

Experimental Study of Microwave Treating High Arsenic Ore

Liutao Wang¹, Haichuan Wang^{1*}, Fei Xu¹, Pengfei Chen²

¹School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

²Technology Department, Jiangsu Yonggang Group CO. LTD, Zhangjiagang Jiangsu

Email: wang18755532716@163.com, which@ahut.edu.cn

Received: Mar. 6th, 2015; accepted: Mar. 18th, 2015; published: Mar. 24th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The iron ore with high arsenic is heated to 850°C, 950°C, 1050°C, 1150°C in the different carbon content and kept thermal insulation for 10 min by microwave (1 kW) heating method. The result indicates that the dearsenification rate of microwave roasting is higher than the regular heating ways. The dearsenification roasting in Muffle furnace is 39.29%, 69.51%, 92.02% and that of microwave roasting is 50.45%, 88.66%, 95.93% at respective carbon content of 0%, 4%, 8%. The dearsenification rises with the increase of the carbon content and the roasting temperature. The average dearsenification is 44.87%, 79.09%, 92.97% at respective carbon content of 0%, 4%, 8%; and at different temperature of 850°C, 950°C, 1050°C, 1150°C. The average dearsenification is 63.75%, 68.98%, 77.97%, 78.01%.

Keywords

Microwave, High Arsenic Ore, Dearsenization, Carbon Content

微波处理高砷铁矿石脱砷的试验研究

王刘涛¹, 王海川^{1*}, 徐飞¹, 陈鹏飞²

¹安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山

²江苏永钢集团有限公司技术处, 江苏 张家港

Email: wang18755532716@163.com, which@ahut.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2015年3月6日；录用日期：2015年3月18日；发布日期：2015年3月24日

摘要

利用微波加热的方法处理高砷铁矿石，在不同的配碳量下加热到850℃，950℃，1050℃，1150℃，保温10分钟，微波功率1 KW。试验结果表明：微波焙烧的脱砷效率比常规加热焙烧脱砷效率高，在配碳量为0%、4%、8%，马弗炉焙烧脱砷率为39.29%、69.51%、92.02%，而微波焙烧脱砷率为50.45%、88.66%、95.93%；脱砷率随着配碳量和焙烧温度的增加而增大，在配碳量为0%、4%、8%，平均脱砷率为44.87%、79.09%、92.97%，在850℃，950℃，1050℃，1150℃，平均脱砷率为63.75%、68.98%、77.97%、78.01%。

关键词

微波，高砷铁矿石，脱砷，配碳量

1. 引言

我国华中、华南、内蒙地区蕴藏着丰富的铁矿资源，而且大多是含有铜、锌、砷、铅等元素的共生矿。据武汉钢铁公司1976年的调查报告[1]。该地区的大、小铁矿都不同程度的含有砷。如蕴藏量较大、品位较高的内蒙古高砷磁铁矿，它的含砷量在0.06%~0.28%之间，并都是高硫、高砷、低磷的矿石。矿石中的砷，一般均以臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硫化物(FeAsS 、 As_3S_4 、 As_2S_3)的形态存在，它们在选择过程中难以被分离。

由于矿石中砷的化合物(例 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在高温下分解，为矿石预处理脱砷提供了有利条件。冶金工作者利用这一特征，针对砷在矿石中的不同存在形态，分别在还原条件下(对臭葱石)和氧化条件下(对硫化物)采用焙烧和烧结的方法作了大量的矿石预处理脱砷的研究工作。

吕庆[2][3]等人对华南含砷铁矿石进行了烧结脱砷的试验研究，研究发现在弱氧化气氛条件下，华南含砷铁矿石的脱砷率随反应温度的升高、恒温时间的延长、焦粉配入量的提高而增加。杨大锦[4]等人对青海高砷红土矿进行了焙烧脱砷试验研究，得到了高砷红土矿合适的脱砷条件。

根据以上研究，本文探讨了微波处理对铁矿石脱砷的影响，研究配碳量、反应温度和反应时间对铁矿石脱砷效率的影响，并与常规反应器中的脱砷比较，为高砷铁矿石的脱砷处理提供科学依据。

