

谈谈硫铁矿烧渣——铁精粉的原料要求

四川省化工设计院 张运德 钟文卓

【摘 要】 介绍了近年来我国铁矿石市场和钢铁行业对铁精粉的质量要求，针对硫铁矿烧渣主要用于铁球团、炼铁的化学成分，探讨对硫铁矿的要求。

【关键词】 铁矿石 硫铁矿烧渣 硫铁矿

近年来我国硫酸产量接近 90000kt/a，是世界硫酸生产和消费的“超级大国”，占世界总产量～37%，但硫资源对外依存度高达～48%。

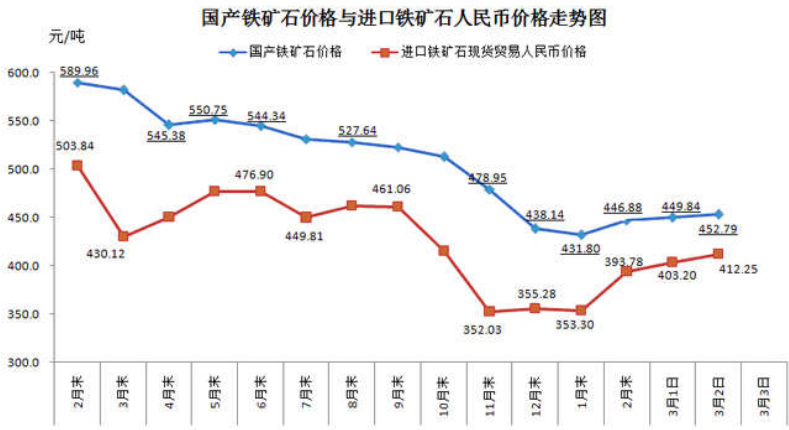
另一方面，我国属于硫铁矿资源比较丰富的国家，硫铁矿产量在 17000Kt/a 左右，我国硫铁矿制酸约占我国硫酸产量～24.5%，占世界硫酸产量～9%，世界上的矿制酸基本是我国产量。产出的烧渣估计约 13000kt/a,以含铁～60%计，作为铁精粉可向钢铁行业提供铁资源约 7000kt。

作为全球最大的钢铁消耗国和生产国，我国钢铁产量占世界总产量～50%。与此同时，我国又是全世界铁矿石消费和进口“超级大国”，其进口量如下：

表一 近年我国铁矿石进口量

单位 KT	2010	2011	2012	2013	2014	2015
世界钢产量	1432761	1537206	1559472	1649303	16.67x10 ⁵	16.2x10 ⁵
中国钢产量	638743	701968	731040	821990	8.22x10 ⁵	8.038x10 ⁵
世界铁矿石产量	1854258	1918598	1870433	1928610		
中国铁矿石进口	618915	686747	745434	820175	9.32x10 ⁵	9.5x10 ⁵

我国钢铁行业产能严重过剩，去产能 1～1.5 亿吨，但铁矿石进口量预测仍在 6 亿吨左右，矿制酸烧渣仍有很大市场空间。受中国经济转型与世界经济疲软的影响，铁矿石价格掉到近年来最低点，3 月初略有回升，详见下图（2015 年 2 月末至 2016 年 3 月初）。



矿制硫酸烧渣价格也同样受其影响，W（Fe）%>60 的烧渣（铁精粉）价格有的地区在～300 元/吨，有的地区在～200 元/吨，曾高达～750 元/吨。

矿制酸适合我国目前国情，仍有一定发展空间，大型矿制酸多以自有原料为优势，以铁为盈利点，走精料路线，增加蒸汽产量和发电量，并调整产品结构，除铁、硫酸、蒸汽外，从系统中产出二氧化硫、三氧化硫，65%烟酸、20%烟酸和精制硫酸等产品，并与其下游有机、医药、生物脂等产品对接，实施清洁生产和循环经济，达到节能、降耗、减污、增效，依靠物流与有色冶炼副产硫酸竞争。

