

炼钢粉尘中锌分离和回收的研究进展

蒋刘东¹, 李萍萍², 杜传明¹, 于景坤¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 北京首钢股份有限公司, 河北 唐山 063009)

[摘 要] 锌是一种重要的有色金属,但全球锌矿资源不足以支撑未来的锌需求。因此,从工业固废中回收锌是解决我国锌资源短缺的重要途径。炼钢粉尘中含有丰富的铁和锌,若锌能被有效分离,回收的锌可作为一种锌资源,并且剩余的铁能返回冶金流程再利用。炼钢粉尘中的锌主要以 ZnO 和 ZnFe_2O_4 的形式存在,因 ZnFe_2O_4 性质相对稳定,导致炼钢粉尘中锌的分离和回收比较困难。基于各物相及化合物物化性质的不同,国内外学者提出了多种从炼钢粉尘中分离回收锌的方法,主要包括火法工艺、湿法工艺和火法湿法联合工艺。本文系统总结了各方法的原理和技术特点,着重介绍了湿法火法联合工艺的新技术及其研究进展,讨论了各方法的优缺点,最后对炼钢粉尘资源化利用的发展进行了展望。

[关键词] 炼钢粉尘; 锌分离; 锌回收; 碳热还原; ZnFe_2O_4 ; 湿法火法联合工艺; 氧化钙焙烧重构

[中图分类号] X758; TF813 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0081-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.012

锌是一种重要的有色金属,被广泛应用于钢铁、机械、电气、化工等领域,其中全球约 50% 的金属锌用于镀锌,主要是钢材和钢结构件的表面镀层^[1-3]。随着经济的快速发展,全球对金属锌的需求不断增加,锌整体处于供不应求的状态。目前,锌主要来自于硫化锌矿的冶炼,生产工艺主要包括焙烧、酸浸、净化和电沉积等流程。据统计,按目前锌的消费量,现有锌矿储量不足以支撑未来的发展需求^[4]。另外,国内可用于工业冶炼的锌矿资源较少,锌矿资源主要依靠进口。因此,从工业固废中回收二次锌资源是解决我国锌短缺的重要途径。由于废钢返回钢铁企业再利用,大量被用于镀层的金属锌进入到钢铁冶金流程中。金属锌熔点较低,在炼钢过程中容易挥发,导致大部分锌富集到炼钢粉尘中^[5]。因

此,炼钢粉尘被视为一种重要的二次锌资源。

1 炼钢粉尘成分及锌的存在形式

目前,我国的粗钢产量达到了 10 亿 t,炼钢粉尘的年产量已超过 1 000 万 t。炼钢粉尘主要由铁氧化物组成,也含有丰富的锌、铅等金属元素^[6-7]。因铁含量较高,炼钢粉尘通常作为配料返回烧结工艺再利用,实现内部循环利用,但是粉尘中锌等有害元素也会进入高炉,并不断富集,导致高炉锌负荷超标,对生产顺利进行和高炉寿命造成危害^[8-9]。此外,由于炼钢粉尘中锌含量远不及传统炼锌原料,回收锌的价值有限,通常也无法作为原料直接供给炼锌企业使用^[10-11]。因此,大部分炼钢粉尘被直接堆弃或填埋,这不仅造成了资源的巨大浪费,也带来了严重的环境负担^[12-14]。如何实现炼钢粉尘的资源化利用一直是钢铁企业亟待解决的重要课题之一。

我国炼钢粉尘中铁含量为 15% ~ 50%, Zn 含量为 3% ~ 15%,表 1 为我国一些钢铁企业炼钢粉尘的化学成分,其中铁和锌含量差别较大,这与炼钢工艺和原料成分有关。图 1 为某钢厂炼钢粉尘的 XRD 分析结果,主要物相有铁氧化物、含铁相、氧化锌(ZnO)和铁酸锌(ZnFe_2O_4),锌主要以 ZnO 和 ZnFe_2O_4 的形式存在^[15]。若炼钢粉尘中的锌能被有

[收稿日期] 2022-06-25 [修订日期] 2022-08-07

[录用日期] 2022-08-09 [出版日期] 2022-12-28

[作者简介] 蒋刘东(1994—),男,重庆梁平人,硕士研究生,从事炼钢粉尘资源化利用的研究。

[通信作者] 杜传明(1988—),男,山东济南人,博士,副教授,硕士生导师,从事冶金固废高效资源化利用的研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(52104326);中央高校基本科研业务费(N2025005)。

[引用格式] 蒋刘东,李萍萍,杜传明,等. 炼钢粉尘中锌分离和回收的研究进展[J]. 中国有色冶金,2022,51(6):81-90.

效分离,回收的锌可替代锌矿用于金属锌的生产,而剩余的含铁矿物可作为原料返回冶金流程再利用。因此,锌的分离是实现炼钢粉尘资源化利用的关键所在。

表 1 国内钢厂炼钢粉尘的化学成分

Table 1 Chemical composition of steelmaking dust in domestic plants wt%

企业名称 (简称)	Fe	Zn	Pb	CaO	SiO ₂	MgO	MnO
沙钢	42.29	6.44	0.36	13.01	2.53	1.30	2.81
南钢	44.98	18.89	0.90	3.35	4.51	—	1.34
宝钢	51.70	3.38	<0.50	7.14	2.80	3.55	—
湘钢	40.67	11.66	0.98	4.73	4.69	1.76	1.68

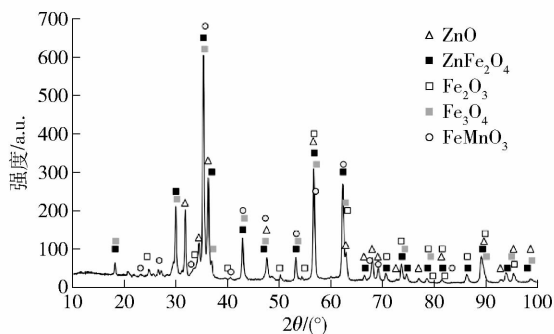


图 1 某钢厂炼钢粉尘 XRD 图

Fig. 1 XRD diagram of steelmaking dust in a steel plant

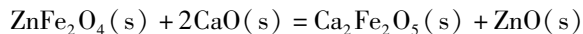
基于各物相物化性质的不同,科研工作者提出了多种方法来分离回收炼钢粉尘中的锌,主要分为火法工艺、湿法工艺和湿法火法联合工艺^[16-20]。本文对近些年来炼钢粉尘中锌分离的最新研究成果以及开发的工艺进行了系统总结和分析。

