

含锌电炉粉尘钙化碳热还原焙烧实验

余水¹, 邱家用¹, 居殿春¹, 朱开琦¹, 陶雨倩¹, 毛瑞²

(1. 江苏科技大学冶金与材料工程学院, 江苏 苏州 215600; 2. 江苏沙钢钢铁研究院
炼铁环境研究室, 江苏 苏州 215625)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。为强化含锌电炉粉尘中锌和铁资源的有效分离与回收, 并降低碳还原剂消耗, 提出以电炉粉尘制备高碱度炉料进行钙化碳热还原焙烧的思路和方法。采用热力学计算和实验研究相结合, 分析电炉粉尘钙化碳热还原焙烧过程中主要物相转变规律, 探究其钙化碳热还原反应行为和路径。结果表明, 当碳氧摩尔比 $n_c/n_o < 0.6$ 和温度低于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZnFe_2O_4 还原生成 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$, 抑制锌的还原和挥发。而添加 CaO 均能将 ZnFe_2O_4 和 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 钙化生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 会被进一步还原。当温度低于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $n_c/n_o < 1.0$ 时, 含锌电炉粉尘钙化碳热还原焙烧反应路径为: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Zn}(\text{g})$ 和 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O} + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO} + \text{FeO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{Zn}(\text{g})$ 。这两种反应均能促进锌的释放。在 n_c/n_o 为 $0.4 \sim 1.2$, 焙烧温度为 $1000 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$, CaO 能促进锌的挥发, 钙化碳热还原焙烧 $n_c/n_o = 1.0$ 时的脱锌率与碳热还原焙烧 $n_c/n_o = 1.2$ 时接近, 均在 90% 左右。因此, 钙化碳热还原焙烧可降低碳还原剂消耗, 节约能耗。

关键词: 冶金工程; 电炉粉尘; 钙化碳热还原焙烧; 物相转变; 脱锌率; 资源化利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.021

中图分类号: TD982;TF82 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)03-0135-08

引用格式: 余水, 邱家用, 居殿春, 等. 含锌电炉粉尘钙化碳热还原焙烧实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 135-142.

YU Shui, QIU Jiayong, JU Dianchun, et al. Experiment on calcified carbothermal reduction roasting of zinc containing electric furnace dust[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 135-142.

由于电炉炼钢使用大量镀锌废钢和锌铁共生矿物, 电炉粉尘(EAFD)含有大量锌、铁等有价值成分, 使其成为重要的二次资源。直接对含锌粉尘焙烧处理, 锌元素会引起“高炉结瘤”和“减少高炉炉衬寿命”等问题, 因此, 降低入炉炉料中锌含量并回收利用的研究具有重要意义^[1-3]。

电炉粉尘中锌主要以氧化锌(ZnO)和铁酸锌(ZnFe_2O_4)的形式存在^[4-5]。铁酸锌具有尖晶石结构, 化学性质相当稳定, 在常温常压下, 不溶于大多数酸性和碱性介质^[6]。因此, 提高铁酸锌相转

化, 对综合利用电炉粉尘尤为重要。目前使用最广泛的技术为碳热还原法, 其主要包括回转窑法和转底炉法等^[7]。碳热还原法^[8]是将粉尘在 $1200 \sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧, 将粉尘中的铁酸锌、氧化锌和铁氧化物还原, 锌以蒸气形式挥发, 再被重新氧化成 ZnO 粉末收集。这项技术虽能有效地将锌、铁分离, 但消耗了大量能源和碳质还原剂。近年来日本研究人员 Itoh S^[9] 等提出 LAMS (添加石灰磁选) 工艺处理含锌粉尘, 将石灰和含锌粉尘混合, 在 1273 K 的温度下焙烧, CaO 和

收稿日期: 2022-07-18

基金项目: “十三五”国家重点研发计划基金资助项目(2017YFB0603801); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20161271); 江苏科技大学本科创新创业训练计划项目

作者简介: 余水(1995-), 男, 硕士, 主要研究方向为冶金固体废弃物资源化综合利用研究。

通信作者: 邱家用(1975-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为冶金固体废弃物资源化综合利用研究、冶金数值模拟与仿真。

ZnFe_2O_4 反应生成易溶解的 ZnO 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ，再利用磁性差异，通过高梯度磁选实现锌和铁的分离与回收，其中铁酸二钙（ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ）可以作为脱磷剂或炼铁厂原料。虽然此法可以有效地将锌、铁分离，但磁选后的原料中包含较多杂质，还需进一步处理利用。为实现我国“碳达峰”和“碳中和”的战略目标，研究既能降低碳质还原剂消耗，减少二氧化碳排放，又能促进锌铁分离并回收锌铁等有价元素的工艺，具有重要意义^[10]。

因此，本文提出钙化焙烧和碳热还原协同处理电炉粉尘的钙化碳热还原法，可强化含锌电炉粉尘的锌、铁资源高效分离与回收，并降低还原剂的消耗。将电炉粉尘、氧化钙和还原剂按一定配比混合制备成高碱度炉料，进行钙化碳热还原焙烧实验，采用热力学软件分析其钙化碳热还原焙烧的热力学条件和主要物相的还原分解行为；

通过对比碳热还原法和钙化碳热还原法，分析焙烧温度和配碳量等因素对反应过程、主要物相转变、反应路径及脱锌率的影响规律，明晰电炉粉尘钙化碳热还原降低配碳量的原理，获得提高脱锌率的温度范围和配碳量，以期为电炉粉尘资源化高效利用提供新思路 and 理论依据。

