

## 冶炼工艺

引文格式: 苟海鹏, 李明川, 党辉, 等. 侧吹熔炼处理含锌粉尘脱氟氯工艺技术研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 79-87.

GOU Haipeng, LI Mingchuan, DANG Hui, et al. Research on defluorination and dechlorination technology of zinc-containing dust treated by side-blowing smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 79-87.

# 侧吹熔炼处理含锌粉尘脱氟氯工艺技术研究

苟海鹏, 李明川, 党辉, 祁永峰, 陈奎元, 陈学刚, 许良, 陈宋璇

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 本文利用侧吹熔炼工艺对含锌粉尘开展熔融脱氟氯工艺研究, 利用热力学软件 FactSage 计算得到了四元  $ZnO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2$  渣型, 并进一步考察了冶炼温度对侧吹熔炼渣黏度和流动性的影响。通过对冶炼产物中关键元素进行分析检测, 得到了侧吹熔炼工艺条件下 Zn、Pb、F、Cl、Ag 等关键元素的分布及走向。试验结果表明, 在采用喷吹天然气供热、铁硅比 ( $Fe/SiO_2$ ) 为 1、钙硅比 ( $CaO/SiO_2$ ) 为 0.5 条件下, 当冶炼温度高于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 熔渣熔化效果良好; 当冶炼温度低于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 熔渣熔化效果较差。侧吹熔炼工艺处理含锌烟灰得到冶炼渣的主要物相是  $Ca_2ZnSi_2O_7$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Zn_2SiO_4$  和  $ZnFe_2O_4$ , 侧吹烟尘的主要物相是  $ZnO$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$  和  $K_2ZnCl_4$ 。经侧吹熔炼工艺处理后, 熔渣中氟元素含量可降低至 0.057%, 原料中氟元素的脱除率超过 85%; 熔渣中氯元素含量可降低至 0.0091%, 原料中氯元素的脱除率超过 99%。本文利用  $0.28\text{ m}^2$  侧吹炉扩试装置初步验证了侧吹熔炼工艺处理含锌粉尘的可行性, 为国内外企业在双碳减排战略目标下提供了处理含锌粉尘脱氟氯的新思路。

[关键词] 侧吹熔炼; 含锌粉尘; 脱氟; 脱氯; 相图; 元素平衡计算

[中图分类号] TF813; TF803.11 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0079-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.009

## 0 引言

近十几年来, 我国的钢铁工业迅猛发展, 粗钢产量快速增加, 占全球粗钢产量的比例超 50%, 常年位居世界第一。钢铁行业是一个高消耗、高污染行业, 钢铁生产流程中产生的冶金粉尘是主要的污染源之一, 粉尘总量一般为钢产量的 8%~12%<sup>[1]</sup>。以 2023 年为例, 我国的粗钢产量达到了 10.19 亿 t, 以粉尘总量为钢产量的 8% 粗略估算, 2023 年全国

钢铁企业粉尘总量达到了 8152 万 t。钢铁企业产出的冶金粉尘根据其来源的不同可以分为烧结粉尘、高炉粉尘、转炉粉尘、电炉粉尘及轧钢铁皮等, 其中高炉粉尘、转炉粉尘、电炉粉尘属于主要的含锌粉尘, 含锌粉尘量约占粉尘总量的 20%~30%<sup>[2]</sup>。不同工艺环节产出的含锌粉尘的理化性质并不相同, 烟尘中锌的含量波动范围很大, 成分差别显著。一般来说, 含锌粉尘中锌含量为 0.5%~40%, 铁含量为 20%~30%, 碳含量为 0.5%~30%。由于电炉炼钢过程中会加入镀锌废钢, 冶炼过程中锌几乎全部气化进入烟尘, 造成电炉粉尘中锌含量明显高于高炉粉尘和转炉粉尘。除此之外, 由于废钢材大多数都涂有防腐涂料, 防腐涂料中含有一定的氟元素和氯元素, 氟、氯元素在冶炼过程中也会挥发进入烟尘<sup>[3]</sup>。随着我国工业进程的加快, 我国废钢的使用

[收稿日期] 2024-08-12

[第一作者] 苟海鹏 (1989—), 男, 高级工程师, 山东省东营人, 博士, 高级工程师, 主要从事有色金属冶金方面的机理研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划“超大型及强化冶金特种设备研制及应用”(2023YFC2908000); 云南省科技厅重大科技专项计划“多金属冶炼低碳节能及二次资源综合回收利用关键技术研究”(202302AB080014)。

量逐年提高,钢铁工业大规模应用废钢铁的时代已经到来。钢铁冶炼由传统的长流程向短流程转变,电炉炼钢的比例不断增加,电炉粉尘的产量和其中的锌含量也将不断提高<sup>[4]</sup>。因此,研究含锌粉尘的高效回收利用,不但可以使二次锌资源得到充分再利用,还会减轻含锌粉尘对环境造成的危害。

