环保与综合利用

钢铁厂含锌粉尘综合利用现状及展望

谢泽强,郭宇峰,陈 凤,姜 涛
(中南大学 资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:介绍了国内外钢铁厂含锌粉尘的产出量与组成,以及国内外从钢铁厂含锌烟尘中回收锌的研究工艺现状及存在的问题,提出按照含锌物相不同进行分类处理钢铁厂含锌粉尘,认为钙化焙烧矿相重构-氨浸法回收锌的方法可以作为处理钢铁厂含锌粉尘的新工艺思路。

关键词:含锌粉尘;铁酸锌;锌回收;综合利用;新工艺
中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:1000-8764(2016)05-0053-04
doi:10.13403/j.sjqt.2016.05.065

Research status and prospect of comprehensive utilization of zinc-bearing dust in iron and steel plants

Xie Zeqiang, Guo Yufeng, Chen Feng, Jiang Tao
(*School of Resources Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan*)

Abstract The make and chemical composition of zinc-bearing dust in the iron and steel plants at home and abroad, as well as the research status and problems existing in recovering zinc from the zinc-bearing dust of iron and steel plant at home and abroad were introduced in this paper. It was pointed out that, the zinc-bearing dust should be classified and treated according to different zinc phases in the dust. It is thought that the ore phase restructuring of calcified roasting-recovery of zinc by ammonia leaching process is a new technical idea for zinc-bearing dust treatment in iron and steel plants.

Key words zinc-bearing dust; zinc ferrite; recovery of zinc; comprehensive utilization; new process

1 前 言

近年来我国钢铁工业步入快速发展时期,钢铁企业生产过程中所产生的含锌粉尘量接近每年1亿t。含锌粉尘中含有大量锌、铁等有价成分,是重要的二次资源。一般而言,钢铁企业生产过程粉尘的产生量为钢产量的8%~15%[1],2015年我国粗钢产量达到8.04亿t,也就是说,仅去年我国钢铁企业粉尘的产生量在8 000万t左右,其中含锌400~1 600万t、含铁约2 400万吨t。我国的锌、铁的资源储量不足,因此,采取适宜方法从这些烟尘中回收锌、铁等有价金属,是解决我国资源短缺的重要途径,既有巨大的经济效益又有显著的环境效益。

2 钢铁厂含锌粉尘的基本特性

表1、2[1-6]为部分钢铁厂粉尘的产出量及化学成分。可见,由于冶炼过程中大量使用的镀锌废钢以及铁、锌共生矿造成粉尘中锌含量较高。国外以短流程生产钢铁为主,其电炉使用大量的废钢作为炼钢原料,故其粉尘含锌量较高,锌主要以易于浸出的氧化锌(ZnO)和难以溶解的铁酸锌两种形式存在,并且以铁酸锌物相存在的锌量比较高。根据罗伟[7]等人的研

收稿日期:2016-04-26
基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(课题编号:2014CB643403)
作者简介:谢泽强(1988-),男,硕士研究生,研究方向:钢铁冶金及冶金二次资源综合利用相关研究。
通讯作者:郭宇峰(1970-),男,教授,研究方向:烧结球团、复杂矿石提取与利用、直接还原与熔融还原。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

究，电弧炉烟尘中主要成分为铁酸锌，锌含量为15.4%，有65.30%分布在铁酸锌中。尽管中国目前以钢铁长流程生产为主，但随着我国工业化进程的加快，我国废钢使用量将逐年提高，在长流程向短流程的转变过程中，电炉粉尘的产生量和其中的锌含量也将会不断提高。例如，苏州钢铁厂是主要利用钢铁短流程工艺生产的钢铁企业，其电炉中含锌量高达36.55%。

钢铁厂粉尘含有大量的的Fe和Zn元素，其中锌主要以氧化锌和铁酸锌($ZnFe_2O_4$)物相存在，铁主要以磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(Fe_2O_3)、浮氏体(FeO)和铁酸锌($ZnFe_2O_4$)的形式存在，但是，由于铁酸锌($ZnFe_2O_4$)是尖晶石型结构，具有相当大的稳定性，常压下，铁酸锌不溶于水、稀酸溶液、碱和氨盐溶液，一般处理方法难以对其处理。正因为如此，造成钢铁厂含铁酸锌粉尘大量堆积，无法实现综合利用。所以，开展针对铁酸锌($ZnFe_2O_4$)的含锌粉尘综合利用研究显得尤为重要。

