

烧结气化脱磷理论 与实践

Theory and Practice of Gasificating Dephosphorization
in Sintering Process

● 张 伟 邢宏伟 田铁磊 王 辉 著



冶 金 工 业 出 版 社
www.cnmip.com.cn

烧结气化脱磷理论与实践

Theory and Practice of Gasificating Dephosphorization
in Sintering Process

张 伟 邢宏伟 田铁磊 王 辉 著

冶金工业出版社

2016

内 容 提 要

本书是作者及其课题组近年来在高磷铁矿资源造块领域理论与实践成果的总结, 主要包括: 国内外铁矿资源利用现状、高磷铁矿石、高磷钢渣的基础性能、气化脱磷热力学、气化脱磷动力学、脱磷剂对脱磷率的影响、影响气化脱磷的工艺条件、其他气化脱磷方法研究。本书的研究成果对烧结气化脱磷剂开发、促进高磷铁矿石开发和高磷钢渣再利用具有重要的参考意义。

本书可作为铁矿粉造块领域研究人员、技术人员和管理决策人员的重要参考书, 也可作为高等院校相关专业研究生、本科生的教学参考书, 还可作为从事烧结添加剂、脱磷剂开发的科研院所和企业技术人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

烧结气化脱磷理论与实践/张伟等著. —北京: 冶金工业出版社, 2016. 5

ISBN 978-7-5024-7267-2

I. ①烧… II. ①张… III. ①炼铁—烧结—脱磷—研究
IV. ①TF5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 149722 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 刘小峰 李维科 美术编辑 吕欣童 版式设计 吕欣童

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7267-2

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2016 年 5 月第 1 版, 2016 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 9.25 印张; 182 千字; 138 页

39.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

随着我国经济的发展，粗钢产量急剧上升，2014 年和 2015 年我国粗钢产量均超过 8 亿吨，是全球最大的钢铁生产国和钢材出口国，钢产量、出口量在全球均占有举足轻重的地位。我国钢产量提高的同时，对铁矿石的消耗也不断增加，由于我国优质铁矿资源较少，铁矿石品位较低，导致铁矿石进口依存度高。据统计，2014 年全球铁矿石贸易量的 74% 主要源于我国进口，占铁矿石需求总量的 78.5%。为进一步降低生产成本，应在源头方面进一步压缩矿石的成本，因而开发利用价格较低、杂质含量较高及高储存量的复合共生铁矿石已成为提高企业竞争力、解决我国钢铁企业过度依赖于进口矿问题的当务之急。

高磷鲕状赤铁矿的储量约占我国铁矿资源储量的 1/9，平均铁品位超过 40%，是比较理想的高品位铁矿资源，但由于磷含量较高、结构复杂而难以大规模直接应用于烧结生产。我国的高磷鲕状赤铁矿包括“宣龙式”和“宁乡式”两种类型。“宁乡式”赤铁矿广泛分布在湘、鄂、赣、川、滇、黔、桂诸省区以及甘南地区，已探明储量达 37.2 亿吨，占全国沉积铁矿探明储量的 73.5%，常常与石英、黏土等脉石矿物以胶结物形式共生，常呈现鲕状结构。“宣龙式”鲕状赤铁矿主要分布在河北宣化一带，以赤铁矿、菱铁矿和褐铁矿为主，脉石矿物主要为石英和绿泥石等，以鲕状或豆状结构存在。高磷鲕状赤铁矿的磷含量普遍高于 1%，有的甚至高于 3%，超过钢铁工业铁矿石含磷量的标准。

鲕状结构的赤铁矿目前被认为是国内外最难选的铁矿石类型，其独特的矿物结构需进行超细磨处理才能进行选取，而目前的磁选与浮

选设备却难以有效回收超细磨处理后 $10\mu\text{m}$ 以下的微细铁矿物, 因此通过强磁选、弱磁选、重选和浮选工艺很难获得满意的指标, 且经选矿处理后的精矿粉的磷含量仍比较高, 不能作为烧结矿或球团矿的原料, 因此该类型铁矿石资源基本未被开发利用。但由于我国可开采利用的铁矿石资源连年减少, 为了降低对进口矿石的依赖度, 提高我国对国际铁矿石定价的话语权, 因此对高磷赤铁矿的研究与利用日益引起关注。

