高锌污泥与焦化除尘灰的协同应用研究

王永红，王 飞，毛 瑞，杜 屏
（江苏省沙钢钢铁研究院有限公司，江苏 张家港 215625）

摘要： 针对烧结过程中处理高锌污泥易造成高炉锌负荷升高、利用焦化除尘灰易造成燃耗升高等问题，本文在对两种物料基础性能分析的基础上，利用烧结杯模拟试验，通过将两者按一定质量比混合，按不同方法混入烧结混匀矿，进行转炉高锌污泥烧结脱锌试验研究。结果表明：将高锌污泥和焦化除尘灰按一定质量比混合后进行造球，布料时将其布到铺底料上部进行烧结的方法，可将污泥中的ZnO还原并富集在烧结除尘灰中。确定的最佳工艺参数：高锌污泥与焦化除尘灰的质量比为1∶1～1∶2，即$n(ZnO)/n(C)=0.01\sim0.005$，高锌污泥和焦化除尘灰混合制粒小球粒径为3～6 mm。在最佳工艺条件下，各项指标较优，当质量比在1∶2时，脱锌率可达到65.4%。

关键词： 高锌污泥；焦化除尘灰；造球；脱锌率；ZnO
中图分类号： X757 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2023)03－0050－05
doi： 10.13403/j.sjqt.2023.03.039

Research on synergistic application of high-zinc sludge and coking dust

WANG Yonghong, WANG Fei, MAO Rui, DU Ping
(Institute of Research of Iron & Steel, Sha-steel, Jiangsu Province, Zhangjiagang 215625, Jiangsu, China)

Abstract: In view of such problems as the increase of zinc load of blast furnace caused by the treatment of high-zinc sludge in the sintering process, and the increase in fuel consumption caused by the use of coking dust, based on the analysis of the basic performance of the two materials, the sintering cup simulation experiment is used to carry out the dezincification test study of the high-zinc converter sludge in sintering by mixing them according to a certain mass ratio and mixing them into the sintered blending ore according to different methods. The results show that the high-zinc sludge and coking dust are mixed according to a certain mass ratio and then are pelletized. The method of spreading them to the upper part of the substrate for sintering can reduce and enrich the ZnO in the sludge in the sintering dust. The optimum technological parameters are determined as follows: the mass ratio of high-zinc sludge to coking dust is 1∶1～1∶2, that is, $n(ZnO)/n(C)=0.01\sim0.005$, and the size of the particle mixed and granulated by high-zinc sludge and coking dust is 3～6 mm. Under the best process conditions, the indicators are better, and when the mass ratio is 1∶2, the dezincification rate can reach 65.4%.

Key words: high-zinc sludge; coking dust; balling; dezincification rate; ZnO

转炉二次高锌污泥全铁质量分数较高，一般在50%～70%，同时含有CaO、MgO、C等物质[1]，是非常有价值的含铁资源，但含有较高的Zn，一般可达4%以上。如果将其在烧结直接利用，会导致烧结矿ZnO过高[2]，恶化烧结矿冶金性能，进入高炉后锌负荷升高，不利于高炉的稳定顺行[3]，因此，对其进行脱锌处理后再利用较妥。焦化除尘灰由于其吸水性差、粒度细，且含碳量高，一般可与焦粉混合后配入烧结作为燃料使用。但直接作为燃料在烧结使用，由于其热利用率低，会造成烧结燃耗升高，还易导致烧结矿质量指标变差。如果将焦化除尘灰与转炉二次污

收稿日期：2022－08－04；修回日期：2022－12－08
作者简介：王永红(1979—)，男，高级工程师，从事烧结球团的技术研发及烧结固废的处理工艺研究。

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

泥进行造球再烧结，便可充分利用污泥中的 Fe、CaO 和除尘灰中的碳资源，还可以将污泥中的 ZnO 利用焦化除尘灰中的碳还原为锌，在烧结除尘灰中富集再加以利用，大大提高资源的利用率，具有非常大的经济和环境效益。