目前,国内外不少研究单位针对含锌粉尘的处理开展了大量基础理论研究和工艺试验研究,主要采用回转窑工艺、转底炉工艺等火法冶炼工艺实现含锌粉尘的资源化回收<sup>[5-9]</sup>。回转窑工艺和转底炉工艺主要是利用碳和烟灰中的氧化锌、氧化铁等物质发生氧化还原反应,将锌富集到烟尘中进行回收,产出的直接还原铁炉渣可以进一步磁选或作为富铁原料直接投入高炉或转炉使用。罗宝龙等<sup>[10]</sup>通过调研国内回转窑协同处理钢铁厂烟灰等固废现状发现,该工艺虽然投资低,但是生产过程中会频繁发生窑内结圈或板结现象,结圈或板结会造成回转窑的有效截面积缩小、物料流动性变差、作业率降低等问题。转底炉工艺具有对原料要求低、处理成本低、脱锌率高等优点,但其高温区容易黏结物料,烟气系统也会出现黏结堵塞、板结等现象,转底炉的热利用效率和生产效率还需要进一步提升<sup>[11]</sup>。

侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术 (Side-Submerged

Combustion Smelting Process, SSC 技术)是由中国恩菲工程技术有限公司开发的具有自主知识产权的一种强化熔池熔炼技术。该技术具有富氧浓度高、热利用率高、作业率高、有价金属综合回收率高等优点,目前被广泛应用于有色金属冶炼领域、固体废弃物无害化处理等领域<sup>[12-13]</sup>。

本研究利用 0.28 m<sup>2</sup> 的侧吹炉装置开展侧吹熔炼扩试研究工作,以钢厂含锌烟灰固废为原料资源化其中的有价金属,同时脱除熔渣中的氟、氯元素。试验的目的是分析熔炼过程物料转化机理,并根据熔炼渣和侧吹烟尘中关键元素的分析检测结果,对侧吹熔炼工艺中的主要元素分布及走向进行计算和分析。

### 1 试验介绍

#### 1.1 试验原料及辅料成分分析

试验所用的原料为云南某钢厂提供的含锌烟灰,其主要成分如表 1 所示。含锌烟灰中氧化锌含量为 37.88%,氧化铁含量为 19.01%,氧化钙含量为 5.97%,二氧化硅含量为 3.18%,氯含量为 8.63%,氟含量为 0.42%,钾含量为 3.98%,钠含量为 2.79%。由图 1 所示的 X 射线衍射 (XRD) 图谱可知,含锌烟灰的主要物相由 ZnO、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> 和 NaCl 等组成。

表 1 含锌烟尘主要成分分析结果(质量比)

Table 1 Analysis results of main components of zinc-containing dust(mass ratio)								%
成分	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	PbO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
含量	37.88	19.01	0.85	1.15	5.97	3.18	1.26	3.99
成分	MnO	Cl	F	K	Na	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	Other
含量	3.53	8.63	0.42	3.98	2.79	0.007	0.003 3	7.349 7

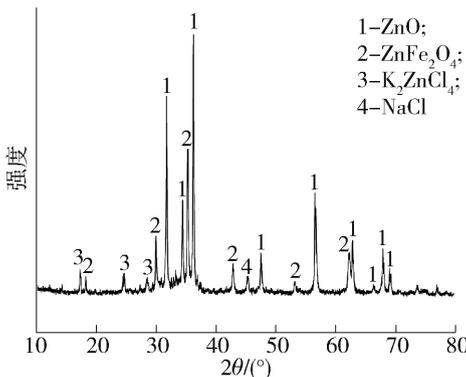


图 1 含锌烟尘 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of zinc-containing dust

试验用辅料包括赤铁矿、石英和石灰,辅料用于调配渣型,各个辅料的主要成分见表 2-4。

表 2 赤铁矿成分分析结果(质量比)

Table 2 Results of hematite composition analysis(mass ratio)									%
成分	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	H <sub>2</sub> O	其他
含量	1.61	72.56	0.85	0.29	0.12	0.43	3.97	8.49	11.68

#### 1.2 含锌烟灰综合回收工艺流程

含锌烟灰的综合回收工艺流程见图 2,本研究主要探讨侧吹炉工艺部分的熔炼机理及物料平衡。

表 3 石英成分分析结果(质量比)

Table 3 Results of quartz composition analysis (mass ratio) %

成分	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其他
含量	96.0	0.13	2.36	0.17	0.30	1.04

表 4 石灰成分分析结果(质量比)

Table 4 Results of lime composition analysis (mass ratio) %

成分	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其他
含量	85.807	7.216	2.02	0.837	1.51	0.477	2.133

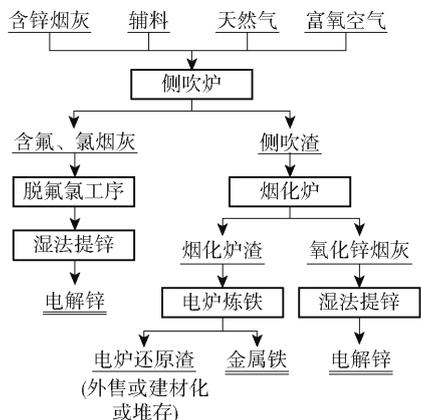


图 2 含锌烟灰综合回收工艺流程图

Fig. 2 Flowchart of comprehensive recovery process of zinc-containing dust

1.3 试验设备及操作流程

扩试试验装置的设备示意图如图 3 所示,侧吹炉炉膛面积为 0.28 m<sup>2</sup>,炉膛高度为 1.5 m,侧吹喷枪高度为 150 mm。混合物料由料仓经移动胶带输送机输送后从侧吹炉加料口加入炉内,经侧吹熔炼后产出含锌冶炼渣、烟尘及烟气,冶炼渣通过烧口放渣的形式排入渣包中,烟尘及烟气由侧吹炉烟气出口排出。烟尘及烟气经水冷烟道冷却降温至 250 ℃ 以下进入高温布袋收尘器,烟尘由布袋收尘器捕集,烟气经碱吸收处理后达标排放。熔炼过程中,天然气由侧吹喷枪外通道喷入炉内,富氧空气由侧吹喷枪内通道喷入炉内。此外,该侧吹熔炼装置还配备 200 kVA 双电极供热系统,可实现电极辅助供热。

