

引文格式:王鑫,张羽堂,蒋刘东,等. 利用改质和酸浸从炼钢粉尘中分离锌的研究[J]. 中国有色冶金,2024,53(6):152-159.
WANG Xin, ZHANG Yutang, JIANG Liudong, et al. Study on the separation of zinc from steelmaking dust by modification and acid leaching[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(6):152-159.

利用改质和酸浸从炼钢粉尘中分离锌的研究

王鑫¹,张羽堂¹,蒋刘东²,苑瑞圆¹,杜传明¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 攀钢集团 攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 610031)

[摘要] 炼钢粉尘是冶金工业产生的固废之一,富含Zn元素,如何将其资源化利用对冶金工业的绿色低碳发展具有重要意义。炼钢粉尘中Zn主要以 $ZnFe_2O_4$ 形式存在,其结构稳定难以破坏,本研究采用CaO焙烧改质,将 $ZnFe_2O_4$ 转化为ZnO,再通过稀盐酸选择性浸出Zn元素;探究了CaO改质、pH值、温度、固液比对改质炼钢粉尘中Zn等元素溶出的影响规律。CaO改质可有效地将 $ZnFe_2O_4$ 转化为 $Ca_2Fe_2O_5$ 和易于溶解的ZnO,从而提高了Zn的溶出率,并且使Fe元素难以溶解;随着pH值的降低改质粉尘中主要元素的浸出率都升高;提高温度和降低固液比都有利于Zn的浸出,并且温度升高会抑制Si的浸出。在pH=3、温度50℃、固液比1:25的条件下,Zn浸出率为72.73%,而Fe不溶出,实现了Zn的选择性浸出,同时提高了浸出效率。浸出后,浸出液可通过电解沉积回收金属Zn;浸出渣主要由 $Ca_2Fe_2O_5$ 组成,可作为冶金熔剂再利用。

[关键词] 炼钢粉尘; 酸浸; 锌回收; $ZnFe_2O_4$; CaO改质

[中图分类号] X758; TF803.2; TF813 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0152-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.018

炼钢粉尘主要含有氧化铁(Fe_2O_3),也含有氧化锌(ZnO)、氧化钙(CaO)、氧化铅等成分,其中ZnO含量约为20%,因此被视为一种重要的锌资源^[1-3]。 Fe_2O_3 含量高的炼钢粉尘可以直接返回烧结或者高炉使用,但是粉尘中的Zn、K等碱金属元素会在高炉内循环富集,从而影响高炉顺行和寿命。为了使炼钢粉尘在冶金流程内再利用,需要将粉尘中Zn等挥发性元素分离。

炼钢粉尘中Zn主要以铁酸锌($ZnFe_2O_4$)和ZnO形式存在,其中 $ZnFe_2O_4$ 的结构十分稳定,导致Zn和Fe的分离比较困难。目前,炼钢粉尘的处理方式主要有火法工艺、湿法工艺和火法-湿法联合

工艺。湿法工艺主要为酸浸和碱浸法,其原理是利用强酸和强碱溶解金属氧化物,但是对设备的腐蚀十分严重^[4-6]。Yao等^[7]采用5 mol/L的浓盐酸直接浸出炼钢粉尘,Zn、Fe的浸出率分别为70%、60%。虽然Zn被浸出,但未实现Zn和Fe的有效分离。电解沉积时Fe离子会发生氧化还原反应与 Zn^{2+} 争夺电子,抑制Zn沉积反应进行,降低电解效率,甚至造成Zn的返溶以及产品纯度的降低^[8-9],浸出液需要进行额外除Fe工艺才可用于电解沉积Zn。火法工艺主要利用碳热还原ZnO,此法虽然效率高,但能耗巨大,且对ZnO含量低的粉尘处理效果差^[10-11]。火法-湿法联合工艺能将湿法工艺与火法工艺的优点有效结合,在相对温和的条件下破坏 $ZnFe_2O_4$ 的结构,得到较高的金属回收率^[12-14]。

Chairaksa-Fujimoto等^[15-16]提出了利用焙烧改质和浸出来回收粉尘中Zn的方法,研究表明,将CaO与炼钢粉尘混合并在1100℃焙烧,CaO可以与 $ZnFe_2O_4$ 发生置换反应,将性质稳定的 $ZnFe_2O_4$ 转变

[收稿日期] 2024-06-20

[第一作者] 王鑫(2000—),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要研究方向为炼钢粉尘中锌的回收。

[通信作者] 杜传明(1988—),男,山东济南人,博士,副教授,博士生导师,研究方向为冶金固废高效资源化利用。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52104326);中国博士后科学基金项目(2022M721415)。