本文利用烧结杯模拟试验，通过将含锌污泥和焦化除尘灰按一定质量比混合，研究混合物不同加入方式和制粒小球粒度对脱锌率的影响，以期实现高锌污泥和焦化除尘灰的协同资源化利用，为烧结协同处理焦化除尘灰和高锌污泥提供理论依据。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料

试验所用高锌污泥、焦化除尘灰、烧结熔剂、返矿、混匀矿等原料全部取自一线车间。其中：高锌污泥与焦化除尘灰主要化学成分见表 1，高锌污泥 XRD 分析见图 1，两者的粒度分析见表 2 与图 2。

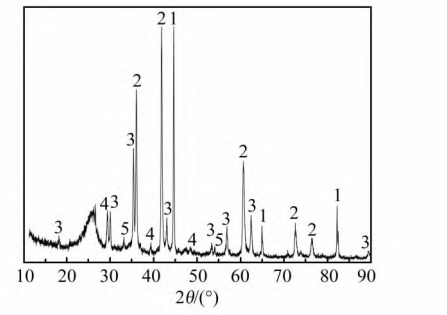
由表 1 可以看出：高锌污泥 w(TFe) 较高，是非常有价值的含铁资源，但其也含有较高的 Zn，因此在利用前需对其进行脱锌处理；焦化除尘灰固定碳质量分数高达 71.26%，对其合理利用有利于企业节能降耗。

由图 1 可以看出，高锌污泥主要由 Fe_3O_4、FeO、Fe 等矿物组成，其中的锌主要以 $ZnO·Fe_2O_3$ 和 ZnO 的形式存在，另外还含有碱性矿物 $CaCO_3$ 等。

表 1　转炉污泥和焦化除尘灰主要化学成分(质量分数)

Table 1　Main chemical compositions of the high-zinc sludge and coking dust　%

原料名称	TFe	CaO	MgO	Al_2O_3	Zn	SiO_2	固定碳
高锌污泥	58.40	6.63	1.84	0.27	4.67	1.12	3.00
焦化除尘灰	—	—	0.65	3.00	—	5.00	71.26



1—Fe；2—FeO；3—Fe_3O_4/$ZnO·Fe_2O_3$；4—$CaCO_3$；5—ZnO。

图 1　高锌污泥 XRD 分析

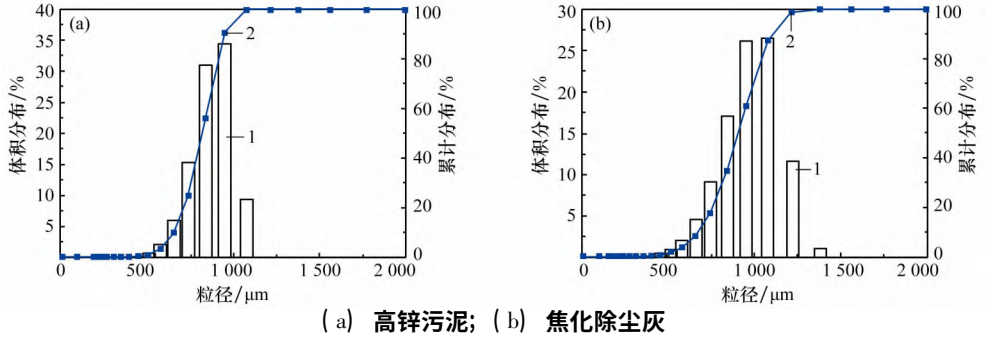
Fig. 1　XRD patterns of the high-zinc sludge

表 2　高锌污泥和焦化除尘灰的粒度分析

Table 2　Grading analysis of the high-zinc sludge and coking dust

原料名称	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm	平均粒径/μm	比表面积/($m^2·cm^{-3}$)
高锌污泥	659.7	824.3	956.5	813.3	75.503
焦化除尘灰	597.0	602.1	972.7	791.2	79.079