2 火法工艺

2.1 碳热还原法

关于炼钢粉尘的碳热还原工艺,国内外学者也进行了大量的基础性研究。Omran 等^[21]利用微波加热选择性还原电炉粉尘中的锌。首先将电炉粉尘与石墨混合压制成球,然后在微波炉中加热 20 min,发现锌的回收率随温度的升高而增加,在 1 223 K 时锌的回收率达到 94%,剩余粉尘主要由金属铁和铁酸钙组成。炼钢粉尘中的 ZnO 易被还原,但 ZnFe₂O₄ 结构稳定,难以被分解和还原,导致粉尘中锌和铁的分离不完全。为了解决 ZnFe₂O₄ 还原不彻

底的难题,邬桂婷等^[22]提出了强化 ZnFe₂O₄ 选择性分解的新方法。该方法是将 ZnFe₂O₄ 在 1 023 K 的还原性气氛(CO 浓度 20%)下焙烧,使其分解为 ZnO 和铁氧化物,然后在 CO₂ 气氛下将过还原的氧化亚铁转化为磁性的 Fe₃O₄,以便于后续通过磁选分离铁和锌。许继芳等^[23]采用热力学软件分析了 ZnFe₂O₄ 在 CO 气氛下还原分解的热力学过程,发现控制 CO/(CO + CO₂) 体积比在 0.05 ~ 0.20,温度在 873 ~ 973 K,可实现 ZnFe₂O₄ 的高效分解,并抑制铁氧化物的过还原。LYU 等^[24]研究了添加 CaO 对 ZnFe₂O₄ 还原焙烧的影响,发现在未添加 CaO 时需要较高的 CO 浓度才能将 ZnFe₂O₄ 中的锌彻底还原;添加 CaO 后,发生反应(1),难还原的 ZnFe₂O₄ 转变成铁酸钙和 ZnO,只需较低的 CO 浓度即可将锌还原,锌的还原率可达 80% 以上。Wu 等^[25]研究了 CO 作为还原剂时 ZnFe₂O₄ 在不同温度下的还原行为,发现在 723 ~ 1 123 K 时 ZnFe₂O₄ 分解形成了含锌量较低的尖晶石,锌、铁氧化物在 1 223 K 时完全还原为金属锌和铁。Peng 等^[26]提出了一种分解 ZnFe₂O₄ 的新方法,是将 CO 和氩气混合气作为还原剂,通过还原焙烧将 ZnFe₂O₄ 分解为氧化锌和磁铁矿,在最优条件下,锌和铁的分解率分别为 75.5% 和 25.0%。



(1)

碳热还原法是目前处理炼钢粉尘最常用的方法,其原理是在高温下利用碳或 CO 还原粉尘中的金属氧化物,利用锌沸点低的特性,使还原的锌以蒸气形式挥发进入烟气回收系统,最后得到氧化锌或金属锌,从而实现与固相的有效分离。在碳热还原法中,发展比较成熟的工艺有回转窑工艺和转底炉工艺^[27]。

回转窑工艺是以碳作为还原剂和燃料,回转窑作为反应容器。工业中应用范围最广的是 Waelz 回转窑。Waelz 工艺流程是先将炼钢粉尘与碳和熔剂充分混合,然后将混合料加入回转窑中进行加热,在 1 373 ~ 1 573 K 进行碳热还原,锌等金属氧化物被碳还原,易挥发的锌、铅等金属进入烟气并发生氧化反应,生成的氧化锌通过冷却塔和电集尘器来进行收集,其工艺如图 2 所示。2016 年,马钢投产了一条处理能力为 15 万 t/a 的回转窑脱锌生产线,通过该生产线可得到 ZnO 质量分数为 42% ~ 65% 的粗锌

粉和 ZnO 质量分数低于 1% 的富铁窑渣,经磁选分离后得到副产品铁精粉,选铁后的尾渣可返回水泥厂配料使用。回转窑工艺具有操作简单、技术成熟等特点,但是生产中易发生结圈现象,不利于连续生产。对于锌含量大于 15% 的炼钢粉尘,利用回转窑工艺可回收 90% 以上的锌,但对于锌含量较低的粉尘,锌和铁的回收率均不高^[28]。

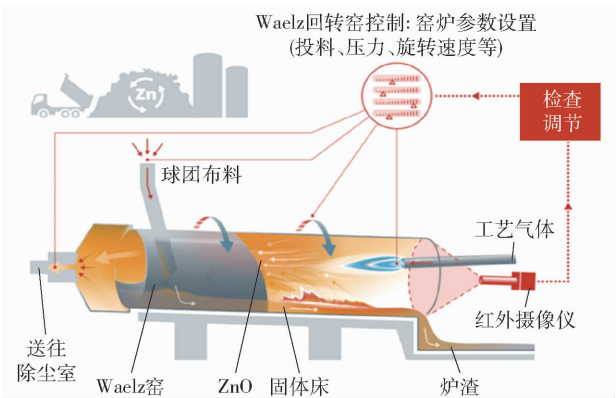


图 2 Waelz 回转窑工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Waelz rotary kiln process

转底炉法的工艺流程如图 3 所示。该工艺是先 将炼钢粉尘、煤粉与黏结剂混匀,并制成粒度均匀、强度好的球团,然后将生球均匀铺在转底炉炉底上,逆着转底炉转动方向加热至还原温度,球团中 ZnO 和 ZnFe₂O₄被碳还原,还原后的金属锌挥发进入烟气中,并被氧化成氧化锌,沉降后被回收^[29]。还原的金属球团从转底炉排出后,经冷却和筛分后,按锌、硫含量

