



## 内配焦粉含锌双层球团还原脱锌研究

欧阳思雯<sup>1</sup>, 郑富强<sup>2</sup>, 朱伊翔<sup>1</sup>, 胡 洁<sup>1</sup>, 胡 兵<sup>2</sup>, 胡佩伟<sup>1</sup>

(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:** 含锌固废作为钢铁制造过程中产生的重要固体废弃物, 因其富含铁、锌等有价金属, 被定义为二次资源。为减少环境污染和降低资源的消耗, 需优化对含锌固废的处理工艺, 本研究采用双层球团结构(将焦粉和一定量的原料造出内核, 再用剩余的转炉除尘灰、酸浸渣及高炉瓦斯泥复合包覆在外层), 在氮气气氛保护下, 系统考察了1 030~1 150 °C温度区间及5~35 min焙烧时间对球团金属化率与脱锌效率的影响, 并采用XRD、SEM及EDS对试样进行表征, 采用动力学对脱锌过程进行了分析。结果表明, 当焦粉配比为12%时, 含锌双层球团在1 150 °C焙烧35 min条件下, 金属化率达98.6%, 脱锌率高达96.4%, 实现了铁、锌高效分离与资源回收。动力学分析表明, 脱锌过程符合阿弗拉米·埃罗费夫(Avrami-Erofeev)随机成核-生长模型(回归系数为0.98), 反应活化能为188.6 kJ/mol。该研究为含锌固废低碳短流程资源化提供了新方法, 其结构设计与工艺优化对冶金固废高效利用具有重要意义。

**关键词:** 含锌固废; 直接还原; 双层球团; 内配焦粉; 脱锌

中图分类号: TF046.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)05-0043-10

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.05.077

## Research on reduction and dezincization of zinc-containing double-layer pellets with internal coke powder

OUYANG Siwen<sup>1</sup>, ZHENG Fuqiang<sup>2</sup>, ZHU Yixiang<sup>1</sup>, Hu Jie<sup>1</sup>, HU Bing<sup>2</sup>, HU Peiwei<sup>1</sup>

(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:** As an important solid waste generated in the process of steel manufacturing, zinc-containing solid waste is defined as a secondary resource because it is rich in such valuable metals as iron and zinc. In order to decrease environmental pollution and reduce resource consumption, it is necessary to optimize the treatment process of zinc-containing solid waste, and the double-layer pellet structure (the coke powder and a certain amount of raw materials are made into the core, and then the remaining converter dust ash, acid leaching slag and blast furnace gas mud are used to coat the outer layer) is adopted under the protection of nitrogen atmosphere, the effects of 1 030~1 150 °C temperature range and 5~35 min roasting time on pellet metallization rate and dezincification efficiency are systematically investigated; XRD, SEM and EDS are used to characterize the samples, and the dezincification process is analyzed using kinetics. The results show that, when the coke powder ratio is 12%, the metallization rate of the zinc-containing double-layer pellets reaches 98.6% and the dezincization rate is as high as 96.4% when they are roasted at 1 150 °C for 35 min, achieving

收稿日期: 2025-01-17; 修回日期: 2025-03-16

基金项目: 湖南省重点研发计划资助项目(2023SK2079)

作者简介: 欧阳思雯(1999—), 女, 硕士研究生, 从事含锌固废综合利用方面的研究。

通信作者: 胡佩伟(1983—), 男, 副教授, 从事矿冶固废资源综合利用方面的研究。

efficient separation of iron and zinc and resource recovery. Kinetic analysis shows that the dezincification process is in line with the Avrami-Erofeev stochastic nucleation-growth model ( regression coefficient of 0.98 ), and the reaction activation energy is 188.6 kJ/mol. This research provides a new method for the low-carbon short-process resource utilization of zinc-containing solid waste, and its structural design and process optimization are of great significance for the efficient utilization of metallurgical solid waste.

**Key words:** zinc-containing solid waste; direct reduction; double-layer pellets; internal coke powder; dezincification

中国快速工业化进程导致粗钢产量大量增加, 2024 年, 中国粗钢产量约为 10.05 亿吨, 占世界粗钢产量的 54%<sup>[1-2]</sup>。伴随粗钢生产产生的含锌含铁固废, 既是危险废物, 又具有二次资源价值<sup>[3]</sup>。其中如含锌粉尘根据锌含量可分为低锌粉尘( 锌质量分数 < 1%)、中低锌粉尘( 锌质量分数为 1%~4%)、中高锌粉尘( 锌质量分数为 4%~8%) 和高锌粉尘( 锌质量分数 > 20%)。含锌固废中含有的铁、锌和铅等一方面存在资源化回收价值, 另一方面如果直接排放会导致环境的污染<sup>[4-7]</sup>。

目前已经发展了多种回收和处理含锌固废的技术, 资源化利用技术包括物理分选、湿法浸出和火法冶炼<sup>[8-10]</sup>。物理分选方法包括磁选<sup>[11]</sup>、重选、浮选和水力旋流器分级等技术, 但因含锌固废一般颗粒微细且成分复杂, 锌富集率相对较低, 且其产物包含较多的污染物, 物理分选通常被用作湿法处理或火法处理技术的后续处理程序。湿法浸出受限于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石等物相的高稳定性<sup>[12-13]</sup>, 存在铁锌分离选择性差、浸出剂消耗量大等问题。相较之下, 火法技术凭借脱锌率高、流程短且无废水排放等优势, 已成为研究重点。含锌固废的火法处理主要包括直接还原法、熔炼还原法、氯化焙烧法和微波加热法<sup>[14-15]</sup>, 这些方法不仅能高效脱除重金属元素且不会产生废水, 目前钢铁厂大多使用直接还原法处理含锌粉尘等固废<sup>[16]</sup>。