在钢铁企业炼钢过程中产生的钢渣经过多次厂内循环烧结利用后导致磷含量过高, 而无法在厂内消化利用, 因此高磷钢渣如何进一步在烧结生产中有效利用已成为目前诸多钢铁企业关注的技术难题。

本书是作者及课题组成员对高磷铁矿石和高磷钢渣用于铁矿粉造块理论研究和实践的成果总结。课题组成员通过大量的实验室实验和热力学与动力学计算等理论研究, 开发了烧结脱磷剂和高磷铁矿烧结脱磷的技术, 为烧结生产使用较高磷含量的铁矿资源、降低选矿药剂消耗和减少二次处理造成的环境污染提供了基础和理论支撑。本书主要内容涉及高磷铁矿石及高磷钢渣的基础性能、气化脱磷热力学与动力学、烧结脱磷剂开发与影响气化脱磷的工艺条件、小球烧结气化脱磷技术、含碳球团气化脱磷技术及微波气化脱磷技术等理论和实验研究成果。

本书各章节的主要内容如下:

第1章重点介绍了我国钢铁行业工业现状、国内外铁矿石的资源分布现状、国内外高磷矿及高磷钢渣研究现状、高磷矿脱磷研究现状、钢渣脱磷研究现状等内容。

第2章主要包括高磷铁矿石的物相组成及显微结构、比表面积和孔结构、烧结基础特性、差热-热重性能、烧结性能, 以及高磷钢渣的理化性能、烧结性能等内容。

第3章主要包括碳热还原气化脱磷热力学、脱磷剂种类选择及热

力学分析、气化脱磷优势区图、气化脱磷率的计算等内容。

第4章主要包括气化脱磷的动力学理论基础、动力学实验、实验结果分析与计算等内容。

第5章重点研究了单一及复合脱磷剂对气化脱磷率的影响规律。单一脱磷剂影响包括含碳原料及配碳量的影响、 CaCl_2 的影响；复合脱磷剂影响包括 CaCl_2 与 MO 配比的影响、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 与 CaCl_2 配比的影响、 SiC 与 Na_2CO_3 配比的影响、 SiC 与 Na_2SO_4 配比的影响等内容。

第6章主要研究了影响高磷赤铁矿气化脱磷的关键因素，如配碳量、碱度、矿石粒度、温度等；影响高磷钢渣气化脱磷的关键因素，如配碳量、碱度、磷含量、温度等。

第7章主要介绍了小球烧结气化脱磷技术、含碳球团气化脱磷技术、微波烧结气化脱磷技术等有关研究内容。

以上研究得到了国家自然科学基金（51274081）、教育部重点项目基金（210019）、河北省科技厅计划（10215615D）、河北省自然科学基金-钢铁联合基金（E2011209045）、河北省人才工程培养经费（冀人社函[2013] 141号，2013-4）等多项课题的资助，并与企业合作开展了部分工业试验，取得了令人满意的效果。通过本书相关课题研究培养研究生6人，发表学术研究论文近20篇。

参与本书撰写的主要作者是河北省“巨人计划”创新团队的骨干成员，长期从事冶金节能与资源综合利用、炼铁及原料预处理等方面的研究工作。近年来先后承担本领域的国家科技支撑计划重点项目、“973”前期专项、国家自然科学基金、教育部重点计划、河北省科技厅计划和企业委托课题多项；有关成果先后获国家科技进步二等奖1项，河北省科技进步一等奖1项、三等奖1项，河北省冶金行业科技进步一等奖1项、三等奖1项，河北省优秀教学成果一等奖1项。

