回收高炉尘泥中的铁与锌

李辽沙, 李开元

(安徽工业大学安徽省冶金工程与资源综合利用重点实验室,安徽 马鞍山 243002)

摘 要:利用高炉尘泥以还原焙烧--磁选工艺获得高品位富铁矿,由醋酸回收液回收还原后的锌得到高纯度醋酸锌产品.研究得出合理的焙烧工艺条件是:温度1373.2 K、时间 60 min.通过还原焙烧,高炉尘泥脱锌率可达 98%,并得到含锌率仅为 0.04%(*a*)、金属化率高的还原矿.还原矿在 150 mT 的磁场强度下弱磁选可得铁品位在 80%左右的富铁矿,回收液经浓缩结晶后得到纯度达 98.7%的醋酸锌副产品.所得富铁矿和醋酸锌可工业应用. 关键词:高炉尘泥;还原焙烧;脱锌率;弱磁选;醋酸锌

中图分类号: TF09 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2009)03-0468-06

1 前言

高炉尘泥是高炉冶炼过程中随高炉烟气带出的原料粉尘经除尘而得到的产物,含有可资利用的锌、铁与碳组分.因锌含量超标,高炉尘泥无法在企业内部直接循环利用,而其中的锌、铅等重金属易在雨水侵蚀下进入地下水破坏生态.随着对环保要求越来越高,各国都极为重视对高炉尘泥的处理和利用问题.

国内外各大炼铁厂根据不同的物料性质,对高炉尘 泥处理进行了不同的研究和工艺开发,主要有物理法、 湿法、火法[1,2]3种工艺措施.物理法主要是通过浮、重、 磁选等选矿手段对尘泥进行干式或湿式分离,或利用水 利旋流技术对尘泥按粒度进行湿式分级^[3],主要目的是 得到合格的铁精矿,基本没有考虑尘泥中锌的利用问 题,而且大多数物理法工艺均包括浮选除碳过程,浮选 过程中水的大量消耗与后续处理是一个难题,同时也存 在很大的弊端, 尘泥中的锌一部分以铁酸锌复合氧化物 的形式存在,使分选后铁精矿中的锌含量大都超标^[4], 由于这一难以克服的问题使国内外众多该方面的研究 处于停滞状态. 湿法工艺主要是国外钢铁企业用来处理 锌含量大于 15% 的高锌尘泥^[5], 而我国目前钢铁厂产出 的尘泥大多为低锌尘泥(锌含量小于 5%),该工艺并不适 用,对这方面的研究也较少,火法工艺是目前处理我国 低锌类尘泥最为可行的方法,主要有直接烧结、金属化 球团等工艺^[6]. 直接添加配料烧结, 因处理量有限无法 从本质上解决问题. 将尘泥造球利用转底炉直接还原生 产金属化球团, 但生成的金属化球团通常仍含有较高的 锌(大于 0.3%)^[7],而且尘泥中的脉石成分在处理后保留 在球团中影响铁品位,给后续利用带来很大困难.考虑

到成本因素,目前研究的火法工艺都增加锌回收装置,将还原后的锌蒸汽变成等级氧化锌粉,但也存在还原后的锌再次氧化堵塞管道的问题^[8].

本研究采用直接还原焙烧方式对高炉尘泥中的锌、 铁资源回收利用.主要是利用锌沸点较低的性质,在高 温还原条件下,以尘泥自身的焦炭粉为还原剂,将锌氧 化物分别还原并汽化成锌蒸汽,使之与固相分离,冷凝 后由醋酸回收罐回收生成的醋酸锌.实验结果表明,本 回收工艺可有效避免氧化锌堵塞管道的问题.高炉尘泥 直接还原可充分利用其粉状焦炭资源,提高反应效率, 反应后的产物可直接进行弱磁选获得高品位富铁矿.

2 实验

2.1 原料与试剂

原料:实验所用尘泥取自马鞍山钢铁厂高炉现场的 过滤机出口,其化学组成如表1所示,其中TFe含量采 用重铬酸钾容量法测定,CaO,MgO,Al₂O₃,SiO₂,P,Zn 含量由 ICP 发射光谱仪(美国 Thermo Elemental-IRIS Intrepid)测定,C,S含量由碳硫测定仪(美国 Leco-cs 600) 测定,Pb含量由原子吸收光谱仪(美国 PE-5100)测定.

