

转底炉直接还原工艺处理天青石的试验研究

段东平^{1,2} 韩宏亮² 苑 鹏³

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 3. 河北联合大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘 要: 在掌握天青石理化特性的基础上, 进行了天青石碳热还原热力学分析, 并通过模拟转底炉直接还原工艺, 开展了天青石含碳球团还原的试验研究。试验结果表明, 转底炉直接还原工艺处理天青石是可行的, 在还原温度为 1 200 ℃、C/O 原子比为 0.8、恒温时间为 20 min 的条件下, 天青石中 SrSO_4 的转化率能够达到 95% 以上, 而且天青石精矿的利用率接近 100%。为合理高效地利用天青石资源奠定理论基础和技术依据。

关键词: 天青石; 转底炉; 直接还原

中图分类号: TF55

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)01-0027-05

1 引 言

锶盐产品是重要的无机工业原料, 被广泛应用于电子、合金、超导材料等领域, 而天青石则是生产锶盐的主要原料。中国是天青石储量极为丰富的国家之一, 约占世界总储量的 50%, 已探明的天青石矿床主要分布在青海、重庆、湖北、江苏、四川、云南、新疆等地, 其中, 青海省的锶储量最多, 锶资源量(天青石)在 2×10^7 t 以上, 占全国总储量的 80%^[1-2]。然而, 我国天青石矿品位(以 SrSO_4 计)并不高, 需要对其进行选矿才能进一步应用^[3-4]。

选矿后的天青石精矿, 工业上主要采用碳还原法^[5]制备锶盐产品, 即先将天青石中的 SrSO_4 还原成可溶性的 SrS , 然后进行水浸、除杂、碳化等工艺生产锶盐, 该方法具有工艺设备简单、产品质量稳定等优点。但目前均是采用回转窑或流化床工艺对天青石进行处理, 大量原料随烟气溢出, 存在着还原效果差、回收率低、成本高、经济效益差等缺点。而转底炉工艺

具有还原速度快、产品性能优、操作灵活、环保等特点^[6-8], 且炉料与炉衬之间相对静止, 对入炉球团的强度要求不高, 在处理天青石方面具有独特的优势。

基于此, 本研究在掌握天青石理化特性的基础上, 进行天青石碳热还原热力学分析, 通过模拟转底炉直接还原工艺, 进行不同温度、配碳量、恒温时间的天青石含碳球团还原试验研究。

2 试验原料及流程

2.1 试验原料

试验所用的天青石精矿和无烟煤的主要成分如表 1 和表 2 所示, 天青石精矿的矿物组成分析结果如图 1 所示。从主要成分和矿物组成可以看出, 试验所用天青石精矿的可分解矿物主要由 SrSO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 和 BaSO_4 组成, 并含有少量的 SiO_2 。所选用无烟煤的固定碳较高, 达到 82% 以上, 其灰分为 10.98%, 挥发分为 6.75%, 硫含量为 0.50%。

收稿日期: 2013-12-17

作者简介: 段东平(1968-), 男, 博士, 研究员。现主要从事盐湖资源开发研究工作。

表 1 天青石精矿的化学成分

Table 1 The chemical composition of celestite		w/%			
	SrSO ₄	CaSO ₄	CaCO ₃	SiO ₂	BaSO ₄
天青石精矿	67.55	14.11	12.32	2.53	1.44

表 2 还原剂的工业分析

Table 2 The industrial analysis of the reductant		w/%			
	固定碳	挥发分	灰分	S	P
无烟煤	82.37	6.75	10.98	0.50	0.03