为 ZnO; 针对焙烧后的粉尘产物, 采用碱浸法来选择性浸出 Zn 元素, 而 Fe 元素不溶解, 实现了炼钢粉尘中 Zn 的有效分离。该方法虽然有效分离了改质粉尘中的 Zn 和 Fe, 但得到的含 Zn 浸出液为碱性, 产物为 $\text{Na}_2(\text{Zn}(\text{OH})_4)$, 在电解过程中会生成氢氧化锌沉淀, 降低电解液导电能力, 阻碍电解反应的进行, 因而无法用于电解沉积 Zn, 限制了该工艺的应用。

为实现炼钢粉尘中 Zn 的有效回收并降低浸出处理成本, 本研究在对炼钢粉尘进行 CaO 改质的基础上, 提出利用稀盐酸选择性浸出炼钢粉尘中 Zn, 同时抑制粉尘中 Fe 元素溶解的方法。目的是通过改质处理和选择性浸出来实现炼钢粉尘中 Zn 和 Fe 的有效分离, 得到富含 Zn^{2+} 的酸性浸出液, 无需净化除杂即可用于电解沉积 Zn, 同时回收富含铁的尾渣, 可用作炼钢熔剂。本研究可为炼钢粉尘的高效、低成本资源化利用提供一种新方法。

表 1 CaO 改质前后炼钢粉尘的化学成分(质量比)

Table 1 Chemical composition of steelmaking dust before and after modification (mass percent) %

分析项	Fe_2O_3	ZnO	CaO	SiO_2	MnO	MgO	K_2O	P_2O_5	SO_3	Al_2O_3
炼钢粉尘	72.38	20.85	4.17	1.15	0.50	0.38	0.33	0.14	0.06	0.04
改质粉尘	46.49	10.66	40.44	0.71	0.61	0.63	0.08	0.08	0.03	0.19

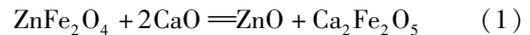
1.2 酸浸

将盛有 200 mL 去离子水的烧杯放入恒温水浴槽中, 加入一定量的改质粉尘进行浸出试验, 并对其进行机械搅拌(300 r/min), 使得改质粉尘在搅拌作用下悬浮于水溶液进而与稀盐酸充分接触。浸出时改质粉尘中 ZnO、CaO 等氧化物的溶解会使溶液 pH 值不断升高, 为了实现选择性浸出, 需要控制浸出过程中 pH 值。本试验通过蠕动泵向溶液中加入 10% 稀盐酸溶液, 将溶液 pH 值控制在恒定值。为避免固液比过高时溶液中粉尘与稀盐酸接触的比表面积小导致反应速率降低或固液比过高使溶液中 Zn^{2+} 发生沉淀, 在 1:100 (g/mL) 的固液比条件下进行浸出试验。浸出 60 min 后, 将溶液过滤分离, 利用电感耦合等离子体(ICP-OES)测定主要元素的质量浓度 ρ_M , 按式(2)计算各元素的浸出率 K_M ; 将回收的浸出渣干燥后, 通过 XRD、XRF、SEM-EDS 分别分析浸出渣的矿物组成、化学组成和矿物相的微观形貌及成分。

1 试验

1.1 CaO 改质

基于前期的研究结果将炼钢粉尘与一定量的 CaO 试剂充分混合, 使混合物中 Ca/Fe 物质的量比为 1.3, 可以促进粉尘中的 ZnFe_2O_4 按照反应(1)充分分解^[14]。首先, 利用压力机将混合物在 100 MPa 下压制成直径 30 mm 的小圆柱。然后将压制的试样放入高温电阻炉内, 在 1 100 °C 的空气气氛下焙烧 2 h, 最后随炉冷却至常温, 将焙烧后的样品破碎研磨, 使其颗粒尺寸小于 53 μm , 获得改质粉尘。利用 X 射线衍射仪(XRD)分析改质前后炼钢粉尘的矿物相组成; 使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析改质粉尘的化学成分, 结果如表 1 所示; 利用扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)分析粉尘改质前后微观形貌及元素分布变化。



$$K_M = \frac{\rho_M \times V}{m_M} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_M 为浸出液中 M 元素的质量浓度, g/L; m_M 为 1 g 改质粉尘中 M 元素的质量, g; V 为浸出液体积, L。

此外, 为提高浸出效率, 本文也考察了改质粉尘在高固液比(1:25)时的浸出行为; 并针对两种固液比情况, 在 CaO 改质条件下, 考察工艺参数 pH 值(2, 3, 4)和温度(25 °C、50 °C、75 °C)对炼钢粉尘中 Zn 等元素溶出行为的影响。

