

高炉灰和烧结灰协同氯化离析焙烧—磁选制备优质铁精矿

刘志豪, 张庆喜, 曾伟涛, 彭浩, 李香彩, 罗之礼

(宝钢股份 武钢有限炼铁厂, 湖北 武汉 430083)

摘要: 高炉灰和烧结灰是炼铁过程产生的两种典型的含铁固废资源。为了促进高炉灰和烧结灰的利用, 本文采用氯化离析焙烧—磁选法, 通过两者的协同, 制备出优质的铁精矿。研究表明: 高炉灰中的碳可作为还原剂, 烧结灰中的氯化钾可作为氯化剂, 两者协同可有效分离铁矿物、脉石和铅锌矿物。在高炉灰和烧结灰的质量比为4:6、焙烧温度为800℃和焙烧时间为15 min的条件下, 获得的磁选精矿的铁品位为59.46%、铁回收率为96.81%、铅脱除率为48.73%和锌脱除率为48.15%, 该精矿是一种优质的烧结原料。

关键词: 高炉灰; 烧结灰; 氯化离析; 磁选; 铅; 锌

中图分类号: TD951

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)05-0094-08

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.05.083

Preparation of high-quality iron concentrate by coordinated chlorination segregation roasting and magnetic separation of blast furnace dust and sintering dust

LIU Zhihao, ZHANG Qingxi, ZENG Weitao, PENG Hao, LI Xiangcai, LUO Zhili

(Steel Making Plant of Wuhan Iron and Steel Co., Ltd., BAOSTEEL, Wuhan 430083, Hubei, China)

Abstract: Blast furnace dust and sintering dust are two typical iron-containing solid waste resources generated in the process of the ironmaking. In order to promote the utilization of blast furnace dust and sintering dust, chlorination segregation and roasting-magnetic separation are used to prepare high-quality iron concentrate through the synergy of the two. The results show that the carbon in blast furnace dust can be used as a reducing agent, and the potassium chloride in sintering dust can be used as a chlorinating agent, and the two can effectively separate iron minerals, gangue and lead-zinc minerals synergistically together. Under the condition that the mass ratio of blast furnace dust and sintering dust is 4:6, the roasting temperature is 800℃ and the roasting time is 15 min, the magnetic separation concentrate with iron grade of 59.46%, iron recovery rate of 96.81%, lead removal rate of 48.73% and zinc removal rate of 48.15% can be obtained, which is a high-quality sintering raw material

Key words: blast furnace dust; sintering dust; chlorination segregation; magnetic separation; lead; zinc

高炉灰和烧结灰是炼铁过程产生的含铁二次资源, 其含铁质量分数一般为20.3%~57.5%。此外, 这些炼铁过程产生的粉尘还含有数量可观的碳、铅、锌、钾、钠、氯等元素^[1-3]。据统计, 国内钢厂炼铁过程产生的高炉灰和烧结灰占粗钢产量的2%~4%, 产量在2000万吨/a以上^[4-5]。

可见, 对其进行高效利用显得尤为重要。

目前, 这些粉尘主要是返回烧结进行利用^[6-7]。但是由于其铁品位低、(铅、锌)等有害元素含量高, 导致制备的高炉炉料高炉炼铁时, 将降低高炉的利用系数、提高高炉能源消耗、腐蚀高炉炉衬、影响高炉顺行^[8]。因此, 重选、浮

收稿日期: 2024-11-29; **修回日期:** 2024-12-13

基金项目: 武汉市重大专项立项资助项目(2023020302020572)

作者简介: 刘志豪(1982—), 男, 工程师, 从事烧结球团技术研发及固废资源处理工艺研究。

选、磁选等选矿方法经常被用于提高这些粉尘的铁品位^[9-10]。然而,由于高炉灰和烧结灰可浮性差、粒度细小、密度低、矿物成分和结构复杂,导致其铁、碳、铅、锌等矿物与脉石难以有效分离。为了提高铁矿物和脉石的分离效率,磁化焙烧—磁选法被用于处理高炉灰^[11]。该方法处理高炉灰可有效提高铁矿物和脉石的分离效率,但是铅、锌等有害元素无法有效脱除。

鉴于烧结灰中含有大量的氯化钾,部分研究人员采用氯化焙烧的方法处理烧结灰^[12],可脱除烧结灰中含有的铅、锌等元素,但该方法无法分离铁矿物和脉石。磁化焙烧—磁选法处理高炉灰的结果表明,把粉尘中的 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 后,可有效分离粉尘中铁矿物和脉石。可见,如用氯化离析—磁选法处理高炉灰和烧结灰的混合物,高炉灰中的碳可作为还原剂,烧结灰中的氯化钾可作为氯化剂,有望同时实现铁矿物、脉石、铅和锌的有效分离。为此,本文进一步探究了氯化离析过程中铁矿物、脉石、铅和锌的分离机理,以期获得优质的磁选精矿。

1 原料性能与研究方法

1.1 原料性能

试验所用高炉灰与烧结灰均取自某钢厂,主要化学成分如表1所示。由表1可知,烧结灰和高炉灰的铁品位分别为35.50%和46.47%, SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 和MgO的质量分数分别为4.24%、8.74%、1.83%、2.19%和6.83%、6.74%、3.32%、2.19%,是两种典型的炼铁过程产生的含铁固废粉尘。其中,烧结灰含有0.08%的Zn和0.58%的Pb,高炉灰含有20.60%的碳、0.76%的Zn和0.02%的Pb。试验用高炉灰和烧结灰小于0.074 mm的粒级质量分数分别为43.34%和65.82%,用于氯化离析焙烧粒度略粗。高炉灰和烧结灰的X射线衍射结果分别如图1和图2所示,由图1与图2可知,高炉灰和烧结灰的主要铁矿物均为 Fe_2O_3 ,并含有少量

