

综述

钢铁厂含锌固废资源循环利用研究现状及发展态势

李 威¹ 谭炳富² 栗克建¹ 尹在弘^{1,3}

(1. 重庆科技学院冶金与材料工程学院, 重庆 401331; 2. 重庆百尺竿头科技有限公司, 重庆 401331; 3. 韩国国立昌原大学, 韩国 昌原 51140)

[摘 要] 钢铁厂生产的高炉灰、电炉炼钢粉尘等含锌固废污染严重, 治理难度大。本文在介绍我国钢铁厂含锌灰产出及其主要成分的基础上, 回顾了目前的含锌固废资源利用技术, 并详细分析火法还原中的回转窑工艺和转底炉工艺及湿法工艺的原理、工艺流程、存在问题, 从原料组成、主要设备设施、产品情况, 以及投资和环保治理方面进行工艺对比分析, 对今后含锌固废资源利用技术的发展提出建议。

[关键词] 含锌固废; 资源利用化; 回转窑; 转底炉; 酸浸; 碱浸

[中图分类号] TF09 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2021)01-0008-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.01.001

Research Status and Development Trend of Zinc-Containing Solid Waste Recycling in Iron and Steel Plants

LI Wei, TAN Bing-fu, LI Ke-jian, YOON Jae-hong

Abstract: The solid waste containing zinc such as blast furnace ash and electric furnace steelmaking dust produced by iron and steel plant was seriously polluted, and the treatment was difficult. Based on the introduction of zinc-containing ash output and its main components in iron and steel plants in China, this paper reviewed the current utilization technology of zinc-containing solid waste resources, and analyzed in detail the principle, process flow and existing problems of rotary kiln process, rotary hearth furnace process and wet process in pyro metallurgical reduction. The processes were compared from the aspects of raw material composition, main equipment and facilities, product situation, investment and environmental protection governance, and the development trend of utilization technology of zinc-containing solid waste resources in the future was suggested.

Key words: zinc-containing solid; resource utilization; rotary kiln; rotary hearth furnace; acid leaching; alkaline leaching

[收稿日期] 2020-08-26

[基金项目] 重庆市教育委员会科学技术研究资助项目 (KJQN201901515); 重庆市高校创新研究群体的项目 (CXQT19031)

[作者简介] 李威(1999—), 男, 重庆垫江人, 重庆科技学院金属材料工程 2017 级。

[通讯作者] 栗克建(1988—), 男, 河南商丘人, 博士, 高级工程师, 主要从事冶金二次资源循环利用研究工作。

0 前言

我国作为世界上首屈一指的钢铁大国, 钢铁行业的迅速发展和钢铁产量的不断提高, 不可避免地带来了生产过程中固体废物产量的提高。由于钢铁行业受到铁矿石资源的限制, 固废的再循环利用也变得尤为重要。钢铁行业要实现经济的循环发展,

就必须全面认识到钢铁固废综合利用的重要性^[1]。钢铁行业每年产生的固废产量约占工业固废总产量的45%，甚至更高，因此钢铁行业固废污染的控制与再利用将会是我国未来环保治理的重要对象。节能减排、提高资源的利用率是钢铁行业发展必须采取的措施。

钢铁行业的固废按主元素含量可以分为含铁固废、含锌固废、无机盐固废等，其中含锌固废的堆放不仅会造成环境污染，还会降低铁原料的利用率，影响经济效益，如果直接投入工序中使用，则容易造成锌富集，危害高炉的生产安全和影响烧结效益等，所以

表1 钢铁厂含锌灰产出及主要成分

粉尘种类	产量/kg·t ⁻¹	T. Fe/%	Zn/%	Pb/%	C/%
电弧炉灰	12.0~20.0	35.0~45.0	20.0~40.0	1.0~4.0	0.0~4.0
中频炉灰	10.0~15.0	5.0~10.0	40.0~60.0	0.0~1.0	10.0~20.0
高炉灰/泥	15.0~50.0	10.0~30.0	3.0~20.0	2.0~7.0	3.0~21.0
转炉灰	8.0~20.0	55.0~68.0	0.0~4.0	0.0~0.3	0.0~2.0

