

转底炉直接还原锌浸出渣试验研究

吴佩佩

(宝武集团环境资源科技有限公司, 上海 201900)

[摘要] 以锌浸出渣为原料,采用转底炉直接还原-磁选工艺开展试验研究,将锌浸出渣同还原剂、黏结剂按照一定比例压成球团进行还原试验。试验结果显示,在碳氧比1.2、还原温度1250℃、还原时间35min的条件下,锌浸出渣直接还原后得到金属化球团,锌挥发率超过99%,铅挥发率超过94%,钢挥发率超过79%,铁金属化率超过85%;金属化球团在一段磨矿10min,磁场强度0.18T,二段磨矿15min,磁场强度0.12T条件下进行磁选,得到铁质量分数87.12%的铁精粉,铁回收率83.04%,试验指标较好,实现了锌浸出渣中铅、锌、钢、铁等有价元素的综合回收利用。

[关键词] 锌浸出渣; 转底炉; 还原; 磁选

[中图分类号] TF813

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)03-0050-06

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.03.008

0 前言

转底炉工艺属于非高炉炼铁范畴,是煤基直接还原工艺中发展较快的一种,其最初是用于处理含铁废料。20世纪90年代以来,日本新日铁与美国公司合作,利用转底炉工艺(Fastmet工艺)处理钢铁厂含锌粉尘,回收其中的有价元素铅、锌等,并建设了工业生产规模的设施^[1-2]。韩国浦项、光阳钢铁公司在2009年也建设了20万t/a的转底炉,用于含锌固废处理,投产后各项生产指标均达到设计水平。21世纪以来,由于锌对高炉冶炼的危害,我国一些大型钢铁公司逐渐开始建设转底炉^[3-11]。转底炉工艺具有还原时间短、有价金属挥发率高、还原后金属化球团铁含量和金属化率较高(可以直接作为炼铁原料)的优点,在钢铁行业内得到广泛应用^[12]。

世界上80%以上的锌通过湿法工艺生产,湿法炼锌工艺主要包括常规湿法炼锌工艺、高温热酸浸

出工艺和硫化锌精矿氧压直接浸出工艺,其中硫化锌精矿氧压直接浸出工艺是湿法炼锌的新技术,也是将来的发展趋势,但目前国内锌冶炼主流工艺还是常规浸出工艺和高温热酸浸出工艺。在湿法炼锌中,每生产1t锌产出约0.8t锌浸出渣^[13],锌浸出渣含有铁、锌、铅、钢等有价金属,二次资源利用价值较大^[14],目前国内一般用回转窑工艺处理锌浸出渣。传统的回转窑工艺存在铅锌回收率低(85%~90%),贵金属银、钢回收率低,尤其是银回收率小于20%,煤消耗量大等缺点,且回转窑的设备运行稳定性较差,高温区结圈严重,耐火材料消耗较大,设备维护费用高;同时会产生大量的含铁、锌窑渣,有价金属综合回收能力差^[15-16]。

于建忠等^[17]开展了转底炉直接焙烧工艺处理锌浸出渣试验探索,原料主要是锌含量4%、铅含量3%的热酸浸出铁矾渣。目前行业内未见转底炉直接还原技术处理锌浸出渣工业化项目推广应用。结合转底炉工艺独特的优点^[12],本文以某湿法炼锌厂铁含量较高的中性浸出渣为原料,采用转底炉直接还原技术进行模拟试验,研究转底炉直接还原工艺处理中性浸出渣铅、锌、钢的挥发率,铁金属化率等技术指标的变化情况。

1 试验

1.1 原材料

试验研究的主要原料有锌冶炼中性浸出渣、还原剂煤等。锌浸出渣化学成分分析见表1。由表1

[收稿日期] 2024-04-22

[作者简介] 吴佩佩(1987—),男,内蒙古化德人,硕士,工程师,主要从事钢铁、有色冶金固废资源化利用研发、生产工作。

[引用格式] 吴佩佩. 转底炉直接还原锌浸出渣试验研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(3): 50-55.

WU Peipei. Experimental study on direct reduction of zinc leaching residue in RHF[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(3): 50-55.