2. 实验

2.1. 试验材料

试验材料为内蒙古含砷磁铁矿、碳粉。铁矿石的主要化学成分如表1所示。

含砷磁铁矿如图1所示。

Table 1. Main elements of iron ore for experimental

表1. 实验用铁矿石主要元素成分

元素	Fe	Si	Ca	Al	Mg	Mn	K	As	S
含量/wt%	43.0	6.35	6.60	4.09	1.51	0.44	0.43	0.56	0.29

2.2. 试验方案

试验采用马弗炉焙烧和微波焙烧两种处理手段，进行不同配碳量和处理温度的试验，试验方案及实验数据如表 2~3 所示。

2.3. 试验方法

称取 1 Kg 矿石，在振动磨矿机中磨至粉末状。再分别称取 26 组样品，每组 30 g 装入刚玉坩埚中，然后按照实验方案进行试验。试验装置如图 2~3 所示。

3. 实验结果与分析

3.1. 焙烧方式对脱砷率的影响

根据两种焙烧方式所得的试验数据，做出脱砷率随配碳量的关系图，如图 4 所示。



Figure 1. Arsenic magnetite

图 1. 含砷磁铁矿

Table 2. The roasting dearsenifying scheme and test data in muffle furnace

表 2. 马弗炉焙烧脱砷方案及试验数据

样品编号	配碳量/%	反应温度/℃	反应时间/min	反应前砷含量/%	反应后砷含量/%	脱砷率/%
No. 1	0	850	10	0.560	0.410	26.79
No. 2	4	850	10	0.560	0.200	64.29
No. 3	8	850	10	0.560	0.080	85.71
No. 4	0	950	10	0.560	0.380	32.14
No. 5	4	950	10	0.560	0.181	67.48
No. 6	8	950	10	0.560	0.060	89.29
No. 7	0	1050	10	0.560	0.290	48.21
No. 8	4	1050	10	0.560	0.152	72.86
No. 9	8	1050	10	0.560	0.019	96.91
No. 10	0	1150	10	0.560	0.280	50.00
No. 11	4	1150	10	0.560	0.150	73.21
No. 12	8	1150	10	0.560	0.020	96.43
No. 13	8	1050	20	0.560	0.028	95.00

注：样品质量为 30 g/组。

Table 3. The roasting dearsenifying scheme and test data in microwave oven
表 3. 微波炉焙烧脱砷方案及试验数据

样品编号	配碳量/%	温度/℃	反应时间/min	反应前砷含量/%	反应后砷含量/%	脱砷率/%
No. 14	0	850	10	0.560	0.360	35.71
No. 15	4	850	10	0.560	0.100	82.14
No. 16	8	850	10	0.560	0.068	87.86
No. 17	0	950	10	0.560	0.300	46.43
No. 18	4	950	10	0.560	0.073	86.96
No. 19	8	950	10	0.560	0.048	91.43
No. 20	0	1050	10	0.560	0.230	58.93
No. 21	4	1050	10	0.560	0.041	92.68
No. 22	8	1050	10	0.560	0.008	98.57
No. 23	0	1150	10	0.560	0.220	60.71
No. 24	4	1150	10	0.560	0.040	92.86
No. 25	8	1150	10	0.560	0.012	97.86
No. 26	0	1050	20	0.560	0.015	97.32

注：样品质量为 30 g/组。

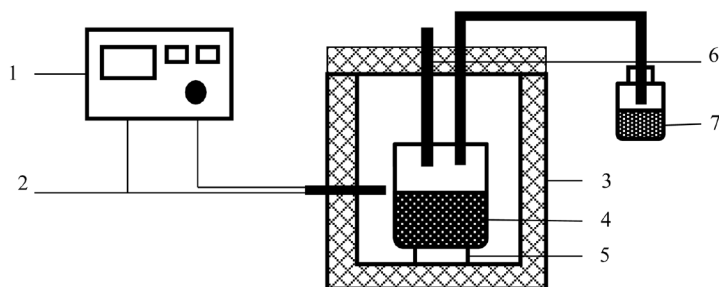


Figure 2. Diagram of muffle furnace installation. 1. Temperature control; 2. Thermocouple; 3. Muffle furnace; 4. Crucible; 5. Foundation; 6. Air inlet; 7. Exhaust gas collection bottle

