



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 119433112 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202510018292.X

(22) 申请日 2025.01.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 119433112 A

(43) 申请公布日 2025.02.14

(73) 专利权人 中南大学
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号
专利权人 铜陵有色金属集团股份有限公司
铜冠冶化分公司

(72) 发明人 苏子键 王天宝 张元波 马轲
李文波 姜涛 徐洁书 李光辉
李秋雨 徐鑫 胡童民 李守龙
易靖 陈华 蒋智栋 郭起杰

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114
专利代理师 张伟

(51) Int.Cl.
G21B 3/02 (2006.01)
G22B 1/243 (2006.01)
G22B 1/20 (2006.01)
G22B 1/02 (2006.01)
G22B 1/11 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102242254 A, 2011.11.16
CN 105112647 A, 2015.12.02

审查员 周耀

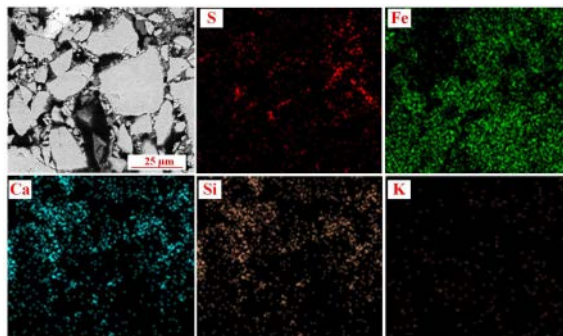
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高硫铁精矿球团脱硫剂及强化高硫铁精矿球团脱硫的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高硫铁精矿球团脱硫剂及强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,属于铁矿球团生产技术领域。高硫铁精矿球团脱硫剂包括过氧化物粉末、直接还原铁粉灰尘和二氧化锰粉末,脱硫剂参与含硫铁矿造球,所得生球依次经过鼓风干燥、预热和焙烧,得到成品球团。该方法利用脱硫剂可以显著加快高硫铁精矿球团在干燥预热过程的脱硫效率,同时去掉抽风干燥可避免球团干燥时大量吸附SO₂而在球团表面形成硫酸盐外壳导致球团强度降低的技术问题。该方法操作方法的简单、生产成本低、环境友好,满足工业化生产要求。



1. 一种强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,其特征在于:将脱硫剂与含硫铁精矿及粘结剂混合造球,所得生球采用链篦机-回转窑体系依次进行鼓风干燥、预热I、预热II和焙烧,即得成品球团矿;

所述脱硫剂的质量占脱硫剂与含硫铁精矿及粘结剂总质量的1.0~2.5%;

所述鼓风干燥的条件为:温度为360°C~500°C,时间为7min~10min;

所述预热I的条件为:温度为620°C~700°C,时间为3.0min~4.0min;

所述预热II的条件为:温度为920°C~950°C,时间为4.0min~5.5min;

所述焙烧的条件为:温度为1250°C~1280°C,时间为10min~20min;

所述脱硫剂由以下质量百分比组分组成:

直接还原铁粉灰尘85~93%;

过氧化钙粉末5~10%;

二氧化锰粉末2~5%。

2. 根据权利要求1所述的一种强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,其特征在于:

所述直接还原铁粉灰尘的Fe质量含量为50~80%, SiO_2 质量含量为1.5~2.5%。

3. 根据权利要求1所述的一种强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,其特征在于:

所述直接还原铁粉灰尘、所述过氧化钙粉末和所述二氧化锰粉末的粒度均满足-10 μm 粒级的质量占比在90%以上。

4. 根据权利要求1所述的一种强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,其特征在于:

所述粘结剂为膨润土,其TFe质量含量为2.0%~3.5%, SiO_2 含量为50%~56%。

一种高硫铁精矿球团脱硫剂及强化高硫铁精矿球团脱硫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱硫剂,特别涉及一种高硫铁精矿球团脱硫剂,还涉及一种利用脱硫剂强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,属于铁矿球团生产技术领域。