可知,铁质量分数为 23.34%,硫质量分数高达 5.25%,铅、锌质量分数分别为 4.11% 和 17.25%,钢含量为 340 g/t,结晶水质量分数约 25%。

首先将物料进行烘干处理,干燥后的物料采用对辊破碎机破碎到粒度 3 mm 以下。粒度分布见表 2。还原煤成分分析见表 3。

表 1 中性浸出渣化学成分

成分	TFe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	S	Pb	Zn	In*	结晶水	其他
含量	23.34	3.25	1.18	13.03	2.43	0.29	5.25	4.11	17.25	340	25.0	4.9

备注: * 单位为 g/t。

表 2 锌浸出渣粒度分布

粒级/mm	百分比/%
(2, 3]	10.36
(1, 2]	11.72
(0.5, 1.0]	21.15
(0.15, 0.50]	24.32
(0.074, 0.15]	5.25
≤0.074	27.20

表 3 还原煤化学成分

成分	水分	灰分	挥发分	固定碳	S
含量	3.58	6.27	7.6	82.65	0.17

锌浸出渣 XRD 衍射图如图 1 所示。由图 1 可知,锌浸出渣主要物相结构为石英、石膏、铁酸锌以及磁铁矿,铅、钢等元素含量较低,未检出具体的物相结构,钢元素基本以 In₂O₃ 的形式存在,铅以氧化铅形式存在,一部分锌以氧化锌形式存在。

锌浸出渣表面形貌及对应的能谱分析如图 2 所示。从图 2 可看出,锌浸出渣成分比较均匀,主要元素为铁、锌、铅、硫、钙、硅。

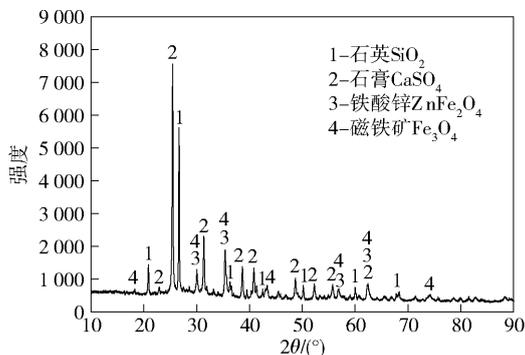
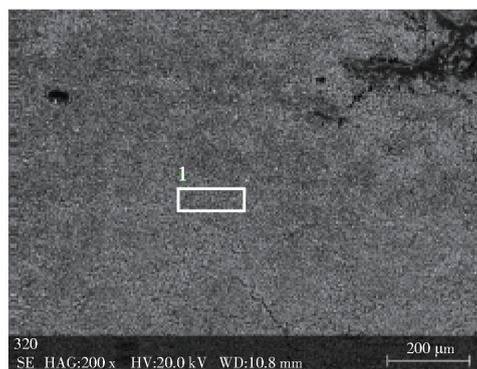


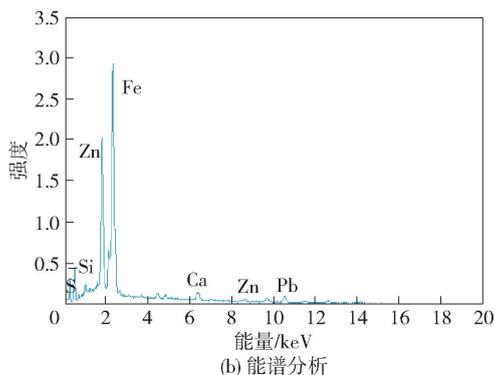
图 1 锌浸出渣 XRD 衍射图

1.2 工艺流程

利用高温马弗炉和磁选管模拟转底炉直接还原-磨矿磁选工艺,研究还原时间、还原温度、配碳量对铅、锌、钢挥发率的影响,同时考察磨矿磁选得到的金属铁粉品位和回收率。将锌浸出渣和还原剂、添



(a) 形貌



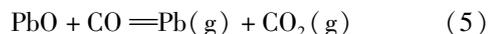
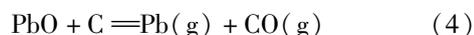
(b) 能谱分析