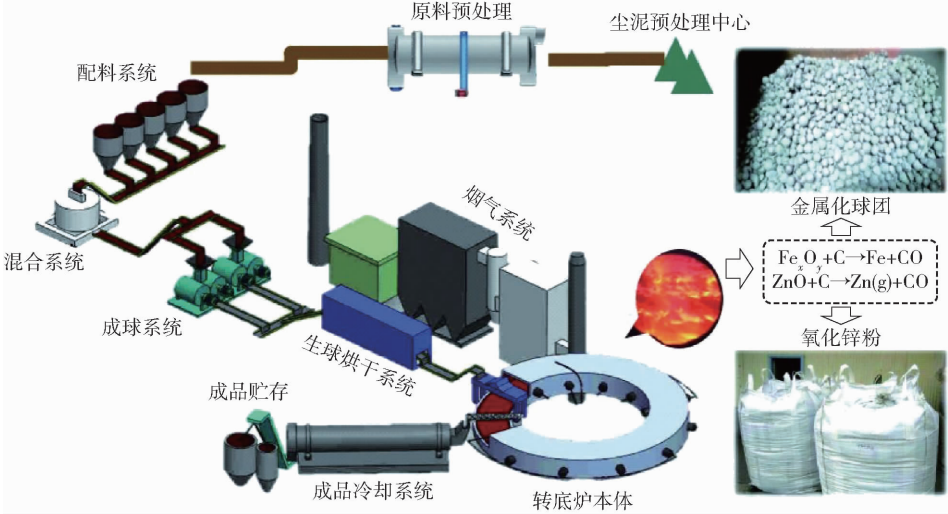


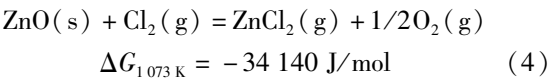
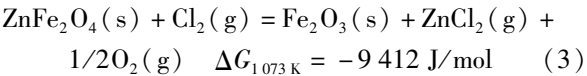
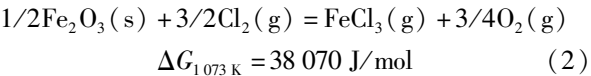
图 3 转底炉工艺示意图

Fig. 3 Schematic diagram of rotary hearth furnace process

供料高炉或转炉等。目前,国内很多钢铁企业已采用转底炉工艺来处理冶金尘泥,取得了良好的效果。2016 年,宝钢湛江钢铁建成了 1 座产能 20 万 t/a 的转底炉,可生产成品金属球约 14 万 t,粗锌粉约 1 万 t,脱锌率大于 85%,金属化率大于 75%,实现含铁粉尘 100% 的回收利用^[30]。转底炉工艺虽然技术成熟,生产效率高,但需要较高的还原温度和大量的还原剂,能耗和一次性投资较大,而且产物基本为粗产品,需要进一步处理才能得到金属锌。

2.2 选择性氯化法

基于炼钢粉尘中各化合物组分在高温下与氯气反应能力的不同,Matsuura 等^[31]提出了利用氯气选择性分离炼钢粉尘中锌的方法。炼钢粉尘与氯气反应如式(2)~(4)所示,在 1 073 K 粉尘中的锌、铅能与氯气反应,分别形成 ZnCl₂和 PbCl₂,而 Fe₂O₃难以被氯化。氯化物沸点较低,在高温下容易挥发,可从固态粉尘中分离。图 4 为 Fe-Zn-Pb-O-Cl 体系在 1 073 K 时的化学势图,可知在高 Cl₂和 O₂分压下,锌和铅以氯化物形式存在,而铁以氧化物形式存在。因此,通过选择性氯化可实现炼钢粉尘中锌和铁的分



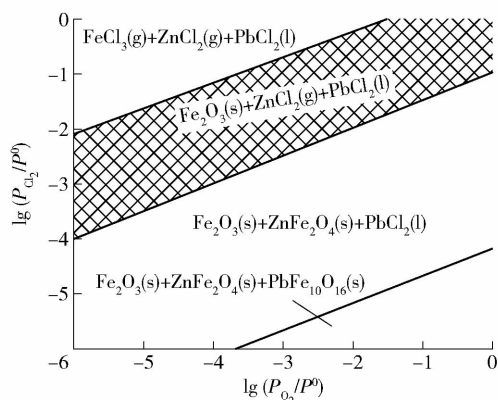


图4 Fe-Zn-Pb-O-Cl体系在1073 K下的化学势图

Fig.4 Chemical potential diagram of Fe-Zn-Pb-O-Cl system at 1073 K

Matsuura 等^[32]研究了 Fe_2O_3 - ZnFe_2O_4 - ZnO - PbO 混合物在 $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ 气氛中的氯化行为,发现在 1073 K 时,氯化速度随着 Cl_2 分压的增加而增大,反应后粉尘中 ZnO 和 PbO 含量分别降至 0.1% 和 0.03%,只有 3% 的铁氧化物被氯化,证明了选择性氯化法的可行性。Sun 等^[33]发现当温度从 923 K 升高至 1073 K,锌和铅的氯化分离速度增加,反应 60 min 后,锌和铅的分离率分别为 98% 和 99%,只有极少量的铁被氯化挥发。选择性氯化后的粉尘主要由 Fe_2O_3 组成,可作为炼铁原料再利用,同时分离得到粗 ZnCl_2 。通过置换反应或蒸馏反应,可将粗 ZnCl_2 中的其他氯化物 (PbCl_2 、 CdCl_2 等) 去除,得到纯 ZnCl_2 。最后通过熔盐电解,纯 ZnCl_2 被分解为高纯金属锌和氯气,氯气可返回氯化反应循环利用,工艺流程如图 5 所示。该工艺可直接回收金属锌,实现含锌炼钢粉尘的资源化利用^[34-35]。

综上所述,火法工艺具有生产效率高、处理能力强、原料来源广泛等优点,但普遍存在能耗高、污染严重、设备投资大等缺点。碳热还原法需要消耗大量的碳,且反应不充分,未能实现能源的有效利用。选择性氯化法需要复杂的工艺和设备,而且产物还需要进一步提纯,导致处理成本较高。

3 湿法工艺

3.1 酸浸法

酸浸原理是通过酸液中 H^+ 离子与炼钢粉尘中 ZnO 和 ZnFe_2O_4 的反应,使锌以离子的形式进入浸

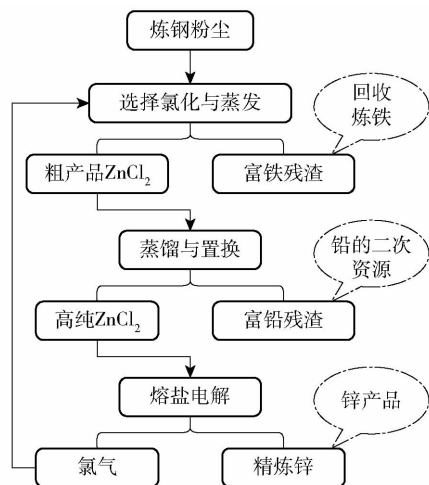
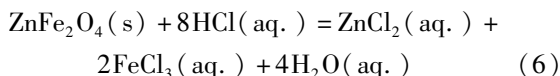
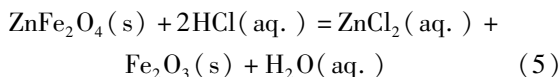


