

专论与综述

# 炼铁厂含锌尘泥中铁、锌、碳分离技术探讨

董宝利,孙丽君,王 静

(济钢集团国际工程技术有限公司,山东 济南 250101)

**摘要:**为充分利用炼铁厂的二次资源,在归纳分析采用湿法、火法和物理方法处理含锌尘泥的基础上,针对炼铁厂含锌尘泥矿物组成的差异,探讨了不同的选矿方法回收铁、碳和锌的可行性,提出了多段磁选—浮碳—浮锌、磁选—重选—浮碳—浮锌以及水力/风力分级—浮锌、直接浮锌的联合工艺流程,以实现含锌尘泥中铁、锌、碳有用资源的高效分离及回收利用,满足高炉冶炼的需求。

**关键词:**含锌尘泥;回收利用;铁;锌;碳

**中图分类号:**X757

**文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4620(2011)06-0001-03

## 1 前言

据文献报道<sup>[1-3]</sup>,国内高炉尘泥产生量大约在15~30 kg/t,尘泥中含有大量的铁、锌、碳等有用资源。目前,大部分企业是将高炉尘泥这种固体废弃物作为烧结原料配入混合料中参与烧结,或混入球团厂配料中生产球团,造成烧结和球团矿质量下降,进而也影响了高炉顺行。因此,解决含锌尘泥的高效回收利用问题,提高资源利用率,改善钢铁企业现状已势在必行。本研究分析含锌尘泥的研究利用现状,探讨含锌尘泥的重选、磁选、浮选等联合分离技术,为有效控制锌对高炉冶炼的危害,实现含锌尘泥中铁、碳资源的循环利用提供指导。

## 2 高炉尘泥的研究利用现状

目前炼铁厂含锌尘泥的处理方法<sup>[4]</sup>主要包括:厂内循环使用,直接外排露天堆放、填埋或处理后填埋,综合开发利用等。

### 2.1 厂内循环使用

研究表明,锌在铁矿中主要以红锌矿(ZnO)和闪锌矿(ZnS)存在,在烧结矿中主要以铁酸锌(ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)存在。锌的化合物在高炉内易被还原成Zn,并在高温下气化进入煤气清洗系统,其中的大部分锌进入除尘灰。若除尘灰回收再利用而使锌重新进入高炉,就形成了高炉炼铁系统锌的“大循环”;小部分锌蒸汽在高炉上部低温区氧化成ZnO后沉积,与炉料一起下降,周而复始形成炉内锌的循环积累,即“小循环”<sup>[5-6]</sup>。

锌的循环富集影响烧结生产和烧结矿质量<sup>[7]</sup>。由于粉尘和污泥粒度很细,加之污泥非常黏稠,混

匀和制粒困难,严重地影响烧结透气性,烧结生产难以提高效率。此外,烧结不均匀,烧结矿质量也会下降,进而影响高炉的能耗和产率。

锌的循环富集影响高炉顺行<sup>[8]</sup>。ZnO在热力学上比氧化铁更容易还原。锌的沸点908℃、熔点419.5℃。ZnO随炉料下降过程中,在高温段被还原后,一部分锌蒸汽渗入炉衬中,冷凝后被氧化成氧化锌,体积增大,胀裂炉衬;另一部分氧化锌冷凝粘附到炉壁上,并逐渐长大,形成炉瘤,严重时甚至引起悬料。

### 2.2 堆放或填埋

含锌粉尘直接露天堆放<sup>[1]</sup>,产生扬尘,污染环境及水质;直接填埋时重金属元素会通过渗漏浸出对地下水造成污染;采用固化或玻璃化等方法处理后填埋,固化产物浸出物低于环保排放标准,短期热稳定性很好,但是长期的稳定性还未得到证实。且堆放或填埋本身就是资源浪费。

### 2.3 综合开发利用

采用物理或化学方法回收其中的有用矿物,将其尾矿作为建筑材料的原料,该方法虽属起步探索阶段,但已取得了可喜的经济效益。因此,综合开发利用含锌尘泥对于节能减排、促进经济效益增长方式的转变具有重要意义。