图 2 锌浸出渣表面形貌及对应的能谱分析

加剂按照一定比例混合均匀后压成球团,球团烘干后采用马弗炉模拟转底炉进行试验,工艺流程如图 3 所示。

1.3 试验原理

锌浸出渣中的铅、锌氧化物在高温下被还原成单质,以金属蒸气的形式挥发分离,再利用空气或者 CO₂ 氧化,最终铅、锌等单质以氧化物的形式收集,而 In₂O₃ 被还原成氧化亚钢挥发,铁氧化物被还原成金属铁。其原理见式(1)~(12)。



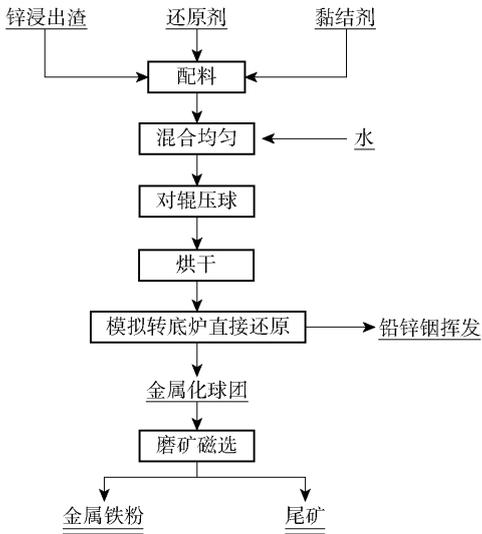
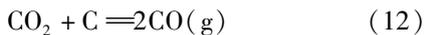
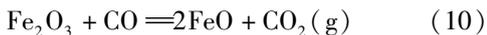
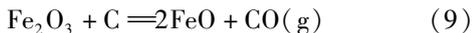
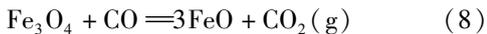
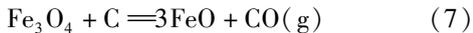
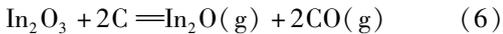


图3 试验工艺流程图



1.4 考察指标

铁金属化率 M 按式(13)计算。

$$M = \frac{w(\text{MFe})}{w(\text{TFe})} \times 100\% \quad (13)$$

式中: $w(\text{MFe})$ 为还原后金属化球团金属铁质量分数, %; $w(\text{TFe})$ 为还原后金属化球团全铁质量分数, %。

有价金属挥发率 F 按式(14)计算。

$$F = \frac{m_0 - m'}{m_0} \times 100\% \quad (14)$$

式中: m_0 为焙烧前球团中有价金属质量, m' 为焙烧后球团中有价金属质量。

2 结果与讨论

2.1 配碳量试验

将锌浸出渣和还原剂、黏结剂按照质量比 100 g: (12~20) g: 4 g 比例混合均匀后, 采用对辊压球机进行压球, 球团烘干后进行还原焙烧试验, 探索配碳量对直接还原的影响。三组球团的碳氧比 C/O (配入的还原剂中固定碳总量与锌浸出渣中铁、铅、锌、钢相结合的氧的物质的量比) 分别为 1.0、1.2、1.4, 具体配比见表 4。

表4 试验球团配料比例

锌浸出渣/g	还原剂/g	黏结剂/g	C/O
100	12.5	4	1.0
100	15.0	4	1.2
100	20.0	4	1.4

在还原温度 1 000 °C, 还原时间 35 min 的条件下进行恒温还原试验, 结果见表 5。

由表 5 可知, 随着碳氧比增加, 铁金属化率以及铅、钢的挥发率呈上升趋势。当碳氧比为 1.0 时, 各项指标较差, 这是由于在还原过程中碳的烧损导致参与还原的固定碳量不足; 当碳氧比为 1.2 和 1.4 时, 球团还原后的铅、锌、钢挥发率相差不大, 其中碳氧比为 1.4 时铁金属化率达到 70.22%, 剩碳 5.82%, 说明提高配碳量对于铁的还原作用效果明显, 而碳氧比为 1.2 时球团剩碳也较多, 达到 3.68%, 综合考虑, 在还原过程中除了需要有足够的碳之外, 还需要有满足反应的热力学和动力学条件, 促进铅、锌、钢以及铁氧化物的深度还原, 后续试验选择碳氧比为 1.2 的球团开展温度和时间条件试验。

