

难选锡中矿的氧化球团强度

马雅琳, 尹爱君, 赵 刚

(中南大学 冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 难选锡中矿经高温氯化制得的氯化焙球中各有色金属含量符合要求, 但其抗压强度较低, 达不到高炉炼铁的要求. 为提高氯化焙球的抗压强度, 对难选锡中矿氯化焙球的高温氧化固结进行了研究, 考察了氧化固结温度、恒温时间、气氛和升温速度等对氯化焙球氧化固结时强度的影响, 获得了最佳的固结条件: 温度1 200 ℃, 恒温时间35 min, 氧化气氛中氧的质量分数10%~12%, 升温速度8~9 ℃/min. 在最佳条件下, 获得的氧化焙球中铁的质量分数达40%以上, 其它各有色金属的质量分数分别为: $w(\text{Sn}) < 0.02\%$, $w(\text{Pb}) < 0.02\%$, $w(\text{As}) < 0.05\%$, $w(\text{Zn}) < 0.04\%$, $w(\text{Cu}) < 0.18\%$, 而且氧化焙球的抗压强度达到了1 500 Pa左右, 满足了高炉炼铁的要求.

关键词: 锡中矿; 氯化焙球; 氧化固结; 抗压强度

中图分类号: TF114.11

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2001)04-0363-04

难选锡中矿属于多金属共生矿, 其主要矿物成分以褐铁矿、脉石等为主, 铁品位(质量分数, 下同)达40%~50%, 而锡、铅、砷、锌、铜、镉等有价金属贮存量约占4%~5%, 成分复杂, 结构特殊, 粒径单一, 致密连生, 而且其成分随矿种不同而各有差异, 难以选矿和冶炼.

人们根据锡的氯化物的沸点约为650 ℃左右的特点, 于20世纪20年代就开始了采用氯化挥发法从贫锡矿中生产锡的尝试^[1]. 1942年用卡维特氯化法建设了日处理2 t矿的竖罐氯化蒸馏炉, 但建设费用高, 设备腐蚀严重^[2]. 20世纪70年代前苏联有色金属研究院采用沸腾炉二段法处理含锡3%~5%的贫锡矿, 但因生产成本过高而最终放弃. 美国得克萨斯州冶炼厂曾建立1座工厂, 采用卡尔多竖罐炉进行氯化挥发^[3].

目前, 国内外综合利用难选锡中矿资源的方法有直接浸出法、闪速熔炼法、掺杂炼铁法、磁化焙烧→磁选→球团法、还原焙烧浸出法、低-中温氯化焙烧法、高温氯化焙烧法等^[4,5]. 其中, 中温氯化焙烧法和高温氯化焙烧法已用于工业化生产, 其它方法需要进一步改进和完善.

作者对在同一反应容器内进行难选锡中矿的氯化挥发和氧化固结进行了研究^[6,7], 在此讨论难选锡中矿氯化焙球的高温氧化固结过程.

1 实 验

实验所用锡中矿的主要成分见表1.

这几种矿都是以褐铁矿为主体的多金属共生矿. 根据化学物相分析、X射线衍射相鉴定和电子探针微区检测, 它们成分复杂, 结构特殊, 粒径单一.

为避免原矿粒径单一, 改善粒度组成, 提高成球性, 将粗矿(粒径为75 μm)与细矿(粒径为45 μm)按质量比3:2相混合, 用浓度为0.015 mol/L的氯化钙溶液作为氯化剂, 内配焦粉. 采用配矿方法, 控制一定的混合料碱度, 混合料水分为6%~8%(质量分数, 下同). 为了提高焙球软化温度和改善焙球的冶金性能, 加入少量的添加剂.

表1 实验所用锡中矿的主要化学成分 w/%

原矿	Sn	Pb	As	Zn	Cu
A	1.17	1.42	0.56	0.56	0.14
B	1.96	2.00	1.37	0.58	0.55
C	1.90	2.15	1.06	0.60	0.46
D	3.17	2.18	0.95	0.77	0.29
原矿	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
A	35.92	17.22	2.74	0.62	5.33
B	49.65	3.20	1.33	0.61	2.06
C	49.60	0.80	1.36	0.40	2.18
D	40.33	7.62	2.20	1.23	1.06

收稿日期: 2001-03-05

基金项目: 湖南省科委科研基金资助项目(97JKN2021)

作者简介: 马雅琳(1964-), 女, 湖南桃江人, 中南大学工程师, 从事贫锡矿研究.