直接还原法在处理不同类型的含锌固废时具有显著优势, 例如可有效提高金属回收率和减少

锌的残留, 但也存在还原剂过量使用、还原剂与含锌颗粒接触不充分以及实际脱锌效率差等问题。本文提出了双层球团结构设计, 将所有焦粉配一定量原料制备直径约为 5 mm 的球团内核, 而外层用剩余原料包裹长大成球, 考察这种双层结构对球团金属化率和脱锌率的影响。通过设计预试验在不同的配碳量下, 研究双层球团制备方法下的生球性能, 探究不同焙烧条件对双层球团金属化率和脱锌率的影响规律, 并采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱分析 (EDS) 表征评估含锌固废的还原脱锌效果, 为含锌固废脱锌综合利用提供一定理论依据和冶金工艺新技术。

## 1 试验原料与方法

### 1.1 试验原料

试验用含锌固废取自某钢铁厂, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 分析其化学成分, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 转炉除尘灰、酸浸渣、高炉瓦斯泥中的  $w(\text{TFe})$  分别为 48.71%、14.27%、14.89%; 酸浸渣中 ZnO 和 S 质量分数分别为 8.51%、15.31%, 为中高锌固废; 转炉除尘灰与高炉瓦斯泥中 ZnO 质量分数分别为 4.73% 和 0.99%。转炉除尘灰、酸浸渣和高炉瓦斯泥烧损分别为 5.53%、21.52% 和 52.44%。由于固废中存在游离氧化钙, 会影响成球过程, 其中酸浸渣可充当黏合剂, 转炉除尘灰作为主铁源, 其高 CaO 含量可调节反应体系碱度。

表 1 含锌固废主要化学成分及烧损( 质量分数)

Table 1 Main chemical composition and losses on ignition of zinc-containing solid waste

%

试样	TFe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	ZnO	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	烧损
转炉除尘灰	48.71	51.50	2.03	11.78	4.73	3.44	2.34	0.47	0.46	0.33	—	5.53
酸浸渣	14.27	16.11	1.22	14.01	8.51	—	1.48	0.39	—	0.90	15.31	21.52
高炉瓦斯泥	14.89	22.03	0.81	7.92	0.99	1.24	7.25	1.73	2.72	3.17	—	52.44

对高炉瓦斯泥和焦粉进行了工业分析,结果如表2所示。由表2可知,高炉瓦斯泥中固定碳、灰分、挥发分分别为42.83%、47.56%、8.64%,水分含量少。高炉瓦斯泥中含有固定碳,可一定程度上减少焦粉用量。

表2 焦粉与高炉瓦斯泥的工业分析(质量分数)

试样	固定碳	灰分	挥发分	水分	S
高炉瓦斯泥	42.83	47.56	8.64	0.97	—
焦粉	64.55	32.10	3.35	0.52	0.75

试验原料的粒径分布如图1所示。由图1(a)可知,转炉除尘灰以细颗粒为主[粒度特征参数 $d_{90}$ (累积分布为90%的颗粒)=37.26  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10}$ (累积分布为10%的颗粒)=1.52  $\mu\text{m}$ ],比表面积为1.55  $\text{m}^2/\text{g}$ 。粒度小虽利于碳热还原,但易于引发扬尘,与高炉瓦斯泥与酸浸渣协同造粒可抑制扬尘的发生。由图1(b)可知,酸浸渣颗粒整体偏粗( $d_{90}$ =44.61  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10}$ =3.00  $\mu\text{m}$ ),比表面积为0.81  $\text{m}^2/\text{g}$ ;高炉瓦斯泥的粒径分布较宽( $d_{90}$ =46.52  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10}$ =2.21  $\mu\text{m}$ ),最大粒径约为140  $\mu\text{m}$ ,比表面积为1.03  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

焦粉筛分结果如表3所示。由表3可知,焦粉的粒度分布主要在0.15~0.60 mm。

## 1.2 制备工艺及试验方法

试验探讨了不同的焦粉配比(12%、16%、20%、24%)对生球落下强度、抗压强度和爆裂温度的影响。试验流程如图2所示。首先,试验取一定量的三种原料与所配焦粉混匀后在直径为

800 mm,转速为18 r/min造球盘制粒成球。为确保焦粉只存在于球团内核中,在混有焦粉的原料全部加入后,再添加剩余的不含焦粉原料使球团成长至所需球团尺寸,停止加料后球团在圆盘中再滚动3~5 min,使之密实,造球总时间约为40 min,其中造母球时间为5 min。

然后,将采用双层造球工艺<sup>[17-18]</sup>生产的小球置于110  $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥4 h以去除球团中的吸附水,干燥后的球团被用于还原试验,取适量的干球放置在定制的铁罐中,封盖后的铁罐放入竖式还原炉中,在设定焙烧温度分别为(1 030、1 070、1 110、1 150  $^{\circ}\text{C}$ )条件下,焙烧一定时间,焙烧结束后取出铁罐盖碳冷却,检测焙烧产物TFe、MFe和锌含量,来研究不同焙烧条件对还原脱锌效果的影响。

## 1.3 评价指标

还原产物金属化率的计算公式:

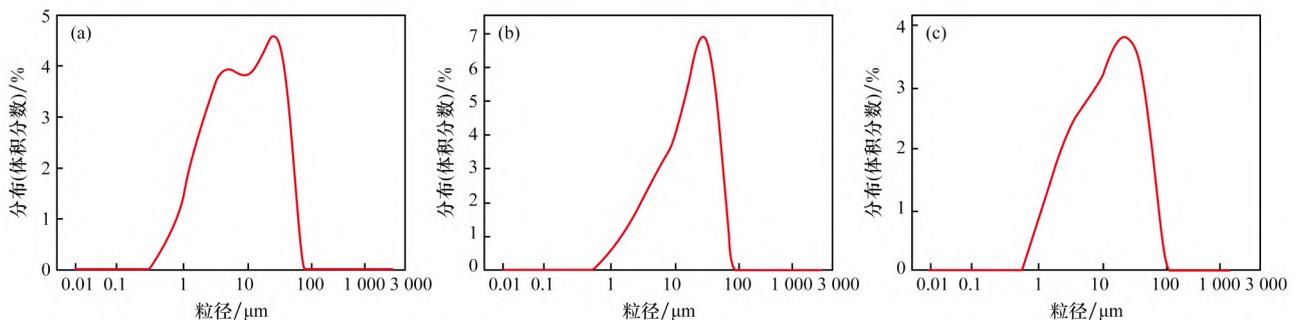
$$\eta = \frac{w(\text{MFe})}{w(\text{TFe})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为金属化速率,%; $w(\text{TFe})$ 和 $w(\text{MFe})$ 分别为全铁和金属铁质量分数,%。