1 实验

1.1 原料特性

本实验所采用的含锌电炉粉尘来源于江苏沙钢，其化学成分见表 1。由表 1 可以看出，电炉粉尘中主要元素是铁和锌，锌和全铁的质量分数占总量的 87.58%，其次含有碳、镁、钙、钾、硅、锰等。若直接将其返回高炉回收利用，其中的锌、钾等有害元素在高炉内循环富集，并且有价元素得不到充分回收利用。

表 1 沙钢含锌电炉粉尘化学成分/%
Table 1 Chemical composition of zinc-bearing EAFD in Sha-steel

TFe	Zn	CaO	C	SiO ₂	MgO	MnO	K ₂ O	SO ₃
74.62	12.96	3.11	2.86	2.01	1.18	1.35	0.75	0.63

采用 X 射线衍射仪（XRD）对电炉粉尘原料进行物相分析，确定粉尘中物相组成，结果见图 1，含锌电炉粉尘主要由 ZnFe_2O_4 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ 和 Mn_2O_3 等物相组成，其中铁主要以 ZnFe_2O_4 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的形式存在，锌主要以 ZnFe_2O_4 和 ZnO 的形式存在。

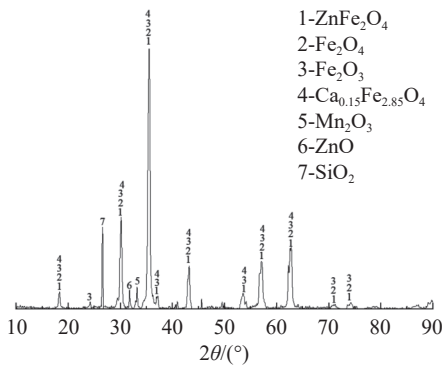


图 1 电炉粉尘原料的 XRD
Fig.1 XRD of EAFD

采用扫描电子显微镜（SEM）观察粉尘的微观形貌。由图 2 可知，电炉粉尘颗粒团聚在一起呈松散的结构，且松散结构中包裹着微小的球状颗粒。这是由于电炉粉尘是由挥发到气相中的物质冷凝而成的，因此电炉粉尘具有较细的球状颗粒。

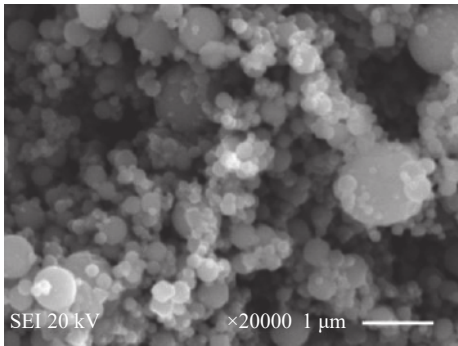


图 2 电炉粉尘原料的 SEM
Fig.2 SEM of original granule of EAFD

为了解电炉粉尘、石墨碳、氧化钙粉末粒度分布，利用激光粒度仪分析粉尘的粒度范围，结果见图 3。图 3a，电炉粉尘的粒径范围 0.1~8.36 μm，平均粒径为 0.55 μm，比表面积为 5.17 m²/cm³，具有较高的表面能。粒度分布呈现 0.1~2.63 μm 和 2.63~8.36 μm 范围内的两个正态分布特征，主要原因是电炉粉尘的粒度较细，颗粒的比表面积大（5.17 m²/cm³），粉尘脱水困难，导致电炉粉尘部分颗粒产生物理积聚，形成较大的颗粒，而呈现两个粒度范围内的高斯分布特征。图 3b 显示石墨碳的粒度范围，粒度为宽峰分布，高峰区间主要集中在 0.76~3.07 μm 的粒

径范围，粒径小于 $5\ \mu\text{m}$ 的粉末含量达 99.15%。
图 3c 示出氧化钙粉末粒度范围，粒度整体偏细小均匀，粒度主要分布在 $0.22\sim 0.55\ \mu\text{m}$ 之间。