参与本书编写工作的还有刘卫星老师、李东亮博士、刘帆、付俊凯、王晓远、刘振超、杨文康等。在课题和实验研究过程中，

张玉柱教授、李运刚教授、李杰博士、杨爱民博士等给予了无私帮助和指导。值本书出版之际，作者仅向多年来为本课题组作出重要贡献，并在课题和实验过程中给予帮助和指导、在本书完成过程中参与讨论和修改，从而使本书内容得以进一步丰富和完善的合作伙伴和有关人员，一并致以深深的谢意！

由于作者水平所限，书中疏漏之处恳请读者批评指正。

作 者

2016年3月于华北理工大学

目 录

1 国内外铁矿资源利用现状	1
1.1 我国钢铁行业工业现状	1
1.1.1 我国钢铁工业的发展	1
1.1.2 我国钢铁行业的困境	1
1.2 国内外铁矿石资源分布现状	2
1.2.1 世界铁矿石资源现状	2
1.2.2 我国钢铁企业铁矿石供应现状	4
1.2.3 我国复合共生矿及冶金再生资源利用现状	4
1.3 国内外高磷矿及高磷钢渣研究现状	11
1.3.1 高磷矿及高磷钢渣理化性能研究现状	11
1.3.2 高磷矿及高磷钢渣烧结特性研究现状	13
1.4 高磷矿脱磷研究现状	14
1.4.1 选矿法脱磷	14
1.4.2 化学法脱磷	16
1.4.3 微生物脱磷	17
1.4.4 还原法脱磷	17
1.4.5 微波法脱磷	19
1.5 钢渣脱磷研究现状	20
1.5.1 浮选法脱磷	21
1.5.2 磁选法脱磷	21
1.5.3 还原法脱磷	21
参考文献	26
2 高磷铁矿石、高磷钢渣的基础性能	31
2.1 高磷铁矿石物相组成与显微结构	31
2.1.1 高磷铁矿石的化学成分	31
2.1.2 高磷铁矿石的矿物组成	31
2.1.3 高磷赤铁矿的显微结构	33

2.2 高磷铁矿石比表面积和孔结构	34
2.3 高磷铁矿烧结基础特性	36
2.3.1 高磷铁矿同化性能分析	36
2.3.2 高磷铁矿流动性能分析	38
2.4 高磷铁矿石差热-热重性能分析	40
2.4.1 四种矿粉的热重分析	40
2.4.2 四种矿粉的差热分析	41
2.4.3 碱度对高磷矿的差热-热重影响分析	42
2.4.4 碱度对南非矿粉的差热-热重影响分析	43
2.5 高磷铁矿烧结性能	44
2.5.1 原料及燃料化学成分	44
2.5.2 烧结实验配比方案	45
2.5.3 烧结实验结果及分析	45
2.6 高磷钢渣理化性能	47
2.6.1 高磷钢渣的化学成分	47
2.6.2 高磷钢渣的矿物组成及显微结构	48
2.7 高磷钢渣烧结性能	49
2.7.1 实验原料及燃料条件	49
2.7.2 烧结实验配比方案	50
2.7.3 烧结实验结果及分析	50
参考文献	54
3 气化脱磷热力学	56
3.1 碳热还原气化脱磷的热力学分析	56
3.1.1 碳直接还原氟磷灰石的热力学分析	56
3.1.2 CO 间接还原氟磷灰石的热力学分析	57
3.2 脱磷剂种类选择及热力学分析	59
3.2.1 添加葡萄糖的热力学分析	59
3.2.2 添加 SiO_2 的热力学分析	62
3.2.3 添加 SiC 的热力学分析	64
3.2.4 添加 CaCl_2 的热力学分析	65
3.2.5 添加金属氧化物 MO 的热力学分析	66
3.2.6 钠盐添加剂脱磷的热力学分析	66
3.3 气化脱磷优势区图	68
3.4 气化脱磷率的计算	72