扩试试验操作流程如下所述。

1) 试验前准备阶段。将原料及辅料混合均匀,并利用对辊压球机将其压制成 3 ~ 5 cm 的球型颗粒。清理侧吹炉水冷烟道、高温布袋收尘器,并补充碱吸收装置中的碱液,确保公辅设施正常运行。扩试试验前对侧吹喷枪进行点火测试,确保侧吹喷枪能正常燃烧供热。

2) 底料熔化阶段。将 70 kg 混合物料铺入侧吹炉炉底,混合物料表层铺入 2 kg 焦炭用于电极起弧操作。底料熔化阶段采用电极供热实现物料熔化,侧吹喷枪内外通道分别喷吹 7 Nm<sup>3</sup>/h 的氮气防止侧枪被烧损。待底料全部熔化后,利用探渣杆进行一次探渣和取样操作(样品编号为 1<sup>#</sup>),并使用一次性

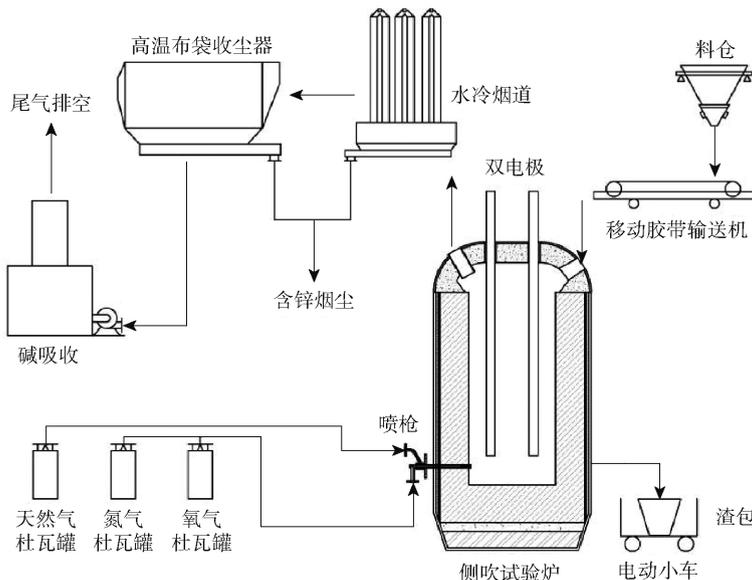


图 3 扩试试验装置图

Fig. 3 Pilot test device diagram

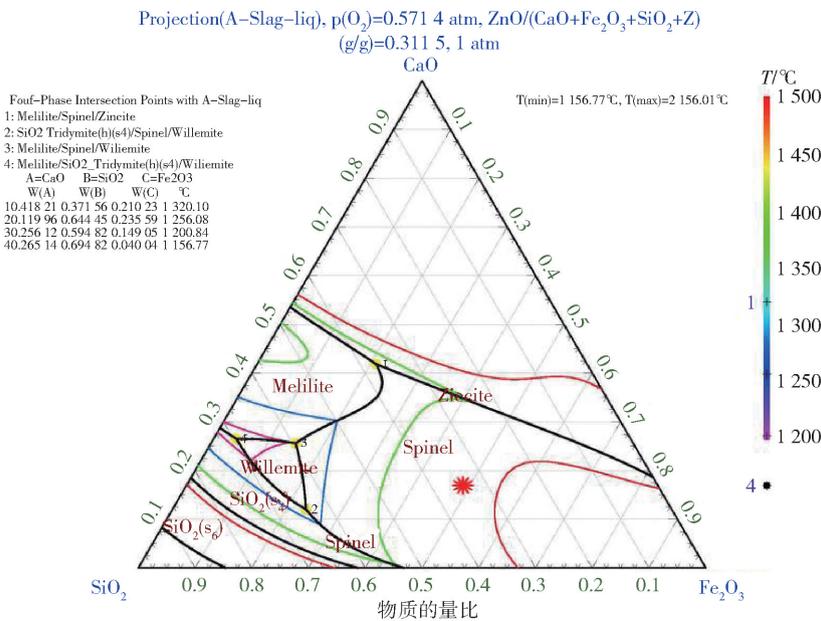
测温热电偶(S型单铂铑热电偶,KS-604-X)测量熔池温度。

3)侧吹冶炼阶段。侧吹阶段利用侧吹喷枪喷吹天然气和富氧空气进行供热,同时提升双电极停止电极供热。侧吹冶炼阶段天然气喷吹流量为15~18 Nm<sup>3</sup>/h,氧气喷吹流量为30~36 Nm<sup>3</sup>/h,氮气喷吹流量为7.5~9 Nm<sup>3</sup>/N,富氧浓度为80%。侧吹阶段,移动胶带输送机的加料速度设定为120 kg/h,试验过程中每加入50 kg物料利用探渣杆进行一次探渣和取样操作(样品2#~9#),并测量熔池温度。使用尼通手持光谱仪(XL5Plus)对取得的样品进行快速成分分析测定。

