

硫化焙烧法回收高炉含锌粉尘中的锌^{*}

孔燕, 刘维, 覃文庆, 郑永兴, 韩俊伟

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要:以硫磺为硫化剂对某钢铁厂高炉粉尘采用硫化焙烧技术,使高炉粉尘中的氧化锌转变为硫化锌,并用浮选法回收锌。试验主要考察了预热时间、反应时间、反应温度、硫磺用量对锌回收的影响。试验结果表明,最佳工艺参数为:预热温度 400 ℃,预热时间 60 min,反应温度 750 ~ 850 ℃,反应时间 60 min,硫磺用量 20%。在此条件下,锌硫化率可达 91.59%,经过浮选得到锌精矿品位 67.80%,回收率 58.84%。

关键词:高炉粉尘;硫磺;硫化焙烧;浮选;锌

中图分类号:X757;TD952.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076 (2013)02-0034-05

Recovery of Zinc from Zinc-bearing Blast Furnace Dust By Sulfidation Roasting

KONG Yan, LIU Wei, QIN Wen-qing, ZHENG Yong-xing, HANG Jun-wei

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, 4100 83, China)

Abstract: With elemental sulfur as vulcanizing agent and blast furnace dust of iron and steel making plant as the research object, the process of sulfidation roasting was adopted toward the conversion of zinc oxide into zinc sulfide for subsequent zinc recovery through conventional floatation. The roasting factors including preheating time, roasting temperature, roasting time, sulfur amount were investigated. The experimental results showed the optimum process parameters were that under the conditions of adding 20% sulfur, preheating 60 min at 400 ℃, roasting 60 min at 750 ~ 850 ℃, the sulfidation rate of Zn was 91.59%. A floatation concentrate was obtained with 62.8% Zn from the materials which was treated by sulfidation, and the recovery of Zn was 58.84%.

Key words: blast furnace dust; sulfur; sulfidation roasting; floatation; zinc

随着我国钢铁工业的迅速发展,每年均有大量的含锌废弃烟尘产生。炼钢含锌烟尘主要来自高炉灰、转炉灰和电炉,据文献报道^[1~4],国内高炉尘泥产生量大约在 15 ~ 30 kg/t,尘泥中含有大量的铁、锌、碳等有用资源。以往该类烟尘由于含锌较高难以返回钢铁厂循环使用,只能作为冶金废弃物简单地进行倾倒或填埋处理,不仅易对环境造成严重的

锌、铅重金属污染,而且造成粉尘中大量有色金属资源的浪费,而直接将炉尘返回钢铁厂内循环使用,锌在高炉内的富集会缩短炉衬的寿命,影响高炉的正常操作^[5~6]。如何将钢铁企业产生的烟尘灰作为二次资源加以利用已被越来越多的研究者所关注。

钢铁厂含锌粉尘的处理方法有湿法、火法以及湿法—火法联合工艺^[3,7~16]。硫化技术在其它矿物

* 收稿日期:2013-02-06;修回日期:2013-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51204210);国家高技术研究发展计划资助项目(2011AA061001);国家“十二五”规划资助项目(No. 2012BAC2B04)

通讯作者:刘维(1982-),男,讲师,博士后,主要从事冶金工艺等方面研究。

方面的应用已有文献报道,但是应用硫化焙烧技术回收钢铁厂粉尘中的锌还未见报道。

1 试验

1.1 试验原料及硫化剂

本试验原料取自炼钢厂高炉粉尘,主要元素化学分析结果如表 1 所示。

表 1 高炉粉尘多元素化学分析结果 /%

成分	Zn	Fe	Pb	C	S	SiO ₂
含量	16.65	23.79	0.76	19.79	0.68	748
成分	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Cl	F	
含量	4.36	3.49	2.28	2.81	0.64	

由表 1 可知,该原料中主要元素为 Zn、Fe、C,原料中的无机盐矿物主要有二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铝。为了判断锌的物相组成,对原料分别做了锌的化学物相分析及 X 射线衍射,物相结果如表 2 所示。

