

钢铁厂含锌粉尘的低温磁化焙烧试验研究

尹慧超^{1,2}, 张建良², 陈永星², 王传琳², 杨广庆²

(1 中冶赛迪上海工程技术有限公司, 上海 200940;

2 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:在实验室对高炉含锌粉尘进行了低温磁化焙烧—磁选试验研究。结果表明:采用低温磁化焙烧—磁选技术能够有效的从粉尘中提取品位较高的铁精矿,而锌主要被富集到尾矿中。焙烧温度以 900℃ 左右为宜,焙烧时间以 30min 左右为宜。焙烧产物采用水冷的方式冷却,可以有效防止产物的氧化。热力学研究结果表明,为了提高反应速度,可以适当提高焙烧温度。

关键词:含锌粉尘; 磁化焙烧; 磁选

中图分类号: TD989 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2011)03-0040-04

前 言

磁化焙烧通常用于选矿^[1,2],是在一定温度和气氛下把弱磁性铁矿物(赤铁矿、褐铁矿等)变成强磁性的磁铁矿或磁性赤铁矿的过程,以方便用弱磁选机进行分选。但由于焙烧矿物种类不同,在焙烧时所发生的化学反应也不同,所以焙烧的原理也不同。根据焙烧原理可以分为还原焙烧、中性焙烧和氧化焙烧。

高炉含锌粉尘来自于高炉除尘系统,特点是粒度较小,含有较高的碳、铁、锌等有价值元素,且锌易富集在磁性较弱的粒子上。常见的处理和利用方式包括^[3~9]:返回烧结作为入炉原料;制成配碳球团在回转窑或转底炉中经高温还原得到金属化球团;采用水力旋流器对粉尘进行湿式分级并重新利用等。本研究是利用含锌粉尘中的自含碳,在较低的温度下对粉尘进行磁化焙烧,通过磁选的方式,得到铁高锌低的精矿和富锌尾矿。

1 试 验

1.1 试验原料

本试验采用的含锌粉尘来自于某钢铁厂的高炉布袋灰,未添加还原剂。高炉布袋灰主要化学成分如表 1 所示。

表 1 粉尘主要化学成分 /%

TFe	Pb	Zn	Na	K	C
15.856	0.957	6.800	0.171	0.640	32.400

1.2 试验方法

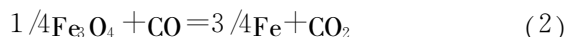
将粉尘细磨成粒度—0.074mm 90% 以上的细粉,称取一定量的粉尘,置于刚玉坩埚内,在马弗炉中进行焙烧。试验选取不同的温度和时间作为变量。焙烧温度范围为 500~900℃,间隔为 100℃,焙烧时间分别选取 30min、60min、120min。考虑到反应后的产物中仍有少量未反应的碳颗粒存在,焙烧过程未对反应物进行气氛保护,冷却阶段分别选取空冷和水冷的方式。反应后产物用湿式磁选管进行分离,磁选管场强为 0.1T。

2 含锌粉尘低温磁化焙烧过程的热力学

在本试验中,含锌粉尘中的自含碳是焙烧的主要还原剂。磁化焙烧过程可能会发生如下反应:



$$\Delta_r G^\circ = -162790 + 167.86T$$



$$\Delta_r G^\circ = -6280 + 5.73T$$



$$\Delta_r G^\circ = 33260 - 41.34T$$

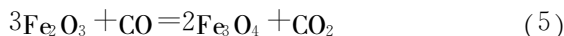
收稿日期: 2010-11-26

基金项目: 国家科技支撑计划项目资助 (2006BAE03A01)

作者简介: 尹慧超 (1982—), 男, 博士研究生, 主要从事钢铁冶金设计工作。



$$\Delta_r G^\circ = -19460 + 21.42T$$



$$\Delta_r G^\circ = -28870 - 56.415T$$

因为经过焙烧后,产物中仍有剩碳,所以当反应达到平衡时,碳的气化反应(1)决定了体系中的CO浓度。根据反应(1)~(4)平衡时的气相成分与温度的关系,可画出图1所示的铁氧化物还原平衡图。由于反应(5)非常容易发生,平衡时CO浓度接近于0,所以在图1中没有表现出来。