由表1可知，钢铁行业的固废产量极大，且其中的有价金属元素丰富，拥有巨大的再利用价值。按锌含量的高低，含锌固废可分为高锌灰（锌含量高于30%）、中锌灰（锌含量15%~30%）、低锌灰（锌含量低于15%）。工序和原料不同，含锌灰应选择不同的处理方式。

2 含锌固废处理的主要工艺

传统的含锌固废资源化利用工艺有填埋法、物理法、火法和湿法等，新工艺有真空法、氯化法和微波法等^[3]。填埋法会导致锌浸入土壤造成环境污染；物理法则一般作为其他工艺（如火法、湿法等）的预处理方法；微波法处理工艺是利用微波能产生大量热的特性，将含锌固废置于微波场中进行碳热还原，从而达到高效回收锌的目的，但微波法处理含锌固废的技术仍不成熟，无法应用到实际生产中。目前应用最广泛、工程化效益较高的是火法处理中的回转窑工艺和转底炉工艺，湿法只适用于高品位小批量固废处理。

2.1 回转窑工艺

目前最常用的是威尔兹回转窑^[4]。威尔兹法的工艺原理是将干燥后的物料与燃料（焦或煤粉）进行配比，运输到回转窑，从窑尾处投入窑内。在此过程中，回转窑内温度一般控制在1100~1300℃，

解决含锌固废的资源利用问题对钢铁工业至关重要。

本文回顾了目前的含锌固废资源利用技术，并分析了火法还原中的回转窑工艺和转底炉工艺及湿法工艺的原理、工艺流程、存在问题，进行工艺对比分析，提出未来含锌固废资源技术的发展方向。

1 我国钢铁企业含锌固废概况

我国钢铁厂含锌固废主要为高炉灰（泥）、电炉除尘灰和转炉灰等。含锌量取决于原料与工序种类，不同钢铁厂的固废尘泥含锌量差别可能很大。目前钢铁厂含锌尘泥产出量和化学成分^[2]见表2。

物料与碳质燃料充分接触，锌、铅等可挥发金属的化合物遇到碳和一氧化碳被还原挥发进入气相，在气相中又被氧化成氧化物，经冷却后导入收尘系统收集，然后进行下一步处理^[5]；而铁等不可挥发化合物则进入窑渣，经富集提炼后回收。回转窑的工艺流程如图1所示。

采用威尔兹法，不仅可以对冶金过程中产生的固体废物进行无害化处理，减少环境的污染，还可以回收有价金属，是节约资源、保护环境和提高钢厂经济效益的一种有效手段，但同时存在窑内易结圈、生产不稳定等问题，需要进行专业技术分析才能有效避免^[6]。

回转窑工艺现存在的主要问题是结圈现象的普遍发生。在还原过程中生成的高温液相或熔融物与其他固态物料粘合在一起，就会出现结团现象，而这些结团黏附于耐火砖表面就形成了结圈^[7]。结圈不仅会影响设备的正常运行，导致产量降低，还会造成回转窑的寿命损耗和能源浪费。由于结圈现象的发生，一些钢铁企业不得不选择尝试价格昂贵、能耗高的转底炉工艺，其中具有代表性的工程有江苏沙钢、山东日照钢铁、马鞍山钢铁等。

2.2 转底炉工艺

含锌固废在应用转底炉处理的过程中，要先经过烘干、配料、混合、制球、干燥等预处理，以降低含水量（低于2%），再运输到转底炉进行还原

反应,并需要煤粉作为还原剂。转底炉内主要采用负压,以确保处理过程中的安全性与可靠性。在制球工序时形成的球团内部,碳与铁氧化物、锌氧化物紧密接触,给转底炉内的还原提供了传热传质条件,同时球团内的过剩碳在高温下发生气

化反应,随还原反应的持续进行,铁氧化物逐渐被还原成金属铁。除此之外,转底炉干燥系统还采用热风烘烤,将氧化锌充分回收,实现高效节能减排,避免废料对环境造成污染。转底炉工艺流程如图 2 所示。