2 试验结果与分析

2.1 CaO 改质前后物相变化

CaO 焙烧改质前、后炼钢粉尘的 XRD 结果见图 1。改质前炼钢粉尘主要由 Fe_3O_4 、 ZnFe_2O_4 及 ZnO 三种矿物相组成。改质后粉尘中 ZnFe_2O_4 衍射峰完全消失, 铁酸二钙($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)衍射峰出现, 且 ZnO 衍射峰显著增多; 其主要由 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、ZnO 和 CaO

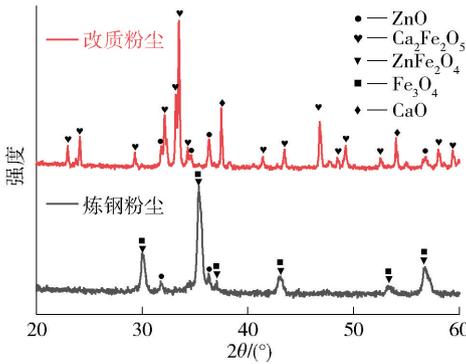


图1 改质前后炼钢粉尘的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of steelmaking dust before and after modification

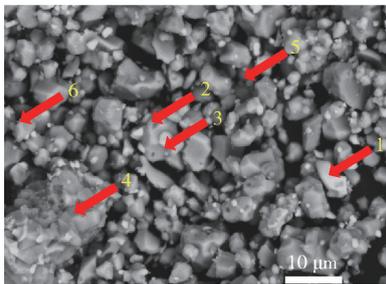


图2 改质粉尘的 SEM 照片和对应样点矿物相的成分

Fig.2 SEM photos and mineral phase composition of modified dust

样点	成分质量比/%				
	O	Ca	Fe	Zn	Si
1 [#]	21.19	3.29	3.25	72.26	—
2 [#]	29.21	29.04	37.47	3.92	0.37
3 [#]	15.48	4.51	5.74	74.27	—
4 [#]	15.31	33.42	47.46	3.81	—
5 [#]	34.62	57.71	3.32	3.08	1.27
6 [#]	15.79	58.73	17.72	7.75	—

2.2 改质粉尘浸出热力学分析

为分析改质粉尘中主要组元的溶解行为,根据热力学数据计算溶液中金属离子浓度和 pH 值的关系^[17]。首先利用式(3)中标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\theta$ 的换算关系,计算出各溶解反应的平衡常数 K 。

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K \quad (3)$$

式中: $\Delta_r G_m^\theta$ 为标准吉布斯自由能, J/mol; R 为气体常

数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K; K 为反应平衡常数。

对于不同矿物相的溶解反应, 利用式(4)可计算出离子浓度与 pH 值的关系。

$$\lg C[\text{Me}^{n+}] = \frac{1}{b} \lg K - \frac{a}{b} \text{pH} \quad (4)$$

式中: a 、 b 分别为 H^+ 与 Me^{n+} 的化学计量数。

表2 该体系中主要矿物相溶解反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 与平衡常数

Table 2 $\Delta_r G_m^\theta$ values and equilibrium constants of major mineral phase dissolution reactions in this system

序号	反应式	$\Delta_r G_m^\theta$ /J·mol	K
I	$\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-63 621.9	1.4×10^{11}
II	$\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-184 141.0	1.83×10^{32}
III	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	21 608.48	1.64×10^{-4}
IV	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-21 319.08	5.43×10^3
V	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{s}) + 10\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-300 368.87	4.22×10^{52}
VI	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-42 684.46	3.01×10^4

该体系中主要矿物相溶解反应的标准吉布斯自

由能 $\Delta_r G_m^\theta$ 和平衡常数 K 列于表 2, 各反应的离子浓

度与 pH 值关系如图 3 所示。由表 2 可知,除了氧化铁的溶解反应(III),其余溶解反应的 $\Delta_r G^\theta$ 均小于零,即可自发进行。从图 3 中可知铁氧化物及 ZnFe_2O_4 需要在极低的 pH 值条件下才会溶解,而 ZnO 在弱酸性条件下即可溶解,具有较高的溶解度。虽然 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在热力学上可以溶解,但一些研究表明, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 只会溶解微量 Ca 而 Fe 并不溶出,因而浸出时 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 只有少量溶解^[18]。基于 ZnO 和铁氧化物在稀酸溶液中溶解度差异,通过调控 pH 值可实现改质粉尘中 Zn、Fe 的有效分离。