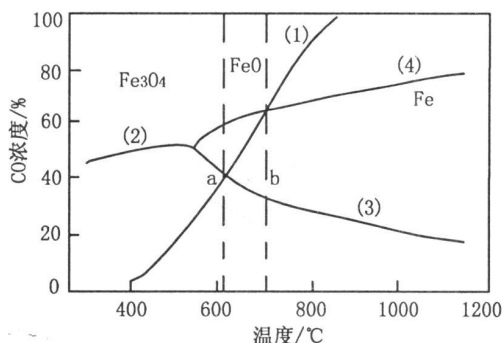


图1 铁氧化物的还原平衡图

a点(675℃)和b点(737℃)分别是反应(1)与反应(3)、(4)的交点。当温度大于b点的温度时,体系的CO平衡浓度大于反应(4)平衡时的浓度,所以反应(4)会继续向右进行,最终稳定的产物为Fe。也就是说,在b点右侧的温度段,是Fe的稳定存在区。在a点和b点之间,CO平衡浓度小于反应(4)平衡时的浓度,但是大于反应(3)平衡时的浓度,所以反应(4)会逆向进行,而反应(3)会正向进行,最终的稳定产物是FeO。也就是说,a点和b点之间的温度段,稳定的产物是FeO。当温度小于a点的温度时,体系的CO浓度小于反应(2)平衡时的浓度,而大于反应(5)平衡时的浓度,故反应(2)逆向进行而反应(5)正向进行,最终的稳定产物是Fe₃O₄。也就是说,在a点左侧的温度段,是Fe₃O₄稳定的存在区。

因为反应的目的是完成粉尘中非磁性物质向磁性物质的转化,而Fe和Fe₃O₄是磁性很强的物质,但是将粉尘中的铁氧化物还原至Fe需要较高的温度和CO浓度,从后续磁选的角度来看,在较低的温度和CO浓度下将铁氧化物还原至Fe₃O₄是更好的选择。从理论上来说,反应(5)的 $\Delta_r G^\circ$ 在任意温度

下均为负,即使在CO浓度很低的情况下,反应也很容易发生。但是在有剩碳存在的情况下,提高反应温度,将提高体系平衡时CO的平衡浓度,有利于提高反应(5)的反应速度。

试验选取的温度范围为500~900℃,在这个温度下ZnO + C = Zn + CO和ZnO + CO = Zn + CO₂不易发生,所以锌及锌的化合物仍然保留在经过焙烧的产物中,之后通过磁选将焙烧后产物中强磁性的精矿和弱磁性的富锌尾矿分开。

3 试验结果及分析

3.1 焙烧温度的影响

设定焙烧时间为30min,分别在不同温度下对含锌粉尘进行焙烧,产物经水冷后进行磁选,其试验结果见图2、图3。

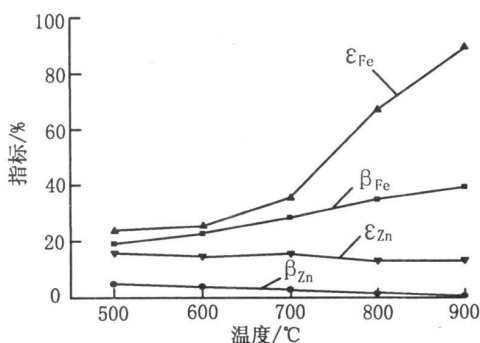


图2 精矿选别指标与磁化焙烧温度的关系

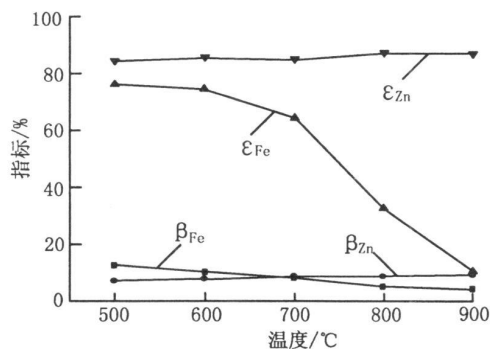


图3 尾矿选别指标与磁化焙烧温度的关系

试验结果表明:随着焙烧温度的提高,磁选得到的精矿中TFe品位和铁回收率均随之提高,至900℃时达到最大值,而锌则逐渐被富集到磁选后的尾矿中。

3.2 焙烧时间的影响

选定焙烧温度为 900℃, 设定焙烧时间为 30min、60min、120min 分别对含锌粉尘进行焙烧, 产物经水冷之后进行磁选, 其试验结果见图 4、图 5。

