

KR 脱硫渣中鳞片石墨的回收

盛广宏, 汪忠宇, 马研, 王诗生, 刘玲

(安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 铁水脱硫过程中溶于铁水中的过饱和碳会以石墨的形式析出, 本文针对铁水脱硫渣中含有石墨的特点, 以煤油为捕收剂, 2#油为起泡剂, 采用浮选法进行回收, 同时采用球磨、磁选对回收的石墨进行物理除杂, 然后用盐酸、氢氟酸混酸进行化学提纯, 制备得高纯鳞片石墨。研究表明: 石墨回收率随着浮选剂投加量的增加先增加后减小, 在煤油和 2#油总投加量为 1200 g/t、煤油:2#油=4:1 时, 回收率超过 97%; 球磨使杂质从石墨表面剥离, 磁选则降低石墨中的含铁物质, “球磨+磁选”处理可以使显著降低石墨中杂质含量, 通过三次“球磨+磁选”后, 石墨中的固定碳含量由 58% 提高到 88% 以上。混酸处理在较佳条件下可以将石墨的灰分降至 0.03%, 达到高纯石墨标准。扫描电镜分析表明回收的鳞片石墨与天然鳞片石墨在外形和结构上均无明显差异。

关键词: 脱硫渣; 鳞片石墨; 回收; 浮选; 废物处理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.026

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0148-06

脱硫渣是钢铁工业在脱硫工段对铁水脱硫时所产生的固体废物, 我国钢厂每年产生的脱硫渣约为 200 多万 t^[1], 脱硫渣的主要化学成分为硅、铁、铝、钙、镁等。目前脱硫渣的利用方式主要有磁选回收铁、作为铁水脱磷剂、返回烧结、处理酸性废水、作建材微粉等^[2-4], 以及研究用于作橡胶填料^[5]。在脱硫过程中溶于生铁中的过饱和碳会以石墨的形式析出, 因此在脱硫渣中还夹杂有鳞片石墨^[6]。石墨具有抗辐射、导电导热、抗腐蚀、耐高低温等优异性能, 因而在耐火材料、导电材料、润滑材料、化学工业、原子能和国防工业等广泛应用。天然鳞片石墨常用浮选法选矿^[7], 柴油、液体石蜡、重油、煤油及其他烃类油等常用作鳞片石墨浮选时的捕收剂, 并用 2#油和 4#油作为起泡剂, 各种高级醇, 如辛醇、戊醇及酮类的混合物, 也是良好的起泡剂^[8]。但通过浮选回收的石墨碳含量一般偏低, 需要通过物理提纯和化学提纯等方法降低灰分含量, 提高石墨品位^[7]。这些研究针对的均是从石墨矿中进行浮选回收鳞片石墨, 而从化学成分、矿物组成差异非常大的 KR 脱硫渣中通过浮选回收鳞片的研究则非常

少, 本文针对脱硫渣中鳞片石墨组分未被利用的现状, 尝试用浮选等方法研究从脱硫渣中回收石墨。

1 材料与方法

1.1 材料

脱硫渣取自某钢铁公司渣场, 其脱硫方法为 KR 脱硫工艺, 脱硫剂为氧化钙, 其化学成分见表 1, XRD 分析表明其矿物组成主要为羟钙石、碳、方解石、斜硅钙石、钙铁氧化物、硅酸钙、石灰、石英、黑柱石、赤铁矿、铁铝酸钙等。2#油购自洛阳曙明化工公司, 煤油为市售航空煤油, 氢氟酸和盐酸为分析纯试剂。

1.2 实验方法

(1) 浮选及提纯

浮选及物理提纯方法: 1) 预处理: 将从渣场取回的脱硫渣混合均匀并在 105℃ 烘干, 烘干后用磁铁分离出大块铁颗粒, 然后用颚式破碎机对尾渣破碎至粒度小于 1 mm。2) 浮选回收: 在实验室 XFD 型小型浮选机内进行浮选实验, 以煤油作为捕收剂, 2#油作为起泡剂, $w(\text{煤油}:2\#油)$ 的质

