

冷轧废酸再生氧化铁红资源化的工业共生研究

宋金涛¹, 梁日忠¹, 赵艳龙²

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072; 2. 上海宝钢工程技术有限公司, 上海 201900)

摘要:应用系统集成思想, 遵循生态工业理念, 综合经济、技术、环境、市场等因素, 提出将冷轧废酸再生过程副产物氧化铁红用于生产软磁铁氧体粉料和软磁铁氧体磁芯, 并利用冶金过程中副产的富余煤气(高炉煤气、焦炉煤气、转炉煤气)为过程提供能量, 生产废水处理后再循环利用的工业共生模式。重点对该共生模式工程化所涉及到的物质流(产品布局)、能量流(能量利用)、主要设备以及工程实施的平面布置和生态风险防范进行了分析研究。

关键词:氧化铁红; 软磁铁氧体; 工业共生; 资源化

中图分类号: X757; TM271

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0080-04

Industry symbiotic study on recycling red iron oxide from used hydrochloric acid regeneration in cold rolling

SONG Jin-tao¹, LIANG Ri-zhong¹, ZHAO Yan-long²

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Shanghai BAOSTEEL Engineering & Technology Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: An industry symbiotic scheme is mapped out in view of economy, technology, environment and market with the principles of system integration and ecological industry applied in the scheme briefed in this paper. It utilizes red iron oxide to produce soft magnetic ferrite powder and soft ferrite magnetic core, comprehensively uses extra gas (blast furnace gas, coke oven gas and converter gas) for energy, and wastewater reuse is also concerned in the scheme. Material flow, energy flow and main equipments are demonstrated. The principle of plane layout and the preventive measures against the ecological environmental risks are analyzed finally.

Key words: industrial symbiosis; red iron oxide; soft magnetic ferrite material; recycling

我国已成为全球第一大钢铁生产国, 钢铁生产过程的废弃物处理已成为制约我国钢铁生产企业可持续发展的关键问题。氧化铁红是冷轧工序酸再生的副产品, 生产能力 1 000 万 t/a 的钢铁生产企业, 氧化铁红产生量约为 3.3 万 t/a, 同时氧化铁红是优质软磁铁氧体的生产原料, 利用氧化铁红生产高档的软磁铁氧体, 既增加企业的经济效益, 又能减轻环境污染, 具有重要的现实意义。

据预测, 到 2020 年我国软磁铁氧体生产量将达到 40 万 t^[1-2], 作为生产软磁铁氧体原料的氧化铁红需求量很大, 而且未来电子产品向小型化、贴片化、低功耗化方向发展, 要求磁性材料功耗越来越低、工作频率越来越高、体积越来越小, 研发和生产高档软磁铁氧体材料已成为磁性材料生产企业未来发展的重点。磁性材料企业一般不生产氧化铁原料, 主要依靠钢铁企业的各种氧化铁副产品^[3]。本文旨在以冶金冷轧过程废酸再生副产物氧化铁红资

源化为研究对象, 对氧化铁红研制高档软磁铁氧体材料的资源化过程开展研究, 提出氧化铁红资源化及综合利用钢铁生产过程中富余煤气、废水的工业共生模式, 探索磁性材料工业和钢铁工业建立工业共生网络的新途径。

1 冷轧废酸再生氧化铁红的工业共生模式

1.1 冷轧废酸再生过程

在现代轧钢生产中, 普遍使用盐酸对热轧钢板进行酸洗, 去除氧化层后再进行冷轧。酸洗废液的主要成分是氯化亚铁(FeCl_2), 通过加热分解生成氯化氢气体, 溶于水再生产盐酸重复利用, 同时获得副产品氧化铁红(Fe_2O_3)。在冷轧酸洗工序产生的废酸配置再生装置, 采用焙烧法再生盐酸废液, 产品再生酸返回酸洗工序再利用^[4-5]。不仅大大减少了酸的消耗量, 减轻了废酸排放的环境污染, 同时获得了高质量的氧化铁红产品(纯度在 99.3% 以上), 能够