锌的质量分数用公式(2)计算,结果以百分比(%)表示。

$$w_{\text{Zn}} = \left\{ c_{\text{EDTA}} \times (V - V_0) \times \frac{65.38}{m \times 1000} \right\} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $c_{\text{EDTA}}$ 代表EDTA标准滴定溶液浓度, mol/L;  $V$ 和 $V_0$ 分别为样品溶液和空白滴定过程中EDTA标准溶液消耗的体积, mL;  $m$ 为样品质量, g; 锌的摩尔质量取65.38 g/mol。



(a) 转炉除尘灰; (b) 酸浸渣; (c) 高炉瓦斯泥

图1 试验原料粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of test raw materials

表 3 焦粉粒度分布(质量分数)

Table 3 Particle size distribution of coke powder

%

[0,0.075) mm	[0.075,0.15) mm	[0.15,0.355) mm	[0.355,0.6) mm	[0.6,0.9) mm	≥0.9 mm
4.87	7.65	34.18	35.42	15.20	2.68

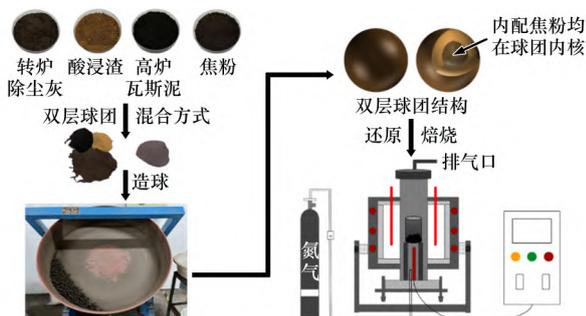


图 2 试验流程

Fig. 2 Schematic of pelletizing test

脱锌率用公式(3)计算,结果以百分比(%)表示。

$$\lambda = \frac{m_1 \times a_1 - m_2 \times a_2}{m_0 \times a_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\lambda$  为还原焙烧过程中含锌固废的脱锌率,%;  $m_1$ 和 $m_2$ 分别为焙烧前后含锌双层球团的质量,g;  $a_1$ 和 $a_2$ 分别为焙烧前后含锌双层球团中锌的质量分数,%。

采用 TD-3500 型 X-射线衍射仪检测样品的物相组成及变化, XL30 TMP 型扫描电子显微镜 (SEM) 探究样品的微观结构和成分; 采用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度分析仪评估材料的粒度, SX2-10-12N型分析仪测量焦粉和高炉瓦斯泥固定

碳、灰分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热力学分析

表 4 为含锌双层球团在高温体系中铁/锌氧化物可能发生的化学反应, 焦粉气化反应 ( $C + CO_2 = 2CO$ ) 产生的 CO 作为关键还原介质, 可加速  $Fe_2O_3$  与 ZnO 的还原转化过程<sup>[19]</sup>。对图 3 的吉布斯自由能变 ( $\Delta G^0$ ) 分析,  $Fe_2O_3$  和 ZnO 在高温条件下都容易被还原。  $ZnFe_2O_4$  在 884 ~ 950 °C 温度区间发生热分解, 当温度升至 950 °C 以上时, ZnO 通过碳热还原反应生成易挥发的锌蒸气。  $Fe_2O_3$  的还原路径呈现多阶段性特征: 在低温优先转化为  $Fe_3O_4$ , 在高温时进一步还原为 FeO 与金属铁。在氮气气氛下进行还原焙烧, 既可实现铁、碳资源的高效利用, 又能通过锌的选择性挥发实现有害元素的同步脱除。这是由于锌的低沸点特性 (907 °C), 在高温焙烧过程中锌组分优先气化进入气相体系, 而铁组分则以金属态保留于固相产物中, 有利于后续铁资源的分离回收。

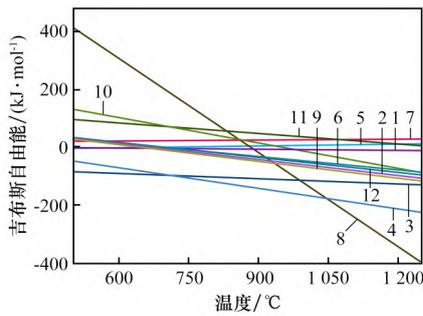
### 2.2 焦粉用量对含锌双层球团生球性能的影响

图 4 为焦粉用量对含锌双层球团落下强度、爆

表 4 含锌双层球团的碳热还原反应及其吉布斯自由能

Table 4 Carbothermic reduction reaction of zinc-containing double-layer pellets and its Gibbs free energy