注：D_{10} 为累计占比达 10% 时的粒径；D_{50} 为累计占比达 50% 时的粒径；D_{90} 为累计占比达到 90% 时的粒径。



(a) 高锌污泥；(b) 焦化除尘灰

1—体积；2—累计。

图 2　高锌污泥和焦化除尘灰的粒度分布

Fig. 2　Size distribution of the high-zinc sludge and coking dust

由表 2 和图 2 可以看出：高锌污泥粒径分布范围为 90 ~ 1 250 μm，其累计分布 10% 时对应的粒径 D_{10} 为 659.7 μm，累计分布为 50% 时对应的粒径 D_{50} 为 824.3 μm，平均粒径为 813.3 μm，比表面积为 75.503 m^2/cm^3；焦化除尘灰的粒径分布范围为 148 ~ 1 380 μm，焦化除尘灰累计分布 10% 时对应的粒径 D_{10} 为 597 μm，累计分布为 50% 时对应的 D_{50} 为 602.1 μm，平均粒径为 791.2 μm，

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

比表面积为 79.079 m^2/cm^3。焦化除尘灰整体粒度较转炉高锌污泥小，但粒度分布范围宽，比表面积较转炉污泥大。

由级配理论[8]可知，将高锌污泥和焦化除尘灰混合造球，由于焦化除尘灰颗粒相对小，粒度范围宽，转炉污泥粒度大，粒径范围窄，两者混合后，焦化除尘灰中较小的颗粒可以填充到转炉高锌污泥中较大颗粒的空隙中，使颗粒排列紧密，有利于成球，并且使污泥与焦化除尘灰之间的接触面积增加，在还原过程中改善了还原动力学条件，有利于转炉污泥中氧化锌的还原。

1.2 试验方法

本文使用烧结杯进行模拟试验，其中烧结杯杯体∅300 mm，料层高度采用 800 mm，点火温度为 1 050 ℃，点火负压为 10 kPa，烧结负压为 14 kPa。试验开始前首先将高锌污泥和焦化除尘灰按照 4∶1、3∶1、2∶1、1∶1、1∶2的比例进行混合，总量(3 ± 0.5) kg，水分控制在(7 ±0.5) %，按照下述不同配加方法加入混匀料中进行烧结，混匀料整体二元碱度为 1.9 ±0.1，氧化镁质量分数为(1.8 ±0.1) %。

配加方法：① 将一定比例的高锌污泥与焦化除尘灰混合均匀，在圆盘造球机上制粒造球，造粒后筛选出粒径在 3 ~ 12 mm 的小球进行后续试验，将造好的小球首先布在铺底料上部(方法 1)；② 将按一定比例混合后的高锌污泥与焦化除尘灰混合均匀后，在烧结布料时，先于混匀矿布到铺底料上部，然后进行正常的混匀矿布料(方法 2)；③ 将混合均匀后的高锌污泥和焦化除尘灰直接加入一次混合机，随混匀矿再次混匀制粒，然后进行正常的布料烧结(方法 3)。烧结结束后，试验针对不同的布料方式选取烧结矿样品处理后进行化学分析，以脱锌率作为分析指标。

试验中：锌的熔点为 419 ℃，沸点为 908 ℃。在碳热还原脱锌过程中，氧化锌被还原得到金属锌，锌蒸气与粉尘分离的同时随气体排出，在除尘管道温度较低的区域被二次氧化，进而实现 ZnO 的还原氧化与富集。在还原氧化过程中主要发生如下反应：

$$\begin{aligned} &ZnO + C = Zn + CO \\ &\Delta rG_m^\theta = 276\ 925 - 291.5T \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &Zn + 1/2O_2 = ZnO(s) \\ &\Delta rG_m^\theta = -921\ 740 + 394.6T \end{aligned} \quad (2)$$

1.3 脱锌率的计算

试验前后对混匀矿、生球、烧结矿、熟球的成分、质量进行检测记录，根据式(3)进行脱锌率计算：

$$\alpha = \frac{m_1 \times x_1 - m_2 \times x_2}{m_1 \times x_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中：α 为脱锌率，%。