在对原矿的配比、粒度的组成、球团碱度的变化、添加剂的选择等进行了多次实验的基础上,通过对焙球中各有色金属的挥发率和抗压强度的测定,得到了如表 2 所示的原料配比,作为实验的试样。

表 2 试样的原料配比 m/g

编号	原矿 A	原矿 B	原矿 C	原矿 D	固定碳
1	90	10	0	0	3.5
2	90	10	0	0	3.5
3	20	15	60	5	3.5
4	20	15	60	5	3.5
5	20	15	60	5	3.5

编号	①	②	③	CaCl ₂	CaO+ SiO ₂
1	0	3	0	0	0.7
2	0	3	7	7	0.7
3	5	3	7	7	0.7
4	0	3	0	0	0.7
5	0	3	7	7	0.7

注: ①、②、③为添加剂^[7]。

原料配好后,经过润湿、混匀和反复捣捏,以增加物料的可塑性。做成直径为 12~14 mm 的湿球团,经低温红外干燥 8~10 h,按一定的干燥制度,在马弗炉内干燥,干球强度达 200~400 Pa。然后,进行氯化焙烧,将干球送入炉膛内径为 60 mm 的卧式管状电炉内高温区,向炉内通入一定成分的还原性气氛,以一定的升温速度升至预定的温度,并在此温度下恒温 35 min,冷却焙球并分析其中各有色金属的含量。最后进行氧化固结,将装有氯化焙球的坩埚送入高温焙烧系统,通过气体检测系统向电炉内通入一定范围的氧化性气氛,以一定的升温速度升至预定的温度,在此温度下恒温 35 min,冷却焙球并检测焙球的抗压强度。

2 锡中矿氯化焙球的氧化固结

虽然氯化焙球中各有色金属残余量符合要求,但焙球的抗压强度较低,达不到高炉炼铁的要求,故需提高焙球的强度。锡中矿氯化焙球的氧化固结受很多因素的影响。随着矿物组成和焙烧制度的不同,将发生不同的氧化固结反应。氯化焙球的矿物组成是由原料成分和焙烧制度所决定的。在原料配比、干燥和氯化焙烧制度等一定时,研究了固结温度、恒温时间、气氛和升温速度等对氯化焙球氧化固结时强度的影响。

2.1 氧化固结温度对球团强度的影响

氧化固结温度对锡中矿氯化焙球的氧化固结过程有较大的影响。它决定球团中氧化反应的速度和进行的完全程度,也影响 Fe₂O₃ 再结晶的形成、发育和长大等。一般说来,在高温下,决定化学反应速度的是气体的扩散速度。气体扩散慢,反应速度慢,反应完全所需时间就长。随着矿物组成、气氛特性、加热速度、高温保持时间的不同,将发生不同的固结反应。而氧化焙球强度的提高和冶金性能的改善,主要取决于合适的固结温度。在焙烧过程中,球团强度的变化能反映其本质的变化。氧化固结温度对球团强度的影响如图 1 所示。

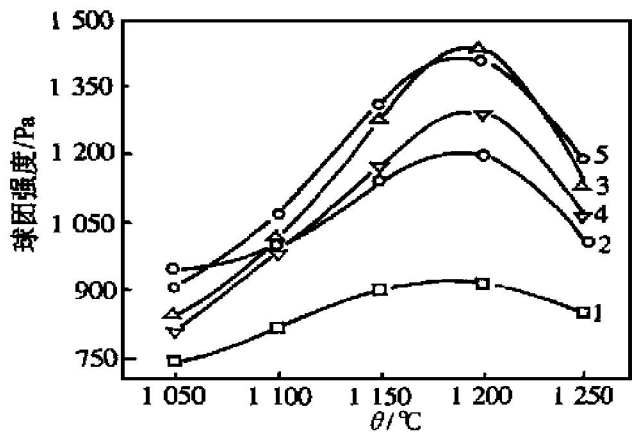


图 1 氧化固结温度 θ 与球团强度的关系

由图 1 可以看出:当温度小于 1200 °C 时,球团强度随温度升高而增加;当温度大于 1200 °C 时,随着温度增加,球团强度反而减小。因此,最合适的焙烧温度为 1200 °C。

2.2 恒温时间对氧化球团强度的影响

在氧化固结过程中,恒温时间直接影响球团内部低铁氧化物的氧化程度,从而影响着氧化焙球的强度。若恒温时间过长,则可能导致球团内部出现软化、粘接现象,从而使球团强度下降。恒温时间与氧化球团强度的关系曲线如图 2 所示。

由图 2 可以看出,当恒温时间从 20 min 延长至 35 min 时,氧化焙球的强度明显增加,球团最高强度达到 1500 Pa 左右;而当恒温时间超过 35 min 时,球团强度有所下降。因此,在氧化固结过程中,当其它焙烧条件一定时,保持恒温时间为 35 min 左右,球团强度较理想。

