

含锌粉尘的协同还原及其脱锌动力学研究

杨文招¹, 郑富强², 胡 兵², 朱伊翔¹, 胡佩伟¹

(1. 武汉科技大学 a 资源与环境工程学院; b 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室 湖北 武汉 430081;
2. 中冶长天国际工程有限责任公司 湖南 长沙 410205)

摘要: 我国每年都会产生大量的含铁含锌粉尘,直接还原技术可以使粉尘中的 Fe 和 Zn 元素高效分离。本研究将转炉除尘灰、瓦斯泥和锌硫酸渣混匀后压制成团块,再外配 25% 的焦粉,在 1 000 ~ 1 150 °C 范围内进行直接还原,揭示了含锌团块的还原过程和机理,并且建立了脱锌动力学模型。结果表明:提高还原温度或延长还原时间可以促进铁晶粒的聚集长大,有利于铁还原和锌脱除;在还原温度为 1 150 °C 条件下还原 30 min 后,可得到金属化率为 98.74% 和脱锌率为 98.83% 的金属化团块,还原过程中限制锌氧化物还原脱除速率的是界面化学反应,拟合置信度(R^2)为 0.993 6,表观活化能为 152.37 kJ/mol。该研究可为含锌粉尘的协同还原及脱锌动力学提供理论基础。

关键词: 含锌粉尘; 金属化率; 协同还原; 还原机理; 脱锌动力学

中图分类号: TF56; TF813; X757

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)01-0117-09

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.01.015

Research on collaborative reduction of zinc-containing dust and its dezincification kinetics

YANG Wenzhao¹, ZHENG Fuqiang², HU Bing², ZHU Yixiang¹, HU Peiwei¹

(1. Wuhan University of Science and Technology a. School of Resources and Environmental Engineering; b. Hubei Province Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: A large amount of iron-containing and zinc-containing dust is produced in China every year, and the direct reduction technology can make the Fe and Zn elements in the dust be separated efficiently. In this study, the converter dust removal ash, gas mud and zinc sulfuric acid residue are mixed and pressed into agglomerates, and then 25% coke powder is mixed and directly reduced in the temperature range of 1 000 ~ 1 150 °C, which reveals the reduction process and mechanism of zinc-containing agglomerates, and establishes a dezincification kinetics model. The results show that increasing the reduction temperature or prolonging the reduction time can promote the aggregation and growth of iron grains, which is conducive to iron reduction and zinc removal. After 30 min of reduction at 1 150 °C, metallized aggregates with a metallization rate of 98.74% and a dezincification rate of 98.83% are obtained, and the interfacial chemical reaction limits the reduction and removal rate of zinc oxides during the reduction process, with a fitting confidence of 0.993 6 and an apparent activation energy of 152.37 kJ/mol. This research provides a theoretical basis for the collaborative reduction and dezincification kinetics of zinc-containing dusts.

Key words: zinc-containing dust; metallization rate; collaborative restoration; reduction mechanism; dezincification kinetics

收稿日期: 2024-04-23; 修回日期: 2024-05-08

基金项目: 湖南省重点研发计划资助项目(2023SK2079)

作者简介: 杨文招(1998—),男,硕士研究生,从事含锌粉尘造块研究。

通信作者: 胡佩伟(1983—),男,副教授,从事多金属矿物资源高效利用研究。

由于高品位铁精矿储量逐渐减少, 钢铁生产成本增加, 对低品位复杂铁矿石资源乃至固废资源回收利用的需求逐年增加。我国每年都会产生大量的含铁含锌粉尘以及其它固废, 如: 含锌硫酸渣、烧结机头(尾)灰、转炉除尘灰、高炉瓦斯灰(泥)等, 2021 年我国含锌粉尘产量已超过 1 亿 t, 这些粉尘堆放不仅占用大量的土地, 而且还会污染周边环境, 造成不良的影响^[1-3]。这些固废中含有大量可回收利用的 Fe、Zn 和 C 等有价值元素, 若能综合有效地处理, 可带来一定的经济和环保价值。

目前, 处理含锌粉尘固废主要有物理法与化学法。物理法主要包括重选、磁选和浮选等工艺, 化学法主要包括湿法(酸浸、碱浸和氨浸)和火法工艺(回转窑法、转底炉法、竖炉法)^[4-6]。物理法虽然能够快速分离出含锌颗粒, 但由于粉尘中的含锌颗粒经常与含铁颗粒相互镶嵌夹杂在一起, 导致铁锌分离效果较差, 脱锌效率低, 难以满足工业要求^[7]。湿法回收工艺适用于浸出中、高锌粉尘(Zn 质量分数 $\geq 15\%$), 利用氧化锌两性氧化物的性质, 采用不同的浸出剂, 将锌从中分离出来, 但是以铁酸锌形式存在的锌会降低锌浸出率, 当采用硫酸在常温常压下浸出含有铁酸锌的粉尘时, 锌浸出率仅有 80%, 同时其它 Fe、Si、Mn、Pb 等杂质元素也被非选择性浸出, 导致后续净化工序复杂^[8]。目前, 采用火法中的直接还原技术处理含锌粉尘已被证明能够高效分离铁和锌等有害元素, 已被许多钢铁厂应用^[9]。一些学者将含锌粉尘与活性炭或者煤粉进行造块, 经过直接还原后, 金属化率和脱锌率均可达到 90% 以上^[10-12]。由于含锌粉尘的粒度较细, 需要将含锌粉尘与还原剂造块, 烘干后的团块送进回转窑或者转底炉设备进行直接还原, 锌元素会以锌蒸汽形式挥发出去, 团块中的铁会以金属铁的形式存在作为炼铁原料。