反应	反应方程式	$\Delta G^0 / (J \cdot mol^{-1})$	$T_0 / ^\circ C$
(1)	$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3FeO(s) + CO_2(g)$	$14\ 578.49 - 21.75T$	670
(2)	$Fe_3O_4(s) + C(s) = 3FeO(s) + CO(g)$	$138\ 264.67 - 197.50T$	700
(3)	$3Fe_2O_3(s) + CO(g) = 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$	$-55\ 186.04 - 58.33T$	—
(4)	$3Fe_2O_3(s) + C(s) = 2Fe_3O_4(s) + CO(g)$	$68\ 500.14 - 234.08T$	293
(5)	$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$	$-12\ 182.94 + 21.09T$	578
(6)	$FeO(s) + C(s) = Fe(s) + CO(g)$	$111\ 503.24 - 154.66T$	721
(7)	$ZnFe_2O_4(s) = ZnO(s) + Fe_2O_3(s)$	$13\ 468.56 + 14.65T$	—
(8)	$3ZnFe_2O_4(s) + 4C(s) = 3Zn(g) + 2Fe_3O_4(s) + 4CO(g)$	$958\ 272.14 - 1\ 083.97T$	884
(9)	$ZnFe_2O_4(s) + C(s) = ZnO(s) + 2FeO(s) + CO(g)$	$128\ 478.39 - 195.05T$	659
(10)	$ZnO(s) + C(s) = Zn(g) + CO(g)$	$283\ 122.11 - 297.95T$	950
(11)	$ZnO(s) + CO(g) = Zn(g) + CO_2(g)$	$159\ 435.93 - 122.19T$	1 304
(12)	$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$	$123\ 686.18 - 175.75T$	704



1 ~ 12—反应(1) ~ (12)。

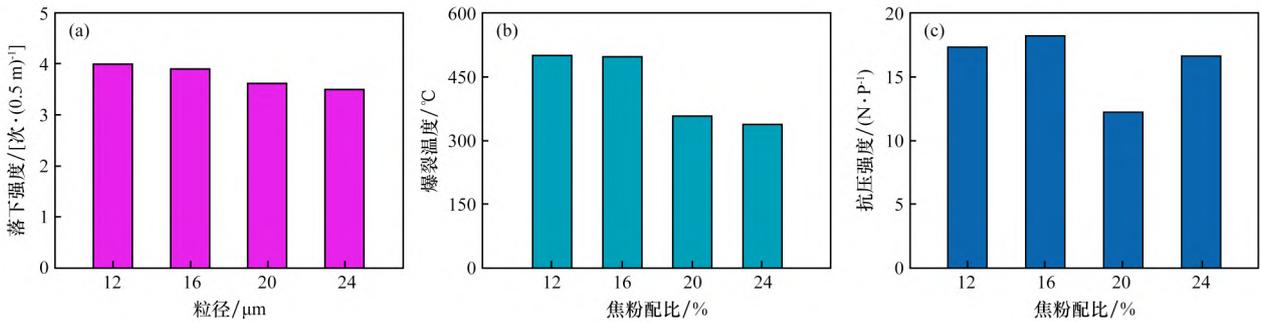
图 3 含锌双层球团碳热还原反应的吉布斯自由能随温度变化关系

Fig. 3 Gibbs free energy as a function of temperature for carbothermal reduction of zinc-containing

裂温度、抗压强度的影响。由图 4 可知, 随着焦粉配比从 12% 增至 24%, 球团落下强度由 4.0 次/(0.5 m) 缓降至 3.5/(0.5 m), 抗冲击性能减弱; 爆裂温度在焦粉配比低于 16% 时稳定于 500 °C, 但配比超过 16% 后降至 340 °C, 热稳定性降低; 当焦粉用量为 12%~16% 时, 干球抗压强度在 17.3~18.3 N/P 变化。综合考虑球团生球性能, 后续还原焙烧脱锌试验选取的造球原料配比为 12% 焦粉、44% 转炉除尘灰、27.5% 酸浸渣和 16.5% 高炉瓦斯泥。

### 2.3 焙烧条件对含锌双层球团金属化率的影响

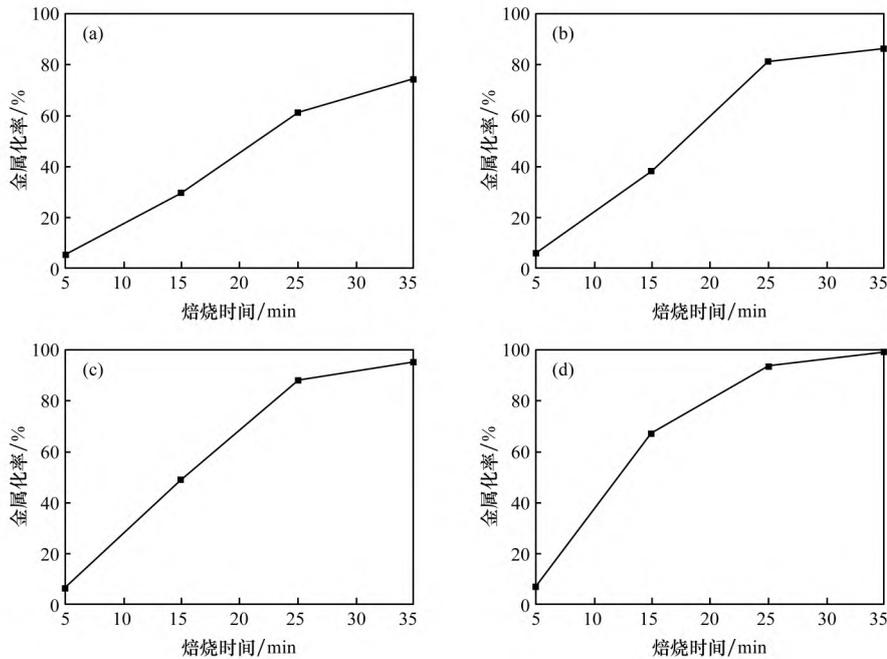
图 5 为不同焙烧温度和焙烧时间处理后的含



(a) 落下强度; (b) 爆裂温度; (c) 抗压强度

图 4 焦粉用量对含锌双层球团性能的影响

Fig. 4 Effects of the content of coke powder on properties of zinc-containing double-layer pellets



还原温度/°C: (a) 1 030; (b) 1 070; (c) 1 110; (d) 1 150

图 5 焙烧条件对含锌双层球团金属化率的影响

Fig. 5 Effect of roasting conditions on metallization rate of zinc-containing double-layer pellets