的 Fe_3O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ 等矿物。此外,高炉灰中还含有由钙、铁、硅等组成的复合化合物 $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2 + 3(\text{SiO}_4)_3]$ 。高炉灰的主要脉石矿物为 SiO_2 和 CaCO_3 ,并含有大量的碳。烧结灰的主要脉石矿物为KCl、 CaSi_2O_5 、 SiO_2 和 CaCO_3 。

高炉灰和烧结灰的微观形貌如图3所示。由图3可知,高炉灰中的碳主要以独立的碳颗粒形式存在,部分铁矿物以独立的赤铁矿颗粒存在。此外,由于高炉内的高温作用,高炉灰中还存在大量混合颗粒。由图1可知,这些混合颗粒主要由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ 、 SiO_2 、 CaCO_3 和C等矿物聚集而成。烧结灰中部分铁矿物也以独立的赤铁矿和磁铁矿颗粒形式存在,但也存在大量因为烧结的高温作用而形成的混合颗粒。由图2可知,这部分混合颗粒主要由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ 、KCl、 CaSi_2O_5 、 SiO_2 和 CaCO_3 等矿物组成。高炉灰和烧结灰中的混合颗粒中铁矿物和脉石嵌布关系复杂,这是导致铁矿物和脉石难以分离的主要原因。

1.2 研究方法

首先,试验将烧结灰和高炉灰按照一定比例混合后压制成 $\varnothing 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的团块,制得的团块再在105℃的鼓风干燥箱里干燥4 h。其次,再将干燥后的团块放入带盖的刚玉瓷舟内,再在卧式管炉($\varnothing 80\text{ mm} \times 1\ 200\text{ mm}$)中进行氯化离析焙烧,焙烧后取出团块直接放入水中冷却,冷却后的样品破碎至粒度小于1 mm后经过滤、烘干备用。最后,球磨磁选试验在锥型球磨机($\varnothing 160\text{ mm} \times 60\text{ mm}$)和磁选管(XCGS-50型)中进行。取20 g样放入球磨机中磨至粒度小于75 μm 颗粒的质量分数为92.37%,然后在磁场强度为160 mT的磁选管中进行磁选分离试验。

试验采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)进行样品的化学成分分析。矿物的微观结合和物相组成分别采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)进行检测。磁选过程铁回收率的计算见式(1)。

表1 粉尘的主要化学成分与烧损(质量分数)

Table 1 Main chemical composition and losses on ignition of dusts

%

种类	TFe	C	SiO_2	CaO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	S	P	Zn	Pb	Cl	烧损
烧结灰	35.50	0.324	4.24	8.74	1.83	7.866	1.918	2.448	0.050	0.08	0.58	5.62	11.76
高炉灰	46.47	20.600	6.83	6.74	3.32	0.554	0.350	0.324	0.067	0.76	0.02	—	13.99

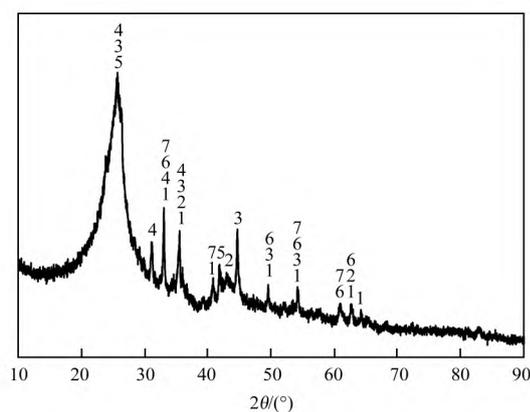
$$\varepsilon = \frac{m_1 \times \alpha_1}{m_0 \times \alpha_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: ε 为铁的回收率, %; m_0 和 m_1 分别为磁选前样品质量和磁选精矿质量, g; α_0 和 α_1 分别为磁选前样品中铁的质量分数和磁选精矿中铁的质量分数, %。

试验过程中铅、锌的脱除率计算见式(2)。

$$\varphi = \frac{\omega_0 \times m_0 - \omega_1 \times m_1}{\omega_0 \times m_0} \times 100 \quad (2)$$

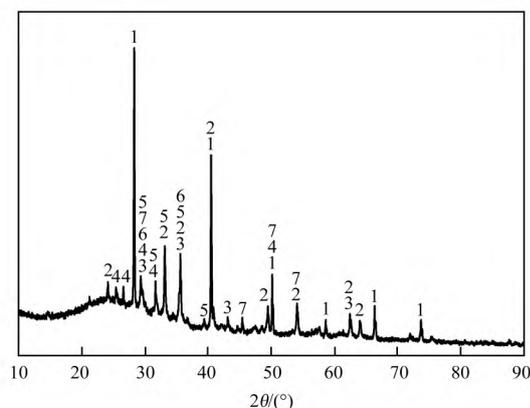
式中: φ 为脱除率, %; ω_0 是焙烧前样品中铅、锌的质量分数, %; m_0 是焙烧前样品的重量, g; ω_1 是磁选精矿中铅、锌的质量分数, %; m_1 是磁选精矿的重量, g。