钢铁厂中的含锌粉尘主要以氧化锌和铁酸锌形式存在, 为了解含锌团块的还原行为及脱锌机理, 本文利用转炉除尘灰、瓦斯泥和锌硫酸渣按照一定配比压制成团块, 在不同温度和不同时间下进行直接还原, 研究了温度和时间对含锌固废金属化率和脱锌率的影响, 并分析了团块还原后的物相和微观形貌变化, 建立了脱锌动力学模型, 揭示了含锌粉尘团块的还原过程和机理。

1 原料特性和研究方法

1.1 原料特性

试验原料为某钢铁公司提供的转炉除尘灰、瓦斯泥和锌硫酸渣, 其化学组成成分如表 1 所示。由表 1 可知: 转炉除尘灰中的 $w(\text{TFe})$ 较高, 为 45.05%, $w(\text{ZnO})$ 为 11.83%; 瓦斯泥中的 $w(\text{TFe})$ 为 21.67%, $w(\text{ZnO})$ 为 4.80%, 对瓦斯泥进行工业分析, 可知瓦斯泥中固定碳质量分数为 43.56%, 在还原焙烧过程可减少还原剂的用量; 锌硫酸渣中的 $w(\text{TFe})$ 为 15.02%, $w(\text{ZnO})$ 较高为 15.79%, 还含有质量分数为 27.03% 的 SO_3 。

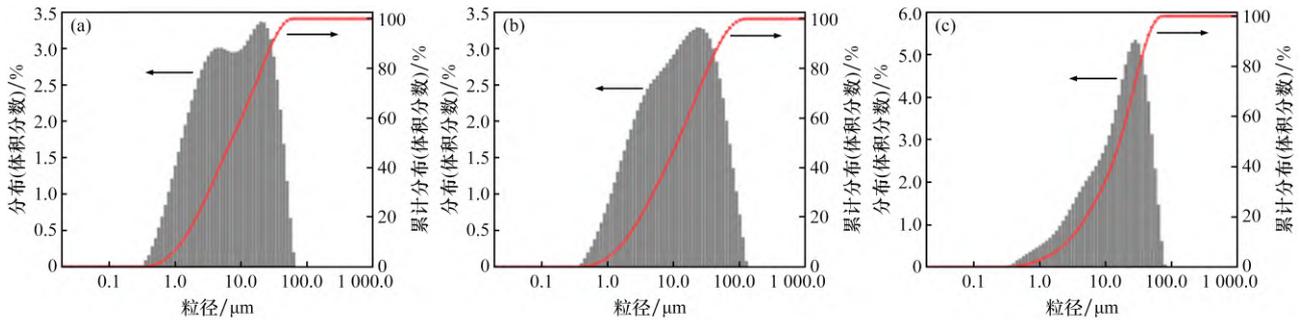
三种原料的粒度分布如图 1 所示。由图 1 可看出, 转炉除尘灰和锌硫酸渣的粒度分布区间分别为 0.4~71 μm 和 0.6~80 μm , 说明两者颗粒粒度相近且较细, 而瓦斯泥的粒度分布区间为 0.4~142 μm , 表明瓦斯泥存在一些粒径较大的颗粒, 这在压块过程中可以当做细粒粉尘的骨架。

含锌固废混合料的 XRD 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知, 含锌团块中的主要物相为铁酸锌(ZnFe_2O_4)、磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(Fe_2O_3)和半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), 还含有少量的石灰石(CaCO_3)。因此, 含锌团块中的锌主要以 ZnFe_2O_4 形式存在。

对含锌粉尘的混合料进行微观形貌分析, 结果如图 3 所示。由图 3 分析可知, 混合料中存在

表 1 含锌粉尘的主要化学成分(质量分数)

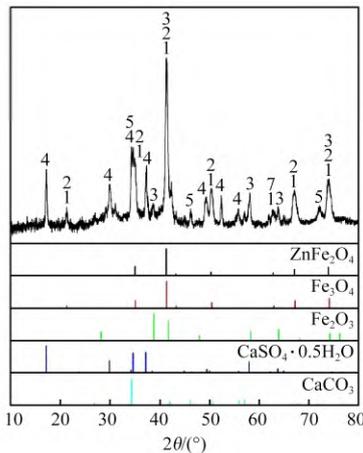
项目	TFe	CaO	ZnO	SiO ₂	MgO	K ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃	SO ₃	%
转炉除尘灰	45.05	13.43	11.83	1.67	1.61	0.51	0.52	0.45	0.28	
瓦斯泥	21.67	12.54	4.80	6.86	1.32	2.72	2.78	5.06	3.78	
锌硫酸渣	15.02	17.72	15.79	1.17	0.19	0.40	0.30	1.08	27.03	