表1 高炉尘泥的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of blast furnace sludge							
Component	TFe	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2		
Content (%, ω)	36.57	4.12	3.78	5.54	12.67		
Component	S	Р	С	Zn	Pb		
Content (%, ω)	0.83	0.08	24.33	2.17	<1.0		

主要试剂: HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, ZnO, K₂Cr₂O₇, SnCl₂ 及二苯胺磺酸钠、甲基橙均为分析纯.

2.2 实验装置

主要实验装置有可控温 MoSi2 高温电炉一套,不锈

收稿日期: 2009-01-13, 修回日期: 2009-03-09

基金项目:国家高技术发展研究计划(863)基金资助项目(编号: 2007AA03Z529);安徽省科技攻关基金资助项目(编号: 07010302213)

作者简介: 李辽沙(1957-), 男, 安徽省霍邱县人, 博士, 教授, 冶金物理化学专业; 李开元, 通讯联系人, Tel: 0555-2311879, E-mail: likaiyuan0103@163.com.

钢密闭脱锌反应器及锌回收系统一套,如图1所示.



Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

2.3 实验过程

2.3.1 高炉尘泥的矿镜与扫描电镜观察

将高炉尘泥浸入调和好的环氧树脂中,待树脂凝固后,逐级磨光,最后抛光.做好的试样在反光显微镜下观察,可看到清晰的矿相,然后利用日本 Hitachi S-3400N II 型扫描电镜(SEM)进行更加精确的矿相观察,同时利用日本 HORIBA EX-250 型能谱仪(EDS)测定 各矿相的化学成分.

2.3.2 试样的还原焙烧及产物处理

取烘干后的粉状尘泥 50.00 g 装入氧化铝坩埚中, 放到不锈钢反应器中进行脱锌实验,将反应器安放进硅 钼炉后,电炉以4K/min的速度从常温加热直到锌的沸 点1180.2K以上.反应器为密闭系统,在大于1180.2K 的还原温度下,尘泥中的氧化锌被还原进而变成锌蒸汽 挥发出系统,由醋酸回收液回收.对焙烧后剩余的还原 矿进行弱磁选得到铁精矿,对醋酸回收液进行浓缩结晶 得到醋酸锌.

本实验取 1273.2, 1323.2, 1373.2, 1423.2 K 四种还 原温度, 20, 30, 45, 60, 90 min 五种还原时间分别考察还 原温度与还原时间对脱锌效果的影响.

对醋酸回收液进行浓缩结晶制得醋酸锌晶体,利用 美国 Perkin-Elmer-1725X 型傅立叶红外光谱仪对所制晶 体进行红外表征,研究还原温度与还原时间对醋酸锌纯 度的影响.

将还原矿混合均匀后取样,利用原子吸收光谱(美国 PE-5100)测定锌含量.在实验室内利用磁铁与磁场计和其他一些隔离介质分别制得 120,150,180 mT 三种磁场强度,对还原矿进行磁选集铁实验,采用重铬酸钾法测定铁精矿中的铁含量,分析影响铁精矿产率及其铁品位的因素.计算脱锌率、铁精矿产率、铁精矿品位.

脱锌率:

$\eta_{\text{R}} = (m_{\text{R}} + m_{\text{R}})/m_{\text{R}} + 100\%,$

式中, $\eta_{\mathbb{R}}$ 为尘泥的脱锌率, $m_{\mathbb{R}^{hhe}}$ 为尘泥中锌的质量含量, $m_{\mathbb{R}^{hhe}_{k,\text{Eff}}}$ 为尘泥焙烧后还原矿中的锌含量.

铁精矿产率:

$\eta_{r}=m_{t,t}/m_{t,t}\times 100\%$

式中, η_r 为铁精矿产率, $m_{\mathfrak{ther}}$ 为铁精矿质量, $m_{\mathfrak{KR}}$ 为还原焙烧后剩余矿物的质量.