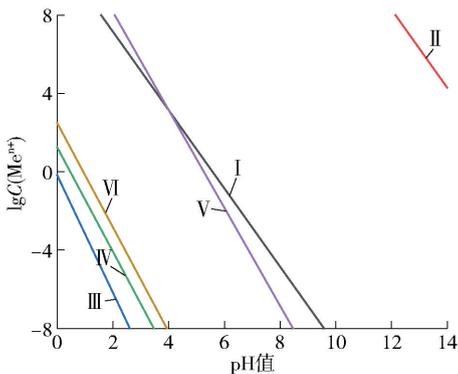


图 3 离子浓度与 pH 值关系图

Fig. 3 Relationship between ion concentration and pH

该浸出体系中金属离子在溶液中发生式(5)所示的水解反应。



当水解反应达到平衡时,存在式(6)。

$$\lg a_{\text{Me}^{n+}} = \lg K_{\text{ap}} - n \lg K_{\text{w}} - n\text{pH} \quad (6)$$

式中: $a_{\text{Me}^{n+}}$ 为溶液中各金属离子的浓度, mol/L; K_{ap} 为金属沉淀的溶度积常数, mol/L; K_{w} 为水的离子积常数, $K_{\text{w}} = 10^{-14}$ mol/L。

浸出时,Zn、Fe 的有效分离是研究的重点。Zn 和 Fe 离子能形成的沉淀有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,其 $\lg K_{\text{ap}}$ 分别为 -15.68 和 -37.40。Zn、Fe 离子的平衡浓度与 pH 值的关系式如式(7) - (8)所示。

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} &= \lg K_{\text{ap}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) - 2 \lg K_{\text{w}} - 2\text{pH} = \\ &= -15.68 + 28 - 2\text{pH} = 12.32 - 2\text{pH} \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Fe}^{3+}} &= \lg K_{\text{ap}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) - 3 \lg K_{\text{w}} - 3\text{pH} = \\ &= -37.40 + 42 - 3\text{pH} = 4.6 - 3\text{pH} \quad (8) \end{aligned}$$

金属离子的平衡浓度与 pH 值的关系如图 4 所示。 Fe^{3+} 沉淀的 pH 值范围为 1.9 ~ 3.2, Zn^{2+} 沉淀的 pH 值范围为 6.16 ~ 8.66,故只需将 pH 值控制在

一定范围内就可将 Fe^{3+} 离子水解形成沉淀,而 Zn^{2+} 不形成沉淀,稳定存在于溶液中,从而达到选择性浸出改质粉尘中 Zn 的目的^[19]。

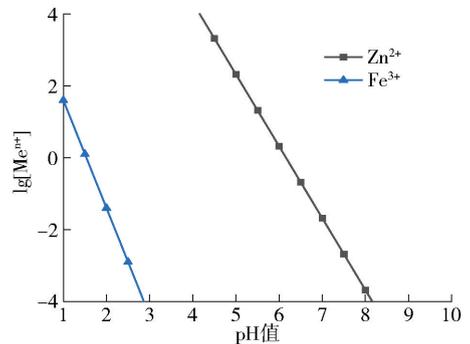


图 4 金属离子在水溶液中的平衡浓度与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship between pH and equilibrium concentration of metal ions in aqueous solution

2.3 改质粉尘的浸出行为

CaO 改质前后的炼钢粉尘分别在 $\text{pH} = 3$ 、温度 25°C 、固液比 1:100 的条件下进行浸出,粉尘中主要元素的浸出率如图 5 所示。原始炼钢粉尘中 Zn 的浸出率较低,经 CaO 改质后粉尘中 Zn 的浸出率显著提高,接近 80%,而 Ca、Fe、Mn 元素的浸出率降低,其中 Fe 的浸出率仅为 0.21%。表明经过 CaO 改质,炼钢粉尘中 Zn 的存在形式由难以溶解的 ZnFe_2O_4 转化为了易于溶解的 ZnO,铁氧化物也与 CaO 结合形成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。浸出结果与 XRD 和 SEM 结果一致。Fe 浸出率的降低与 Zn 浸出率的提高证明了利用稀盐酸浸出可达到分离 Fe 和 Zn 的效果。

在温度 25°C 、固液比 1:100 的条件下,考察 pH 值对改质粉尘中主要元素浸出率的影响,如图 6 所示。在 pH 值较高时,溶液中 H^+ 离子溶度较低,矿物相的溶解反应较弱,导致各元素的溶出率相对较低。在 $\text{pH} = 4$ 时,Zn 溶出率仅为 72.54%, Fe^{3+} 离子会在溶液中发生水解反应,产生 FeOOH 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,使得 Fe 浸出率降低^[20-21]。随着 pH 值降低,Si 和 Zn 元素的浸出率明显升高,其余各元素的溶出率也略有增加;当 pH 值降到 3 时,Zn 溶出率接近 80%,Fe 几乎不溶解,这是因为 Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 值为 3.2,即使浸出 pH 值降低到 3,可溶出的 Fe 也较少,且 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 结构稳定,只会溶出少量的 Ca;同时,Si 浸出率为 83.51%。各元素浸出率数