图 2. 马弗炉装置简图。1. 控温仪; 2. 热电偶; 3. 马弗炉; 4. 坩埚; 5. 底座; 6. 进气口; 7. 尾气收集瓶

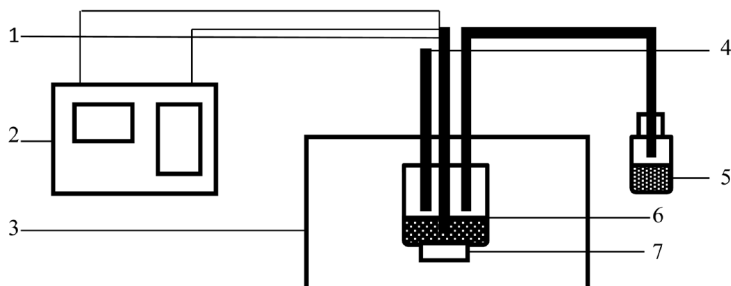


Figure 3. Diagram of the microwave device: 1. Thermocouple; 2. Paperless recorder; 3. Microwave oven; 4. Air inlet; 5. Exhaust gas collection bottle; 6. Crucible; 7. Firebrick

图 3. 微波炉装置简图。1. 热电偶; 2. 无纸记录仪; 3. 微波炉; 4. 进气口; 5. 尾气收集瓶; 6. 坩埚; 7. 耐火砖

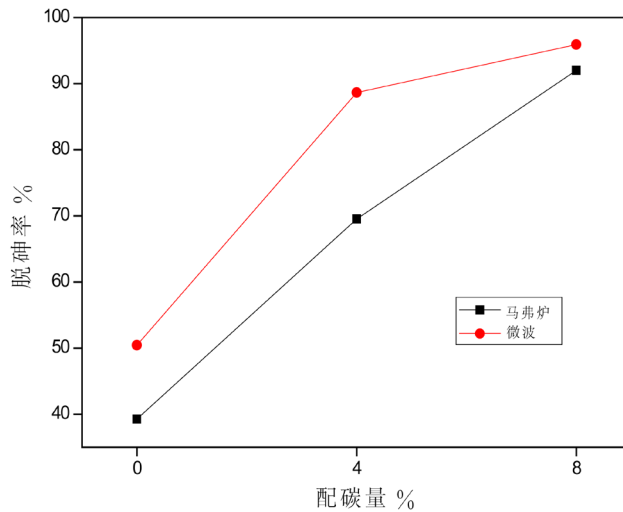
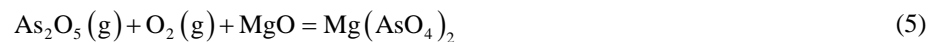
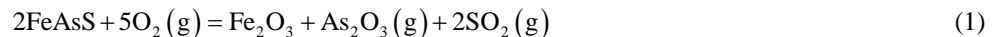


Figure 4. The relationship between the removal rate of arsenic and carbon amount under different calcination method

图 4. 不同焙烧方式下脱砷率与配碳量的关系

从图4中,我们可以看出在配碳量为0%、4%、8%时,马弗炉焙烧条件下脱砷率分别为39.29%、69.51%、92.02%,而微波焙烧条件下脱砷率分别为50.45%、88.66%、95.93%。采用微波焙烧方式获得的脱砷率远大于马弗炉焙烧所获得的脱砷率。这是因为脱砷反应过程是分为两个阶段进行的:第一个阶段主要是进行反应(1),生成气态的 As_2O_3 ,从疏松的矿粉中逸出;第二阶段发生固砷反应, As_2O_3 先被氧化成 As_2O_5 , As_2O_5 再和矿石中 CaO , MgO , Fe_2O_3 等化合物形成稳定的砷酸盐[5],如式(2)~(7)。