收稿日期: 2020-05-26

基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目 (KJ2018A0056)

作者简介: 盛广宏 (1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为固体废物资源化利用。

表1 KR 脱硫渣的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of KR desulfurization slag

TFe*	FeO	CaO	f-CaO**	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	LOI***
6.85	1.48	44.93	4.98	9.66	2.26	4.51	23.13

注: *表示渣铁元素单质形式的含量; **为游离氧化钙; ***为950℃时的煅烧损失量。

量比为 2:1~6:1, 煤油和 2#油的总投加量为 300~2000 g/t (脱硫渣)。实验时首先将脱硫渣加水搅拌 2 min 制浆, 加入煤油搅拌 2 min, 然后加入 2#油继续搅拌同时进行曝气, 曝气 1~2 min, 利用刮板将表面的泡沫刮下, 直到表面无泡沫或漂浮的石墨为止。3) 球磨+磁选: 将浮选回收的石墨在 105℃ 烘干, 用行星式球磨机球磨 30 min, 然后置于 1 L 烧杯中加水搅拌 2 min 成浆状, 同时加入煤油搅拌 2 min, 然后加入 2#油搅拌同时进行曝气, 曝气 1~2 min, 使石墨漂浮在水中和水面上, 将整个烧杯放置在磁铁 (磁场强度 0.12 T) 上静置 15 min, 用于将石墨中的磁性杂质分离掉, 用刮板刮出浮于水面的石墨, 沉于底部的泥状物质弃置。浮选过程中煤油和 2#油的总加入量为 200 g/t (固相), w(煤油:2#油) 的质量比为 4:1。“球磨+磁选”步骤根据实验要求重复多次, 但第二次“球磨+磁选”后浮选时浮选剂的总加入量为 100 g/t (固相), 煤油:2#油的质量比为 4:1。

化学提纯方法: 称量适量回收的石墨在 105℃ 烘干后置于 500 mL 塑料烧杯中, 加入适量的盐酸、氢氟酸, 然后放入恒温振荡器中, 转速为 250 r/min, 达到反应时间后取出烧杯并进行过滤, 用蒸馏水洗涤石墨至滤液呈中性, 然后烘干, 测滤纸上石墨的灰分。

(2) 成分测定及表征

石墨成分测定: 用固定碳及灰分含量作为石墨纯度的衡量指标, 其测定方法按 GB/T 3521—2008《石墨化学分析方法》要求进行, 石墨中灰分的化学成分也按此标准进行测定。

石墨表征: X 射线衍射仪为德国布鲁克 D8 ADVANCE, 连续扫描, 扫描范围 5~80°, 扫描速度 5°/min; 扫描电子显微镜为日本 JSM-6490LV; 傅里叶红外光谱仪为德国 Tensor 27, 采用 KBr 压片, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 浮选法回收鳞片石墨

(1) 浮选剂用量对石墨回收率的影响

从图 1 可知, 石墨回收率随着药剂投加量的增加先增大后减小。当投加量小于 1200 g/t 时, 投加量增加, 石墨回收率增大; 当投加量超过 1200 g/t 时, 石墨回收率反而下降。在投加量为 1200 g/t 时, 石墨浮选的效果较佳, 石墨回收率为 97.27%。原因可能为浮选剂投加量增大后, 起泡剂分子和捕收剂分子两者的非极性端互相吸附, 增强了起泡剂分子非极性端的疏水性, 有利于气泡稳定性的提高, 捕收剂的性能得到充分发挥, 使更多的石墨上浮, 回收率增加。但当浮选剂投加量高于 1200 g/t 时, 更多捕收剂分子会于气液界面上产生吸附作用, 进而开始排挤起泡剂分子的吸附使其疏离气液界面, 导致气泡表面的水化层厚度变薄, 气泡的稳定性降低且当气泡碰到一起时容易兼并和破裂^[9], 从而使石墨回收率降低。