图5 选择性氯化工艺流程简图

Fig.5 Selective chlorination process flow chart

出液,然后净化去除浸出液中的杂质离子,再利用电解从浸出液中沉积金属锌。炼钢粉尘中 ZnO 能在稀酸溶液中溶解,而 ZnFe_2O_4 性质稳定,在常温下几乎不与稀硫酸或稀盐酸反应。为了浸出分离锌,通常采用强酸浸出,在浓盐酸中, ZnFe_2O_4 的溶解反应如式(5)~(6)所示,大量的铁也会同时溶出^[36]。



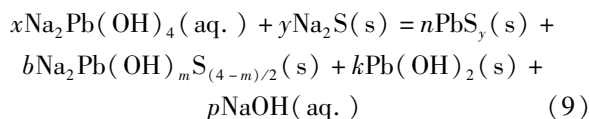
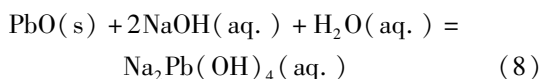
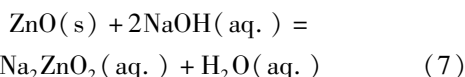
Baik 等^[37]研究发现提高温度和盐酸浓度有利于电炉粉尘中锌的溶出,在 363 K,浓度为 1~2 mol/L 的盐酸溶液中锌的浸出率超过 90%。为了减少铁的溶出,采用了两段浸出法,首先用稀盐酸浸出 ZnO ,剩余难溶的 ZnFe_2O_4 再与高浓度热盐酸反应;浸出后,残渣中的铁以 Fe_2O_3 和 FeOOH 形式存在;利用热酸浸出液再去溶解新粉尘中的 ZnO ,此时 pH 值会升高至 4.0 左右,浸出液中的铁离子发生水解反应并沉淀。通入空气可以加快铁离子的水解过程,该法能够实现锌和铁的分。

当硫酸作为浸出剂时,炼钢粉尘中钙、铅等元素会形成难溶的硫酸盐沉淀,而锌、铁等元素能进入浸出液中,可实现锌和铅的分离。Tsakiridi 等^[38]在 333 K 下利用 3 mol/L H_2SO_4 溶液浸出炼钢粉尘中 80% 的锌。Kukurugya 等^[39]在 333 K、0.1 mol/L 稀 H_2SO_4 溶液中浸出炼钢粉尘,锌的溶出率可达 65%,铁的溶出率仅为 5%。为了促进 ZnFe_2O_4 溶解,Kal-

pakl 等^[40]提出了机械活化法浸出电炉粉尘,球磨转速为 500 r/min 时在 2 mol/L H_2SO_4 溶液中锌和铁的溶出率分别为 94% 和 31%。浸出后,向浸出液中加入 D2EHPA[二-(2-已基己基)磷酸]进行萃取提纯,然后向萃取液中加入草酸得到 ZnC_2O_4 沉淀,通过热分解得到高纯度的 ZnO , 锌的总回收率达到 86%。与盐酸浸出相比,硫酸浸出速率更快,但尾渣中存在硫酸盐,若作为炼铁原料使用会增加硫含量,因此限制了尾渣的再利用。

3.2 碱浸法

ZnO 和 PbO 为两性氧化物,不仅能溶于酸也能溶于碱,而 Fe_2O_3 是难溶于碱性溶液的。因此,可利用碱液来选择性分离炼钢粉尘中的锌。在 NaOH 浸出过程中,粉尘中的锌和铅能够溶解,分别发生反应(7)、(8),而铁残留在尾渣中^[41]。添加 Na_2S 提纯浸出液后(反应式如式(9)所示),得到净化的 Na_2ZnO_2 溶液,再通过电解反应,制得金属锌和碱性溶液。但是,炼钢粉尘中大部分的锌以 ZnFe_2O_4 的形式存在, ZnFe_2O_4 在 NaOH 溶液中的溶解率较低,导致锌回收率不高,而且碱浸净化回收工艺复杂,处理成本较高。为了促进 ZnFe_2O_4 的溶解,通常需要与火法工艺相结合,这将在后面进行详述。



3.3 盐浸法

除了酸浸和碱浸外,铵盐浸出也被用于炼钢粉尘的处理。Ezinex 法^[42]是一种成熟且在工业上应用的铵盐浸出工艺,其原理为:铵根离子与 ZnO 反应生成络合物(反应式(10))进入溶液,但不与铁氧化物反应。工艺步骤包括浸出、渣分离、净化、电解。与酸浸和碱浸相比,铵盐浸出对锌的选择性更高,但对 ZnFe_2O_4 的浸出率不高。Rodriguez 等^[43]提出了一种混合铵盐处理炼钢粉尘的新方法,工艺流程如图 6 所示。因为 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 对锌的选择性更好,且不会产生硫酸盐和氯化物杂质,因此该混合液被选为浸出剂。在最优浸出条件下,锌的浸出率达到 81%,而铁浸出率仅为 1.3%。浸出后,通入空气

将浸出液中的 Fe^{2+} 氧化,促进其水解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,实现铁和锌的分离。最后,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液沉淀 Zn^{2+} , 得到高品质 ZnS 。

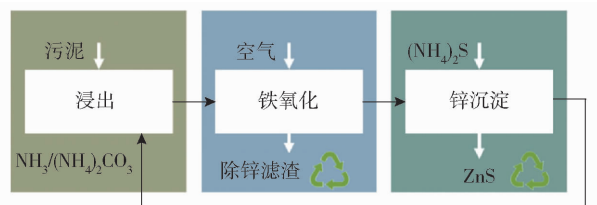
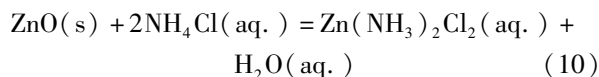
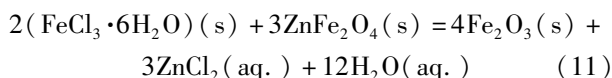


图 6 $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浸出工艺流程简图

Fig. 6 Flow chart of $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ leaching process