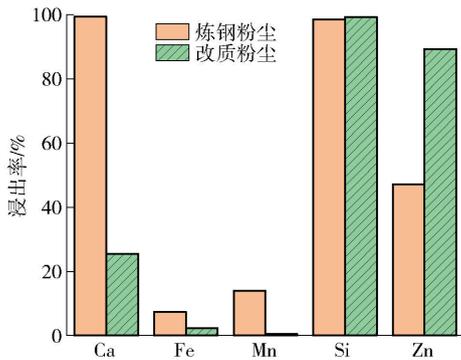


图5 CaO 改质前后炼钢粉尘中主要元素的浸出率

Fig.5 Leaching ratio of main elements in steelmaking dust before and after CaO modification

据表明 Zn 和 Fe 实现了有效分离。若 pH 值继续降低至 2, Zn 溶出率超过 85%, Si 几乎完全浸出, 且有 2.29% Fe 被溶出, 不利于 Zn 的选择性分离。

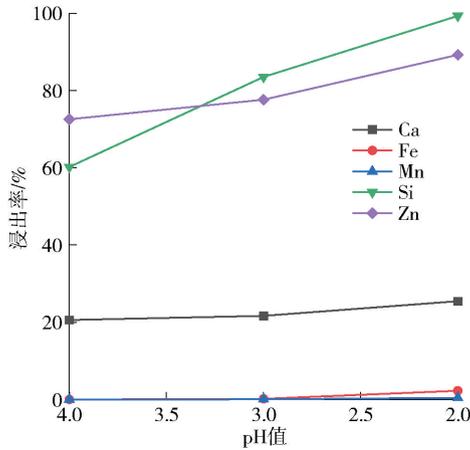


图6 改质粉尘中主要元素浸出率随 pH 值的变化

Fig.6 Change of leaching ratio of main elements in modified dust with pH value

图7 为改质粉尘在 pH = 3、固液比 1:100 时, 不同温度下主要元素的浸出率。在 25 °C 时, Zn 浸出率为 77.6%, 且其浸出率随温度升高有所增加, 当温度增加到 75 °C 时提高至 83.25%; Si 浸出率随着温度的增加大幅度降低, 浸出率由 83.51% 降低至 37.74%, 这是因为 Si 溶解后主要以 H₂SiO₃ 的形式存在, 高温有利于硅酸分子在溶液中聚合形成沉淀^[22]; 在该浸出条件下 Fe 元素几乎不溶, 温度升高有利于 Fe(OH)₃ 等沉淀产生, 从而降低浸出率。当温度高于 50 °C 时, Zn 浸出率较高, 而 Si 浸出率被显

著抑制, 且 Fe 基本未溶出, 有助于改质粉尘中 Zn 的选择性浸出。

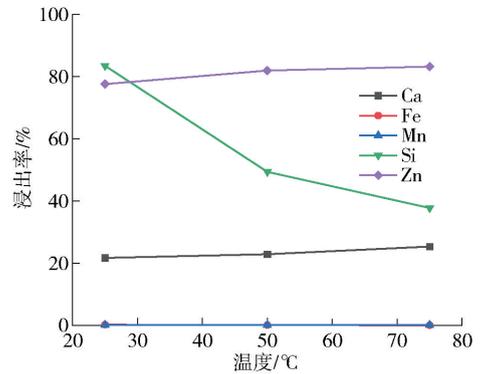


图7 改质粉尘中主要元素浸出率随温度的变化

Fig.7 Change of leaching ratio of main elements in the modified dust with temperature

在温度为 50 °C、pH = 3 的条件下, 考察固液比对改质粉尘中主要元素浸出率的影响, 结果如图 8 所示。当固液比从 1:100 提高至 1:25 时, Zn 浸出率降低至 72.73%, 但 Ca、Fe、Mn 元素的浸出率变化很小; Si 在溶液中易形成 H₂SiO₃ 吸负离子, 而固液比的增加会使硅酸根离子更易聚集沉淀, 导致 Si 浸出率由 49.39% 降低到 19.99%, 其浓度为 21 mg/L。在高固液比条件下, 尽管 Zn 浸出率有所降低, 但浸出液中 Fe 元素浓度由 2 mg/L 降低至 0, Zn 元素的浓度由 608 mg/L 提升到 2 025 mg/L, 显著提高了浸出效率, 后续可通过蒸发浓缩的方式提高浸出液中 Zn²⁺ 浓度, 同时进一步沉淀溶液中 Fe³⁺ 离子。最终得到的酸性浸出液中富含 Zn 元素并且几乎不含杂质 Fe 元素, 可直接用于电解沉积 Zn。