1— Fe_2O_3 ; 2— Fe_3O_4 ; 3— SiO_2 ; 4— CaCO_3 ; 5—C;
6— $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$; 7— $\text{Ca}_3\text{Fe}_2 + 3(\text{SiO}_4)_3$

图 1 高炉灰 XRD 分析

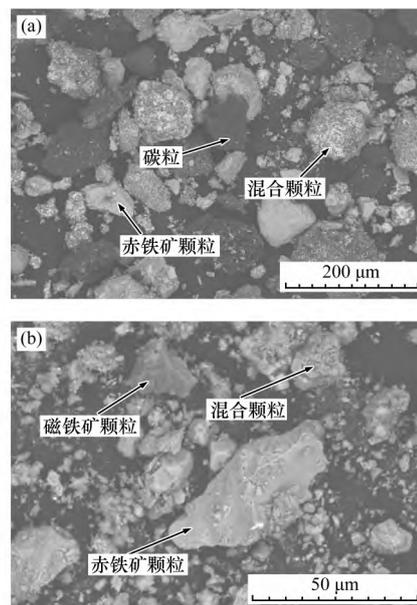
Fig. 1 XRD analysis of blast furnace dust



1—KCl; 2— Fe_2O_3 ; 3— Fe_3O_4 ; 4— SiO_2 ; 5— $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$;
6— CaCO_3 ; 7— CaSi_2O_5

图 2 烧结灰 XRD 衍射分析

Fig. 2 XRD analysis of sintering dust



(a) 高炉灰; (b) 烧结灰

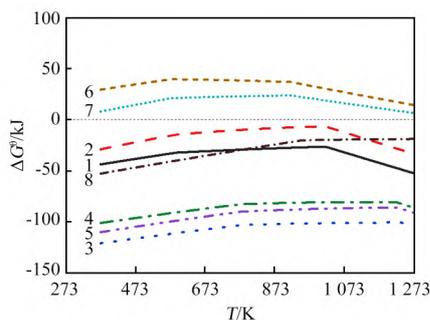
图 3 粉尘的微观颗粒形貌

Fig. 3 Morphology of dusts under SEM

2 热力学分析

本试验团块中含有一定比例的烧结灰, 烧结灰中含有大量的氯化钾。文献资料显示, 在高温焙烧过程中, 氯化钾等固体氯化剂能与矿石中的 SiO_2 、 Al_2O_3 等脉石矿物反应生成 Cl_2 和 HCl 气体^[13]。这些 Cl_2 和 HCl 气体能进一步与高炉灰和烧结灰中的铅、锌和铁矿物发生氯化反应, 反应的 $\Delta G^\theta - T$ 关系如图 4 和图 5 所示。由图 4 与图 5 可知, 高炉灰和烧结灰中的 ZnO 、 ZnFe_2O_4 、 PbO 、 PbSiO_3 、 Pb_2SiO_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO 等矿物能与 Cl_2 和 HCl 气体反应。由反应的标准吉布斯自由能可知, 反应式 [式 (3)、(4)、(5)、(11)、(12) 和 (13)] 的吉布斯自由能较低, 这表明 PbO 、 PbSiO_3 和 Pb_2SiO_4 容易发生氯化反应。与铅矿物相比, ZnO 和 ZnFe_2O_4 生成 ZnCl_2 反应的吉布斯自由能略高, 这表明锌矿物比铅矿物难氯化。与铅、锌矿物的氯化相比, 高价铁矿物 (Fe_2O_3 和 Fe_3O_4) 的氯化反应吉布斯自由能最高, 但低价铁矿物 (FeO) 发生氯化反应的吉布斯自由能较低。可见, 高价铁矿物较难氯化, 但低价铁氧化物较易氯化。在本试验的高温焙烧过程中, 由于含有大量的高炉灰 (高炉灰含有碳), 高价铁氧化物容易被还原

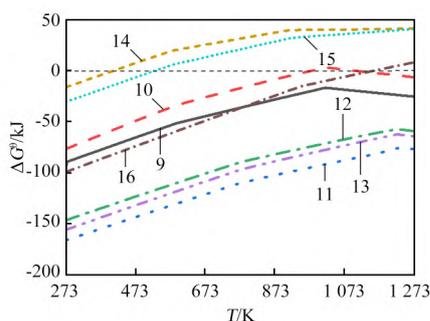
成低价铁氧化物, 这些铁氧化物也易被氯化。



1~8—反应(1)~(8)。

图 4 铅、锌和铁矿物与 Cl_2 发生反应的 $\Delta G^\circ-T$ 关系

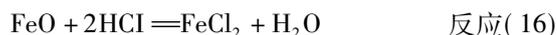
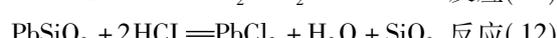
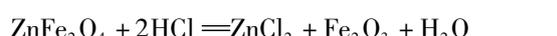
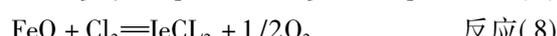
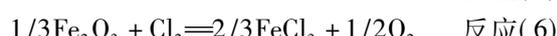
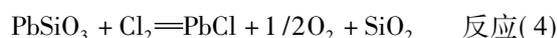
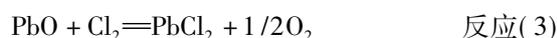
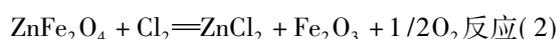
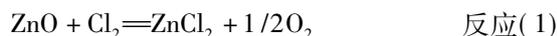
Fig. 4 $\Delta G^\circ-T$ results of lead, zinc and iron minerals reaction with Cl_2