本文从硫铁矿烧渣—铁精粉作为炼铁的原料质量要求，探讨其对硫铁矿的要求。

1 钢铁行业对铁矿石的质量要求

钢铁行业往往将可以直接用于生铁冶炼的同时，含铁量百分比较高的铁矿粉称为铁精矿（粉）。

铁精矿的主要品质指数包括：

① 铁元素的含量

这是所有品质指数中最重要的，60%以上含量的一般被认为是高品位的，我国就严重缺乏这种高品位铁矿石，几乎依赖从巴西，澳大利亚、印度进口。

② 有害成分

有害成分主要包括硫、磷、氧化硅等。其他有害成分主要指铜、铅、锌、锡、砷、碱金属。

铁精矿的质量要求如下：

表二 铁精矿质量要求（单位：%）

铁精矿类型			磁铁精粉				赤铁精粉			
代号			C67	C65	C63	C60	H65	H62	H59	H55
TFe			≥67	≥65	≥63	≥60	≥65	≥62	≥59	≥55
化 学 成 分 %	TFe 允许 波动范 围	I	+1.0 -0.5				+1.0 -0.5			
		II	+1.5 -1.0				+1.5 -1.0			
	SiO ₂	I	≤3	≤4	≤5	≤7	—	—	≤12	≤12
		II	≤6	≤8	≤10	≤13	≤8	≤10	≤13	≤15
	S	I	≤（0.1～0.19）				≤（0.1～0.19）			
		II	≤（0.2～0.4）				≤（0.2～0.4）			
	P	I	≤（0.05～0.09）				≤（0.08～0.19）			
		II	≤（0.1～0.3）				≤（0.2～0.4）			

	Cu	$\leq (0.1 \sim 0.2)$	$\leq (0.1 \sim 0.2)$
	Pb	≤ 0.1	≤ 0.1
	Zn	$\leq (0.1 \sim 0.2)$	$\leq (0.1 \sim 0.2)$
	Sn	≤ 0.08	≤ 0.08
	As	$\leq (0.04 \sim 0.07)$	$\leq (0.04 \sim 0.07)$
	TiO ₂	—	—
	F	—	—
	K ₂ O+Na ₂ O	≤ 0.25	≤ 0.25
水分/%	I	≤ 10	≤ 11
	II	≤ 11	≤ 12

铁精粉粒度：当粒度小于 $<0.074\text{mm}$ （200目）占 $\geq 65\%$ 以上时，可用于加工球团矿。粒度达到 $0.147 \sim 6.3\text{mm}$ 时，可作为烧结矿原料。以上均可作为炼铁原料。

我国铁资源除天然铁矿外，还有从有色金属选矿、从硫铁矿烧渣、从钛白粉副产物——硫酸亚铁等回收铁精粉。

主要用于制造铁球团、炼铁用的硫铁矿烧渣其化学成分要求如下：

表三 硫铁矿烧渣的化学成分（GB/T 29502-2013）

品级	化学成分/%						
	TFe	SiO ₂	S	P	As	Cu	Pb+Zn
	不小于	不大于					
一级品	60.0	6.0	1.0	0.05	0.05	0.2	0.3
二级品	58.0	10.0	1.5	0.08	0.08	0.3	0.5
三级品	54.0	12.0	2.5	0.12	0.12	0.4	1.0
注：1）各组分含量均以干基计。 2）粒度（ $—0.075\text{mm}$ ） $\geq 65\%$ 。 3）水分 $\leq 18\%$ 。							

2 硫铁矿酸生产铁精粉对入炉原料的要求

硫铁矿烧渣——铁精粉作为矿酸的产品之一，必然对原料提出要求，而入炉原料经高温焙烧后，其烧渣化学成分须满足 GB/T29502-2013，特别是一级品作为铁精粉，更要求总硫（不是有效硫）小于1%，并增加 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O} \leq 0.25\%$ 和锡（Sn） $\leq 0.08\%$ 的要求。