由表 2 可知,该原料中的 Zn 主要以 ZnO 及 Zn₂SiO₄ 为主。对该原料做粒度筛析可知,该试样粒度较细, - 74 μm 含量为 69%,并且随着粒度的减小,Zn 品位升高,Zn 主要分布在细粒度。

表 2 高炉粉尘锌物相化学分析结果 /%

相别	ZnSO ₄	Zn	ZnO	ZnS	Zn ₂ SiO ₄	ZnFe ₂ O ₄	TZn
含量	0.33	0.90	11.80	0.15	1.77	0.33	15.28
分布率	2.16	5.89	77.23	0.98	11.58	2.16	100.00

1.2 试验方法及设备

取试样和一定质量比硫磺混合均匀后放入刚玉罐并置于管式炉内,通氮气一段时间尽量排除空气,由于硫磺熔点为 119 ℃,沸点为 444.6 ℃,为减少因骤然高温造成的硫磺挥发损失,先于 400 ℃ 反应一定时间使硫磺先液化与原料接触,再把炉温升高至反应温度,反应结束后自然冷却至室温,焙烧产品采用硫化矿常规浮选法回收锌。试验流程见图 1。

试验过程中可能发生的化学反应如(1)~(11)式所示,相关公式的热力学 ΔG^θ-T 关系图见图 2。由图可知,温度从 0~1 000 ℃,ZnO、Zn₂SiO₄、Fe₂O₃ 与 S₂ 反应的 ΔG<0,同时当温度大于 300℃,Fe₂O₃ 与 C 反应生成 Fe₃O₄ 的 ΔG<0,所以该试验在把锌

的氧化物转化为硫化物的同时,也把赤铁矿转化为了磁铁矿,在回收锌的同时,也可以用弱磁选法回收铁。氧化物硫化的容易程度由易到难的顺序为:ZnO 加 C、ZnO、Zn₂SiO₄、Fe₂O₃,因为该矿样含 19.79% 的 C,所以矿样中的 ZnO 很容易转化为 ZnS。

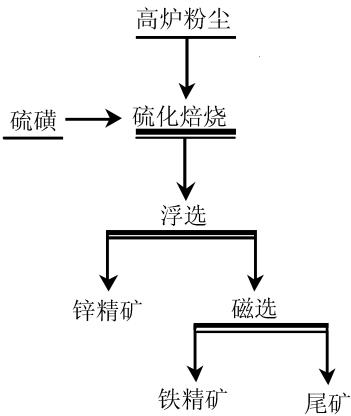


图 1 高炉粉尘试验流程图

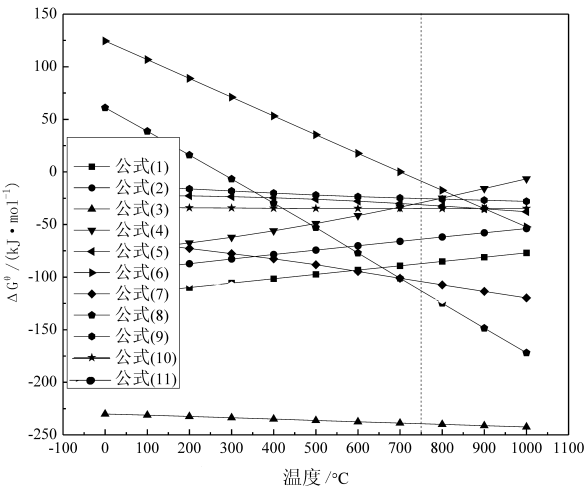
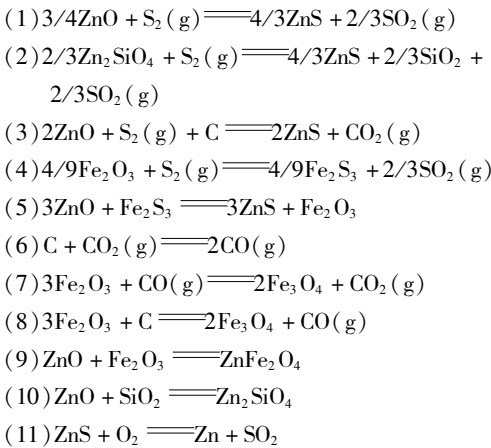