3.4.1 最大理论脱磷率的计算	72
3.4.2 实验气化脱磷率的计算	73
参考文献	73
4 气化脱磷动力学	75
4.1 动力学理论基础	75
4.1.1 动力学方程	75
4.1.2 热分析动力学的研究方法	76
4.1.3 反应机理函数	77
4.2 动力学实验	78
4.2.1 实验设备与参数	78
4.2.2 实验方案	79
4.3 实验结果分析与计算	80
4.3.1 不同升温速率下 TG 曲线分析	80
4.3.2 同一升温速率下 TG-DTG-DTA 曲线综合分析	81
4.3.3 温度对转化率的影响	81
4.3.4 反应活化能计算	82
4.3.5 反应机理函数的确定	87
参考文献	88
5 脱磷剂对脱磷率的影响	89
5.1 单一脱磷剂对气化脱磷的影响	89
5.1.1 含碳原料及配碳量对气化脱磷的影响	89
5.1.2 CaCl_2 对气化脱磷的影响	90
5.1.3 SiO_2 对气化脱磷的影响	93
5.1.4 Na_2CO_3 对气化脱磷的影响	95
5.1.5 葡萄糖对气化脱磷的影响	96
5.1.6 SiC 对气化脱磷的影响	97
5.2 复合脱磷剂对气化脱磷的影响	100
5.2.1 CaCl_2 与 MO 的配比对气化脱磷的影响	100
5.2.2 葡萄糖与 CaCl_2 的配比对气化脱磷的影响	101
5.2.3 SiC 与 Na_2CO_3 的配比对气化脱磷的影响	102
5.2.4 SiC 与 Na_2SO_4 的配比对气化脱磷的影响	103
参考文献	105

6 影响气化脱磷的工艺条件	106
6.1 影响高磷赤铁矿气化脱磷的关键因素	106
6.1.1 配碳量对气化脱磷的影响	106
6.1.2 碱度对气化脱磷的影响	107
6.1.3 矿石粒度对气化脱磷的影响	109
6.1.4 温度对气化脱磷的影响	110
6.2 影响高磷钢渣气化脱磷的关键因素	111
6.2.1 配碳量对高磷钢渣气化脱磷的影响	111
6.2.2 碱度对高磷钢渣气化脱磷的影响	112
6.2.3 磷含量对高磷钢渣气化脱磷的影响	112
6.2.4 温度对高磷钢渣气化脱磷的影响	113
参考文献	113
7 其他气化脱磷方法研究	114
7.1 小球烧结脱磷研究	114
7.1.1 实验原料及燃料条件	114
7.1.2 小球烧结脱磷实验	115
7.1.3 小球烧结气化脱磷机理研究	119
7.2 含碳球团气化脱磷研究	123
7.2.1 原料条件	123
7.2.2 含碳球团脱磷实验	123
7.2.3 高磷矿含碳球团气化脱磷动力学研究	127
7.3 微波烧结气化脱磷研究	129
7.3.1 煤种及配碳量对微波烧结气化脱磷率的影响	129
7.3.2 SiO_2 对微波烧结气化脱磷率的影响	130
7.3.3 CaCl_2 对微波烧结气化脱磷率的影响	131
7.3.4 碱度对微波烧结气化脱磷率的影响	132
7.3.5 温度对微波烧结气化脱磷率的影响	133
7.3.6 烟煤粒度对微波烧结气化脱磷率的影响	134
7.3.7 升温速率对微波烧结气化脱磷率的影响	135
7.3.8 保温时间对微波烧结气化脱磷率的影响	136
参考文献	137

1 国内外铁矿资源利用现状

1.1 我国钢铁行业工业现状

1.1.1 我国钢铁工业的发展

随着我国经济的发展，粗钢产量急剧上升，自 1996 年突破 1 亿吨以来迅猛增长，至 2009 年已连续 14 年位居世界首位，到 2008 年粗钢产量已达到 5 亿吨^[1]，并且还呈现逐年增加的趋势；2014 年中国粗钢产量已突破 8 亿吨，约为 8.2 亿吨；但 2015 年全国粗钢产量略有下降，约 8.0 亿吨，同比下降 2.3%。尽管如此，我国仍是全球最大的钢铁生产国和钢材出口国，钢产量、出口量在全球均占有举足轻重的地位。图 1-1 描绘了近 12 年来中国生铁、粗钢和钢材的年产量变化趋势。