此外，对于方法 1：m_1 为试验前生球的干基质量，kg；x_1 为试验前生球中 Zn 的质量分数，%；m_2 为试验后熟球的质量，kg；x_2 为试验后熟球中 Zn 的质量分数，%。

对于方法 2、3：m_1 为试验前烧结所有混匀料的干基质量，kg；x_1 为试验前混匀料中 Zn 的质量分数，%；m_2 为试验前烧结矿的质量，kg；x_2 为试验后烧结矿中 Zn 的质量分数，%。

2 结果与讨论

2.1 不同混合配比对脱锌率的影响

高锌污泥与焦化除尘灰按照 4∶1、3∶1、2∶1、1∶1、1∶2的比例混合，按方法 1 混合造球后进行烧结，小球粒度控制在 3 ~ 12 mm，考察不同混合量对转炉高锌污泥中锌的脱锌率的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，高锌污泥的脱锌率随着混入焦化除尘灰配比的增加而逐渐增大，且在 1∶1之前增加的较为明显，随后增加放缓。

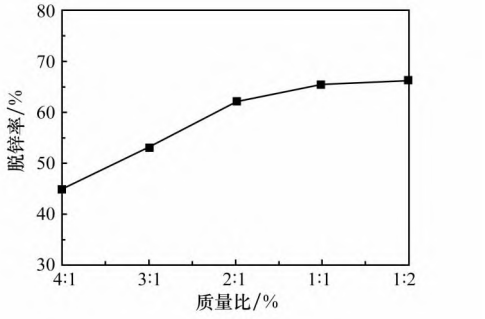


图 3 高锌污泥和焦化除尘灰不同质量比对脱锌率的影响

Fig. 3 Effect of different mass ratio of high-zinc sludge and coking dust on the dezincification rate

通过计算可知，当高锌污泥和焦化除尘灰按照4∶1 的质量比混合时，混合料中摩尔比 $n(ZnO)/n(C)$ 可达到 0.04，当质量比为 1∶1时，

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

$n(ZnO)/n(C)=0.01$；结合式(1)可知，ZnO 的还原是吸热反应，而且污泥中存在大量的铁的氧化物，在 ZnO 还原开始时(950 ℃)，铁氧化物与 C 的还原反应已经开始[6]，必然会消耗还原剂 C，因此在保证 ZnO 的还原顺利进行时，也要满足铁氧化物的还原；将高锌污泥和过量焦化除尘灰造球后，可在球体内部制造局部的强还原气氛，实现污泥中 ZnO 的还原。但当高锌污泥与焦化除尘灰质量比为 1∶2时，需要的 C 已过饱和，锌的脱除率并未大幅提升，而是趋于稳定。因此，增加焦化除尘灰可以提高锌的脱除率，但并不是越高越好，在本研究的条件下，两者合适的质量比为 1∶1～1∶2，$n(ZnO)/n(C)$ 在 0.010～0.005。