4)放渣阶段。待加入全部混合物料后,将天然气流量提高至25 Nm<sup>3</sup>/h,氧气喷吹流量提高至50 Nm<sup>3</sup>/h,氮气喷吹流量为7.5 Nm<sup>3</sup>/N,富氧浓度为87%。提温10 min后进行烧渣口放渣操作。放渣后,对渣包中的含锌冶炼渣和侧吹烟尘进行称重测量,并对冶炼产物进行关键元素分析和XRD分析。

## 2 四元渣系相图计算及物料配比

以上述钢厂烟灰为原料,通过配入一定量的辅料,利用侧吹喷枪喷入天然气和富氧空气为物料熔化提供热量,实现含锌物料的高效熔化,同时实现脱除物料中的氟、氯元素。试验过程中,为保证天然气完全燃烧供热,氧气与天然气体积比设定为2:1,富氧空气中氧气浓度为80%,熔炼过程为氧化性氛围。侧吹熔炼渣的主要成分为ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>,利用热力学软件FactSage的Phase Diagram模块开展计算,结合天然气和富氧空气的喷吹比例,计算过程中设定氧气分压为57.14%(O<sub>2</sub>/(CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)=80/(40+100)=57.14%),假设侧吹熔渣中氧化锌含量为31.15%(锌含量为25%),相图计算结果如图4所示。由于侧吹熔炼渣后续要进一步流入烟化炉完成烟化挥发提锌,结合现有的烟化炉冶炼渣型,选取相图中标记点的成分组成作为侧吹试验的冶炼渣型,渣中各个组分的质量分数如表5



Melilite - 黄长石; Zincite - 红锌矿; Willemite - 硅锌矿; Spinel - 尖晶石

图4 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>相图

Fig. 4 Phase diagram of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>

所示,渣中铁硅比(Fe/SiO<sub>2</sub>)为1,钙硅比(CaO/SiO<sub>2</sub>)为0.5。

结合表5给出的ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>四元渣系成分,加入赤铁矿、石英、石灰作为辅料调配渣型,侧吹冶炼过程的物料配比如表6所示。

表5 侧吹冶炼渣型成分(质量比)

Table 5 Composition of side-blowing smelting

	slag (mass ratio)				%
成分	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	
含量	31.15	33.59	23.51	11.75	

表6 扩试试验配料表

Table 6 List of ingredients for pilot test kg

原料	烟灰	赤铁矿	石英砂	石灰	合计
质量	320	44.01	53.21	14.58	431.8

### 3 试验结果及讨论

#### 3.1 冶炼工艺参数及手持光谱仪分析结果

侧吹熔炼扩试试验过程中的主要冶炼工艺参数见表7,试验前期利用电极供热熔化底料,电极电压为125 V,电流为1.2 kA。底料完全熔化后进行探渣、取样和测温操作,此时熔渣温度仅为1 177 ℃,但熔渣熔化效果较好。进入到侧吹熔炼阶段,采用天然气作为热源供热,当熔炼温度高于1 400 ℃时,熔渣熔化效果良好,探渣杆上附着的熔渣厚度仅有1 mm左右;当熔炼温度低于1 400 ℃时,熔渣熔化效果较差,探渣杆上附着的熔渣厚度达到4 mm左右。

表7 侧吹扩试试验主要冶炼工艺参数

Table 7 Main smelting process parameters of side-blowing pilot test

样品编号	侧枪 Nm <sup>3</sup> /h			冶炼温度/℃	探渣效果
	外通道	内通道			
	CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
1 <sup>#</sup>	0(7)	0	7	1 177	熔渣熔化良好
2 <sup>#</sup>	15	30	7.5	1 237	熔渣较黏
3 <sup>#</sup>	16	32	8	1 308	熔渣较黏
4 <sup>#</sup>	17	34	8.5	1 331	熔渣较黏
5 <sup>#</sup>	18	36	9	1 436	熔渣熔化良好
6 <sup>#</sup>	16	32	8	1 377	熔渣较黏
7 <sup>#</sup>	16	32	8	1 333	熔渣较黏
8 <sup>#</sup>	17	34	8.5	1 422	熔渣熔化良好
9 <sup>#</sup>	17	34	8.5	1 411	熔渣熔化良好
提温操作	25	50	7.5	1 475	熔渣熔化良好

试验过程中得到的过程样品的手持光谱仪分析结果如表8所示,F元素原子质量较轻且熔渣中含量小于1%,手持光谱仪无法检测其含量,熔渣中锌含量的变化趋势如图5所示。由于熔化底料阶段加入2 kg焦炭起弧供电,底料中的部分氧化锌和焦炭发生氧化还原反应(式(1)),造成初始熔池中渣含锌较低。与此同时,部分焦炭也会和含锌烟尘中的