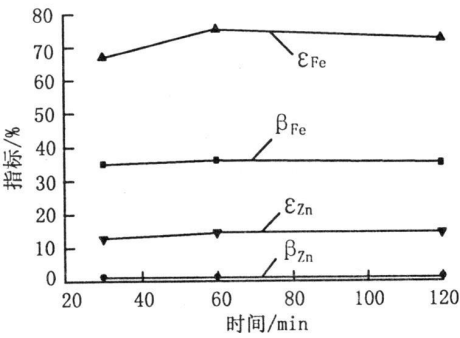


图 4 精矿选别指标与磁化焙烧时间的关系

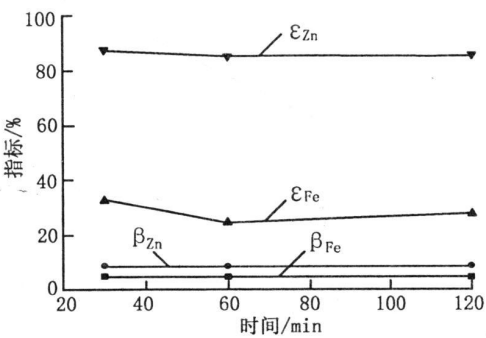


图 5 尾矿选别指标与磁化焙烧时间的关系

试验结果显示:随着焙烧时间的延长,磁选精矿的铁品位略有增加,但不明显;精矿铁回收率在 60min 时达到峰值,之后开始下降;30min 的焙烧时间对粉尘中铁氧化物的磁性转化来说已经足够;约 90% 的锌被富集到尾矿中。

3.3 冷却方式的影响

选定焙烧温度为 800℃、焙烧时间为 30min 对粉尘进行磁化焙烧,之后分别选用空冷和水冷的方式进行冷却,产物再进行磁选,其结果见表 2。

表 2 不同冷却方式的磁化焙烧结果

冷却方式	产物	品位 %		回收率 %	
		TFe	Zn	TFe	Zn
空冷	精矿	32.26	1.78	65.32	14.34
	尾矿	6.45	8.79	34.68	85.66
水冷	精矿	34.88	1.25	67.22	12.98
	尾矿	5.23	9.01	32.78	87.02

试验结果表明:水冷产物的磁选精矿与空冷产物的磁选精矿相比,其铁品位和铁回收率均较高,而

两种尾矿中锌含量则变化不大。原因是反应后的产物在空气冷却过程中被二次氧化,发生了 Fe_3O_4 向 Fe_2O_3 的转变,故磁选尾矿量增加,从而使精矿品位和铁回收率有所降低。从工业生产的角度来看,可将磁化焙烧后的产物直接水冷后再采用湿式磁选。

3.4 低温磁化焙烧对含锌粉尘形貌的影响

对原粉尘和在不同温度下焙烧时间为 30min 的产物,分别磁选后所得的精矿和尾矿进行制样,然后在扫描电子显微镜下观察其形貌,其结果如下:

(1)未经焙烧的原粉尘经磁选处理后的精矿和尾矿中均含有大量的铁氧化物;锌及锌的化合物在精矿和尾矿中均有出现,主要吸附在碳颗粒的表面,脉石和铁氧化物的表面也有少量吸附。对未经焙烧的粉尘直接进行磁选,精矿的铁回收率偏低,且尾矿对锌的富集效果不好。

(2)随着焙烧温度的提高,经过磁选处理后的精矿中铁氧化物比例增加,锌含量减少,尾矿中的物料粒度有下降的趋势;800℃ 以下焙烧的产物中,尾矿除了碳、脉石外,还有一定比例的铁氧化物;800℃ 以上的焙烧产物则不同,尾矿中铁氧化物很少,出现了不少吸附了大量锌的小颗粒。这些小颗粒的粒度在 1~50μm 之间,经分析,这些小颗粒主要是碳和脉石。这也说明,在试验选定的参数范围内,提高温度,有利于磁性铁氧化物的生成,且 800℃ 以上效果较为明显。通过磁化焙烧—磁选的方法,粉尘中铁氧化物主要被富集到精矿,尾矿中主要是脉石和碳颗粒等弱磁性物质,锌也随着弱磁性物质被富集到尾矿。

4 结 论

1 采用低温磁化焙烧可以有效完成含锌粉尘中弱磁性矿物向强磁性矿物的转化,再通过磁选,得到铁品位较高的精矿和以脉石、剩碳为主的尾矿。铁主要被富集到精矿中,而锌主要被富集到尾矿中。

2 提高焙烧温度,有利于提高粉尘中铁氧化物磁性转化的速度。就本试验所用的高炉布袋灰而言,焙烧温度选择 900℃ 左右比较适合。

3 延长焙烧时间,对磁选后的精矿品位影响不大,从经济角度考虑,30min 以内的焙烧时间,已经可以让粉尘中大部分铁氧化物完成磁性转化。

4 对焙烧后的粉尘采用水冷的方式比空冷的方式要好,原因是水冷的方式减少了焙烧产物在空气

中的氧化，因此能提高磁选后精矿中铁的回收率。

参考文献：

[1]沈慧庭,黄晓燕. 2000~2004年铁矿石选矿技术进展评述[J]. 矿冶工程, 2005, (6): 26—28.