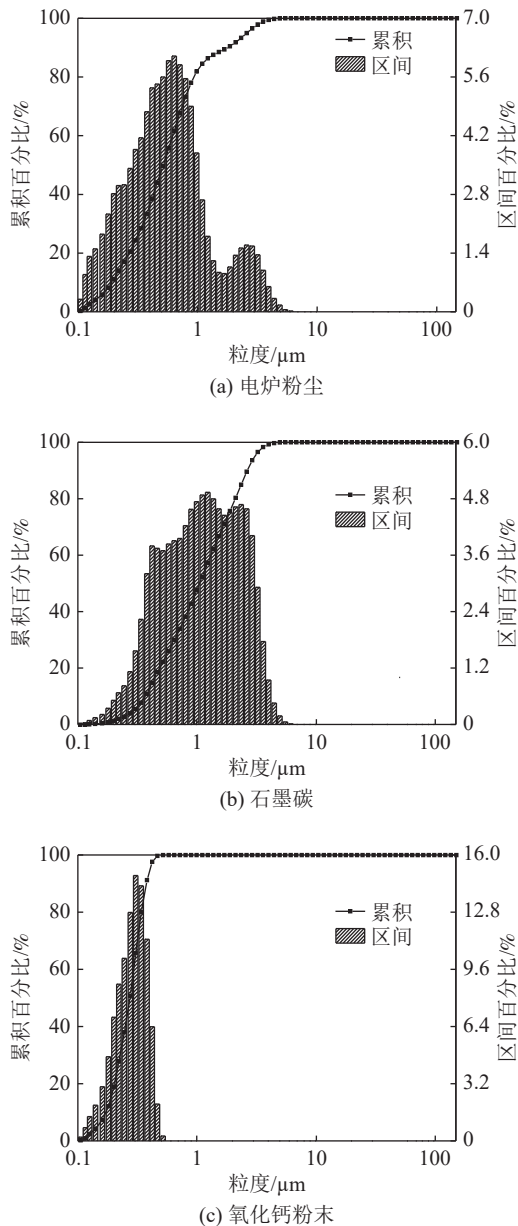


图3 粒度分布

Fig.3 Particle size distribution

1.2 实验方法

将含锌电炉粉尘、氧化钙粉末和石墨粉置于恒温干燥箱中，在 $120\ ^\circ\text{C}$ 的温度下干燥 2 h 后备用。按照钙锌摩尔比 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{Zn}}=1.1$ （碱度 4.5），对各试样添加氧化钙；使用羧甲基纤维素钠（CMC）作为粘结剂且配加量为 0.6 %；石墨碳粉作为还原剂，按照电炉粉尘中铁锌氧化物全部还原所消耗的碳与这些可还原金属氧化物中氧的物

质的量之比（即 $n_{\text{C}}/n_{\text{O}}$ ）进行称量、配比。首先将原料按比例混合后加入 8 % 的水，每 10.00 g 混匀料装入直径为 20 mm 模具中压制成块，压强为 20 MPa，保压 2 min。在 $120\ ^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中干燥 4 h，充分脱去试样中的自由水，称取其质量。

钙化碳热还原焙烧实验所使用的设备为气氛可控高温管式炉。该高温管式炉采用硅钼棒作为加热元件，最高温度 $1600\ ^\circ\text{C}$ ，炉管为管径 $\Phi 80/70\ \text{mm}$ 、长为 1200 mm 的刚玉管，加热区总长度约为 600 mm，为改善加热区温度均匀性而延长刚玉管寿命，采用双加热元件温度控制设计。将装载不同试样的多个方舟置于管式炉内加热区，将两个加热元件控制器设定一样的升降温程序，实验全程通入 N_2 （总流量 50 mL/min）保护。根据预实验结果表明，焙烧时间 45 min，物相转变基本完成，脱锌较为彻底。因此，实验用 X 射线衍射荧光光谱法（XRF）测定焙烧产物中的锌含量。脱锌率通过下式计算：

$$\eta = \frac{m_0\omega_0 - m_1\omega_1}{m_0\omega_0} \times 100\% \quad (1)$$

η -脱锌率； m_0 -试样初始质量； m_1 -焙烧产物的质量； ω_0 -初始试样中锌的重量百分比； ω_1 -焙烧产物中锌的重量百分比。

2 含锌电炉粉尘钙化碳热还原热力学

利用热力学模拟软件，计算电炉粉尘钙化碳热还原的热力学条件和主要物相的还原分解行为，获得铁酸锌钙化碳热还原和金属氧化物还原的条件。

根据前述分析可知含锌电炉粉尘主要物相为铁氧化物和铁酸锌等。电炉粉尘钙化碳热还原过程中钙化剂为 CaO ，还原剂为石墨碳，可能发生的主要反应见式（1）～（10），其中式（1）～（3）为铁酸锌的还原，式（4）～（5）为铁酸锌的钙化和钙化碳热还原反应，式（6）～（9）为铁氧化物和锌氧化物的还原，式（10）为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的还原。各反应的标准吉布斯自由能（ ΔG^θ ）随温度的变化关系见图 4。

由图 4 可知，上述各反应的 ΔG^θ 随温度的增加呈下降趋势，在 $300\sim 1500\ \text{K}$ 温度范围内由正转为负，说明电炉粉尘钙化碳热还原反应可以进行，提高温度可以促进反应的发生。比较铁酸锌有无氧化钙的反应及其吉布斯自由能，反应（4）

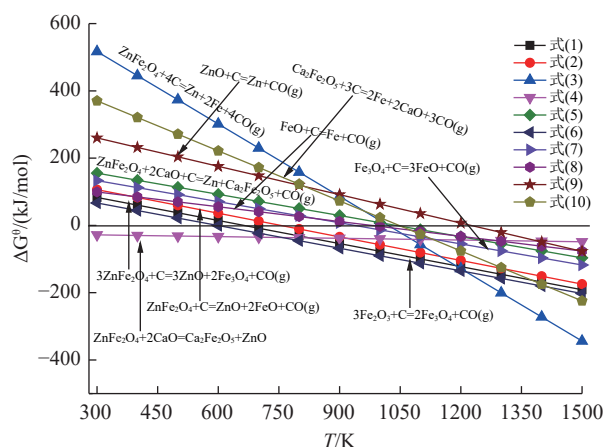


图4 电炉粉尘钙化碳热还原反应的 ΔG^0 与温度变化的关系

Fig.4 ΔG^0 of calcified carbothermal reaction of EAFD in dependence on temperature

的吉布斯自由能始终小于零,表明铁酸锌的钙化反应更容易发生,有利于锌铁分离。在温度高于1187 K时,反应(3)吉布斯自由能更低,反应更容易发生。铁酸锌钙化生成的铁酸二钙,在1047 K会被还原成CaO和Fe。

如表2,电炉粉尘钙化碳热还原过程中,铁氧化物较易被还原,还原过程遵循逐级还原规律,在937 K时, Fe_3O_4 可被还原为FeO,在978 K时,FeO被还原出金属铁。铁酸锌在663 K时,可以被还原成ZnO和 Fe_3O_4 ,在754 K时,被还原成FeO和ZnO;在1020 K时,铁酸锌可被碳还原成Zn和Fe,但此时1 mol铁酸锌需要4 mol碳质还原剂,还原剂消耗过多;添加CaO进行钙化碳热还原反应时,铁酸锌在1040 K可被还原为Zn和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,且还原剂消耗较少。ZnO在1225