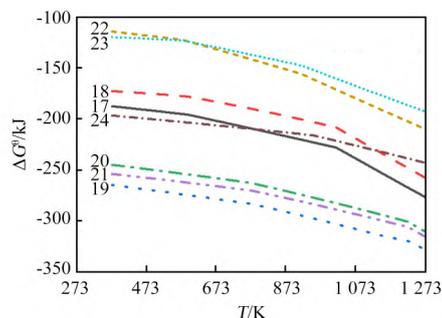
9~16—反应(9)~(16)。

图 5 铅、锌和铁矿物与 HCl 发生反应的 $\Delta G^\circ-T$ 关系

Fig. 5 $\Delta G^\circ-T$ results of lead, zinc and iron minerals reaction with HCl



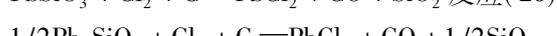
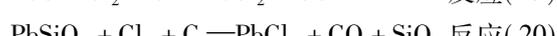
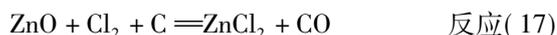
本试验过程中, 团块里加入的高炉灰里含有大量的碳。研究表明, 在氯化焙烧过程中, 碳会消耗体系中的氧, 从而促进氯化反应的进行^[13], 反应的 $\Delta G^\circ-T$ 关系如图 6 所示。由图 6 可知, 当铅、锌和铁矿物的氯化反应中有碳参与的时候, 与没有碳参与的氯化反应相比(图 4), 其反应的吉布斯自由能大幅降低。可见, 本试验过程中, 由于高炉灰中的碳, 铅、锌和铁矿物的氯化反应能得到极大的促进。当体系中没有碳时, 高价铁氧化物(Fe_2O_3 和 Fe_3O_4)的氯化反应吉布斯自由能大于零, 其反应较难进行。但当反应中有碳参与时, 高价铁氧化物(Fe_2O_3 和 Fe_3O_4)的氯化反应 [(20)、(21)] 吉布斯自由能远小于零, 其反应得到极大的促进。可见, 在本试验中高炉灰和烧结灰可以协同促进铅、锌和铁矿物的氯化。



1~8—反应(17)~(24)。

图 6 铅、锌和铁矿物与 Cl_2 和 C 发生反应的 $\Delta G^\circ-T$ 关系

Fig. 6 $\Delta G^\circ-T$ results of lead, zinc and iron mineral reaction with Cl_2 and C



3 结果与分析

3.1 不同比例高炉灰与烧结灰的影响

不同比例的高炉灰和烧结灰对磁选精矿的影响以及焙烧团块水浸后的 XRD 衍射分析分别如图 7、8 所示。由图 7 可知, 当高炉灰的质量分数从 80% 降低到 40% 时, 磁选精矿的铁品位从 63.3% 降低到 59.46%, 铁回收率从 71.11% 升高到 96.81%。这主要是因为高炉灰含有 20.60% 的碳, 高炉灰的比例越高, 焙烧过程还原气氛越强, 铁氧化物被还原的程度越高。由图 8 可知, 团块经过焙烧后, 赤铁矿的衍射峰消失, 磁铁矿的衍射峰变强, 甚至出现了明显的 FeO 的衍射峰, FeO 的产生降低了铁的回收率。此外, 热力学计算结果(图 4~6)表明: 在本试验的氯化离析焙烧过程中, 氯化钾作为固体氯化剂, 能促进铁氧化物转变为 FeCl_3 和 FeCl_2 , 这部分 FeCl_3 和 FeCl_2 会在碳粒表面上被还原和吸附, 从而促进铁矿物和脉石的分离^[14], 强化磁选精矿的铁品位, 这与肖军辉等^[15] 研究结果一致。因此, 当高炉灰质量分数为 80% 时, 磁选精矿的铁品位高达 63.3%, 但铁回收率仅为 71.11%。

此外, 随着高炉灰含量的降低, 还原气氛变弱, FeO 的含量降低, 磁铁矿的含量反而增加, 这强化了磁选精矿的铁回收率。当高炉灰质量分数为 40% 时, Fe_3O_4 的衍射峰强度最高, 此时磁选精矿的铁回收率高达 96.81%。图 8 中, 水浸后的团块中 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ 等矿物的衍射峰消失, 且出现了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰。可见, 烧结灰和高炉灰中的 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ 等矿物也已被还原成了 Fe_3O_4 和 CaO , 这促进了铁矿物的回收。团块焙烧水浸后氯化钾的衍射峰消失, 可见团块中的氯化钾很容易与铁矿物分离。烧结灰含量越高, 氯化钾的含量就越高, 这部分容易脱除的氯化钾也促进了铁矿物与脉石的分离效率。此外, 对于烧结灰和高炉灰中的混合颗粒, 铁矿物的氯化亦能有效促进其与脉石的分离, 这也是烧结灰含量高时铁回收率高的原因。然而随着高炉灰的含量降低, 团块中碳的含量降低, 这可能导致在碳粒上被还原和吸附的铁矿物因为碳消耗完后又