马弗炉焙烧属于传统热辐射加热,在此条件下焙烧时,会出现矿粉中心温度低于表面温度的现象,因此,矿粉中心的脱砷反应慢于表面。当矿粉中心的脱砷反应发生后,生成的 As_2O_3 遇到表面温度较高的脉石,就会发生固砷反应,这在一定程度上降低了脱砷反应速度,也降低了脱砷率。

当采用微波焙烧时,矿粉内相同的物质吸收微波能力相同,升温特性一致,一定程度上减少了固砷反应的发生,提高了脱砷率。另外还有文献[6]中指出,黄铁矿在微波辐射下会转化为磁黄铁矿,磁黄铁矿在微波场下40 s内就可以达到将近 1000°C ,而四氧化三铁的升温速率只有磁黄铁矿的三分之一左右, Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等矿物则几乎只有磁黄铁矿的百分之一。因此,当矿粉整体还维持在较低温度时,磁黄铁矿温度已经很高,赋存在黄铁矿中的毒砂开始发生反应。但此时生成的 As_2O_3 与 CaO 还未达到反应温度,不能发生反应。当矿粉温度升高后,固砷反应才开始发生。因此,微波加热在一定程度上可以促进反应的进程,提高脱砷率。

3.2. 配碳量和温度对脱砷率的影响

配碳量和焙烧温度是影响铁矿石脱砷率的重要因素，现做出脱砷率随焙烧温度变化的关系图，如图 5~6 所示。

从图 5~6 可以看出，在 850℃时，配碳量为 0%、4%、8%，马弗炉焙烧条件下脱砷率为 26.79%、64.29%、85.71%，微波焙烧条件下脱砷率为 35.71%、82.14%、87.86%。当温度提高到 950℃时，随着配碳量的变化，马弗炉焙烧脱砷率为 32.14%、67.68%、89.29%，微波焙烧脱砷率为 46.43%、86.96%、91.43%。1050℃时，随着配碳量的变化，马弗炉焙烧脱砷率为 48.21%、72.86%、96.91%，微波焙烧脱砷率为 58.93%、86.96%、91.43%。1150℃时，随着配碳量的变化，马弗炉焙烧脱砷率为 48.21%、72.86%、96.91%，微波焙烧脱砷率为 58.93%、86.96%、91.43%。温度继续升高，脱砷率不再明显增加。

随着配碳量的增加脱砷率明显增大，在配碳量为 0%、4%、8%时，平均脱砷率为 44.87%、79.09%、92.97%。这是由于在还原性气氛下抑制了固砷反应的进行，从而提高了脱砷率。在马弗炉焙烧条件下，

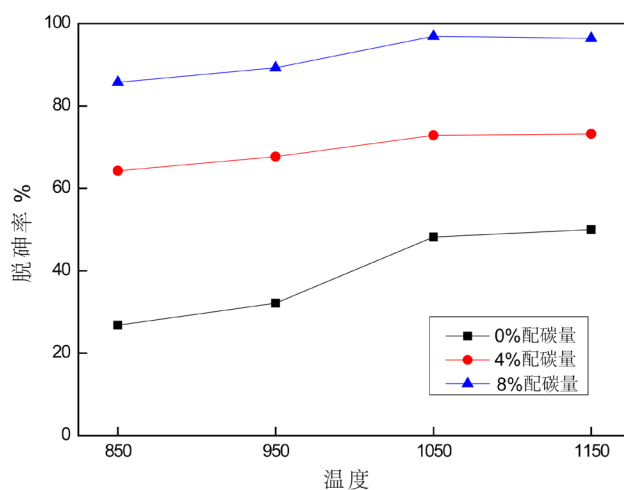


Figure 5. The relationship between arsenic removing rate and temperature in muffle furnace