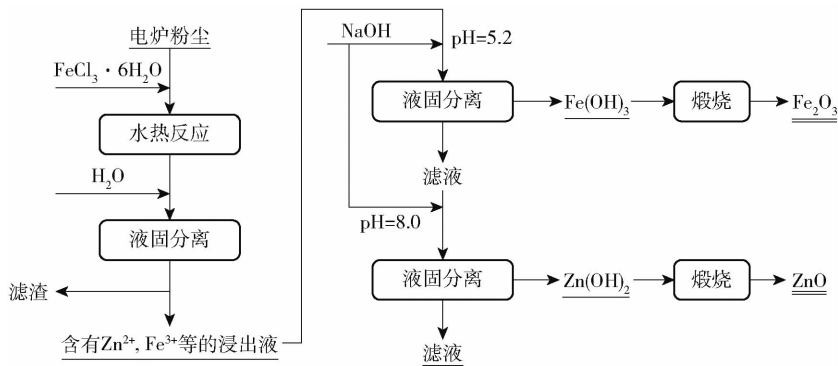
Wang 等^[44]利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浸出纯 ZnFe_2O_4 中的锌,反应如式(11)所示。首先将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 ZnFe_2O_4 混合加热至 423 ~ 473 K,电炉粉尘中锌的浸出率可达 94.5%。然后加水过滤分离,向滤液中加入 NaOH 溶液调节 pH 以促使锌、铁分离,最后将分离得到的氢氧化铁和氢氧化锌煅烧,得到高纯度的氧化铁和氧化锌,其工艺流程如图 7 所示。该方法很好实现锌、铁分离且产物纯度高,但工艺流程复杂,反应时间较长且滤液未循环利用,造成了资源浪费。



与火法工艺相比,湿法工艺具有能耗低、投资少等优点,但存在工艺流程复杂、设备要求高、耗酸大、易产生二次污染、对原料适应性窄等问题。直接酸浸也会造成粉尘中其他元素的溶出,给后续锌的分离和提纯带来困难。直接碱浸需要较长的反应时间,且碱浸浓度过高会增加溶液的黏性,降低反应速率。盐浸法需要较高的温度,且后续分离、提纯工序较长,经济效益不如直接碱浸和酸浸。

4 火法湿法联合工艺

ZnFe_2O_4 性质稳定,很难被直接还原和浸出,为了提高锌的回收率,国内外学者提出了高温焙烧与湿法浸出相结合的方法来处理炼钢粉尘。首先通过高温焙烧破坏 ZnFe_2O_4 的结构,形成易溶于酸碱的 ZnO ,然后通过浸出回收锌。主要工艺有还原焙烧-浸出工艺、 NaOH 焙烧-浸出工艺和 CaO 改质焙烧—

图7 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浸出工艺流程简图Fig. 7 Flowchart of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ leaching process

浸出工艺。

4.1 还原焙烧-浸出法

Yu 等^[45]采用了选择性还原-酸浸方法来分离 ZnFe_2O_4 中的锌和铁。在温度 973 ~ 1 023 K、CO 体积分数 6%、CO/(CO + CO₂) 体积比为 30% 的条件下煅烧, 可将 ZnFe_2O_4 还原为 Fe_3O_4 和 ZnO。酸浸中, 还原焙烧粉尘中锌的溶出率可达到 70%, 而铁的溶出率为 18.4%, 证明了该方法能分离 ZnFe_2O_4 中的锌。

氧化锌在 ChCl -urea 低共熔溶剂具有较高的溶解度, 而铁氧化物在其中难于溶解。基于此, 杨莹等^[46]提出了 ChCl -urea 低共熔溶剂型离子液体选择性浸出炼钢粉尘中锌的方法。首先在 973 K 下还原焙烧粉尘, 将 ZnFe_2O_4 分解为铁氧化物和 ZnO, 然后使用 ChCl -urea 离子液体浸出还原焙烧产物, 浸出液经恒压电沉积, 得到均匀致密且锌含量较高的沉积层, 实现锌的回收, 但是该工艺的回收率较低, 而且浸出剂成本较高, 经济效益不高。

4.2 NaOH 焙烧-浸出法

Zhao 等^[47]研究了 ZnFe_2O_4 与 NaOH 的熔融反应, 发现 ZnFe_2O_4 直接与氢氧化钠反应后, 在碱性浸出液中锌的溶出率为 75% ~ 80%。在熔融反应前先用水或稀 NaOH 溶液水解 ZnFe_2O_4 , 锌的回收率可提高至 90% 以上。

Halli 等^[48-50]系统研究了利用 NaOH 焙烧分解炼钢粉尘中的 ZnFe_2O_4 , 焙烧后 ZnFe_2O_4 转化为 Na_2ZnO_2 和 NaFeO_2 , 反应见式 (12)。在此基础上, 提出了回收电炉粉尘中锌的新工艺, 如图 8 所示。首先将电炉粉尘与 NaOH 混合并进行焙烧, 然后用柠檬酸选择性浸出焙烧产物, 锌的溶出率可达

100%, 而铁的溶出率低于 10%。过滤分离后, 得到的滤渣可作为炼铁原料再利用。对于滤液, 先加入硫酸沉淀 Pb^{2+} , 得到的 PbSO_4 可作为铅冶炼的原料。然后, 向净化后的滤液中加入 D2EHPA 溶剂来富集锌离子。最后, 通过电解溶液, 得到金属锌和硫酸溶液。

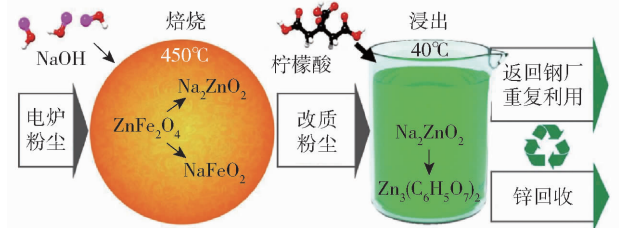
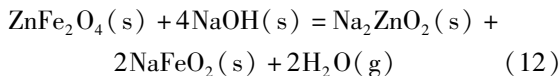


