

# 钢铁厂烟尘直接制取低功耗软磁铁氧体

唐谟堂, 彭长宏, 杨声海, 唐朝波

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:**用钢铁厂烟尘、碳酸锰矿及铁屑作原料,经同时浸出、初步除杂、深度净化、共沉淀及铁氧体工艺等步骤,制取了性能优良的低功耗软磁铁氧体产品.实验结果表明:铁、锰和锌的浸出率分别为 88.61%,96.20%和 85.85%;氟化除 Ca 和 Mg 后的净化液中,Ca 和 Mg 的质量浓度分别为 0.003 g/L 和 0.019 g/L,Ca 和 Mg 脱除率分别为 95.00%和 94.86%;经深度净化和共沉淀所得共沉粉杂质元素含量为:Ca 0.041%,Mg 0.078%,Al 0.029%,Si 0.012%;经“直接法”完全可以制备性能接近日本 TDK 公司生产的 PC40 低功耗软磁铁氧体产品性能.

**关键词:**烟尘;软磁材料;铁氧体

中图分类号:TF803.2

文献标识码:A

文章编号:1005-9792(2003)03-0242-03

1976 年,美国环保机构(EPA)制定法律,将钢厂烟尘划归 K061 类物质(有毒的固体废物),要求钢厂对其中的锌、铅等进行回收或钝化处理,致使堆放费用逐年升高<sup>[1,2]</sup>.此后,西方各国、日本、韩国都制订类似法律,可见发达国家对钢厂烟尘的处理研究成为冶金界的热点课题.

目前,采用填埋弃置处理钢铁烟尘对环境造成危害,固化处理不能回收粉尘中的有价金属资源,现有的处理方法——烧结配料是利用有价金属资源的主要途径<sup>[3]</sup>.大部分钢厂烟尘的主要成分为铁和锌,而铁和锌又是锰锌软磁铁氧体的主体成分,如何将其中的 Fe 和 Zn 同时利用,将其加工成市场容量大,产品附加值高的锰锌软磁铁氧体材料尚未见文献报道.在此,作者利用 95110609.0 专利技术<sup>[4]</sup>,将钢铁厂烟尘、碳酸锰矿和铁屑经同时浸出、初步除杂、深度净化、共沉淀和铁氧体工艺等过程,制备磁性接近日本 TDK 公司生产的 PC40 低功耗软磁铁氧体材料.

## 1 原料及工艺流程

### 1.1 原料

钢铁厂烟尘(LSPO)取自涟源钢铁厂,碳酸锰矿(MCO)产自湖南花垣,铁屑(SI)来自中南大学机械工厂,这些原料的化学成分如表 1 所示.

表 1 涟源钢铁厂高炉烟尘、碳酸锰矿、铁屑的化学成分

	Fe	Mn	Zn	Mg
LSPO	26.99	-	14.07	-
MCO	2.33	22.19	-	2.22
SI	85.95	-	-	-

### 1.2 工艺流程

由钢铁厂烟尘直接制取锰锌软磁铁氧体的流程如图 1 所示.

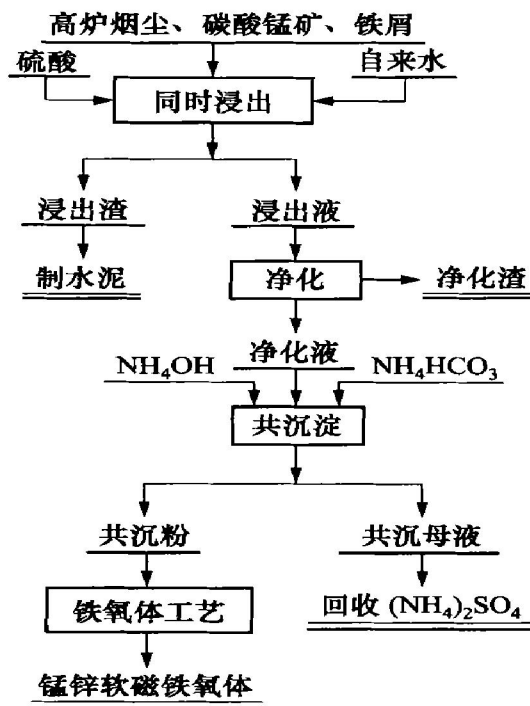


图 1 由钢厂烟尘直接制取锰锌软磁铁氧体流程图

收稿日期:2002-11-18

基金项目:国家“八六三”计划项目(2002AA649220);湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2055)

作者简介:唐谟堂(1942-),男,湖南武冈人,中南大学教授,博士生导师,从事精细冶金、湿法冶金和功能材料“直接法”制备的教学与科研.

## 2 试 验

试验规模为 500 g/次共沉粉, 浸出、净化及共沉淀试验在 10 L 的不锈钢桶内进行, 通过机械搅拌, 电炉盘加热, 调压器控温. 铁氧体工艺经预烧、掺杂球磨、制粒压胚及烧结等过程制成 6 个外径 × 内径 × 高为 25 mm × 15 mm × 10 mm 的样环用于检测磁性能.

