

选择性还原法分离高炉粉尘中锌和铁的研究^①

王碧侠^{1,2}, 刘欢¹, 张晨露¹, 付筱芸¹, 马红周^{1,2}, 朱军^{1,2}

(1.西安建筑科技大学冶金工程学院,陕西西安710055; 2.陕西省黄金与资源重点实验室,陕西西安710055)

摘要: 采用兰炭作还原剂,对高炉粉尘进行还原焙烧,再对焙砂进行磁选,然后浸出磁选尾矿中的锌,实现锌、铁分离。在热力学计算的基础上,研究了焙烧条件对锌、铁浸出率的影响,结果表明:加碳焙烧可使高炉粉尘中的铁酸锌选择性还原为磁性氧化铁和氧化锌,较优的焙烧工艺参数为:焙烧温度800℃,焙烧时间2h,配炭量50%。磁选可分离出焙砂中的磁性氧化铁。采用1mol/L的硫酸在室温下浸出磁选尾矿1h,锌、铁浸出率分别为75.39%和27.46%。

关键词: 高炉粉尘; 铁酸锌; 选择性还原; 浸出; 锌; 铁

中图分类号: TF803

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2019.04.022

文章编号: 0253-6099(2019)04-0094-04

Separation of Zinc and Iron from Blast Furnace Dust by Selective Reduction

WANG Bi-xia^{1,2}, LIU Huan¹, ZHANG Chen-lu¹, FU Xiao-yun¹, MA Hong-zhou^{1,2}, ZHU Jun^{1,2}

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Gold and Resources of Shaanxi Province, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: The blast furnace (BF) dust was treated by reduction roasting with blue carbon as the reductant and the obtained calcine was then subjected to magnetic separation for removing Fe_3O_4 . The tailings after magnetic separation were finally leached by sulfuric acid in order to effectively separate zinc from iron. Based on the thermodynamic calculation, the influences of roasting parameters on zinc and iron leaching rate were studied. The results showed that by adding blue carbon, the zinc ferrite in the BF dust was selectively reduced to zinc oxide and ferrous oxide. With the optimized roasting parameters, including the roasting temperature about 800℃, the roasting time of 2 h and carbon addition in quantities of 50% by weight of BF dust, the magnetic iron oxide was separated from the calcine by magnetic separation. After that, the tailings of magnetic concentration were leached with a 1 mol/L solution of sulfuric acid for 1 h at the room temperature, and the leaching rates of zinc and iron reached 75.39% and 27.46%, respectively.

Key words: blast furnace dust; zinc ferrite; selective reduction; leaching; zinc; iron

高炉粉尘中含有一定量的铁、锌及其他重金属^[1],采取有效的方法处理高炉粉尘,既能减轻环境污染又能充分利用二次资源。目前含锌钢铁粉尘的处理工艺主要包括火法^[2-3]、湿法^[4-5]、火法-湿法联合工艺^[6]。由于含锌高炉粉尘中含有铁酸锌,可以借鉴锌浸出渣的处理工艺来处理含锌粉尘^[7-11]。本文采用火法-湿法联合工艺,先将高炉粉尘中的铁酸锌选择性还原为ZnO和 Fe_3O_4 ,再通过磁选分离出焙砂中的磁性氧化铁,最后通过浸出使磁选尾矿中的锌溶入溶液,达到锌铁分离的目的。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用原料来自陕西某钢铁厂的高炉粉尘,其外观呈黑色粉末状,含水。所用还原剂为兰炭,块状,浅黑色,粒度在3mm以上,具有化学活性高、固定碳含量高、孔隙结构较发达、灰分低、挥发分低等特点^[12]。

将高炉粉尘置于105℃烘箱中烘干,粉碎研磨至-74μm,对其进行XRF分析,结果如表1所示。由表1可知,高炉粉尘中主要元素为铁、锌、硅、钙等,其中铁

① 收稿日期: 2019-02-24

基金项目: 陕西省自然科学基金(2018JM5133)