表5 不同碳氧比球团化学成分及元素挥发率

碳氧比	铁金属化率/%	元素质量分数/%				元素挥发率/%		
		C	Pb	Zn	In	Pb	Zn	In
1.0	50.25	0.89	4.25	16.32	0.028	8.5	18.20	38.23
1.2	54.74	3.68	3.64	15.13	0.021	22.60	11.08	45.08
1.4	70.22	5.82	3.18	14.63	0.019	23.47	12.08	46.28

2.2 不同还原温度条件试验

为了研究温度对锌浸出渣球团还原焙烧过程中铅、锌、钢的挥发率以及铁金属化率的影响, 选择碳氧比 1.2 的球团, 开展不同温度条件的恒温焙烧试验。焙烧温度分别为 1 000 °C、1 050 °C、1 100 °C、1 150 °C、1 200 °C 和 1 250 °C, 焙烧时间 35 min。试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 在温度达到 1 200 °C 之前, 随着温度的升高, 铅、锌、钢的挥发率逐渐升高。当温度为 1 000~1 100 °C 时, 焙烧温度较低, 有价金属挥发速率较慢, 球团在温度 1 000 °C 的条件下焙烧 35 min, 铅的挥发率为 11.08%, 锌的挥发率为 22.60%, 钢的挥发率为 45.08%。当温度达到 1 150 °C 以后, 铅、锌、钢的挥发速率明显升高, 尤其是在 1 200 °C 以后, 铅挥发率大于 75%, 锌挥发率大于 88%; 在 1 250 °C 条件下焙烧, 铅、锌的挥发率分别达到

95.83%和99.60%，钢挥发率79.12%。

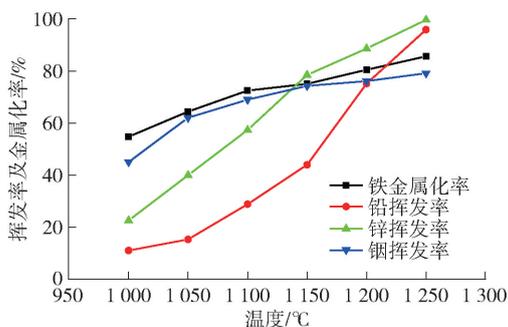


图4 温度对金属挥发率和金属化率的影响

由图1和图2可知,锌浸出渣中的锌物相主要以铁锌酸为主,模拟转底炉直接还原过程中,在还原剂碳存在的条件下,当温度超过600℃,即可将铁酸锌还原成氧化锌,进而还原成金属锌。尽管锌的沸点为907℃,但是当还原温度小于1150℃时,锌蒸气压基本和大气压一致(101.325 kPa),锌蒸气溢出速率较慢,同时由于球团本身内部空隙较少,阻碍锌蒸气的挥发,因此锌的挥发率较低;当还原温度超过1200℃时,金属锌蒸气压远超过大气压,达到了150 kPa以上,锌蒸气可以有效突破球团内部空隙阻碍,溢出球团,锌挥发率随之提高。铅和钢的挥发原理与锌类似。

球团的铁金属化率也随着温度升高而增大,四氧化三铁的还原起始温度为400℃左右,当还原温度超过1200℃后,可以促进铁晶粒的聚集和长大,因此球团的铁金属化率大于80%。

球团从1200℃开始出现熔化现象,说明该温度是球团由不熔化的状态向熔化状态过渡的一个转折点,主要原因是锌浸出渣中二氧化硅含量较高,当球团还原温度超过1200℃时,部分铁元素和二氧化硅反应生成铁橄榄石硅酸铁(FeSiO_4),而硅酸铁的理论熔点为1220℃,所以球团出现熔化现象。

2.3 不同还原时间试验

为了研究锌浸出渣球团还原焙烧过程中还原时间对铅、锌、钢的挥发率以及铁金属化率的影响,在恒温条件进行不同还原时间试验。将球团分别在温度1200℃、1250℃条件下焙烧15 min、20 min、25 min、30 min、35 min,试验结果如图5、图6所示。

从图5、图6可看出,球团在1250℃条件下还原焙烧,焙烧15 min以后锌挥发率达到80%以上,铅挥发率达到60%以上,在焙烧时间相同的条件下,对比温度1200℃的焙烧,铅、锌挥发率明显提高,说明温度条件是影响铅、锌等有价金属挥发的关

