

CaCO₃ 添加对含锌除尘灰中锌挥发的影响研究

赵正娇, 施海哲, 霍炳金, 李小明*

西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055

Effect of CaCO₃ addition on zinc volatilization of zinc-containing dust

Zhao Zhengjiao, Shi Haizhe, Huo Bingjin, Li Xiaoming*

School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

1. 前言

在钢铁冶炼过程中, 不可避免地产生大量粉尘, 包括高炉瓦斯灰、炼钢二次灰、转炉 OG 泥和电炉除尘灰等^[1]。据统计, 钢铁企业各类粉尘产生量一般占钢铁产量的 8%~12%, 其中含锌除尘灰约占 20%~30%。一方面, 含锌除尘灰属于固废, 必须按规范妥善处置; 另一方面, 含锌除尘灰是重要的二次资源, 含有多种有价元素, 其中部分稀有金属元素的含量甚至已高于某些原生矿工业品位^[2]。因此, 重视含锌除尘灰中的有价元素分离提取和利用, 不仅有利于固废资源回收及充分利用, 还有利于环境保护, 具有显著的经济价值和社会效益。

含锌除尘灰中锌主要以 ZnO 和 ZnFe₂O₄ 为主^[3], 针对 ZnFe₂O₄ 物相难以充分还原回收的问题, 本文探究 CaCO₃ 促进除尘灰还原过程物相和气相组成变化。通过配加 CaCO₃, 考察 CaCO₃ 添加量、还原时间和还原温度对含锌除尘灰中锌挥发的影响, 以为含锌除尘灰中锌元素高效挥发富集提供一定理论依据。

2. 实验材料及方法

2.1. 实验材料

实验所用含锌除尘灰取自国内某钢铁冶炼企业, 主要化学成分如表 1 所示, 主要包含 Fe、C 和 Zn 等有价元素。采用 X 射线衍射仪对其物相进行分析, 结果如图 1 所示, 锌主要以 ZnFe₂O₄ 和 ZnO 形式存在, 含量分别为 4.35%和 2.94%。

表 1 含锌除尘灰化学成分 (质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of zinc-containing dust (mass fraction, %)

Zn	TFe	C	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	Pb
3.53	35.03	20.6	1.21	0.11	6.74	2.21	7.66	5.61	0.11	1.19	1.06

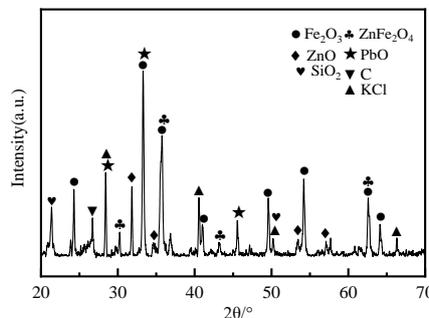


图 1 除尘灰 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of zinc-containing dust

2.2. 实验方法

将除尘灰样品和 CaCO_3 按比例（ CaCO_3 添加量 0%、2%、4%、6%、8%、10%）精确称量并放在研钵中充分研磨混合，将混合料压成 $\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆柱体试样，每个试样质量为 $3 \pm 0.1 \text{ g}$ 。实验开始前，先往管式炉内通 10 min 氩气，确保反应体系无氧气。随后将管式炉升温至实验温度，把装有样品（ $4 \times 3 \text{ g}$ ）的瓷舟推入高温区反应，实验全程吹 Ar，流速为 1.0 L/min 。实验完成后将产物取出，并使用液氮冷却。

Zn 的挥发率通过式（1）计算：

$$R = \frac{m_1 \cdot \alpha - m_2 \cdot \beta}{m_1 \cdot \alpha} \times 100\% \quad (1)$$

式中， R 为 Zn 的挥发率，%； m_1 为反应前除尘灰的质量，g； α 为反应前除尘灰中 Zn 的质量百分比，%； m_2 为反应后除尘灰的质量，g； β 为反应后除尘灰中 Zn 的质量百分比，%。

3. 结果与分析

添加剂 CaCO_3 对除尘灰中含锌物相的影响热力学计算结果如图 2 所示。未添加 CaCO_3 时（图 2(a)），除尘灰中 ZnFe_2O_4 在 C 的作用下，还原分解为低价铁氧化物和 ZnO，同时生成少量 CO_2 ， CO_2 的释放区间在 500°C 达到峰值。当温度升高至 800°C ，ZnO 开始在 CO 和 C 的作用下被还原为 Zn 蒸汽。添加 CaCO_3 （图 2(b)）， ZnFe_2O_4 的还原分解温度降低，同时生成了更多低价铁氧化物和 ZnO； CaCO_3 在高温条件下发生分解生成 CaO 和 CO_2 。 CO_2 持续释放到 800°C ，并在 750°C 附近产生明显的第二峰。产生的 CO_2 高温下与除尘灰中的 C 发生气化反应，生成的 CO 为整个还原系统提供更多还原剂。然而，添加 CaCO_3 ，ZnO 还原成 Zn 蒸汽发生滞后，这是由于前期 C 的气化反应产生少量 CO 抑制 ZnO 和 C 的反应；随着 C 气化反应进行，气氛中 CO 浓度足够高，体系中 ZnO 还原从固-固反应向气-固反应转变^[4]，ZnO 开始迅速还原挥发。因此，除尘灰配加 CaCO_3 后，一方面，降低了难还原 ZnFe_2O_4 相转化成易还原的 ZnO 和低价铁氧化物的温度，另一方面，添加的 CaCO_3 可以增加还原系统中的 CO，从而提高锌的挥发率。