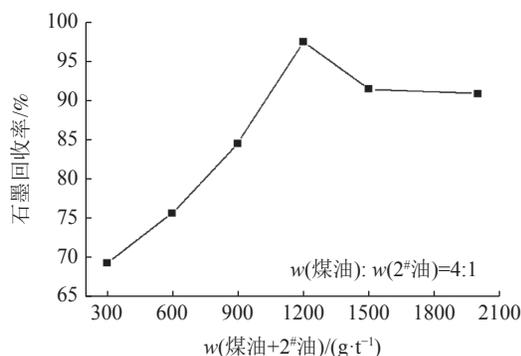


图1 浮选剂总投加量对石墨回收率的影响
Fig.1 Effect of total flotation agent dosage on graphite recovery

(2) 煤油与 2#油质量比对石墨回收率的影响

由图 2 可知, 在煤油与 2#油总投加量一定, 当煤油与 2#油质量比小于 4:1, 石墨回收率随着质量比的增加而上升, 但超过 4:1 时, 回收率反而下降; 质量比为 4:1 时, 石墨回收率为 97.27%, 浮选效果较佳。因为起泡剂分子对捕收剂分子有乳化作用, 使得捕收剂分散度得以增大, 从而提高了捕收剂的捕收能力, 使得更多的石墨上浮, 回收率增加; 但当起泡剂的用量过低时, 更多的捕收剂分子因在气液界面上有吸附作用, 导致起

泡剂分子的吸附作用减弱,使起泡剂分子开始疏离气液界面,从而减薄了气泡的水化层厚度,气泡矿化作用急剧下降^[9],石墨回收率开始下降。

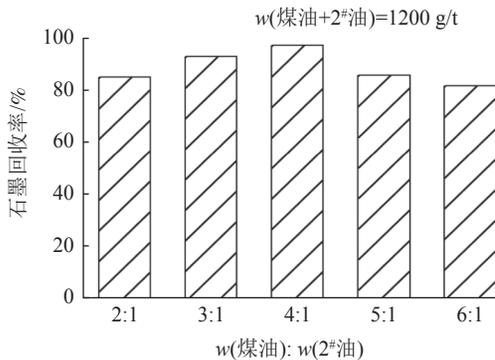


图2 煤油与2#油质量比对石墨回收率的影响
Fig.2 Effect of mass ratio of kerosene and No.2 oil on graphite recovery

2.2 “球磨+磁选”对石墨纯度的影响

因为KR脱硫渣中的石墨是铁水冷却过程中析出的,因而极易夹带含铁的物质,因此通过球磨使石墨中杂质与石墨分离,然后通过磁选进行分离杂质,从而降低了石墨中灰分的含量,提高纯度。由图3可知,“球磨+磁选”一次后,石墨固定碳含量由58%提高到75.3%,“球磨+磁选”三次后,石墨固定碳含量升至88.01%。“球磨+磁选”一次和三次磁选回收的杂质化学成分见表1,灰分中的Fe₂O₃含量非常高,因而可以通过磁选进行分离。

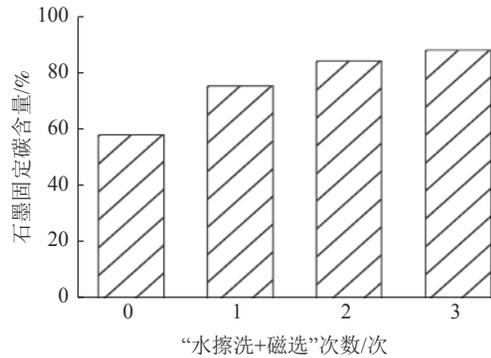


图3 “球磨+磁选”对石墨固定碳含量的影响
Fig.3 Effect of "ball milling + water scrubbing + magnetic separation" on the fixed carbon content of graphite

“球磨+磁选”可有效的提高石墨固定碳含量,但继续增加次数对杂质分离效果不明显,且会降低石墨回收率。因为通过球磨可使石墨单体解离,分离石墨表面及夹层中的杂质,进而用“水擦洗+磁选”可除去,但部分硅酸盐矿物及Fe、Mg、Al等元素的化合物均浸染在石墨鳞片中,此时若再用球磨、水洗、磁选,不但不能使浸染在石墨中的杂质与石墨分离,反而会破坏鳞片石墨颗粒。