键因素,这主要是由于铁、铅、锌、钢的氧化物的还原反应属于吸热过程,提高温度为各还原反应提供了较好的热力学条件,同时提高温度后,还原反应生产的铅、锌、钢等有价金属的蒸气压升高,从球团中的逃逸速率提高,从而有价金属挥发率提高。焙烧时间30 min以后,铅、锌的挥发率大于93%;当还原焙烧35 min时,铅挥发率为94.37%,锌挥发率为99.88%,钢挥发率为79.88%。

从图5、图6可知,钢的还原度较高,这是由于 In_2O_3 在400℃以上被还原生成 In_2O 直接挥发,不需要还原为金属单质,但是原料中钢的含量较少,所以整体挥发率较低,由此说明含量越低的金属越难挥发。

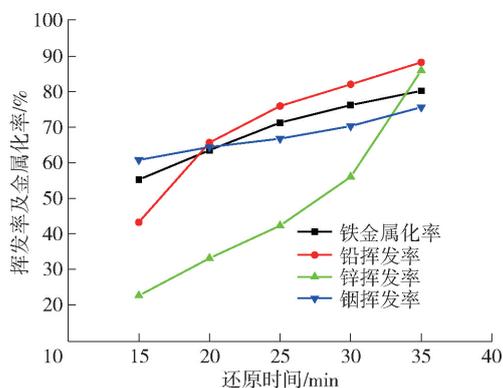


图5 1200℃金属挥发率及金属化率随还原时间的变化

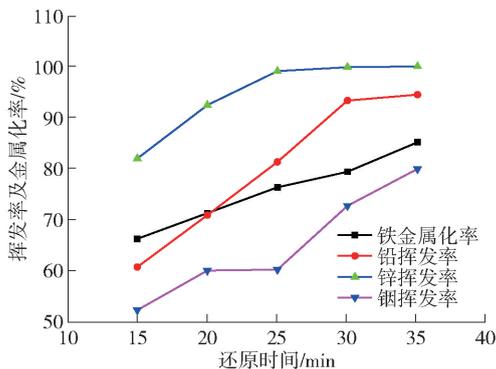


图6 1250℃金属挥发率及金属化率随还原时间的变化

延长还原时间为铁氧化物反应提供了足够的动力学条件,有助于铁氧化物还原成金属铁,同时延长还原时间有助于还原生成的金属铁晶粒聚集长大,形成大面积的铁连晶相,因此,延长还原时间有助于提高球团中铁的金属化率。

在温度1250℃条件下,还原前后球团尺寸对比如图7所示。从图7还原焙烧状态来看,球团在焙烧30 min时开始收缩,当焙烧时间达到35 min时,金属化球团体积比焙烧前缩小约两倍,且铁金属化率达到85.08%。这是由于经过深度还原后,铅、

锌、钢氧化物挥发进入烟气,铁氧化物失去氧后转变成金属铁,进而聚集成铁晶体,氧化钙、氧化硅等物相在高温下烧结转变成新的物相,球团质量和体积变小,由此说明在该温度条件下球团还原度较好。

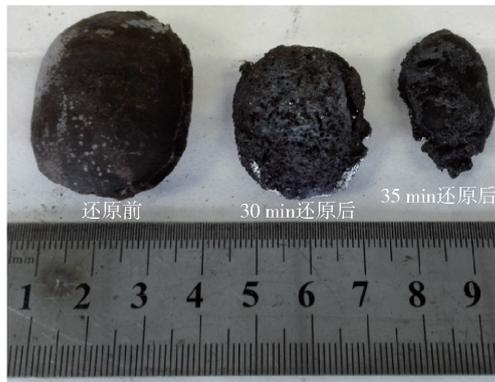
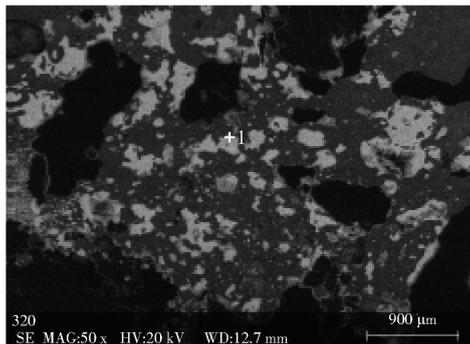
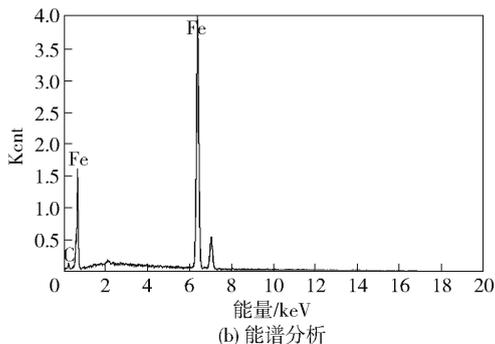