2.2　不同配加方式对脱锌率的影响

试验将转炉高锌污泥与焦化除尘灰以 1∶1的质量比混合，按照 3 种配加方式进行烧结试验，其试验结果如图 4 所示。

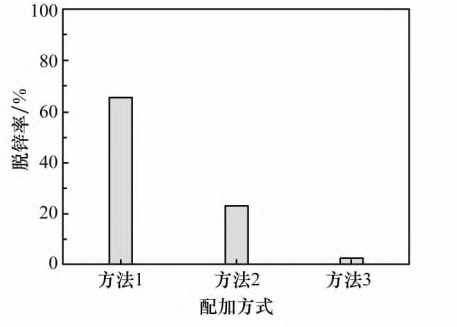


图 4　不同配加方式对脱锌率的影响

Fig. 4　Effect of different adding methods on the dezincification rate

由图 4 可以看出，方法 1 脱锌率最高；方法 2 也可达到一定的脱锌率，但效果较差；方法 3 基本没有脱锌效果。这主要是因为：烧结本身是一个以氧化气氛为主的氧化过程，同时料层内的氧过剩系数通常较高(一般为 1.4～1.5)，因此只有极少部分的区域存在还原气氛。方法 3 由于是将污泥和焦化除尘灰混匀后直接混入混匀矿进行烧结，基本不会发生 ZnO 的还原反应，因此方法 3 的脱锌率较低。方法 2 是将污泥焦化除尘灰的混合物布料在铺底料上方，相比方法 3 在焦化除尘灰较多时，由于其与污泥混合均匀，混合过程中也会自然形成一些小粒级的球，在局部形成极弱的还原气氛，因此方法 2 脱锌率高于方法 3，但远低于方法 1。

此外，方法 1 通过将高锌污泥与焦化除尘灰造球，在热风抽过时，小球表面被快速干燥，形成一层保护层(图 5)，使通过的氧气大大减少，在小球内部形成污泥和焦化除尘灰的隔绝空间。同时在此空间内，污泥和焦化除尘灰形成了互相镶嵌的结构(图 5)，即焦化除尘灰与污泥互相包裹，在燃烧带经过小球层时，由于高温缺氧，焦化除尘灰部分燃烧反应生成 CO[6]，部分碳以 C 的形式参与了锌氧化物和铁氧化物的还原反应，因此脱锌率较高。相关研究结果也表明，ZnO 虽然在较低的温度下可以被还原，但由于反应物质分子活性不够，其还原速度也比较小。只有把还原温度提高到 950～1 000 ℃以上时，反应才能以较大的速度进行[7]。当烧结燃烧带温度在 1 350 ℃以上时，在小球内部缺氧状态下，ZnO 的还原即可连续不断的进行下去，达到脱锌的目的。

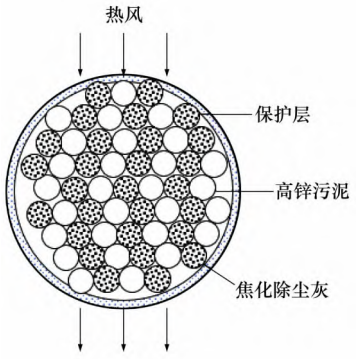


图 5　小球内焦化除尘灰与高锌污泥的颗粒分布示意

Fig. 5　Particle distribution of coking dust and high zinc sludge in pellets

2.3　小球粒度对脱锌率的影响

试验将高锌污泥与焦化除尘灰以 1∶1的质量比混合，按照配加方法 1 进行造球，将球进行筛选，分别取 3～6 mm、6～8 mm、8～10 mm 的球进行试验，考察小球粒径对含锌污泥脱锌的影响，结果如图 6 所示。小球反应后的 XRD 分析结果见图 7。

由图 6 可以看出，随着小球粒径的增加，锌的脱除率降低，小球粒径越小，锌的脱除率越高，表明粒径增加对锌的去除有不利影响。此外，由图 7 可看出，含锌污泥和焦化除尘灰造球反应后，在锌被还原的同时，铁氧化物也被还原为金属铁和氧化亚铁，少量未被还原的锌主要以氧化锌的

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

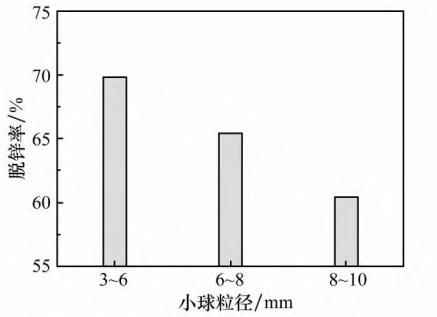
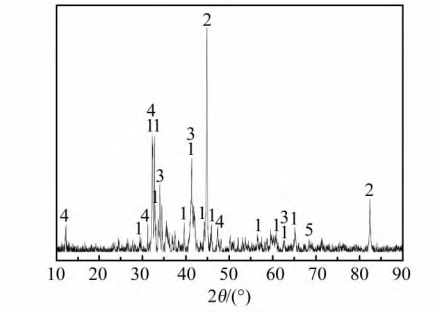