锌双层球团金属化率变化情况。由图5可知,含锌双层球团的金属化率随温度从1 030 ℃升至1 150 ℃显著提升。当焙烧温度为1 150 ℃时,球团金属化率由焙烧时间为5 min时的7.1%大幅升高至25 min时的93.2%,而1 030 ℃同时间段仅提高55.6%,说明温度升高通过增强还原能力加快了反应进程。还原过程均呈现“快速上升—趋缓饱和”两阶段特性,前25 min为快速还原(1 150 ℃金属化率增加了86.1%),后期趋于平缓(1 150 ℃在25~35 min内的10 min金属化率仅提高了4.2%)。1 150 ℃与1 110 ℃在35 min时金属化率均超过95%,而1 030 ℃与1 070 ℃分别为74.2%与86.2%。此外,在1 150 ℃下还原25 min后的焙烧双层球团抗压强度为321.6 N/P。

#### 2.4 焙烧条件对含锌双层球团脱锌率的影响

图6为不同焙烧条件下双层球团焙烧产物的脱锌率变化情况。由图6可知,含锌双层球团高温脱锌过程呈现温度-时间协同效应。当焙烧温度为1 030 ℃时,25 min后的脱锌率为45.0%,35 min的脱锌率也仅为55.6%;当温度增至1 070 ℃时,25 min的脱锌率为66.2%,35 min的脱锌率为79.1%,温度对脱锌率的影响非常显

著。在1 150 ℃温度焙烧时,25 min后脱锌率达90.3%(较1 030 ℃增长45.3%),35 min达96.4%(较1 030 ℃的增长45.3%)。试验表明,当还原温度低于1 070 ℃时,产物中残留锌占比超20%,脱锌进程受限于锌蒸气扩散或残留难挥发相生成,当还原温度为1 150 ℃时,脱锌呈现快速反应段(0~25 min)与平缓段(25~35 min)两阶段特征。

#### 2.5 含锌双层球团脱锌动力学研究

含锌双层球团还原的主要过程包括:碳气化反应、气体在颗粒基质内的内部扩散氧化铁颗粒界面的还原反应、气体通过还原氧化铁产物层的扩散<sup>[20]</sup>。基于还原机理分析,含锌双层球团的还原可通过以下阶段进行调节:①碳气化反应;②氧化铁颗粒的界面还原反应;③气体通过还原产物层的扩散。

利用等温动力学模拟<sup>[21-23]</sup>研究了直接还原的含锌双层球团脱锌动力学。在等温条件下,将锌去除率( $r$ )表示为脱锌分数( $\alpha$ )关于还原时间( $t$ )的微分函数,如公式(4)与式(5)[式(4)为式(5)的积分表示]所示。

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (4)$$

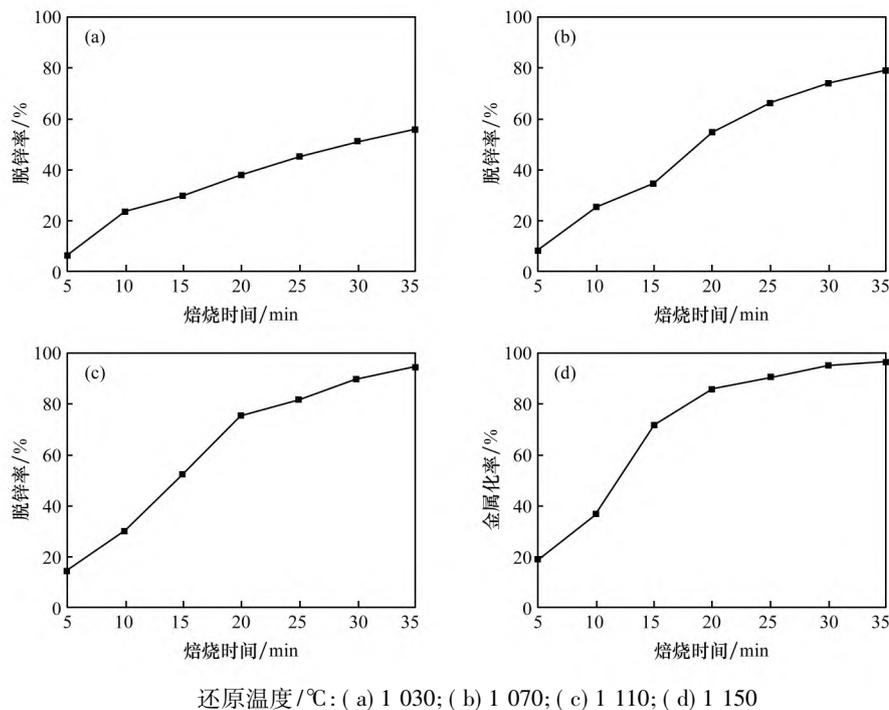


图6 焙烧条件对含锌双层球团脱锌率的影响

Fig. 6 Effect of the roasting conditions on the dezincification rate of zinc-containing double-layer pellets

$$G(\alpha) = \int_0^t k(T) dt = k(T) t \quad (5)$$

式中:  $k(T)$  表示受还原温度  $T$  影响的表观反应速率,  $f(\alpha)$  表示机理函数,  $G(\alpha)$  是  $f(\alpha)$  的积分表示。

本研究对各等温曲线的  $G(\alpha)$  与还原时间  $t$  进行线性回归, 以确定各自的线性相关系数。响应速率常数由  $G(\alpha)$  对  $t$  的回归线的斜率得到。

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\ln k(T) = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A \quad (7)$$

式中:  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ,  $T$  为还原温度, K,  $E_a$  为表观活化能, J/mol,  $R$  为气体常数,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

不同模型对应的拟合结果如图 7 和表 5 所示。由图 7 和表 5 可知, 含锌双层球团脱锌过程最符合阿弗拉米·埃罗费夫方程, 该方程线性拟合后的相关系数均大于 0.96, 根据此方程下的  $k$  值, 取对数做出  $\ln k$  与  $1/T$  的线性回归关系如图 8 所示, 此时对应的回归系数为 0.98, 求出的表观活化能为 188.6 kJ/mol。