1)湿法处理(酸浸或碱浸)。氧化锌是一种两性氧化物,不溶于水或乙醇,但可溶于酸、氢氧化钠或氯化铵等溶液中。浸出工艺就是利用氧化锌的这种性质,采用不同的浸取液,将锌从混合物中分离出来。含锌粉尘按锌含量分为高锌粉尘(>30%),中锌粉尘(15%~26%)和低锌粉尘(<15%)<sup>[1]</sup>。浸出工艺一般用于中锌和高锌尘泥的处理,低锌粉尘必须经过物理法富集处理后,才能浸出处理。虽然酸浸法工艺较成熟,但铁的浸出率也很高,导致酸浸过的浸渣难以作为原料循环使用,资源浪费,同时对设备腐蚀严重。碱浸浸出选择性好,但浸出率

收稿日期:2011-02-22

作者简介:董宝利,男,1962年生,1984年毕业于山东冶金职工大学炼铁专业。现为济钢集团国际工程技术有限公司炼铁事业部部长,首席工程师,高级工程师,从事团矿、炼铁工艺及资源综合利用研究工作。

很低,导致浸出剂的用量增加,成本增大,而且除杂质的步骤较繁琐。

2)火法处理<sup>[1]</sup>。火法处理是在高温条件下用焦炭将氧化锌还原为具有高挥发性的锌进入烟气,冷凝收尘后,得到锌精矿。火法工艺中较常见的是回转窑和转底炉工艺,二者都可以用来处理钢铁厂粉尘,但相比之下,回转窑的基建成本要高,且在使用过程中容易结圈,维修费用高。

转底炉作为钢铁厂回收站,厂内尘泥可实现自身消化,并回收部分有价金属。转底炉是封闭系统,微负压操作,过程基本无排放,在经济及环保上有较大意义,也符合循环经济、节能减排等国家产业政策。转底炉技术在国内已有成功应用的先例(见表1),但是转底炉工艺也有其技术和设备上的缺陷和待改进之处,如金属化球团高温强度低,出料和冷却倒运过程中粉碎、开裂等现象严重;转底炉炉底在高温区粘料,造成炉底升高导致生产间断;如何精确控制二次燃烧风量,从而提高能量利用率;需要延长转底炉喂料和出料设备寿命;增强炉内球团换热效率,进一步提高转底炉生产效率等。

表1 国内转底炉利用情况

项目	河南 舞阳	鞍山	冀成 明亮	河南 巩义	四川 龙蟒	马钢	日照	莱钢
年产能/万t	0.3	1.0	0.7	0.7	10.0	13.0	20.0	31.0
投产年份	1992	1996	2001	2003	2006	2009	2009	2010

3)物理法处理<sup>[1,9-11]</sup>。物理法处理工艺主要有磁选分离和水力旋流器分离。磁选分离是依据磁性的不同实现铁、锌分离,分离工艺简单、易行,但锌的富集率较低。水力旋流器分离工艺是基于含锌粉尘颗粒的含锌率与其粒度有关,锌主要富集于 $-20\ \mu\text{m}$ 的细尘中,通过水力旋流器的分选,得到 $-15\ \mu\text{m}$ 的高锌溢流和 $+15\ \mu\text{m}$ 的低锌底流,但对高锌溢流的处理研究较少。因此,对磁选和水力旋流器分选的进一步探讨值得重视。

### 3 含锌尘泥中铁、锌和碳的分离技术

含锌尘泥中含有大量的铁、锌、碳等有价元素,其中的铁主要以假象赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和少量金属铁(MFe)形式存在,碳以焦粉形式存在,锌主要以氧化物和铁酸盐固溶体的形式存在。对不同的含锌尘泥确定适宜的选矿工艺流程,实现含锌尘泥中有效资源的高效分离及回收利用。典型钢铁企业含铁尘泥化学成分见表2<sup>[1]</sup>。