背景技术

[0002] 随着钢铁工业的发展,对铁精矿的需求量越来越大,但高品位铁精矿储量逐渐下降。众多钢铁企业将复杂矿大规模利用作为未来发展的主要方向,其中就包括高硫铁精矿。

[0003] 高硫铁精矿是一种硫含量较高的铁精矿,其中硫元素以黄铁矿/磁黄铁矿的形式赋存在铁精矿内。高硫铁精矿球团生产过程中,黄铁矿/磁黄铁矿大部分在预热段快速分解并释放出 SO_2 ,并进入烟气内。然而,当球团内高硫铁精矿比例过高的情况下,需提高球团在干燥预热段的脱硫率。此外,利用链篦机-回转窑工艺或带式焙烧机工艺生产球团矿时,通常利用预热II的高温烟气作为热源在抽干段对球团矿进行干燥。因此,在鼓风干燥段未完全干燥的生球,在抽干段继续干燥脱水,使球团完全干燥。而利用来自预热II的高温烟气对球团进行抽风干燥时,烟气内的 SO_2 迅速与水汽结合生成 H_2SO_4 ,从而进一步与球团表层的碱金属化合物反应,形成一层硫酸盐沉淀在球团内部。当球团进入回转窑时,易分解的硫酸盐迅速分解降低球团表层强度,球团运动摩擦过程中导致球团表层粉末脱落,从而导致回转窑内结圈严重。

发明内容

[0004] 针对高硫铁精矿在生产球团矿过程中存在的预热干燥段脱硫效率低和 SO_2 循环富集导致的球团质量下降以及导致回转窑内结圈严重等技术问题。

[0005] 本发明的第一个目的是在于提供一种高硫铁精矿球团脱硫剂,该脱硫剂能够强化高硫精矿球团在干燥预热段的脱硫效率,降低铁矿球团中的硫含量,改善其冶金性能。

[0006] 本发明的第二个目的是在于提供一种强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,该方法通过在高硫铁精矿球团中使用脱硫剂强化其脱硫,同时通过优化球团干燥工序,通过取消抽风干燥段来避免生球在抽风干燥过程中吸附烟气中的 SO_2 ,从而可以防止球团表面形成硫酸盐外壳,达到提升球团矿的质量以及防止回转窑内结圈的目的。

[0007] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种高硫铁精矿球团脱硫剂,其由以下质量百分比组分组成:直接还原铁粉灰尘85~93%;过氧化钙粉末5~10%;二氧化锰粉末2~5%。

[0008] 本发明的脱硫剂中过氧化钙粉末、直接还原铁粉灰尘和二氧化锰粉末在氧化焙烧过程中,通过各组分之间发生的复杂氧化放热以增加高硫铁精矿球团内部温度场,同时催化促使高硫铁精矿球团内部的黄铁矿/磁黄铁矿加快转化实现脱硫,从而大大提高脱硫效率,同时直接还原铁粉灰尘的引入还可以增加高硫铁精矿球团的铁品位,避免脱硫剂引入后导致铁矿球团铁品位降低的技术问题。

[0009] 本发明的高硫铁精矿球团脱硫剂以直接还原铁粉灰尘作为主要组分,而过氧化钙

粉末和二氧化锰粉末作为次要组分,主要是为了提高硫铁矿球团脱硫效率的同时,以保证铁矿球团较高的铁品位。

[0010] 作为一个优选的方案,所述直接还原铁粉尘的Fe质量含量为50~80%, SiO_2 质量含量为1.5~2.5%。直接还原铁粉尘具有较高的Fe含量,将其作为脱硫剂的主要组分不会降低铁矿球团的铁品位。

[0011] 作为一个优选的方案,所述直接还原铁粉尘、所述过氧化钙粉末和所述二氧化锰粉末的粒度均满足-10 μm 粒级的质量占比在90%以上。脱硫剂中各成分保持较细粒度,可以保证不会降低生球强度,并在球团内均匀分布,更好地发挥脱硫效果。

[0012] 本发明还提供了一种强化高硫铁矿球团脱硫的方法,该方法是将所述脱硫剂与含硫铁矿及粘结剂混合造球,所得生球采用链篦机-回转窑体系依次进行鼓风干燥、预热I、预热II和焙烧,即得成品球团矿。

