

流态化焙烧炉处理赤铁矿渣的研究与应用

陈艳梅 汤凯乐

(长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410019)

[摘要] 本文提出充分利用湿法炼锌产生的赤铁矿渣含铁量高的优点,将赤铁矿渣与硫铁矿混合配料,利用流态化焙烧炉进行焙烧产出铁渣的思路。分析赤铁矿渣和硫铁矿流态化焙烧的机理,对焙烧炉本体、除尘及排渣设备进行局部改造,从而满足锌精矿焙烧炉改烧硫铁矿和赤铁矿渣混合料的工况要求,实现锌系统资源的内部协同。利用焙烧炉处理赤铁矿渣和硫铁矿混合物料,可产出含硫量小于0.5%、含铁量大于55%的铁渣,减少吨锌浸出渣回转窑处理量,节约生产成本,具有较好的经济效益。

[关键词] 硫铁矿; 浸出渣; 锌精矿; 赤铁矿渣; 回转窑

[中图分类号] TF813

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2023)04-0027-04

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.04.006

0 前言

在湿法炼锌过程中,不论常规湿法还是高温高酸浸出或氧气直接浸出技术,都不可避免会产生大量废渣。我国是世界第一电锌冶炼大国,电锌产量超过6000 kt/a,每吨电锌产出浸出渣(各种渣料)0.8~1.0 t,每年浸出渣产量可达4000~5000 kt。锌浸出渣为危险废物,其中的金属大都以硫酸盐形式存在。除了硫酸铅,其他硫酸盐都可以溶于水,重金属离子和硫酸根离子均可随雨水进入地下水中,造成地下水污染。因此,锌浸出渣需通过高温熔炼进行无害化处理,形成性质稳定的不溶于水的玻璃体渣。目前,锌浸出渣的处理方法主要有回转窑挥发法、烟化炉法、澳斯麦特炉法、侧吹熔炼法、搭配锌浸出渣直接炼铅技术等。

国内某企业采用硫化锌精矿焙烧和氧化锌原矿浸出工艺生产电锌,主工艺流程为:硫化锌精矿流态化焙烧脱硫→焙烧矿热酸还原浸出赤铁矿沉渣→浸出液锌粉盐净化→硫酸锌溶液大极板电积提锌→阴极锌熔铸。近年来,随着氧化锌原矿品位和产能降低,某企业电锌产能下降,销售规模及利润均大幅下降。因此,本文充分利用赤铁矿渣含铁量高(≥

47%)的优势,将生产100 kt/a电锌产出的约20 kt/a赤铁矿渣与改造前预定要处理的硫铁矿进行混合配料,利用现有的47 m²流态化焙烧炉焙烧,产出铁渣(含铁量≥55%)外售铁厂,实现锌系统的资源内部协同,减少吨锌浸出渣回转窑处理量,最大程度降本增效,提升企业的整体竞争力。

1 赤铁矿渣与硫铁矿流态化焙烧机理

焙烧炉是把由一定粒度组成的细粒物料层从静止状态进入活动状态。这一转变是在一种完全固定的流体速度即所谓的流态化临界速度 $W_{\text{临界}}$ 下实现的。当流体速度不断增大,并超过此临界速度,流化层的体积增大,细颗粒物料粒子的运动更激烈。在某一个速度即所谓极限速度或带出速度 $W_{\text{带出}}$ 下,流态化层进入悬浮状态,并随流体物料被带出流化室。在 $W_{\text{临界}}$ 和 $W_{\text{带出}}$ 的范围内,流态化层处于稳定状态。因此在实际操作中,焙烧炉操作气流速度 $W_{\text{操作}}$ 介于 $W_{\text{临界}}$ 和 $W_{\text{带出}}$ 之间^[1]。

$$W_{\text{临界}} = \frac{Re_{\text{临界}}\mu}{d_{\text{均}}} \quad (1)$$

式中: $Re_{\text{临界}}$ 为临界雷诺准数; μ 为气体实际温度下的运动黏度,m²/S; $d_{\text{均}}$ 为物料颗粒平均粒度,m。

由式(1)可知, $W_{\text{临界}}$ 与固体粒子直径、固体性质、气体性质有关。

硫铁矿和赤铁矿渣混合入炉料的粒径见表1,其中粒径小于200目的占60%。与锌精矿平均粒径相比,硫铁矿和赤铁矿渣混合物料的粒径更细,其

[收稿日期] 2023-07-10

[作者简介] 陈艳梅(1985—),女,硕士,高级工程师,主要从事重有色金属冶炼的研究与设计工作等。

[引用格式] 陈艳梅,汤凯乐.流态化焙烧炉处理赤铁矿渣的研究与应用[J].绿色矿冶,2023,39(4):27-30.