铁精矿铁品位:

$\omega_{\text{TFe}} = m_{\text{TFe}}/m_{\text{thm}} \times 100\%$,

式中, ω_{TFe} 为铁品位, m_{TFe} 为铁精矿中总铁质量, $m_{\text{\text{thm}}}$ 为铁精矿质量.

3 结果与讨论

3.1 高炉尘泥的矿相组成与分析

分别利用矿相显微镜与扫描电镜对高炉尘泥进行 矿相观察与分析,图2为高炉尘泥的反光显微照片,图



图 2 高炉尘泥显微照片(反光×400) Fig.2 Micrographs of blast furnace sludge (reflection ×400) (A. Hematite; B. Magnetite; C. Coke; D. PbO)

3 为高炉尘泥的 SEM 二次电子图像.

通过矿相显微镜对高炉尘泥的岩相观察发现, 尘泥 中零散分布着大量大小不一、形状多样的矿物相. 图 2 中 A 在反光显微镜下观察呈灰白色,并泛有淡淡的蓝 色,符合赤铁矿的特征,另有一部分呈不规则粒状分布 在基相(B)中,这些大量的不规则粒状含铁矿相符合磁 铁矿的特征,由于其分布广、数量多,致使高炉尘泥表 现出较高的磁性. 底相(C)呈浅绿色,可认定含有大量焦 炭^[9]. 在矿相显微镜下无法确定氧化锌或含锌矿相的存 在,因而又对高炉尘泥进行扫描电镜与电子能谱分析, 其结果如图 3 所示.



图 3 高炉尘泥 SEM 二次电子图像 Fig.3 SEM image of blast furnace sludge

通过电子能谱可确定图 2 中一些亮度更大的圆粒 状金属矿物相(D)为氧化铅. 电子能谱分析还发现,在焦 炭相中含有锌,如图 3 中 I 相所示,说明氧化锌是以附 着在焦末粒子上的形式存在的,由于这些氧化锌颗粒极 细,所以在矿相显微镜下观测不到. 通过对能谱数据的 分析,在一些含铁矿相中也发现含有锌,如图 3 中 II 相,这部分锌是以铁酸锌(ZnFe₂O₄)复合矿形式存在的.

3.2 实验条件对脱锌效果的影响

分别考察还原温度与还原时间对脱锌率的影响,结 果见图 4.

在还原焙烧过程中,与尘泥中的锌相关的化学反应 主要有:

 $CO(g)+ZnO(s) \rightarrow Zn(g)+CO_2(g), \ \Delta G_1^{\theta}=178020-111.67T, (1)$

 $C(s)+CO_2(g) \rightarrow 2CO(g), \ \Delta G_2^{\theta} = 170460 - 174.43T,$ (2)

 $C(s)+ZnO(s) \rightarrow Zn(g)+CO(g), \ \Delta G_3^{\theta}=344347.5-281.1T.$ (3)

对于反应(3),当 $\Delta G_3^{\theta}=0$ 时,即反应平衡时,T=1225K, 说明在标态下氧化锌还原的最低温度约为 1225 K.从 图 4 可以看到,在 1273.2 与 1323.2 K 温度下,还原 20 min 后,脱锌率仅为 31%与 40.7%,而且图中的 4 条曲 线表明,在 20~30 min 内反应速率较快.随着反应的进行,含锌颗粒周围的锌蒸汽与 CO 的浓度增大,反应速 率降低,含锌颗粒周围还原性气氛增强.对于反应(1),在标准态下反应向正方向进行的最低温度约为 1320 K 左右,但随着 *p*co/*p*co₂增大,反应将在较低温度下向正 方向进行,当 *p*co/*p*co₂=5 时,令 *p*zn=0.5*p*^θ,反应(1)在 1323.2 K 左右时便能剧烈地向正方向进行.在图 4 中,反应时间在 30~60 min 内,反应速率较前段时间稍慢,但仍能正常进行,在 1323.2 K 的还原温度下,反应进行 60 min 后,脱锌率达 94%.还原温度为 1373.2 与 1423.2 K时,还原 30 min 后,脱锌率就能达90%以上.当还原时间为 90 min 时,还原温度对脱锌率的影响变小,4种温度均能达到理想的指标.



