

铸造除尘灰的特性及回收煤炭资源的研究

许泽胜¹, 王森彪¹, 舒元锋¹, 陈佳蕊¹, 胡胜利², 舒新前¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 柳晶科技集团(常州)股份有限公司, 江苏溧阳 213351)

摘要: 对某大型汽车制造企业的铸造车间除尘灰的特性进行了研究, 研究了浮选药剂包括非极性油类捕收剂、起泡剂仲辛醇、脉石抑制剂水玻璃、矿浆调整剂碳酸钠、微细粒分散剂六偏磷酸钠用量对浮选指标的影响。结果表明: 柴油对除尘灰中煤粒浮选效果最好, 浮选矿浆的最佳pH值为8.1~8.4, 柴油、仲辛醇、水玻璃和六偏磷酸钠最佳用量分别为2.0 kg/t、0.7 kg/t、1.6 kg/t和2.0 kg/t。粗精煤表面仍有包裹的钙长石等脉石矿物, 这是粗选不能获得合格精煤的原因。通过进一步的磨矿解离, 多次精选后可获得产率为12.11%、可燃体的回收率为24.68%、灰分13.67%的合格精煤。

关键词: 铸造除尘灰; 浮选; 煤炭回收

煤粉粘土砂铸造车间的除尘灰是在铸造过程中经过除尘器收集的灰尘^[1-4], 其粒径在100 μm左右, 其主要成分是粘土矿物和煤粉, 典型特征在于: 其细粒矿物(粘土矿物、金属矿物和煤粒等)在高温作用下熔融在一起, 脉石矿物极易包裹煤粒, 分选难度大^[5-9]。回收其中煤炭资源不仅关系到除尘灰的综合利用, 也是解决其高值化利用的关键技术之一。某大型汽车制造企业的铸造除尘灰中固定碳含量为23.36%, 含煤量约为42.24%, 灰分为57.76%, 本文对其中煤粉资源回收利用进行研究。

1 铸造除尘灰的特性

1.1 工业分析

表1为该企业除尘灰原料的工业分析。从表1中可以看出, 该除尘灰原料灰分高达57.76%, 固定碳含量23.36%。

1.2 粒度分布与灰分关系

表2体现了除尘灰原料筛分粒度分布与灰分的关系。从表2中可以看出, 除尘灰的煤炭在各个粒级均有分布, 各粒级的灰分从49.27%到64.28%, 表明没有明显主导高灰分的粒级除尘灰, 各粒级灰分均在49%以上, 与原除尘灰的灰分相比, 上下在7~8个百分点间波动, 粗粒级和细粒级灰分相对较高, 含煤量相对较少, 中间粒级含煤量稍高, 均超过40%。因此, 要分级分选其中的煤炭是较为困难的。

1.3 物相特性分析

从图1和图2可以得知, 除尘灰原样中矿物成分复杂, 这是因为在除尘灰产生过程中, 在铸造过程中高温作用下, 多种金属矿和非金属矿物混合熔融, 煤粒和粘土矿物脱水, 并部分发生了化学反应, 从而产生铬铁矿和蓝晶石这样的金属和非金属矿物等。当然, 除尘灰中也包含未发生反应的金属矿和非金属矿物。从矿物物相分析来看, 非金属矿物主要形态以石英和蓝晶石为主, 金属矿则以铬铁矿、赤铁矿和铜矿为主。

作者简介:

许泽胜(1964-), 男, 副教授, 博士, 从事矿物加工及固废处理与场地污染治理方面的研究工作。

E-mail: xzs@cumt.edu.cn

通讯作者:

舒新前, 男, 教授, 博士。

E-mail: xinqianshu@sina.com

com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

12-1440-07

基金项目:

国家重点研发计划(2019YFC1904601、2020YFC1806504)。

收稿日期:

2021-06-21 收到初稿,

2021-07-27 收到修订稿。

表1 除尘灰原料工业分析
Table 1 Industrial analysis of the dust removal materials %

水分	灰分	挥发分	固定碳
2.28	57.76	16.60	23.36

表2 除尘灰原料筛分粒度分布与灰分的关系
Table 2 Relationship between sieve size distribution and ash content