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 同时浸出过程

先按  $w(\text{Fe}): w(\text{Mn}): w(\text{Zn}) = 69.20: 23.22: 7.58$  的配方进行配矿计算, 然后根据结果加入相应的铁、锰、锌原料, 按浸出液中含  $\text{Me}^{2+} 1.5 \text{ mol/L}$  确定液固比, 与硫酸理论量的 1.1~1.2 倍在 90~95 °C 下反应 2~4 h, 最终调节  $\text{pH} = 4.5 \sim 5.0$ , 加入絮凝剂 5 min 后过滤, 金属浸出率分别为: Fe 88.61%, Mn 96.20%, Zn 85.85%.

### 3.2 净化过程

净化过程包括氟化除钙镁及深度净化 2 步, 净化试验的浸出液成分如表 2 所示.

表 2 浸出液元素的质量浓度  $\rho / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	Al	Si	Ni
56.0	14.0	15.6	0.004	0.15	0.35	0.004	7.0	0.04
							0.04	0.055

#### 3.2.1 氟化除钙镁试验

$\text{NH}_4\text{F}$  用量、温度、 $\text{pH}$  值及时间等因素对氟化除钙镁的影响见表 3~6.

由表 3~6 可知:  $\text{NH}_4\text{F}$  用量、温度和  $\text{pH}$  值对钙镁的脱除率影响很大, 随着时间的延长, 钙镁的脱除

表 3 氟化铵用量对钙镁脱除率的影响  $\eta / \%$

	$\rho(\text{NH}_4\text{F}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				
	4.445	6.667	8.890	11.112	13.334
Ca	73.33	82.67	90.00	92.67	91.33
Mg	0.00	14.29	42.86	45.71	65.71

注:  $\theta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.3$ ,  $t = 0.5 \text{ h}$ .

表 4 温度对钙镁脱除率的影响  $\eta / \%$

	$\theta / \text{ }^\circ\text{C}$				
	20	60	70	80	90
Ca	46.67	80.00	83.33	82.67	88.00
Mg	0.00	2.86	5.71	5.71	34.29

注:  $\rho(\text{NH}_4\text{F}) = 6.67 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 3.3$ ,  $t = 0.5 \text{ h}$ .

表 5  $\text{pH}$  值对钙镁脱除率的影响  $\eta / \%$

	$\text{pH}$				
	2.5	3.0	3.3	3.5	4.0
Ca	81.33	91.33	91.33	93.33	88.67
Mg	62.86	68.57	72.57	80.00	77.71

注:  $\rho(\text{NH}_4\text{F}) = 6.67 \text{ g/L}$ ,  $\theta = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 0.5 \text{ h}$ .

表 6 时间对钙镁脱除率的影响  $\eta / \%$

	$t / \text{h}$			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Ca	91.33	95.20	96.00	94.67
Mg	72.57	90.57	88.57	86.86

注:  $\rho(\text{NH}_4\text{F}) = 6.67 \text{ g/L}$ ,  $\theta = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.3$ .

率升高, 但达到一定时间后反而降低. 综合各种因素, 确定净化过程的最优条件为: 温度 90 °C, 时间 1.0 h,  $\text{pH} = 3.5$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  质量浓度为 8.89 g/L. 在上述优化条件下, 进行氟化除钙镁综合试验, 净化液中钙、镁含量分别为 0.003 g/L 及 0.019 g/L, 其脱除率分别为 95.00% 及 94.86%.

#### 3.2.2 深度净化试验

深度净化的目的是除去硅及其他有害杂质元素, 在固定共沉条件下, 考察了净化剂(AS)的浓度、 $\text{pH}$  值等因素对共沉粉 Si 含量的影响, 其结果见表 7 和表 8.

表 7 净化剂(AS)浓度对共沉粉 Si 含量的影响

	$w(\text{Si}) / \%$				
	$c(\text{AS}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				
	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5
	0.010 8	0.016 4	0.007 0	0.005 1	0.004 7

注: 室温,  $\text{pH} = 3.3$ ,  $t = 0.5 \text{ h}$ .

表 8  $\text{pH}$  值对共沉粉 Si 含量的影响  $w(\text{Si}) / \%$

	$\text{pH}$				
	1	2	3	4	5
	0.061	0.006 54	0.007 9	0.015	0.034

注: 室温,  $c(\text{AS}) = 2.0 \text{ mol/L}$ ,  $t = 0.5 \text{ h}$ .

由表 7 和表 8 可知: 净化剂浓度对共沉粉中 Si 的含量影响很大, 净化剂浓度越低, Si 的含量也越低, 若净化剂浓度太低, 则铁和锰的直收率将大幅度降低. 因此, 确定最佳净化剂浓度为 2.0 mol/L; 溶液在  $\text{pH}$  值较低时, 共沉粉中 Si 含量低, 但  $\text{pH}$  值过低同样会降低铁、锰或锌的直收率.

综合考虑各影响因素, 确定其最优条件为: 净化剂浓度为 2.0 mol/L,  $\text{pH} = 2.0$ . 在最优化条件下进行了 3 次综合条件试验, 共沉粉中 Si 平均含量为 0.007 5%.