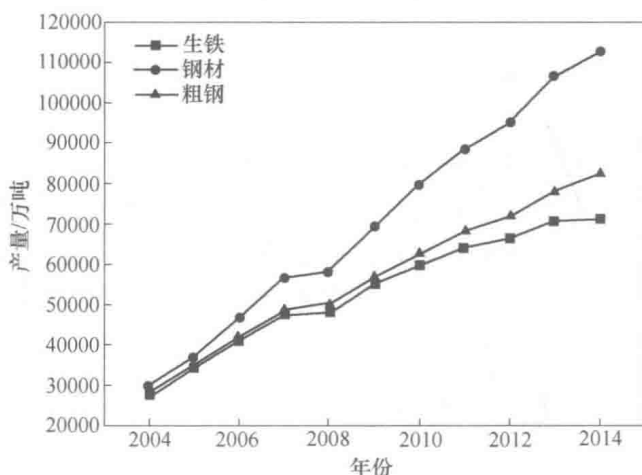


图 1-1 中国生铁、粗钢和钢材年产量

1.1.2 我国钢铁行业的困境

我国的钢产量逐年提高，对铁矿石的消耗也不断增加，我国矿石资源丰富，但优质铁矿资源较少，国内铁矿石品位较低，无法完全供给我国钢铁企业。目前我国优质铁矿石主要依靠进口，据统计，2014 年全球铁矿石贸易量的 74% 主要

源于我国进口，占铁矿石需求总量的 78.5%。2000~2014 年我国进口铁矿石的数量如图 1-2 所示。从图 1-2 可以看出，2014 年我国铁矿石进口量是 2000 年的 13.3 倍左右。我国铁矿石进口量的最新数据显示，2013 年累计铁矿石进口总量为 8.2 亿吨，比 2012 年的 7.44 亿吨同比增长了 9.2%；2014 年进口总量为 9.32 亿吨，相比 2013 年增长 1.12 亿吨，增长率为 13.6%。

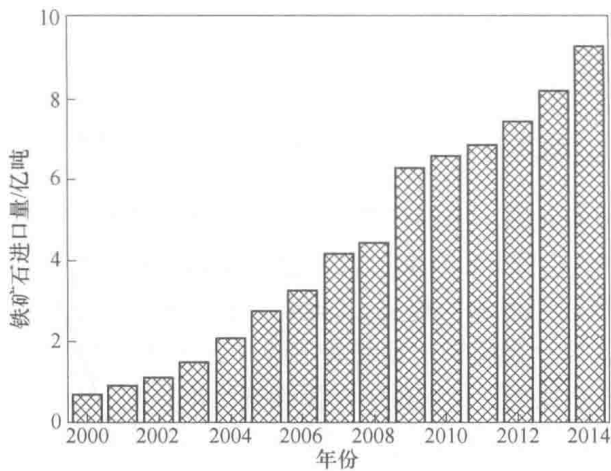


图 1-2 我国进口铁矿石增长情况

近年来，全球铁矿石价格呈暴跌的趋势，但我国钢铁业产能过剩，导致企业的利润空间不断被压缩。为了进一步降低生产成本，提高钢厂废弃物内部循环的同时，应在源头方面进一步压缩矿石的成本，而目前钢铁生产总成本的 50%用来购买进口铁矿，因此铁矿石资源的成本问题制约着我国钢铁企业的发展，应转移钢铁企业的注意力，开发利用价格较低，杂质含量较高及高储存量的复合共生铁矿石，从而提高企业竞争力，同时也从本质上解决中国钢铁企业依赖于进口矿的格局，提高我国对国际铁矿石定价的话语权，降低进口矿的价格。

1.2 国内外铁矿石资源分布现状

1.2.1 世界铁矿石资源现状

世界上铁矿石主要分布在巴西、俄罗斯、乌克兰、澳大利亚、中国和印度等地，这六个国家铁矿石储量约占世界矿石总量的 74.8%^[2]，尽管我国铁矿石储量位居世界前列，约占世界总储量 13%，但我国铁矿石品位较差，其平均品位为 33%，其中品位大于 50%的富矿所占比例小于 5%^[3]，而澳大利亚和巴西的铁矿石品位较高，均在 50%以上。部分国家铁矿石的储量和基础储量与国内外部分地区铁矿石的化学成分分别列于表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 世界部分国家矿石储量和基础储量 (亿吨)