图8 柠檬酸浸出工艺流程简图

Fig. 8 Flow chart of citric acid leaching process

4.3 CaO 改质焙烧-浸出法

为了提高锌的回收率, Chairaksa-Fujimoto 等^[51]研究了利用 CaO 改质置换 ZnFe_2O_4 中的 ZnO。当添加的 CaO 与粉尘中 Fe_2O_3 的摩尔比大于 1.1 时, 在温度 1 173 K 加热 1 h 可将粉尘中的 ZnFe_2O_4 转化为 ZnO 和铁酸二钙 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), 发生反应 (1)。CaO 改质后, 电炉粉尘中的锌主要以 ZnO 的形式存在, 有利于锌和铁的分离。因此, Itoh 等^[52]提出了利用 CaO 改质和磁选来分离电炉粉尘中 ZnO 的新方法, 研究发现在强磁场下 CaO 改质粉尘中的 ZnO 能与 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 分离, 但是分离率较低, 不利于后续锌的回收。

因 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在弱酸性溶液中的溶解度较低,

Chairaksa-Fujimoto 等^[53]在 CaO 改质的基础上,提出了氯化铵选择性浸出法。首先,向 Zn 含量为 23.6% 的电炉粉尘中加入充足的 CaO 煅烧,然后在 2 mol/L 的 NH_4Cl 溶液中浸出改质后的粉尘。在温度为 343 K 和固液比为 1:300 的条件下,改质粉尘中大部分的锌被溶解,而铁几乎不溶,钙的溶出率只有 20% 左右。过滤分离后,残渣中主要含有 Fe_2O_3 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 可作为一种优良的冶金熔剂返回烧结再利用。浸出液中主要含有 Zn^{2+} , 并且杂质元素含量较少,因此可通过电解从该溶液中提取金属锌。基于这些研究结果,日本东北大学 Nagasaka 团队提出了一种电炉粉尘中锌回收的新工艺,流程如图 9 所示。

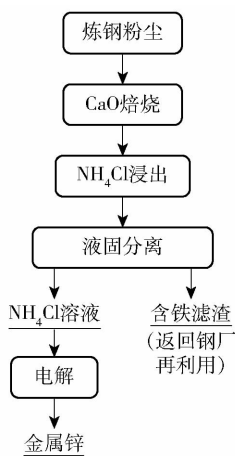


图 9 CaO 改质电炉粉尘的浸出工艺流程简图

Fig. 9 Flow chart of leaching of EAF dust by CaO modification

为了进一步抑制电炉粉尘中钙和铁的溶解, Chairaksa-Fujimoto^[54]研究了 CaO 改质粉尘在碱性溶液中的溶出行为,发现在 2 mol/L NaOH 溶液中锌能够全部溶解,而铁和钙难溶解。浸出后,改质粉尘中的钙和铁能全部保留在尾渣中,提高了其利用价值。虽然 CaO 改质-碱浸法能有效分离电炉粉尘中的锌,但需要消耗大量的 NaOH 溶液,而且高碱性的溶液还要进一步处理,才能用于电解提锌。

火法湿法联合工艺虽然在焙烧过程中需要一定的能耗,但能彻底重构铁酸锌,将其转换为氧化锌,实现低浓度酸浸或碱浸,且部分焙烧工艺不需要碳热还原反应,符合低碳冶金的发展趋势。其中, CaO 改质焙烧碱浸法中铁、钙浸出率几乎为零,不需要提纯即可实现锌资源的回收利用,具有广阔的应用前

景,是未来炼钢粉尘资源化利用的方向之一。

5 结论与展望

炼钢粉尘中锌的主要以铁酸锌 (ZnFe_2O_4) 形式存在,因其性质稳定,给锌资源的回收利用带来了困难。目前,分离回收炼钢粉尘中锌的方法主要有火法工艺、湿法工艺和火法湿法联合工艺。

火法工艺具有生产效率高、原料适应性广等优点,但能耗较高。目前,钢铁企业回收炼钢粉尘主要采用碳热还原法,需要消耗大量的碳与能源,随着国家节能环保压力的增大,钢铁企业加快炼钢粉尘处理技术的升级,进行工艺创新、推动钢厂可持续发展已势在必行。

湿法工艺具有能耗低、投资少等优点,但普遍存在工艺流程复杂、锌回收效率低、设备腐蚀严重、易产生二次污染等问题。直接酸浸和碱浸需要高浓度的酸和碱,而且产生的废液属于危废,难以处理,不利于大规模生产;铵盐浸出会产生废气,易造成环境污染。湿法工艺回收炼钢粉尘中锌经济性和环境性较差,不适合单独使用。

相比之下,火法湿法联合工艺,只需要简单焙烧处理,就避免能源过度消耗,且无废气产生;此外,所用浸出液浓度较低,且锌的选择性浸出效果好,应用前景广阔。

综上所述,建议先对钢渣粉尘进行氧化钙焙烧重构,再根据各物质溶解度的差异,选择合适、经济的浸出工艺,在不引入二次污染的前提下,实现铁、锌分离。这样既降低了能源消耗,也实现了固废资源的循环利用。

[参考文献]

- [1] 郭天立, 未立清. 二次锌资源回收行业的发展方向分析[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(6): 56-59.
GUO Tianli, WEI Liqing. Development direction of the recycling industry of secondary zinc resources[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(6): 56-59.
- [2] 郝阳, 彭锋, 李晋岩, 等. 我国炼钢固废利用现状与发展趋势[J]. 中国钢铁业, 2020(3): 34-38.
HAO Yang, PENG Feng, LI Jinyan, et al. China's status quo and development trend of utilization of steelmaking solid waste[J]. China Steel, 2020(3): 34-38.
- [3] 郭玉华, 张春霞, 上官方钦, 等. 中国废旧镀锌钢板中的锌资源量[J]. 钢铁, 2014, 49(2): 69-73.
GUO Yuhua, ZHANG Chunxia, SHANGGUAN Fangqin, et al. Zinc resources in scrap galvanized steel sheet in China[J]. Iron &