## 2.6 还原焙烧球团的物相及形貌分析

图 9 为不同焙烧温度下的含锌双层球团 XRD 图谱。由图 9 可知, 当焙烧温度从 1 030 °C 升至 1 150 °C 时, 含锌双层球团的物相发生明显变化。当焙烧温度较低时 (1 030 ~ 1 070 °C), 产物中还存在 FeO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 金属 Fe 物相出现,

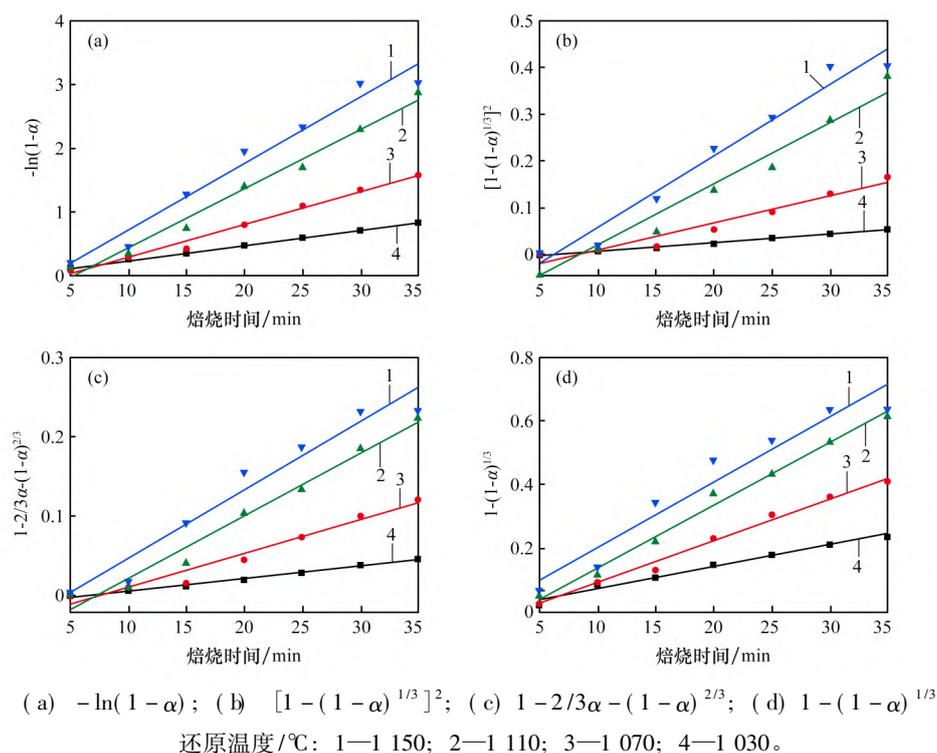


图 7 含锌双层球团还原脱锌动力学拟合曲线

Fig. 7 Kinetics fitting curve of zinc-removal of zinc-containing double-layer pellets

表 5 含锌双层球团还原脱锌动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of zinc-removal of zinc-containing double-layer pellets

机理函数	1 030 °C		1 070 °C		1 110 °C		1 150 °C	
	$R^2$	$k$	$R^2$	$k$	$R^2$	$k$	$R^2$	$k$
$-\ln(1-\alpha)$	0.987 6	0.024 1	0.987 6	0.051 5	0.981 1	0.081 7	0.963 7	0.104 7
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.975 4	0.001 9	0.941 5	0.005 8	0.943 5	0.013 0	0.962 2	0.015 3
$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	0.983 7	0.001 6	0.957 7	0.004 3	0.972 4	0.007 9	0.945 8	0.008 6
$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0.978 8	0.006 9	0.988 3	0.013 2	0.988 1	0.019 7	0.928 0	0.020 6

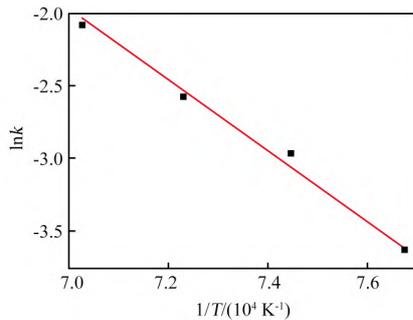
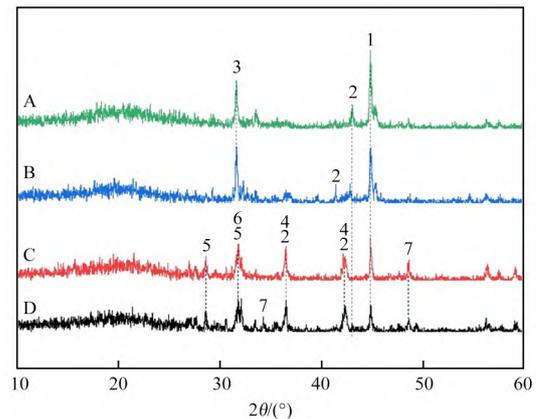


图 8 阿弗拉米-埃罗费夫方程的  $\ln k$  与  $1/T$  的线性关系

Fig. 8 The linear relationship between  $\ln k$  and  $1/T$  of the Avrami-Erofeev equation

并随温度升高衍射峰强度增强，硫主要以  $\text{CaSO}_3$  存在，未脱除的锌以  $\text{ZnO}$  形式为主，同时存在少量的  $\text{ZnS}$ 。当温度升至  $1110\text{ }^\circ\text{C}$  后，金属  $\text{Fe}$  衍射峰进一步增强，说明含量增加， $\text{ZnS}$  衍射峰消失，开始出现  $\text{CaS}$  物相。当焙烧温度达到  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  时，球团焙烧产物中主要物相为金属  $\text{Fe}$  和  $\text{CaS}$ ，锌因大量挥发脱除，而未检测出含锌物相。因此，在  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  高温焙烧可同步实现铁的金属化与脱锌，有利于深度脱锌与铁回收。