图2 试验中可能发生反应的 $\Delta G^0 - T$ 关系

试验设备为自制简易管式炉(示意图如图4所示),该设备采用电阻棒加热,炉内温度使用热电偶测量。

焙烧效果采用锌硫化率来评价,锌硫化率计算方法如公式所示:

$$\epsilon = \frac{\alpha - \theta}{\beta - \theta} \times 100\% \quad \text{①}$$

ϵ - 锌的硫化率; β - 焙砂中总锌的质量分数; α - 焙砂中硫化锌中锌的质量分数; θ - 原矿中硫化锌中锌的质量分数。

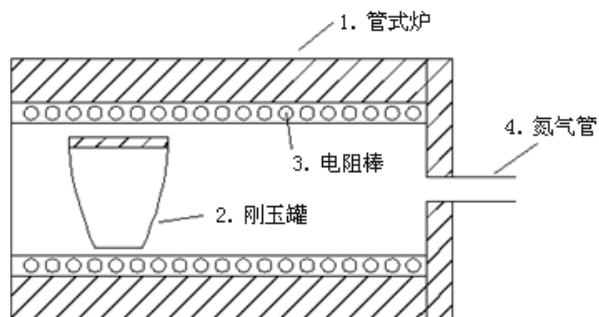


图3 管式炉示意图

2 结果与讨论

2.1 硫化焙烧条件试验

2.1.1 预热时间对硫化效果的影响

取试样与20%硫磺放入刚玉罐中并置于管式炉内,先于400℃反应不同时间,然后升高温度到850℃反应60 min。由图4可知,最佳预热时间为60 min。

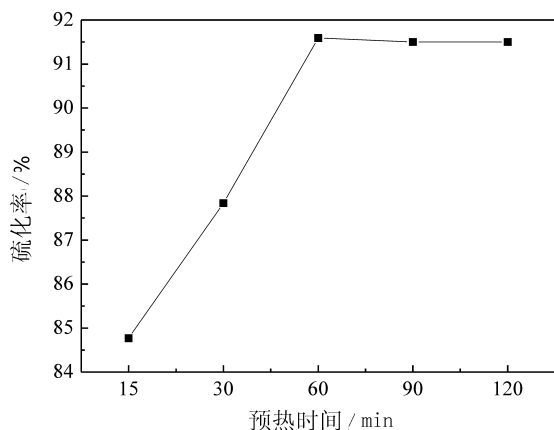


图4 预热时间对锌硫化率的影响

2.1.2 焙烧时间对硫化效果的影响

取试样与20%硫磺放入刚玉罐中并置于管式炉内,先于400℃反应60 min,然后升高温度到850℃反应不同时间,由图5可知,最佳焙烧时间为60 min。

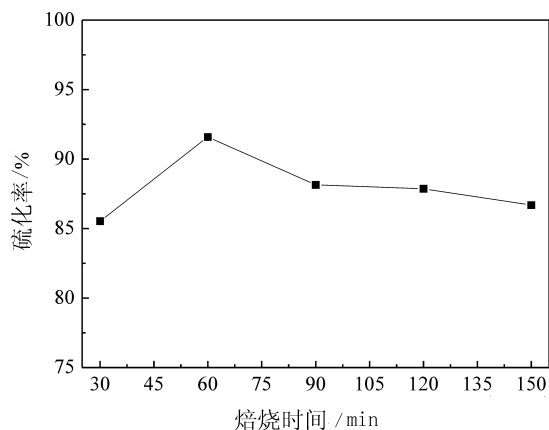


图5 焙烧时间对锌硫化率的影响

2.1.3 硫磺用量对硫化效果的影响