表1 国外钢铁厂粉尘产出量与化学成分

内 容	产出量/kg·t^{-1}	Zn/%	Fe/%	MgO/%	CaO/%	SiO_2/%	C/%
电炉粉尘	6~20	28	9~35	2~4	6~9	4	0~4
转炉粉尘	6.5~30	6	25~44	1	3	1	1
高炉粉尘	21~30	3~10	3.5~9.5	1	2~3	1~3	10~45

表2 国内钢铁厂粉尘产出量与化学成分

企业	内容	产出量/kg·t^{-1}	Fe/%	Zn/%	MgO/%	CaO/%	SiO_2/%
宝山钢铁厂	电炉粉尘	4~22	~52	2.5~4	~3	~9	2~4
	转炉粉尘	8~20	~50	3.5~4	7~8	~10	4~6
	高炉粉尘	10~80	~55	0.05~2	~1	~9	4~5
莱芜钢铁厂	电炉粉尘	10~25	30~45	3~17	1~3	~5	2~4
	转炉粉尘	10~40	20~50	1~3	~1	~3	3~6
	高炉粉尘	15~30	15~30	3~17	~1	2~5	4~5
苏州钢铁厂	电炉粉尘	4~21	4~23	36.55	15.42	6.90	4.55

本文介绍了钢铁厂含锌粉尘综合回收利用的部分现有工艺，并对其进行分析比较，作者认为含锌物相的不同造成了其处理方式的同，如果按照粉尘中含锌物相进行分类，针对不同种含锌物相的含锌粉尘进行分类处理，则可以高效综合利用钢铁厂含锌粉尘。针对含锌物相为铁酸锌为主的的粉尘(如：电炉粉尘)难以处理的现状，以纯铁酸锌为研究对象，提出钙化焙烧矿相重构－氨浸法可以作为钢铁厂含铁酸锌粉尘综合利用的新工艺。

3 国内处理含锌粉尘的研究现状

根据含锌粉尘中不同锌含量，可将含锌粉尘分为高锌粉尘(>30%)、中锌粉尘(15%~25%)和低锌粉尘(<5%)[8]。其处理方法也各不相同。比如，低锌含量粉尘可以采取磁选、重选等物理分选方法进行锌的预富集处理，而针对于高锌含量粉尘，通常采取湿法、火法或火法－湿法联合工艺进行综合处理。

3.1 物理分选预富集工艺

磁性分离和机械分离是含锌粉尘的物理分选预富集的主要工艺。由于粉尘中锌富集的粒度较小且磁性较弱，可以选用离心或磁选的方式富集粉尘中的锌元素。磁性分离常用的方法是弱磁－强磁联合工艺；机械分离的常用方法有：水力旋流脱锌工艺、浮选－重选工艺等。

磁性分选预富集工艺的优点是：设备较简单、易操作，但存在锌的富集率较低的问题。和磁性工艺相比，机械分选预富集工艺简单且产品经处理后可直接返回烧结工艺利用，操作费用较高是该法的缺点，同时，处理后得到的富锌产品的含锌量过低，利用价值较小。目前，只作为预处理工艺。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.2　湿法处理工艺

湿法工艺一般用于锌含量较高的粉尘处理，低锌粉尘应先经过物理法预处理富集，再采用湿法工艺处理。根据原理，湿法分为酸法、碱法和配位法等三类工艺方法对含锌粉尘进行处理[9]。图 1 为湿法处理工艺流程图，表 3 为湿法处理工艺的优缺点及应用情况。