图 10 为双层球团  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  下还原焙烧产物的 SEM-EDS 扫描结果。由图 10(a) 与 (b) 可知， $\text{Fe}$  分布于亮白色金属铁相及未完全还原的灰色  $\text{FeO}$  相中， $\text{O}$  元素广泛分布于灰色  $\text{FeO}$  相中； $\text{Ca}$  则分



1— $\text{Fe}$ ; 2— $\text{FeO}$ ; 3— $\text{CaS}$ ; 4— $\text{ZnO}$ ; 5— $\text{ZnS}$ ;

6— $\text{CaSO}_3$ ; 7— $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

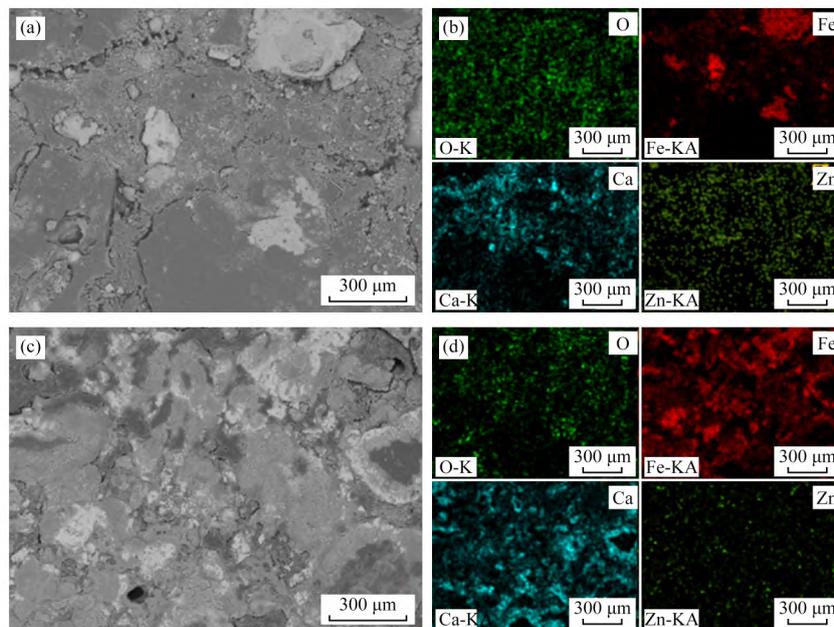
还原温度/ $^\circ\text{C}$ : A—1150; B—1110; C—1070;

D—1030。

图 9 不同还原温度下含锌双层球团的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern of zinc-containing double-layer pellets at different reduction temperatures

布在浅灰色和深灰色区域，而  $\text{Zn}$  主要分布在白色、浅灰色及深灰色区域。由图 10(c) 与 (d) 可知，局部区域的  $\text{Fe}$  含量明显增加，大量富集在亮白色区域， $\text{Ca}$  进一步迁移至浅灰色区域， $\text{O}$  在金属铁相中减弱， $\text{Zn}$  元素的面扫信号显著减弱(此时脱锌率  $>95\%$ )，从微观结构分析可知延长还原时间可促进铁的还原及锌的脱除。



(a) 5 min SEM; (b) 5 min EDS; (c) 35 min SEM; (d) 35 min EDS

图 10 含锌双层球团焙烧产物的微观形貌及元素分布

Fig. 10 Microstructure and element distribution of zinc-containing double-layer pellet roasting products

### 3 结论

(1) 采用含锌固废为原料, 在焦粉配比为 12% 条件下制备的双层球团, 在焙烧温度为 1 150 °C、焙烧时间为 35 min 条件下, 焙烧产物的铁金属化率和脱锌率分别达到 98.6% 和 96.4%。

(2) 含锌双层球团脱锌过程的反应模型符合 Avrami-Erofeev 方程, 即随机成核随后长大模型, 积分方程为  $G(a) = -\ln(1 - \alpha)$ , 反应级数  $n = 1$ 。

(3) 含锌双层球团随着焙烧温度升高 (1 030 ~ 1 150 °C) 促进了铁氧化物转化为金属铁及 Zn 的挥发, 在温度为 1 150 °C 时, 金属 Fe 衍射峰显著增强, 未检测出含锌物相。在还原时间为 35 min 时, EDS 分析显示含铁区域实现了氧脱除, 以及锌分布量大大减少, 表明升高温度与延长还原时间是有效脱锌及促进铁、锌分离的重要因素。