[0013] 本发明提供的强化高硫铁矿球团脱硫的方法,一方面,在球团中引入了特殊的脱硫剂,能够促进生球在干燥预热过程中深度脱硫,另一方面,取消抽风干燥段,鼓风干燥的球团直接进入预热段,使得二氧化硫集中在预热段脱除,且避免预热段高浓度二氧化硫烟气循环进入抽风干燥过程使得 SO_2 在球团表面的富集,从而提升了球团矿的质量,避免了回转窑内结圈。

[0014] 作为一个优选的方案,所述脱硫剂的质量占脱硫剂与含硫铁矿及粘结剂总质量的1.0~2.5%。脱硫剂配入量较高时,可提升高硫铁矿的脱硫效率,但会降低球团的铁品位。因此,适宜的配入量,可以同时保证高硫铁矿球团的脱硫效率及铁品位。

[0015] 作为一个优选的方案,所述含硫铁矿的TFe质量含量为58%~66%,硫质量含量为0.5~1.5%。

[0016] 作为一个优选的方案,所述粘结剂为膨润土,其TFe质量含量为2.0%~3.5%, SiO_2 含量为50%~56%。优选采用膨润土作为粘结剂,能够提高生球的成型性能和均匀性,优化其在干燥和焙烧过程中的表现,通过控制膨润土成分,能够进一步提升球团的抗压强度和耐高温性能。

[0017] 作为一个优选的方案,所述鼓风干燥的条件为:温度为360°C~500°C,时间为7min~10min。鼓风干燥过程中适当提高了干燥温度和延长了干燥时间,能够确保生球在取消抽风干燥的前提下仍然能够充分干燥,避免在后续预热过程中因未干燥生球吸附 SO_2 而导致表面硫酸盐富集问题,从而提升球团矿的质量和冶金性能。

[0018] 作为一个优选的方案,所述预热I的条件为:温度为620°C~700°C,时间为3.0min~4.0min。作为一个优选的方案,所述预热II的条件为:温度为920°C~950°C,时间为4.0min~5.5min。预热I和预热II的温度梯级递增,避免球团爆裂,且使得二氧化硫主要集中在预热II排放,特别是通过对预热阶段温度和时间的精准控制,确保球团在焙烧前均匀受热,减少 SO_2 的表面富集,保证成品球团矿的高抗压强度和低还原膨胀率。

[0019] 作为一个优选的方案,所述焙烧的条件为:温度为1250°C~1280°C,时间为10min~20min。

[0020] 相对于现有技术,本发明的技术方案带来的有益技术效果:

[0021] 1) 本发明提供的脱硫剂,能够在不降低球团铁品位的基础上,增加干燥预热段球团的脱硫效率。

[0022] 2) 本发明提供的强化高硫铁精矿球团脱硫的方法,通过使用特殊的脱硫剂以及取消传统抽风干燥设计,以及优化鼓风干燥、预热的温度及时间等条件,能够确保生球在干燥和预热过程中受热均匀,减少了SO₂在表面的富集,有效提升了成品球团的强度,降低了SO₂对设备和环境的影响。

[0023] 3) 本发明提供的强化高硫铁精矿球团脱硫的方法降低了设备复杂性和维护成本,同时操作流程易于实施,具有较高的生产效率和经济效益,适合大规模工业化应用。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例3制备的预热球团的SEM图谱;从图中可以看出当高硫铁精矿球团使用1.5%脱硫剂及在干燥工艺中通过去掉抽风干燥段后的球团内的S含量元素分布较低,说明预热球团脱硫较彻底,仅少量的S元素与碱金属结合在一起,而残留在预热球团内部。

[0025] 图2为本发明对比实施例2制备的预热球团的SEM图谱,从图中可以看出脱硫剂配入量为0.5%时,可以明显的看到大量的S元素与Fe元素结合在一起,说明高硫铁精矿球团内的黄铁矿/磁黄铁矿氧化分解效率低。