作者简介: 王碧侠(1976-),女,陕西西安人,博士,教授,主要研究方向为冶金资源综合回收与利用。

含量最高,锌次之。此外还含有钛、钒、钼等稀有金属及铅、砷等重金属。

表1 高炉粉尘的化学成分(质量分数)/%

Fe	Zn	Al	Si	S	Cl	Ca	F	Mg
58.43	7.680	1.005	3.642	2.468	3.109	3.531	0.21	0.458
P	Ba	Pb	Bi	K	Ti	Cr	Mn	Cu
0.079	0.045	1.625	0.088	0.452	0.204	0.014	0.263	0.033
As	Br	Rb	Sr	Zr	Cd	Sn	V	
0.011	0.13	0.457	0.017	0.015	0.018	0.095	0.011	

高炉粉尘的 XRD 分析结果如图 1 所示。

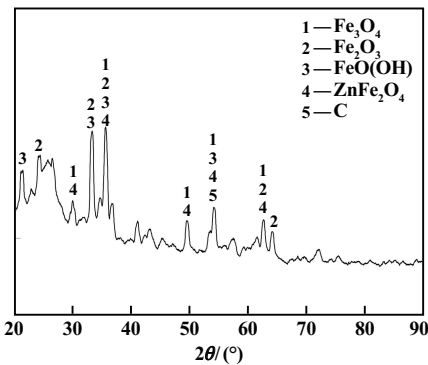


图1 高炉粉尘的 XRD 图谱

由图 1 可知,高炉粉尘中元素锌主要以 ZnFe₂O₄ 存在,铁主要以 Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO(OH) 和 ZnFe₂O₄ 的形式存在。

1.2 实验方法

称取一定量破碎筛分至-74 μm 的兰炭和高炉粉尘,混合均匀后在马弗炉中进行还原焙烧,然后利用湿式磁选管在 0.8 T 的磁场强度下对焙砂进行磁选,磁选尾矿再用硫酸溶液进行浸出。浸出实验结束后用真空抽滤机分离浸出液和浸出渣。采用化学滴定法分析浸出渣中锌、铁含量并计算锌、铁浸出率。

2 结果与讨论

2.1 铁酸锌还原的热力学计算

Zn-Fe-C-O 系可能发生的反应如表 2 所示,不同温度条件下各反应的标准吉布斯自由能变化(ΔG^θ)如图 2 所示,图中数字为反应式序号。由图 2 可知,当温度高于 600 °C 时,ZnFe₂O₄ 在标准状态下可能被碳还原为 ZnO 和 Fe₃O₄,温度升高有利于还原反应的进行。Fe₂O₃ 在 350 °C 以上可能被碳还原为 Fe₃O₄。900 °C 以上 ZnO 有可能被 C 还原为 Zn。为了保证高炉粉尘的还原焙烧产物为 Fe₃O₄,应将反应温度控制为 700~900 °C。

表2 Zn-Fe-C-O 系可能发生的反应

序号	反应方程式
(1)	$ZnO+Fe_2O_3=ZnFe_2O_4$
(2)	$3ZnFe_2O_4+C=2Fe_3O_4+3ZnO+CO$
(3)	$ZnFe_2O_4+C=2FeO+ZnO+CO$
(4)	$ZnFe_2O_4+CO=2FeO+ZnO+CO_2$
(5)	$3Fe_2O_3+C=2Fe_3O_4+CO$
(6)	$FeO+C=Fe+CO$
(7)	$ZnO+CO=Zn+CO_2$
(8)	$ZnO+C=Zn+CO$
(9)	$Fe_3O_4+4C=3Fe+4CO$
(10)	$C+CO_2=2CO$
(11)	$3Fe+2O_2=Fe_3O_4$
(12)	$4FeO+O_2=2Fe_2O_3$
(13)	$6FeO+O_2=2Fe_3O_4$