2.3 气相成分对氧化球团强度的影响

在氧化焙烧过程中,气体介质的特性严重地影

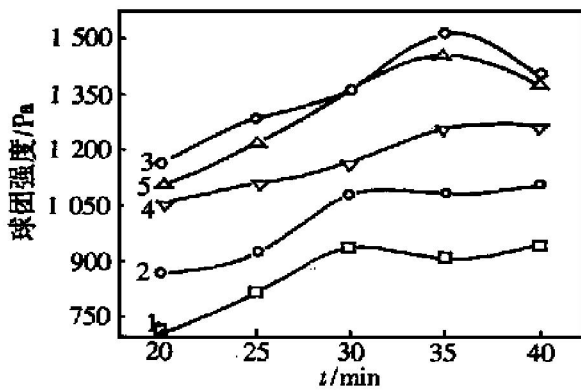


图2 恒温时间 t 与氧化球团强度的关系

响氯化焙球的氧化和固结. 对于以褐铁矿为主体的难选锡中矿, 经过高温还原氯化挥发后的焙球中, 铁的化合物主要为磁铁矿, 而磁铁矿的固结活化能大, 扩散速度小, 反应速度慢. 但是, 磁铁矿被氧化成 Fe_2O_3 后固结的活化能小, 扩散速度大, 反应速度快. 因此, 磁铁矿经过氧化之后, 可以迅速提高质点的迁移速度, 加快质点的再结晶过程. 所以, 能否将磁铁矿尽可能地完全氧化成赤铁矿, 会直接影响氧化焙球的抗压强度. 当气氛中氧的浓度低时, 球团表面和核心之间的氧的浓度梯度小, 扩散的推动力小, 扩散的速度就慢. 这样, 就需要经过很长时间才能将球团核心的磁铁矿完全氧化. 若时间不够, 氧化就不完全, 从而易于形成层状结构, 降低强度. 因此, 选择适宜的氧含量, 可以获得较好的氧化固结效果.

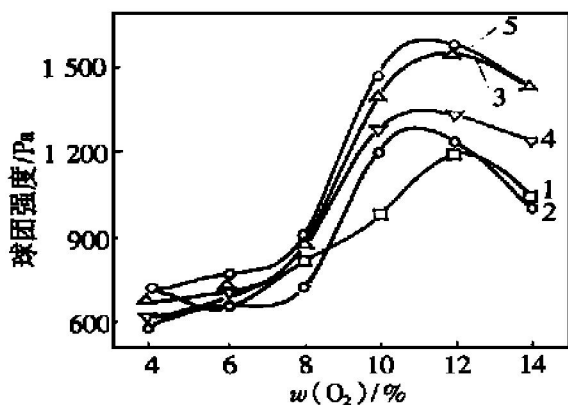


图3 焙球强度与氧含量的关系

但是, 如果气相中氧浓度过高, 氧化反应快而激烈, 会造成焙球孔隙度增大而使强度降低. 可见, 控制适宜的氧含量是很重要的. 在氧化固结时, 应当避免中性气氛和还原性气氛.

在升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、氧化固结温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 及恒温时间为 35 min 的实验条件下, 控制 O_2 含量为 $4\% \sim 14\%$, CO_2 含量为 $3\% \sim 4\%$, 得到的实验结

果见图3.

由图3可知, 当气氛中氧含量低于 10% 时, 焙球抗压强度较低, 这是由于焙球形成层状结构. 当氧含量控制在 $10\% \sim 12\%$ 时, 强度较高且较稳定. 但是, 当氧含量达 14% 时, 强度反而有所下降. 因此, 当其它条件一定时, 控制氧含量为 $10\% \sim 12\%$, 焙球强度较为理想.

2.4 升温速度对氧化球团强度的影响

在氧化焙烧过程中, 升温速度对氯化球团的氧化有一定的影响. 升温速度太快, 则焙球易于熔化而产生液相, 阻碍氧气的渗入, 使球团内部磁铁矿的氧化不完全, 从而使焙球抗压强度较低. 另外, 升温速度过快, 还会造成球团受热不均匀而产生同心裂纹, 亦使球团强度降低.