表 3　湿法处理工艺的优缺点及应用情况

方法	原理	优点	缺点	应用情况
酸法浸出	酸溶液氢离子与锌氧化物反应生成含锌离子溶液	工艺较成熟，锌浸出率较高，一定条件下铁酸锌可以被高效浸出	同时浸出铁锌，后续沉铁工艺复杂，沉铁渣难以利用，设备腐蚀严重	实验室研究阶段
碱法浸出	利用锌是两性元素、既能溶解于酸又能溶解于碱的特点，在强碱作用下，与锌氧化物反应使锌进入溶液	浸出液铁浓度较低，可省略后续沉铁工序	针对含铁酸锌物相的物料锌浸出率低，硅含量高的原料，浸出过程会产生大量的胶状硅酸，碱性浸出液无法返回现有锌冶炼流程	法国 SERH 公司曾经有过应用，但由于技术等原因现已关闭
配位法浸出	利用粉尘中的部分金属氧化物与氨溶液发生络合反应，生成络合物而进入溶液	锌被选择性浸出，而原料中的碱性脉石、二氧化硅、碳酸盐等杂质均不参与反应	铁酸锌不与弱碱反应，以铁酸锌形式存在的锌难以浸出	实验室研究阶段

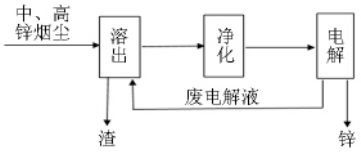


图 1　湿法处理工艺流程图

铁酸锌的存在使得湿法处理的效果不理想。氨体系浸出比强碱浸出具有更高的选择性且可以在常压下以较快的浸出速度得到较纯的浸出液，氨体系浸出剂可以形成母液循环利用，最终得到的氧化锌产品较为纯净。尽管如此，当处理粉尘中铁酸锌物相存在的锌较多时，浸出效果依然不理想，锌的浸出率仅为 60% 左右，且带来了繁琐复杂的后续除杂处理。总得来说，湿法处理工艺有以下不足:

①锌的浸出率低，浸出渣难以作为原料回收利用，由于含有高危有害物料难以堆放处理;

②操作步骤较为繁琐，需要消耗大量浸出剂，成本较高;

③原料要求较高(含锌量和铁酸锌物相含量) ，效率较低，与钢厂现有技术不配套;

④操作条件较为恶劣，设备腐蚀严重，处理过程中引入的杂质易造成新的污染。

3.3　火法处理工艺

3.3.1　直接还原法

直接还原法是高温还原条件下，含锌粉尘中的氧化锌或铁酸锌被还原气化，与固相渣分离，在烟道中被氧化后富集于除尘器中。根据处理装置的不同，分为回转窑、转底炉和循环流化床等工艺，还有竖炉法和电热炉法，由于后两者处理能力小而没有广泛应用推广。

其中，回转窑工艺发展种类较多，有威尔兹法、川崎法、SL/RN 法、SDR 法[6,10]，该工艺主要流程见图 2。该工艺成熟可靠，且产生的废渣综合利用进展明显。其主要缺点是使用过程中容易结圈，维修费用高，能耗大。

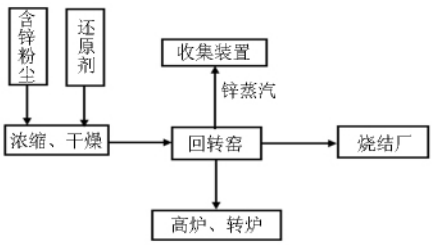


图 2　回转窑工艺流程图

威尔兹回转窑法是目前世界上应用最广泛的钢铁厂含锌粉尘处理工艺，其可从低锌含量的粉尘中综合利用铁、锌，不需要造球。作为高炉原料，其还原出的产品部分可被直接使用，但该工艺设备庞大、投资成本高，同时，生产过程中时常发生结圈现象，生产效率低、维修费用高、能耗大。