[2]孙炳泉. 近年我国复杂难选铁矿石选矿技术进展[J]. 金属矿山, 2006, (3): 13—15.

[3]曹克,胡利光. 水力旋流分离技术在瓦斯泥脱锌工程中的应用与研究[J]. 宝钢技术, 2006, (5): 16—20.

[4]邴宽,林高平,胡利光. 使用水力旋流器回收高炉瓦斯泥[J]. 中国冶金, 2000, (9): 29—36.

[5]郭廷杰. 日本钢铁厂含铁粉尘的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2003, (1): 4—5.

[6]P. Van Herk C. Vandecasteele R. Swennen. Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process[J]. Environmental Science and Policy, 2000, 44 (6): 3802—3808.

[7]Noboru Sakamoto Katsuhiro Takemoto Naoki Yamamoto. Zinc recovery from zinc bearing dusts by use of sensible heat of hot metal[J]. ISIJ International 1995, 35 (11): 1323—1330.

[8]Fenwei Su Hans Olof lampinen Ryan Robinson. Recycling of sludge and dust to the BOF converter by cold bonded palletizing[J]. ISIJ International 2004, 44(4): 770—776.

[9]Kawata Yoshiaki. Recovery of zinc oxide from steelmaking dust at Onahama plant of Ryoho recycle company[J]. ISIJ International 1985, 25(3): 358—364.

Experimental Research on Low-temperature Magnetic Roasting of Zinc-bearing Dust in Iron and Steel Plant

YIN Hui-chao^{1,2}, ZHANG Jian-liang², CHEN Yong-xing², WANG Chuan-lin², YANG Guang-qing²

(¹ CISDI Engineering Co., Ltd., Shanghai, China; ² School of Metallurgical and Ecological Engineering University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: Experimental research on low temperature magnetic roasting-magnetic separation for Zinc-bearing dust in blast furnace was carried out in this paper. The result shows iron concentrate with high-grade can be effectively extracted from the dust adopting the technology of low temperature magnetic roasting-magnetic separation when the roasting temperature is about 900℃ and the roasting time is 30min. The roasted products should be cooled by means of water-cooling because it can effectively prevent oxidation. Thermodynamic study shows that the roasting temperature can be properly improved in order to enhance the reaction speed.

Key words: Zinc-bearing dust; Magnetic roasting; Magnetic separation

国际市场小金属价格

资料来源：2011年 5 月 20 日中国选矿技术网

单位：元

品名	条件	单位	价格	品名	条件	单位	价格
钨	1#	千克	410~420	锡		吨	207500~212000
铌	≥99%	千克	770~820	镍		吨	180000~181500
钒	99.95%	千克	2600~2800	金	99.95%	克	313.6
钼	1#	千克	280~300	银	1#	千克	7700~7710
锂	≥99%	吨	380000~430000	铂	99.95%	克	386~388
锆		千克	10500~10600	钯	99.95%	克	181~183
铈	99.99%	千克	60000~65000	钕	99.95%	克	50~52
氧化镧		吨	128000~132000	铈	99.95%	克	530~550
氧化铈		吨	170000~175000	铈	99.95%	克	272~274
氧化钆		吨	740000~780000	镁	99.95%	吨	19200~19400
氧化镨		吨	610000~630000	铈	≥99.85%	吨	106000~107000
氧化铽		吨	7500~8000	锰	99.7%	吨	20500~20600
氧化镱		千克	3850~3900	镨	99.99%	吨	28500~29000
氧化镱		千克	7700~8200	钴	99.8%	吨	295000~313000
氧化钇		吨	220000~240000	铋	99.99%	吨	161000~162500
氧化钪		吨	70000~75000	铬	99.2%	吨	87000~88000
铜		吨	67950~68200	海绵钛	≥97~98%	千克	88~91
铝		吨	16560~16590	海绵锆	≥99%	千克	230~240
铅		吨	16000~16200	铟	99.99%	千克	5500~5600
锌		吨	16550~17650				