表2 典型钢铁企业含铁尘泥化学成分

来源	产生量/( $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$ )	TFe/%	Zn/%	MgO/%	CaO/%	SiO <sub>2</sub> /%	Cl/%
国内	15~30	15~30	3~17	1	2~5	4~5	25~55
国外	20~30	20~40	3~10	1	2~3	1~3	10~45

### 3.1 回收铁

对于含锌尘泥中磁性铁较多者(磁性率 $>37\%$ 或磁铁率 $>85\%$ ),可利用磁性的差异,采用多段磁选(或弱磁-强磁)的分选流程,对其中的铁资源进行回收利用。如果尘泥中磁性铁较少,磁选效果不理想,可根据密度的不同,选用磁选-重选(摇床、螺旋流槽)联合工艺流程进行分选,以提高分离效率。

邯钢<sup>[12]</sup>高炉瓦斯泥,TFe含量为38.05%,经2次磁选后,可获产率为45.8%、TFe品位59.6%的铁精矿。上海梅山钢铁股份有限公司<sup>[13]</sup>采用弱磁-强磁工艺在实验室回收铁,获得较好的经济技术指标:铁精矿品位从35.07%提高到50.92%,产率62.77%,回收率91.14%,尾矿品位降到8.34%;锌从7.74%富集到13.92%,脱锌率达66.98%。

新余钢铁公司<sup>[12-13]</sup>高炉瓦斯泥的磁铁矿含量较少,多以假象赤铁矿的形式存在,粒度极不均匀,采用单一的磁选得不到高品位的精矿。因此对全铁含量为30.37%的尘泥,采用弱磁-强磁-摇床联合工艺,获得品位62.1%、回收率62.04%的铁精矿,提取铁精矿后,尾矿中的Zn含量富集到7.87%,C含量由原泥中的22.06%提高到31.14%。

由此可见,为充分利用含锌尘泥中的锌、碳资源,需要对脱铁后的尾矿进一步处理。

### 3.2 回收碳

含锌尘泥中以焦粉形式存在的碳可浮性好,可通过浮选条件试验,确定适宜的起泡剂和捕收剂种类及用量,实现碳元素的富集回收。

八钢<sup>[4]</sup>对高炉污泥中的碳以2#油为起泡剂,柴油为捕收剂进行浮选,得到品位为64%~67%、产率38%~43%、回收率86%~94%的碳精矿。宝钢高炉瓦斯泥含碳量为14.1%,经1次粗选、3次精选后,可获得产率为18.65%、含碳量为67.6%的碳精矿。

### 3.3 回收锌

视含锌尘泥中锌含量的高低,可采用水力或风力分离、浮选法进行处理。

研究表明<sup>[10,14-15]</sup>,含锌尘泥按粒度分组的化学组成不均匀,70%~80%的锌是包含在粒径 $-10\ \mu\text{m}$ 的颗粒中,而铁、碳主要集中于较粗的颗粒中。这是一般钢铁厂炼铁所产生含锌尘泥的普遍特点。鉴于含锌尘泥的上述特点,经过水力或风力旋流分离处理后可以得到低锌尘泥和高锌尘泥两类物质,低锌泥回用于烧结生产工序,高锌泥用作深度提锌原料,可制成硫酸锌、氧化锌、氯化锌等产品,用于化工、医学等方面。

水力旋流分离技术是一种有效的脱锌手段,但是影响水力旋流器工作的因素很多,如旋流器直

径、给矿口直径、溢流口直径和锥体角度等结构参数和给矿压力、给矿浓度等操作参数。因此选择合适的重力旋流器并确定其适宜的操作条件,对实现低锌泥和高锌泥的有效分离,并使其满足高炉冶炼要求具有重要意义。风力分级又称干式分级,分级原理与水力分级基本相同,只是以空气作为介质,用来处理粒度约在0.005~1.5 mm的细粒物料,在滑石、铝矾土、磷灰石、煤粉和高岭土等领域应用较多,分级效果一般比水力分级差,但因产物干燥,不需脱水,对高炉干法除尘的含锌粉尘进行风力分级的研究值得关注。