筛号(粒度/ μm)	质量/g	产率/%	灰分/%	累计	
				产率/%	灰分/%
+160 (>0.097)	27.57	27.98	64.28	28.97	64.28
-160+200 (0.077~0.097)	13.04	13.23	49.27	41.21	59.46
-200+325 (0.045~0.077)	41.47	42.08	54.35	83.30	56.88
-325+360 (0.040~0.045)	2.46	2.50	58.75	85.79	56.93
-360 (<0.040)	14.00	14.21	61.45	100.00	57.57
合计	98.54	100.00			

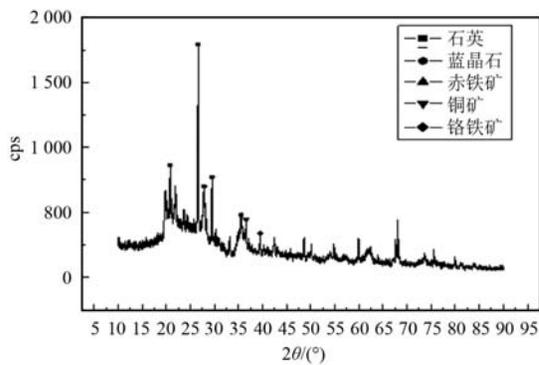


图1 除尘灰X射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the dust

进行能谱分析, 分别记为: pt1、pt2、pt3、pt4、pt5、pt6。

由SEM照片(图3)和能谱图(图4)可以看出, 在除尘灰产生过程中, 发生粘土矿物、金属矿物与煤粒熔融包裹, 碳颗粒表面被含有Si、Al、Mg、Ca、Fe等成分的脉石矿物所包裹, 同时发生煤粒高温下失去部分挥发份, 炭化产生孔洞裂隙, 金属矿物和非金属矿微粒混入其中。包裹煤粒矿物的主要成分为钙长石。pt1是煤粒中孔洞, 以C为主, pt2是混入煤粒孔洞中的非金属矿物, pt3是粘附在煤粒上金属和非金属矿物的混合物, pt4是煤粒断面, 以C为主, pt5是剥去表面钙长石的煤粒面, 以C为主, pt6是煤粒表面包裹的钙长石, 是在高温作用下粘土矿物、金属矿和煤粒焦结包裹形成的, 其成分复杂, 是金属和非金属矿物熔融胶结物。

对图3各点进行归一化处理, 各点位成分重量、原子及化合物的含量列于表4、表5。

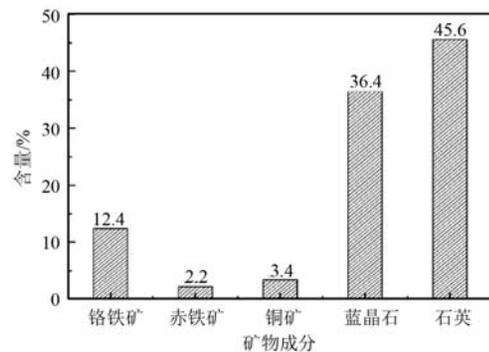


图2 除尘灰中矿物含量
Fig. 2 Mineral content in the dust

1.4 除尘灰灰样的X光射线荧光光谱分析

从表3可以看出, 原除尘灰的成分复杂, 其中主要成分为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O、TiO₂和微量稀有稀土金属。