表8 过程样品手持荧光分析结果

Table 8 Results of hand-held fluorescence analysis of process samples

样品编号	Zn/%	Fe/%	S/%	SiO <sub>2</sub> /%	CaO/%	Cl/%
1 <sup>#</sup>	20.68	21.81	0.167	19.07	8.53	0.154
2 <sup>#</sup>	22.18	21.92	0.204	20.53	8.37	0.123
3 <sup>#</sup>	22.78	21.36	0.198	20.55	8.51	0.107
4 <sup>#</sup>	23.51	21.14	0.206	19.76	8.32	0.114
5 <sup>#</sup>	24.8	20.81	0.234	20.27	8.58	0.116
6 <sup>#</sup>	25.10	20.47	0.216	18.43	8.34	0.116
7 <sup>#</sup>	25.96	20.81	0.237	20.34	8.32	0.089
8 <sup>#</sup>	26.53	19.53	0.231	20.29	8.82	0.097
9 <sup>#</sup>	25.33	19.16	0.193	17.89	8.27	0.071

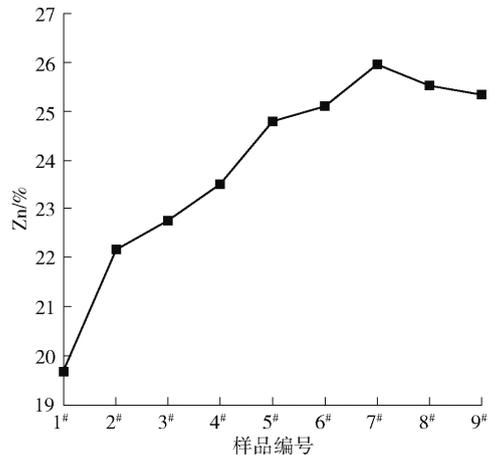
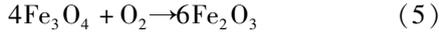
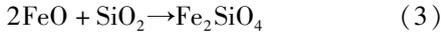
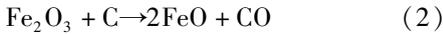


图5 熔渣中锌含量的变化趋势

Fig. 5 Variation trend of zinc content in slag

氧化铁发生氧化还原反应,部分Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被还原为FeO(式(2)),生成的FeO会进一步与渣中的SiO<sub>2</sub>结合生成Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(式(3)),可以有效降低熔渣黏度,因此即使试验初期冶炼温度仅为1 177 ℃,熔渣熔化效果仍然良好。转入侧吹熔炼阶段之后,随着物料的不断投入,熔渣中的锌含量逐步增大。侧吹阶段,喷入熔池的部分氧气重新将熔渣中的FeO氧化为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(式(4)和式(5)),Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZnO进一步结合生成高熔点的ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(式(6)),Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>属于高熔点尖晶石结构,上述两个物相会导致熔渣黏度增大、熔点升高,只有当冶炼温度高于1 400 ℃时,该冶炼渣才能具备较低的黏度和较为良好的流动性。利用热力学软件FactSage的Predom模块开展计算,1 450 ℃条件下Zn-Fe-C-O的优势

区图计算结果如图 6 所示,高氧势条件下的计算结果与上述理论分析结果相一致。此外,通过调研云南曲靖某冶炼厂的锌浸出渣侧吹熔炼工艺发现,该冶炼工艺采用天然气供热,熔炼生产过程中也会出现熔渣发黏需要提温操作的现象,与本文扩试试现象相一致。在未来工业化生产过程中,当采用喷吹粉煤供热代替喷吹天然气供热时,可通过调节粉煤喷吹量有效调整冶炼生产过程中的氧势高低,尽可能的减少  $Fe_3O_4$  和  $ZnFe_2O_4$  的生成,进而有效降低冶炼渣黏度和冶炼温度,更有利于保证生产顺行和降低生产成本。



### 3.2 冶炼产物关键元素分析和 XRD 分析结果

侧吹熔炼产出 305.08 kg 熔炼渣和 66.73 kg 侧吹烟尘,部分熔炼渣黏结在侧吹炉壁表面无法全部

表 9 侧吹冶炼渣主要成分分析结果(质量比)

Table 9 Main composition analysis results of side-blowing smelting slag(mass ratio) %

成分	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	PbO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
含量	28.92	27.20	0.007	0.33	9.00	17.98	1.83	5.63
成分	MnO	Cl	F	K	Na	As	Ag	其他
含量	3.77	0.009 1	0.057	0.21	0.78	0.001 0	0.000 5	4.275 4

表 10 侧吹烟尘主要成分分析结果(质量比)

Table 10 Analysis results of main components of side-blowing smoke(mass ratio) %

成分	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	PbO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
含量	29.57	0.96	1.77	3.50	0.22	0.30	0.15	0.22
成分	MnO	Cl	F	K	Na	As	Ag	其他
含量	0.17	34.27	0.78	16.83	7.76	0.054	0.015 4	3.430 6

侧吹熔炼渣和侧吹烟尘的 XRD 图谱分别见图 7 和图 8,侧吹冶炼渣的主要物相是  $Ca_2ZnSi_2O_7$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Zn_2SiO_4$  和  $ZnFe_2O_4$ ,这与前文的理论计算和分析结果相一致。侧吹烟尘的主要物相是  $ZnO$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$  和  $K_2ZnCl_4$ 。由于氯化锌、氯化钾和氯化钠的沸点分别为 745.5 °C、1 475.3 °C 和 1 515.6 °C(图 9),在熔融冶炼过程中,熔池上方处于微负压状态,熔池中氯会以氯化锌、氯化钾和氯化钠的形式不断挥发