临界速度约为锌精矿临界速度的 2~3 倍。在同一操作速度下,细料的反应更强烈,向上运动过程中受到的阻力更小,故焙烧炉改烧硫铁矿和赤铁矿渣混

合料后,反应速度更快,停留时间更短,焙烧炉烟气含尘量会更高,床能力(10~18 t/m²·d)是原来(6~8 t/m²·d)的 2~3 倍。

表 1 入炉物料粒径分析

筛分级/目	+60	-60 ~ +80	-80 ~ +100	-100 ~ +120	-120 ~ +140
占比/%	12.04	0.03	4.19	5.31	2.41
筛分级/目	-140 ~ +160	-160 ~ +180	-180 ~ +200	-200	
占比/%	4.80	7.31	6.97	56.99	

同时,焙烧炉处理原料性状发生变化,会引起焙烧流化过程中气-固流化床的不均匀性和不稳定性,特别是处理像硫铁矿这类会发生强放热反应的物质,不正常流态化的出现会造成床层物料的烧结,致使生产过程无法进行。硫铁矿在焙烧过程中首先发生分解,体积膨胀,粒径增大,产生许多细微的裂纹,在氧气的亲和力和 SO₂ 向外逃逸产生的牵引力的作用下,产生空洞。当焙烧炉流化层温度升高时,反应急剧进行,硫铁矿颗粒会发生爆炸反应,最终形成以 Fe₂O₃ 为包壳的小球形烧渣,或形成以 Fe₃O₄ 为基体、以 Fe₂O₃ 为包壳、Fe₂O₃ 柱状晶钉扎在 Fe₃O₄ 基体上的实心硫化铁烧渣^[2]。与此同时,赤铁矿渣中的硫酸盐和水利用焙烧系统的高温条件(1 050 ℃)和剩余热量,可得到有效分解,最终形成以 Fe₂O₃ 为主的焙烧渣。这与锌精矿氧化时生成 ZnO 致密薄膜,焙烧前后粒度只减少 15% 不同^[3]。硫铁矿和赤铁矿渣混合料焙烧产生的焙烧渣和烟尘更细,烟尘率更大。由于焙烧炉操作气流速度 $W_{\text{操作}}$ 介于 $W_{\text{临界}}$ 和 $W_{\text{带出}}$ 之间,排渣溢流口的高度与原料的粒度和风帽气速有关,在风帽气速不变的情况下,为保证床层厚度,流化层的高度也相应提高。

2 现有设备改造及应用

现有锌精矿焙烧炉流化层直径为 7 690 mm,一次扩大型,炉腹角 13°,上部扩大段直径为 9 280 mm,设计有效容积为 848 m³,设计炉气停留时间为 28 s,炉体侧面出高温烟气,风帽为 4 个按整体圆周布置的孔径为 6 mm 的改良型直通风帽,设计小孔气速 20 m/s,硫酸最高产量达到 282 t/d,总转化率平均为 99.775%。但采用硫铁矿和赤铁矿渣焙烧混合料后,由于原料性质发生变化(表 2),需对焙烧炉本体进行局部改造,保证焙烧炉产能与余热锅炉、收尘系统及制酸系统相配套,实现最大限度的设备利旧和减少投资。

表 2 改造前后入炉物料成分表

入炉物料	成分/%					
	Zn	S	Fe	Pb	Cu	SiO ₂
改造前 锌精矿	48.37	32.36	5.84	1.85	0.038	3.15
赤铁渣	1.318	3.691	47.462	1.767	0.035	3.006
改造后 硫铁矿	0.986	39.6	38.553	0.387	0.044	3.749
混合料	1.08	29.376	41.09	0.78	0.041	3.537

由表 2 可知,改造后,入炉赤铁矿渣和硫铁矿混合物料中的含硫量低于 30%,和原来锌精矿含硫量相差不多,在保持现有投料量不变的情况下,配套系统的生产工况和锌精矿生产工况相近,上料系统、炉底风机、余热锅炉、旋风除尘、冷却圆筒和制酸系统可充分利旧。

由于入炉物料(尤其是赤铁矿渣)的粒度变细,焙烧速度快,床能力提高 1 倍以上,需将焙烧炉流化层炉墙的厚度向内增加 845 mm,将流化层直径由 7 690 mm 改为 6 000 mm,并将溢流口高度由 950 mm 提高到 1 300 mm,防止因炉床料层太薄产生死区、沟流等流化态气流短路或其他不稳定问题,以保证改造焙烧炉本体结构后,产品质量满足炼铁入炉原料(含硫量 < 0.5%)的要求,避免硫进入生铁后在热加工时产生“热脆”现象^[4]。