1.5 除尘灰颗粒的扫描电镜形貌及能谱特征分析

将除尘灰分颗粒分散后通过喷金处理, 在扫描电子显微镜下进行观察, 并进行定点探针能谱分析。样品编号为SYF(2), 观察一颗煤粒6个不同形貌特征点

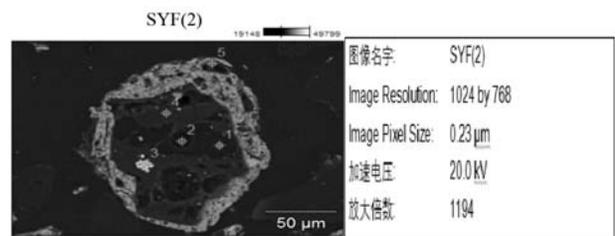


图3 原煤颗粒SEM照片
Fig. 3 SEM images of the raw coal particles

表3 灰样的X光射线荧光光谱分析
Table 3 X-ray fluorescence spectrum analysis of the dust sample %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	ZnO	MnO	V ₂ O ₅	ZrO ₂	Cl	Cr ₂ O ₃
58.74	18.6	8.05	4.33	3.5	3.45	1.13	0.817	0.634	0.319	0.229	0.109	0.022 4	0.016 9	0.007 9	0.007 1
MoO ₃	I	TeO ₂	CdO	CuO	Co ₃ O ₄	WO ₃	RuO ₄	Rb ₂ O	Ga ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Re ₂ O ₇	Ar	PbO	U ₃ O ₈
0.004 6	0.004 6	0.003 6	0.003 6	0.003 6	0.003 1	0.002 8	0.002 6	0.002 3	0.002 2	0.001 2	0.001 7	0.001 6	0.001 1	0.001	0.001

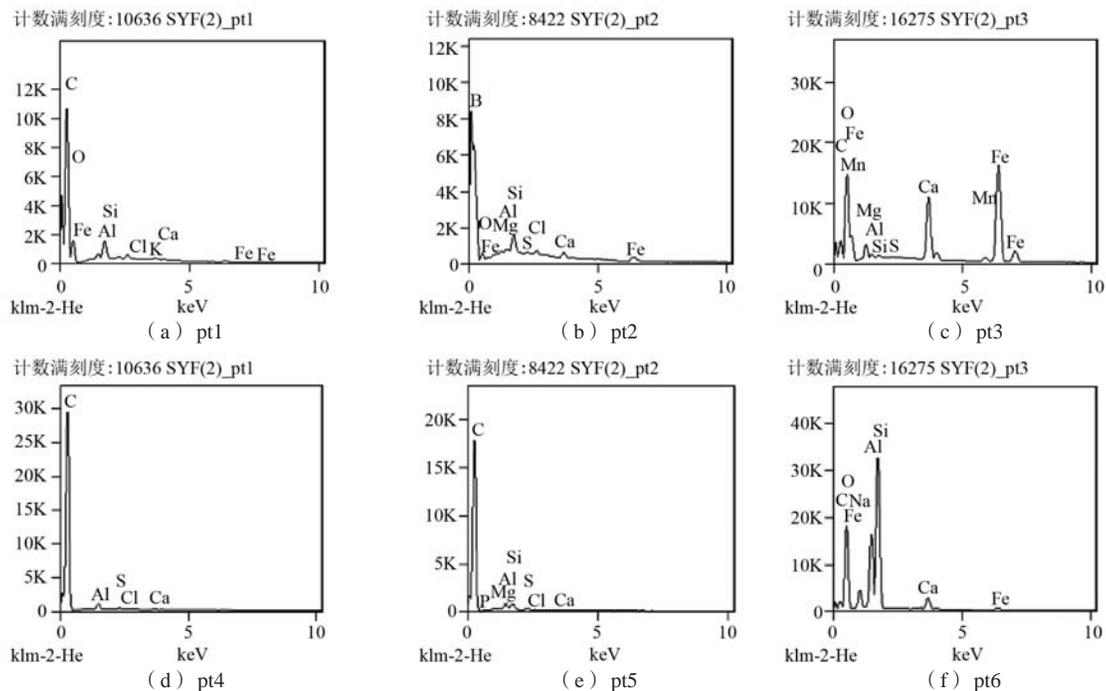


图4 除尘灰中煤炭颗粒各点位能谱图

Fig. 4 Energy spectrum of coal particles at each point in the dust

表4 煤粒各点位矿物成分中各元素质量分数

Table 4 Mass percentage of each element in mineral composition at each point of the coal particle

$w_B / \%$

点位	B	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
pt1		73.29	16.63				1.10	4.84		1.36	0.20	0.99		1.58
pt2	87.90		0.00			0.12	0.47	3.52	0.28	1.17		1.62		4.91
pt3		2.92	32.72			3.28	0.52	0.34	0.11			10.99	1.74	47.38
pt4		97.09					1.50		0.56	0.19		0.66		
pt5		94.33		1.10		0.15	1.33	2.04	0.53	0.23		0.29		
pt6		4.81	47.24		4.70		1.58	26.78				3.44		1.45