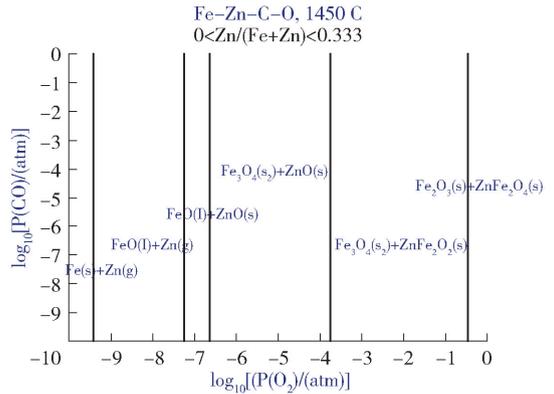
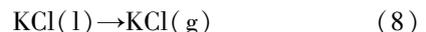
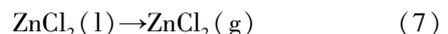


图 6 Zn-Fe-C-O 优势区图

Fig. 6 Zn-Fe-C-O dominance area

回收,部分侧吹烟尘黏结在布袋无法全部回收。冶炼渣和侧吹烟尘的全元素分析结果分别见表 9 和表 10,侧吹熔渣中氧化锌含量为 28.92% (锌含量为 23.21%),与试验设计值相接近,渣中氯元素含量降低至 0.000 91%,渣中氟元素含量降低至 0.057%。侧吹烟尘中氧化锌含量为 29.57%,氯元素含量为 34.27%,氟元素含量为 0.78%。

进入到烟气中(式(7)-(9)),同时氯化锌的挥发会导致熔渣含锌有所降低。熔融冶炼过程中,熔渣中的 F 离子会和渣中的  $SiO_2$  反应生成易挥发的  $SiF_4$  (沸点 -86 °C,式(10)),同时 F 离子还会和熔池中天然气燃烧供热产生的  $H_2O$  反应生成易挥发的  $HF$  (沸点 19.5 °C,式(11)),从而实现熔渣中 F 的脱除。



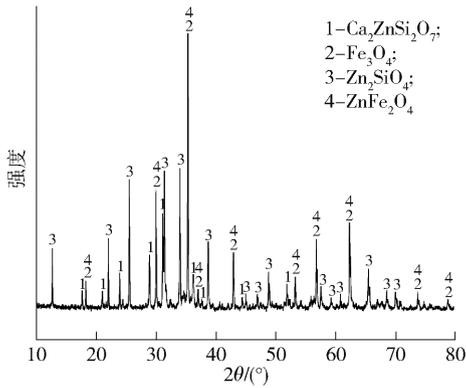


图 7 侧吹熔炼渣 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of side-blowing melting slag

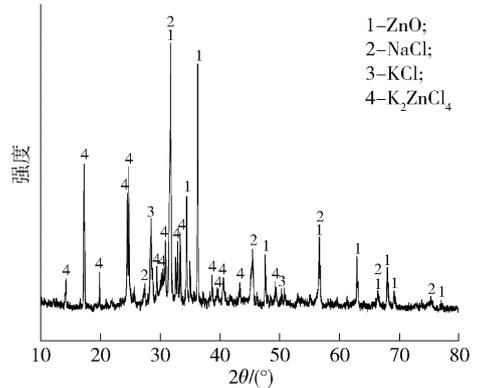


图 8 侧吹烟尘 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of side-blowing dust

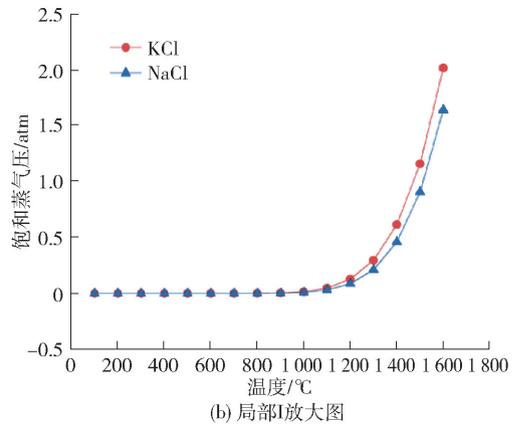
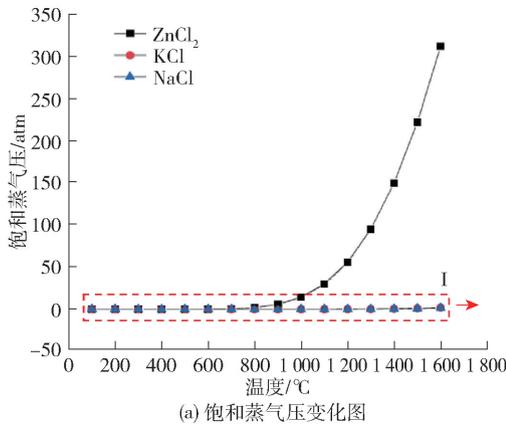
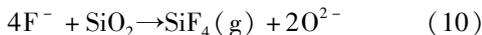
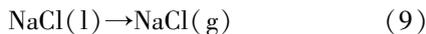