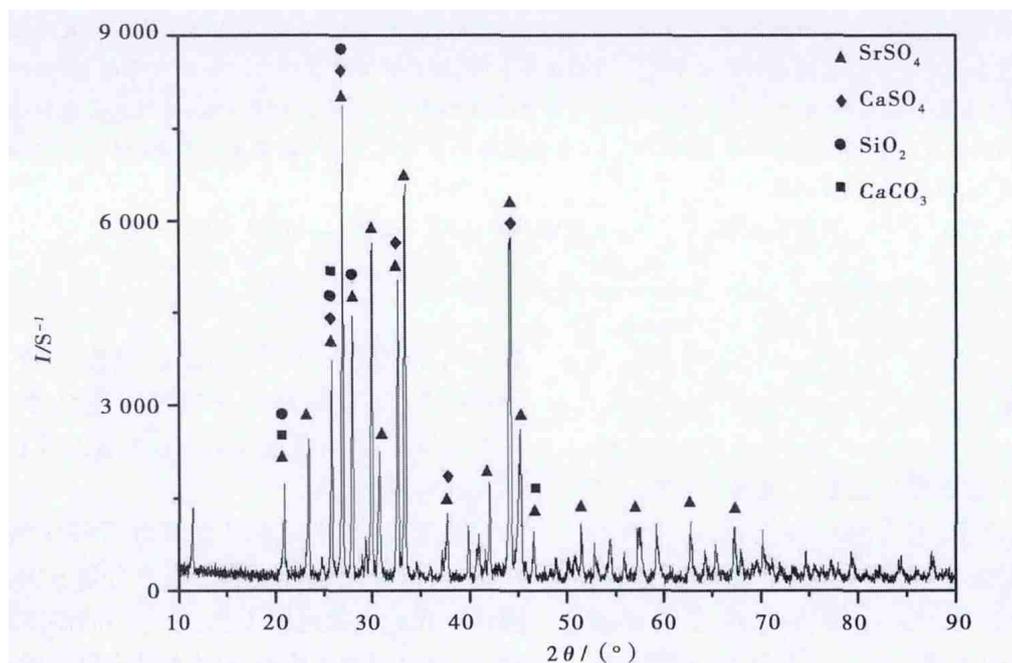


图 1 天青石的矿物组成

Fig. 1 The mineral composition of celestite

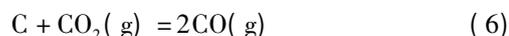
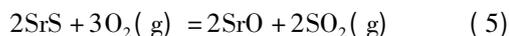
2.2 试验流程

将磨细(-100 目以下) 和干燥后的天青石精矿和无烟煤按照一定的 C/O 原子比例混合, 待混匀后加入 8% 的水分润湿, 并进行充分的混匀, 用压机压制成直径为 20 mm、厚度为 15 mm 的团块, 干燥后用于试验。

将天青石含碳球团装进石墨坩埚内, 放进箱式气氛电阻炉中。在保护性气氛条件下, 进行不同温度、恒温时间和配碳量条件下天青石含碳球团还原试验研究。还原温度分别为 800、1 000、1 200、1 300 °C; 恒温时间分别为 5、10、20 和 30 min; C/O 分别为 0.6、0.8、1.0 和 1.2。

3 天青石碳热还原热力学分析

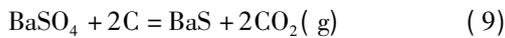
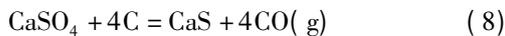
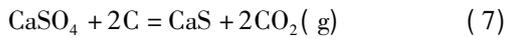
天青石碳热还原过程的热力学分析, 主要是围绕 SrSO₄ 还原成 SrS 环节进行的。所涉及到的主要反应如下。



通过对上述反应的“ $T - \Delta G$ ”的计算可知, 在 283 °C 左右, (1) 反应即可发生, 说明在低温区, SrSO₄ 还原成 SrS 的途径为 (1) 反应; 随着温

度的升高,在492℃左右时,发生(2)反应。与此同时,该反应有还原性气体CO生成,与SrSO₄接触即可发生(3)反应,促进SrS的生成。可见,在高温区SrSO₄还原成SrS主要依靠这两步反应实现。随着反应的进行,若反应体系中有O₂的存在,则还原出来的SrS会被氧化性气体氧化为SrSO₄或SrO,造成产率降低;但当温度达到700℃以上时,发生碳的气化反应(6),(1)、(3)反应中产生的CO₂在有过量碳的条件下,可在高温区转化成CO气体参与到(3)反应中去,还原出更多的SrS,提高铈的收得率^[9]。

然而,天青石精矿中除含有SrSO₄外,还含有一定量的CaSO₄和少量的BaSO₄,在碳热还原过程中这些杂质的反应也是不容忽视的。



由上述反应的“ $T - \Delta G$ ”理论计算值可知,(7)反应在213℃左右即可发生,比(1)反应的起始温度低70℃;而且(8)反应在455℃左右发生,大约比(2)反应开始温度低40℃;(9)反应起始温度在304℃左右,(10)反应起始温度在502℃左右,这两个反应起始温度均高于