### 参考文献:

- [1] 殷瑞钰, 上官方钦, 崔志峰. 钢铁行业低碳发展对策研究: 回顾与展望 [J]. 中国冶金, 2025, 35(3): 1 - 15.  
YIN Ruiyu, SHANGGUAN Fangqin, CUI Zhifeng. Research on low-carbon development strategies in steel industry: Review and prospect [J]. China Metallurgy, 2025, 35(3): 1 - 15.
- [2] DING Y, GENG X Y, LIU X L, et al. Material resource decoupling dilemma: Convergence and traps of in-use stock productivity in national economy development [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 351: 119617.
- [3] 潘建, 贺翔, 王跃飞, 等. 含锌粉尘金属化球团钝化技术研究 [J]. 钢铁研究学报, 2024, 36(11): 1379 - 1387.  
PAN Jian, HE Xiang, WANG Yuefei, et al. Study on passivation technology of zinc-containing dust metallized pellets [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2024, 36(11): 1379 - 1387.
- [4] LI Y, LIU L, WANG J S, et al. Preparation of active zinc oxide from zinc-containing dust and synergistic recovery process of valuable elements [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128820.
- [5] LI Y, FENG H X, WANG J S, et al. Current status of the technology for utilizing difficult-to-treat dust and sludge produced from the steel industry [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 132909.
- [6] 熊果, 刘欣, 周云花, 等. 含锌转炉炼钢泥的理化特性分析研究 [J]. 烧结球团, 2021, 46(3): 93 - 98.  
XIONG Guo, LIU Xin, ZHOU Yunhua, et al. Analytical research on physicochemical property of zinc-containing dust from converter steelmaking process [J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(3): 93 - 98.
- [7] 肖恒, 甘敏, 陈许玲, 等. 钢铁粉尘与高氯飞灰协同脱除有害元素的试验 [J]. 钢铁, 2021, 56(1): 104 - 112.  
XIAO Heng, GAN Min, CHEN Xuling, et al. Synergistic removal of harmful elements in iron and steel dust and high chlorine fly ash [J]. Iron & Steel, 2021, 56(1): 104 - 112.
- [8] 王飞, 毛瑞, 姚海威, 等. 原料碳含量对转底炉处理含锌粉尘工艺产品质量的影响 [J]. 烧结球团, 2025, 50(1): 141 - 148.  
WANG Fei, MAO Rui, YAO Haiwei, et al. Effect of carbon content of raw materials on product quality of zinc-containing dust process treated by rotary hearth furnace [J]. Sintering and Pelletizing, 2025, 50(1): 141 - 148.
- [9] 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.
- [10] LIU X L, LIU Z J, ZHANG J L, et al. Recovery of iron and zinc from blast furnace dust using iron-bath reduction [J]. High Temperature Materials and Processes, 2019, 38(2019): 767 - 772.
- [11] WANG B, FENG Y L, LI H R, et al. Separation of iron and zinc values from blast furnace dust adopting reduction roasting-magnetic separation method by sawdust pyrolysis [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2023, 40(4): 1357 - 1368.
- [12] SUETENS T, GUO M, VAN ACKER K, et al. Formation of the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase in an electric arc furnace off-gas treatment system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 180 - 187.
- [13] 赵婷, 张飞虎, 赵立华, 等. 钢铁企业含锌尘泥回转窑处置设计原理及工业实践 [J]. 烧结球团, 2024, 49(2): 115 - 122.  
ZHAO Ting, ZHANG Feihu, ZHAO Lihua, et al. Design principle and industrial practice of rotary kiln on zinc-

- containing dust sludge disposal in iron and steel enterprises [J]. *Sintering and Pelletizing*, 2024, 49(2): 115–122.
- [14] JAAFAR I, GRIFFITHS A J, HOPKINS A C, et al. An evaluation of chlorination for the removal of zinc from steelmaking dusts [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(9): 1028–1030.
- [15] SUN X, HWANG J Y, HUANG X D. The microwave processing of electric arc furnace dust [J]. *JOM*, 2008, 60(10): 35–39.
- [16] 陈卓, 郑睿琦, 堵伟桐, 等. 含锌粉尘协同处置含铬污泥的碳热还原试验 [J]. *钢铁*, 2021, 56(11): 148–159.
- CHEN Zhuo, ZHENG Ruiqi, DU Weitong, et al. Experiment on co-processing of chromium-containing sludge with zinc-bearing dust by carbothermic reduction method [J]. *Iron & Steel*, 2021, 56(11): 148–159.
- [17] NAYAK D, RAY N, DASH N, et al. An optimal route for the preparation of metallized composite pellets from ilmenite concentrate [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2021, 7(3): 1102–1115.
- [18] MANDAL A K, SINHA O P. Effective utilisation of waste fines in preparation of high-basicity double-layer DRI pellets for minimisation of sticking [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2017, 126(3): 182–190.
- [19] WANG Z H, GUO J, GUO H J, et al. Thermodynamic and experimental study of high-temperature roasting of blast furnace gas ash for recovery of metallic zinc and iron [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2024, 31(1): 108–120.
- [20] 王佳, 何环宇, 刘志豪, 等. 含锌尘泥金属化球团还原特性及动力学研究 [J]. *钢铁研究学报*, 2024, 36(7): 866–874.
- WANG Jia, HE Huanyu, LIU Zhihao, et al. Research on reduction characteristics and kinetics of metallized pellets containing zinc dust and mud [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2024, 36(7): 866–874.
- [21] ZHU D Q, WANG D Z, PAN J, et al. A study on the zinc removal kinetics and mechanism of zinc-bearing dust pellets in direct reduction [J]. *Powder Technology*, 2021, 380: 273–281.
- [22] ZHANG W J, DONG T, ZHU D Q, et al. Improving zinc reduction and removal from pellets of zinc-bearing dusts via vacuum microwave-assisted carbothermal reduction process [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 192: 896–906.
- [23] MATSUKEVICH I, KULINICH N, ROMANOVSKI V. Direct reduced iron and zinc recovery from electric arc furnace dust [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 97(12): 3453–3458.
- (上接第 18 页)
- [22] WANG Y Z, ZHANG J L, NIU L L, et al. Inhibition mechanism of MgO addition on high-temperature oxidation of magnetite: Density functional theory and ab initio molecular dynamics methods joint research and experimental verification [J]. *Steel Research International*, 2023, 94(8): 2200887.
- [23] 郑安阳, 刘征建, 苍大强, 等. MgO 对含钛烧结矿相结构及软熔滴落性能的影响 [J]. *工程科学学报*, 2018, 40(2): 184–191.
- ZHENG Anyang, LIU Zhengjian, CANG Daqiang, et al. Effects of MgO on the mineral structure and softening-melting property of Ti-containing sinter [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(2): 184–191.
- [24] 吴胜利, 韩宏亮, 姜伟忠, 等. 烧结矿中 MgO 作用机理 [J]. *北京科技大学学报*, 2009, 31(4): 428–432.
- WU Shengli, HAN Hongliang, JIANG Weizhong, et al. MgO interaction mechanism in sinter [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2009, 31(4): 428–432.
- [25] 胡长庆, 张国柱, 崔利民. MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比对铁矿粉烧结液相生成的影响 [J]. *烧结球团*, 2016, 41(5): 19–23.
- HU Changqing, ZHANG Guozhu, CUI Limin. Influence of MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on liquid phase generation during iron ore sintering [J]. *Sintering and Pelletizing*, 2016, 41(5): 19–23.