具体实施方式

[0026] 以下实施例旨在进一步说明本发明内容,而不是限制本发明权利要求的保护范围。

[0027] 以下实施例及对比实施例中:所述CaO₂试剂和MnO₂试剂均可有市场购买,纯度>98.8%。直接还原铁灰尘的Fe含量为61%,SiO₂含量为2.3%;CaO₂试剂、MnO₂试剂和直接还原铁灰尘粒度均满足-10μm粒级的质量占比为93%。高硫铁精矿的成分为TFe为64.34%,SiO₂为1.65%,CaO为2.04%,MgO为1.64%,Al₂O₃为1.02%,S为0.84%,Na₂O为0.09%,K₂O为0.10%,膨润土的成分为SiO₂为55.95%,CaO为2.58%,MgO为0.41%,Al₂O₃为1.45%,Na₂O为2.36%,K₂O为0.74%,TFe 质量含量为3.0%。

[0028] 以下具体实施例中,球团热处理过程采用链篦机-回转窑体系,具体球团生产过程为:脱硫剂、高硫铁矿和膨润土通过皮带运送到混料仓,经过充分混匀后,在圆盘造球机造球并通过外加水控制生球的水分含量为8%,得到生球。然后,将生球进入链篦机内经过鼓风干燥段获得完全干燥的球团,干燥球团直接到预热I和预热II进行预热,最后进入回转窑内进行焙烧。

[0029] 实施例1:

[0030] 高硫铁精矿、膨润土和脱硫剂(直接还原铁粉灰尘:过氧化钙粉末:二氧化锰粉末=90:7:3)按重量比为97:2.0:1.0。

[0031] 鼓风干燥的温度为360°C,时间为7min。

[0032] 预热I的温度为680°C,时间为3min。

[0033] 预热II的温度为950°C,时间为4.6min。

[0034] 焙烧的温度为1260°C,时间为13min。

[0035] 所得预热球表层S含量为0.57%,内层S含量为0.54%,成品球团抗压强度为2400N,S含量为0.002%。

[0036] 实施例2:

- [0037] 高硫铁精矿、膨润土和脱硫剂(直接还原铁粉灰尘:过氧化钙粉末:二氧化锰粉末=90:7:3)按重量比为97:2.0:1.0。
- [0038] 鼓风干燥的温度为420℃,干燥时间为7min。
- [0039] 预热I的温度为660℃,时间为3.5min。
- [0040] 预热II的温度为940℃,时间为5.0min。
- [0041] 焙烧的温度为1250℃,时间为15min。
- [0042] 所得预热球团表层S含量为0.21%,内层S含量为0.10%,成品球团抗压强度为2550N,S含量为0.008%。
- [0043] 实施例3:
- [0044] 高硫铁精矿、膨润土和脱硫剂(直接还原铁粉灰尘:过氧化钙粉末:二氧化锰粉末=85:10:5)按重量比96.5:2.0:1.5。
- [0045] 鼓风干燥的温度为500℃,时间为8min。
- [0046] 预热I的温度为680℃,时间为3min。
- [0047] 预热II的温度为950℃,时间为4.6min。
- [0048] 焙烧的温度为1260℃,时间为13min。
- [0049] 所得预热球团表层S含量为0.20%,内层S含量为0.24%,成品球团抗压强度为2501N,S含量为0.013%。
- [0050] 实施例4:
- [0051] 高硫铁精矿、膨润土和脱硫剂(直接还原铁粉灰尘:过氧化钙粉末:二氧化锰粉末=90:7:3)按重量比96:1.5:2.5。
- [0052] 鼓风干燥的温度为450℃,时间为10min。
- [0053] 预热I的温度为680℃,时间为3min。
- [0054] 预热II的温度为950℃,时间为4.6min。
- [0055] 焙烧的温度为1250℃,时间为20min。
- [0056] 所得预热球团表层S含量为0.26%,内层S含量为0.22%,成品球团抗压强度为2446 N,S含量为0.015%,铁品位为63.52%。
- [0057] 对比实施例 1:
- [0058] 与实施例1相比,唯一区别在于:在调整鼓风干燥参数的同时,设置抽风干燥。具体是:鼓风干燥的温度为310℃,时间为3.4min,抽风干燥的温度为400℃,时间为5min,抽风干燥的热风来源于预热二段。
- [0059] 其他操作和条件控制参照实施例1。
- [0060] 所得预热球表层S含量为0.92%,内层S含量为0.62%,成品球团抗压强度为2100 N,S含量为0.015%。
- [0061] 与实施例1相比,增加抽风干燥段工艺后,预热球团表层硫含量迅速增加,球团强度降低300N,不利于球团的氧化固结。
- [0062] 对比实施例2:
- [0063] 与实施例2的唯一区别在于:高硫铁精矿、膨润土和脱硫剂(直接还原铁粉灰尘:过氧化钙粉末:二氧化锰粉末=90:7:3)按重量比为97.5:2.0:0.5。其他操作和条件控制参照实施例2。