浮选法常作为预处理工艺,氧化锌浮选的关键是硫化过程,所用药剂主要包括捕收剂、调整剂、絮凝剂和起泡剂,胺类和黄药是目前氧化锌浮选使用较为普遍的两种捕收剂。通过确定各种药剂的配比与用量,可实现锌的高效回收利用。浸出工艺适用于处理锌含量>8%的含锌尘泥,因此对浮选锌精矿或含锌高的尘泥,可进行浸出处理。

宝钢分公司能源部<sup>[9]</sup>针对1#、2#高炉瓦斯泥锌含量高的问题,建造了一套5万t水力旋流器脱锌装置。脱锌后含锌率低于0.2%、约70%的瓦斯泥底流送烧结使用。林宗虎<sup>[16]</sup>等人利用Φ127 mm的水力旋流器对含锌0.37%的污泥进行分选试验,结果表明,溢流污泥颗粒粒径集中在-20 μm,含锌率为0.659%,底流污泥颗粒粒径集中在+20 μm,含锌率为0.189%,污泥回收率为55.58%。

用浮选法回收湖南某冶炼厂<sup>[17]</sup>热酸浸出渣中的硫化锌,采用一粗、一精的浮选流程,黄药、石灰、硫酸铜、硅酸钠、2#油为浮选药剂,可得到锌精矿品位为18.9%、硫化锌回收率为89.4%的浮选指标。南昌钢铁厂<sup>[12]</sup>采用七宝山矿石时,高炉瓦斯灰中的锌含量在29%以上,采用NH<sub>4</sub>Cl浸提、锌粉处理的回收方法,可获得品位为98%以上的氧化锌。

#### 4 含锌尘泥处理方案及效益预测

鉴于含锌尘泥矿物组成差异较大,要实现铁、锌和碳的高效分离及回收利用,采用单一的选矿方法很难满足需要。因此,在对含锌尘泥进行矿物学分析的基础上,探讨不同的选矿方法回收铁、碳和锌的可行性,在此基础上,分别以锌及铁、碳、锌为研究对象,对炼铁湿法精除尘和干法精除尘的含锌灰提出了不同的选矿联合工艺流程。

湿法精除尘含锌灰处理方案:水力/风力分级-浮锌、直接浮锌(见图1),多段磁选(弱磁-强磁)-浮碳-浮锌(浸出)、磁选-重选-浮碳-浮锌(浸出)联合工艺流程(见图2)。

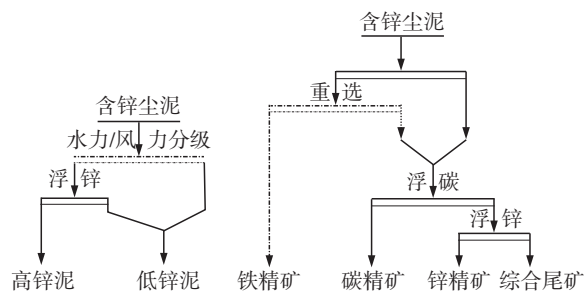


图1 含锌尘泥分选工艺

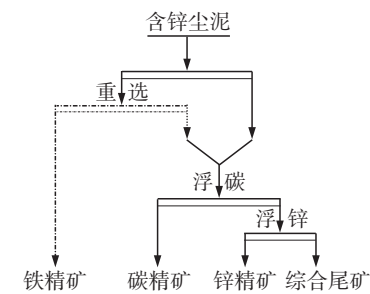


图2 含锌尘泥联合选矿工艺

含锌尘泥回收后,既可充分利用二次资源,也可减少对高炉炉况的影响。以年产铁500万t的炼铁厂为例,按精除尘总量4万t、TFe品位30%、C品位30%、Zn品位6%估算,年可回收全铁品位50%以上铁精矿约1.44万t,碳精矿1.28万t,锌精矿4万t;回收的铁精矿、碳精矿和锌精矿价格分别以750、450、4000元/t计,可创销售收入3576万元;扣除含锌尘泥原料价、固定资产折旧、材料消耗、人工及水电等费用,预计年创效益约2000万元。