矿酸的三个产品——硫酸、蒸汽、铁精粉对原料要求是不矛盾的，无论从清洁生产和物料平衡对任何矿种都要求走精科路线——高硫、高铁、低有害物质。

2.1 硫铁矿酸的主要原料

硫铁矿酸的原料矿种有硫铁矿、磁硫铁矿、一硫化铁等见下表：

表四 几种含硫纯物质的化学分析数据

分子式	w(S)/1	w(Fe)/1	w(O ₂)/1	w(H ₂ O)/1	w(Fe)/w(S)	释放出热量/kj·t ⁻¹	备注
FeS ₂	53.330%	46.670%	0	0	0.875	423×10 ⁴	硫铁矿
Fe ₇ S ₈	39.620%	60.380%	0	0	1.524	574×10 ⁴	磁硫铁矿
FeS	36.460%	63.540%	0	0	1.740	620×10 ⁴	一硫化铁
S	100.000%					314×10 ⁴	
FeSO ₄ ·H ₂ O	18.824%	32.941%	37.647%	10.558%	1.75	约 650℃分解	硫酸亚铁
FeSO ₄ ·7H ₂ O	11.510%	20.144%	23.021%	45.324%	1.75		

2.2 烧渣生成量

原料的化学反应式和烧渣生成量见下表：

表五 烧渣生成量（以每吨 100%H₂SO₄ 计）

原料及反应物	燃烧反应	烧渣生成量	备注
硫铁矿 FeS ₂	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	$X = \frac{160 - S_{\text{矿}}}{160 - S_{\text{渣}}} \times \frac{341.25}{S_{\text{矿}}}$	X—吨烧渣/吨酸 S _矿 —入炉矿含硫量 S _渣 —烧渣残留量 341.25—国内矿酸耗硫先进值 Fe ₂ O ₃ —w(Fe) 70% Fe ₃ O ₄ —w(Fe) 72.41%
	$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$	$X = \frac{150 - S_{\text{矿}}}{150 - S_{\text{渣}}} \times \frac{341.25}{S_{\text{矿}}}$	
磁性硫铁矿 Fe ₇ S ₈	$4\text{Fe}_7\text{S}_8 + 53\text{O}_2 = 14\text{Fe}_2\text{O}_3 + 32\text{SO}_2$	$X = \frac{283 - S_{\text{矿}}}{283 - S_{\text{渣}}} \times \frac{341.25}{S_{\text{矿}}}$	
	$3\text{Fe}_7\text{S}_8 + 38\text{O}_2 = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + 24\text{SO}_2$	$X = \frac{240 - S_{\text{矿}}}{240 - S_{\text{渣}}} \times \frac{341.25}{S_{\text{矿}}}$	
一硫化铁 FeS	$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	$X = \frac{405 - S_{\text{矿}}}{405 - S_{\text{渣}}} \times \frac{341.25}{S_{\text{矿}}}$	
	$3\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	$X = \frac{300 - S_{\text{矿}}}{300 - S_{\text{渣}}} \times \frac{341.25}{S_{\text{矿}}}$	

2.3 入炉原料与烧渣生成量及烧渣中铁与硫含量

入炉原料中主要元素硫、铁与烧渣量及烧渣中铁含量和烧出率之间的关系见表六。

入炉原料（干基）：

① 硫铁矿（FeS₂）

w(S) 44% w(Fe) 44% 烧渣残硫 w(S) 0.9%

② 磁硫铁矿 (Fe₇S₈)

w (S) 30% w (Fe) 55% 烧渣残硫 w (S) 0.9%

③ 一硫化铁 (FeS)

w (S) 30% w (Fe) 57% 烧渣残硫 w (S) 0.9%

上述矿中其每吨酸耗硫量均按清洁生产国内先进值 341.25kg 计，烧渣残硫均按 0.9%计，其烧渣生成量与烧渣含铁量和烧出率如下表：

表六 入炉原料的烧渣量与烧渣含铁量和烧出率

原料	入炉矿			烧渣量 kg/t 酸		不计烧出率 Fe%		烧出率 %		计烧出率 Fe%		
	S %	Fe %	kg/t 酸	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O 4	Fe ₂ O 3	Fe ₃ O 4	Fe ₂ O 3	Fe ₃ O 4	Fe ₂ O 3	Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃
硫铁 矿 FeS ₂	44	44	775.5 7	551.38	565.47	61.8 9	60.3 4	98.5 5	98.5 1	61	59.44	~ 60.5
磁性 硫铁 Fe ₇ S ₈	30	55	1137. 5	999.06	1020.1 6	62.6 2	61.3 3	97.3 7	97.3 1	60.9 7	59.68	~ 60.7
一硫 化铁 FeS	30	57	1137. 5	1026.8 3	1055.5 7	63.1 4	61.4 2	97.2 9	97.2 2	61.4 3	59.71	~61