取试样与不同用量硫磺放入刚玉罐中并置于管式炉内,先于400℃反应60 min,然后升高温度到850℃反应60 min,由图6可知,最佳硫磺用量为20%。

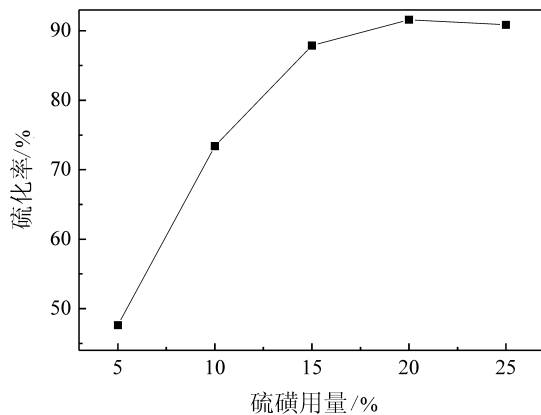


图6 硫磺用量对锌硫化率的影响

2.1.4 焙烧温度对硫化效果的影响

取试样与20%硫磺放入刚玉罐中并置于管式炉内,先于400℃反应60 min,然后分别升高温度各反应60 min,由图7可知,最佳焙烧温度为750~850℃。

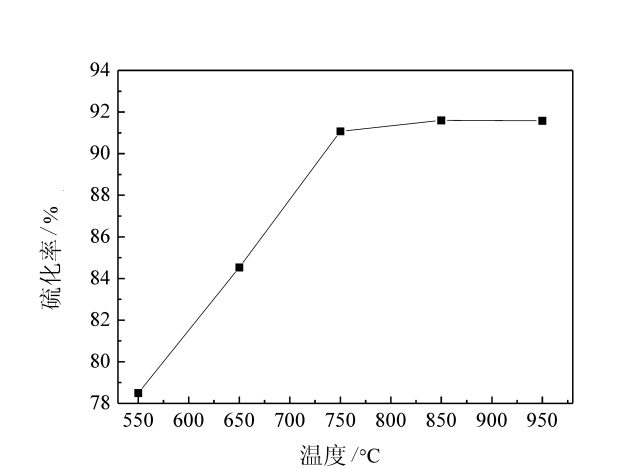


图 7 焙烧温度对锌硫化率的影响

2.2 浮选试验

将焙烧产物用常规硫化矿浮选法回收锌,得到锌精矿品位 67.80%,回收率 58.84%。浮选流程如图 8 所示,浮选结果如表 3 所示。

表 3 硫化焙烧预处理矿样浮选结果 /%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Zn	C	Zn	C
C 精粉	15.92	8.8	72.89	8.41	58.62
中 1	29.42	12.06	13.87	1.31	20.62
中 2	11.75	7.44	7.97	5.25	4.73
中 3	8.1	4.52	3.62	3.2	1.48
Zn 精矿	14.45	67.8	12.23	58.84	8.93
尾矿	20.36	3.26	5.46	3.99	5.62
原矿	100	16.65	79.79	100	100