(a) 转炉除尘灰; (b) 瓦斯泥; (c) 硫酸渣

图 1 试验原料的粒径分布

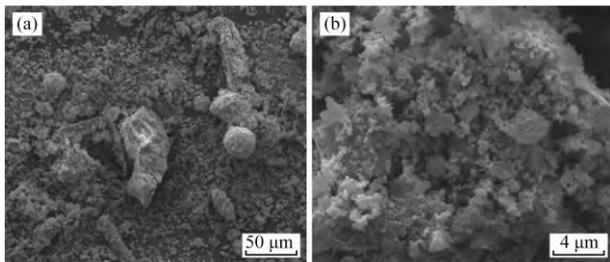
Fig. 1 Particle size distribution of test raw materials



1—ZnFe₂O₄; 2—Fe₃O₄; 3—Fe₂O₃; 4—CaSO₄·0.5H₂O;
5—CaCO₃。

图 2 混合原料的 XRD

Fig. 2 XRD of the mixed raw materials



(a) 1 000 倍; (b) 10 000 倍

图 3 混合原料的 SEM

Fig. 3 SEM of the mixed raw materials

一些粒度较大的颗粒, 有些呈不规则形状, 粒度大于 50 μm, 粒径在 5 μm 以下的颗粒偏多, 这些颗粒之间容易聚合形成颗粒团聚物, 一部分则依附于大颗粒表面。

试验外配还原剂是焦粉, 其工业分析如表 2 所示。由表 2 可知, 焦粉含有 61.47% 的固定碳、33.62% 的灰分、4.57% 的挥发分和 0.34% 的水分。

表 2 焦粉的工业分析(质量分数)

Table 2 Industrial analysis of coke powder %

固定碳	灰分	挥发分	水分
61.47	33.62	4.57	0.34

1.2 试验方法

含锌粉尘压块 - 直接还原焙烧试验研究的主要流程如图 4 所示。首先将原料烘干之后, 按转炉除尘灰: 瓦斯泥: 锌硫酸渣的质量配比为 5:2:3 将三种原料进行混匀, 加入质量分数为 10% 的水分, 加水过程中保证原料与水充分混合, 随后, 取 2.2 g 混合料放入千斤顶的模具中, 用 20 MPa 的压力压制成 10 mm × 15 mm 的团块, 将压好后的湿团块放入烘箱中干燥, 烘箱温度设置为 105 °C, 时间为 4 h。湿团块干燥完后, 取若干放置于坩埚中, 再加入外配质量比例为 25% 的焦粉, 盖上一层保温石棉。待到马弗炉升到指定的温度, 放入坩埚, 保温一定的时间后取出样品, 盖碳冷却。

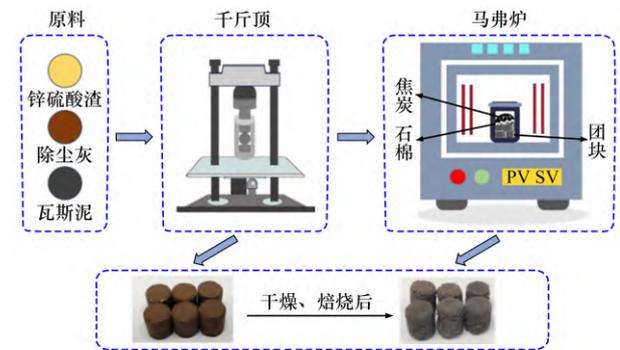


图 4 试验流程示意

Fig. 4 Flow diagram of test

1.3 评价指标

还原试验效果的评价指标主要有还原产物的金属化率和脱锌率。分别由公式 (1) 和 (2) 计算

可得。

$$\beta = \frac{M_{\text{Fe}}}{T_{\text{Fe}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: β 为还原产物的金属化率, %; M_{Fe} 为还原产物中金属铁的质量分数, %; T_{Fe} 为还原产物中全铁的质量分数, %。

$$\varphi = \frac{m_1 \times a_1}{m_0 \times a_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: φ 为还原产物的脱锌率, %; m_0 为含锌团块还原前的质量, g; m_1 为含锌团块还原后的质量, g; a_0 为含锌团块还原前的锌质量分数, %; a_1 为含锌团块还原后的锌质量分数, %。

试验用 Xpert PRO MPD 型 X-射线衍射仪检测试样的物相; 利用 Nova 400 Nano 型场发射扫描电子显微镜 [配 X 射线能谱仪(EDS), 电子背散射衍射仪(EBSD)] 来探究原料、还原产物的微观形貌及元素分布; 利用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪检测粒度。

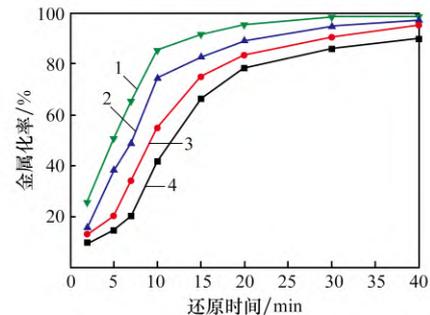
2 结果与讨论

2.1 焙烧制度对金属化率和脱锌率的影响

在外配焦粉 25%, 温度分别为 1 000、1 050、1 100、1 150 °C 下对含锌团块进行不同时间的还原焙烧试验研究, 结果分别如图 5、6 所示。由图 5 可知, 在温度为 1 000 °C 时, 含锌团块的铁还原程度随着还原时间持续增加, 金属化率不断上升, 当还原时间为 40 min 时, 金属化率达到 90%; 当还原温度增加至 1 050 °C, 还原 40 min 后, 团块的金属化率为 95.43%; 当还原温度增加至 1 100 °C, 还原 40 min 后, 金属化率达到 97.36%; 随着还原温度继续增加至 1 150 °C, 还原 30 min 后, 金属化率达到 98.74%, 继续延长还原时间, 金属化率基本稳定。