2.3 混酸提纯石墨

由表2可知,回收的石墨所含杂质的成分以Fe、Ca、Si、Mg、Al为主,与传统石墨矿开采的石墨相比^[10],回收石墨的Fe₂O₃含量较高,而SiO₂含量较低,这与其生成环境有关。本文针对回收石墨中Fe₂O₃等含量较高,采用“盐酸+氢氟酸”混合酸法提纯回收石墨。

表2 “球磨+磁选”回收石墨的灰分的化学成分/%

Table 2 "Ball mill + water scrub + magnetic separation" to recover the chemical composition of impurities

组份	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
“球磨+磁选”一次	6.51	3.13	68.55	11.50	1.61	0.30	0.20
“球磨+磁选”三次	13.09	4.50	43.51	25.56	4.21	0.30	0.20

(1) 反应时间对石墨灰分的影响

由图4可知,当混合酸与石墨的反应时间增加时,石墨灰分含量降低,在酸洗1h内,灰分含量即从11.99%降至1.84%,由此可见混合酸对去除石墨杂质效果明显,但酸洗时间超过3h,若继续延长酸洗时间对石墨灰分的影响较小,酸洗3h时石墨灰分为0.27%。酸与杂质等需要充足的时间反应,适当的增加酸洗时间能增加杂质的溶解量,但当杂质与酸充分反应后再延长酸洗时间则提高石墨固定碳含量效果不明显,甚至可能因

为氟与钙镁等生成沉淀、硅溶胶等原因造成灰分略有上升。

(2) 盐酸与氢氟酸体积比对石墨灰分的影响

图5可知,随着HCl所占比例的增加,石墨灰分呈现先增加后减少的趋势。当盐酸与氢氟酸体积比为1:1时,石墨的灰分为4.9%;当盐酸与氢氟酸体积比为4:1时,石墨灰分较低,达0.57%;继续提高盐酸与氢氟酸体积比时,石墨灰分反而略有上升。可能是由于HF主要是去除杂质中的硅酸盐矿物,降低SiO₂的含量,但同时也能和钙

镁等反应生成较难溶的氟化物, 因而 HF 使用量需合适^[1]。

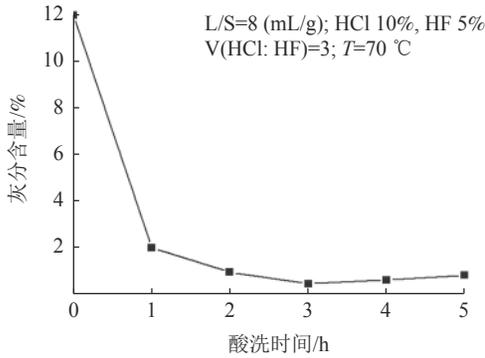


图4 酸洗时间对石墨灰分的影响
Fig.4 Effect of pickling time on graphite ash

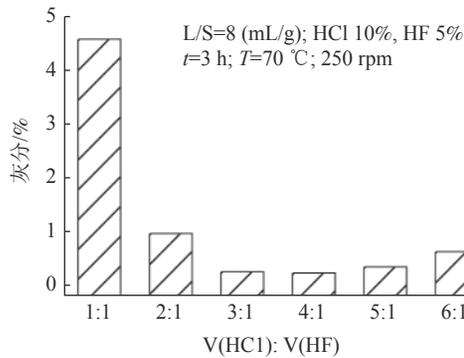


图5 HCl 与 HF 体积比对石墨固定碳含量的影响
Fig.5 Effect of volume ratio of HCl to HF on fixed carbon content of graphite

(3) 酸浓度对石墨灰分含量的影响

由图6可知, 石墨中灰分含量随着盐酸和氟化氢浓度的增加而减少, 但酸浓度增加到一定程度后, 灰分含量降低得非常少, 因为增加酸浓度则 H^+ 浓度会增加, 提高了反应速率, 加速了杂质的溶解, 氢氟酸则主要利用 F- 的配位作用溶解杂质中的硅酸盐矿物, 但过高的酸浓度对反应体系的影响并不大, 如 HCl 的浓度增加到 10%, HF 浓度增加到 5% 后继续增加酸浓度对提高石墨中杂质的溶解效果并不明显。