国家 (地区)	铁 矿 石		金 属 铁	
	储量	基础储量	储量	基础储量
乌克兰	300	680	90	200
俄罗斯	250	560	140	310
中国	210	460	70	150
澳大利亚	160	450	100	280
巴西	160	270	89	140
印度	66	98	42	62
南非	10	23	6.5	15

表 1-2 国内外部分地区铁矿石化学成分 (%)

产 地	TFe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P	S
澳大利亚 (哈默斯利)	64	3.75	0.1	2.1	0.063	0.062	0.035
澳大利亚 (纽曼山)	64	3.7	0.06	1.95	0.1	0.07	0.015
澳大利亚 (杨迪)	58.33	4.92	0.11	1.15	0.15	0.036	0.01
巴西 (里奥多西)	65.7	4.12	0.05	0.84	0.06	0.03	0.007
巴西 (MBR)	67.7	1.38	0.076	0.75	0.06	0.05	0.015
南非 (伊斯科)	65	4	0.1	1.35	0.04	0.06	0.01
南非 (阿苏曼)	64.6	4.26	0.04	1.91	0.04	0.035	0.011
印度 (果阿)	62.4	2.96	0.05	2.02	0.1	0.035	0.004
本溪 (南芬)	33.63	46.36	0.576	1.425	1.593	0.056	0.073
攀枝花 (钒钛磁铁矿)	47.14	5.00	1.77	4.98	5.49	0.009	0.75

从表 1-1 可以看出,世界金属铁储量以俄罗斯最多,其次为澳大利亚、乌克兰、巴西,中国居世界第五位。但从表 1-2 矿石品位可以看出,作为中国目前几个较大铁矿床之一的本溪矿铁品位低、脉石含量高,而钒钛磁铁矿也具有同样的问题。因此,中国虽然铁矿石储量大,但大多数为贫矿,富矿较少,铁品位低,脉石含量较高^[4]。

目前,从国内铁矿资源来看,我国铁矿矿床绝大部分为贫矿,富铁矿石查明资源储量仅占全部铁矿查明资源储量的 1.6%。同时我国也广泛分布着相当一部分低品位、复合共生的高磷铁矿矿床,储量丰富,已探明的资源量近百亿吨,其中鄂西地区的储量就高达 40 亿吨,其主要分布在湖北的宜昌、恩施及云南的武定等地区。

如能有效利用这些高磷铁矿资源,就能进一步提高钢铁企业的利润空间,降

低对进口矿石的依赖度，提高我国对国际铁矿石定价的话语权。高磷铁矿石中磷元素含量过高，是制约其在钢铁行业中大规模应用的瓶颈。

1.2.2 我国钢铁企业铁矿石供应现状

近年来，随着我国经济的快速发展，钢铁产品的需求量也连年上升，带动了我国钢铁企业的崛起。但受金融危机影响，钢铁企业效益一直处在微利或亏损状态，经营非常困难，利润水平始终处于工业行业最低水平。有关专家认为，导致钢铁企业出现这种局面的最主要原因之一是我国钢铁产能过剩，尽管进口铁矿石价格大幅降低，但其仍比复合共生铁矿石的价格高，因此应提高复合共生铁矿石的使用量。国内复合共生铁矿石储量大，但矿石类型复杂，硫、磷、碱金属等有害组分高，且铁矿石品位低，仅为 33% 左右。2006~2014 年我国铁矿石自产及进口量和对外依存度数据统计见表 1-3。

表 1-3 2006~2014 年我国铁矿石自产及进口量和对外依存度数据统计

年 份	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
国内矿石产量/万吨	58800	70700	87200	80000	107200	132700	133000	143800	107155
进口量/万吨	32630	38309	44356	62778	61865	68608	73869	80400	93200
对外依存度/%	52.6	52.0	52.2	68.8	62.5	62.7	63.9	66.7	78.5