研究表明, 含锌团块的金属化率随着还原时间的延长或者还原温度的升高先增大后趋于稳定, 铁氧化物在还原过程中发生的反应是吸热反应。由于温度的升高, 吸热反应会加剧, 促进碳的气化反应, 同时也加速铁氧化物的还原, 导致金属化率逐渐升高^[13]。含锌团块在还原初期的还原速度较快, 这是因为还原初期主要是 Fe_2O_3 还原为 FeO 的阶段, 还原中后期主要是 FeO 还原为金属

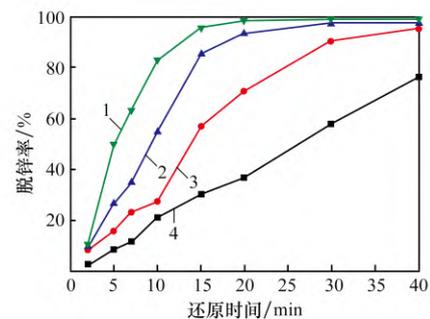
Fe 的阶段^[14]。因此, 在适宜的范围内, 提高还原温度或者延长还原时间都可促进铁的还原。



还原温度/°C: 1—1 150; 2—1 100; 3—1 050; 4—1 000。

图 5 含锌团块在不同温度下的金属化率与还原时间的关系

Fig. 5 Relationship between metallization rate and reduction time of zinc-containing pellets at different temperatures



还原温度/°C: 1—1 150; 2—1 100; 3—1 050; 4—1 000。

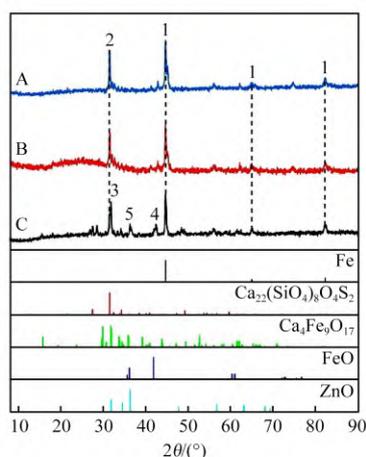
图 6 含锌团块在不同温度下的脱锌率与还原时间的关系

Fig. 6 Relationship between dezincification rate and reduction time of zinc-containing pellets at different temperatures

由图 6 可看出: 在还原温度不变的情况下, 随着还原时间增加, 含锌团块的脱锌率呈现上升趋势。当温度超过 1 050 °C 时, 还原开始阶段, 锌脱除速率较快, 当脱锌率超过 80% 时, 锌脱除速率开始下降。在还原温度为 1 150 °C 时, 还原 10 min 后, 脱锌率为 83%, 继续增加还原时间至 30 min, 脱锌率为 95.73%。含锌团块中的锌大部分以 ZnFe_2O_4 形式存在, ZnFe_2O_4 容易在高温下分解成 ZnO 和 Fe_2O_3 , 且分解后 ZnO 晶粒尺寸较小, 活性高, 而团块内原本以 ZnO 形式存在的锌晶粒尺寸较大, 难还原, 还原脱除速率较低^[14]。因此, 当反应达到一定程度后, 随着还原时间延长, 团块的脱锌率继续增加, 但脱锌速率会降低。

2.2 还原产物的 XRD 分析

对不同还原温度下的金属化团块进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 当还原温度为 1 000 °C 时, 还原产物中的主要物相有 Fe 和 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$, 还含有少量 FeO 和 ZnO; 当还原温度升高至 1 100 °C 时, ZnO 物相消失且 Fe 衍射峰的强度增强, 说明更多的铁被还原出来。此时, 还原产物中的主要物相为 Fe 和 $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$ 。还原温度继续升高至 1 150 °C, 主要物相成分没有发生改变, 衍射峰增强。综上, 随着还原温度的升高, 更多的铁被还原, ZnO 的衍射峰逐渐减弱直至消失。



还原温度/°C: A—1 150; B—1 100; C—1 000。

1—Fe; 2— $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$; 3— $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$;
4—FeO; 5—ZnO。

图 7 不同还原温度对产物 XRD 的影响

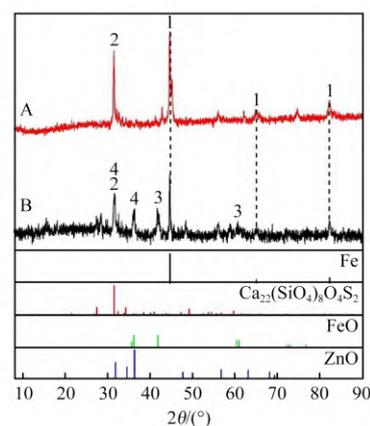
Fig. 7 Effect of different reduction temperature on the XRD of the product