收稿日期: 2010-01-15

作者简介: 宋金涛(1984-), 男, 硕士生; 梁日忠(1965-), 男, 博士, 副教授, 从事循环经济、生态工业以及化学工程方面研究, 通讯联系人, lian-grzh@staff.shu.edu.cn。

用于磁性材料工业生产软磁铁氧体^[6]。

1.2 冷轧废酸再生氧化铁红资源化的工业共生模式

基于工业共生原理,考虑到经济、技术、环境、市场等因素,可将冷轧废酸再生副产物氧化铁红用于生产软磁铁氧体粉料,再将软磁铁氧体粉料用于生产软磁铁氧体磁芯。

同时,利用钢铁生产过程产生的富余煤气(焦炉煤气、高炉煤气、转炉煤气等)作为生产的能源(不足部分通过电力或煤炭等补足),并将生产过程产生的废水经处理后返回软磁铁氧体粉料生产中循环利用。

此外,钢铁企业都建有规模不等、采用空气分离技术的制氧厂,制氧厂在生产出氧气的同时,也产出大量副产品氮气,可以利用副产的氮气对软磁铁氧体磁芯生产过程进行氮气保护烧结。

基于以上几方面的考虑,提出冷轧废酸再生氧化铁红制软磁铁氧体材料的工业共生模式。如图1所示。

该共生模式合理、有效地利用氧化铁红、锌渣等资源,从资源及废弃物利用的深度和广度拓展产业结构,综合利用冶金富余煤气、生产废水以及氮气等潜在资源和能源,延伸和深化资源加工产业链。而且氧化铁红和锌渣在磁性材料上的运用,彻底解决了钢铁企业氧化铁红和锌渣成为环境负担的问题。

(上接第79页)

3 结论

(1)局部传热系数因水平管圆周位置而异,局部传热系数随着风速、振动频率和振幅的增加呈先增长后降低的趋势。

(2)水平管的迎风面的局部传热系数要远远小于背风面。加大振幅可以提高迎风面的局部传热系数。

(3)根据实验值拟合出来的局部传热系数的数据关联式,可将误差控制在20%以内,为污泥在内置水平管的振动流化床中的干燥提供理论依据。

参考文献

- [1] 赵由才,宋立杰,张华.实用环境工程手册[M].北京:化学工业出版社,2002:446.
- [2] 丘锦荣,吴启堂,卫泽斌,等.城市污泥干燥研究进展[J].生态环境,2007,16(2):667-671.
- [3] Shin Y S, Kim H C, Chun H S. Drying of water treatment process

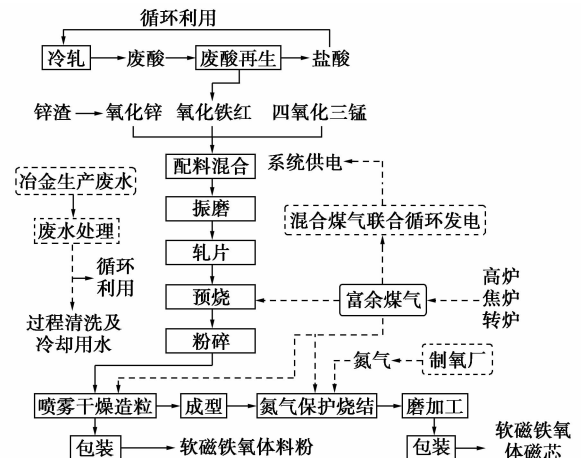


图1 冷轧废酸再生氧化铁红制软磁铁氧体工业共生模式

2 软磁铁氧体材料工艺分析

2.1 软磁铁氧体粉料生产工艺

目前,国内外生产软磁铁氧体粉料的工艺主要有湿法工艺、干法工艺、喷雾焙烧工艺。干法工艺在配料时混合均匀性差,粉料性能档次不高,且粉尘污染大;而喷雾焙烧工艺目前只有日本TDK公司采用,该工艺设备投资很大,工艺复杂。经论证,本方案选用先进的湿法工艺生产高档软磁铁氧体粉料。配料时,将各种原材料在水介质中混合,然后烘干、预烧。其特点是混合均匀充分、粉料性能及稳定性好、

sludge in a fluidized bed dryer[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2000, 17(1): 22-26.