黏附到脉石颗粒上, 特别是对于部分混合颗粒, 这导致磁选精矿的铁品位降低。当团块的碳含量不足(质量分数低于 20%), 其磁化效果略有下降(Fe_3O_4 的衍射峰强度减弱), 这阻碍了铁矿物的回收, 磁选精矿的铁品位和铁回收率分别下降至 57.50% 和 93.15%。

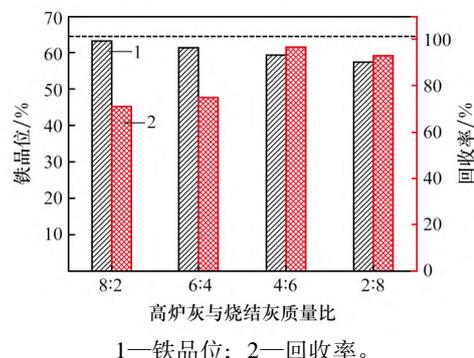
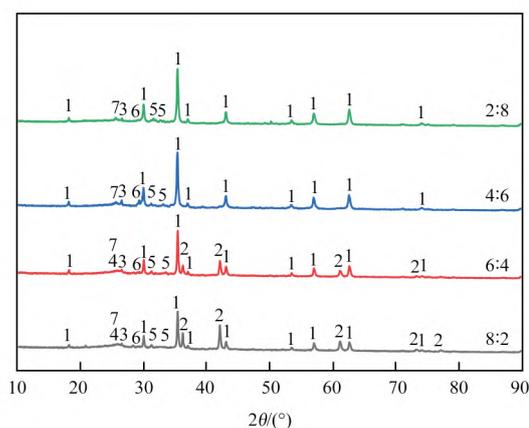


图 7 不同比例高炉灰和烧结灰对磁选精矿的影响 (焙烧温度 800 °C, 焙烧时间 15 min)

Fig. 7 Effect of different proportions of blast furnace dust and sintering dust on magnetic concentrate (roasted at 800 °C for 15 min)



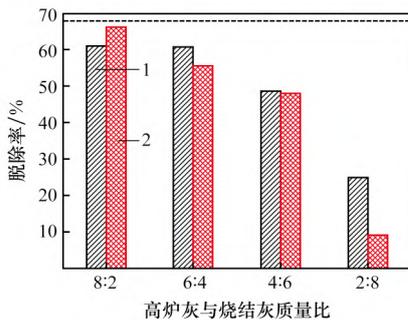
1— Fe_3O_4 ; 2—FeO; 3— SiO_2 ; 4—C; 5— $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 6— CaCO_3 ; 7— K_2SiO_3 。

图 8 不同比例的高炉灰和烧结灰焙烧团块水浸后的 XRD 衍射分析

Fig. 8 XRD patterns of water leached samples with different proportions of blast furnace dust and sintering dust

高炉灰和烧结灰对铅、锌脱除的影响如图 9 所示。由图 9 可知, 当烧结灰质量分数从 20% 升高到 80% 时, 铅、锌的脱除率分别从 61.08% 和 66.32% 下降到 25.00% 和 9.18%。这主要是由于团块中含有大量的碳, 碳和水蒸气发生水煤气反

应,产生的氢被化学吸附在碳粒表面。氢能把焙烧过程中产生的 $ZnCl_2$ 和 $PbCl_2$ 蒸气还原成金属锌和金属铅粒,同时这些铅、锌金属颗粒吸附在碳粒表面。这部分吸附在碳粒上的铅、锌在球磨、磁选过程中能和铁矿物分离。因此,当高炉灰含量较高时,铅、锌的脱除率较高。然而,当高炉灰含量较低时(质量分数低于 40%),焙烧后团块中碳的残留量少(图 8)。当吸附了铅、锌的碳燃烧完后,这部分铅、锌又会黏附到铁矿物和脉石的表面且颗粒非常细小,这阻碍了球磨、磁选过程铅、锌的脱除。因此,随着高炉灰含量的降低,铅、锌的脱除率降低。



1—铅; 2—锌。

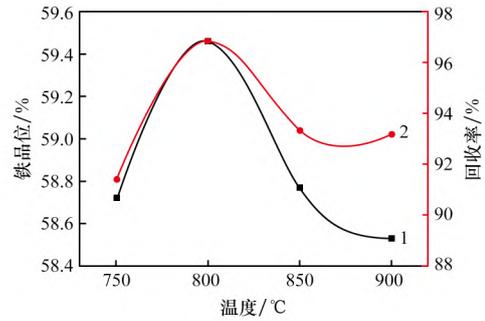
图 9 不同比例的高炉灰和烧结灰对铅、锌脱除率的影响 (焙烧温度 800 °C, 焙烧时间 15 min)

Fig. 9 Effect of different proportions of blast furnace dust and sintering dust on removal rate of zinc and lead (roasted at 800 °C for 15 min)

3.2 焙烧温度的影响

经不同比例高炉灰和烧结灰的影响试验表明,当高炉灰和烧结灰的质量比为 4:6 时,虽然铅、锌的脱除率不是最优,但铁矿物和脉石的分离效果较好。因此,焙烧温度的影响试验时均采用此比例。焙烧温度对磁选精矿的影响如图 10 所示,不同温度下团块水浸后的 XRD 衍射分析如图 11 所示。

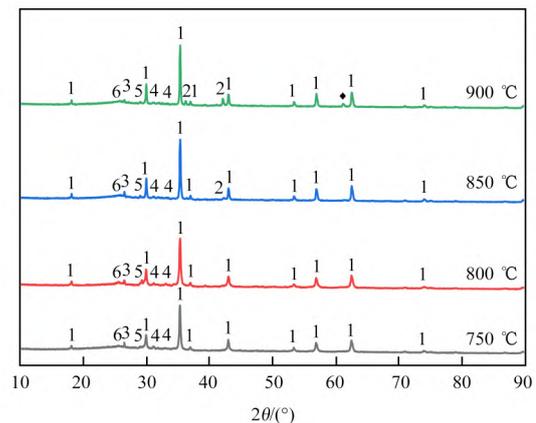
由图 10 可知,当焙烧温度从 750 °C 增加到 800 °C 时,磁选精矿的铁品位和铁回收率分别从 58.72% 和 91.38% 增加到 59.46% 和 96.81%。当温度继续升高到 900 °C 时,磁选精矿的铁品位和铁回收率分别降低至 58.53% 和 93.18%。有研究表明:碳的布多尔反应($C + CO_2 = 2CO$)随着温度升高而增强,高质量浓度的 CO 气体可强化铁氧化



1—铁品位; 2—回收率。

图 10 焙烧温度对磁选精矿的影响(高炉灰和烧结灰质量比为 4:6, 焙烧时间为 15 min)

Fig. 10 Effect of roasting temperature on magnetic concentrate (the ratio of blast furnace dust to sintering dust is 4:6, roasted for 15 min)

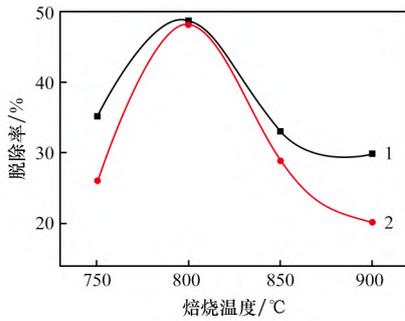


1— Fe_3O_4 ; 2— FeO ; 3— SiO_2 ; 4— $Ca(OH)_2$;
5— $CaCO_3$; 6— K_2SiO_3 。

图 11 不同温度下团块水浸后的 XRD 衍射分析
Fig. 11 XRD analysis of water leached samples with different roasting temperatures

物的还原^[16]; Fe_2O_3 还原到 Fe_3O_4 受化学反应控制,高温有利于加快反应的进行^[17]。可见,高温有利于铁氧化物的还原。由图 11 可知,当焙烧温度从 750 °C 增加到 800 °C 时, Fe_3O_4 的衍射峰增强。当温度升高到 850 °C 时,团块中出现了 FeO 的衍射峰,温度进一步升高到 900 °C, FeO 的衍射峰进一步增强。可见,随着焙烧温度的升高,团块的 Fe_3O_4 的含量增加,这强化了磁选精矿的铁品位和铁回收率。但是当温度高于 800 °C 以后,团块中的铁氧化物出现了过还原(部分 Fe_3O_4 被还原成 FeO),这导致磁选精矿的铁品位和铁回收率略有下降。

焙烧温度对铅、脱除率的影响如图 12 所示。



1—铅; 2—锌。

图 12 焙烧温度对铅、锌脱除率的影响(高炉灰和烧结质量比为 4:6, 焙烧时间为 15 min)

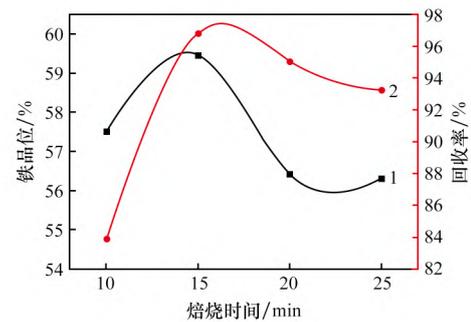
Fig. 12 Effect of roasting temperature on removal rate of lead and zinc (the ratio of blast furnace dust to sintering dust is 4:6, roasted for 15 min)

由图 12 可知, 当焙烧温度从 750 °C 增加到 800 °C 时, 铅、锌的脱除率分别从 35.08% 和 25.93% 增加到 48.73% 和 48.15%。当焙烧温度升高到 900 °C 时, 铅、锌的脱除率分别降低至 29.83% 和 20.16%。结合图 11 可知, 在 750 °C 到 900 °C 温度范围内, 团块中大量的碳已消耗, 这导致在碳粒表面被还原和吸附的铅、锌返回到铁矿物和脉石矿物的表面。可见, 该条件下, 铅、锌的脱除主要依靠球磨、磁选过程中铁矿物和脉石的分离而实现。当焙烧温度为 750 °C 时, 磁选精矿的铁品位和铁回收率均较低。可见, 此时铁矿物和脉石的分离效率较低(图 10), 这导致球磨、磁选后铅、锌的脱除率较低。当温度增加到 800 °C 时, 铁矿物和脉石的分离效率显著增加, 这强化了球磨、磁选后铅、锌与铁矿物的分离效率。此外, 由图 4 和图 6 的热力学计算结果可知, 当有碳存在时, 高温有利于铅、锌的氯化。当焙烧温度从 750 °C 增加到 800 °C 时, 铅、锌的氯化效率增加, 未被还原的铅、锌氯化物可在水浸过程脱除, 这促进了铅、锌的脱除效率。当温度继续增加, 铁矿物和脉石的分离效率显著降低, 且碳的消耗增加, 这阻碍了铅、锌的脱除。