在还原温度为 1 150 °C, 对不同反应时间下的金属化团块进行 XRD 分析, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 当还原时间为 5 min 时, 还原产物中的主要物相有 Fe 和 $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$, 还含有少量的 ZnO 和 FeO; 当还原时间增加至 30 min 时, 可以发现 Fe 和 $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$ 的衍射峰显著增强, ZnO 和 FeO 的衍射峰消失。结果说明还原时间的延长, 有利于含锌团块的铁还原和锌脱离。

2.3 还原产物的 SEM-EDS 分析

对还原温度为 1 150 °C、不同还原时间下的产物进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 9 和表 3 所示。

由图 9(a₁) 和 9(a₂) 可知, 当还原时间为 5 min

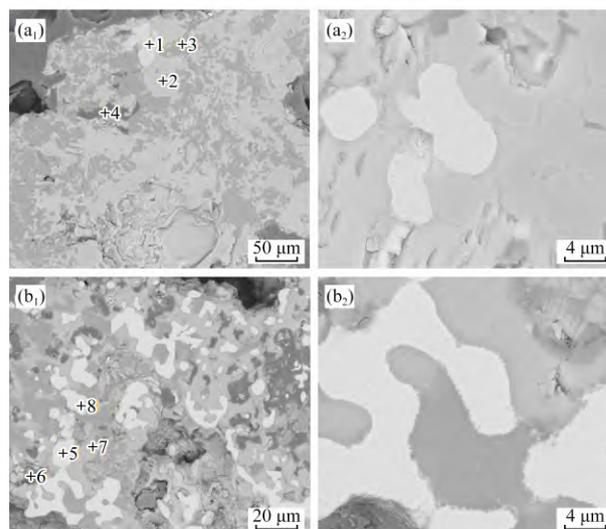


还原时间/min: A—30; B—5。

1—Fe; 2— $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$; 3—FeO; 4—ZnO。

图 8 不同还原时间对产物 XRD 的影响

Fig. 8 Effect of different reduction time on the XRD of the product



(a₁)、(a₂): 1 150 °C, 5 min;

(b₁)、(b₂): 1 150 °C, 30 min

图 9 含锌团块还原产物的微观形貌

Fig. 9 Microscopic image of reduction products of zinc-containing agglomerates

时, 颗粒内部有少量铁晶粒, 主要呈现亮白色, 点 1 处的铁元素质量分数为 95.16%。点 2 处的铁和氧元素质量分数分别为 68.26% 和 13.65%, 还含有 5.69% 的锌元素, 说明较多的铁未被还原, 较多的锌也未脱离。图中大部分浅灰色区域为铁和氧元素, 深灰色区域主要为含钙和硅的复合氧化物。点 3 中的氧、钙和硅元素质量分数分别为 24.72%、49.16% 和 18.44%。根据点 4 的元素分析, 黑色区域的主要元素为硫和碳元素。由图 9(b₁) 和 9(b₂)

表 3 还原产物的 EDS 分析
Table 3 EDS analysis of reduction products

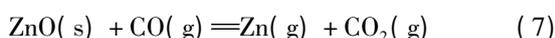
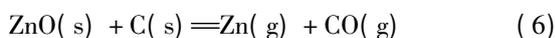
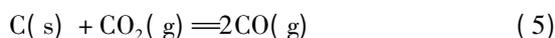
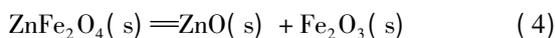
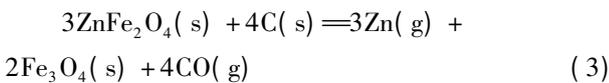
点位	元素质量分数 / %								
	Fe	O	Ca	Si	Zn	C	Mg	Al	S
1	95.16	—	—	—	0.85	3.81	0.19	—	—
2	68.26	13.65	2.90	—	5.69	4.10	5.17	0.23	—
3	1.38	24.72	49.16	18.44	1.01	4.53	—	0.76	—
4	9.99	8.24	6.19	0.99	22.65	34.46	—	0.63	16.86
5	99.50	—	0.20	—	—	0.30	—	—	—
6	11.57	13.12	22.33	—	—	47.17	0.12	0.30	5.39
7	2.99	1.88	46.34	30.20	—	9.18	0.18	—	9.24
8	46.21	12.89	22.36	9.90	0.78	5.43	2.30	0.14	—

可知, 当还原时间为 30 min 时, 更多的铁晶粒出现, 分布较为均匀, 生长形态为球状和蠕虫状, 并且相互连接长大。根据表 3 中点 5~8 的各元素质量分数分析, 还原时间为 30 min 的浅、深灰色和黑色区域的铁元素含量比还原时间为 5 min 时的更少, 锌元素基本脱除。因此, 延长还原时间有利于促进铁的还原和铁晶粒的聚集长大^[15], 有利于锌的脱除。