- [4] Adamiec J. Drying of waste sludges in a fluidized bed dryer with a mixer[J]. Drying Technology, 2002, 20(4/5): 839-853.
- [5] 侯风云,吕清刚,那永洁,等.湿污泥颗粒的流化床干燥实验及模型[J].过程工程学报,2007,7(4):646-651.
- [6] 唐凤翔,张济宇.惰性粒子喷动流化床中冷冻融解氢氧化铝污泥干燥试验研究[J].福州大学学报,2004,32(5):632-636.
- [7] 潘永康,王喜忠.现代干燥技术[M].北京:化学工业出版社,1999:225-227.
- [8] 朱学军,吕芹,叶世超.惰性粒子振动流化床中膏状物料干燥[J].化工学报,2007,158(17):1663-1669.
- [9] 叶世超,李川娜,陈匡民.通气振动流化床与浸没水平管间局部传热系数[J].化工学报,2000,51(5):609-614.
- [10] Zhu Xuejun, Ye Shichao, Pan Xiaoheng. The local heat transfer mathematical model between vibrated fluidized beds and horizontal tubes[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2008, 32: 1279-1286.
- [11] 潘霄恒,朱学军,叶世超,等.振动流化床宽筛分玻璃粒子与水平管局部传热特性[J].高校化学工程学报,2008,22(5):750-753. ■

粉尘泄出少、材料利用率高。利用此工艺,可生产PC44及以上高档材料。该工艺对周围环境影响小,操作环境好,国外公司一般均采用此工艺,国内也正逐步采用。

原材料经检验合格后进行自动配料,采用湿法混合后再进行喷雾干燥以形成颗粒状,并送至回转窑进行预烧,从回转窑焙烧后出来的物料通过粉磨机粉磨后再送至喷雾干燥机进行造粒。经颗粒调整、检验合格后包装入库。软磁铁氧体粉料湿法工艺流程如图2所示。



图2 软磁铁氧体粉料湿法工艺生产流程

2.2 软磁铁氧体磁芯生产工艺

采用软磁铁氧体料粉作为原料,通过成型、烧结、磨加工、分检等工序可以生产出具有一定形状、尺寸、电感的磁芯。磁粉经检验合格后送至成型室加工成具有一定形状、尺寸和质量的毛坯后,再通过氮气保护进行焙烧,焙烧后成品送至粉磨机进行磨粉加工,经超声波清洗、成品分类后包装入库。软磁铁氧体磁芯生产工艺流程如图3所示。

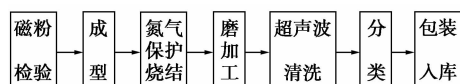


图3 软磁铁氧体磁芯生产流程

3 工业共生模式工程化的物质流、能量流分析

综合软磁铁氧体的经济、技术、环境、市场等因素,以下以生产软磁铁氧体料粉4.5万t/a(高磁导率粉料9000t/a,功率型磁体氧体粉料3.6万t/a)、软磁铁氧体磁芯1万t/a(高磁导率铁氧体磁芯3000t/a,功率型铁氧体磁芯7000t/a)的工业共生模式工程化为例进行物质流、能量流分析。

软磁氧体粉料的原料分别是氧化铁红(约占原料70%)、四氧化三锰(约占原料成分的22%)、氧化锌(约占原料成分的8%)及辅助材料。氧化铁红来自冷轧废酸再生副产物,四氧化三锰为外购,氧化锌为钢铁厂将自有锌渣加工而成的氧化锌,PVA等辅助材料外购。

软磁铁氧体粉料直接作为生产软磁铁氧体磁芯

的原料,产能4000t/a的高磁导率粉料用作生产高磁导率铁氧体磁芯,其余5000t外销;产能8000t/a的功率型磁体氧体粉料用作生产功率型铁氧体磁芯,其余2.8万t外销。