图 4 还原时间对脱锌率的影响 Fig.4 Effect of reduction time on the dezincification rate

图 4 还显示温度越高越有利于含锌颗粒的还原, 这 与上述 3 个反应均为强吸热反应相关. 实际上, 在高炉 冶炼过程中, 含锌颗粒在 673.2~773.2 K 时就能开始还 原, 但还原速率很小, 原因可能是还原生成的锌包裹在 氧化锌颗粒表面形成一层液膜, 阻碍还原反应进行, 只 有当温度升高到 1223.2~1273.2 K 以上时, 还原反应才 能以较快的速度进行. 温度升高, 锌的蒸汽压变大, 锌 蒸汽从氧化锌颗粒表面脱附的速率加快,还原速率加快.

提高还原温度有助于提高还原速度,但温度过高一方面造成能耗过大,另一方面容易造成还原矿的烧结,对还原矿的磁选集铁不利,因此应控制还原温度在1373.2 K 左右.考虑到工业实际生产的需要,还原反应时间也不应过长.本实验研究发现,还原温度1323.2 K、还原时间 60 min 与还原温度1373.2 K、还原时间 45 min 均达到了理想的脱锌效果,脱锌率达到 94%.

Transmittance

500

还原焙烧过程中挥发出的锌在出气管口处凝结成 液滴,并迅速与醋酸水溶液中解离出的氢离子发生反 应: Zn(l)+2H⁺→Zn²⁺+H₂(g), 锌以离子形态进入溶液. 控 制醋酸的浓度,反应完成后可得醋酸锌溶液,对溶液蒸 发结晶即得醋酸锌晶体,完成对锌的回收.

还原焙烧实验完成后,对醋酸回收罐中的回收液进

行过滤去除掉不溶性挥发物,对回收液的 pH 值测定显 示在 6.0 左右, 即回收液呈弱酸性. 将回收液进行蒸发 结晶,对析出的晶体进行红外表征,并与醋酸锌标准样 品进行对比. 所制醋酸锌与标准醋酸锌的红外光谱如图 5 所示. 通过对比可看出, 所制产品与标准醋酸锌样品 的吸收峰位置完全吻合,可以证明经蒸发结晶所得产品 确为醋酸锌.



图 5 醋酸锌合成样与标准样红外光谱图比较 Fig.5 Comparison of IR spectra of the synthesized zinc acetate and standard sample

分别考察还原时间 45 与 60 min 情况下,还原温度 对醋酸锌纯度的影响,如图6所示.





所制醋酸锌中的杂质主要由两方面造成,一部分是 随反应气流带出的固体颗粒中可溶于醋酸的铁杂质,由 于铁及铁氧化物在反应温度下不挥发,而随反应气流带 出的固体颗粒极其微量,所以产品醋酸锌中的铁杂质含 量很少:另一部分为铅杂质,氧化铅在1023.2 K 时就 可以挥发,至1223.2 K 时挥发值已相当大,这成为影 响醋酸锌纯度的关键因素.对两种还原时间下合成醋酸 锌中的铅含量进行测定,考察杂质铅的含量随还原温度 的变化情况,结果如表2所示.

表 2 杂质铅含量与还原温度的关系

Fable 2Lead content vs.	reduction temperature (%, ω)
-------------------------	--------------------------------------

Deduction time (min)	Reduction temperature (K)					
Reduction time (mm)	1 273.2	1 323.2	1 373.2	1423.2		
45	0.65	0.70	1.10	2.60		
60	0.80	0.90	1.28	2.90		

由表2可看出,2种还原时间下还原温度由1373.2 K升至1423.2K时,合成醋酸锌中铅含量明显增加.通 过克劳修斯--克拉佩龙方程可得出,在 1273.2, 1323.2, 1373.2, 1423.2 K 时铅的平衡蒸汽压分别为 239, 470, 882, 1582 Pa, 氧化铅的平衡蒸汽压分别为 747, 1000, 1987, 3773 Pa. 在温度 1373.2 K 下, 铅与氧化铅的平衡 蒸汽压分别为 882 和 1987 Pa, 而在 1423.2 K 时则分别 达到了1582和3773Pa, 增幅明显. 表 2 中, 还原温度 由1373.2 K升至1423.2 K、还原时间为45 与60 min 时,合成醋酸锌中铅杂质含量分别由1.1%增至2.6%和 由 1.28% 增至 2.9%; 在图 6 中, 上述情况下, 醋酸锌的 纯度分别由98.85%下降到97.3%和由98.7%下降到97%. 这是因为铅与氧化铅在 1423.2 K 时蒸汽压已非常大, 铅与氧化铅的挥发值此时也非常大, 直接导致了合成的 醋酸锌纯度明显下降.因此为保证产品醋酸锌的纯度, 在满足高炉尘泥脱锌效果的同时,还原温度不应超过

