含锌转炉炼钢泥的理化特性分析研究

熊 果[1]，刘 欣[2]，周云花[1]，陈 彤[2]，刘燕飞[1]，郑自豪[3]，单家云[1]
(1. 湖南华菱湘潭钢铁有限公司，湖南 湘潭 411101；2. 南科大工程技术创新中心(北京)，
北京 1000083；3. 北京化工大学 化学工程学院，北京 100029)

摘要： 转炉尘泥是转炉炼钢过程中产生的副产物，由于炼钢时加入了含锌原料，使转炉尘泥中的含锌量持续升高而不能直接利用。本文采用ICP、激光粒度分析、XRD和SEM-EDS等分析手段对转炉炼钢湿法收尘泥进行了分析。结果表明：含锌转炉泥中主要含有Fe、Ca、Zn等元素，其中，w(Fe)为48%~50%，物相为Fe_3O_4、Fe_2O_3与FeO；w(Zn)为3.5%~3.7%，物相为ZnO与$ZnFe_2O_4$，且主要以$ZnFe_2O_4$形式存在；含锌转炉泥的粒径分布窄，主要集中在0.1~1.0 μm之间，90%的颗粒粒径小于1 μm。此外，通过对其特性分析发现，目前常用的含锌尘泥处置方法对其存在一定的不适用性，解决含锌转炉尘泥的回用问题还需寻求更有效且经济的技术方法。

关键词： 转炉炼钢；转炉泥；含锌尘泥；锌；理化特性
中图分类号： TF111.3；TF8；X75 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000-8764(2021)03-0093-06
doi： 10.13403/j.sjqt.2021.03.045

Analytical research on physicochemical property of zinc-containing dust from converter steelmaking process

XIONG Guo[1], LIU Xin[2], ZHOU Yunhua[1], CHEN Tong[2], LIU Yanfei[1], ZHENG Zihao[3], DAN Jiayun[1]
(1. *Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd., Xiangtan* 411101, *Hunan, China*; 2. *Engineering Innovation Center (Beijing) of SUSTC, Beijing* 100083, *China*; 3. *College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: Converter dust is a by-product produced in the process of converter steelmaking. Due to the addition of zinc-containing raw materials during steelmaking, the zinc content in the converter dust continues to increase and cannot be used directly. In this article, ICP, laser particle size analysis, XRD, and SEM-EDS and other analytical means are adopted to analyze the converter dust produced by wet dust collecting in converter steelmaking. The results show that, zinc-containing converter dust mainly contains such elements as Fe, Ca, Zn, etc. Among them, w(Fe) is 48%~50%, and the phases are Fe_3O_4, Fe_2O_3 and FeO; w(Zn) is 3.5%~3.7%, the phases are ZnO and $ZnFe_2O_4$, and mainly exist in the form of $ZnFe_2O_4$; the particle size distribution of zinc-containing converter dust is narrow, mainly between 0.1 and 1 μm, and 90% of the particles has a particle size of less than 1 μm. Besides, based on the analysis of its characteristics, it is found that the currently commonly used zinc-containing dust disposal methods exist a certain inapplicability. It is necessary to seek more effective and economical technical methods to solve the problem of the reuse of zinc-containing converter dust.

Key words: converter steelmaking; converter dust; zinc-containing dust; zinc; physicochemical property

转炉尘泥是转炉炼钢时产生的烟气的收尘产物，采用湿法收尘工艺得到的产物称为转炉泥。转炉泥的传统利用方式是作为配料返回烧结直接利用[1-2]。但随着转炉炼钢加入的含锌原料越来越多，转炉泥中的锌逐渐升高，若按照原有方式持续回配利用，锌会不断循环富集，

收稿日期：2020-04-22；修回日期：2021-04-09
作者简介：熊 果(1973—)，男，高级工程师，从事环境监测、环保管理及污染治理技术的研发和应用工作。

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

最终导致高炉锌负荷超标，对生产顺行和安全长寿造成危害。因此，在锌负荷接近限值时，不能再配入含锌的转炉尘泥，尘泥只能暂时堆存，寻求处置办法[3-4]。

采用转底炉与回转窑等设备还原冶炼处理含锌转炉泥是目前最有效的方法，加入还原剂或者在还原气氛下，在1 100～1 300 ℃左右转炉泥被还原成金属球团，锌以蒸汽形态进入烟道，形成次氧化锌副产物[5-6]。但从目前实际使用情况看，这类设备反应条件苛刻，故障率高，检修周期长，且设备投资较大，设备能耗高，运行成本相对较高[7-8]。冶炼过程中产生的烟气粉尘，又容易造成金属的二次污染[9-10]。