- Steel, 2014, 49(2):69-73.
- [4] 代涛,于汶加. 中国未来铅锌资源安全形势分析[J]. 矿业研究与开发, 2013,33(3):116-121.
DAI Tao, YU Wenjia. Analysis on security situation of China's lead-zinc resources in the future[J]. Mining Research and Development, 2013,33(3):116-121.
- [5] 石升友, 马爱元, 李国江,等. 锌冶金固废渣综合利用现状研究[J]. 世界有色金属, 2019(13):7-8.
SHI Shengyou, MA Aiyuan, LI Guojiang, et al. Research on comprehensive utilization status of zinc metallurgical solid waste slag[J]. World Nonferrous Metals, 2019(13):7-8.
- [6] 杜传明,于耀辉,袁磊,等. 利用选择性浸出和沉淀从高磷钢渣中提取磷[J]. 钢铁研究学报,2020(7):571-576.
DU Chuanming, YU Yaohui, YUAN Lei, et al. Extraction of phosphorus from high-P2O5 steelmaking slag using selective leaching and precipitation[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2020(7):571-576.
- [7] 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.
ZHANG Jianliang, LI Yang, YUAN Xiang, et al. Present situation and prospect of dust treatment in Chinese iron and steel enterprises[J]. Iron & Steel, 2018, 53(6):1-10.
- [8] 张伟,赵德胜,刘宝奎,等. 工业化含锌粉尘处理技术现状及分析[J]. 鞍钢技术, 2018(2):10-15.
ZHANG Wei, ZHAO Desheng, LIU Baokui, et al. Analysis on technology for treating zinc-bearing dust by industrialization and current situation of the technology[J]. Angang Technology, 2018(2):10-15.
- [9] 张寒霜. 从废镀锌板炼钢粉尘中回收锌的工艺研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2011:10-15.
ZHANG Hanshuang. Recycle zinc process of dust from electric arc furnace useless galvanized steel[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metals Research Institute, 2011:10-15.
- [10] 杨金林,刘继光,肖汉新,等. 锌冶金中铁酸锌研究概述[J]. 矿产综合利用, 2017(6):13-19.
YANG Jinlin, LIU Jiguang, XIAO Hanxin, et al. Overview of study of zinc ferrite in zinc metallurgy[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(6):13-19.
- [11] 罗晔. 国外电炉炼钢粉尘火法处理技术的研发进展[J]. 冶金管理, 2019(8):50-56.
LUO Ye. Research and development progress of pyrometallurgical treatment technology of EAF steelmaking dust abroad[J]. China Steel Focus, 2019(8):50-56.
- [12] 李圣辉. 含锌铅电炉粉尘微波直接还原工艺及机理研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2012:3-10.
LI Shenghui. Study on direct reduction process and mechanism of dust of EAF containing zinc and lead by microwave[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2012:3-10.
- [13] 李京社, 朱经涛, 杨宏博, 等. 中国电炉炼钢粉尘处理现状[J]. 河南冶金, 2011,19(4):1-4.
LI Jingshe, ZHU Jingtao, YANG Hongbo, et al. Statues on the treatment of EAF dust in China[J]. Henan Metallurgy, 2011, 19(4):1-4.
- [14] 赵鹏飞. 再生锌综合回收工艺的研究现状及进展[J]. 中国有色冶金,2021,50(4):60-63.
ZHAO Pengfei. Status quo and progress of study on secondary zinc comprehensive recovery process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021,50(4):60-63.
- [15] SUETENS T, GUO M, VAN ACKER K, et al. Formation of the ZnFe2O4 phase in an electric arc furnace off-gas treatment system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287:180-187.
- [16] 王会刚. 含锌电炉粉尘锌的高效选择性提取及有价金属元素综合利用基础研究[D]. 北京:北京科技大学, 2018:10-18.
WANG Huigang. Fundamental study on the efficient selective extraction of zinc and comprehensive utilization of valuable metallic elements from zinc-containing electric arc furnace dust[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018:10-18.
- [17] 尚海霞, 李海铭, 魏汝飞, 等. 钢铁尘泥的利用技术现状及展望[J]. 钢铁, 2019, 54(3):9-17.
SHANG Haixia, LI Haiming, WEI Rufe, et al. Present situation and prospect of iron and steel dust and sludge utilization technology[J]. Iron & Steel, 2019, 54(3):9-17.
- [18] 李洋,张建良,袁襄,等. 电炉粉尘锌元素回收利用基础分析[J]. 中国冶金, 2018, 28(11):16-24.
LI Yang, ZHANG Jianliang, YUAN Xiang, et al. Basic analysis on recovery and utilization of zinc in EAF dust[J]. China Metallurgy, 2018, 28(11):16-24.
- [19] 常凤. 基于机械活化法的钢铁厂粉尘成型及还原强化基础研究[D]. 北京:北京科技大学, 2018:16-19.
CHANG Feng. Basic research on molding and reduction reinforcement of iron-bearing dust from steel plant based on mechanical activation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018:16-19.
- [20] 李威,谭炳富,栗克建,等. 钢铁厂含锌固废资源循环利用研究现状及发展态势[J]. 有色冶金节能,2021,37(1):8-12.
LI Wei, TAN Bingfu, LI Kejian, et al. Research status and development trend of Zinc-Containing solid waste recycling in iron and steel plants[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2021, 37(1):8-12.
- [21] OMRAN M, FABRITIUS T, HEIKKINEN E. Selective zinc removal from electric arc furnace (EAF) dust by using microwave heating[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5(3):331-340.
- [22] 郭桂婷,刘维,韩俊伟,等. 铁酸锌还原-氧化选择性分解行为研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1):80-84.
WU Guiting, LIU Wei, HAN Junwei, et al. Selective decomposition behavior of zinc ferrite by reduction and oxidation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(1):80-84.