通以含 $\text{O}_2\ 10\% \sim 12\%$, $\text{CO}_2\ 3\% \sim 4\%$ 的氧化气氛, 在氧化固结温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 及恒温时间为 35 min 的实验条件下, 控制升温速度分别为 $5, 7, 9, 10, 13\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 得到的焙烧强度实验结果见图4. 由图4可知, 当升温速度从 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 提高到 $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 球团强度略有减小; 当升温速度从 $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 提高到 $11\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 球团强度却减小很快. 这是因为当升温速度大于 $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 生球中的磁铁矿来不及完全氧化, 就达到了球团熔化或产生液相的温度, 引起球团局部熔化. 液相包裹球团中未被氧化的磁铁矿颗粒或者填充孔隙而阻碍氧气的渗入, 使氧化进行得不完全, 导致球团形成层状结构, 其表面层由赤铁矿组成, 核心是由 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 包裹着的磁铁矿. 另外, 加热速度过快, 还会造成球团受热不均匀, 使球团的温度梯度过大, 产生差异膨胀而形成裂纹. 这些都使氧化焙球氧化程度下降, 强度下降. 在本实验条件下, 保持 $8 \sim 9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度可以获得较理想的抗压强度.

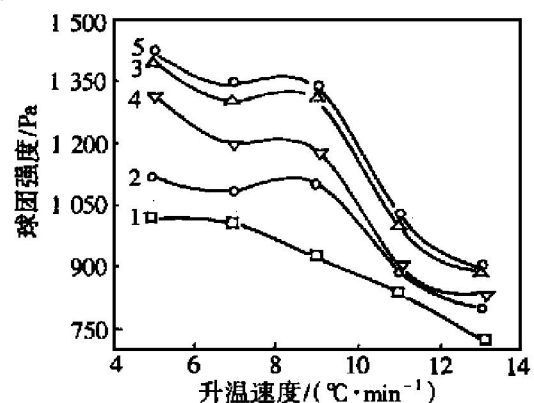


图4 焙球强度与升温速度的关系

3 结 论

a. 锡中矿氯化焙球氧化固结的最佳工艺条件为: 温度 1 200 °C, 恒温时间 35 min, 氧化气氛中氧含量 10% ~ 12%, 升温速度 8~ 9 °C/min.

b. 在最佳条件下获得的氧化焙球中铁含量达 40% 以上, 其它各有色金属的含量分别为: $w(\text{Sn}) < 0.02\%$, $w(\text{Pb}) < 0.02\%$, $w(\text{As}) < 0.05\%$, $w(\text{Zn}) < 0.04\%$, $w(\text{Cu}) < 0.18\%$, 而且氧化焙球的抗压强度达到了 1 500 Pa 左右, 满足了高炉炼铁的要求.

参考文献:

- [1] Liddell D M. Handbook of nonferrous metallurgy[M]. New York: New York Press, 1985.
- [2] 刘 堂. 氯化法处理贫锡矿的发展及前景[J]. 冶金丛刊, 1982, (3): 27-29.
- [3] Mantell C L. Progress in tin metallurgy[J]. J Metals, 1965, 17(5): 33-35.
- [4] 李启之. 国外冶金技术概况[J]. 有色金属, 1970, (7): 20-21.
- [5] 中南工业大学有色冶金系. 氯化冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [6] 马雅琳, 赵 刚, 尹爱君, 等. 锡中矿高温氯化-氧化固结球团的研究[J]. 矿冶工程, 2000, 20(2): 39-41.
- [7] 赵 刚. 难选锡中矿氯化挥发及氧化固结的应用研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程系, 2000.

Compression strength of chloratized roasted and oxidation-solidification pellet of difficult-to-separate tin middling mine

MA Ya lin, YIN Ai jun, ZHAO Gang

(Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The contents of non-ferrous metals in chloratized roasted pellet were perfect, but the compression strength was not up to grade. The oxidation-solidification of chloratized roasted pellet obtained from chloration-volatilization of difficult-to-separate tin middling mine was studied in details, so as to enhance the compression strength. Several parameters such as temperature, the time of constant temperature, atmosphere, the speed of temperature elevation and so on were investigated respectively, and then the optimum conditions were obtained as follows: temperature was 1 200 °C, constant time was 35 min, the content of O₂ in atmosphere was 10% ~ 12% (mass fraction) and the speed was 8~ 9 °C/min. Under the optimum conditions, the content of Fe in the oxidized roasted pellet was more than 40%, the other main non-ferrous metals contents were $w(\text{Sn}) < 0.02\%$, $w(\text{Pb}) < 0.02\%$, $w(\text{As}) < 0.05\%$, $w(\text{Zn}) < 0.04\%$, $w(\text{Cu}) < 0.18\%$, and the average compression strength of oxidized roasted pellet is 1 500 Pa, which could satisfy the needs of blast furnace.

Key words: tin middling mine; chloratized roasted pellet; oxidation-solidification; compression strength