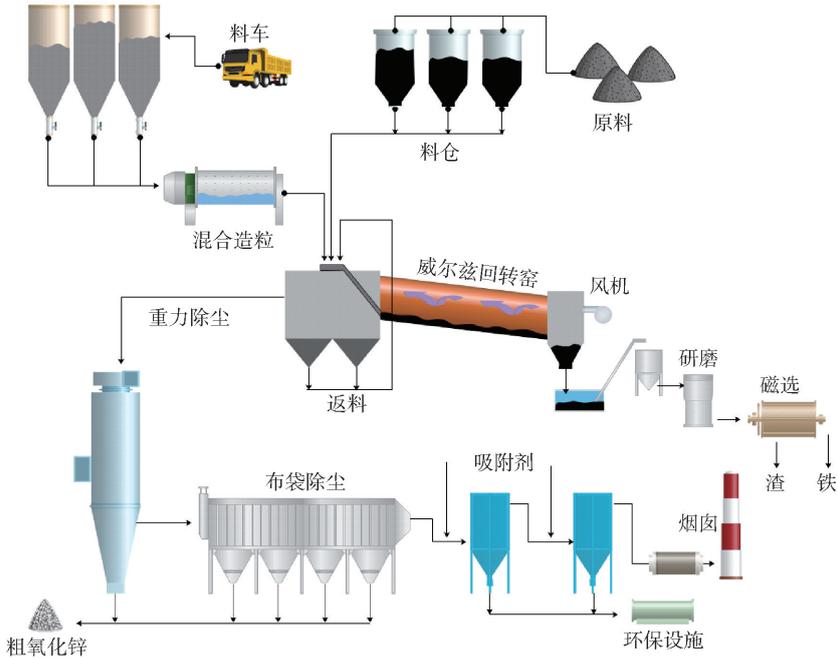


图 1 回转窑工艺流程

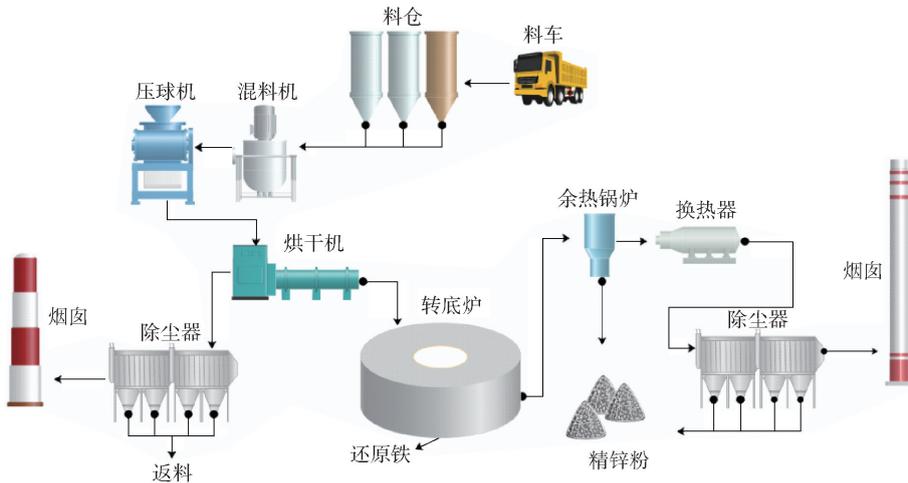


图 2 转底炉工艺流程

转底炉工艺存在生产规模小、能源消耗高、实际生产效率低等问题,但也因具有原燃料灵活、对环境友好等优点被国内外钢铁企业应用到实际生产中^[8]。国内采用转底炉工艺的企业有山东日照钢铁、江苏沙钢、马鞍山钢铁等,国外有加拿大的 Fastmet、日本神户制钢的 Inmetco 和美国的 DryIron

等^[9-11]。但经过数年调试,沙钢和马鞍山钢铁证实,当处理的烟尘灰中锌含量超过 8% 时,转底炉也会普遍出现严重结圈现象,经常需要停产整修。如何解决回转窑结圈问题是当今技术发展的难点。

2.3 湿法工艺

含锌固废的湿法处理工艺主要有酸浸和碱浸两

种^[11-12]。这两种工艺分别以酸、碱溶液为浸出液从预处理后的含锌固废中以回收锌,并将残渣送入下游工序,进一步提取重金属、稀贵金属等,但最终的残渣达标排放较困难。