图6 不同小球粒径对脱锌率的影响

Fig. 6 Effect of different sizes of pellets on the dezincification rate



1—Ca_2SiO_4; 2—Fe; 3—FeO; 4—Ca_2FeAlO_5; 5—ZnO。

图7 小球还原后XRD结果

Fig. 7 XRD result after reduction of pellets

形式存在。出现图6、7的结果，主要是因为小球内部的还原过程可认为是外扩散的固－固反应(图8所示)。随着小球粒径的增加，内部反应物增加，产物也增加，但还原后凝结的铁也增加，同时由于粒径的增加，锌蒸汽逸出所经过的距离也增加，使得锌逸出时受到的阻力增加，阻碍了锌的逸出，从而锌的脱除率降低。

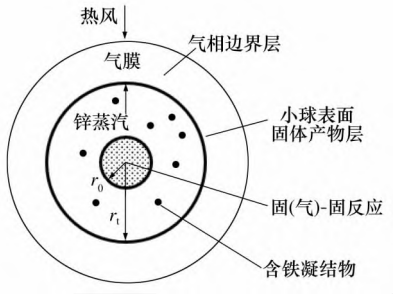


图8 小球内部反应示意

Fig. 8 Diagram of internal reactions of pellets

3 结 论

(1) 通过将高锌污泥和焦化除尘灰混合制粒后进行烧结，可在烧结过程中将部分锌脱除到除尘灰中进行富集回收，可有效解决高锌污泥直接混入烧结后导致高炉锌负荷升高的问题，达到铁前资源高效回收利用的目的。

(2) 当高锌污泥与焦化除尘灰质量比在1∶1～1∶2，即$n(ZnO)/n(C)=0.01\sim0.005$，混合小球粒径在3～6 mm时，脱锌效果最优。

(3) 通过本实验中的最优方法，虽然能将高锌污泥中接近70%的锌脱除富集，但尚有不少的锌残留在烧结矿中，进入高炉后对高炉的顺行带来影响。对这一问题将对工艺参数继续优化，进一步提高脱除率。

参考文献:

[1] 刘百臣，魏国，沈峰满，等. 钢铁厂尘泥资源化管理与利用[J]. 材料与冶金学报，2006，5(3)：231－237.
LIU Baichen，WEI Guo，SHEN Fengman，et al. Comprehensive utilization and management of dust and sludge as resource in iron and steel plants[J]. Journal of Materials and Metallurgy，2006，5(3)：231－237.

[2] 胡俊鸽，杜续恩，周文涛. 工业化转底炉炼铁技术的现状及评述[J]. 烧结球团，2013，38(1)：36－41.
HU Junge，DU Xuen，ZHOU Wentao. Present situation of industrialized RHF technology and its review[J]. Sintering and Pelletizing，2013，38(1)：36－41.

[3] 尹振兴，宋文刚. 宝钢1号高炉锌负荷升高的影响及应对措施[J]. 炼铁，2021，40(1)：25－28.
YIN Zhenxin，SONG Wengang. Influence of increased Zinc load in Baosteel's No. 1 BF and countermeasures[J]. Ironmaking，2021，40(1)：25－28.

[4] WANG Qingzhou，ZHAO Yunfei，TSENG Minglang，et al. Performance analysis and reuse of construction and demolition waste stone using fractal and gradation theory[J]. Journal of Cleaner Production，2020，271：122208.

[5] 姜涛. 铁矿造块学[M]. 长沙：中南大学出版社，2015.
JING Tao. Principle and technology of agglomeration of iron ores[M]. Changsha：Central South University Press，2015.

[6] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 北京：冶金工业出版社，2013.
WANG Xiaoliu. Iron and steel metallurgy[M]. Beijing：Metallurgical Industry Press，2013.

[7] 党要均. 高炉粉尘还原脱锌实验研究[D]. 西安：西安建筑科技大学，2014.
DANG Yaojun. The experimental study of reduction dezincification on BF dust[D]. Xi'an：Xi'an University of architecture and technology，2014.

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