图7 1250 °C条件下还原前后球团尺寸对比

在碳氧比 1.2、温度 1250 °C、焙烧时间 35 min 条件下得到的金属化球团表面形貌图及对应的能谱分析图如图 8~图 9 所示。图 8(a) 中亮白色区域都是金属铁相,最大铁颗粒超过 900 μm,说明该条件下铁的还原聚集效果较好。金属化球团黑色区域的物相为钙镁硅铝组成的杂相,基本不存在铅、锌等金属。由此验证了前面的试验结论,在温度 1250 °C、焙烧时间 35 min 条件下,球团中铅、锌基本挥发完全。

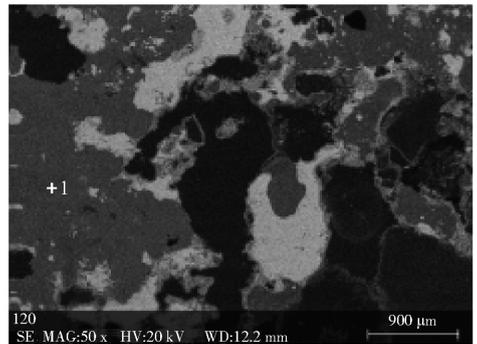


(a) 球团表面形貌

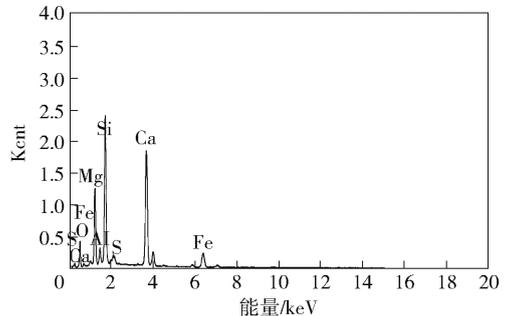


(b) 能谱分析

图8 金属化球团表面形貌及对应的能谱分析



(a) 球团表面形貌



(b) 能谱分析

图9 金属化球团表面形貌及对应的能谱分析

2.4 磨矿磁选试验

选用在温度 1250 °C、还原时间 35 min 条件下得到的球团通过磨矿磁选工艺选铁,磁选条件为一段磨矿 10 min,磁场强度 0.18 T,二段磨矿 15 min,磁场强度 0.12 T,试验结果见表 6。

从表 6 可以看出,锌浸出渣金属化球团经过两段磨矿磁选工艺,可以得到铁质量分数 87.12% 的铁精粉,铁回收率达到 83.04%,试验结果较好,证明了还原后金属化球团中的铁主要以金属铁形式存在。

表6 磨矿磁选结果

产品	产率/%	Fe 质量分数/%	Fe 回收率/%
精矿	39.16	87.12	83.04
中矿	6.25	29.08	4.42
尾矿	54.59	9.44	12.54
合计	100.00		100.00

3 结论

1) 锌浸出渣含有铁、锌、铅、钢等有价金属,二次资源利用价值较大,试验结果表明,通过转底炉直接还原工艺可以实现锌浸出渣中铅、锌、钢、铁的综合回收。

2) 由试验结果可知,在碳氧比 1.2、还原温度 1250 °C、还原时间 35 min 的条件下,锌浸出渣直接

还原后, 锌挥发率达到 99% 以上, 铅挥发率达到 94% 以上, 钢挥发率 79% 以上, 铁金属化率达到 85% 以上, 指标较好。

3) 金属化球团在一段磨矿 10 min, 磁场强度 0.18 T, 二段磨矿 15 min, 磁场强度 0.12 T 条件下进行磁选, 得到铁质量分数 87.12% 的铁精粉, 铁回收率达到 83.04%。

4) 该试验研究初步验证了转底炉-磨矿磁选工艺处理锌浸出渣的可行性, 与回转窑工艺相比, 该工艺的有价金属挥发率较高, 同时实现了锌浸出渣中铅、锌、铜、铁等有价元素的综合回收利用。

[参考文献]

[1] SARMA B, FRUEHAN R J. A review of coal-based direct iron-making processes. *Iron Making Conf Proc*, 1998, 57:1537.