### 3.3 共沉淀试验

共沉淀试验采用文献[5]中的条件, 所得共沉粉成分的质量分数为: Fe 43.3%, Mn 12.89%, Zn 3.38%, Ca 0.041%, Mg 0.078%, Al 0.029%, Si 0.012%, Cu 0.001 6%, Pb 0.004 3%, Ni 0.006 8%, Cd 0.000 18%, K 0.007 1%, Na 0.009 5%, 其质量不亚于用铁屑制得的共沉粉.

### 3.4 铁氧体工艺试验

用以上成分的共沉粉经预烧、掺杂球磨、制粒压胚、真空烧结等步骤制得样环 6 个, 磁性能测定结果见表 9.

表 9 磁性能测试数据

样品编号	$\mu_i$	25 kHz, 200 mT			$P_{CVI} / (kW \cdot m^{-3})$		100 kHz, 200 mT		
		25 °C	60 °C	80 °C	100 °C	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Z <sub>11</sub> T <sub>2</sub> 7	2 774	80.0	-	-	-	437	-	-	-
Z <sub>11</sub> T <sub>2</sub> 8	2 826	80.0	117	174	193	442	654.0	931.0	1 042
Z <sub>11</sub> T <sub>2</sub> 9	2 625	80.0	-	-	-	462	-	-	-
Z <sub>11</sub> T <sub>2</sub> 10	2 645	88.0	13	118	199	449	623.0	900.0	1 026
Z <sub>11</sub> T <sub>2</sub> 11	2 633	87.0	-	-	-	471	-	-	-
Z <sub>11</sub> T <sub>2</sub> 12	2 565	92.0	-	-	-	468	-	-	-
平均	2 678	84.5	115	146	196	455	638.5	915.5	1 034
PC40 <sup>[6]</sup>	2 300±0.25	120.0	80	-	70	600	450.0	-	500

注<sup>[6]</sup>: 该指标为日本 TDK 公司 PC40 产品技术指标.

由表 9 可知: 各样环磁性能检测结果, 除高温功耗高出日本 TDK 公司产品标准 1 倍外, 其他均符合要求. 欲使全部性能指标合格, 铁氧体工艺尚需完善.

## 4 结 论

a. 通过配矿计算和同时浸出, 主成分分配比可控制在误差范围内.

b. 当温度为 90 °C 和氟化剂用量为每升浸出液 8.89 g 时, 钙、镁脱除率分别为 95.00% 及 94.86%.

c. 深度净化条件是净化剂浓度为 2.0 mol/L, pH = 2. 在此条件下, 共沉粉中 Si 的平均含量为 0.0075%.

d. 由钢铁厂高炉烟尘可直接制备低功耗软磁铁氧体材料, 其磁性能指标接近于日本 TDK 公司生产的相应档次铁氧体产品性能.

## 参考文献:

[1] Takewaki M, Ojima Y, Kaikake A. Recent operation of EAF dusts treatment at sumitomo shisaka works[A]. First international conference on processing materials for properties[C]. USA: The Minerals Metals & Materials Society, 1993: 787-790.

[2] 许亚华. 电炉粉尘的处理和综合利用[J]. 钢铁, 1996, 31(6): 66-69.

[3] Dempsey C R, Opppolet E T. Incineration of hazardous waste: a critical review update [J]. Air & Waste, 1993, 43(1): 25-63.

[4] 唐谟堂, 黄小忠, 鲁君乐. 一种制取磁性材料的新方法[P]. 中国专利: 95110609.0, 1996-08-19.

[5] 黄小忠, 唐谟堂. 由软锰矿、闪锌矿和铁屑直接制取锰锌铁氧体软磁材料新工艺研究[J]. 中国锰业, 1996, 14(1): 42-44.

[6] 李克文, 刘 剑, 胡 滨. 软磁铁氧体的标准化及标准体系[J]. 磁性材料与器件, 1990, 30(2): 47-55.

# Low function loss soft magnetic ferrite materials made directly from steel plant dust

TANG Mo-tang, PENG Chang-hong, YANG Sheng-hai, TANG Chao-bo

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

**Abstract:** Soft magnetic ferrite was prepared with raw materials from steel plant dust, manganese carbonate ore and scrap iron by the reaction of simultaneous leaching, deep purification, coprecipitation and ferrite techniques. Experimental results demonstrated that the leaching rate of Fe, Mn, Zn was 86.61%, 96.20% and 85.88% respectively; the concentration of Ca and Mg was 0.003 g/L and 0.019 g/L respectively through the removing reaction of Mg and Ca by NH<sub>4</sub>F. Coprecipitation powder was obtained after deep purification and coprecipitation reaction, the amount of impurity content of the coprecipitation powder is Ca 0.041%, Mg 0.078%, Al 0.029%, Si 0.012% respectively. The ferrite technology also confirms that soft magnetic ferrite products made by direct method could nearly be equated with PC40 made by Japan TDK Company.

**Key words:** dust; soft magnetic materials; ferrite