表5 煤粒各点位矿物成分中各元素原子分数

Table 5 Atomic percentage of each element in mineral composition at each point of the coal particle

%

点位	B	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
pt1		81.90	13.95				0.55	2.31		0.52	0.07	0.33		0.38
pt2	96.24		0.00			0.06	0.20	1.48	0.10	0.39		0.48		1.04
pt3		6.74	56.61			3.74	0.53	0.33	0.09			7.59	0.88	23.49
pt4		98.84					0.68		0.21	0.07		0.20		
pt5		97.32		0.72		0.07	0.61	0.90	0.21	0.08		0.09		
pt6		7.92	58.44		4.05		8.50	18.87				1.70		0.51

2 试验方法

2.1 试验药剂

除尘灰固定碳含量为23.36%，含煤量约为42.24%，灰分为57.76%。浮选药剂包括非极性油类捕收剂、起泡剂仲辛醇、灰分抑制剂水玻璃、矿浆调整

剂碳酸钠、微细粒分散剂六偏磷酸钠^[10-17]，分别进行条件试验，研究其最佳用量和浮选指标。

2.2 浮选试验方法

浮选试验在MFDF-2, 1.0 L浮选试验机上进行，除

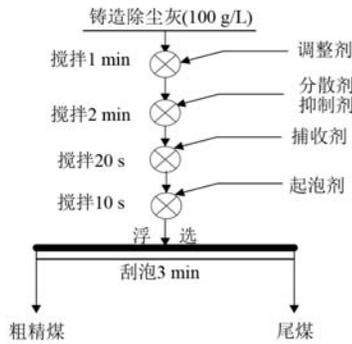


图5 除尘灰浮选的原则工艺流程
Fig. 5 Principle process of the dust removal and ash flotation

尘灰浮选工艺原则流程如图5所示^[18-22]。浮选试验的条件为：矿浆浓度100 g/L；充气量0.25 m³/h；叶轮转速1 800 r/min；矿浆搅拌：调整剂1 min；分散剂和抑制2 min；捕收剂20 s；起泡剂10 s；刮泡时间3 min。

浮选精煤可燃体回收率计算式如下：

$$E_c = \frac{r_c(100-A_{dc})}{100-A_{df}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： E_c 为浮选精煤可燃体回收率，%； r_c 为浮选精煤产率，%； A_{dc} 为浮选精煤干基灰分，%； A_{df} 为浮选入料干基灰分，%。

3 试验结果与讨论

3.1 除尘灰浮选影响因素研究

铸造除尘灰中含有较多的矿物质，且粒度较细，对浮选过程产生了很大影响，因此为了较好地分选其中的煤炭，必须在合适的矿浆pH条件下，用六偏磷酸钠作为矿浆分散剂，用水玻璃作为矿物抑制剂，强化除尘灰中矿物质的分散和抑制，以利于非极性油对煤炭颗粒的分选。