(4) 酸洗温度对石墨灰分含量的影响

由图7可知, 随着酸洗温度的升高, 石墨灰分含量降低, 因为反应温度的升高促进了溶解化学反应的速率, 促使石墨中所含杂质与混合酸的反应更加充分。当酸洗温度为 20℃ 时, 石墨灰分为 0.80%; 酸洗温度为 70℃ 时, 石墨的灰分为 0.23%; 但继续提高反应温度, 石墨的灰分含量降低得非常小, 因为溶解反应速率不仅受温度影

响, 同时也受分子扩散等影响。HF 及 HCl 也易挥发, 过高的反应温度会促进混合酸的挥发, 造成环境污染, 也使酸浓度降低, 不利于反应的进行。

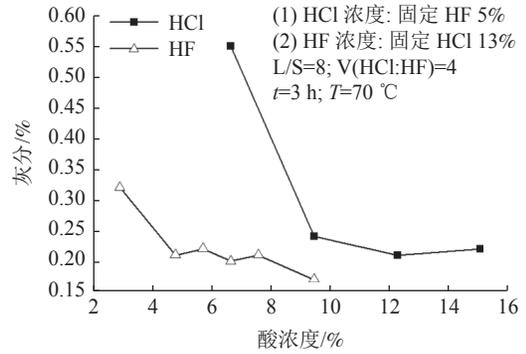


图6 酸浓度对石墨灰分的影响
Fig.6 Effect of acid concentration on graphite ash

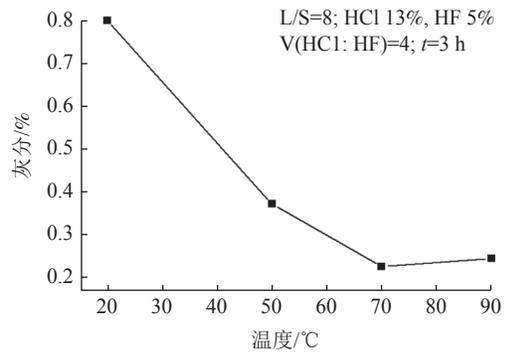


图7 酸洗温度对石墨灰分含量的影响
Fig.7 Effect of pickling temperature on graphite ash content

(5) 酸洗次数对石墨纯度的影响

由图8可知, 混合酸洗次数对石墨中杂质含量的影响较为显著。在酸洗一次后, 石墨中灰分含量为 0.20%; 酸洗两次后, 灰分降为 0.15%; 酸洗四次后, 石墨灰分仅为 0.03%, 挥发分为 0.33%,

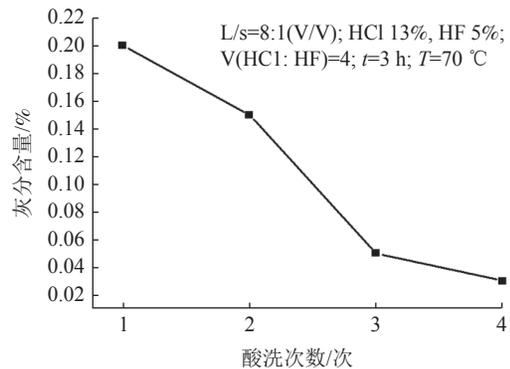


图8 酸洗次数对石墨固定碳含量的影响
Fig.8 Effect of pickling times on fixed carbon content of graphite

其中挥发分可通过无氧条件下高温热处理去除,故其固定碳含量可达 99.97%,达到高纯石墨(GB/T 3518—2008)的固定碳含量不低于 99.9%的要求。经过酸洗一次后,石墨中的杂质含量大幅度减少,此时剩余的少量杂质仍能与混合酸继续充分发生反应^[12]。酸洗四次后,石墨含碳量已达到高纯石墨标准,此时石墨中能与混合酸反应的杂质已基本完全反应,若再增加酸洗次数作用不明显,同时微量残余的灰分可能被石墨所包裹,难以用酸洗去除。