CaSO₄和SrSO₄碳热还原反应的起始温度。

从热力学角度来看,在500℃以上时,SrSO₄、CaSO₄和BaSO₄的还原反应均可发生;但还原过程中保持还原性气氛或保护性气氛是十分必要的,从而避免转化成的SrS被再度氧化,致使产率下降;同时,配料时适当添加过量的还原剂,即提高配碳量,以产生更多的CO气体,对维持反应的顺利进行起到很大的作用。

4 天青石精矿还原试验研究

在掌握天青石理化特性和天青石碳热还原热力学的基础上,通过模拟转底炉直接还原工艺,在不同温度、配碳量、恒温时间条件下进行了天青石还原试验研究,探讨还原温度、配碳量、恒温时间等对天青石还原的影响。

4.1 还原温度的影响

在C/O为1.0、恒温时间为10 min的条件下,对天青石含碳球团在800、1 000、1 200、1 300℃进行了还原试验研究,还原后SrSO₄到SrS的转化率如表3所示,1 200℃还原后试样的矿物组成如图2所示。

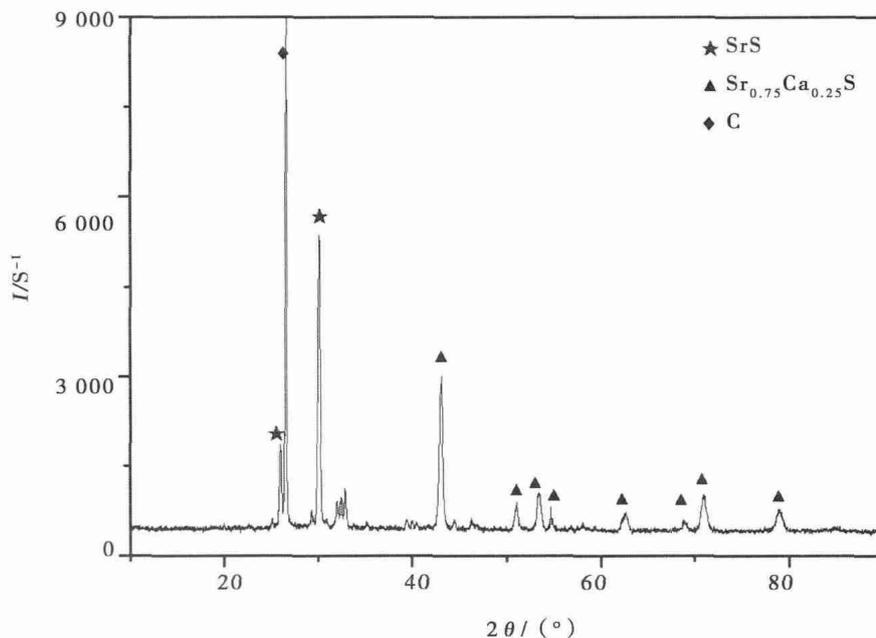


图2 1 200℃还原后试样的矿物组成

Fig.2 The mineral composition of sample

表 3 不同温度下 SrSO_4 的转化率

Table 3 Conversion rate of SrSO_4 at different temperature /%				
	800℃	1 000℃	1 200℃	1 300℃
转化率	34.52	66.75	90.52	92.24

从试验结果可以看出,随着温度的升高,天青石中 SrSO_4 的转化率显著提高。还原温度为 800℃ 时,转化率还不到 35%;当还原温度为 1 000℃ 时,转化率为 67% 左右;而当还原温度为 1 200℃ 时,转化率达到 90% 以上;但再提高还原温度,转化率变化很小,当温度提高到 1 300℃ 时,转化率仅提高了两个百分点左右。从热力学分析来看,500℃ 时 SrSO_4 就能够还原成 SrS ,但受动力学条件限制,还原反应很慢。因此,比较适宜的天青石含碳球团还原温

度应高于 1 200℃。

此外,从 1 200℃ 还原后试样的矿物组成可以看出,此时的 SrSO_4 均已经还原成了 SrS 和 $\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}$ 。

4.2 配碳量的影响

在 1 200℃,恒温时间为 10 min, C/O 分别为 0.6、0.8、1.0 和 1.2 的条件下对天青石含碳球团进行了还原试验研究,不同配碳量下还原后 SrSO_4 的转化率如表 4 所示。

表 4 不同 C/O 比下 SrSO_4 的转化率

Table 4 Conversion rate of SrSO_4 at different C/O ratio /%				
	0.6	0.8	1.0	1.2
转化率	68.42	90.18	90.52	91.24