近年来，转底炉工艺[11,12] 作为直接还原技术的研究进展方心未艾，其既可以有效处理各类钢铁厂粉尘，又能提供高质量原料为优质钢

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

冶炼，现已日趋成熟并显现出较大的工业发展潜力。该工艺由原料系统、造球系统、炉体系统、冷却系统、除尘系统等五个系统构成。首先进行原料的处理，即将含锌粉尘、煤粉、粘结剂混匀后在造球系统进行造球，生球烘干后即均匀平铺在转底炉环形台车上，球团在1 300 ℃以上的高温下进行还原得到金属化球团；锌由于沸点低被还原挥发，随后在低温区再被氧化，随烟气进入除尘系统中，得到锌含量40% ~70%的烟尘，可以直接送冶炼厂处理回收锌。常见转底炉工艺有日本神户的Inmetco、加拿大的Fastmet和美国的DryIron等。我国马钢于2009年成为国内首家投产转底炉工艺的企业，之后山东莱钢、日照钢铁的转底炉也相继投产运行。

转底炉(RHF)至今已发展为多种不同的工艺类型，但其主体处理方式基本类似。其工艺的优势在于处理效率高，对能源要求不是很高，热源即钢铁厂的副产煤气，对于回收粉尘中的铁、锌等金属有很好效果。但目前仍有一些缺点不易解决，如炉膛高，料层薄，能源利用效率低等。

3.3.2 熔融还原法

熔融还原法与直接还原不同的是在熔融的条件下将含锌粉尘中的有价金属进行还原、分离、富集的一种火法工艺。处理含锌粉尘工业化应用的熔融还原工艺有日本川崎的z-Star法、瑞典的等离子法等。与直接还原法相比，该法具有脱锌彻底，铁水质量高等优点，但其反应在高温下进行，能耗大，成本高。熔融还原法一般处理对象为高锌粉尘，目前我国钢铁厂含锌粉尘以低锌粉尘为主，因此处理工艺不宜以熔融还原法为主。

综上所述，火法处理钢铁厂含锌粉尘很多已经工业化，技术更新也相对迅速，火法共同特点是渣量少、渣对环境污染性小，但操作相对更加复杂、能耗较高。除此之外，金属铁与脉石成分生成固溶体，造成铁资源的回收困难。

4 钢铁厂含锌粉尘综合利用新思路

含锌粉尘之所以难处理就在于部分锌以难以分解的铁酸锌物相存在，利用上不仅仅应该简单按照含锌量来进行分类处理，而应该综合考虑粉尘中锌的物相构成进行分类处理，对于含铁酸锌物相较少且难处理的含锌粉尘可以按照其锌含量利用火法或者湿法工艺，而对于含铁酸锌物相较多的含锌粉尘，作者提出一种新的火法-湿法联合工艺思路，即钙化焙烧矿相重构-氨浸法工艺思路，以期使难以处理的铁酸锌在高温下添加氧化钙先使其矿相重构，分解为易于处理的氧化锌，即焙烧过程发生反应：

$$ZnFe_2O_4 + 2CaO = ZnO + Ca_2Fe_2O_5 \quad (1)$$

随后利用氨与氧化锌选择性配位形成锌氨配合物，氨浸过程发生反应：

$$ZnO + nNH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_n]^{2+} + 2OH^- \quad (2)$$

而其产物($Ca_2Fe_2O_5$)不参与浸出反应，最终$Ca_2Fe_2O_5$存在于氨浸出渣中，可以作为烧结原料和炼钢的溶剂利用，同时浸出液经过处理，可以作为锌电积的原料，从而实现综合利用含锌粉尘中的铁、锌元素。

5 结 语

我国钢铁工业的含锌粉尘来源广泛、产出量大，属于重要二次资源，具有很高的利用价值，如果能清洁高效的综合利用，既有巨大的经济效益又有显著的环境效益。从对当前处理含锌粉尘各工艺的分析比较可知，传统的处理工艺有物理法、湿法、火法和火法-湿法联合工艺，其中物理法主要是预处理，各方法有其优缺点。目前，以火法处理工艺为主，逐步向火法-湿法联合工艺转变。为分类针对性处理，可按照含锌物相不同进行分类处理钢铁厂含锌粉尘，对于铁酸锌含量较高的难处理粉尘可以采用钙化焙烧矿相重构-氨浸法工艺思路，尽管该方法目前只针对纯铁酸锌矿物进行研究，但这对进一步研究含高铁酸锌物相的锌粉尘的综合利用，提供了一种新的思路和指导方向。

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.