表2 电炉粉尘钙化碳热还原焙烧主要化学反应
Table 2 Main chemical reaction of calcified carbothermal reduction roasting of EAFD

化学反应	起始温度/K
$3\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{ZnO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}(\text{g})$	663
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{C} = \text{ZnO} + 2\text{FeO} + \text{CO}(\text{g})$	754
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4\text{C} = \text{Zn} + 2\text{Fe} + 4\text{CO}(\text{g})$	1020
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{CaO} = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO}$	自发进行
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{CaO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CO}(\text{g})$	1040
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}(\text{g})$	597
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}(\text{g})$	937
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}(\text{g})$	978
$\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	1225
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3\text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{Fe} + 3\text{CO}(\text{g})$	1047

K能被还原,但在标准状态下,锌的沸点为1180 K(907 °C),即在1225 K时可被直接还原成锌蒸气挥发。因此,采用CaO钙化并分解铁酸锌相,再以碳还原剂还原铁和锌的氧化物,通过锌挥发而实现锌与铁分离,在热力学上是可行的。从热力学平衡角度看,为提高脱锌率,合适的温度在1225 K(952 °C)以上。

3 结果与讨论

3.1 碳氧摩尔比对电炉粉尘焙烧过程物相转变的影响

图5分别为无CaO和有CaO条件下,当焙烧温度1000 °C和焙烧时间45 min时,不同碳氧摩尔比的电炉粉尘钙化碳热还原焙烧样XRD图谱。图5a中,在无CaO条件下,由于电炉粉尘原料含碳为2.86%,试样能发生碳热还原,焙烧产物中出现了结构类似于FeO的铁锌固溶体($\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$), $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 是由于 ZnFe_2O_4 还原为ZnO和 Fe_3O_4 (反应式2), Fe_3O_4 失氧转变成 Fe_{1-x}O , Fe_{1-x}O 与ZnO固溶生成 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}^{[1]}$ 。观察图6a中60°~63°的衍射峰,发现 n_c/n_o 从0增加到0.6时, ZnFe_2O_4 的晶格被破坏并消失,随着配碳量的增加, $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 的衍射峰逐渐增强并向左移转变为FeO。当 $n_c/n_o=0.8$ 时,出现Fe的衍射峰。当 $n_c/n_o=1.2$ 时,ZnO的衍射峰消失,C的衍射峰较强,表明此时焙烧产物中碳过量。

图5b中,在CaO存在的条件下, $n_c/n_o=0.2$ 时, ZnFe_2O_4 已基本消失,焙烧产物中出现 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。当 $n_c/n_o=0.4$ 时,ZnO的衍射峰消失。当 $n_c/n_o=0.6$ 时,出现Fe的衍射峰,且随着 n_c/n_o 的增加,Fe的衍射峰增强;当 $n_c/n_o=1.0$ 时,出现 Fe_3C 的衍射峰,表明焙烧产物中Fe与C发生反应生成 Fe_3C 。观察图6b中60~63°的衍射峰,发现 n_c/n_o 从0增加到0.6时, $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 的衍射峰逐渐增强并向左移转变为FeO,与图6a中该物相转变规律相一致。由于添加CaO,CaO与 ZnFe_2O_4 和 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 发生反应($\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO}$, $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O} + \text{CaO} \rightarrow \text{FeO} + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO}$),生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,促进锌铁分离,提高脱锌率。当 $n_c/n_o=0.2$ 时,出现CaO,表明 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 被碳还原生成CaO和Fe,且 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的衍射峰在 $n_c/n_o=1.0$ 时消失。当 $n_c/n_o=0.4$ 时,已经出现较明显的C衍射峰,并随着 n_c/n_o 的增加而增强。这