[2] 余雪峰, 孔令坛. 转底炉的发展及其功能[J]. *山东冶金*, 2015, 37(6):1-5.

[3] 张伟, 王再义, 张宁, 等. ITmk3 工艺的技术特点及应用前景[J]. *鞍钢技术*, 2010(5):10-14.

[4] ANAMERIC B, KAWATRA S K. Laboratory study related to the production and properties of pig iron nuggets [J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2006, 23: 52-56.

[5] KIM H S, KIM J G, SASAKI Y. The role of mohen slag in iron melting process for the direct contact carburization: wetting and separation [J]. *ISIJ International*,

2010, 50(8): 1099-1106.

[6] 黄发元, 丁晖, 刘凤超, 等. 马钢含锌尘泥转底炉脱锌系统的技术进步. *世界金属导报*, 2015-08-18 (B10).

[7] 孙彩虹, 代梦博, 张文杰, 等. 转底炉工艺次氧化锌的硫酸浸出动力学[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(2):117-121.

[8] 张建良, 李洋, 袁襄, 等. 中国钢铁企业尘泥处理现状及展望[J]. *钢铁*, 2018, 53(6):1-10.

[9] 王飞, 毛瑞, 茅沈栋. 转底炉对转炉污泥的处理[J]. *钢铁*, 2019, 54(12):111-116, 124.

[10] 唐茜. 转底炉二次粉尘中有价元素提取工艺的实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.

[11] 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.

[12] 彭程, 范建峰. 转底炉处理赤泥工艺技术[J]. *中国冶金*, 2019, 29(3):53-56.

[13] 陈曦, 代文彬, 陈学刚, 等. 有色冶金渣的资源化利用现状[J]. *有色冶金节能*, 2022, 38(5):9-15.

[14] 冯双杰. 锌浸出渣侧吹焙化炉的设计[J]. *有色设备*, 2020(1):30-32.

[15] 梅毅. 回转挥发窑在锌浸出渣处理中的应用[J]. *有色金属设计*, 2003(S1):113-117, 119.

[16] 徐华军, 蒋文, 曾庆辉, 等. 大型回转窑处理锌浸出渣的生产实践[J]. *有色冶金节能*, 2020, 36(4):31-33, 43.

[17] 于建忠, 鲁兴武. 转底炉直接还原焙烧处理锌浸出渣试验探索[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(6):17-22.

Experimental Study on Direct Reduction of Zinc Leaching Residue in RHF

WU Peipei

(Baowu Group Environmental Resources Technology Co. Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: Using zinc leaching residue as raw material, experimental research was conducted by RHF direct reduction and magnetic separation process. Press zinc leaching residue into pellets with reducing agents and binders in a certain proportion for reduction experiments. The results showed that under the conditions of carbon oxygen ratio of 1.2, reduction temperature of 1 250 °C, and reduction time of 35 min, the zinc leaching residue was directly reduced to obtain metallized pellets. The volatilization rate of zinc exceeded 99%, the volatilization rate of lead exceeded 95%, the volatilization rate of indium was more than 79%, and the metallization rate of iron was more than 85%. The metallized pellets were subjected to magnetic separation under the conditions of first grinding for 10 min, magnetic field strength of 0.18 T, second grinding for 15 min, and magnetic field strength of 0.12 T, resulting in iron concentrate powder with an iron grade of 87.12%. The iron recovery rate was 83.04%, and the experimental indicators were good. The comprehensive recovery and utilization of valuable elements such as lead, zinc, indium, and iron in zinc leaching was realized.

Key words: zinc leaching residue; rotary hearth furnace; direct restoration; magnetic separation