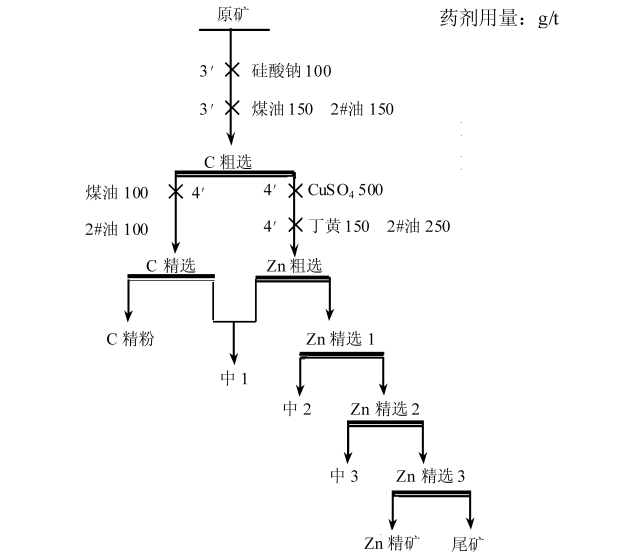


图 8 焙烧产物浮选试验流程

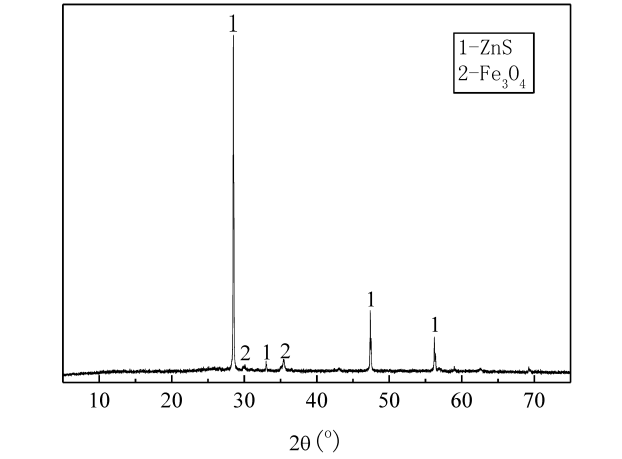


图 9 焙烧产物 XRD 分析图

4 高炉粉尘硫化焙烧前后矿物学特征

4.1 XRD 分析

取最佳焙烧条件下的焙烧产物进行 XRD 分析(见图 9),与原料相比,原矿中的 ZnO 的衍射峰已经完全消失,Zn 转化为了 ZnS。

4.2 SEM 分析

对高炉粉尘及最佳焙烧条件下的焙烧产物进行扫描电镜分析,图 10 为 SEM 图像。A、B 分别为焙烧前后 SEM 图像,C、D 分别为焙烧前后锌的 EDS 分析。由图可以看出,由于高炉粉尘是高温产物,矿物表面性质与天然矿物迥异,氧化锌粒度极细,在高温作用下熔融在一起,且与金属 Fe 及 Al、Si、Ca 等杂质成分嵌布包裹共生,选矿难度大,有价元素回收率较低。焙烧后产物粒度增大,产物疏松多孔,有利于后续浮选的磨矿作业,焙烧后试样中的氧化锌转变为硫化锌,生成的硫化锌结晶较完整,且与 Al、Si、Ca 等脉石矿物分离,有利于后续浮选作业。