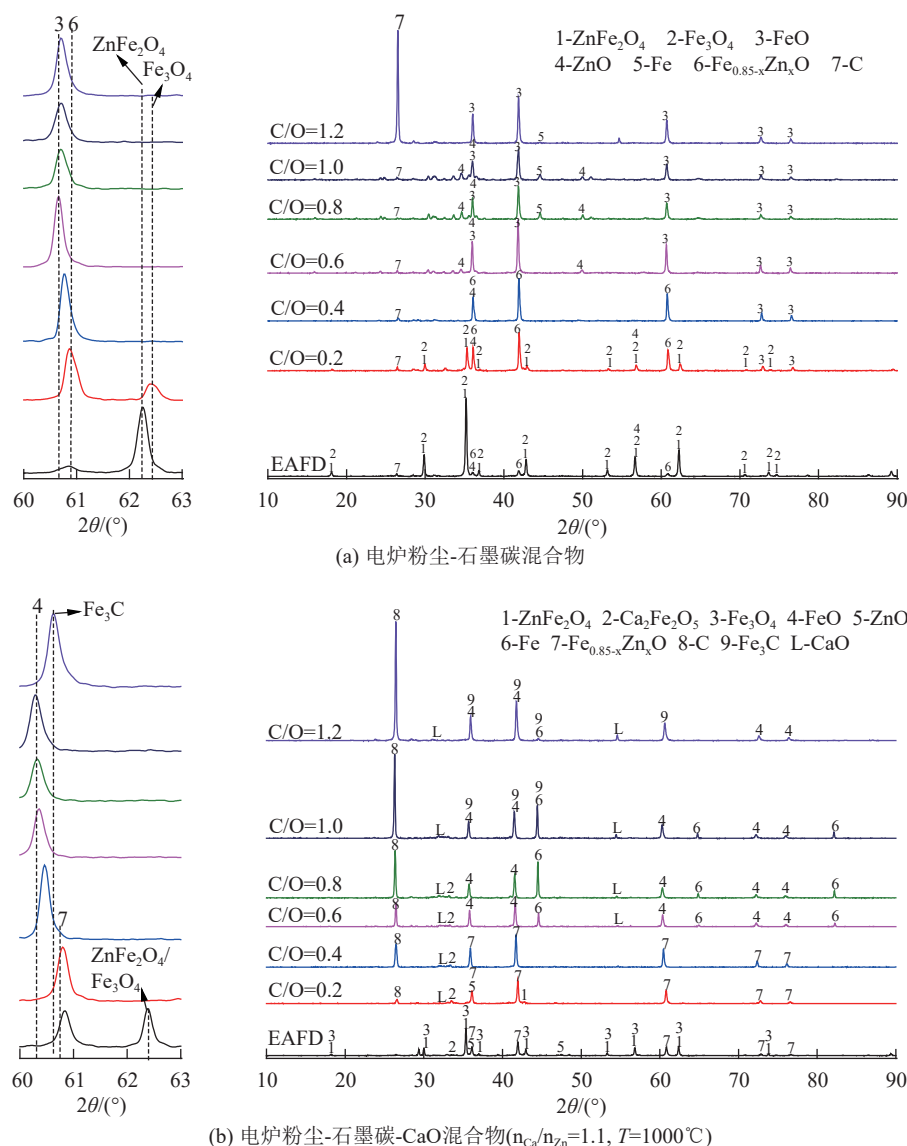


图5 不同碳氧摩尔比试样焙烧后的XRD
Fig.5 XRD of samples roasted with different n_C/n_O ratio

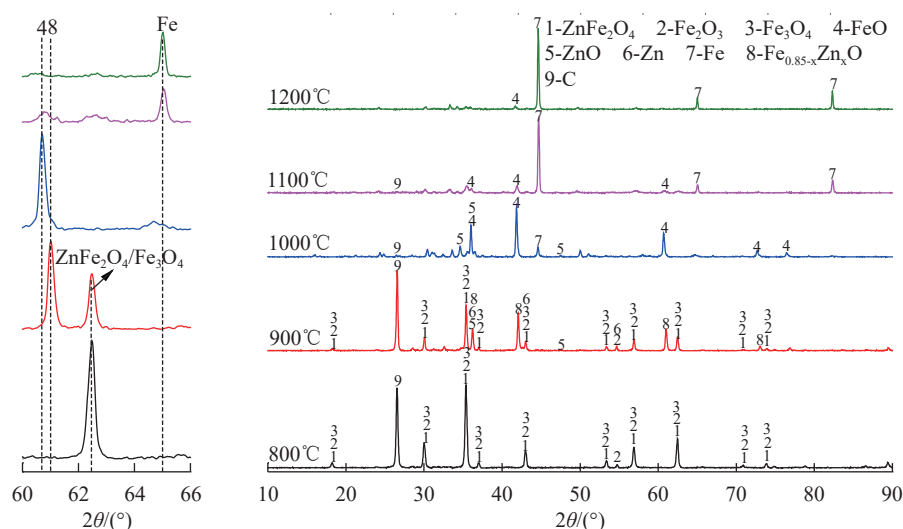
表明，当添加CaO焙烧时，即使在较低碳氧比（ $n_C/n_O=0.4$ ）下，焙烧产物仍存在过量碳，因此CaO可降低碳质还原剂的消耗。

3.2 焙烧温度对电炉粉尘焙烧过程物相转变的影响

为进一步研究电炉粉尘焙烧过程的物相转变，当碳氧摩尔比 $n_C/n_O=0.8$ 和焙烧时间 45 min 时，对比分析无CaO和有CaO条件下，不同焙烧温度（800~1200℃）对焙烧产物的物相转变的影响，结果见图6。见图6a，在无CaO下，当焙烧温度为800℃时，物相没有发生明显变化，主要为ZnFe₂O₄、Fe₂O₃和Fe₃O₄。当焙烧温度为900℃时，出现ZnO和锌单质的衍射峰，表明此时

ZnFe₂O₄发生碳热还原。当温度为1000℃，焙烧产物中锌单质挥发，衍射峰消失。分析60~66°范围的衍射峰发现，ZnFe₂O₄的衍射峰在900℃强度较高，在1000℃时衍射峰消失；Fe_{0.85-x}Zn_xO在900℃固溶生成，其衍射峰随着温度的增加向左移，在1000℃转变成FeO；当温度增加至1100℃时，FeO的衍射峰明显减弱，明显出现Fe的衍射峰且随温度增加而增强。因此，提高温度有利于ZnFe₂O₄的分解，得到金属铁。在800~900℃范围内，碳的衍射峰较强，焙烧产物中碳过量。而当温度高于1000℃时，碳的衍射峰较弱，直至1200℃消失。