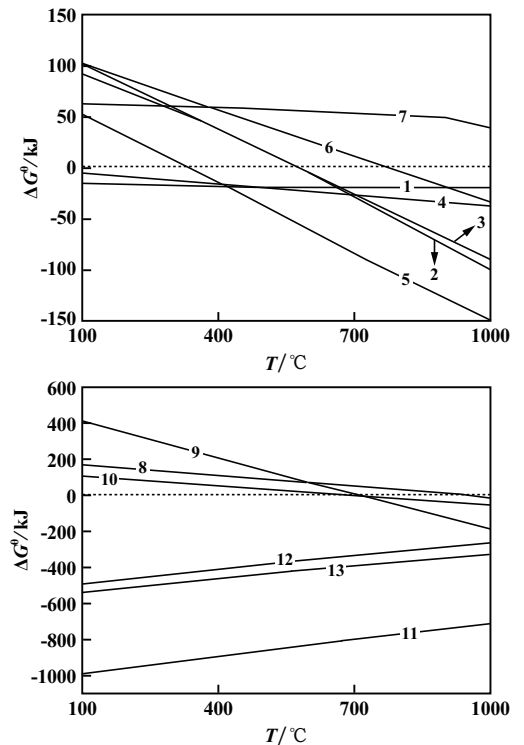


图2 碳还原铁酸锌的标准吉布斯自由能变化

2.2 高炉粉尘还原焙烧产物的物相分析

为了研究还原焙烧过程中铁酸锌的分解行为,在 800 °C 对高炉粉尘进行焙烧,焙烧时间 2 h,配炭量 50%。采用 XRD 分析了焙砂的物相组成,结果如图 3 所示。与图 1 对比可以看出,焙砂的 XRD 图谱中明显出现了 ZnO 的特征峰,而铁酸锌的特征峰消失了,说明铁酸锌在 800 °C 焙烧后分解为氧化锌。

将上述焙砂在室温浸出,浸出条件为:硫酸浓度 1 mol/L,浸出时间 1 h、液固质量比 12:1,搅拌转速 400 r/min,分析焙烧前后高炉粉尘中锌、铁浸出率的变化,结果如图 4 所示。