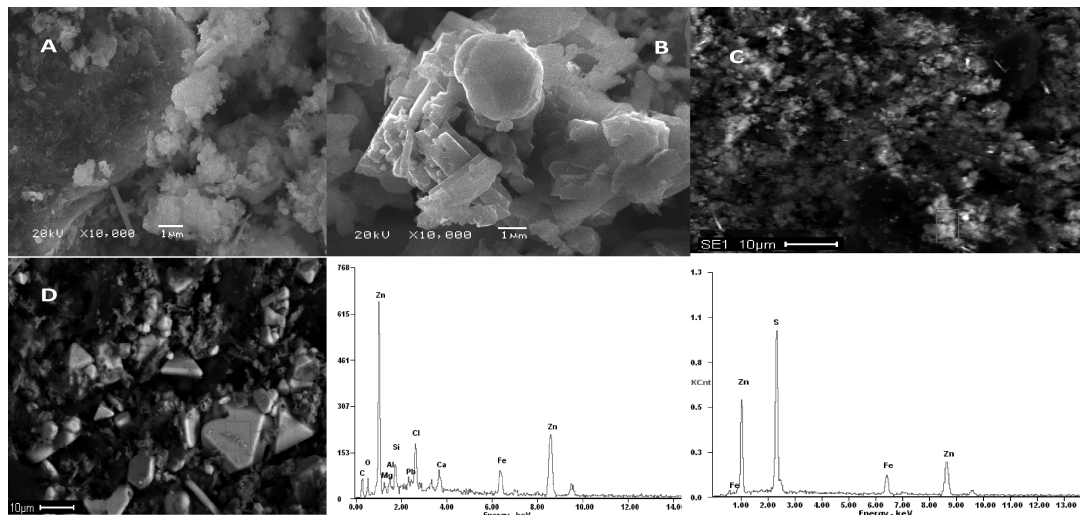


图 10 高炉粉尘焙烧前后扫描电镜照片

5 结论

(1)高炉粉尘通过添加硫磺作为硫化剂,通过硫化焙烧-浮选工艺富集回收锌。在 400 ℃ 预热 60 min, 750 ~ 850 ℃ 焙烧 60 min、硫磺用量 20% 条件下,得到锌硫化率 91.59%。

(2)最佳焙烧条件下的焙烧产物用常规浮选法富集锌,得到锌精矿品位 67.80%,回收率 58.84%。

(3)由于高炉粉尘是高温产物,矿物表面性质与天然矿物迥异,氧化锌粒度极细,在高温作用下熔融在一起,且与金属 Fe 及 Al、Si、Ca 等杂质成分嵌布包裹共生,选矿难度大,有价元素的回收率较低。焙烧后产物粒度增大,产物疏松多孔,有利于后续浮选的磨矿作业,焙烧后试样中的氧化锌转变为硫化锌,生成的硫化锌结晶较完整,且与 Al、Si、Ca 等脉石矿物分离,有利于后续浮选作业。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 董宝利,孙丽君,王静. 炼铁厂含锌尘泥中铁、锌、碳分离技术探讨[J]. 山东冶金,2011,33(6):1-3.
- [3] 路海波,袁守谦. 电弧炉炉尘综合处理技术及应用[J]. 钢铁研究学报,2006,18(7):1-5.
- [4] 郭天立,未立清,周洪杰,董兆顺. 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.
- [5] 郭光平,古文全,吴健. 高炉含锌烟尘还原挥发处理技术

[J]. 贵阳科学,2010,28(4):105-107.

- [6] 周文胜. 高炉锌危害分析及其控制[J]. 新疆钢铁,2011,(4):35-37.
- [7] 王东彦,王文忠,陈伟庆,等. 含锌铅钢铁厂粉尘处理技术现状和发展趋势分析[J]. 钢铁,1998,33(1):65-68.
- [8] 尹慧超,张建良,陈永星,等. 钢铁厂含锌粉尘的低温磁化焙烧试验研究[J]. 矿产综合利用,2011,(6):40-42.
- [9] 杨大锦,朱华山,陈加希,等. 湿法提锌工艺与技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2006:68-731.
- [10] 张建良,闫永芳,徐萌,等. 高炉含锌粉尘的脱锌处理[J]. 钢铁,2006,41(10):78-81.
- [11] 王令福. 炼钢粉尘处理工艺的最新发展[J]. 冶金能源,2006,25(4):46-49.
- [12] 周坐东. 高铁含锌烟尘浸出工艺研究[J]. 湖南有色金属,2012,28(3):35-37.
- [13] 罗文群,刘宪,杨运泉. 利用高炉瓦斯泥中的锌制备活性氧化锌的研究[J]. 环境工程学报,2012,6(1):317-321.
- [14] Pickles C. A. Thermodynamic analysis of the separation of zinc and lead from electric arc furnace dust by selective reduction with metallic iron[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 59(2):115-128.
- [15] Yamad S. Simultaneous recovery of zinc and iron from electric arc furnace dust with a coke packed bed smelting reduction process[J]. Iron and Steel Engineer, 1998, 74(8):64-67.
- [16] S. M. Smith. A novel process for recycling steelmaking dust[J]. I & M, 2000 (2):69-72.