1373.2 K.

由图 6 还可看出,随着还原时间的增长,醋酸锌的 纯度也下降,在1373.2 K 还原温度下,还原时间由 45 min 升到 60 min,醋酸锌的纯度由 98.85%下降到 98.7%, 因此还原时间应不大于 60 min,以保证醋酸锌产品的纯 度,而且由于相同温度下氧化铅蒸汽压远大于铅汽压, 因此应采用低温快速还原技术促使氧化铅在低温时还 原为铅而减少铅的挥发,保证产品醋酸锌的纯度.

3.4 实验条件对铁精矿产率与铁品位的影响

实验发现焙烧后所得还原矿形貌类似海绵铁,因其 磁性较强,故采用弱磁选工艺使含铁矿物与脉石成分分 离,得到高品位的铁精矿从而完成对铁资源的回收.对 还原矿的磁选实验发现,不同的还原时间下,铁精矿的 产率都随磁场强度增强而增加,随还原温度的增加而增 加.如图7所示,在温度1423.2K下,3种不同的磁场 强度均使其产率达85%以上,最高可达90%左右,在温 度1373.2K下,也可使铁精矿产率达75%左右.在相同 的还原时间内,还原温度越高,还原反应进行越充分, 高炉尘泥中赤铁矿还原程度越高.此时,还原矿中磁铁 矿与金属铁含量增加,铁精矿产率也随之增加.



图 7 磁场强度对铁精矿产率的影响

Fig.7 Effect of magnetic field strength on the yield of iron rich ore

从图 7 可以看出,还原温度从 1373.2 K 提高到 1423.2 K,铁精矿产率有大幅度提高,而对 1423.2 K 还 原温度下的铁精矿品位进行测定后发现,铁品位较 1373.2 K 下铁精矿品位有大幅度的下降,仅比还原矿中 的铁品位稍高,在 55%~63%之间.而从图 8 可以看出, 在 1373.2 K 还原温度下 4 种不同条件下获得的铁精矿 铁品位均在 80%左右.因为所有的还原矿均未进行磨矿 解离而直接进行磁选,而还原矿在 1423.2 K 时发生了 粘结现象,导致单体解离度降低,从而出现了铁精矿高 产率、低品位的现象.有研究^[10]表明,当还原温度超过 1423.2 K 后,还原矿的金属化率也会下降.而且过高的 还原温度还使锌回收液含过多的铅杂质,因此,结合脱 锌实验结果,确定最佳的还原温度为1323.2~1373.2 K, 这时铁精矿产率达75%左右,铁品位达80%左右.该温 度也与回转窑生产海绵铁的窑内温度^[11]大体一致.



图 8 还原温度对铁品位的影响 Fig.8 Effect of reduction temperature on the iron content

实验还发现,当还原时间超过 60 min 后,铁精矿的产率及铁品位的变化都不再显著.还原温度为1323.2 K 时,磁场强度由 150 mT 升高到 180 mT,铁精矿的产率与铁品位都有所增加,还原温度为 1373.2 K 时,磁场强度由 150 mT 升高到 180 mT,铁品位变化不大.

通过对实验数据的分析,确定取还原温度 1373.2 K、还原时间 60 min 下的还原矿在 150 mT 的磁场强度 下进行弱磁选,可获得高品位与高产率的铁精矿,此时 的铁精矿产率在 75%以上,铁品位在 80%以上.铁精矿 中锌含量在 0.04%以下,且金属化率很高,可直接返回 高炉或电炉冶炼.