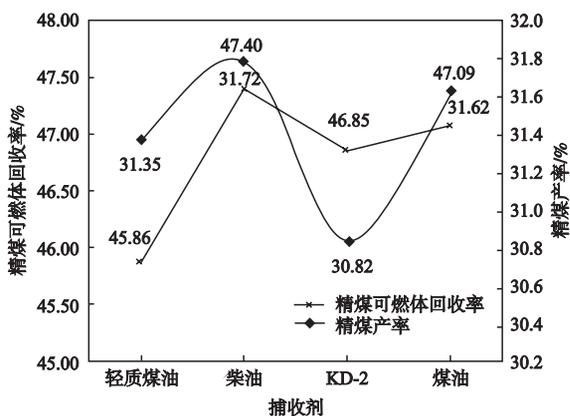


图6 捕收剂的选择
Fig. 6 Selection of the collector

将所研究的铸造除尘灰在各捕收剂用量为2.0 kg/t，起泡剂仲辛醇用量0.5 kg/t的条件下，分别考察不同的非极性油类捕收剂的捕收除尘灰煤炭的效果如图6。以优

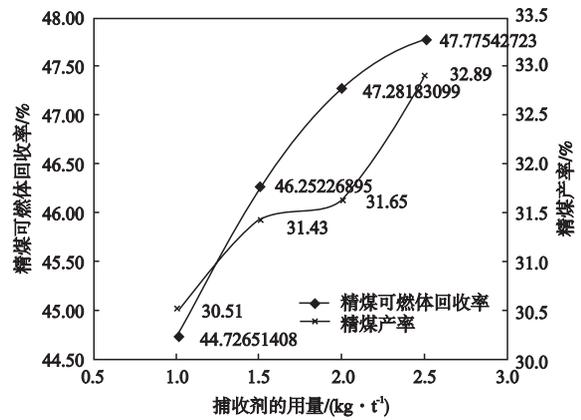


图7 捕收剂用量与精煤产率和可燃体回收率的关系
Fig. 7 Relationship between the amount of collector and yield of cleaned coal and the recovery of combustible

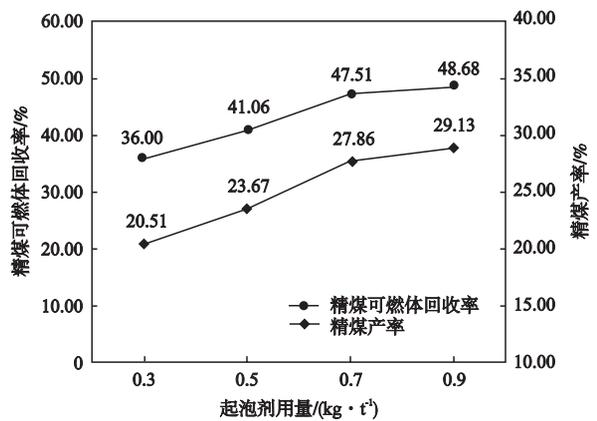


图8 起泡剂用量与精煤产率和可燃体回收率的关系
Fig. 8 Relationship between the amount of foaming agent and yield of cleaned coal and the recovery of combustible

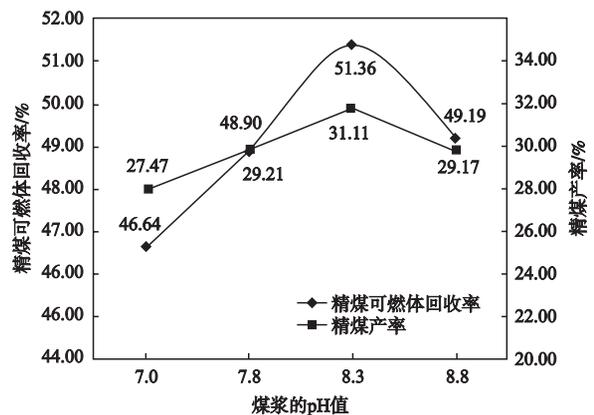


图9 煤浆的pH值与精煤产率和可燃体回收率的关系
Fig. 9 Relationship between the pH value of coal slurry and coal yield and combustible recovery

选的柴油作捕收剂，在起泡剂仲辛醇用量0.5 kg/t的条件下，考察捕收剂用量与精煤产率和可燃体回收率的关系见图7。以最优柴油用量2.0 kg/t的条件下，考察仲辛醇不同用量与精煤产率和可燃体回收率的关系如图8。以最优捕收剂用量和起泡剂用量条件下，以碳酸钠

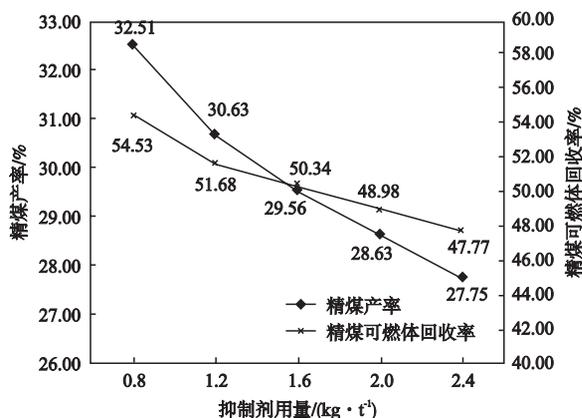


图10 抑制剂用量与精煤产率和可燃体回收率的关系
Fig. 10 Relationship between the dosage of inhibitor and yield of cleaned coal and recovery of combustible