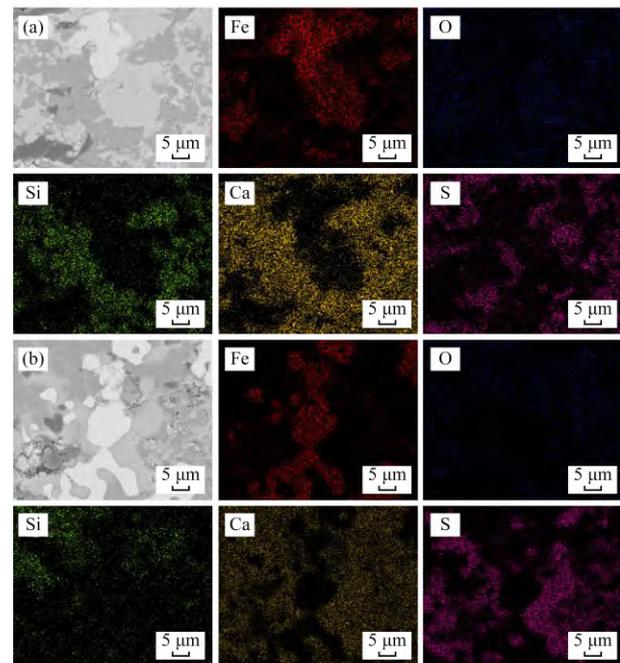
探究了还原时间对含锌团块还原后元素迁移的影响, 结果如图 10 所示。由图 10 (a) 可知铁元素一部分分布在亮白色区域, 一部分分布在浅灰色区域, 脉石矿物中的钙、硅和硫元素主要分布在浅灰色和深灰色区域。由图 10 (b) 可知, 该区域内的铁元素主要分布在亮白色区域, 钙、硅和硫元素主要分布在浅灰色和深灰色区域。由此可知, 随着还原时间的延长, 有利于促进铁与钙、硅等其它元素的分离。

2.4 锌氧化物还原脱除动力学模型拟合

查文献 [16] 可知, 铁酸锌的碳热还原反应机理可以简述为: 铁酸锌→氧化锌+铁氧化物+气相→锌单质+铁单质+气相, 其反应的主要化学方程式见式 (3)~式 (7)。



由于反应过程中既有固-固反应也有气-固



(a) 150 °C, 5 min; (b) 150 °C, 30 min

图 10 还原时间对元素分布的影响

Fig. 10 Effect of different reduction time on element distribution

反应, 限制锌氧化物还原脱除反应速率的环节有碳气化反应、气相扩散和界面化学反应^[17]。等温动力学方程可以用式 (8) 表示, 碳气化反应遵循 $-\ln(1-\alpha) = kt$, 气相扩散遵循 $[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$ 或 $1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = kt$, 界面化学反应遵循 $1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$ ^[18-19]。

$$F(\alpha) = \int_0^t A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dt = kt \quad (8)$$

式中: A 为指前因子, min^{-1} ; E 为表观活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为

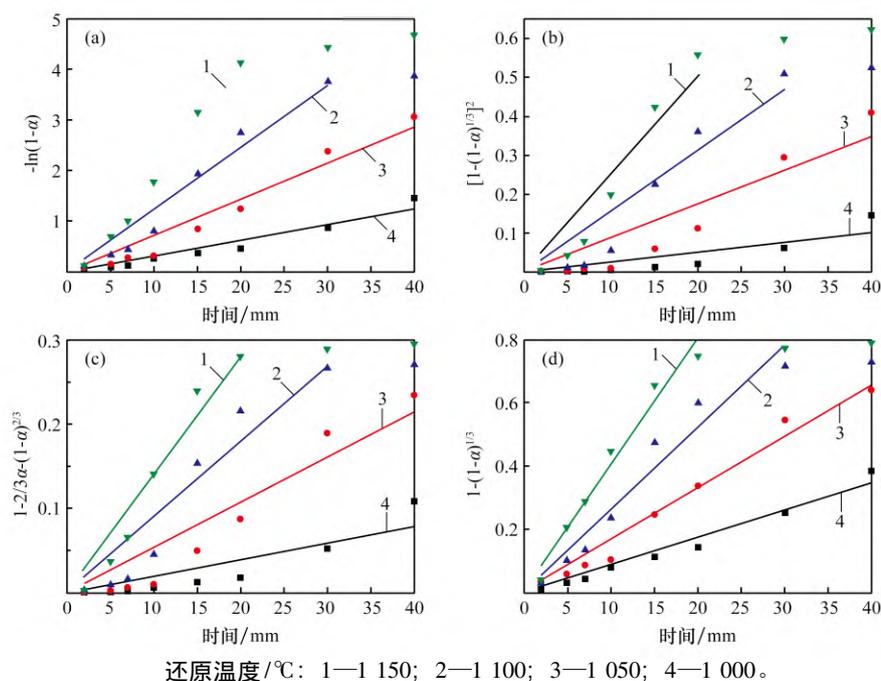
温度, K; k 为反应速率常数; t 为时间, min。

将含锌团块的脱锌率代入等温动力学方程 $F(\alpha)$ 中, 根据等温动力学试验所得的 $\alpha-t$ 曲线, 做出对应的 $F(\alpha)-t$ 图, 并对其进行线性拟合, 找出使 R^2 最接近 1 的动力学方程对应的机制函数, 再根据不同温度下的 k 值, 利用阿伦尼乌斯公式计算出活化能 E_a 。