4 结论

采用还原焙烧-磁选工艺回收高炉尘泥中的铁,还 原焙烧过程中,利用醋酸回收液对尘泥中的锌进行回收. 研究得出如下结论:

(1) 在还原温度 1323.2~1373.2 K、还原时间 60 min 的条件下,高炉尘泥脱锌率可达 94%~98%左右,剩余 还原矿中仅残存 0.04%~0.13%左右的锌.

(2)为提高所剩还原矿的铁品位,采用弱磁选工艺 对其磁选获得富铁矿,在还原温度 1373.2 K、还原 60 min 后获得的还原矿,在 150~180 mT 的弱磁场条件下 磁选,可得产率在 75%以上、铁品位在 80%以上的铁精 矿.

(3) 影响醋酸锌纯度的因素主要为铅杂质,对还原 温度1373.2 K、还原时间60 min条件下的醋酸回收液 进行浓缩结晶制得醋酸锌,纯度为98.7%. (4) 综合脱锌实验、醋酸锌制取实验与还原矿的磁 选实验结果,最终确定合理的还原焙烧实验条件为:还 原温度1373.2 K、还原时间 60 min. 还原矿在150 mT 的弱磁场条件下磁选获得理想的铁精矿,通过醋酸回收 液制得高纯度的醋酸锌副产品,从而实现高炉尘泥中 铁、锌资源的回收利用.

参考文献:

- [1] 彭开玉,周云,李辽沙,等. 冶金含锌尘泥资源化的现状与展望
 中国资源综合利用, 2005, 6(6): 8-12.
- [2] 刘秉国,彭金辉. 高炉瓦斯泥(灰)资源化循环利用研究现状 [J]. 矿业快报, 2007, 5(5): 14–18.
- [3] 曹克,胡利光,贾永铭.水利旋流分离技术在瓦斯泥脱锌工程中的研究 [J]. 冶金动力,2006,(5):52-58.
- [4] 汪文生, 冯莲君, 潘旭方, 等. 用浮选法综合回收高炉瓦斯泥中

碳、铁实验研究 [J]. 金属矿山, 2004, (增刊): 498-500.

- [5] Asadi Z, Fathi K. Zinc Recovery from Blast Furnace Flue Dust [J]. Hydrometallurgy, 1997, 47: 113–125.
- [6] 王东彦,陈伟庆,周荣章,等.钢铁厂含锌铅粉尘配碳球团的直接还原工艺 [J].北京科技大学学报,1997,4(2):130-133.
- [7] 伍成波,刁岳川,杨辉,等.含碳球团还原法处理含锌电炉粉尘的实验分析 [J]. 重庆大学学报,2007,30(9):51-55.
- [8] Yamad S. Simultaneous Recovery of Zinc and Iron from Electric Arc Furnace Dust with a Coke-packed Bed Smelting-reduction Process [J]. Iron and Steel Engineer, 1998, 74(8): 64–67.
- [9] 任允芙. 钢铁冶金岩相矿相学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 122-139.
- [10] 白仕平, 张丙怀, 伍成波. 高炉瓦斯泥高效利用的实验研究 [J]. 中国冶金, 2007, 17(6): 40-44.
- [11] 任贵义. 炼铁学(下册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 92-97.

Recovery of Iron and Zinc from Blast Furnace Sludge

LI Liao-sha, LI Kai-yuan

(Anhui University of Technology, Anhui Provincial Key Lab of Metallurgy Engineering & Resources Recycling, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

Abstract: The reduction roasting and weak magnetic separation techniques were adopted to recover high grade iron-rich ore from blast furnace sludge, and in the roasting process, CH₃COOH solution was used to reclaim zinc in a by-product of $Zn(CH_3COO)_2$. The optimum conditions were obtained as follows: temperature 1373.2 K, and time 60 min. Through the reduction roasting, the dezincification rate reached up to 98%, a high grade iron ore with only 0.04% zinc was obtained. By weak magnetic separation 80% iron rich ore was obtained, the purity of $Zn(CH_3COO)_2$ reached 98.7%. The iron ore could be directly used in industries.

Key words: blast furnace sludge; reduction roasting; dezincification rate; weak magnetic separation; Zn(CH₃COO)₂