本文对含锌转炉炼钢湿法泥进行了化学成分、物相、粒径分布、形貌等理化性质表征，以期为含锌转炉泥资源化技术研究提供基础依据，并初步探讨了含锌转炉泥资源化可行的技术方向。

1 原料与方法

1.1 试验原料

转炉泥是由转炉产生的烟气(温度高达1 500～1 600 ℃)，经换热烟道(汽化冷却烟道)冷却至900 ℃左右，再进入喷淋洗涤塔喷淋迅速降温至90 ℃，泥水由旋流脱水器排出，进入重力沉淀池沉降，沉降后的泥浆经压滤后获得，其具体的工艺流程见图1。本实验原料取自某钢铁公司转炉泥渣场，原料在105 ℃下烘干2 h备用。

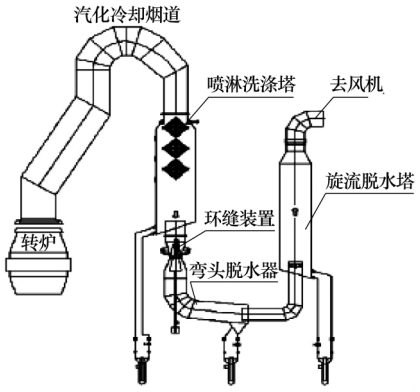


图1 转炉烟气湿法净化收尘工艺流程

Fig. 1 Wet method of purifiction and dust collection process flow of converter off-gas

1.2 分析方法

本文分别采用电感耦合等离子发射光谱仪、X射线衍射仪、激光粒度仪、扫描电镜及能谱等设备对含锌转炉泥的化学成分、物相、粒径分布、形貌等理化性质表征进行了分析。

2 结果与分析

2.1 化学成分

湿法含锌转炉泥为深棕色(图2)，是一种颗粒极细、黏性较大的糊状粉末，具有一定的磁性。以1 mol/L KCl溶液作为浸提剂，将10 g含锌转炉尘泥加入到25 mL浸提剂中，剧烈震荡5 min，静置1～3 h后，测得pH=9.46，为弱碱性。



图2 转炉炼钢湿法收尘泥

Fig. 2 Zinc-containing converter sludge

将原料全消解后，测试其化学成分，主要结果见表1。从表1可知：含锌转炉泥中，w(Fe)为48%～50%，w(Ca)为8%～10%，w(Zn)为3.5%～3.7%；此外，还含有少量Mg、Na、Cr、Mn、Al、Pb等元素。

表1 含锌转炉泥主要金属元素(质量分数)

Table 1 Main metal elements of zinc-containing convert sludge %

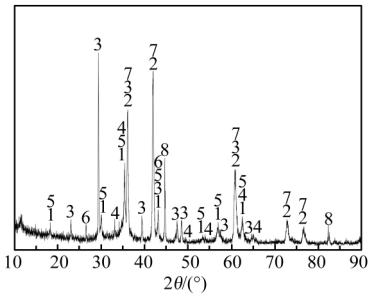
Fe	Ca	Zn	Mg	Na	Cr	Mn	Al	Pb
48.20	9.13	3.67	0.91	0.06	0.04	0.65	0.05	0.09

2.2 物相分析

样品的XRD谱图分析结果如图3所示。由图3可知：在含锌转炉泥中，Fe元素大多以磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(Fe_2O_3)和方铁矿(FeO)等氧化物形式存在，还存在少量的Fe单质；Zn物相主要以氧化锌(ZnO)和铁酸锌($ZnFe_2O_4$)存

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

在；另外，还存在 $CaCO_3$、C 等物相，这是由于在转炉泥浆沉降时加入了 $NaCO_3$，其与转炉泥所溶出的 Ca^{2+} 形成了 $CaCO_3$ 沉淀，留在含锌转炉泥中[11]。



1—磁铁矿(Fe_3O_4)；2—方铁矿(FeO)；3—碳酸钙($CaCO_3$)；4—赤铁矿(Fe_2O_3)；5—铁酸锌($ZnFe_2O_4$)；6—焦炭(C)；7—氧化锌(ZnO)；8—单质铁(Fe)。