- [23] 许继芳, 杨莹, 郭恒睿, 等. CO 还原气氛下铁酸锌选择性分解过程研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 86–90.
XU Jifang, YANG Ying, GUO Hengrui, et al. Selective decomposition process of zinc ferrite in CO reducing atmosphere[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(1): 86–90.
- [24] LYU W, GAN M, FAN X, 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.
- [25] WU C, CHANG F, CHEN W S, et al. Reduction behavior of zinc ferrite in EAF dust recycling with CO gas as a reducing agent[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 143: 208–213.
- [26] PENG N, PENG B, CHAI L, et al. Decomposition of zinc ferrite in zinc leaching residue by reduction roasting[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 705–714.
- [27] STEWART D J C, BARRON A R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust-A review of best available technology[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 157: 104746.
- [28] 王超, 郭宇峰, 杨凌志, 等. 含锌渣尘中有价金属回收利用现状与研究进展[J]. 金属矿山, 2019(3): 21–29.
WANG Chao, GUO Yufeng, YANG Lingzhi, et al. Situation and Research development of recovery valuable metals in zinc dust and residue[J]. Metal Mine, 2019(3): 21–29.
- [29] 杨春善, 任明欣. 日照钢铁固废尘泥处理实践[J]. 钢铁, 2019, 54(4): 83–91.
YANG Chunshan, REN Mingxin. Practice of waste dust mud treatment in Rizhao Steel[J]. Iron & Steel, 2019, 54(4): 83–91.
- [30] 谢学荣, 鲁健, 汪磐石. 宝钢污泥粉尘资源综合利用技术[J]. 宝钢技术, 2019(3): 7–10.
XIE Xuerong, LU Jian, WANG Panshi. Baosteel comprehensive utilization technology of sludge and dust resources[J]. Baosteel Technology, 2019(3): 7–10.
- [31] MATSUURA H, HAMANO T, TSUKIHASHI F. Removal of Zn and Pb from Fe_2O_3 - ZnFe_2O_4 - ZnO - PbO mixture by selective chlorination and evaporation reactions[J]. ISIJ International, 2006, 46(8): 1113–1119.
- [32] MATSUURA H, HAMANO T, TSUKIHASHI F. Chlorination kinetics of ZnFe_2O_4 with $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ gas[J]. Materials Transactions, 2006, 47(10): 2524–2532.
- [33] SUN G, MATSUURA H, TSUKIHASHI F. Influence of temperature on the selective chlorination and evaporation reactions of Zn and Pb in EAF dust[J]. Materials Transactions, 2017, 58(1): 59–64.
- [34] KAMIMURA G, YOSHIYAMA K, MATSUURA H. Development of novel recycling process for zinc-bearing steelmaking dust[C]. Proceedings of 2018 China Symposium on Sustainable Steelmaking Technology (CSST2018), 2018: 798–801.
- [35] DEVILEE R A, VAN SANDWIJK A, REUTER M A. Selective removal of iron contaminations from zinc-chloride melts by cementation with zinc[J]. Metallurgical and Materials Transactions. B, 1999, 30(4): 607–611.
- [36] KAYA M, HUSSAINI S, KURSUNOGLU S. Critical review on secondary zinc resources and their recycling technologies[J]. Hydrometallurgy, 2020, 195: 105362.
- [37] BAIK D S, FRAY D J. Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of zinc and regeneration of electrolyte[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2000, 109(3): 121–128.
- [38] TSAKIRIDIS P E, OUSTADAKIS P, KATSIAPIS A, et al. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1–3): 8–14.
- [39] KUKURUGYA F, VINDT T, HAVLÍK T. Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects[J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 20–32.
- [40] KALPAKLI A O, CAYMAZ M, ILHAN S, et al. Recovery of Zn as ZnO from steelmaking waste materials by mechanochemical leaching, solvent extraction, precipitation, and thermal decomposition route[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(1): 277–290.
- [41] DUTRA A J B, PAIVA P R P, TAVARES L M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(5): 478–485.
- [42] 彭兵, 张传福, 彭及, 等. 电弧炉粉尘的治理[J]. 矿产综合利用, 2000(4): 33–37.
PENG Bin, ZHANG Chuanfu, PENG Ji, et al. Treatment of electric arc furnace dust[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2000(4): 3–37.
- [43] RODRIGUEZ N R, GIJSEMANS L, BUSSÉ J, et al. Selective removal of zinc from BOF sludge by leaching with mixtures of ammonia and ammonium carbonate[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2020, 6(4): 680–690.
- [44] WANG H G, LI Y, GAO J, et al. A novel hydrothermal method for zinc extraction and separation from zinc ferrite and electric arc furnace dust[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(2): 146–155.
- [45] YU G, PENG N, ZHOU L, et al. Selective reduction process of zinc ferrite and its application in treatment of zinc leaching residues[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8): 2744–2752.
- [46] 杨莹. 电炉粉尘选择性还原-浸出提取锌的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2019: 42–48.
YANG Ying. Study on selective reduction-leaching of Zn from EAF dust[D]. Suzhou: Suzhou University, 2019: 42–48.
- [47] ZHAO Y C, STANFORTH R. Extraction of zinc from zinc fer-

- rites by fusion with caustic soda [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(13):1417–1421.
- [48] HALLI P, HAMUYUNI J, REVITZER H, et al. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164:265–276.
- [49] HALLI P, HAMUYUNI J, LEIKOLA M, et al. Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching [J]. Minerals Engineering, 2018, 124:1–9.
- [50] HALLI P, AGARWAL V, PARTINEN J, et al. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236:116264.
- [51] CHAIRAKSA-FUJIMOTO R, INOUE Y, UMEDA N, et al. New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(8):788–797.
- [52] ITOH S, TSUBONE A, MATSUBAE Y, OKOYAMA K, et al. New EAF dust treatment process with the aid of strong magnetic field [J]. ISIJ International, 2008, 48(10):1339–1344.
- [53] MIKI T, CHAIRAKSA-FUJIMOTO R, MARUYAMA K, et al. Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302:90–96.
- [54] 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.

Research development of zinc separation and recovery from steelmaking dust

JIANG Liu-dong¹, LI Ping-ping², DU Chuan-ming¹, YU Jing-kun¹

(1. Metallurgy School, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Beijing Shougang Co., Ltd., Tangshan 063009, China)

Abstract: Zinc is a significant nonferrous metal, but the global zinc resource can't support the future demand for zinc. Hence, the recovery of zinc from industrial solid wastes becomes an important method to resolve the shortage of zinc. The steelmaking dust has a high content of Fe and Zn. If zinc can be effectively separated from the steelmaking dust, the recovered zinc can be a zinc resource and the remained Fe can be recycled in the metallurgical process. Most of the zinc in the steelmaking dust exists in the form of ZnO and ZnFe₂O₄. Since ZnFe₂O₄ is stable, it is difficult to separate and recover zinc from the steelmaking dust. Based on the difference in physicochemical properties of various phases and compounds, many methods of zinc recovery from the steelmaking dust have been proposed by Chinese and foreign scholars, including pyrometallurgical process, hydrometallurgical process, and a hydrometallurgical-pyrometallurgical combined process. In this paper, the principles and characteristics of each method were summarized, the new techniques and research development of the combined process were highlighted and the advantages and disadvantages of these methods were discussed. Finally, the future development of resource recycling of the steelmaking dust was analyzed.

Key words: steelmaking dust; zinc separation; zinc recovery; carbothermic reduction; ZnFe₂O₄; combined process of pyrometallurgy and hydrometallurgy; calcium oxide roasting reconstruction