冷轧酸再生副产物铁氧化红资源化过程所消耗能量,主要包括生产软磁铁氧体料粉和软磁铁氧体磁芯所需电能、除尘系统所需电能、燃料所需柴油和煤油。冷轧酸再生副产物铁氧化红工业共生资源化方案考虑综合利用高炉、转炉、焦炉废煤气(作燃料用于烧结和发电)和钢铁生产余热资源。由于富余煤气和余热资源的回收要综合考虑整个钢铁生产过程,这里只对软磁铁氧体料粉和软磁铁氧体磁芯所需电能、除尘系统所需电能、燃料所需柴油和煤油及富余煤气用于烧结、干燥等工序所消耗能量进行能量流动分析。

冷轧酸再生副产物铁氧化红工业共生模式工程化物质流(产品布局)、能量流(能源利用)如图4所示。

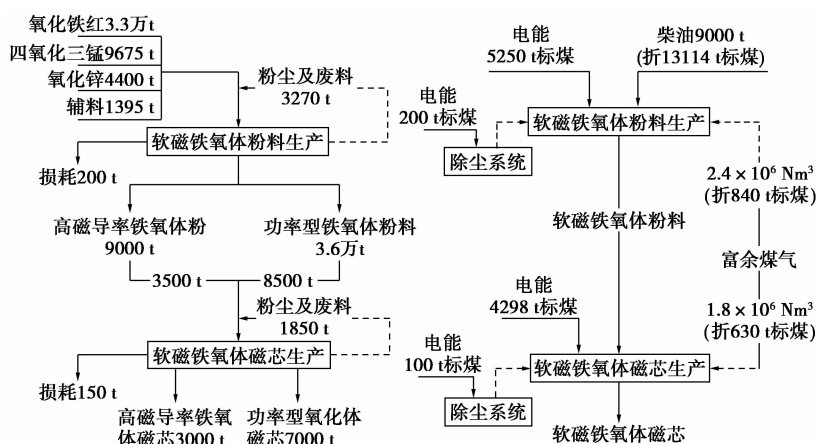


图4 工业共生模式工程化的物质流、能量流图

4 工业共生方案的实施

4.1 平面布置

在满足主体工艺合理布局的前提下,将冷轧废酸再生副产物氧化铁红资源化纳入钢铁厂固废综合利用工程中,根据一次规划、分步实施、布置合理、物流顺畅、环境优美、留有发展余地的指导思想,进行总体平面的布置设计。

冷轧废酸再生副产物氧化铁红资源化项目的平面布置,尽量安排在主体工艺附近,以减少物流和能流距离,节约资源、节省开支;按照一次规划、分步实施、布置合理、布置集中紧凑,尽可能与地形相结合,节省用地,做到物流顺畅,同时注意风向、朝向、减少环境污染的基本原则,根据工艺流程,在满足规划、

安全、卫生、消防的情况下,将主变电所、空压机室、循环水处理室等公辅设施及原料、成品库布置在软磁铁氧体料粉生产车间、软磁铁氧体磁芯生产车间的下风侧,使整个公辅设施集中布置。整个办公生活区布置于厂区的上风侧,力求使其受到的污染减至最小。

冷轧废酸再生副产物氧化铁红资源化共生模式的软磁铁氧体粉料和磁芯生产线均建在现有冷轧废酸再生装置附近,利用以前厂区空置的场地、厂房以及设备。工程实施中新建项目的实施基本不考虑新建大型的公用工程,与原厂的公用设施包括公用水、电、气管路、库房、厂区道路及实验室、办公楼、食堂等后勤设施通用。

4.2 设备选用

方案实施坚持高起点、高标准,瞄准世界冶金科技前沿。选用精度高、稳定性和可靠性好的先进设备。在满足工艺要求的条件下,尽量选择噪音低、能耗低的设备。

软磁铁氧体粉料生产线上的主要设备有电子自动配料系统,砂磨机、振磨机、双管回转窑、喷雾造粒机等。

软磁铁氧体磁芯生产线主要工艺设备有自动压机、旋转压机、推板氮窑、磨床、超声波清洗烘干机、切割机等。

4.3 生态环境风险防范及保护

冷轧废酸再生副产物氧化铁红资源化研制软磁铁氧体材料虽然本身是利于环境保护的,但其加工转化是典型的工业过程,若不对其加以重视,将会带来环境风险。

磁性材料生产线运行时的生态环境风险主要在物料的贮运以及喷雾造粒、烧结、磨细等环节产生,并以粉尘、废渣、废水、噪声等形式排向环境。

软磁铁氧体材料整个生产线物流基本在封闭系统中运行,减少粉尘源的产生;人工介入处设置除尘点改善劳动环境;对生产线除尘系统中产生的除尘回收料进行及时处理后进入主生产线,提高材料利用率降低单位能耗。

在满足工艺设计的前提下,优先选用低噪声型号的设备;各类高噪声设备均设置于室内隔声,并采用吸声或隔声的建筑材料;为防止振动产生的噪声污染,各类泵设置单独基础或减振措施;强振设备与管道间采取柔性连接方式,防止振动造成的危害。另外,在厂区平面设计中,充分考虑地形、声源方向性及车间噪声强弱,利用建筑物、绿化植物等对噪声

的屏蔽、吸纳作用,进行合理布局,以起到降低噪声影响的作用。

软磁铁氧体材料生产线运行过程中产生的粉尘经除尘后达标排放至大气,各生产线上的不合格品可以破碎后重返生产线。

软磁铁氧体材料生产线各车间产生的生产废水,先排至厂区废水管网,通过废水管网集中排至公辅区域废水处理站。废水来源主要是各生产线的生产废水及清洗设备、冲洗地坪等产生的废水,包括净循环水处理系统中的过滤器反洗水和强制排污水。生产废水经水处理池多级沉淀处理后循环利用。

通过以上措施,将粉尘、废水、废渣、噪声对区域环境的影响降到最低程度。

5 结论

钢铁行业是资源和能源密集型行业,生产过程中除消耗大量资源、能源外,还产生大量可利用的废弃物。本文中以冷轧废酸再生副产物氧化铁红资源化为研究对象,在工业共生的指导思想下,对氧化铁红资源化模式开展研究。提出了以氧化铁红和锌渣为原料,生产软磁铁氧体料粉和软磁铁氧体磁芯,同时考虑综合利用钢铁生产过程的富余煤气作为燃料和供电动力,并循环利用生产废水的共生方案。通过对氧化铁红工业共生模式的物质流、能量流进行分析,确定了资源化方案的产品布局,并对工业共生模式实施过程涉及的平面布置、设备选用以及生态环境风险及保护等做了分析。本文中建立的以冷轧废酸再生副产物氧化铁红为原料生产高档磁性材料并综合利用富余煤气的工业共生方案,为钢铁工业和磁性材料工业之间建立生态工业链提供了一条可行的道路。

参考文献

- [1] 任旭余,颜冲,付中元. 中国的软磁铁氧体产业[J]. 攀枝花学院学报,2009,26(4):25-27.
- [2] Chong Yan. Soft ferrite industry in China[J]. Magnetic business & technology,2008,10:22-25.
- [3] 李霸宇. 氧化铁-钢铁企业发展为磁性材料产业壮大提供支持[J]. 磁性材料及器件,2005,12:45-49.
- [4] 张春青. 宝钢冷轧厂酸再生工艺简介及设备特点[J]. 工业加热,2004,33(4):56-58.
- [5] 张孟民,韩小龙. 工业酸洗含铁废盐酸的资源化处理工艺[J]. 环境保护科学,2007(5):21-23.
- [6] Ciminelli V S T, Dias A, Braga H C. Simultaneous production of impurity-free water and magnetite from steel pickling liquors by microwave-hydrothermal processing[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84: 37-42. ■