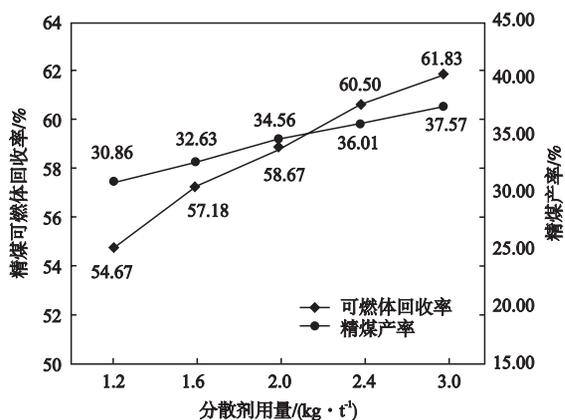


图11 分散剂用量与精煤产率和可燃体回收率的关系
Fig. 11 Relationship between the amount of dispersant and yield of cleaned coal and recovery of combustible

作为调整剂考察矿浆pH值对精煤产率和可燃体回收率的影响如图9。以最优捕收剂用量、起泡剂用量和矿浆最佳pH值条件下，以水玻璃作为抑制剂考察抑制剂用量对精煤产率和可燃体回收率的影响如图10。以最优捕收剂用量、起泡剂用量、抑制剂用量和矿浆最佳pH值条件下，以六偏磷酸钠作为分散剂考察分散剂用量对精煤产率和可燃体回收率的影响如图11。

从图6-图11可以看出，除尘灰中煤粒浮选效果最好的为柴油，用量为2.0 kg/t，仲辛醇最佳用量为0.7 kg/t，矿浆浮选的最佳pH值为8.1~8.4，水玻璃最佳用量1.6 kg/t，六偏磷酸钠的最佳用量为2.0 kg/t。

3.2 除尘灰提取精煤研究

根据上述研究的最佳试验工艺条件，对除尘灰进行优化条件下的浮选试验研究，试验结果如表7。

铸造用煤的灰分要求为15%以下。从表7可以看出，虽然粗煤精煤的产率为36.11%，可燃体的回收率为60.53%，但灰分仍高达28.43%，仍不能作为铸造煤炭循环使用，这是因为浮选精煤的表面仍有包裹的矿物质。这从浮选粗精煤的SEM图片（图12）得到证实。因此，要得到铸造循环使用的精煤必须采取进一步磨矿的方法，使煤粒进一步解离，并且经过数次精选才能获得合格精煤^[23-26]。表8是利用高速搅拌磨90 s后，采取3.1所研究的最佳工艺条件，经过数次精选所得的浮选试验结果。从表8可以看出，经磨矿后数次精选可获得灰分小于15%的合格精煤。

表7 除尘灰粗浮选试验结果
Table 7 Test results of coarse floatation of the dust

产品	产率/%	灰分/%	可燃体回收率/%
精煤	36.11	28.36	60.53
尾煤	72.89	65.07	39.47
入料	100.00	57.67	100.00

表8 除尘灰磨矿后精选的试验结果
Table 8 Test results of cleaning after dust grinding

产品	产率		灰分		可燃体回收率	
	产品产率	累计产率	产品灰分	累计灰分	产品可燃体回收率	累计可燃体回收率
精矿	12.11	12.11	13.67	13.67	24.68	24.68
精5尾	3.67	15.78	28.13	17.03	6.23	30.90
精4尾	4.68	20.46	35.28	21.21	7.15	38.05
精3尾	5.23	25.69	42.65	25.57	7.08	45.13
精2尾	5.81	31.5	47.63	29.64	7.18	52.32
精1尾	9.89	41.39	65.64	38.24	8.02	60.34
尾矿	58.61	100	71.33	57.64	39.66	100.00

