear resistance.

### Key words:

red mud; disc granulation; cold solid pellet; smelting reduction; abrasion resistant cast iron

---