图 3　含锌转炉泥物相分析

Fig. 3　X-ray diffraction pattern for converter sludge

2.3　扫描电镜及能谱分析

样品的扫描电镜结果如图 4 所示。由图 4 可知：转炉尘泥单个粒子都均匀近似为球状颗粒，且直径都非常小(仅几百纳米左右)，放大至 50 000 倍才能清晰地观测到单个颗粒的形态，且大小比较均一，呈现团聚状态。

样品的能谱面扫描分析结果如图 5、6 所示。由图5、6可知：尘泥表面元素 Fe、O、C、Ca、Zn 等的质量分数分别为 54.00%、22.99%、10.38%、6.27%、5.39%，其元素种类与含有量与表1结果基本一致；其中Fe与O元素的分布一

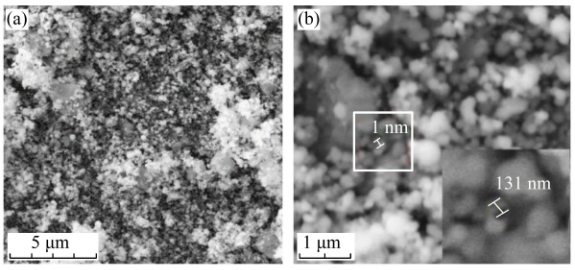
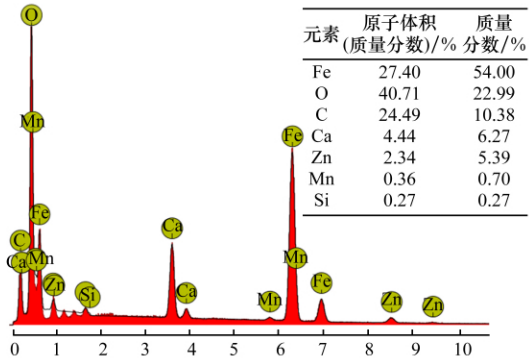


图 4　含锌转炉泥微观形貌

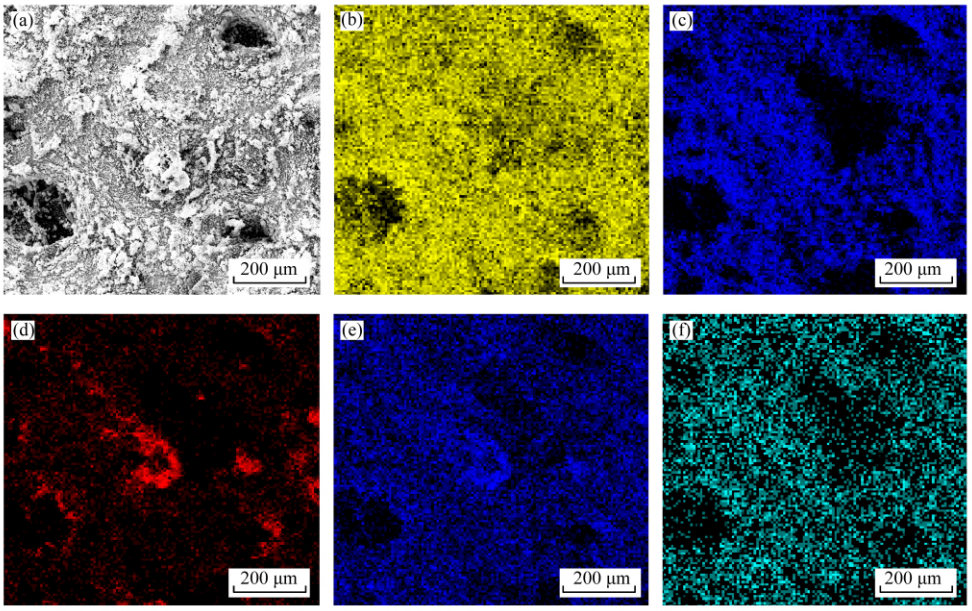
Fig. 4　Scanning electron micrograph of converter sludge particles



元素	原子体积(质量分数)/%	质量分数/%
Fe	27.40	54.00
O	40.71	22.99
C	24.49	10.38
Ca	4.44	6.27
Zn	2.34	5.39
Mn	0.36	0.70
Si	0.27	0.27