酸浸工艺目前较为成熟,在一定条件下铁酸锌被高效浸出,但需进行复杂的沉铁工艺,且沉铁渣很难被利用,酸液会严重腐蚀设备。碱浸工艺目前以氨法体系为主,因各种条件的制约,目前并未大规模应用到生产中,碱浸浸出液的铁浓度比较低,省去了沉铁工序,但含铁酸锌物料的锌浸出率没有酸浸工

艺高。如果原料的含硅量较高,浸出过程会产生大量胶状硅酸杂质,并且碱浸工艺对电解添加剂的选择比较考究,电解过程的条件控制也比酸浸工艺复杂得多。湿法工艺流程如图3所示,浸出过程发生的反应^[13]见表2。对于铁酸锌物相较多的固废,湿法工艺的锌提取效果不理想。实际应用中,酸浸和碱浸工艺的应用没有回转窑或转底炉工艺广泛,对原料要求也高,效益不好,最终的浸出渣也需要作进一步无害化处置。

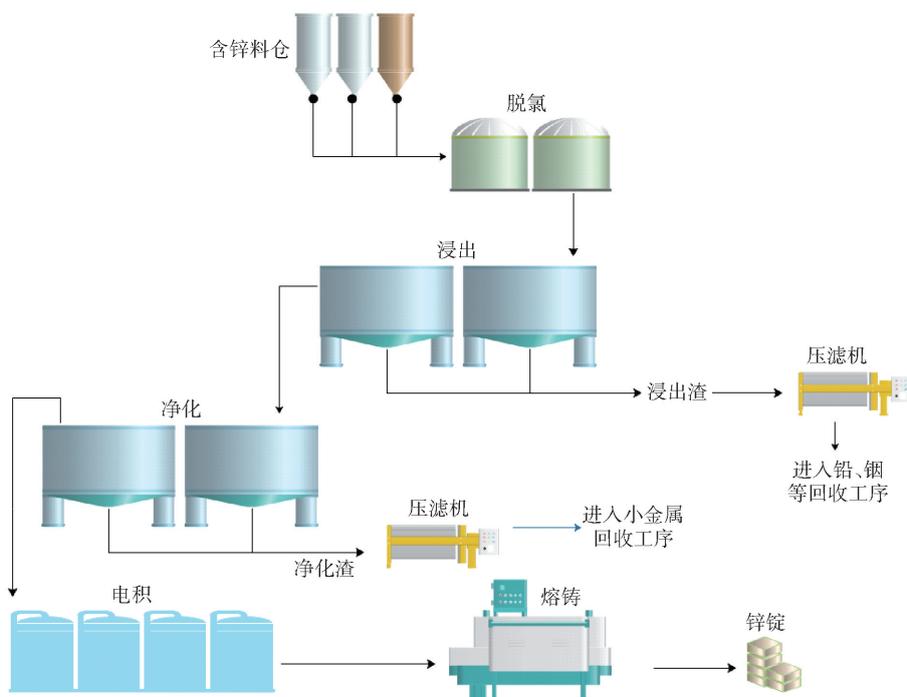


图3 湿法工艺流程图

表2 不同浸出液处理含锌固废发生的反应

方法	浸出液	反应
硫酸		$ZnO + H_2SO_4 = H_2O + ZnSO_4$
		$ZnO \cdot SiO_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2SiO_3$
酸浸		$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$
	盐酸	$ZnO \cdot Fe_2O_3 + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O + Fe_2O_3$
碱浸		$ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$
		$ZnO + 2NH_4Cl = Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$
	氯化铵	$Zn(NH_3)_2Cl + H_2O = Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl$
氢氧化钠		$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$
		$PbO + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O$
		$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$