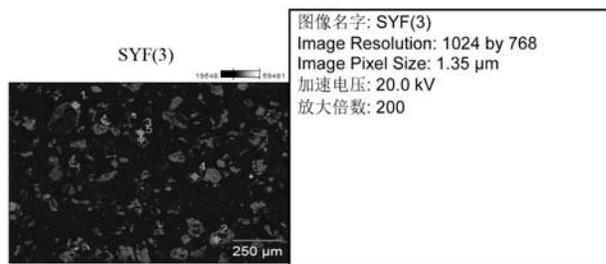


图12 粗精煤的SEM照片

Fig. 12 SEM image of the crude and cleaned coal

4 结论

(1) 铸造除尘灰的特性是在其形成过程中的高温作用下, 煤炭颗粒失去部分挥发分和粘土矿物脱水交织在一起, 煤炭颗粒被新生成的钙矾石所包裹, 煤炭

颗粒内部裂隙也有部分微细矿物充填, 因此, 常规条件下很难分选出低灰分的精煤。

(2) 铸造除尘灰中含有多种矿物质, 且粒度较细, 对浮选过程产生了很大影响, 因此为了较好地分选其中的煤炭必须在合适矿浆pH条件下, 用六偏磷酸钠作为矿浆分散剂, 用水玻璃作为矿物抑制剂, 强化除尘灰中矿物质的分散和抑制, 以利于非极性油对煤炭颗粒的分选。本文研究了除尘灰的最佳浮选工艺条件为: 柴油用量为2.0 kg/t, 仲辛醇最佳用量为0.7 kg/t, 浮选矿浆的最佳pH值为8.1~8.4, 水玻璃最佳用量1.6 kg/t, 六偏磷酸钠的最佳用量为2.0 kg/t。

(3) 由于煤炭颗粒表面有矿物质包裹, 常规一次浮选得不到灰分15%的精煤, 通过磨矿使煤炭颗粒进一步解离, 数次精选能得到产率为12.11%、灰分13.67%、可燃体的回收率24.68%的精煤。

参考文献:

- [1] ZHANG Y B, SVYNARENKO K, LI T J. Effect of ultrasonic treatment on formation of iron-containing intermetallic compounds in Al-Si alloys [J]. *China Foundry*, 2016, 13 (5): 316-321.
- [2] SHI Y, WANG L F, HAN Y, et al. Curing reaction and mechanism of phenol-formaldehyde novolac resins for foundry [J]. *China Foundry*, 2016, 13 (3): 205-210.
- [3] LUO W G, SONG G D, CUI B X, et al. Based on chemical and mineralogical examination of casting cores to determine the foundry area of bronze vessels from the Xiaxiangpu site in Nanyang city, Henan Province, China [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150.
- [4] 郑虹雨, 孙艳, 张树立, 等. 高炉瓦斯泥的综合利用 [J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37 (7): 79-82.
- [5] 尚海霞, 李海铭, 魏汝飞, 等. 钢铁尘泥的利用技术现状及展望 [J]. *钢铁*, 2019, 54 (3): 9-17.
- [6] 张晋霞, 牛福生, 刘淑贤, 等. 利用浮选柱从高炉瓦斯泥中回收碳的试验研究 [J]. *中国矿业*, 2013, 22 (12): 102-105, 116.
- [7] 徐刚. 高炉粉尘资源化应用基础研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- [8] 曾冠武. 高炉瓦斯泥综合利用技术述评 [J]. *化工环保*, 2015, 35 (3): 279-283.
- [9] 原野. 汾西矿业集团选煤石浮选药剂制度研究与改进 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2013.
- [10] 杨致远, 龚小龙, 胡胜利, 等. 粘土砂铸造中除尘灰的浮选分离煤粉的研究 [J]. *铸造*, 2021, 70 (2): 214-218.
- [11] 龚小龙, 胡胜利, 杨致远, 等. 铸造固体废弃物再生利用技术新进展 [J]. *中国铸造装备与技术*, 2021, 56 (1): 36-46.
- [12] 杨致远, 龚小龙, 胡胜利, 等. 粘土砂铸造除尘灰的浮选分离煤粉研究 [C]//中国机械工程学会铸造分会、铸造行业生产力促进中心. 2020中国铸造活动周论文集, 2020.
- [13] LIU Y C, LI Y Q, CHEN J H, et al. Effect of transition metal impurities on the adsorption of flotation reagents on pyrite surface [J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020 (10): 1-7.
- [14] JAFARI M, CHEHREH S, SHAFIIE S Z, et al. Study effects of conventional flotation reagents on bioleaching of zinc sulfide [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78: 364-371.
- [15] ZHANG J, TANG Z H, XIE Y F, et al. Timed key-value memory network for flotation reagent control [J]. *Control Engineering Practice*, 2019, 98: 104-360.
- [16] HUAI Z, YAO L, WEN C, et al. Experimental study on improving the separation performance of liquid-solid fluidized bed using flotation reagent and newly designed aeration unit [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2018, 40 (19), 2277-2285.
- [17] YIN Z G, HU Y H, SUN W, et al. Adsorption mechanism of 4-Amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole as flotation reagent on chalcopyrite [J]. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2018, 34 (13): 4071-4083.
- [18] 王朝阳. 坊坊国华选煤厂浮选工艺改进的研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2016.
- [19] 许泽胜, 王祖训. 微细粒高硫煤浮选脱硫新工艺的研究 [J]. *选煤技术*, 2001 (4): 11-12.