图 5　含锌转炉泥扫描电镜能谱分析

Fig. 5　SEM micrograph and EDS mapping of converter sludge



(a) 尘泥形貌图；(b) Fe；(c) O；(d) C；(e) Ca；(f) Zn

图 6　含锌转炉泥元素分布图

Fig. 6　EDS distribution maps of Fe，O，C，Ca and Zn elements in the converter sludge sample

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

致，C 元素和 Ca 元素的分布一致，说明了转炉泥中 Fe 与 O、C 与 Ca 分别以结合的形式存在；锌的分布非常均匀与分散(图 6(f))，既没有集中在大颗粒也没有集中在小颗粒，与铁的分布对比基本一致，推测锌的赋存状态可能以铁酸锌为主，或是进入氧化铁晶格形成的固溶体。由于铁酸锌化学性质相对稳定，固溶体也是以稳定的化合键结合，这将对后续含锌转炉泥的脱锌处置及再利用增加难度[12]。

2.4 粒径分析

以乙醇为分散剂对含锌转炉泥进行粒径分析，其结果如图 7、8 所示。由图 7、8 可知：含锌转炉尘泥的粒径非常小且粒径分布较集中，主要在 0.1 ~ 1.0 μm 之间，90% 的颗粒粒径在 1 μm以下，剩余 10% 大于 1 μm 的粒径分布较广，分布从 1 ~ 56 μm。可见，含锌转炉泥是一种粒径较细且分布集中的物料，在处置与回收过程中无需多次研磨且有较大的比表面积，有利于后续处理过程中化学反应的进行。

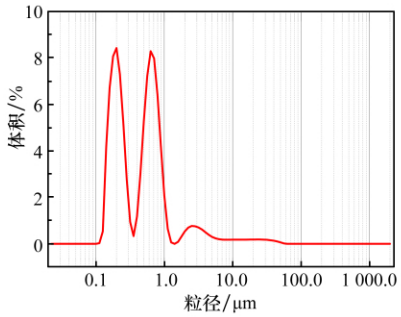


图 7 含锌转炉泥粒径分布

Fig. 7 The distribution of particle sizes of converter sludge

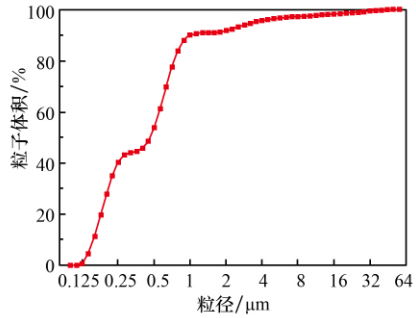


图 8 含锌转炉泥粒子累积分布

Fig. 8 The cumulative distribution of converter sludge

2.5 粒径与含锌量的关系

采用湿筛的方式，将尘泥按粒径梯度筛分开，测定了不同粒度转炉泥的含锌量和产率，结果如图 9 所示。由图 9 可知：+6.5 μm 的各粒径等级产率较低，而 -6.5 μm 粒径的颗粒占到约 75%，-6.5 μm 粒径的颗粒可能还存在更细的分级，但用湿法筛分已很难再筛分出更细的颗粒；粒度越小的颗粒，含锌量越高，在 6.5 ~ 13 μm 与 -6.5 μm 粒径的颗粒含锌量达到 4.3% 与 4.5%，这与含锌颗粒形成机理的推论一致。因为含锌颗粒形成时锌为蒸汽状态，凝结于颗粒的表面，或与氧化铁颗粒在表面反应，当被凝结的颗粒越小时含锌量越高。高炉尘泥的锌回收正是利用了这一特征，可采用水力旋流设备将不同粒径的颗粒分离，含锌量高的细颗粒被收集后达到了分离和富集锌的目的[13-14]。但含锌转炉泥的粒径分布太窄且过于集中，颗粒极细，在实际操作上很难分离出不同粒径的物料，即便通过旋流器串级组合逐级分离，也很难达到分离的效果目标[15]。