3 工艺对比分析

从原料组成、主要设备设施、产品情况,以及投资和环保治理方面对上述工艺进行对比分析,结果见表3。钢铁厂在选择处理工艺时,可根据自身实际情况选择适合的工艺。

由表3可知,火法、湿法工艺各有优势。从环保投资成本、原料适应性方面考虑,火法略显优势;从设备投资方面考虑,湿法略显优势。

4 发展趋势

2015年以来,世界范围内对钢铁行业的去产能政策、我国“十三五”提出的钢铁行业固废资源化的

表3 含锌固废处理工艺对比分析

工艺方法	原料组成	设备设施	产品情况	投资和环保
回转窑	高炉灰、电炉灰、转炉灰、烧结机头灰、电解锌浸出渣等	威尔兹回转窑及配套原料预处理、静电收尘设施、脱硫环保设施	ZnO 纯度 > 65% , Pb < 6% , 窑渣中 Fe > 55% , Zn < 0.4% , S < 0.1%	设备投资、环境治理难度、生产成本均较低
转底炉	高炉灰、转炉灰、煤粉等	转底炉、脉冲布袋收尘装置、引风机等	ZnO 纯度 55% ~ 60% , Pb < 3% , 渣中 Fe > 50%	设备投资大, 环境治理难度低, 生产成本较高
湿法(氨法)	电炉灰、氨水	反应器、洗涤池、氨蒸塔、闪蒸器、锅炉等	电锌纯度 > 98% , 无富铁产品	设备投资小, 环境治理难度高, 生产成本高

要求,都体现了人们对钢铁行业固废治理的迫切需求与决心。目前韩、日、欧盟等国家已经实现了对含 Zn、Pb 工业固废的无害化处理、百分百资源化的目标,而我国目前的转底炉处理技术仅适用于低 Zn、Pb 含量工业固废的处理,且金属元素的提取率(85%)与国外(95%)相比,尚有较大差距。对于高 Zn、Pb 含量工业固废的处理,回转窑、湿法系统仍有很大的发展空间。我国的含锌固废资源利用技术仍需进一步研发和借鉴国外成功的经验,前景可期。

5 结束语

我国钢铁工业固废总量大,利用好固废资源是我国钢铁产业发展的必然之举。含锌固废资源利用技术较多,应用最广泛的有回转窑工艺和转底炉工艺,但目前这两种工艺仍存在的问题。借鉴世界处理含锌固废物的成功经验,与我国的生产实际情况相结合,提高、完善现有技术和探索更合适的技术十分必要。

[参考文献]

- [1] 薛斌. 试论钢铁工业固体废物综合利用的现状和发展[J]. 资源节约与环保, 2016(2): 20-21.
- [2] 郑家喜. 钢铁行业含锌废料的利用[J]. 资源再生, 2013(8): 66-67.
- [3] 付筱芸, 王碧侠, 刘欢, 等. 钢铁厂含锌粉尘处理技术和锌的回收[J]. 热加工工艺, 2019, 48(2): 10-13.
- [4] Funahashi T, Kaikake A, Sugiura T. Recent develop-

ment of waelz kiln process for EAT dust treatment at sumitomo shisaka works [C] // EPD congress, 1998: 487-496.

- [5] 刘建辉, 王祖荣, 罗斌辉, 等. 威尔兹无害化处理及综合利用含锌物料的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(6): 16-18, 56.
- [6] 李然. 钢铁企业火法处理含铁尘泥的工艺述评[J]. 山西冶金, 2012, 35(1): 1-3, 9.
- [7] 王天才. 回转窑处理钢铁含锌烟尘关键技术探析[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(7): 181-184.
- [8] 李博, 毛艳丽, 王博蔚, 等. 转底炉技术及其在含铁尘泥处理中的应用[J]. 鞍钢技术, 2017, (6): 8-12.
- [9] Harada T, Tanaka H, Sugitasu H, et al. Fastmet[®] process verification for steel mill waste recycling [J]. Kobelco Technology Review, 2001(24): 24-26.
- [10] 许海川, 周和敏, 齐渊烘, 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.
- [11] James M McClelland, Tanaka H, Sugiyama T, et al. Fastmet[®] dust pellet reduction operations report on the first fastmet waste recovery plant [C] // 60th Iron making conference proceedings, Baltimore, Maryland, 2001: 629-940.
- [12] 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.
- [13] 杨冬伟, 郭键柄, 张琪, 等. 钢铁厂含锌粉尘的危害与处理技术[J]. 甘肃冶金, 2017, 39(4): 82-85, 95.