图 9 ZnCl<sub>2</sub>、KCl、NaCl 饱和蒸气压随温度的变化曲线

Fig. 9 Saturation vapor pressure curves of ZnCl<sub>2</sub>, KCl and NaCl with temperature



### 3.3 侧吹熔炼过程中关键元素分配系数

结合冶炼渣和烟尘的全元素分析结果,利用冶金工程计算软件 MetCal 进行物料平衡计算,并对实际产出物料的重量进行修正。物料平衡计算过程参照表 9 和表 10 中的关键元素分析结果,修正后的冶炼渣和侧吹烟尘的质量见表 11。表 12 为根据修正后的冶炼渣重量和渣中有价元素的含量计算得到的各个元素在侧吹过程中的分配系数,其中锌在烟尘中的分配系数为 21.27%,铅在烟尘中的分配系数为 69.95%,银在烟尘中的分配系数为 82.87%,氟在烟尘中的分配系数为 85.84%,氯在烟尘中的分配系数为 99.89%。

由上述分配系数的计算结果可知,侧吹熔炼工

表 11 扩大试验冶炼渣和烟尘的理论产出量

Table 11 Theoretical outputs of smelting slag and side-blowing dust in pilot test

产物	冶炼渣	烟尘
理论重量/kg	332.23	79.26

表 12 侧吹熔炼试验中关键元素分配系数

Table 12 Distribution coefficients of key elements in side-blowing melting test

元素	侧吹冶炼渣/%	侧吹冶炼烟尘/%	合计/%
Zn	78.73	21.27	100.00
Pb	30.05	69.95	100.00
Ag	17.13	82.87	100.00
As	39.75	60.25	100.00
F	14.16	85.84	100.00
Cl	0.11	99.89	100.00

艺对于含锌烟尘中氟、氯元素的脱除效果要远远优于回转窑工艺对氟、氯元素的脱除率。在侧吹喷枪的强烈搅动下,熔渣中的易挥发元素更容易从熔体中分离出来进入到烟尘和烟气中。与工业生产所用的侧吹炉不同,本文使用的扩试侧吹装置的炉膛面积仅有 $0.28\text{ m}^2$ ,由于炉盖上的加料口和烟气出口距离过近,在正常负压冶炼操作时,部分物料会从加料口下落的过程中被负压直接抽入水冷烟道中,造成烟尘中锌的分布率偏高。未来实际工业生产过程中,在良好的冶炼工艺操作条件下,烟尘中锌的分配系数有望低于20%。

## 4 结论

本文通过热力学计算和侧吹熔炼扩试试验研究了含锌烟灰侧吹熔炼过程,探索了侧吹熔炼工艺过程中Zn、Pb、F、Cl、Ag等关键元素的分布及走向,得到以下主要结论。

1)采用喷吹天然气供热条件下,当冶炼温度高于 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,熔渣熔化效果良好。侧吹熔炼处理含锌烟灰得到冶炼渣的主要物相是 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 和 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,侧吹烟尘的主要物相为 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ 。

2)经侧吹熔炼工艺处理后,原料中锌在烟尘中的分配系数为21.27%,铅在烟尘中的分配系数为69.95%,银在烟尘中的分配系数为82.87%,氟在烟尘中的分配系数为85.84%,氯在烟尘中的分配系数为99.89%。

3)通过提高冶炼温度和控制氧化还原氛围等手段可以有效降低含锌熔渣的黏度,未来在采用侧吹工艺处理含锌烟灰的工程化建设时更推荐采用喷吹粉煤供热替代喷吹天然气供热。

后续工艺中,产出的冶炼渣通过流槽流入烟化炉,通过烟化挥发工艺进一步得到氧化锌烟尘和烟化炉渣,烟化炉渣通过流槽流入电炉进一步还原提铁,产出的还原渣可以外售或用作建材化原料;侧吹烟尘经脱氟氯工序处理和烟化炉产出氧化锌烟尘通过湿法提锌工艺获得电解锌。

### [参考文献]

[1] 张琦,田硕硕,沈佳林. 中国钢铁行业碳达峰碳中和时间表与路线图[J]. 钢铁, 2023, 58(9): 59-68.  
ZHANG Qi, TIAN Shuoshuo, SHEN Jialin. Roadmap and timetable for achieving carbon peak and carbon neutrality of China's iron and steel industry[J]. Iron and Steel, 2023, 58