图6b中，在添加CaO条件下，当焙烧温度



(a) 电炉粉尘-石墨碳混合物

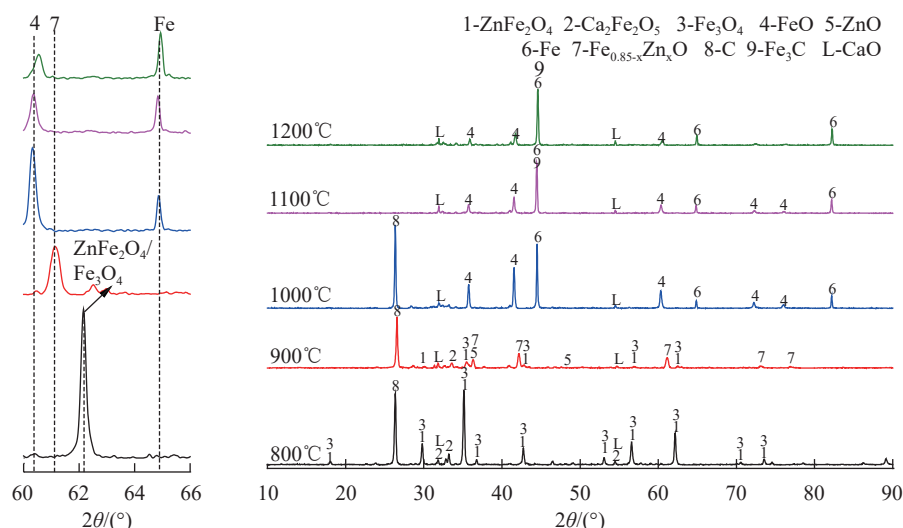
(b) 电炉粉尘-石墨-CaO混合物($n_{Ca}/n_{Zn}=1.1$, $n_{Fe}/n_{O}=0.8$)

图6 不同焙烧温度下试样焙烧后的XRD

Fig.6 XRD of samples roasted at different temperatures

为 800 °C 时, 焙烧产物中主要为 $ZnFe_2O_4$ 、 Fe_3O_4 和 $Ca_2Fe_2O_5$ 。当焙烧温度为 900 °C 时, 出现 ZnO 和 $Fe_{0.85-x}Zn_xO$ 的衍射峰, $Ca_2Fe_2O_5$ 衍射峰减弱, $ZnFe_2O_4$ 的衍射峰明显减弱甚至消失。当温度升高到 1000 °C 时, ZnO 和 $Fe_{0.85-x}Zn_xO$ 固溶体的衍射峰消失, 并明显出现 Fe 的衍射峰且随着温度的增加而增强。当温度为 1100 °C 时, 焙烧产物中出现 Fe_3C , 应为试样中过量的碳和 Fe 反应生成。观察 60°~66° 范围的衍射峰发现, 由于 CaO 的存在, $ZnFe_2O_4$ 的衍射峰在 900 °C 消失, $Fe_{0.85-x}Zn_xO$ 在 900 °C 固溶生成, 随着温度增加, 在 1000 °C 转变为 FeO ; 当温度为 1000 °C, 物相中出现 Fe 的衍射峰且随着温度而增强, 而 FeO 的

衍射峰逐渐减弱。在 800 °C 时出现 CaO , 随着温度提高, $Ca_2Fe_2O_5$ 被还原, 反应速率增加, 衍射峰逐渐变小, 并在 1100 °C 消失, 与热力学计算相一致。在 800~1000 °C 范围, 碳的衍射峰明显, 此时焙烧产物中碳均过量。当温度高于 1100 °C 时, 碳被完全消耗, 衍射峰消失。对比图 7a 和 b 可知, 在相同碳氧比下, 当温度达到 1000 °C 时, 无 CaO 的焙烧产物中碳已被完全消耗, 而添加 CaO 的焙烧产物中仍存在过量碳且 ZnO 已被还原, 金属铁的衍射峰也相对较强, 表明添加 CaO 有利于降低碳热还原反应的碳消耗, 且能促进 ZnO 和 FeO 的碳热还原反应。

对比分析可知, 添加 CaO 进行钙化碳热还原

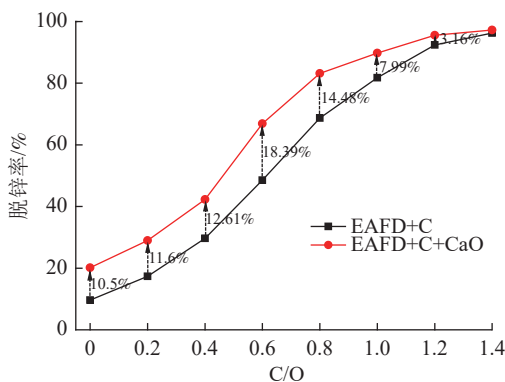


图7 碳氧比对脱锌率的影响 ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.7 Effect of n_c/n_o ratio on the volatilization degree of Zn ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

焙烧，在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，可以将难还原的 ZnFe_2O_4 和固溶生成的 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 钙化成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ，释放其中的锌元素，再通过碳质还原剂还原 ZnO 和 FeO ，有效降低了碳质还原剂的消耗。

3.3 钙化碳热还原工艺参数对脱锌率的影响

在焙烧温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和焙烧时间 45 min 的条件下，通过改变碳氧比，研究配碳量对电炉粉尘碳热还原和钙化碳热还原脱锌率的影响，结果见图7。随着碳氧比的增加，脱锌率都呈上升趋势。相同的配碳量下，添加 CaO 进行钙化碳热还原焙烧的脱锌率均高于无 CaO 添加的碳热还原焙烧的脱锌率。碳氧比 $n_c/n_o=0.8$ 时，钙化碳热还原焙烧的脱锌率高于 80% ，其脱锌率略高于碳热还原在 $n_c/n_o=1.0$ 时的脱锌率。而当碳氧比小于 0.4 时，两者的脱锌率均低于 50% 。这与焙烧反应的物相转变有关，当配碳量 ($n_c/n_o \leq 0.4$) 较低时，二者均生成 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 固溶体，此时还原条件较差，不利于还原含锌化合物，因此两种焙烧方式的脱锌率都较低。当配碳量 ($n_c/n_o > 1.2$) 较高时，还原条件较好， ZnFe_2O_4 和 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 都会被还原成 FeO ，并进一步还原成 Fe ， ZnO 容易被还原成锌蒸气挥发，两种焙烧方法脱锌率较高，脱锌率差距较小。