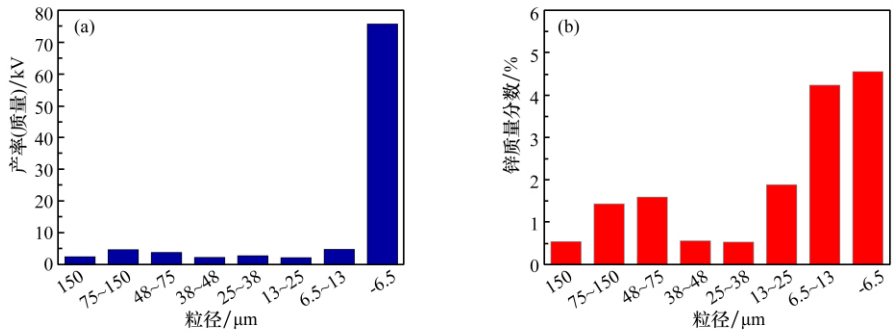


图 9 含锌转炉尘泥不同粒径的产率与含锌量

Fig. 9 The yield and zinc content for converter sludge with particles different sizes

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

3　新技术探索

根据含锌转炉尘泥的物理特性，开发其资源化利用新技术，可设法先破坏含锌化合物的矿相结构，再采用选择性分离技术将锌从铁中分离出来。本研究团队研究发现低温碱性焙烧可将转炉尘泥中含锌化合物破坏，将锌转化为可溶性盐，再通过浸出来实现锌与铁的分离，含锌浸出液可进一步通过电积将锌资源化成产品，铁回用钢铁厂烧结生产。该方法利用了锌两性金属的化学性质，对锌选择性好，分离效果好，已获得国家发明专利授权，具有工业应用前景[16]。

4　结　论

(1) 含锌转炉泥是一种以铁氧化物为主的物料，其中含 Fe 质量分数为 48%～50%，含 Zn 质量分数为 3.5%～3.7%；锌的物相为氧化锌与铁酸锌；其中，锌的元素分布与铁一致，其赋存状态可能以与铁结合为主，化学性质较稳定。

(2) 含锌转炉泥的粒径非常小，单个颗粒直径约为几百纳米，且细颗粒含锌量高，粗颗粒含锌量低；粒径分布太窄，集中分布在 0.1～1 μm 之间，很难采用旋流等物理法达到分离的效果目标。

(3) 现有的含锌尘泥处置方法存在一定的不适用性，可从含锌转炉尘泥形成机理与锌的化学赋存形态入手，从根本上将含锌化合物矿相结构破坏，采用选择性分离技术将锌从铁中分离出来。

参考文献:

[1] 张丽颖，陈金，李俊国，等. 转炉尘泥综合利用技术现状与应用前景[J]. 河北冶金，2016(4)：16－21.
ZHANG Liying，CHEN Jin，LI Junguo，et al. Present situation and application prospect of comprehensive utilization technique of converter sludge[J]. HeBei metallurgy，2016(4)：16－21.

[2] 庄昌凌，刘建华，崔衡. 炼钢过程含铁尘泥的基本物性与综合利用[J]. 北京科技大学学报，2011(33)：185－191.
ZHUANG Changling，LIU Jianhua，CUI Heng，et al. Basic properties and comprehensive utilization of iron-containing sludge& dust in the steelmaking process[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing，2011(33)：185－191.

[3] 于淑娟，郭玉华，王萍，等. 锌在钢铁厂内的循环及危害[J]. 鞍钢技术，2011(1)：13－15.
YU Shujuan，GUO Yuhua，WANG Ping，et al. Zinc cycle in integrated iron and steel plant and its harm[J]. Angang Technology，2011(1)：13－15.

[4] 陈生利，邓辉，吴启剑. 高锌原料对高炉生产的危害及控制[J]. 四川冶金，2014(5)：11－14.
CHEN Shengli，DENG Hui，WU Qijian. High zinc raw materials and control the harm of the blast furnace production[J]. Sichuan Metallurgy，2014(5)：11－14.

[5] 罗文平，赵改革. 烧结过程中碱金属的流向和平衡研究[J]. 金属材料与冶金工程，2017(2)：7－12.
LUO Wenping，ZHAO Gaige. Study on flow direction and balance of alkali-metals in sintering process[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering，2017(2)：7－12.

[6] 汤伟，汤乐云，赵改革. 烧结过程有害元素脱除规律及影响因素研究[J]. 金属材料与冶金工程，2020(1)：24－31.
TANG Wei，TANG Leyun，ZHAO Gaige. Study on the removal regularity and influence of hazardous elements in sintering process[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering，2020(1)：24－31.