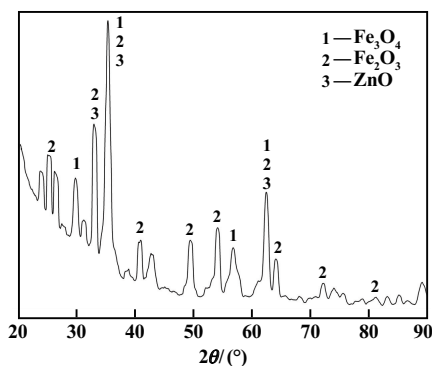


图3 800 °C下焙烧产物的XRD图谱

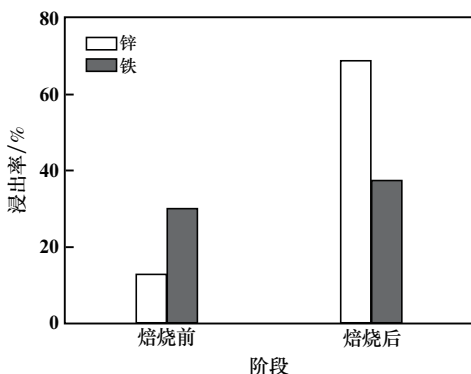


图4 高炉粉尘焙烧前后锌、铁浸出率的变化

由图4可以看出,焙砂中锌、铁浸出率显著增加,这说明对粉尘进行还原焙烧有利于锌、铁的浸出。

2.3 还原焙烧条件对锌、铁浸出率的影响

在不同的条件下对高炉粉尘进行焙烧,然后浸出焙砂,分析焙烧温度、焙烧时间及配炭量等因素对焙砂中锌、铁浸出率的影响。焙砂的浸出条件同前。

2.3.1 焙烧温度对锌、铁浸出率的影响

焙烧时间2 h,配炭量50%,焙烧温度对锌铁浸出率的影响如图5所示。

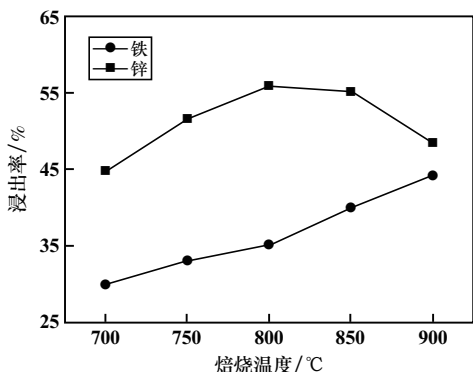


图5 焙烧温度对锌、铁浸出率的影响

由图5可以看出,从700 °C开始,粉尘中锌、铁浸出率都随着焙烧温度升高而增加,在800 °C时,锌浸出率达到最高,超过800 °C以后,锌浸出率有所下降。这

是由于温度越高,粉尘中的 $ZnFe_2O_4$ 越容易被C分解为ZnO和 Fe_3O_4 ,同时,粉尘中的 Fe_2O_3 也被还原为 Fe_3O_4 ,但温度过高时,产物中的氧化锌和铁氧化物又会反应生成 $nZnO \cdot mFe_2O_3$,从而使焙砂中锌浸出率降低^[13]。为了提高浸出液中锌浸出率,而使铁留在浸出渣中,选择焙烧温度为800 °C。

2.3.2 焙烧时间对锌、铁浸出率的影响

将粉尘在800 °C加碳焙烧,配炭量50%,焙烧时间与锌、铁浸出率的关系如图6所示。从图6可以看出,当焙烧时间低于2 h时,锌、铁浸出率都随焙烧时间延长而增加。焙烧时间为2 h时,锌浸出率达到最高,之后没有明显变化。铁浸出率随焙烧时间延长一直缓慢上升。为了增加锌的浸出、减少铁的溶解,选择焙烧时间为2 h。

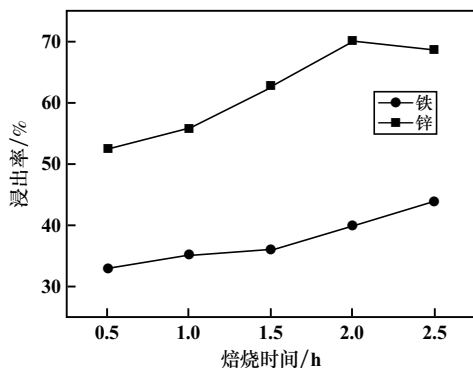


图6 焙烧时间对锌、铁浸出率的影响

2.3.3 配炭量对锌、铁浸出率的影响

800 °C下对粉尘还原焙烧2 h,配炭量对锌、铁浸出率的影响如图7所示。随着配炭量增加,锌浸出率先呈上升趋势,配炭量在50%时锌浸出率最高,达到了68.6%,配炭量超过50%以后锌浸出率呈下降趋势。铁浸出率随配炭量增加而增加。由热力学分析可知,在800 °C焙烧,若碳含量过多会使磁性氧化铁及氧化亚铁还原为铁单质,而使铁浸出率升高。因此,选择配炭量为50%。

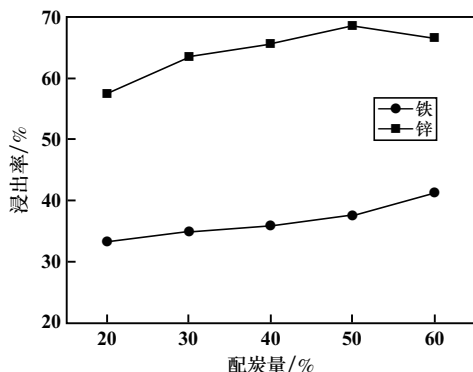


图7 配炭量对锌、铁浸出率的影响

2.4 磁选对锌、铁浸出率的影响

为了减少焙烧产物中铁的浸出,先对焙砂进行磁选除铁,然后浸出磁选尾料。磁选尾料的物相分析如图8所示,将磁选前后焙砂在同一浸出条件(硫酸浓度1 mol/L,浸出温度为室温,浸出时间1 h,液固质量比12:1,搅拌转速400 r/min)下进行浸出,浸出结果如表3所示。