(下转第61页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由表 5 可知，新方案热源利用率高，发电量增多 840 kWh/h，提高约 9% 左右，而新方案中烟气量减少，系统造价降低，使得整个项目的财务内部收益率、投资回收期等指标都优于传统的方案。

5 结　论

比较了目前已上发电工程中较多采用的余热回收方法和优化取风比例后的技术方案，从技术层面和经济效益两方面进行了对比。得出如下结论:

1) 利用烧结工序废气进行余热回收发电时，同时采用烧结机主烟道烟气余热和环冷机烟气余热，合理控制烟气参数，可有效提高机组外供发电量，同时降低工程成本，项目财务内部收益率可达 43.75%，具有良好的经济效益。

2) 烧结主烟道尾气余热回收时，考虑到锅炉经济性和功能性，宜设计为生产饱和蒸汽，压力满足工艺要求时，其蒸汽品质可通过环冷机余热锅炉再热得以提高，可保证锅炉设备经济安全运行。

参考文献

[1] Teijin Shibuya，Hatsuki KUBQ，Hideomi，et al. A System for the Recovery of Waste Heat from the Sinter Plant [J]. Transaction ISIJ，1981. 21：664.

[2] 常弘，梁凯，刘靖宇. 我国烧结余热回收技术发展概述 [C] // 第八届全国能源与热工学术年会论文集，2015 (8)，570 - 576.

[3] 何张陈，宋纪元，侯宾才. 烧结机尾烟气与冷却废气余热联合回收发电技术的开发与应用 [J]. 冶金动力，2012 (3)：41 - 45.

[4] 杨继锐，范玉新，叶志强. 烧结机机尾烟气余热发电的探究与应用 [J]. 冶金动力，2013(8)：44 - 46.

[5] 董辉，王爱华，冯军胜，等. 烧结过程余热资源回收利用技术进步与展望 [J]. 钢铁，2014(9)：1 - 9.

[6] 胡建红. 某钢厂烧结机大烟道余热回收技术探究 [J]. 冶金动力，2015(1)：25 - 30.

[7] 梁建民，胡兵. 烧结冷却余热锅炉用引风机的选型 [J]. 烧结球团，2014(6)：51 - 57.

[8] 李宗平，范晓慧，孙英，等. 烧结环冷机余热发电的风量优化配置 [J]. 烧结球团，2016(2)：52 - 56.

(上接第 56 页)

[2] 陈砚雄，冯万静，林宗彩. 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] 张向伟，廖洪强，包向军，等. 除尘灰泥集中处理及资源化利用技术 [J]. 冶金环境保护，2007，5：32 - 34.

[4] 张欣欣. 钢铁企业含锌尘泥的循环利用 [C] //全国能源与热工程学术年会论文集. 贵阳，2008：49 - 74.

[5] 李明阳. 电炉粉尘综合利用的研究 [D]. 重庆：重庆大学，2006.

[6] 张寒霜. 从废镀锌板炼钢粉尘中回收锌的工艺研究 [D]. 北京：北京有色金属研究总院，2011.

[7] 罗伟，徐政，张寒霜，等. 电弧炉烟尘湿法提锌的研究 [J]. 金属矿山，2011(2)：153 - 156.

[8] Puta W D. The Recovery of Zinc from EAF Dust by the Waltz Process [J]. Steel Times，1989，217(3)：194 - 195.

[9] 曾丹林，刘胜兰，龚晚君，等. 从含锌粉尘中湿法回收锌的研究现状 [J]. 湿法冶金，2013，32(4)：217 - 219.

[10] 李密. 锌焙砂选择性还原与铁锌分离的基础研究 [D]. 长沙：中南大学，2013.

[11] James M McClelland，Jr P E，Hidetoshi Tanaka，et al. Fastment Dust Pellet Reduction Operations Report on the First Fastment Waste Recovery plant [C] //2001 Iron making conference proceedings. 2001，629 - 640.

[12] 魏国，赵庆杰，董文献，等. 直接还原生产概况和发展 [J]. 中国冶金，2004，82(9)：16 - 20.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net