(9): 59-68.  
[2] 滕飞,郭培民,朱德庆,等. 含锌粉尘氢还原低碳高值化新路线构建[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(5): 98-104.  
TENG Fei, GUO Peimin, ZHU Deqing, et al. A new low carbon high value route for hydrogen reduction of zinc containing dust [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(5): 98-104.  
[3] 郭天立,未立清,周洪杰,等. 废钢材回收中含锌烟尘的产出现状分析[J]. 有色矿冶, 2010, 26(5):45-46,62.  
GUO Tianli, WEI Liqing, ZHOU Hongjie, et al. The analysis of current situation for zinc dust in waste steel recycling [J]. Non-ferrous mining and metallurgy, 2010, 26(5):45-46,62.  
[4] 彭锋,李晓. 中国电炉炼钢发展现状和趋势[J]. 钢铁, 2017, 52(4):7-12.  
PENG Feng, LI Xiao. Status and trend of China EAF steelmaking development [J]. Iron and Steel, 2017, 52(4):7-12.  
[5] 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.  
JIANG Liudong, LI Pingping, DU Chuanming, et al. Research development of zinc separation and recovery from steelmaking dust [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(6):81-90.  
[6] 刘纲,干勇,李士琦,等. 高炉含锌粉尘还原性影响因素分析[J]. 中国冶金, 2019, 29(10):20-25, 35.  
LIU Gang, GAN Yong, LI Shiqi, et al. Analysis of reducing factors of zinc-bearing blast furnace dust. China Metallurgy, 2019, 29(10):20-25, 35.  
[7] 李岩,赵志坚,冯怀萱,等. 转底炉处理钢铁厂含锌尘泥工艺技术[J]. 烧结球团, 2022, 47(6):106-115, 145.  
LI Yan, ZHAO Zhijian, FENG Huaixuan, et al. Technology of treating zinc-containing dust and mud in iron and steel plant by rotary hearth furnace [J]. Sintering and Pelletizing, 2022, 47(6): 106-115, 145.  
[8] 王子宏,阮志勇,墙蕾,等. 钢厂含锌尘泥锌铁火法分离研究[J]. 烧结球团, 2021, 46(5):86-92, 98.  
WANG Zihong, RUAN Zhiyong, QIANG qiang, et al. Research on pyrometallurgical separation zinc and iron from zinc-bearing dust in steel plant [J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(5): 86-92, 98.  
[9] 郑占一,齐凤升,刘中秋,等. 转底炉内冶金粉尘还原过程数值模拟[J]. 材料与冶金学报, 2021, 20(2):85-91, 96.  
ZHENG Zhanyi, QI Fengsheng, LIU Zhongqiu, et al. Numerical simulation of metallurgical dust reduction process in rotary hearth furnace [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2021, 20(2): 85-91, 96.  
[10] 罗宝龙,栗克建,郭秀键. 钢铁厂含锌铁粉尘高效资源化回收技术研究[J]. 资源再生, 2022(7):51-54.  
LUO Baolong, LI Kejian, GUO Xiujian. Research on high efficiency recycling technology of zinc containing iron dust in steel plant [J]. Resource Recycling, 2022(7):51-54.  
[11] 余雪峰,薛庆国,王静松,等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用及相关处理工艺比较[J]. 炼铁, 2010, 29(4):56-62.

- SHE Xuefeng, XUE Qingguo, WANG Jingsong, et al. Comprehensive utilization of zinc-containing dust in iron and steel plants and comparison of related treatment processes [J]. Ironmaking, 2010, 29(4): 56–62.
- [12] 陈学刚. 侧吹浸没燃烧熔池熔炼技术的现状与持续发展[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 5–10, 29.
- CHEN Xuegang. Status quo and sustainable development of side-blowing submerged combustion smelting process [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(1): 5–10, 29.
- [13] 许良, 杨强, 张阁, 等. 锌浸出渣富氧侧吹处理技术[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 19–25.
- XU Liang, YANG Qiang, ZHANG Ge, et al. Oxygen-enriched side blowing treatment technology for zinc leaching residue [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(3): 19–25.

## Research on defluorination and dechlorination technology of zinc-containing dust treated by side-blowing smelting

GOU Haipeng, LI Mingchuan, DANG Hui, QI Yongfeng, CHEN Kuiyuan, CHEN Xuegang, XU Liang, CHEN Songxuan

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

**Abstract:** In this paper, the defluorination and dechlorination process of zinc-containing dust by side-blown melting was studied. The four-element  $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  slag type was calculated using the thermodynamic software FactSage. The impact of melting temperature on the viscosity and fluidity of the side-blown slag was further investigated. The distribution and trend of Zn, Pb, F, Cl, Ag and other key elements in the side-blowing smelting process were obtained through the analysis and detection of key elements in the smelting products. The experimental results demonstrate that under conditions of natural gas injection heating, the iron-silicon ratio ( $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ) was 1, the calcium-silicon ratio ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) was 0.5, the melting effect of molten slag was optimal when the melting temperature exceeded 1 400 °C. When the melting temperature was below 1 400 °C, the slag exhibited suboptimal melting properties. The primary phases identified in the slag produced by the side-blowing smelting process were  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , and the primary phases observed in the side-blowing dust were ZnO, NaCl, KCl and  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ . After the side-blowing melting process, the fluorine content in the slag was reduced to 0.057%, with a fluorine removal rate in the raw material exceeding 85%. The chlorine content in the slag was reduced to 0.009 1%, and the removal rate of chlorine in the raw material exceeded 99%. In this paper, the feasibility of side-blowing smelting process for treating zinc-bearing dust was preliminarily verified by using 0.28 m<sup>2</sup> side-blowing furnace expansion test device, which provides a new approach for domestic and foreign enterprises seeking to treat zinc-containing dust in alignment with the strategic goal of double carbon emission reduction.

**Key words:** side-blowing smelting; zinc-containing dust; defluorination; dechlorination; phase diagram; equilibrium of elements