[7] 张鲁芳. 我国转底炉处理钢铁厂含锌粉尘技术研究[J]. 烧结球团，2012，37(3)：57－60.
ZHANG Lufang. Study on treatment of Zn-containing dust of iron and steel plants by rotary hearth furnace process in China[J]. Sintering and Pelletizing，2012，37(3)：57－60.

[8] 赵庆杰，赵一红. 利用含铁尘泥途径的探讨[J]. 烧结球团，1990，15(1)：36－39.
ZHAO Qingjie，ZHAO Yihong. Some aspects on reasonable utilization of metallurgical Fe-bearing dusts and slimes[J]. Sintering and Pelletizing，1990，15(1)：36－39.

[9] 张伟，赵德胜，刘宝奎，等. 工业化含锌粉尘处理技术现状及分析[J]. 鞍钢技术，2018(2)：10－20.
ZHANG Wei，ZHAO Desheng，LIU Baokui，et al. Analysis on technology for treating zine-bearing dust by industrialization and current situation of the technology[J]. Angang Technology，2018(2)：10－20.

[10] 佘雪峰，薛庆国，董杰吉. 钢铁厂典型粉尘的基本物性与利用途径分析[J]. 过程工程学报，2009(9)：7－12.
SHE Xuefeng，XUE Qingguo，DONG Jieji. Study on basic properties of typical industrial dust from iron and steel plant and analysis of its utilization[J]. The Chinese Journal of Process Engineering，2009(9)：7－12.

[11] MAMDOUH Omran，TIMO Fabritius，TIMO Paananen. Effect of blast furnace sludge(BFS) characteristics on suitable recycling

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

process determining [J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering,2017(5):185 - 197.

[12] TAHIR Sofilić, ALENKA Rastovč an-Mioč, ŠTEFICA Cerjan-Stefanović. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust [J]. Journal of Hazardous Materials,2004(B109):59 - 70.

[13] 曹克,胡利光,贾永铭. 水力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.
CAO Ke,HU Liguang,JIA Yongming. Application of hydrocyclone separation technology in dezincification engineering of gas scrubbing slime [J]. Metallurgical Power,2006(5):52 - 58.

[14] 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 - 36.
ZHOU Kuanlin,GAO Ping,HU Liguang. Recovery of by sludge by hydrocyclone [J]. China Metallurgy,2003(9):29 - 36.

[15] YU Jianfeng,FU Jian,CHNEG Hao. Recycling of rare earth particle by mini-hydrocyclones [J]. Waste Management,2017(61):362 - 371.

[16] 胡清,熊果,刘欣. 一种含锌转炉尘泥资源化利用的方法:201911226820.1 [P]. 2019 - 12 - 04.
HU Qing,XIONG Guo,LIU Xin. A method fir utilization of dust and sludge in zinc containing converter:201911226820.1 [P]. 2019 - 12 - 04.

(上接第64页)

[10] 李金莲,朱建伟,宫作岩,等. 铁矿球团复合黏结剂技术经济评价 [J]. 鞍钢技术,2020,36(2):18 - 24.
LI Jinlian,ZHU Jianwei,GONG Zuoyan,et al. Economic evaluation on technologies for composite binders for iron ore pellets [J]. Angang Technology,2020,36(2):18 - 24.

[11] 侯静,吴恩辉,李军,等. 改性有机黏结剂对球团性能的影响分析 [J]. 烧结球团,2017,42(5):35 - 38.
HOU Jing,WU Enhui,LI Jun,et a. Analysis of effect of modified organic binder on pelletizing properties [J]. Sintering and Pelltizing,2017,42(5):35 - 38.

(上接第79页)

[43] CORBOS E C, ELBOUAZZAOUI S, COURTOIS X, et al. NO_x storage capacity, SO_2 resistance and regeneration of Pt/(Ba)/CeZr model catalysts for NO_x-trap system [J]. Topics in Catalysis,2007,42 - 43(1 - 4):9 - 13.

[44] CORBOS E C, COURTOIS X, BION N, et al. Impact of the support oxide and Ba loading on the sulfur resistance and regeneration of Pt/Ba/support catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2008,80(1 - 2):62 - 71.

[45] WANG J, LI Y, SHEN M, et al. Influence of sulfation and regeneration on Pt/Al_2O_3 for NO oxidation [J]. Catalysis Science and Technology,2015,5(3):1731 - 1740.

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