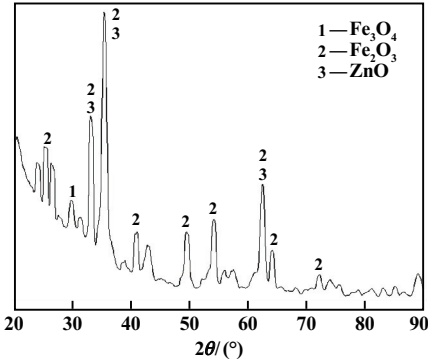


图8 磁选后焙烧产物的X射线衍射分析图

表3 磁选前后焙烧产物中锌、铁的浸出率

焙烧产物	浸出率/%	
	Zn	Fe
磁选前	74.61	40.30
磁选后	75.39	27.46

对比图8与图3可以看出,磁选后,焙烧产物中的磁性氧化铁的特征峰明显降低;而氧化锌的主特征峰磁选前后变化不大。

从表3可以看出,通过磁选,铁浸出率下降了约13个百分点,锌浸出率有所提升。从实验结果可以看出,锌最终浸出率较低,可能是因为焙烧过程中还有少量的铁酸锌未分解。

3 结 论

1) 通过热力学计算可知,在适宜温度下,铁酸锌能够被碳还原成ZnO和 Fe_3O_4 ,从而实现铁酸锌的选择性还原。

2) 采用加碳还原焙烧高炉粉尘,在焙烧温度800℃、焙烧时间2 h、配炭量50%时,所得粉尘焙烧产物用

1 mol/L硫酸在室温下浸出1 h,锌浸出率由焙烧前的12.95%提高至68.60%。

3) 对高炉粉尘焙烧产物进行磁选除铁,可去除其中磁性铁。相对磁选前,磁选后尾料进行室温浸出,铁浸出率降低了约13个百分点,锌浸出率有所提高,表明通过还原焙烧-磁选-浸出工艺可初步分离高炉粉尘中的锌和铁。

参考文献:

- [1] 徐刚. 高炉粉尘再资源化应用基础研究[D]. 北京:北京科技大学冶金与生态工程学院, 2015.
- [2] 许海川,周和敏,齐澜洪,等. 转底炉处理钢厂固废工艺的工业化及其生产实践[J]. 钢铁, 2012,47(3):89-93.
- [3] 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):57-59.
- [4] 刘淑芬,杨声海,陈永明,等. 从高炉瓦斯泥中湿法回收锌的新工艺(I):废酸浸出及中和除铁湿法冶金[J]. 湿法冶金, 2012,31(2):110-114.
- [5] 范旷生,何贵香,刘平,等. 铜烟尘加压浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(3):108-110.
- [6] 张荣良,李夏. 钢铁厂含锌粉尘综合处理途径分析[J]. 烧结球团, 2013,38(5):48-51.
- [7] 陈栋,彭兵,柴立元,等. 铁酸锌选择性还原方法及其在焙砂处理中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2015,25(8):2284-2292.
- [8] Han J, Liu W, Qin W, et al. Recovery of zinc and iron from high iron-bearing zinc calcine by selective reduction roasting[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015,22(2):272-279.
- [9] Heubes J. Leaching zinc from high iron-bearing zinc calcine after selective reduction roasting[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014,24(2):511-518.
- [10] 韩俊伟,刘维,覃文庆,等. 高铁锌焙砂选择性还原焙烧-两段浸出锌[J]. 中国有色金属学报, 2014,24(2):511-518.
- [11] 彭兵,林冬红,刘恢,等. 高铁锌焙砂还原焙烧-碱浸工艺[J]. 中国有色金属学报, 2017,27(2):423-429.
- [12] 刘靖,何选明,李翠华,等. 兰炭特性及应用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018,24(4):7-12.
- [13] 王纪明,彭兵,柴立元,等. 锌浸渣还原焙烧-磁选回收铁[J]. 中国有色金属学报, 2012,22(5):1455-1461.

引用本文:王碧侠,刘欢,张晨露,等. 选择性还原法分离高炉粉尘中锌和铁的研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(4):94-97.