由表 1-3 可以看出，2006 年，国内自产铁矿石总量为 58800 万吨，钢铁企业快速发展，矿石需求量也快速上升，到 2014 年，我国自产铁矿石总量达到了 107155 万吨，尽管相比于 2013 年自产铁矿石总量有所下降，但矿石进口量是逐年上升，说明钢铁企业只能靠进口铁矿石来保障钢铁生产线的正常运转。2006 年我国进口矿石总量为 32630 万吨，到 2014 年猛增至 93200 万吨，是 2006 年的 2.8 倍；近 10 年来，我国铁矿石的对外依存度一直超过 50%，2014 年我国铁矿石对外依存度为 80% 左右，且有上升趋势，严重威胁了我国矿产资源安全。

世界各国高品位铁矿石供不应求，导致其价格也水涨船高。2006~2014 年进口铁矿石价格统计如图 1-3 所示。

从图 1-3 可以看出，2006 年我国进口铁矿石价格为 60 美元/t，2011 年以后进口铁矿石价格虽然有所降低，但一直保持在 100 美元/t 以上，处于较高价格水平，直逼中国钢铁企业承受的上限。进口铁矿石价格的上涨，直接导致钢铁行业整体利润水平下降，许多国内钢铁企业为降低成本，开始转移注意力，加大国内复合共生矿的开发和利用。

1.2.3 我国复合共生矿及冶金再生资源利用现状

我国铁矿石资源丰富，分布广泛，全国已探明铁矿产地有 2034 处，保有储

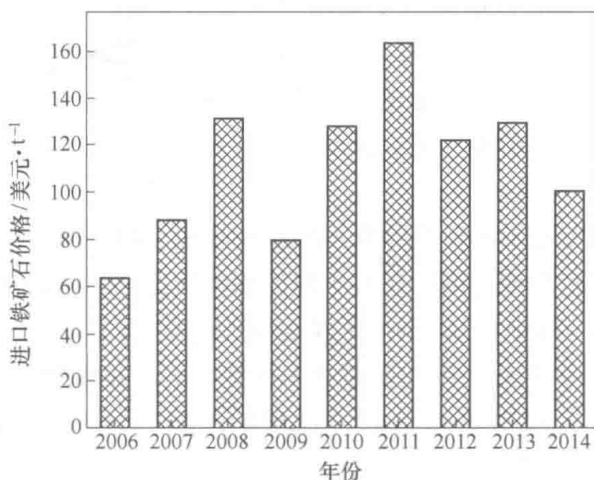


图 1-3 近年来我国进口铁矿石价格

量 578.72 亿吨。矿石种类较多，但其品位较低，平均铁品位仅为 33% 左右，95% 以上的已开采矿需进行选矿富集，精矿粉造块后才能送高炉冶炼。我国铁矿石矿床类型多、矿石类型复杂，主要为多组分的共（伴）生型铁矿石，其储量约占总储量的三分之一。目前我国面临外矿依存度过高的问题，我国“十一五”规划针对该问题提出了积极利用低品位、复杂难选铁矿资源的方针政策。贫富难选铁矿石的开发可以很好的补充和丰富我国的铁矿资源，减轻我国铁矿石资源短缺的压力。

1.2.3.1 含砷铁矿利用现状

随着钢铁工业的迅速发展，我国铁矿石资源日趋紧张，一些复杂铁矿资源正在被大力开发利用^[5]。我国储藏了大量的含砷铁矿，据统计，单独砷矿产地仅 23 处，合计储量 36.2 万吨，占全国总储量的 12.9%；共生、伴生砷矿产地 61 处，储量 243.6 万吨，占总量的 87.1%；目前已探明的含砷铁矿储量达 18.8 亿吨^[6]。但砷作为钢材中的有害元素，对钢材性能可造成一系列不良影响^[7]。