改烧硫铁矿与赤铁矿渣混合料后,烟气含尘量约为 360 g/Nm³,极端情况下焙烧炉不产生焙砂,炉料全部随烟气进入烟尘,进一步加剧烟气中含尘颗粒对余热锅炉对流区换热管的冲刷和磨损,降低旋风收尘器的收尘效率,加重电收尘的负荷,导致制酸净化系统的污酸量大幅增加,厂区水处理系统超负荷运转。为了解决炉膛高度不足导致的炉内烟气停留时间短问题,在焙烧炉与余热锅炉之间新增一个尺寸为 3 500 mm × 9 000 mm 的圆柱体二燃室。增加二燃室,一方面有利于烟尘中夹带的生料继续发生反应,提高产品的品质;另一方面利用重力沉降的

原理,减轻烟气对现有余热锅炉的冲刷及收尘设施的负荷。另外,在二燃室进口管道上增加1台具有氧化锆探头的氧量分析仪,通过控制出口炉气中的氧含量使得炉内保持弱氧化焙烧气氛,控制烧渣颜色为浅黑色,达到铁渣外售要求^[5]。

3 生产中存在问题和改进措施

2022年4月27日,焙烧炉点火一次投料成功。电除尘器接气8h后运行正常,转化器送气8h后,烟气中SO₂浓度达到转化热平衡要求,关闭开工电炉。

装置操作条件为:风量20 921.88 Nm³/h、炉底压力13 kPa、焙烧炉出口O₂浓度1.8%、焙烧温度980℃。试生产期间主要指标见表3。

表3 试生产期间主要生产指标

生产指标	数值
硫酸产量/t·d ⁻¹	245
余热锅炉出口温度/℃	358
2.0 MPa 饱和蒸汽产量/t·h ⁻¹	8.2
电除器进/出口温度/℃	320/290
转化进口SO ₂ 含量/%	99.6
SO ₂ 浓度/mg·m ⁻³	352.8
铁精粉残硫量/%	0.58

在试生产过程中,存在的问题如下:

3.1 入炉混合料水分含量大于12%,配料不均匀

赤铁矿渣含水量约为20%,现场采用抓斗配料,入炉物料中时常发现块状物,造成下料口局部堵塞,流化床不稳定,如不及时人工干预,易造成死炉生产事故。为此,提高配料要求,保证入炉料含水量为8%~10%和均匀性,增加焙烧炉流化层测温热电偶,根据温度指导生产,提高现场作业率。

3.2 现场操作环境差,烟尘无组织排放超标

赤铁矿渣与硫铁矿混合配料的焙尘粒度细、易飞扬,从焙烧炉出口至制酸净化系统入口的各设备接连处(包括冷却圆筒的前后设备连接),都是无组织排放点,现场环境脏、乱、差。

为了解决上述问题,采取以下改进措施:1)保持设备处于负压状态下运行,并在设备连接处设置环集装置;2)在冷却圆筒出口端增设喷淋装置,喷头伸入圆筒内1.8m,以保证混合后的焙烧矿、尘充分增湿,增湿后的铁精粉水分含量控制在15%~18%,以确保不产生扬尘。

3.3 产品残硫量高,产品质量不达标

由表3可知,试生产期间铁精粉残硫量大于

0.5%,焙烧矿、尘销售不畅,经济效益不显著,生产无法继续。为了解决上述问题,采取以下改进措施:1)增加焙烧炉流化层冷却盘管面积,提高流化层焙烧温度至1 050℃,提高脱硫率,保证焙砂残硫量小于0.5%;2)控制入炉矿指铁含量和硫含量之和≥88%,以保证产品的铁含量≥55%,铅含量和铜含量之和≤1.0%,从而减少高温下Pb和Cu生成的低熔点化合物与焙烧矿粘结成团,从而避免焙烧矿的脱硫受阻,降低产品残硫量,同时减少炉内粗颗粒的富集沉降,维持物料的流态化效果,避免排料不畅,炉床恶化。

4 经济效益

经过不断的摸索与改进,目前赤铁矿渣与硫铁矿混合配料后入焙烧炉焙烧,焙烧矿尘的品质可控在含硫量<0.5%、铁含量≥55%,可直接以100元/t的价格外售炼铁厂,相比于赤铁矿渣直接以30元/t的价格外售水泥厂,企业效益直接提升140万元/a。