不同温度下 $-\ln(1-\alpha)$ 、 $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 、 $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ 以及 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 和时间 t 的线性关系如图 11 所示。由图 11 可以看出, 在脱锌率增加较快的阶段, 观察到 $-\ln(1-\alpha)$ 与时间 t 呈现线性关系, 在脱锌率增加较慢的阶段, $-\ln(1-$

$\alpha)$ 与时间 t 的线性相关性降低。因此, 在进行线性拟合时, 通过选择脱锌率增加较快阶段的斜率, 能更好地描述实验数据中的线性关系。

由表 4 可知, 在不同温度下, 界面化学反应拟合相关系数均大于 0.97。根据界面化学反应各温度下的 k 值, 取对数做出 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系如图 12 所示, 反应的 $\ln k$ 和 $1/T$ 的回归方程和表观活化能 E_a 如表 5 所示。通常致密固体反应物与气体反应时, 界面控制的化学反应的表观活化能为 42~420 kJ/mol^[4]。由表 5 可知, 含锌团块中锌氧化物还原脱除反应的表观活化能为 152.37 kJ/mol。因此, 含锌团块中锌氧化物的还原脱除速率受界



(a) $-\ln(1-\alpha)$; (b) $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$; (c) $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$; (d) $1-(1-\alpha)^{1/3}$

图 11 不同温度下限制性环节对应的机制函数和时间的线性关系

Fig. 11 Linear relationship between the mechanism function corresponding to the limiting link and time at different temperatures

表 4 机制函数和时间的线性拟合数据

Table 4 Linear fitting data of mechanism function and time

机制函数	1 000 °C		1 050 °C		1 100 °C		1 150 °C	
	R^2	k	R^2	k	R^2	k	R^2	k
$-\ln(1-\alpha)$	0.964 6	0.030 9	0.971 8	0.071 5	0.973 9	0.587 7	0.984 0	0.196 8
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.800 7	0.002 5	0.897 6	0.008 6	0.925 0	0.015 6	0.941 2	0.025 2
$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	0.837 8	0.002 0	0.931 6	0.005 4	0.940 1	0.009 0	0.971 6	0.014 0
$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0.984 6	0.008 6	0.988 9	0.016 4	0.977 7	0.026 0	0.991 3	0.040 1

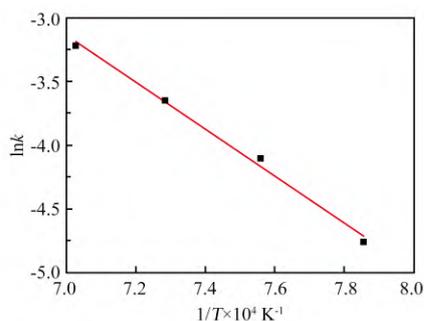
图 12 $\ln k$ 和 $1/T \times 10^4$ 的线性关系Fig. 12 Linear relationship between $\ln k$ and $1/T \times 10^4$

表 5 含锌团块锌氧化物还原脱除反应的表现活化能

Table 5 The apparent activation energy of zinc oxide reduction removal reaction

限制环节	$\ln k$ 与 $1/T$ 的 回归方程	回归系数	表观 活化能 $E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
界面 化学反应	$\ln k = -184.05.5/T + 9.7461$	0.9936	152.37

面化学反应控制。

3 结 论

(1) 在还原温度为 1 150 °C 和还原时间为 30 min 的条件下, 可得到金属化率为 98.74%、脱锌率为 98.83% 的含锌固废团块, 还原后的团块物相主要为 Fe 和 $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$ 。

(2) 还原温度的升高和还原时间的延长, 不仅可促进锌元素的脱除, 铁晶粒也会逐渐聚集长大, 铁晶粒的生长形态一部分为球状, 一部分为蠕虫状。

(3) 由含锌团块中锌氧化物的还原脱除动力学分析可知, 限制锌氧化物还原脱除速率的是界面化学反应, 其拟合置信度(R^2) 为 0.9936, 表现活化能为 152.37 kJ/mol。

参考文献:

[1] WU L S, MEI H Q, LIU K L, et al. The behavior of separation and enrichment of valuable metals during the synergistic processing of metallurgical dust and sludge via roasting in rotary kiln[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering 2023, 11(2): 109473.

[2] LÜ W, GAN M, FAN X H, et al. Mechanism of calcium oxide promoting the separation of zinc and iron in

metallurgical dust under reducing atmosphere[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(6): 5745 - 5752.

[3] CHAIRAKSA-FUJIMOTO R, MARUYAMA K, MIKI T, et al. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide[J]. Hydrometallurgy 2016, 159: 120 - 125.

[4] 潘建, 段真, 朱德庆, 等. 不锈钢尘泥球团煤基直接还原动力学[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(10): 1067 - 1077.

PAN Jian, DUAN Zhen, ZHU Deqing, et al. Kinetics of coal-based direct reduction of stainless steel dust pellets[J]. Journal of Iron and Steel Research 2022, 34(10): 1067 - 1077.