3.3 焙烧时间的影响

焙烧时间对磁选精矿的影响如图 13 所示, 不同焙烧时间下团块水浸后的 XRD 衍射分析如图 14 所示。由图 13 可知, 当焙烧时间从 10 min 增加到 15 min 时, 磁选精矿的铁品位和铁回收率分别从

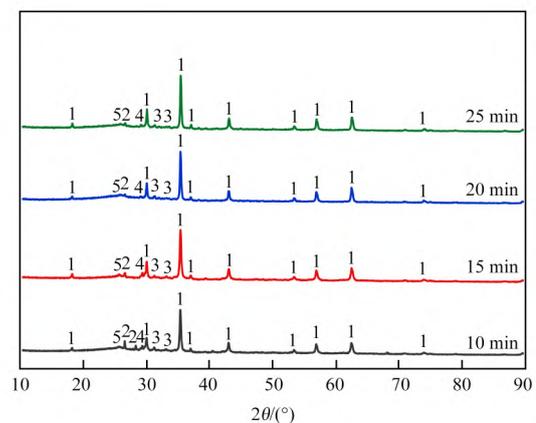
57.50% 和 83.88% 增加到 59.46% 和 96.81%。焙烧时间进一步延长, 磁选精矿的铁品位和铁回收率均有所下降。当焙烧时间为 25 min 时, 磁选精矿的铁品位和铁回收率分别降低至 56.32% 和 93.25%。由图 14 可知, 当焙烧时间从 10 min 增加到 15 min 时, Fe_3O_4 的衍射峰强度增强。可见, 随着焙烧时间的延长, Fe_2O_3 的还原程度增加, 更高含量的 Fe_3O_4 促进了铁矿物和脉石的分离。但是当焙烧时间从 15 min 继续延长, Fe_3O_4 的衍射峰强度减弱。这主要是由于当团块中的碳被消耗完时, 焙烧过程部分 Fe_3O_4 被氧化, 这降低了磁选精矿的铁品位和铁回收率。



1—铁品位; 2—回收率。

图 13 焙烧时间对磁选精矿的影响(高炉灰和烧结灰质量比为 4:6, 焙烧温度为 800 °C)

Fig. 13 Effect of roasting time on magnetic concentrate (the ratio of blast furnace dust to sintering dust is 4:6; roasted at 800 °C)



1— Fe_3O_4 ; 2— SiO_2 ; 3— $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 4— CaCO_3 ;
5— K_2SiO_3 。

图 14 不同焙烧时间下团块水浸后的 XRD 衍射分析
Fig. 14 XRD patterns of water leached samples with different roasting times

焙烧时间对铅、锌脱除率的影响如图 15 所示。由图 15 可知, 当焙烧时间从 10 min 增加到 15 min 时, 铅、锌的脱除率分别从 36.13% 和 40.13% 增加到 48.73% 和 48.15%。当焙烧时间进一步延长至 25 min 时, 铅、锌的脱除率降低至 15.15% 和 14.18%。随着焙烧时间的增加, 铅、锌的氯化率增加, 这促进了水浸过程铅、锌的脱除率。然而, 随着焙烧时间的增加, 碳的消耗也随之增加。结合图 14 可知, 当焙烧时间为 10 min 时, 团块中碳的衍射峰已消失, 这很大程度上阻碍了铅、锌的脱除。可见, 该试验条件下, 由于碳含量不足, 铅、锌的脱除也主要依靠球磨、磁选过程铁矿物和脉石的分离实现。因此, 当焙烧时间从 10 min 增加到 15 min 时, 铁矿物和脉石的分离效果增加以及铅、锌氯化率升高, 促进了铅、锌的脱除。当焙烧时间继续延长, 碳的大量消耗以及铁矿物和脉石的分离效果变差, 铅、锌的脱除率随之降低。

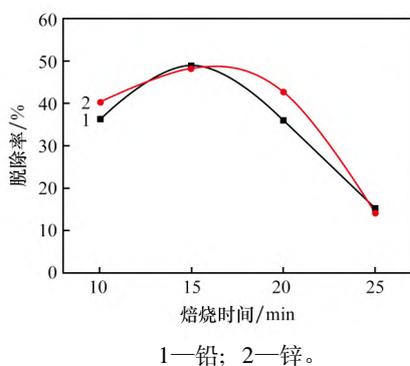


图 15 焙烧时间对铅、锌脱除率的影响(高炉灰和烧结灰质量比为 4:6; 焙烧温度为 800 °C)

Fig. 15 Effect of roasting time on removal rate of lead and zinc (the ratio of blast furnace dust to sintering dust is 4:6; roasted at 800 °C)

4 结 论

(1) 氯化离析焙烧—磁选法是一种处理高炉灰和烧结灰的有效方法。当高炉灰和烧结灰的质量比为 4:6, 焙烧温度为 800 °C, 焙烧时间为 15 min 时, 可获得铁品位为 59.46%、铁回收率为 96.81%、铅、锌脱除率分别为 48.73% 和 48.15% 的磁选精矿。