图 5. 马弗炉焙烧条件下脱砷率与温度的关系

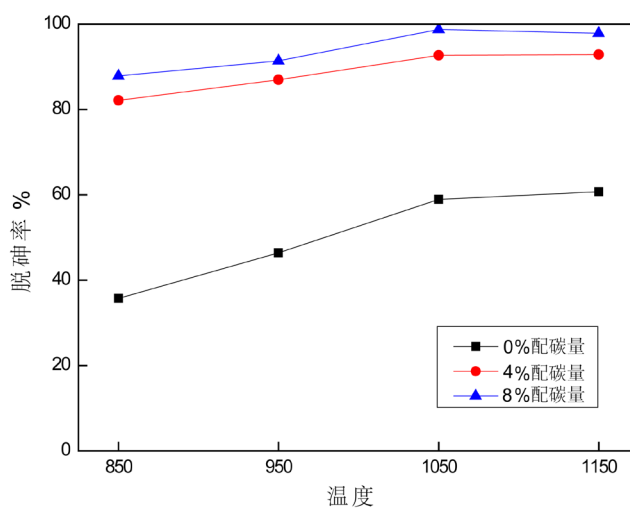


Figure 6. The relationship between arsenic removing rate and temperature in microwave oven

图 6. 微波炉焙烧条件下脱砷率与温度的关系

脱砷率随着配碳量增加而增加,然而在8%的配碳量下,脱砷率平均达到了95%以上,进一步加大配碳量对提高脱砷率意义不大。在微波焙烧条件下,配碳量从零增加到4%,脱砷率增加明显;而由4%到8%,脱砷率增加不明显,且脱砷率已达98%,说明进一步提高配碳量对脱砷率的影响不大。

脱砷率随温度的升高而增大,在850℃,950℃,1050℃,1150℃,平均脱砷率为63.75%、68.98%、77.97%、78.01%。但高于1050℃后脱砷率不在明显增加。这是由于矿石被加热到1050℃后开始融化,从而阻止了 As_2O_3 的逸出,一定程度上降低了脱砷反应速度,降低了脱砷率。因此本试验中微波焙烧脱砷效果最好的条件是焙烧温度1050℃,配碳量为8%。

另外,由No. 13、No. 26的试验结果可以看出焙烧时间延长,脱砷率出现了下降的趋势。随着焙烧时间的延长,矿物中配入的碳粉被大量消耗,这导致体系中的 O_2 增加, As_4S_4 被氧化生成 As_2O_3 的量增多,而 As_2O_3 又会被氧化成 As_2O_5 与 CaO 形成稳定的砷酸盐,导致脱砷率呈现下降趋势。所以延长焙烧时间不利于脱砷,试验条件下最佳的焙烧时间为10 min。

4. 结论

1) 微波焙烧的脱砷效率比常规加热焙烧脱砷效率高,在配碳量为0%、4%、8%,马弗炉焙烧脱砷率为39.29%、69.51%、92.02%,而微波焙烧脱砷率为50.45%、88.66%、95.93%。

2) 脱砷率随着配碳量和温度的增加而增大,在配碳量为0%、4%、8%,平均脱砷率为44.87%、79.09%、92.97%,在850℃,950℃,1050℃,1150℃,平均脱砷率为63.75%、68.98%、77.97%、78.01%。微波焙烧脱砷效果最好的条件是焙烧温度1050℃,配碳量为8%,时间为10 min。

基金项目

国家自然科学基金(50774108)。

参考文献 (References)

- [1] 烧结厂、炼铁厂、钢铁研究所调查组 (1976) 使用含铅、锌、砷、锡、铜矿石的调查报告. *武钢技术*, **2**, 2-15.
- [2] 吕庆, 张淑会 (2010) 含砷铁矿石烧结脱砷的试验研究. *钢铁*, **6**, 7-11.
- [3] 张淑会, 吕庆 (2011) 含砷铁矿石脱砷过程热力学. *中国有色金属学报*, **7**, 1705-1712.
- [4] 杨大锦, 左以专, 彭建蓉, 等 (2001) 高砷红土矿焙烧脱砷试验研究. *有色金属(炼铁部分)*, **3**, 5-7.
- [5] 梁英生 (1979) 炼钢过程中砷氧化的可能性——热力学计算与实践. *钢铁*, **6**, 35-42.
- [6] 龚·H, 崔洪山, 太白 (2002) 硫砷铜矿在戊基钾黄药溶液中的电位和润湿性. *国外金属矿选矿*, **12**, 22-34.