2.4 回收石墨的结构

由图 9 可知,两种石墨均为鳞片状,颗粒较大,其颗粒断面呈现典型的层状结构,部分颗粒呈现结晶完好的六边形,绝大部分为不规则形状,可能是因为石墨球磨过程中造成石墨颗粒形貌的改变,但并没有改变其层状结构。

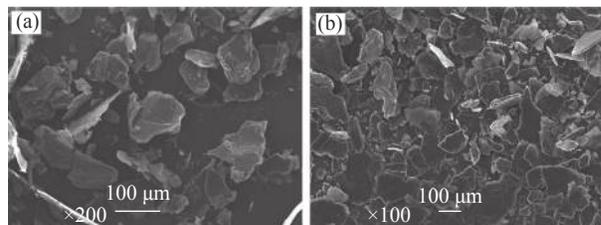


图 9 石墨的扫描电镜图 ((a) 回收石墨, (b) 天然石墨)
Fig.9 Scanning electron micrograph of graphite ((a) graphite recovery, (b) natural graphite)

前期的 XRD 和 FT-IR 分析回收石墨与天然鳞片石墨,经证实^[13],回收石墨的 XRD 衍射峰与鳞片石墨标准图谱(PDF 卡片号 65-6212)一致,因而从脱硫渣中回收的为鳞片石墨,同时未发现其他物质的衍射峰。两者的矿物组成及官能团均一致,因而铁水脱硫过程中形成的鳞片石墨与天然石墨在结构上无明显差异。

3 结 论

(1) 利用浮选法(煤油为捕收剂,2[#]油为起泡剂)从脱硫渣中回收鳞片石墨,鳞片石墨回收率随着浮选剂投加量的增加先增加后减小,随着捕收剂与起泡剂的比例的增加先增加后减小,本研究较佳条件为:浮选剂的总投加量为 1200 g/t、捕收剂:起泡剂=4:1。

(2) 通过球磨、水擦洗可以提高石墨固定碳量,水擦洗三次固定碳含量达到 88.01%。

(3) 采用盐酸-氢氟酸混合酸法提纯鳞片石

墨,能显著降低石墨灰分含量。在较佳条件下:混合酸与石墨的液固比 8:1、盐酸与氢氟酸体积比 4:1、酸洗温度 70℃、酸洗时间为 3 h、酸洗次数 4 次,回收的鳞片石墨的灰分可降至 0.03%,固定碳含量达到 99.97%,达到高纯石墨标准。

(4) 回收的鳞片石墨与天然鳞片石墨在外形和结构上均无明显差异。

参考文献:

- [1] 张莉,丁瑶,刁杰,等. 高铁脱硫渣制备高纯度草酸亚铁的研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2010(7):62-64.
- ZHANG L, DING Y, DIAO J, et al. Study on the mechanics parameters of the covering rock in mining with sublevel caving method[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2010(7):62-64.
- [2] 黄鹏. KR 脱硫渣特性及在处理酸性废水上应用的研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2012.
- HUANG P. Study on characteristics of KR desulfurization slag and its application in treatment of acid wastewater[D]. Ma' anshan: Anhui University of Technology, 2012.
- [3] 郭兴敏,韩其勇,刘浏,等. 铁酸钙渣系脱磷的研究[J]. *钢铁*, 1998, 33(5):20-23.
- GUO X M, HAN Q Y, LIU L, et al. Study of dephosphorization by calcium Ferrite fluxes[J]. *Iron and Steel*, 1998, 33(5):20-23.
- [4] 张健. 铁水脱硫渣超细微粉基础性能及应用研究[J]. *四川建材*, 2018, 44(10):18-19.
- ZHANG J. Study on basic properties and application of ultrafine powder of hot metal desulfurization slag[J]. *Sichuan Building Materials*, 2018, 44(10):18-19.
- [5] 顾恒星,李辉,金强,等. 铁水脱硫渣代炭黑对丁苯橡胶的性能影响[J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(6):925-930.
- GU H X, LI H, JIN Q, et al. Effect of molten iron desulphurization slag instead of carbon black on the properties of styrene butadiene rubber[J]. *Journal of Building Materials*, 2017, 20(6):925-930.
- [6] 李金伟. 炼铁炉渣中集结石墨回收试验和工业利用探讨[J]. *江苏冶金*, 1996(3):12-14.
- LI J W. Discussion on the recovery test and industrial utilization of aggregate graphite in ironmaking slag[J]. *Jiangsu Metallurgy*, 1996(3):12-14.
- [7] 张韬,程飞飞,于阳辉. 内蒙古某低品位大鳞片石墨矿选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):57-60.
- ZHANG T, CHENG F F, YU Y H. Experimental research on