[0064] 所得预热球团表层S含量为 0.43%,内层S含量为 0.36%,成品球团抗压强度为 2294 N,S含量为 0.012%。

[0065] 与实施例2相比,其他工艺条件相同,只是脱硫剂的添加量降低0.5%,预热球内部S含量增加0.26%,成品球团矿强度降低256N。因此,脱硫剂添加量较低不利于预热球脱硫,并且降低球团强度。

[0066] 对比实施例3:

[0067] 与实施例3的唯一区别在于:鼓风干燥段的温度为340°C,时间为8 min。其他操作和条件控制参照实施例3。

[0068] 所得预热球团表层S含量为0.46%,内层S含量为0.49%,成品球团抗压强度为 2265N,S含量为0.016%。与实施例3相比,鼓干温度降低后,预热球团内层硫含量增加0.25%,球团强度降低236N。较低的干燥温度不利于球团脱硫,导致脱硫延后,影响球团氧化效率。

[0069] 对比实施例4:

[0070] 与实施例4的唯一区别在于:鼓风干燥的温度为450°C,时间为4 min。其他操作和条件控制参照实施例4。

[0071] 所得预热球团表层S含量为0.39%,内层S含量为0.37%,成品球团抗压强度为2187 N,S含量为0.021%。

[0072] 与实施例4相比,鼓风干燥时间缩短后,预热球团内层硫含量增加0.15%,球团强度降低259N。较短的干燥时间降低降低干燥的脱硫率,导致预热段快速脱硫,不利于球团的氧化固结。

[0073] 对比实施例5:

[0074] 与实施例4的唯一区别在于:高硫铁精矿、膨润土和脱硫剂(直接还原铁粉灰尘:过氧化钙粉末:二氧化锰粉末=80:15:5)按重量比96:1.5:2.5。其他操作和条件控制参照实施例4。

[0075] 所得预热球团表层S含量为0.37%,内层S含量为0.52%,成品球团抗压强度为2237 N,S含量为0.015%,铁品位为62.14%。

[0076] 与实施例4相比,脱硫剂中还原铁粉灰尘配入量降低,预热球团的内层硫含量增加 3.0%,球团强度降低209N,铁品位下降1.38%。脱硫剂较低的还原铁粉灰尘及较高的过氧化钙配入量,影响球团内全铁含量及氧化固结,导致球团铁品位和强度降低。