#### 参考文献:

- [1] 余雪峰,薛庆国,王静松,等.钢铁厂含锌粉尘综合利用及相关处理工艺比较[J].炼铁,2010,29(4):56-62.
- [2] 陈砚雄,冯万静.钢铁企业粉尘的综合处理与利用[J].烧结球团,2005,30(5):42-46.
- [3] 王全利.含铁尘泥的综合利用[J].包钢科技,2002,28(6):75-77.
- [4] 梁存慧.高炉瓦斯泥、除尘灰、电炉除尘灰试验研究[J].新疆有色金属,2007(S1):88-90,92.
- [5] 傅元坤,王雪松,李肇毅,等.宝钢高炉锌平衡研究[J].江苏冶金,2004,32(1):12-15.
- [6] 张红丽,秦延华,陈伟,等.安钢铁前系统含铁除尘灰冶炼价值的分析[J].河南冶金,2005,13(1):17-19,27.
- [7] 麻学珍,王小文.有害元素对高炉炉况的影响[J].河北冶金,2003(3):20-23.
- [8] 包燕平,冯捷.钢铁冶金学教程[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [9] 石磊,陈荣欢,王如意.钢铁工业含锌尘泥的资源化利用现状与发展方向[J].中国资源综合利用,2009,27(2):19-22.
- [10] 邹宽,林高平,胡利光.使用水力旋流器回收高炉瓦斯泥[J].中国冶金,2003(9):29-32,36.
- [11] 曹克,胡利光,贾永铭.水力旋流器分离技术在瓦斯泥脱锌工程中的研究[J].冶金动力,2006(5):52-55,58.
- [12] 邱显兵.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,2004,14(3):54-56,62.
- [13] 石磊,陈荣欢,王如意.钢铁工业含铁尘泥的资源化利用现状与发展方向[J].中国资源综合利用,2008,26(2):12-15.
- [14] 许海川,杨娟,齐渊洪,等.钢厂尘泥的整体优化处理[J].中国冶金,2009,19(12):33-36.
- [15] 林高平,邹宽,林宗虎,等.高炉瓦斯泥回收利用新技术[J].矿产综合利用,2002(3):42-45.
- [16] 林宗虎.高炉污泥旋流脱锌技术的试验研究[J].湖州职业技术学院学报,2006(1):71-74.

(下转第7页)