在 $n_c/n_o=0.8$ 和焙烧时间为 45 min 时，研究焙烧温度对两种焙烧方法脱锌率的影响，结果见图8。升高焙烧温度有利于锌的挥发，且 CaO 对锌挥发有明显促进作用。随着温度升高，脱锌率增加幅度由小变大，再由大变小。当焙烧温度低于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，由热力学分析可知焙烧产物中会出现 Zn ，由于 Zn 的熔点为 $419\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，根据拉乌尔定律，液态锌的蒸气压随着温度的提高而增大，因此有

微量的 Zn 挥发，但两种焙烧方法的脱锌率均较低。当温度从 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，脱锌率大幅度增加，主要原因为 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 和 CaO 反应，生成 FeO 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 ZnO ，促进锌铁分离，并且由于 ZnO 在 $952\text{ }^{\circ}\text{C}$ 被还原成单质锌且锌的沸点为 $907\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，锌变成蒸气而挥发造成脱锌率大幅增加， CaO 促进作用明显增强。当温度高于 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，二者脱锌率都高于 95% 且差距微小，而随着温度继续升高，脱锌率增加极为缓慢而接近上限，此时并不能表明 CaO 能提高脱锌率。因此， CaO 提高脱锌率的温度范围为 $1000\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，这与热力学计算和图7的结果相一致。

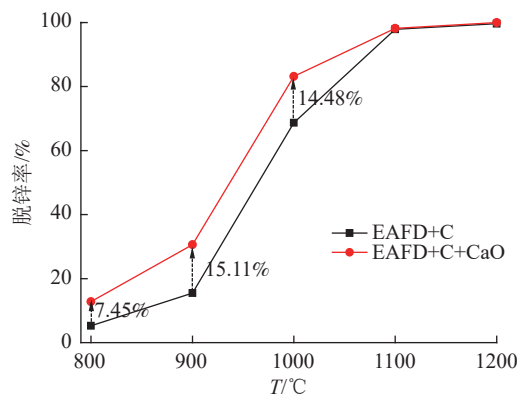


图8 焙烧温度对脱锌率的影响 ($n_c/n_o=0.8$)

Fig.8 Effect of temperature on the volatilization degree of Zn ($n_c/n_o=0.8$)

由于 CaO 的存在， ZnFe_2O_4 和 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 可与 CaO 反应生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 ZnO ，促进锌铁分离。因此，当碳氧比为 $0.4\sim 1.2$ 时，添加 CaO 对电炉粉尘进行钙化碳热还原焙烧，能促进 ZnFe_2O_4 的分解， ZnO 容易被还原成锌而挥发。但在不添加 CaO 的条件下，试样中主要发生铁氧化物和锌氧化物的碳热还原，向 FeO 和 ZnO 转变，释放的锌较少。在碳氧比为 $0.4\sim 1.2$ 范围内，添加 CaO 明显提高脱锌率。通过添加 CaO 进行钙化碳热还原焙烧，可将碳氧比从 1.0 降低到 0.8 ，脱锌率达到 80% 以上；钙化碳热还原焙烧时，碳氧比为 1.0 时的

脱锌率与碳热还原焙烧碳氧比 1.2 时的脱锌率接近，均在 90% 左右。因此，添加 CaO 既能提高脱锌率，也能降低碳质还原剂的消耗。

4 结 论

(1) 含锌电炉粉尘钙化碳热还原的热力学计

算和实验结果表明, CaO 易与难分解的铁酸锌反应生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 ZnO , 从热力学平衡上可实现铁锌氧化物的钙化碳热还原, 促进锌和铁的还原与有效分离。综合考虑提高脱锌率和降低碳消耗, 焙烧温度宜控制在 $1000\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) 当碳氧比 $n_c/n_o < 0.6$ 和温度低于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 均易生成锌铁固溶体 ($\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$), 抑制锌的还原与挥发。通过添加 CaO 可实现钙化碳热还原焙烧, 能促进 CaO 与 ZnFe_2O_4 和 $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 反应生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 ZnO , 从而促进 FeO 和 ZnO 的进一步还原及铁和锌的有效分离。当温度低于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $n_c/n_o < 1.0$ 时, 钙化碳热还原反应路径为: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Zn(g)}; \text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O} + \text{CaO} \rightarrow \text{FeO} + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{Zn(g)}$ 。

(3) 在碳氧摩尔比为 $0.4\sim 1.2$ 范围内, 焙烧温度为 $1000\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$, 添加 CaO 可促进锌的还原与挥发。在焙烧温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用钙化碳热还原焙烧法处理含锌电炉粉尘, 碳氧比为 1.0 时的脱锌率与碳热还原焙烧碳氧比 1.2 时的脱锌率接近, 均在 90% 左右。因此, 添加 CaO 既能提高脱锌率, 也能降低碳质还原剂的消耗。

参考文献:

- [1] 汪鑫, 邓寅祥, 许继芳, 等. 铁酸锌配碳选择性还原的热力学分析和实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):167-171+15.
- WANG X, DENG Y X, XU J F, et al. Thermodynamic analysis and experimental study on selective reduction of zinc ferrite with carbon[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):167-171+15.
- [2] 李洋, 张建良, 袁骧, 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 Y, ZHANG J L, YUAN X, et al. Basic analysis of zinc recovery from electric furnace dust[J]. Metallurgy of China, 2018, 28(11):16-24.