(2) 氯化离析过程中高炉灰和烧结灰具有良

好的协同作用。烧结灰中的氯化钾可作为氯化剂使得铅、锌和铁矿物发生氯化反应。高炉灰中的碳不仅可作为还原剂将铁氧化物转变成 Fe_3O_4 , 而且还可强化铅、锌和铁矿物的氯化反应。通过高炉灰和烧结灰的协同作用, 可显著促进铁矿物、脉石和铅、锌矿物的分离效率。

参考文献:

- [1] QIAO Z Q, YANG Y Q, YANG T, et al. Separation and recovery of potassium chloride from sintering filtrated dust of ferrous metallurgy by solvent crystallization and the phase equilibrium of quaternary solution system [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111432.
- [2] SHI R M, WU H, LIU H, et al. Roasting and leaching process of iron sulfate to separate zinc and iron from blast furnace dust [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2022, 39(5): 1339–1349.
- [3] 赵贵清, 王万里, 宁晓钧, 等. 高炉布袋灰预研粒对烧结过程的影响 [J]. 烧结球团, 2024, 49(3): 106–113.
ZHAO Guiqing, WANG Wanli, NING Xiaojun, et al. Influence of blast furnace bag ash pregranulation on sintering process [J]. Sintering and Pelletizing, 2024, 49(3): 106–113.
- [4] 王东, 王海波, 吕扬, 等. 烧结机头电除尘灰和脱硫废液的协同资源化利用 [J]. 烧结球团, 2024, 49(1): 106–112.
WANG Dong, WANG Haibo, LÜ Yang, et al. Synergistic resource utilization of electric precipitator dusts and waste desulfate liquor of sintering head [J]. Sintering and Pelletizing, 2024, 49(1): 106–112.
- [5] XIAO X, ZHANG S F, SHER F, et al. A review on recycling and reutilization of blast furnace dust as a secondary resource [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(2): 340–357.
- [6] 尚海霞, 李海铭, 魏汝飞, 等. 钢铁尘泥的利用技术现状及展望 [J]. 钢铁, 2019, 54(3): 9–17.
SHANG Haixia, LI Haiming, WEI Rufeif, et al. Present situation and prospect of iron and steel dust and sludge utilization technology [J]. Iron & Steel, 2019, 54(3): 9–17.

(下转第 142 页)

- [18] 杨光,孙美佳,李宝宽. 铝电解槽排烟管道风量调节数值模拟[J]. 轻金属,2022(6):57-62.
YANG Guang, SUN Meijia, LI Baokuan. Numerical simulation of air volume regulation in exhaust pipe of aluminum reduction cells[J]. Light Metals, 2022(6): 57-62.
- [19] 马广大. 大气污染控制技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
MA Guangda. Technical manual of air pollution control [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [20] MORE A A. Analytical solutions for the Colebrook and White equation and for pressure drop in ideal gas flow in pipes[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(16): 5515-5519.
-
- (上接第 101 页)
- [7] LANZERSTORFER C, BAMBERGER-STRASSMAYR B, PILZ K. Recycling of blast furnace dust in the iron ore sintering process: Investigation of coke breeze substitution and the influence on off-gas emissions[J]. ISIJ International, 2015, 55(4): 758-764.
- [8] 吴胜利,王筱留,张建良. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 北京:冶金工业出版社,2019.
WU Shengli, WANG Xiaoliu, ZHANG Jianliang. Iron and steel metallurgy (ironmaking section) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [9] REDDY P S R, BISWAL S K, DAS B, et al. Recovery of iron and carbon values from iron blast furnace flue dust by beneficiation techniques[J]. Powder Handling and Processing, 1996, 8(2): 139-142.
- [10] 闫永旺,陈义胜,杨燕,等. 从高炉瓦斯灰中分选铁和碳的试验研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2008, 27(1): 15-18.
YAN Yongwang, CHEN Yisheng, YANG Yan, et al. The investigation of sorting iron and carbon from the blast furnace gas ash[J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2008, 27(1): 15-18.
- [11] JU J R, FENG Y L, LI H R, et al. Study of recycling blast furnace dust by magnetization roasting with straw charcoal as reductant[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2022, 58(3): 149265.
- [12] LONG H L, LI H Y, MA P C, et al. Effectiveness of thermal treatment on Pb recovery and Cl removal from sintering dust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123595.
- [13] LONG H L, LI H Y, MA P C, et al. Effectiveness of thermal treatment on Pb recovery and Cl removal from sintering dust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123595.
- [14] 王在谦,唐云,舒聪伟,等. 难选褐铁矿氯化离析焙烧—磁选研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(2): 81-83.
WANG Zaiqian, TANG Yun, SHU Congwei, et al. Study on chloridizing segregation roasting-magnetic separation for refractory limonite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(2): 81-83.
- [15] 肖军辉,张裕书,冯启明,等. 难选赤褐—菱铁矿离析焙烧—弱磁选提铁研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(10): 3573-3579.
XIAO Junhui, ZHANG Yushu, FENG Qiming, et al. Upgrading iron of refractory hematite and limonite-siderite ores using segregation roasting-low intensity magnetic separation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(10): 3573-3579.
- [16] CHEN D, GUO H W, XU J F, et al. Recovery of iron from pyrite cinder containing non-ferrous metals using high-temperature chloridizing-reduction-magnetic separation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 933-942.
- [17] 赵强. 强化褐铁矿磁化焙烧的新工艺及机理研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
ZHAO Qiang. Study of new technique and mechanism of strengthening limonite's magnetizing roasting [D]. Changsha: Central South University, 2010.