其次,锌浸出渣的清洁生产和无害化处理是锌冶炼企业需解决的重要问题。目前,该企业主要采用回转窑处理锌浸出渣,而采用赤铁矿渣搭配硫铁矿焙烧炉处理后,实现了自热平衡,每吨电锌产出的需要经回转窑进一步处理的浸出渣由0.8t降低到0.6t,每年总共可减少约20kt浸出渣的处理量,这些浸出渣采用回转窑处理需要消耗焦炭10kt,折合标准煤9 710t,因此可节约生产成本约1 165万元。

最后,采用回转窑处理锌赤铁矿渣,漏风率高,烟量大,SO₂浓度低,无法回收,若直接排放又不能满足环保要求,必须进行脱硫处理。脱硫一般采用碱吸收法或氧化锌烟尘吸收法,碱吸收法产生的副产品销售困难,产生废水,建设投资、生产成本增加;氧化锌作为脱硫吸收剂活性低,脱硫效率较低,生产中易堵塞喷淋头和管道,导致尾气无法稳定达标,而且ZnSO₄产品返回湿法炼锌主系统,影响系统酸水平衡。但采用焙烧炉处理赤铁矿渣,通过调整配料后,渣中的硫可经制酸系统产出硫酸,产量达2 183t/a。按当地硫酸50元/t计,每年可增加经济效益11万元。

5 结束语

在我国有色金属工业转型升级、提质增效,迈入世界有色金属工业强国行列的关键时期,焙烧炉处理赤铁矿渣技术为有色金属行业处置工业废渣(赤

铁矿渣)提供了一条新思路,不仅增加了企业的经济效益,同时也贯彻执行了“创新、协调、绿色、开放、共享”的五大发展理念。对该技术进行推广和实施,能有效提高不可再生资源综合利用水平,减少重金属污染物排放,增强了产业发展的可持续性,实现绿色低碳发展。

[参考文献]

[1] 梅枳,周萍. 有色金属炉窑设计手册[M]. 长沙:中南

大学出版社,2019.

- [2] 徐建林,李元坤,史光大,等. 硫铁矿焙烧及反应过程的初步研究[J]. 矿产综合利用,2012(3):46-48.
- [3] 郭韵,张福建,张栩宁,等. 复杂锌精矿沸腾焙烧的行为研究[J]. 矿产综合利用,2022(4):71-74.
- [4] 刘自亮,杨建平,严浩,等. 湿法炼锌除铁工艺研究[J]. 铜业工程,2020(2):51-54.
- [5] 孙继福. 锌精矿制酸沸腾炉焙烧硫铁矿的生产实践[J]. 硫酸工业,2011(5):21-23.

Research and Application of Hematite Slag Treatment by Fluidized Roasting Furnace

CHEN Yanmei, TANG Kaile

Abstract: This paper put forward the idea of making full use of the advantages of high iron content of hematite slag produced by zinc hydrometallurgy, mixing hematite slag with pyrite, and using fluidized roasting furnace to produce iron slag. The mechanism of fluidized roasting of hematite slag and pyrite was analyzed, and the roasting furnace body, dust removal and slag discharge equipment were partially reformed, so as to meet the working condition requirements of the zinc concentrate roasting furnace to burn the mixture of pyrite and hematite slag, and realize the internal coordination of zinc system resources. The iron slag with sulfur content less than 0.5% and iron content more than 55% can be produced by using roasting furnace to treat the mixture of hematite slag and pyrite, which can reduce the treatment capacity of rotary kiln per ton of zinc leaching slag, save production cost and have good economic benefits.

Key words: pyrite slag; zinc leaching slag; zinc concentrate; hematite slag; rotary kiln

(上接第 21 页)

show that, due to the similar properties of In^{3+} and Fe^{3+} , In^{3+} can partially replace Fe^{3+} to form intergranular compounds and stably enter the slag during the formation of sodium jarosite. Therefore, the higher the content of Fe^{3+} , the higher the indium content of pre-neutralized gypsum slag. When the end-point acidity is less than 10 g/L, Al and Si in the solution are easy to form gel, which react with Ca to form gehlenite precipitation, affecting the sedimentation performance and filtration performance of the slurry. The lower the end-point acidity is, the higher the indium content of gypsum slag is, and the worse the filtration performance is. With the extension of reaction time, the more Fe^{2+} is oxidized to Fe^{3+} in the solution, the more indium is contained in the gypsum slag.

Key words: zinc hydrometallurgy; hematite method; calcium carbonate; pre-neutralization; indium; gypsum slag