- [3] 赵林飞, 李慧, 许莹, 等. 铁酸锌制备工艺的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3):14-21.
- ZHAO L F, LI H, XU Y, et al. Research progress on preparation technology of zinc ferrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):14-21.
- [4] Pedro Jorge W K de B, N C H, A C F V. EAF dust: an overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2017, 6(2):194-202.
- [5] 信晓飞, 张晋霞, 冯洪均. 响应曲面法优化含锌尘泥选择性浸出工艺[J]. 矿产综合利用, 2021(2):146-151.
- XIN X F, ZHANG J X, FENG H J. Optimization of selective leaching technology from zinc-bearing dust using response surface methodology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):146-151.
- [6] Han S L, Da S M P, Yuhoon, et al. Toward high recovery and selective leaching of zinc from electric arc furnace dust with different physicochemical properties[J]. Environmental Engineering Research, 2020, 25(3):335-344.
- [7] 殷磊明. 煅烧含锌粉尘回转窑结圈的研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2017.
- YIN L M. Research on ring formation of calcining zinc containing dust rotary kiln [D]. Maanshan: Anhui University of technology, 2017
- [8] Zhang H N, Li J L, Xu A J, et al. Carbothermic reduction of zinc and iron oxides in electric arc furnace dust[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2014, 21(4):427-432.
- [9] Itoh S, Tsubone A, Yokoyama M K, et al. New EAF dust treatment process with the aid of strong magnetic field[J]. ISIJ International, 2008, 48(10):1339-1344.
- [10] Lv W, Gan M, Fan X H, 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.
- [11] 闫缓. 基于铁酸锌选择性还原的锌浸出渣处理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- YAN H. Treatment of zinc leaching residue based on selective reduction of zinc ferrite [D]. Changsha: Central South University, 2014.

Experiment on Calcified Carbothermal Reduction Roasting of Zinc Containing Electric Furnace Dust

YU Shui¹, QIU Jiayong¹, JU Dianchun¹, ZHU Kaiqi¹, TAO Yuqian¹, MAO Rui²

(1.School of Metallurgical and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Suzhou 215600, Jiangsu, China; 2.Laboratory of Iron Making Environment, Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Sha-steel, Suzhou 215600, Jiangsu, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. In order to strengthen the effective
(下转第 156 页)

sulfur copper ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.

[12] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.

社, 1987.

HU X G. Beneficiation of nonferrous metal sulfide ores [M].

Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987.

Comprehensive Recovery Process of Skarn Type Copper-sulfur Ore Resources

ZHANG Jing, TANG Xin, LYU Xiangwen, JIAN Sheng, QIAO Jibo, ZHANG Lin
(Kunming Metallurgy Institute Co., Ltd., Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurgy, National Key Laboratory of Enhanced Metallurgical New Technology for Non-ferrous Metals, Kunming 650031, Yunnan, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. For a skarn copper ore, the disseminated particle size is fine, the valuable elements in the ore are Cu, S, Fe and the associated element Ag. Compared with the effects of copper preferential flotation and copper-sulfur mixed flotation-copper-sulfur separation on the comprehensive recovery, the copper-sulfur mixed flotation-copper-sulfur separation process can achieve better recovery of copper, sulfur and silver, and magnetite has a certain recovery value. Copper concentrate with copper grade of 24.39% and copper recovery of 91.68% and sulfur concentrate with sulfur grade of 33.10% and sulfur recovery of 61.19% were obtained by copper sulfur mixed flotation. Ag was enriched in the copper concentrate, with a grade of 185 g/t and Ag recovery of 83.21%. The recovery of iron concentrate can be increased after the regrinding magnetic separation of flotation tailings. With two-stage weak magnetic separation, iron concentrate with iron grade of 56.48% and iron recovery of 33.84% can be obtained. The results can provide a reference for the similar copper sulfide.

Keywords: Mineral processing engineering; Copper sulfur ore; Mixing flotation of Cu-S; Separation of Cu-S; Magnetic separation

(上接第 142 页)

separation and recovery of zinc and iron resources in zinc containing electric arc furnace dust(EAFD), and reduce the consumption of carbon reducing agent, the idea and method of calcified carbothermal reduction roasting with high basicity burden prepared from EAFD was proposed. Thermodynamic calculation and test study were combined, the main phase transformation during the calcified carbothermal reduction roasting process of EAFD was analyzed to explore calcified carbothermal reduction reaction behavior and path. It is shown that the reduction of ZnFe_2O_4 to $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ inhibits the reduction and volatilization of zinc when the molar ratio of carbon to oxygen is less than 0.6 and the temperature is lower than 1000 °C. While the calcification of ZnFe_2O_4 and $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ to $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ by adding CaO can promote the reduction of zinc and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ will be further reduced. When the temperature is lower than 1100 °C and $n_c/n_o < 1.0$, the reaction path of calcified carbothermal reduction roasting is $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Zn(g)}$ and $\text{Fe}_{0.85-x}\text{Zn}_x\text{O} + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{ZnO} + \text{FeO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{Zn(g)}$. Both of these reactions can promote the release of zinc. The results show that CaO can promote zinc volatilization in the range of n_c/n_o 0.4~1.2 and calcination temperature 1000~1100 °C. The dezincification rate of calcified carbon thermal reduction roasting at $n_c/n_o = 1.0$ is close to that at $n_c/n_o = 1.2$, both of which are about 90%, so the consumption of carbon reducing agent can be reduced and energy consumption can be saved.

Keywords: Metallurgical engineering; EAFD; Calcified carbothermal reduction roasting; Phase transformation; Zinc volatilization degree; Resource utilization