[5] WU Y L, JIANG Z Y, ZHANG X X, et al. Process optimization of metallurgical dust recycling by direct reduction in rotary hearth furnace[J]. Powder Technology 2018, 326: 101 - 113.

[6] XUE Y, HAO X S, LIU X M, et al. Recovery of zinc and iron from steel mill dust—an overview of available technologies[J]. Materials 2022, 15(12): 4127.

[7] ROY S K, NAYAK D, RATH S S. A review on the enrichment of iron values of low-grade iron ore resources using reduction roasting-magnetic separation[J]. Powder Technology 2020, 367: 796 - 808.

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

ZENG Danlin, LIU Shenglan, GONG Wanjun, et al. Research status on hydrometallurgical recovery of zinc in iron-bearing dust[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(4): 217 - 219.

[9] WANG D Z, ZHU D Q, PAN J, et al. An investigation into the alkali metals removal from Zn-bearing dust pellets in direct reduction[J]. JOM 2022, 74(2): 634 - 643.

[10] WANG D Z, ZHU D Q, PAN J, et al. Integration of preparation of K, Na-embedded activated carbon and reduction of Zn-bearing dusts[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(3): 627 - 636.

[11] 张建松, 张玉柱, 龙跃, 等. 转炉除尘灰碳热还原试验研究[J]. 烧结球团, 2022, 47(6): 76 - 83.

ZHANG Jiansong, ZHANG Yuzhu, LONG Yue, et al.

- Experimental research on carbothermal reduction of converter fly ash [J]. *Sintering and Pelletizing*, 2022, 47(6): 76–83.
- [12] MATSUKEVICH I, KULINICH N, ROMANOVSKI V. Direct reduced iron and zinc recovery from electric arc furnace dust [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2022 97(12): 3453–3458.
- [13] 刘纲, 干勇, 李士琦, 等. 高炉含锌粉尘还原性影响因素分析[J]. *中国冶金* 2019 29(10): 20–25.
LIU Gang, GAN Yong, LI Shiqi, et al. Analysis of reducing factors of zinc-bearing blast furnace dust [J]. *China Metallurgy* 2019 29(10): 20–25.
- [14] 陈栋. 含多金属硫酸渣制备预还原球团工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学 2012.
CHEN Dong. Study on the preparation process and mechanism of pre-reduced pellets from multi-metal sulfate slag [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [15] 胡佩伟, 胡超, 胡兵, 等. 钒钛磁铁海砂矿还原过程有价元素变化规律的研究[J]. *钢铁钒钛* 2021 42(5): 10–17.
HU Peiwei, HU Chao, HU Bing, et al. Study on the regulation mechanism of valuable elements in the reduction process of vanadium-titanium magnetite marine placer [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium* 2021 42(5): 10–17.
- [16] 李洋, 张建良, 袁骥, 等. 铁酸锌碳热还原动力学及反应机理[J]. *工程科学学报* 2023 45(1): 82–90.
LI Yang, ZHANG Jianliang, YUAN Xiang, et al. Kinetics and reduction mechanism of non-isothermal analysis carbothermal reduction of zinc ferrite [J]. *Chinese Journal of Engineering* 2023 45(1): 82–90.
- [17] 柴志鹏, 丁学勇, 居天华, 等. 含碳球团气固协同还原特点及动力学研究[J]. *材料与冶金学报*, 2021, 20(4): 239–245.
CHAI Zhipeng, DING Xueyong, JU Tianhua, et al. Study on the characteristics and kinetics of gas-solid reduction of iron ore-coal composite pellets [J]. *Journal of Materials and Metallurgy* 2021 20(4): 239–245.
- [18] CHAI Y F, FAN Y J, LI Z C, et al. Kinetics of reduction in stages of pellets prepared from the Bayan Obo iron ore concentrate [J]. *ACS Omega* 2022 7(9): 7759–7768.
- [19] 明守禄, 张芳, 彭军, 等. 氧化铁皮非等温碳热还原动力学研究[J]. *粉末冶金工业* 2023 33(5): 17–24.
MING Shoulu, ZHANG Fang, PENG Jun, et al. Study on the kinetics of non-isothermal carbon thermal reduction of iron oxide sheet [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2023, 33(5): 17–24.

(上接第 60 页)

WU Shengli, PEI Yuandong, CHEN Hui, et al. Evaluation on liquid phase fluidity of iron ore in sintering [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008 30(10): 1095–1100.

[14] 郝德胜. 含硼复合添加剂对烧结矿性能和烧结的影响[D]. 沈阳: 东北大学 2008: 15.

HAO Desheng. Study on the experiment and mechanism of boracic complex additive to the sinter [D]. Shenyang: Northeastern University 2008: 15.

(上接第 94 页)

- [26] RUSSELL B C, TORRALBA A, MURPHY K P, et al. LabelMe: A database and web-based tool for image annotation [J]. *International Journal of Computer Vision*, 2008 77(1): 157–173.
- [27] ABRÀMOFF M D, MAGALHÃES P J, Ram S J. Image

processing with Image J [J]. *Biophotonics international*, 2004 11(7): 36–42.

- [28] PAN S J, YANG Q. A survey on transfer learning [J]. *IEEE Transactions on knowledge and data engineering*, 2010 22(10): 1345–1359.