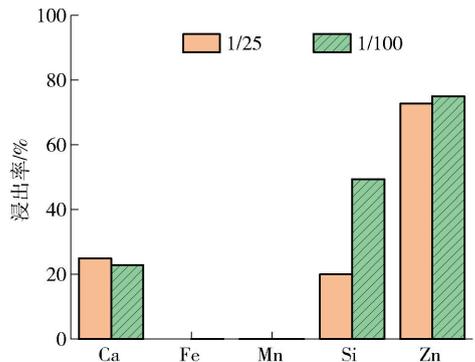


图8 各元素浸出率随固液比的变化

Fig.8 Changes of leaching ratio of each element with solid-liquid ratio

2.4 浸出渣分析

图 9 为不同 pH 值条件下浸出渣的 XRD 图,可以看出主要物相均为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。与图 1 浸出前改质粉尘相比,浸出后改质粉尘中 ZnO 和 CaO 的衍射峰消失,说明大部分 ZnO 、 CaO 已被浸出分离。两个浸出渣样品中 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的衍射峰强度相近,说明 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 性质结构稳定,在该浸出条件下只有少量溶解甚至不溶解。过滤分离后,稳定的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 相保留在浸出渣中,因浸出渣富含 Fe 元素且 Zn 含量较低,可作为冶金熔剂使用。

浸出渣成分分析结果见表 3,SEM 及能谱扫描见图 10,图中 1#-6#样点成分分析见表 4。

表 3 浸出渣的化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical composition of leaching residue (mass percent)

成分	Fe_2O_3	CaO	ZnO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	Cr_2O_3	SrO	SO_3
含量	55.97	39.01	3.11	0.67	0.63	0.20	0.16	0.13	0.04	0.04	0.03

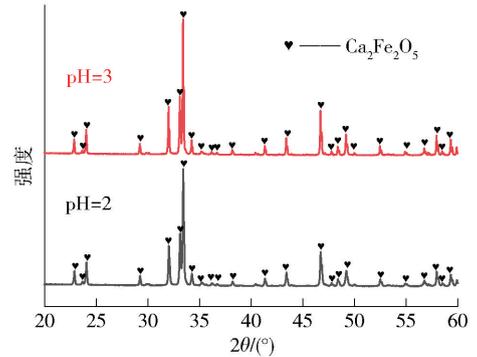


图 9 浸出渣的 XRD 图

Fig. 9 XRD pattern of leaching residue

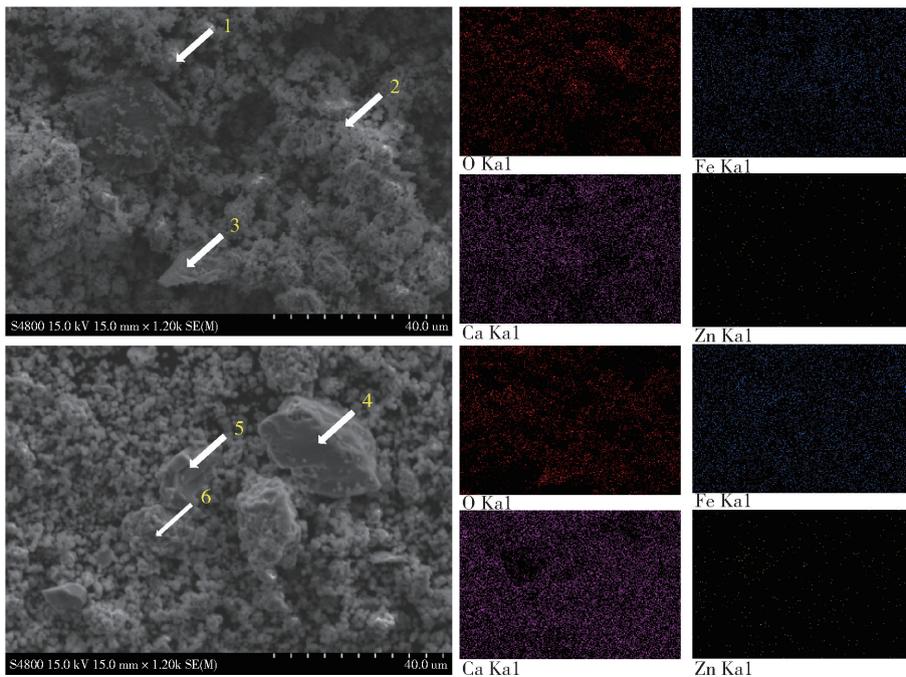


图 10 浸出渣的 SEM 图及其能谱扫描图像

Fig. 10 SEM image and energy spectrum scanning image of leaching residue

由图 10 可知,浸出渣主要由不规则小颗粒组成,并夹杂少量块状物相;与改质粉尘 SEM 图相比,浸出渣中无亮白色矿物相,说明 ZnO 基本被稀盐酸所溶解。结合表 4,浸出渣中灰黑色矿物相含有 Ca、Fe 元素,而 Zn 和 Si 含量较少,为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 相,该 SEM 结果与 XRD 的分析结果一致。浸出渣中仍有 3.11% Zn,主要原因是改质后生成的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 等