近年来，研究人员采用焙烧和烧结等工艺对矿石预处理脱砷进行了研究。焙烧作为处理高砷矿石最常见的方法，具有设备简单、操作方便、生产效率高等特点，已被大量运用于工业实践，并取得了较好的效果。刘景槐等^[8]使用回转窑焙烧高砷铜精矿，在温度 600~700℃、转速 5~8r/min、负压 9.81~29.43Pa 的工艺条件下，脱砷率超过 92%。

周赛平等^[9]采用温度分别为 550~600℃、600~650℃的两段式焙烧工艺，并添加石灰作为固砷剂避免环境污染，固砷率高达 99%，氰化浸出率提高 40% 以上。

吕庆等^[6]对华南含砷矿进行了烧结气化脱磷研究,结果表明,在惰性气氛中,增加 Ar 气含量有利于提高脱砷率;在还原性气氛中,铁矿石脱砷体系气氛需要适宜的 CO 含量,并适当地增加 O₂ 和 CO₂ 的含量,可以促进脱砷,但当 CO 含量较低时, O₂ 的存在抑制脱砷。此外,不论在何种气氛中,提高温度均有利于脱砷。

吕庆等^[10]采用化学分析、XRD、高倍显微镜、EDS、XPS 及原子吸收光谱分析等测试技术确定华南含砷铁矿石中砷的赋存状态。华南含砷铁矿石主要以磁铁矿和脉石为主,其中砷以 FeAsS 及少量 As₂S₃ 形式存在,其质量分数为 0.282%。华南含砷铁矿中的砷主要赋存于黄铁矿中并和硫结合在一起。

近年来,研究人员对铁水预处理过程的脱砷进行了一系列研究。朱元凯等^[11]采用 CaC₂-CaF₂ 渣系作为脱砷剂进行了铁水还原脱砷的试验研究,结果表明,添加适量的 CaF₂,在一定条件下饱和碳铁水的脱砷率可达 65%~80%。付兵等^[12]同样研究了 CaC₂-CaF₂ 渣系的脱砷行为,研究表明,较高的铁水温度和良好的熔池搅拌有利于获得更好的脱砷效果,而铁水中的硫会对 CaC₂ 脱砷产生较大的不利影响。在该试验条件下, CaC₂ 脱砷为固液反应,其限制性环节为砷通过铁水一侧的边界层向 CaC₂ 颗粒表面的扩散。刘守平等^[13]对钢液和铁水硅钙合金脱砷进行了研究,研究表明,硅钙合金对铁液脱砷的产物是 Ca₃As₂。

1.2.3.2 含锌铁矿及除尘灰利用现状

含锌氧化物由于其还原温度低、液态锌的沸点低,几乎不能被渣铁吸收,很容易在高炉内以及烧结-炼铁系统之间形成循环富集,锌对炉衬耐火材料的直接侵蚀导致其体积膨胀,从而使炉壳承压增大、开裂,锌在高炉中上部富集结瘤会影响高炉顺行,锌在风口处的沉积还会造成风口上翘,这些都会对高炉生产、炉顶设备及炉体寿命产生不良影响,形成所谓的锌危害。高炉中锌含量主要来源于原燃料中锌含量,因此应减少高炉原料中的锌含量是降低锌入炉的最直接和最有效的途径^[14]。目前,烧结矿中的锌含量较高,一方面原因是高炉除尘灰用于烧结生产,而除尘灰中锌含量较高,造成烧结矿中锌负荷高;另一方面原因是烧结所用原矿中锌含量较高。

铁矿石中锌的主要矿物是闪锌矿 (ZnS) 和红锌矿 (ZnO)。锌的氧化物在烧结料中形成盐类,在低配碳条件下 (配碳 3%~6%) 很难还原,故锌在一般烧结过程中很难去除,因为它不能生成挥发性物质气态锌。在高配碳条件下可以脱除少量锌。提高配碳量和碱度都对脱锌有利^[15]。一般我们认为,若不添加某些氯化物,普通烧结过程要达到 50%~60% 的脱锌率是不可能的。但在烧结料中加入氯化物 (如 2%~3% CaCl₂) 后,将发生下列反应:

