

低温分离、富集冶金粉尘中的 Zn

高金涛¹, 李士琦¹, 张延玲¹, 张颜庭¹, 陈培钰², 钱刚³

(1. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083;
2. 天津钢管集团股份有限公司, 天津 300201; 3. 湖北新冶钢有限公司, 黄石 435001)

摘要: 系统地研究国内多家钢铁企业粉尘的基础特性, 开发出一种低温分离、富集冶金粉尘中 Zn 等金属元素的新工艺。基于 ZnO 超细粉的还原挥发热力学分析和动力学实验, 进行了粉尘的非熔态还原及 Zn 的回收、富集研究。结果表明: 使用高纯度 CO 或 H₂ 为还原剂, 在 800~900 °C 可实现粉尘中 ZnO(s)→Zn(g)的转变, 气化脱 Zn 率可达 99%; 收集到的气态还原产物经水洗去除掉 K、Cl 等元素后, 富集成含 Zn 量可达 90%的富 Zn 物料。同时, 较低的温度使得粉尘于非熔融状态下还原, 固态还原产物中 Fe 的金属化率可达 90%, 可直接经物理分离获得固态高纯铁。

关键词: 冶金粉尘; 非熔态还原; Zn 富集

中图分类号: TF813 **文献标志码:** A

Separating and enriching zinc from metallurgical dust at low temperature

GAO Jin-tao¹, LI Shi-qi¹, ZHANG Yan-ling¹, ZHANG Yan-ting¹, CHEN Pei-yu², QIAN Gang³

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Tianjin Pipe Corporation, Tianjin 300201, China;
3. Hubei Xinyegang Steel Co. Ltd., Huangshi 435001, China)

Abstract: The characteristics of dust obtained from different steelmaking enterprises were systematically studied. A new process for separating and enriching zinc from metallurgical dust at low temperature was developed. Based on the volatilized thermodynamics analysis and dynamics reduction experiment of pure ultra-fine ZnO, the experimental study on non-molten reduction and recovery and enrichment of zinc in dusts was carried out. The results show that zinc oxide is reduced to metallic zinc, using high-purity CO or H₂ as the reducing agent at 800–900 °C, and the de-zincing rate is over 99%. The collected gaseous reduction products are washed to get rid of K, Cl and other elements, then the enrichment, called Zn-rich material, is obtained with the content of Zn up to 90%. At the same time, the dusts are reduced at the state of non-molten because of low temperature, and the metallization of Fe in product of solid-state reduction is as high as 90%. Furthermore, the solid-state high-purity iron can be directly separated physically.

Key words: metallurgical dust; reduction at non-molten state; enrichment of zinc

我国钢铁厂每年产生大量冶金粉尘, 主要包括高炉瓦斯灰、电炉粉尘、转炉二次粉尘等^[1]。冶金粉尘作为钢铁工业的副产品, 一般生成于高温环境, 属于

高温气溶胶组分, 由于其中 Zn 等重金属含量高、铁品位低、粒度较细等问题^[2-3], 使得大部分粉尘未能得到有效利用, 或露天堆放, 或直接填埋, 不仅危害人

体健康, 而且恶化生态环境。

目前, 冶金粉尘的处理方法主要包括: 安全填埋法, 固化稳定化法, 湿法提取工艺, 火法处理工艺。安全填埋法^[4]是将粉尘简单处理后, 送安全填埋场填埋, 土地成本高、处理能力有限, 且无法实现重金属资源的循环利用; 固化稳定化法^[5]是使用水泥或化学药剂来降低有害元素浸出, 使有害物质转变为低溶解性、低迁移性或低毒性物质, 但未能实现重金属资源的回收利用; 湿法提取工艺^[6-10]是使用酸或碱对粉尘进行浸出, 但锌、铅浸出率较低, 难以作为钢厂原料循环使用, 浸出剂消耗较多, 成本较高, 处理过程中会引入硫、氯, 造成新的环境污染。以 Waelz 回转窑类处理和 Inmetco 环形炉类处理为代表的火法处理工艺^[11-15]是配入粘结剂、煤粉造球后, 于 1 300 °C 左右进行直接还原, 虽能去除大部分 Zn、Pb 等重金属, 但高温还原产物为金属铁和脉石紧密结合、互相嵌布的复相, 一般 α -Fe 微粒常被包裹在玻璃体和焦炭颗粒中, 还需破碎-细磨-再选处理后作为高炉原料使用。关于冶金粉尘处理方面的研究工作, 主要集中在高温熔态火法处理和湿法提取工艺, 从可获得的资料来看, 有关低温非熔态还原工艺的研究, 尚未见到类似报道。

本文作者在系统研究国内多家钢铁企业粉尘基础特性的基础上, 进行粉尘的非熔态还原及 Zn 的回收、富集研究, 开发出一种低温分离、富集冶金粉尘中 Zn 等金属元素的新工艺。在非熔融状态下分离出粉尘中 99% 以上的 Zn 元素、并富集成含 Zn 量高达 90% 的富 Zn 物料, 同时得到纯度较高的固态铁, 实现了完全的“零排放”, 为冶金粉尘的再资源化利用提供了新的途径。

1 实验

1.1 典型冶金粉尘的基础特性

本研究分别选取天津钢管集团股份有限公司的电炉粉尘(EAF dust₁)、唐山钢铁集团有限责任公司的高炉粉尘(BF dust₁)、湖北新冶钢有限公司的电炉粉尘(EAF dust₂)和高炉粉尘(BF dust₂)进行实验研究, 其化学成分见表 1。

由表 1 可以看出: 粉尘中 Zn 含量为 10% 左右、TFe 含量为 40% 左右。4 种粉尘的 X 射线衍射结果如图 1 所示。由图 1 可以看出: 粉尘中 Zn 主要以 ZnO 形态存在, Fe 主要以 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 形态存在。

冶金粉尘的粒度分布情况见图 2。由图 2 可见,

表 1 冶金粉尘化学成分

Table 1 Chemical composition of metallurgical dust

Kind of dust	Mass fraction/%						
	TFe	FeO	Zn	Ca	Si	Pb	C
EAF dust ₁	37.50	1.52	10.30	6.71	1.66	1.27	-
EAF dust ₂	47.26	5.24	8.32	2.81	0.99	0.64	-
BF dust ₁	30.00	3.75	12.11	1.83	2.20	0.59	25.80
BF dust ₂	42.36	6.36	3.41	1.32	1.01	0.64	20.55

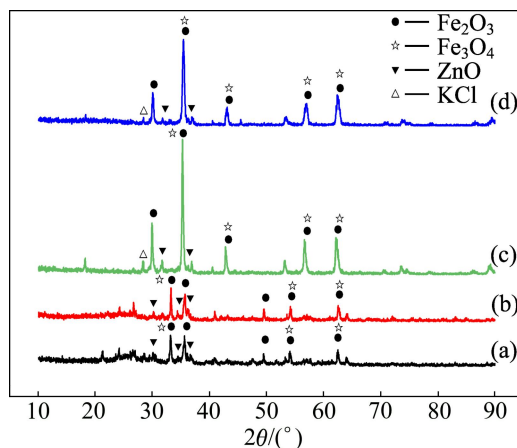


图 1 冶金粉尘的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of metallurgical dusts: (a) BF dust₁; (b) BF dust₂; (c) EAF dust₁; (d) EAF dust₂

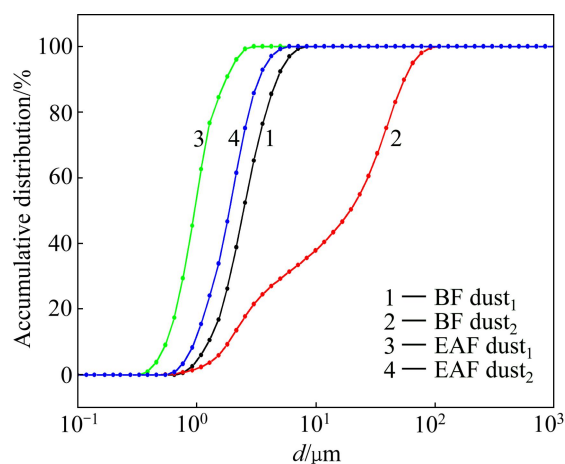


图 2 冶金粉尘的粒度分布

Fig. 2 Size distribution of metallurgical dusts

冶金粉尘的粒度分布区间较窄(300~9 000 nm)、中值为 1 000~2 000 nm, 如此细的粒度为冶金粉尘低温、非熔态还原提供了动力学保证。

综合典型钢铁企业 4 种粉尘的基础特性研究可知: 冶金粉尘是富含 Zn、Fe 元素的超细固体废弃物。目前 EAF dust₁、EAF dust₂ 的处理方式为直接外卖; BF dust₁、BF dust₂ 直接返回烧结工序。

1.2 实验方案

实验研究主要包括 ZnO 超细粉的还原动力学、粉尘的非熔态还原以及含 Zn 挥发物的提纯 3 个环节:

1) 首先使用分析纯 ZnO 超细粉进行非熔态还原试验, 按 $L_8(4 \times 2)$ 正交表安排试验, 研究 ZnO 于还原气氛下的挥发动力学规律, 实验目标变量 Y 为气化脱 Zn 率, 其因素、水平见表 2。

$$Y = 1 - [w(\text{Zn})_1 \times m_1] / [w(\text{Zn})_0 \times m_0] \quad (1)$$

式中: m_0 、 m_1 分别为试样还原前、后的质量; $w(\text{Zn})_0$ 、 $w(\text{Zn})_1$ 分别为还原前、后 Zn 的质量分数。

表 2 ZnO 非熔态还原实验的因素和水平

Factor	Level			
	1	2	3	4
Temperature/°C	700	800	900	1000
Time/h	1	2	-	-

2) 进行 4 种粉尘的非熔态还原试验(试验的因素、水平见表 3), 按 $L_{32}(4 \times 4 \times 2)$ 正交表安排试验, 研究还原温度、还原气氛以及粉尘粒度对气化脱 Zn 率和 Fe 金属化率的影响规律; 并分别对气态和固态还原产物进行收集, 采用 XRD、XRF、化学分析等方法研究两类产物的组成、形态。

表 3 冶金粉尘非熔态还原试验的因素和水平

Table 3 Factors and levels of non-molten reduction of metallurgical dusts

Factor	Level			
	1	2	3	4
Temperature/°C	800	830	860	890
Atmosphere	H ₂	CO	-	-
Kind of dust	EAF dust ₁	EAF dust ₂	BF dust ₁	BF dust ₂

3) 对收集到的含 Zn 挥发物进行提纯试验, 采用 XRD、XRF、扫描电镜-能谱分析等方法研究所得富 Zn 物料的组成。

1.3 实验装置及方法

冶金粉尘的非熔态还原为气-固逆流反应过程^[16], 实验装置如图 3 所示。实验方法及参数如下。

1) 气源: N₂ 为保护气体(流量为 1 L/min); 纯 H₂ 或 CO 为还原气体(流量为 0.5 L/min), 其中纯 CO 经

CO₂ 与重整装置中的 C 反应后过滤得到。

2) 物料: 每次实验粉尘用量为 10 g, 将其平铺于坩埚内, 置于管式电阻炉恒温区。

3) 升温: 通入保护气体, 将电阻炉升温至设定温度 t , 升温速率为 20~35 °C/min。

4) 还原: 通入还原气体, 于设定温度下恒温 1~2 h, 对还原过程挥发物进行收集。

5) 冷却: 停止还原气体, 通入 N₂ 保护降温至室温。

6) 检测: 对固态还原产物中 Zn、TFe、MFe 含量进行化学分析, 计算气化脱 Zn 率 Y 以及 Fe 的金属化率 R 。

7) 提纯: 对收集到的挥发物进行水洗处理, 采用 XRD 和 XRF 等方法分析产物的组成。

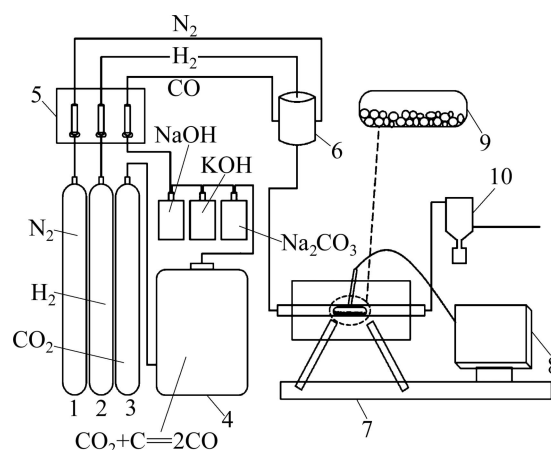


图 3 冶金粉尘的非熔态还原实验装置

Fig. 3 Schematic diagram of non-molten reduction experimental apparatus of metallurgical dusts: 1—Nitrogen source; 2—Hydrogen source; 3—Carbon dioxide gas source; 4—Gas reforming unit; 5—Flow meters; 6—Gas mixing chamber; 7—Resistance furnace; 8—Control cabinet; 9—Crucible; 10—Dust removal device

2 结果与讨论

2.1 还原气氛中 ZnO 的挥发行为

使用 Fact sage 软件计算不同温度下 CO 或 H₂ 还原 ZnO 的平衡气相成分(如图 4 中曲线 a 和 b 所示), 可以看出: 温度高于 907 °C 时, 才可实现 ZnO(s)→Zn(g)的热力学转变; 而由不同温度下 Zn 的饱和蒸气压曲线(见图 4 中曲线 c)可以看出: Zn 的饱和蒸气压曲线在 700 °C 开始出现拐点, 斜率增大, 至 907 °C 达到 100 kPa; 故在开放体系中, 使用纯 H₂ 或 CO 为还原

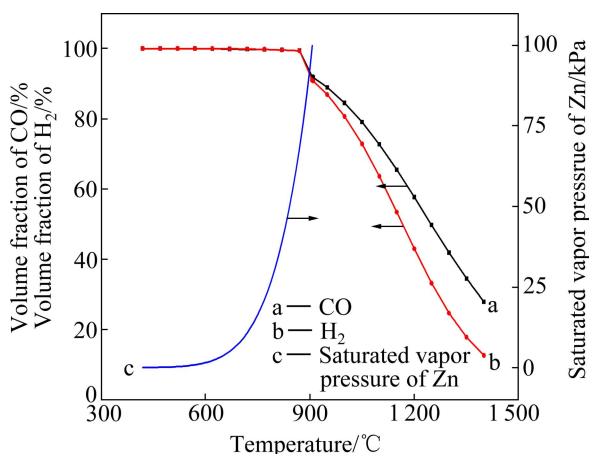


图 4 不同温度下 CO、H₂ 还原 ZnO 的平衡气相成分

Fig. 4 Equilibrium gas composition of reduction of zinc oxide by H₂ and CO at different temperatures

剂, 在 700~907 °C 下还原出 Zn 蒸气的分压小于该温度下的饱和蒸气压, 为低温条件下 Zn 挥发行为的产生提供了热力学条件。

使用纯 H₂ 为还原剂, 按表 2 进行分析纯 ZnO 超细粉(平均粒度为 1.6 μm)的非熔态还原实验, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出: 使用纯 H₂ 为还原剂, 在 700 °C 即可开始实现 ZnO(s)→Zn(g) 的转变; 温度达到 800~900 °C 区间, 可实现稳定的转变。

2.2 各因素对气化脱 Zn 率的影响

分别使用纯 H₂ 或 CO 为还原剂于 800~900 °C 温度区间进行 4 种粉尘的非熔态还原试验, 共 32 组试验, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出: 在 800~900 °C, 使用纯 H₂ 或

CO 可实现粉尘中 ZnO 向 Zn 蒸气的转变, 气化脱 Zn 率高达 99% 左右, 还原产物中残 Zn 量小于 1%。

同时, 低至 800~900 °C 的还原温度使得粉尘可于非熔融状态下实现 Fe_xO_y 向金属铁(MFe)的转变, Fe 的金属化率达到 90% 以上; 还原过程无烧结现象产生, C、P 等杂质元素不会进入铁熔体, 固态还原产物仍为粉状、分散度很高(其微观形貌如图 7 所示), 仅经简易磁选分离即得到了 TFe 含量为 92% 的固态高纯铁。

1) 还原温度的影响

反应 ZnO(s)+H₂/CO(g)=Zn(g)+H₂O/CO₂(g) 为吸热反应(见图 4), 随温度升高, 反应活化分子增多, 有效碰撞增加, 还原反应平衡向正向进行, 气化脱 Zn 率明显增加(图 6 中脱 Zn 率与温度呈正比)。

2) 还原气氛的影响

由图 4 可见, 温度高于 810 °C 时, H₂ 的平衡气相分压低于 CO 的; 而由于 CO 的密度较大, 于卧式炉内与物料的接触条件明显优于 H₂, 故图 6 中 CO 条件下的气化脱 Zn 率指标明显高于 H₂ 条件下的气化脱 Zn 率指标。

3) 粉尘粒度的影响

由气固未反应核模型可知, 还原反应的限制环节主要为内扩散和界面反应, 故物料的粒度对还原效果影响显著, 由于 BF dust₂ 的粒度较其他 3 种粉尘的略大, 故 BF dust₂ 的气化脱 Zn 率指标比其他 3 种粉尘的气化脱 Zn 率指标平均低 3% 左右。

2.3 Zn 的富集

在冶金粉尘还原过程中, K、Cl 等元素会伴随还原出的 Zn 蒸气一同挥发出来, 于收集装置中凝华。故对收集到的含 Zn 挥发物进行水洗处理, 所得富 Zn 物料的主要成分如表 4 所列。

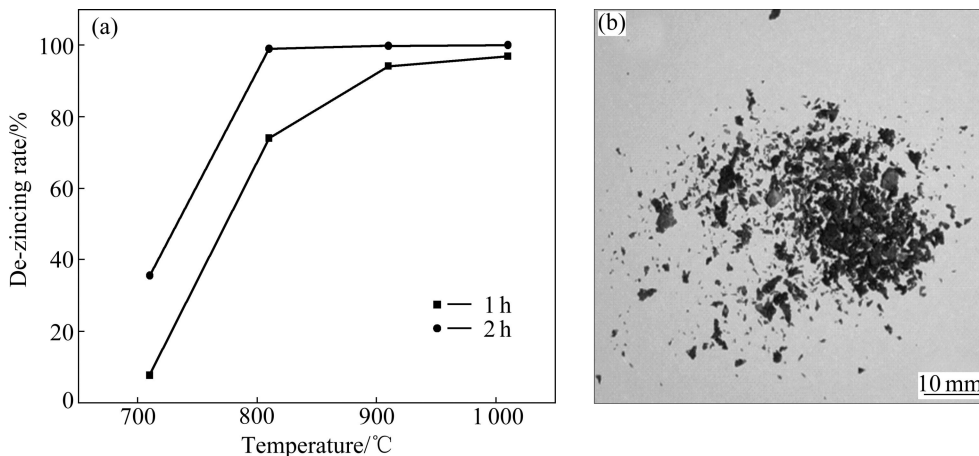


图 5 纯 ZnO 超细粉的还原规律

Fig. 5 Reduction law of pure ultra-fine ZnO: (a) Effect of temperature on de-zincing rate; (b) Zn particle

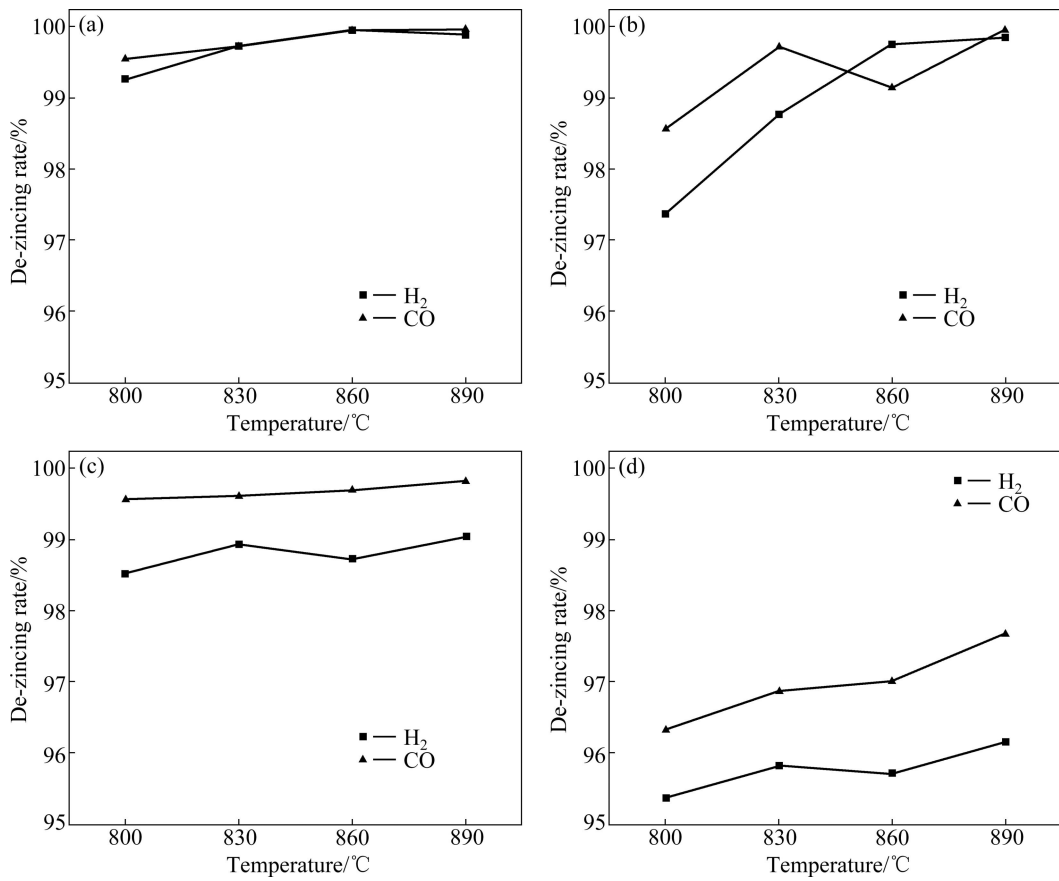


图6 冶金粉尘中Zn的还原特性

Fig. 6 Reduction property of zinc in metallurgical dusts: (a) EAF dust₁; (b) BF dust₁; (c) EAF dust₂; (d) BF dust₂

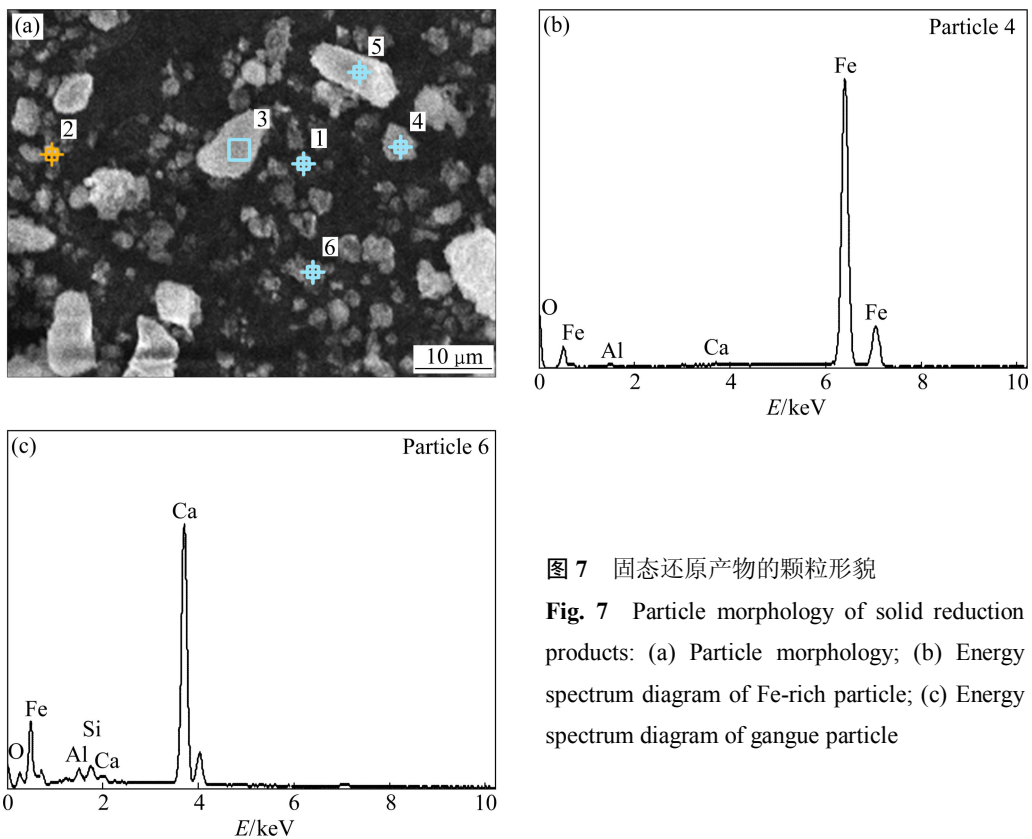


图7 固态还原产物的颗粒形貌

Fig. 7 Particle morphology of solid reduction products: (a) Particle morphology; (b) Energy spectrum diagram of Fe-rich particle; (c) Energy spectrum diagram of gangue particle

表4 富 Zn 物料的 XRF 分析结果

Table 4 XRF analysis results of zinc-rich material

Sample	Mass fraction/%						
	ZnO	PbO	S	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
BF dust ₁	92.00	4.92	1.59	0.57	0.57	0.34	—
BF dust ₂	90.35	5.22	1.77	0.73	0.42	0.56	0.91
EAF dust ₁	83.72	7.06	5.44	2.10	0.50	0.48	0.13
EAF dust ₂	90.77	4.21	2.01	1.33	0.70	0.90	—

图8所示为所得富 Zn 物料的 XRD 谱。综合表4和图8可以看出: 冶金粉尘经前述分离、富集, 可获得 ZnO 含量为 90%, PbO 含量为 5%, 伴随少量杂质元素的超细富 Zn 物料。

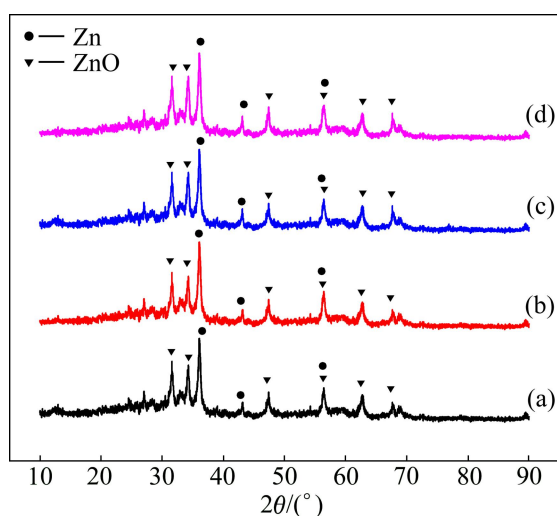


图8 富 Zn 物料的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of zinc-rich material: (a) BF dust₁; (b) BF dust₂; (c) EAF dust₁; (d) EAF dust₂

3 结论

1) ZnO 超细粉的还原挥发热力学分析和动力学实验结果表明, 温度低于 900 °C, 即可实现 ZnO(s)→Zn(g)的转变; 其中 800~900 °C 为转变的稳定区间。

2) 冶金粉尘的非熔态还原实验结果表明, 使用纯度较高的 H₂ 或 CO 为还原剂, 在 800~900 °C 可实现粉尘中 ZnO(s)→Zn(g)的转变, 气化脱 Zn 率达到 99%; 同时于非熔融状态下实现了 Fe_xO_y→MFe 的转变(金属化率为 90%), 可直接经物理分离获得固态高纯铁。

3) XRD、XRF、扫描电镜分析结果表明, 粉尘非熔态还原过程产生的含 Zn 挥发物经收集、水洗, 可富集得到含 Zn 量高达 90% 的富 Zn 物料。

REFERENCES

- [1] 王东彦, 王文忠, 陈伟庆, 周荣章. 转炉和含锌铅高炉尘泥的物性和物相分析[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 135-139. WANG Dong-yan, WANG Wen-zhong, CHEN Wei-qing, ZHOU Rong-zhang. Analysis of intrinsic properties and phase condition on converter sludge and bearing Zn, Pb blast furnace sludge [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 135-139.
- [2] TAHIR S, ALENKA R M, ŠTEFICA C S, VJERA N R, MONIKA J, MLOE R. Characterization of steel mill electric arc furnace dust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 109(1/3): 59-70.
- [3] NEGRO P, PETIT C, URVOY A, SERT D, PIERRET H. Characterization of the permeability of the blast furnace lower part [J]. Revue de Metallurgie-Cahiers D'Informations Techniques, 2001, 98(6): 521-532.
- [4] WANG K S, CHIANG K Y, TSAI C C, SUN C J, TSAI C C, LIN K L. The effects of FeCl₃ on the distribution of the heavy metals Cd, Cu, Cr, and Zn in a simulated multimetal incineration system [J]. Environmental International, 2001, 26(4): 257-263.
- [5] HAFEZ A I, ELMANHARAWY M S, ABDEL FATTAH M A. Chemical treatment of the water used in the blast furnace gas cleaning cycle in the Egyptian iron and steel company [J]. International Journal of Environment and Pollution, 2002, 18(4): 359-371.
- [6] 黄志华, 伍喜庆, 彭冠兰. 高炉尘泥化学除锌[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1207-1212. HUANG Zhi-hua, WU Xi-qing, PENG Guan-lan. Removal of zinc from blast furnace dust by chemical leaching [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1207-1212.
- [7] DUTRA A J B, PAIVA P R P, TAVARES L M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust [J]. Minerals Engineering, 2006, 19(5): 478-485.
- [8] HERCK P V, VANDECASTEELE C, SWENNEN R, MORTIER R. Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(17): 3802-3808.
- [9] PALENCIA I, ROMERO R, IGLESIAS N, CARRANZA F.

- Recycling EAF dust leaching residue to the furnace: A simulation study [J]. *JOM—Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 1999, 51(8): 28–32.
- [10] RUIZ O, CLEMENTE C, ALONSO M, ALGUACIL F J. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 33–36.
- [11] STROHMEIER G, BONESTELL J E. Steelworks residues and the Waelz kiln treatment of electric arc furnace dust [J]. *Iron and Steel Engineer*, 1996, 73(4): 87–90.
- [12] 伍成波, 刁岳川, 杨 辉, 王朝东, 张丙怀. 含碳球团还原法处理含锌电炉粉尘的试验分析[J]. *重庆大学学报*, 2007, 30(9): 51–55.
WU Cheng-bo, DIAO Yue-chuan, YANG Hui, WANG Chao-dong, ZHANG Bing-huai. Pilot-plant test of EAF dust treatment include zinc [J]. *Journal of Chongqing University*, 2007, 30(9): 51–55.
- [13] MAGER K, MEURER U, WIRLING J. Minimizing dioxin and furan emissions during zinc dust recycle by the Waelz process [J]. *JOM—Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2003, 55(8): 20–25.
- [14] MACHADO M F, REIS NETO J M, CUNHA C J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/3): 417–425.
- [15] 王东彦, 王文忠, 陈伟庆, 周荣章, 林宗彩. 含锌铅粉尘配碳球团中铅挥发动力学[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(4): 38–41.
WANG Dong-yan, WANG Wen-zhong, CHEN Wei-qing, ZHOU Rong-zhang, LIN Zong-cai. Evaporation kinetics of lead in carbon-containing pellets from Zn-Pb-bearing dusts [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1997, 7(4): 38–41.
- [16] 李士琦, 李 瑾, 高金涛, 谷 林, 侯娜娜, 陈代明, 赵 传. 超细赤铁矿粉非熔态还原实验研究[J]. *北京科技大学学报*, 2010, 32(11): 1412–1417.
LI Shi-qi, LI Jin, GAO Jin-tao, GU Lin, HOU Na-na, CHEN Dai-ming, ZHAO Chuan. Experimental study on reduction of ultra-fine hematite powder at non-molten state [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010, 32(11): 1412–1417.

(编辑 何学锋)