- [20] 柳树成, 舒新前, 许泽胜. 选煤厂浮选尾煤资源化利用技术分析 [J]. 选煤技术, 2013 (3): 89-93.
- [21] 胡振文, 郭远新, 林祥玲, 等. 高炭粉煤灰浮选脱炭试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40 (3): 907-913.
- [22] 向磊. 浮选药剂浓度对不同粒径煤浮选效果的影响 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [23] 武乐鹏, 宋强, 张少飞, 等. 生物质柴油对朔州低阶煤的浮选研究 [J]. 矿产综合利用, 2021 (2): 85-90.
- [24] 朱一民. 2020年浮选药剂的进展 [J]. 矿产综合利用, 2021 (2): 102-118.
- [25] 邱显冰. 冶金含铁尘泥的基本特征与再资源化 [J]. 安徽冶金科技职业学院学报, 2004 (3): 54-56, 62.
- [26] 丁忠浩, 翁达, 何礼君, 等. 高炉瓦斯泥微泡浮选柱浮选工艺研究 [J]. 武汉科技大学学报 (自然科学版), 2001 (4): 353-354, 360.

Research on Characteristics of Cast Dust and Recovery of Coal Resources

XU Ze-sheng¹, WANG Sen-biao¹, SHU Yuan-feng¹, CHEN Jia-rui¹, HU Sheng-li², SHU Xin-qian¹

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Liujing Technology Group (Changzhou) Co., Ltd., Liyang 213351, Jiangsu, China)

Abstract:

Coal particles is easily wrapped by gangue minerals in casting dust, and it is difficult to separate them. Recycling coal resources is not only related to the comprehensive utilization of casting dust, but also one of the key technologies to solve its high value utilization. In this paper, the characteristics of casting dust in a large automobile manufacturing Company in the north were studied. The effects of flotation agents including nonpolar oil collector, foaming agent secondary octanol, gangue inhibitor water glass, slurry regulator sodium carbonate, fine particle dispersant sodium hexametaphosphate on flotation index were studied. The results show that diesel oil had the best flotation effect on the coal particles in casting dust, and the optimum pH value of flotation slurry was 8.1-8.4, and the optimum dosage of diesel oil, secondary octanol, water glass and sodium hexametaphosphate were 2.0 kg/t, 0.7 kg/t, 1.6 kg/t and 2.0 kg/t, respectively. There are still some gangue minerals such as calcium feldspar on the surface of crude floating coal, which is the reason why crude separation cannot obtain qualified clean coal. Through further grinding dissociation, the yield of final clean coal was 12.11%, it's recovery rate of combustible was 24.68% and it's ash was 13.67%.

Key words:

casting dust; flotation; coal recovery