2.4 烧渣的有害成分与入炉原料

如前所述，烧渣（铁精粉）要满足钢铁行业和 GB/T29502-2013 制造铁球团和炼铁要求，其有害成分要控制在表二和表三范围内。有害成分包括铜、铅、锌、锡、氧化钾、氧化钠、砷、磷、二氧化硅、硫（残余总硫）等。

其中铜、铅、锌、砷等是危险废物，而铅、砷对人体毒害最大，是“国控”重金属。

① 铜、铅、锌、锡与碱金属（钾、钠）等

此 5 种金属元素随入炉原料进入沸腾炉，无论焙烧氛围如何，无论它们生成何种氧化物或硫化物，都会留在湿法净化前渣、尘收集系统中（忽略电除尘器出口炉气带走量），即烧渣中。

② 砷

砷是“类金属”元素，入炉原料带入的砷，大致以气态 As₂O₃ 存在于炉气中，随着炉气温度的逐步降低，便形成各种固态砷和砷酸盐转入烧渣中。同时炉气中某些如铅，锌等的金属氧化物，在 400℃ 以上时与 As₂O₃ 反应形成固态砷化合物以尘的形态也转入烧渣中。通常入炉原料带入的砷，大部分（~85%）转入烧渣，少部分（~15%）随炉气进入湿法净化工序。

③ 二氧化硅（SiO₂）

原料带入的 SiO₂，在焙烧气氛下能与 CaO 生成 CaO·SiO₂（硅酸钙），与 HF 生成 SiF₄，但毕竟原料中 Ca 和 F 含量微量，视为全部转入烧渣中。

④ 磷

入炉原料中带入的磷以磷矿石的形态存在，在焙烧气氛下一般不能分解，转入烧渣中。

根据上述状况，烧渣中主要元素和有害成分与原料允许带入量的关系见下表：

表七 烧渣主要元素及有害成分与烧渣的关系

项 目		化 学 成 分									粒 度	
		TFe	Si O ₂	S	P	As	Cu	Pb	Zn	Sn	K ₂ O+N a ₂ O	-0.075 mm
钢铁行业对 磁铁精粉质 量要求		≥60	≤7	0.1-0 .4	0.05- 0.3	0.04-0. 07	0.1-0 .2	≤0. 1	0.1-0 .2	≤0. 08	≤0.25	≥75
硫铁矿烧渣 GB/T29502-2 013 一级品		≥60	≤6. 0	≤1.0	≤0.05	≤0.05	≤0.2	(Pb+ Zn)≤0.3		无 要 求	无要求	≥65
硫铁 矿 FeS ₂	入炉 矿	44	4.2 7	44	0.036	0.042	0.14 2	(Pb+ Zn)=0.213		0.0 57	0.179	
	烧渣	61	6.0	0.9	0.05	0.05	0.2	(Pb+ Zn)=0.3		0.0 8	0.25	
磁硫 铁矿 Fe ₇ S ₈	入炉 矿	55	5.2 7	30	0.044	0.052	0.17 7	(Pb+ Zn)=0.263		0.0 7	0.22	
	烧渣	60. 97	6.0	0.9	0.05	0.05	0.2	(Pb+ Zn)=0.3		0.0 8	0.25	
一硫 化铁 FeS	入炉 矿	57	5.4 2	30	0.045	0.053	0.18	(Pb+ Zn)=0.27		0.0 72	0.226	
	烧渣	61. 43	6.0	0.9	0.05	0.05	0.2	(Pb+ Zn)=0.3		0.0 8	0.25	

注：烧渣中铁以 Fe₃O₄ 呈现。

从上表六、表七可知，要使硫铁矿烧渣中铁元素 w（Fe）≥60%及有害成分不超标，应从以下几个方面入手：

① 走精料路线，提高入炉矿中硫、铁含量，特别是铁含量。无论上述何种矿，其铁含量应占该矿理论含量的～90%，相应硫含量在 80%左右。原矿选矿后，硫含量高，硫含量就相应高，