- [J].轻金属,2008(6):6-10.
- [4] 余永富,段其福.降硅提铁对我国钢铁工业发展的重要意义[J].矿冶工程,2002(3):1-6.
- [5] П·О·菲利波夫.浮选分离硅酸盐与氧化铁新药剂的研制[J].国外金属矿选矿,2008(3):24-27.
- [6] 陈达,葛英勇,余永富.磁选铁精矿再提纯反浮选工艺和药剂的现状与发展趋势[J].金属矿山,2004(Z):344-347.
- [7] 《中国铁矿石选矿生产实践》编委会.中国铁矿石选矿生产实践[M].南京:南京大学出版社,1992.
- [8] 葛英勇,陈达,余永富.耐低温阳离子捕收剂GE-601反浮选磁铁矿的研究[J].金属矿山,2004(4):33-35.
- [9] 葛英勇,余永富,陈达,等.脱硅耐低温捕收剂GE-609的浮选性能研究[J].武汉理工大学学报,2005(8):17-19.
- [10] 高林章,王义达,马厚辉.提高铁精矿品位,降低SiO<sub>2</sub>含量研究及应用[J].金属矿山,2004(3):17-19(29).
- [11] 沈慧庭,黄晓燕.2000-2004年铁矿选矿技术进展评述[J].矿冶工程,2005(6):26-29.
- [12] 王资.浮游选矿技术[M].北京:冶金工业出版社,2006.
- [13] 葛英勇,于俊,朱鹏程.铁矿浮选药剂评述[J].现代矿业,2009(11):6-11.
- [14] 任建伟,王毓华.铁矿反浮选脱硅的试验研究[J].矿产保护与利用,2004(1):31-34.
- [15] 余明,张成.穆罗(Muro)铁矿石中石英的阴离子反浮选[J].国际选矿快报,1996(14):1-4.
- [16] 宋仁峰,郭客.新型LKD阴离子反浮选捕收剂的研究[J].金属矿山,2010(3):57-61.
- [17] 孙炳泉.我国高质量铁精矿选矿技术新进展[C]//李文秀.2005中国钢铁年会论文集集地勘·采选.北京:冶金工业出版社,2005:95-100.
- [18] 孟光栋,薛敏,李维兵.鞍钢矿山铁矿石高效节能减排选矿技术研究及应用[J].金属矿山,2010(1):1-5.
- [19] 刘动.反浮选应用于铁精矿提铁降硅的现状与展望[J].金属矿山,2003(2):28-33.
- [20] 何晓明,吴险峰,徐冬林.捕收剂RA-515的研制及应用[J].矿业工程,2004(1):47-48.
- [21] 梅光军,余军,蔡辉莲,等.赤铁矿与含铁硅酸盐矿物浮选分离的应用研究[J].选矿工程,2002(2):28-31.
- [24] 梅光军,麦笑宇,余永富.羟基乙酸在赤铁矿与萤石浮选中抑制性能的研究[J].矿冶工程,2002(4):35-41.
- [23] 耿连军,林小南.铁矿石阴离子反浮选脱硅药剂GH-HL的研制及应用[J].现代矿业,2009(11):48-49.
- [24] 梁振绪.提铁降硅阴离子反浮选工艺在磁铁矿选矿中的应用[J].矿业工程,2003(4):29-31.
- [25] 葛英勇,袁武谱,董世祥,等.阴离子捕收剂MG常温反浮选铁矿的应用研究[J].有色金属,2008(5):41-43.
- [26] 张泾生,邓克,李维兵.磁选-阴离子反浮选工艺应用现状及展望[J].金属矿山,2004(3):24-26.
- [27] 印万忠,丁亚卓.铁矿选矿新技术与新设备[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [28] 齐银山,张业清,张清河,等.磁选粗精矿MD-30阴离子捕收剂的研制及应用[J].金属矿山,2007(1):41-43.
- [29] 张闯.浮选药剂的组合使用[M].北京:冶金工业出版社,1994.

## Research and Application Status of Reverse Flotation Collectors for Refractory Iron Ore

FAN Yan, JING Long, ZHU Shen-hong

(Qingdao Technological University, Qingdao 266520, China)

**Abstract:** This article summarized the research and application status at home and abroad of reverse flotation collectors for iron ore. It discussed the main contents of the reverse flotation collector for removing silicate researched and developed in China and pointed out that the combination reagents were the necessary result of the flotation reagent development and developing low temperature resistant and neutral flotation reagents is the development trend in China.

**Key words:** iron ore; reverse flotation; collector

(上接第3页)

- [17] 杨梅金,王进明,郭克非.选冶结合从锌浸出渣中回收锌[J].矿业工程,2010,5(8):37-38.

- [18] 毛素荣,杨晓军,何剑,等.氧化锌矿浮选现状及研究进展[J].国外金属矿选矿,2007(4):4-6.

## Discussion on Separation Technology of Iron, Zink and Carbon in Zinc-borne Dust from Iron-making Plant

DONG Bao-li, SUN Li-jun, WANG Jing

(Jigang International Engineering and Technology Co., Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract:** In order to take full advantage of the secondary resource of iron-making plant, this article summarized and analyzed the methods of processing zinc-borne dust such as wet process, pyrogenic process and physical process. Aiming at the mineral component difference of zinc-borne dust, the article discussed the feasibility of recovering iron, carbon and zinc by different methods of mineral dressing methods also and put forward the combination flow of more-stages magnetic separation-flotation of carbon and zinc, magnetic separation-gravity separation-flotation of carbon and zinc as well as hydrocyclone and wind classifier-flotation of zinc and direct flotation of zinc, for realizing effective separation and reutilization of iron, zinc and carbon in zinc-borne dust and satisfying the needs of blast furnace smelting.

**Key words:** zinc-borne dust; reutilization; iron; zinc; carbon