从试验结果可以看出,随着 C/O 比的增加,天青石中 SrSO_4 的转化率提高。当 C/O 比为 0.6 时,由于配碳量较少, SrSO_4 还原情况较差,转化率较低;当 C/O 比提高到 0.8 时, SrSO_4 的转化率提高到了 90% 以上,但继续提高 C/O 比,转化率的提高幅度很小。因此,对于天青石含碳球团来说,比较适宜的 C/O 比为

0.8 左右。

4.3 恒温时间的影响

在温度为 1 200℃,C/O 为 0.8,恒温时间分别为 5 min、10 min、20 min 和 30 min 的条件下进行了天青石含碳球团的还原试验研究,不同恒温时间下 SrSO_4 的转化率如表 5 所示。

表 5 不同恒温时间下 SrSO_4 的转化率

Table 5 Conversion rate of SrSO_4 at different holding times /%				
	5 min	10 min	20 min	30 min
转化率	83.34	90.18	95.83	97.06

随着恒温时间的延长,天青石中 SrSO_4 的转化率逐渐提高。当恒温时间为 5 min 时,转化率为 83.34%,而当恒温时间为 20 min 时,转化率则达到了 95.83%,随后继续延长恒温时间,则转化率提高幅度很小。根据试验结果,在 1 200℃ 和 C/O 为 0.8 的条件下,比较适宜的天青石含碳球团恒温时间为 20 min。

5 结 论

1) 试验所用天青石精矿主要由 SrSO_4 、 CaSO_4 、 BaSO_4 和 CaCO_3 等可分解矿物组成,并含有少量的 SiO_2 ; SrSO_4 含量相对较高,达到 67.55%。

2) 从热力学角度来看,在 500℃ 以上时,

SrSO_4 、 CaSO_4 和 BaSO_4 的还原反应均可发生,但为了反应的顺利进行,保护性气氛和适当过量的还原剂配加量是十分必要的。

3) 转底炉直接还原工艺处理天青石是可行的。通过试验研究,适宜的工艺参数为还原温度 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 、C/O 比 0.8、恒温时间 20 min,在此条件下天青石中 SrSO_4 的转化率能够达到 95% 以上,原料的利用率接近 100%。

参考文献:

- [1] 王俊卿. 青海省锶资源的开发与利用[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 15-161.
- [2] 刘建民, 段东平, 钟莉, 等. 高纯碳酸锶清洁生产国内外研究进展[J]. 盐湖研究, 2013, 21(2): 66-72.
- [3] 乌云, 王少青. 碳酸锶的研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2008(7): 5-7.
- [4] Güler T, Akdemir Ü. Statistical evaluation of flotation and entrainment behavior of an artificial ore[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22(1): 199-205.
- [5] 梁开玉, 赵静波, 杨文清. 碳还原法制高纯度碳酸锶的生产工艺研究[J]. 渝州大学学报(自然科学版), 2001, 18(4): 6-12.
- [6] 许海川, 周和敏, 齐渊洪. 转底炉处理钢厂固废工艺的工程化及其生产实践[J]. 钢铁, 2012, 47(3): 89-93.
- [7] Duan D, Han H. Mechanisms of iron nugget forming in rotary hearth furnace process at low temperature[C]//6th International Congress on the Science and Technology of Iron-making, 2012: 10.
- [8] Han H, Duan D. Dephosphorization technology of high phosphorus oolitic hematite by rotary hearth furnace iron nugget process[C]//6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, 2012: 10.
- [9] 孟君, 刘够生, 王丽娟, 等. 碳还原硫酸锶反应的热力学分析[J]. 无机盐工业, 2009, 41(3): 28-31.

Experiment Research on Direct Reduction of Celestine by Rotary Hearth Furnace Process

DUAN Dong-ping^{1, 2}, HAN Hong-liang², YUAN Peng³

(1. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: In this study, physical, chemical and microscopic characteristics of celestine were investigated firstly. Then the thermodynamic analysis of celestine reduction was discussed. And the experiments of celestine-carbon-containing pellets used in rotary hearth furnace process were studied. The results showed that it is feasible to deal with celestine by rotary hearth furnace direct reduction process. When the temperature is $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, C/O is 0.8 and holding times is 20 min, the conversion rate of SrSO_4 in celestine is above 95%, the utilization rate of Celestine is nearly 100%. This study can provide theoretical and technical basis on economical and rational use of celestine.

Key words: Celestine; Rotary hearth furnace; Direct reduction