将少量 ZnO 包裹,阻止其与稀酸溶液接触,抑制了溶解反应的进行^[23]。通过能谱扫描图可看出浸出渣中 Zn 含量很低而 Fe 含量高,化学成分分析和能谱分析结果表明,浸出渣中不含氯化物,因此能作为熔剂返回冶金流程循环利用,并减少 Zn 在高炉中循环富集。氯离子主要在溶液中,当溶液中 Zn 被电解沉积后,因溶液中存在大量 Ca 元素,可与氯离子结

合用于制取 Ca_2Cl 。

表 4 浸出渣中矿物相化学组成(质量分数)

Table 4 Chemical composition of mineral phase in leaching residue (mass percent) %

分析样点	O	Ca	Fe	Zn	Si
1 [#]	40.06	25.04	31.54	2.82	—
2 [#]	52.51	22.42	23.13	0.93	—
3 [#]	49.12	14.25	35.52	1.11	—
4 [#]	33.55	16.96	26.02	—	—
5 [#]	39.96	24.45	35.59	—	—
6 [#]	45.78	21.44	29.15	3.18	0.37

3 结论

为实现炼钢粉尘中 Zn 的有效回收并降低浸出处理成本,本研究在对炼钢粉尘进行 CaO 改质的基础上,利用稀盐酸选择性浸出炼钢粉尘中 Zn,同时抑制粉尘中 Fe 元素溶解,试验对 CaO 焙烧改质前、后炼钢粉尘进行表征,并考察了 pH 值、温度、固液比等对浸出效果的影响,得到以下主要结论。

1) 经过 CaO 焙烧改质后,炼钢粉尘中性质稳定的 ZnFe_2O_4 被转化为了 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和易溶解的 ZnO 。在稀盐酸选择性浸出时,改质粉尘中 Zn 浸出率远高于未改质的粉尘,并且 Fe 元素难溶解。

2) 随着 pH 值的降低,改质粉尘中各元素的浸出率显著升高,在 $\text{pH} = 3$ 时,Zn 浸出率为 77.6%,仅有 0.21% Fe 溶解;提高温度可进一步增加 Zn 浸出率,同时能抑制 Fe、Si 元素的溶出;提高固液比会导致改质粉尘中各元素的溶出率降低,但在固液比 1:25 时,Zn 浓度显著增加,浸出率也可达到 72.73%,Fe 不溶解,并且 Si 的溶出率仅为 19.99%。在 $\text{pH} = 3$ 、温度 50 °C、固液比 1:25 的条件下,Zn 浸出率为 72.73%,而 Fe 不溶出,实现了 Zn 的选择性浸出。

3) 该方法得到的含 Zn 浸出液中 Fe 离子含量低且呈酸性,可直接用于电解沉积回收 Zn,当溶液中 Zn 被电解沉积后,因溶液中存在大量 Ca 元素,可与氯离子结合用于制取 Ca_2Cl 。;浸出渣主要由 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 组成,且不含氯化物,可作为熔剂返回冶金流程再利用。

4) 浸出渣中仍含有 3.11% Zn,主要原因是改质后生成的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 等将少量 ZnO 包裹,阻止其与稀酸溶液接触,抑制了溶解反应的进行。

[参考文献]

- [1] XUE Y, HAO X, LIU X, et al. Recovery of zinc and iron from steel mill dust—an overview of available technologies [J]. Materials, 2022, 15(12): 4127.
- [2] 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. Research status and progress of integrated recovery process of recycled zinc[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(4): 60–63.
- [3] 刘琳, 赵强, 冯晓峰. 含锌除尘灰锌铁分离研究[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(8): 714–719.
LIU Lin, ZHAO Qiang, FENG Xiaofeng. Study on the separation of zinc-iron from zinc-containing dust and dust[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2020, 32(8): 714–719.
- [4] MONTENEGRO V, OUSTADAKIS P, TSAKIRIDIS P E, et al. Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD) [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2013, 44(5): 1058–1069.
- [5] 胡晓军, 郭婷, 周国治. 含锌冶金粉尘处理技术的发展和现状[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(7): 1–5.
HU Xiaojun, Guo Ting, Zhou Guozhi. Development and current situation of zinc-containing metallurgical dust treatment technology [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(7): 1–5.
- [6] 徐瑞, 杨丽梅, 黄松涛, 等. 三明炼钢粉尘的基本物性及酸浸回收锌的实验研究[J]. 过程工程学报, 2013(1): 48–54.
XU Rui, YANG Limei, HUANG Songtao, et al. Basic physical properties of sanming steelmaking dust and experimental study on recovery of zinc by acid leaching[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2013(1): 48–54.
- [7] TEO Y Y, LEE H S, LOW Y C, et al. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from electric arc furnace dust (EAFD) using hydrochloric acid [J]. Journal of Physical Science, 2018, 29: 49–54.
- [8] MUREŞAN L, MAURIN G, ONICIU L, et al. Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte [J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1–3): 345–354.
- [9] SABA A E, ELSHERIEF A E. Continuous electrowinning of zinc [J]. Hydrometallurgy, 2000, 54(2–3): 91–106.
- [10] 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.
- [11] 杨超, 余雪峰, 王如意, 等. 铁浴式熔融还原工艺处理电炉粉尘还原熔分分析[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 81–87, 114.
YANG Chao, SHE Xuefeng, WANG Ruyi, et al. Analysis of melt fraction of iron bath melt reduction process for dust reduction