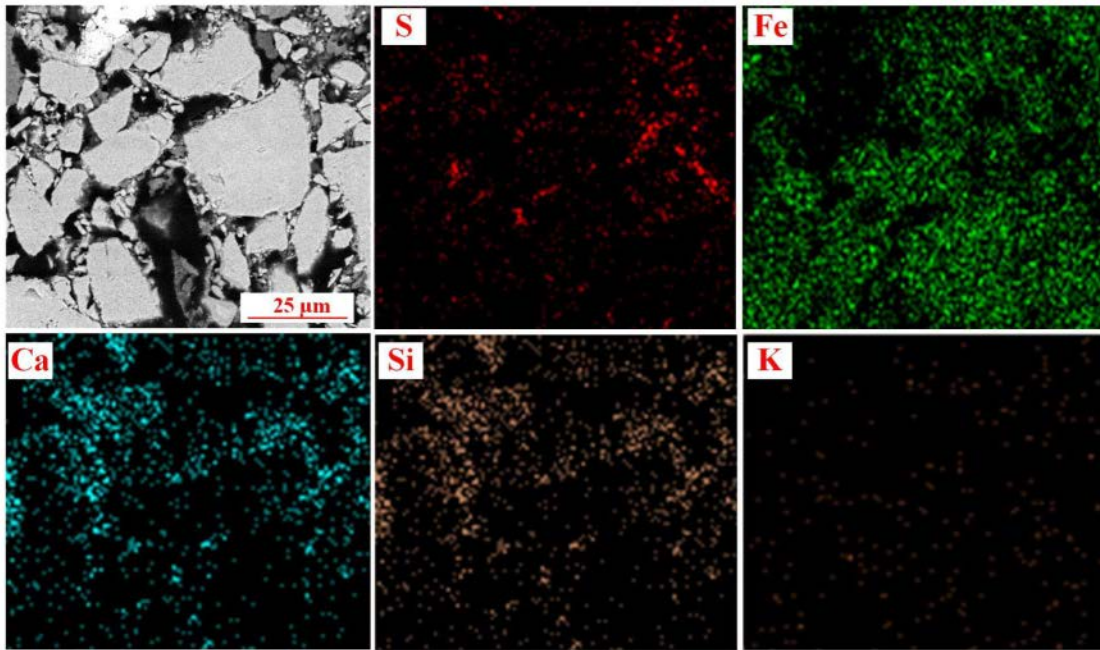


图1

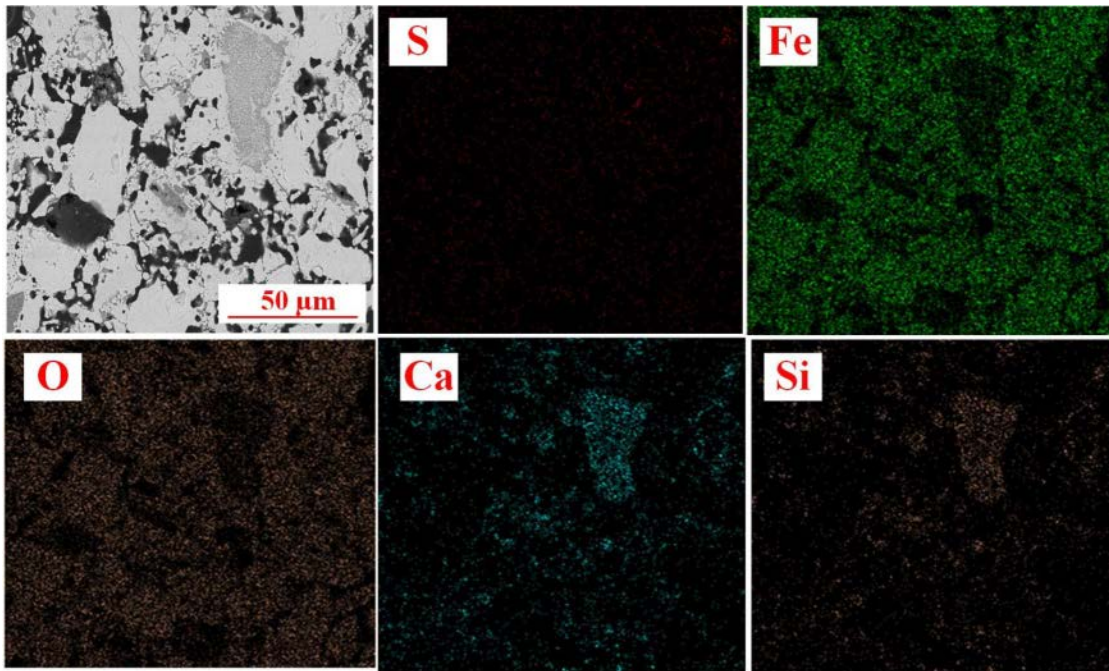


图2