有害元素相应降低，精料路线应在矿山实施。

② 选用 $w(\text{Fe})/w(\text{S})$ 高的矿，即 FeS 和 Fe_7S_8 ，二者都是含低硫高铁的矿，其 $w(\text{Fe})/w(\text{S})$ 高于 $\text{FeS}_2 \sim 1.25$ 倍。使吨酸实物矿耗高，进入铁量大，烧渣量是硫铁矿的 ~ 1.8 倍，烧渣产量大。

与此同时，二者在焙烧释放出的热量（以每吨酸计）是硫铁矿的 1.4 倍以上，回收蒸汽量大。

③ 配矿。将含铁量低的矿与高铁量的烧渣等进行配矿，调节入炉的 $w(\text{Fe})/w(\text{S})$ 和有害元素，以求得到合格的铁精粉和加大烧渣产量。

④ Fe_3O_4 含 $w(\text{Fe})$ 72.41%而 Fe_2O_3 含 $w(\text{Fe})$ 70%，焙烧气氛应为弱氧焙烧，出炉烧渣应快速冷却和增湿，避免 Fe_3O_4 被空气氧化为 Fe_2O_3 ，降低烧渣 Fe 含量。

⑤ GB/T29502-2013 要求烧渣残 $w(\text{S}) < 1\%$ ，测定按 GB/T6730.61 规定进行，硫酸行业传统的硫含量测定按 GB/T2462 执行。我们认为前者是总硫，后者是有效硫。要满足总硫的要求，除在焙烧炉型上要有足够的停留时间和相对高的焙烧温度外，还要注意入炉原料中的钙、镁等元素，这类元素的硫酸盐如硫酸钙在焙烧工况下是不能分解的，会加大烧渣的残硫量。

⑥ 掺烧硫酸亚铁。硫酸亚铁是钛白粉生产的副产物，其 $w(\text{Fe})/w(\text{S})$ 为 1.75，属于低硫高铁的硫酸盐，在有条件的地区，适当掺烧硫酸亚铁，可提高烧渣的铁含量，同时降低有害成分。

⑦ 硫铁矿的焙烧是高温脱硫过程，其烧渣量小于入炉原料量，入炉有害元素富集于烧渣中，所以要求入炉有害成分小于烧渣有害成分，而高硫高铁原料由于烧渣少，要求有害元素更低。

能否生产何种品位的铁精矿，从矿的来源与上述关系，结合制酸和蒸汽产量综合考虑，获取相对较高的经济效益。

3 关于与制酸原料的关系

铁精粉质量要求中未列出氟元素，但从表七看出，生产铁精粉的原料均为精料，在此成分下，氟含量非常低， $w(\text{F}) < 0.05\%$ ，可以说达到铁精粉生产的硫铁矿就能满足硫酸生产的要求。

4 关于硫铁矿和硫精矿的技术指标

硫铁矿和硫精矿的技术指标——HG/T2786-1996 如下：

表八 硫铁矿技术指标

项 目	指 标				
	优等品		一等品	合格品	
	优-I	优-II		合-I	合-II
有效硫（S）含量，%					

铅锌（Pb+Zn）含量，%	≤	1.0		
碳（C）含量，%	≤	2.0	3.0	5.0

表九 硫精矿技术指标

项 目		指 标			
		优等品		一等品	合格品
		优-I	优-II		
有效硫（S）含量，%	≥	48	45	38	28
砷（As）含量，%	≤	0.05		0.07	0.10
氟（F）含量，%	≤	0.05		0.07	0.10
铅锌（Pb+Zn）含量，%	≤	0.5		1.0	
碳（C）含量，%	≤	1.0		2.0	

HG/T2786-1996 规范是针对硫铁矿制酸而言，未考虑也不能满足其烧渣用于制铁球团和炼铁的要求。

硫铁矿烧渣 GB/T29502-2013 已于 2014-02-01 实施，从回收铁资源、清洁生产和循环经济考虑，建议修改 HG/T2786-1996 规范，或增加既制酸又满足 GB/T29502-2013 新的硫精矿规范。