- of electric furnace[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(4): 81–87, 114.
- [12] 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 progress on zinc separation and recovery in steelmaking dust[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(6): 81–90.
- [13] 王令福. 炼钢粉尘处理工艺的最新发展[J]. *冶金能源*, 2006(4): 46–49.
- WANG Lingfu. Recent developments in steelmaking dust treatment processes[J]. *Metallurgical Energy*, 2006(4): 46–49.
- [14] PALIMAKA P, PIETRZYK S, STEPIEŃ M, et al. Zinc recovery from steelmaking dust by hydrometallurgical methods[J]. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*, 2018, 8(7): 547.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- YE Dalun. Handbook of practical inorganic thermodynamics data [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- [18] 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.
- [19] TEIMOURI S, POTGIETER J H, LUNDSTROEM M, et al. A new hydrometallurgical process for metal extraction from electric arc furnace dust using ionic liquids[J]. *Materials*, 2022, 15(23): 8648.
- [20] 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]. 北京科技大学, 2018.
- WANG Huigang. Efficient and selective extraction of zinc from zinc-containing electric furnace dust and comprehensive utilization of valuable metal elements[D]. University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [21] 王海滨, 胡艳宏, 李健飞, 等. 针铁矿法从氯化稀土料液中除铁研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021, (11): 59–64.
- WANG Haibin, HU Yanhong, LI Jianfei, et al. Research on iron removal from rare earth chloride material liquid by goethite method [J]. *Nonferrous Metals: Smelting Part*, 2021(11): 59–64.
- [22] DU C M, GAO X, UEDA S, et al. A kinetic study on selective leaching of phosphorus from dephosphorization slag[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2020, 6(4): 724–738.
- [23] JIANG L D, DU C M. Selective leaching of Zn from $ZnFe_2O_4$ modified by CaO in the H_2SO_4 solution [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8(4): 1465–1471.

Study on the separation of zinc from steelmaking dust by modification and acid leaching

WANG Xin¹, ZHANG Yutang¹, JIANG Liudong², YUAN Ruiyuan¹, DU Chuanming¹

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

2. Panzhihua Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Pangang Group Company Limited, Panzhihua 610031, China)

Abstract: Steelmaking dust is one of the solid wastes produced in metallurgical industry, and it has a higher Zn content. The separation and recovery of Zn from steelmaking dust is of great significance to green and low-carbon development of metallurgical industry. Zn mainly exists in the form of $ZnFe_2O_4$ in steelmaking dust. In order to separate Zn and Fe, CaO modification was adopted to convert $ZnFe_2O_4$ into ZnO, and then selective leaching was used to extract the Zn element by using dilute hydrochloric acid. The effects of CaO modification, pH value, temperature, and solid-liquid ratio on the dissolution of Zn and other elements from steelmaking dust were investigated. CaO modification could effectively convert the $ZnFe_2O_4$ into $Ca_2Fe_2O_5$ and ZnO, which is easily soluble in acidic solution, resulting in a higher dissolution ratio of Zn and making Fe difficult to dissolve; as the pH decreased, the leaching ratios of the main elements from the modified dust increased; increasing the temperature and reducing the solid-liquid ratio are beneficial for the leaching of Zn, and increasing temperature will inhibit the leaching of Si. Under the conditions of pH = 3, temperature 50 °C, solid-liquid ratio 1:25, the leaching ratio of Zn was 72.73%, while that of Fe was not leached, achieving selective leaching of Zn. After leaching, electrolytic deposition can be used to recover metal Zn from the leachate. The leaching residue is mainly composed of $Ca_2Fe_2O_5$, and can be reused as a metallurgical flux.

Key words: steelmaking dust; acid leaching; Zn recovering; $ZnFe_2O_4$; CaO modification