beneficiation of a low-grade and large flake graphite ore in inner mongolia[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):57-60.

[8] 李哲. 鳞片石墨浮选特性及工艺研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2010.

LI Z. Research on the floatation characteristics and floatation intensification of flake graphite[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2010.

[9] 沈笑君, 刘元晖. 浮选捕收剂与起泡剂的相互作用研究[J]. *洁净煤技术*, 2009(1):14-16.

SHEN X J, LIU Y H. Study on the interaction between the collectors and the frothers in flotation[J]. *Clean Coal Technology*, 2009(1):14-16.

[10] 翁孝卿, 李洪强, 程润, 等. 低品位隐晶质石墨浮选提纯实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(5):84-88.

WENG X Q, LI H Q, CHENG R, et al. Study on the purification of a low-grade microcrystalline graphite by flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2018(5):84-88.

[11] 唐维. 隐晶质石墨的混合酸法纯化及吸波性能研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013.

TANG W. Studies on aphanitic graphite purified by mixed-acid method and microwave absorbing properties[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2013.

[12] 唐维, 匡加才, 谢炜, 等. 混合酸纯化对隐晶质石墨固定碳含量的影响[J]. *炭素技术*, 2013, 32(1):9-12.

TANG W, KHUANG J C, XIE W, et al. The effect of mixed-acid purification on the fixed carbon content of aphanitic graphite[J]. *Carbon Techniques*, 2013, 32(1):9-12.

[13] 盛广宏, 汪忠宇, 朱双, 等. 利用回收石墨制备的氧化石墨烯及其吸附性能 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9):5179-5184.

SHENG G H, WANG Z Y, ZHU S, et al. Preparation and adsorption characteristics of graphene oxide from recycled graphite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9):5179-5184.

Recovery of Flake Graphite from KR Desulfurization Slag

Sheng Guanghong, Wang Zhongyu, Ma Yan, Wang Shisheng, Liu Ling

(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: In the desulfurization process of molten iron, the supersaturated carbon dissolved in molten iron precipitates in the form of graphite. In this paper, according to the characteristics of graphite contained in molten iron desulfurization slag, the flotation method was firstly used to recover the graphite with kerosene used as collector and No.2 oil used as foaming agent, and then the ball milling and magnetic separation process was used to physically remove the impurities of the recovered graphite, and finally the hydrochloric acid and hydrofluoric acid were used for chemically purification. With the result, high purity flake graphite was prepared. The results show that the graphite recovery firstly increases and then decreases with the increase of flotation agent dosage. When the total dosage of kerosene and No.2 oil is 1200 g/t and $w(\text{kerosene}:\text{No.2 oil}) = 4:1$, the recovery is more than 97%. The ball milling treatment separated the impurities from the graphite surface, while the magnetic separation reduced iron content in graphite. After three times of the ball milling and magnetic separation treatment, the fixed carbon content in graphite increases from 58% to more than 88%. Under the optimum conditions, the ash content of graphite can be reduced to 0.03% by mixed acid treatment, reaching the standard of high purity graphite. SEM analysis also showed no significant difference in shape between the recovered flake graphite and the natural flake graphite.

Keywords: Desulfurization slag; Flake graphite; Recycle; Flotation; Waste treatment