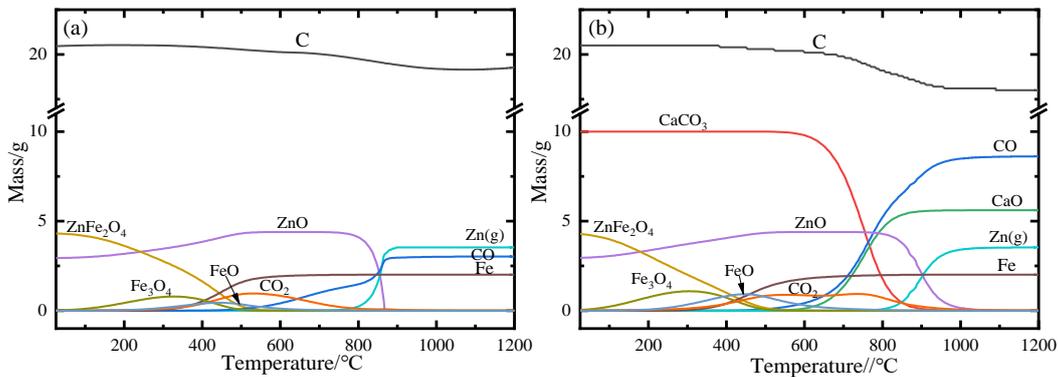


图 2 CaCO_3 对除尘灰中含锌物相还原平衡影响

(a) 除尘灰原样；(b) 添加 10% CaCO_3 除尘灰

Fig. 2 Effect of CaCO_3 on the reduction balance of zinc-containing phases in dust

在 1000°C 还原 30 min， CaCO_3 添加量对除尘灰中锌挥发率的影响如图 3 所示。由图 3.6 可知， CaCO_3 添加量为 0 时，除尘灰中锌的挥发率为 76.26%，随着 CaCO_3 添加量增加，锌的挥发率呈上升趋势，添加 10% CaCO_3 的除尘灰中锌的挥发率可达到 98.98%，说明添加 CaCO_3 可以显著提高锌的挥发。其原因为 CaCO_3 分解产生更多 CO_2 与 C 反应生产更多 CO，促进除尘灰中锌的还原挥发；此外， CaCO_3 分解产生的

CaO 也可以为 C 的催化气化提供更多活性位点，促进 C 的气化反应，提高还原气体组分浓度，进而促进除尘灰中锌的还原挥发^[5]。

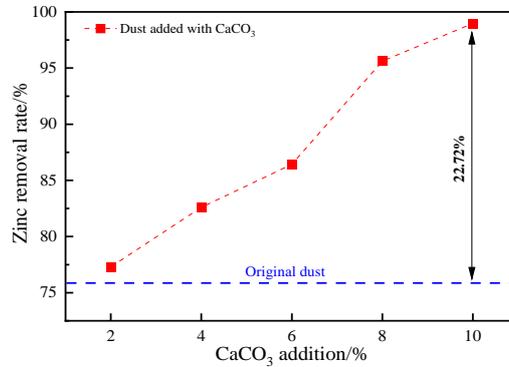


图 3 CaCO₃ 添加量对除尘灰中锌挥发率的影响

Fig. 3 Effect of CaCO₃ addition on zinc volatilization rate in dust ash

除尘灰添加 10% CaCO₃，分别在温度为 900°C、950°C、1000°C、1050°C 和 1100°C 还原 30 min，锌的挥发率变化如图 4 所示。未添加 CaCO₃ 时，锌的挥发率随温度升高缓慢增加，在 1100°C 锌的挥发率达到 98% 以上。当添加 CaCO₃，还原温度自 900°C 提高至 1000°C，锌挥发率迅速增加，并于 1000°C 达到 98.98%。这主要是由于除尘灰中的碳质还原剂在约 900°C 开始发生气化反应，高温条件更利于 ZnO 还原为 Zn 蒸汽并扩散和挥发，而且 CaCO₃ 分解生成 CaO 对 Fe₃O₄-ZnO 混合物中锌的挥发也具有促进作用^[6]，促进气化反应，进而提高了锌的挥发率；温度大于 1000°C，锌的挥发率几乎不变。因此，添加 CaCO₃ 后，锌的挥发率可以在 1000°C 达到 98% 以上。

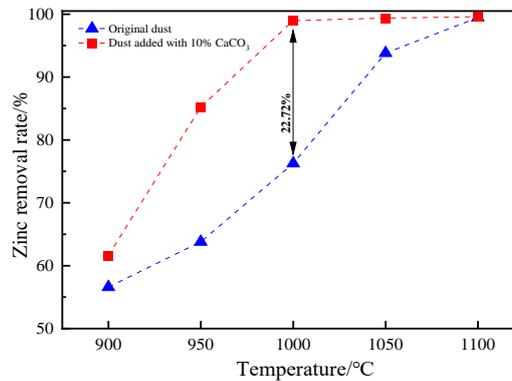


图 4 还原温度对除尘灰中锌挥发率的影响

Fig. 4 Effect of reduction temperature on the volatilization rate of zinc in dust

除尘灰添加 10% CaCO₃ 在 1000°C 还原不同时间的锌挥发率如图 5 所示。随还原时间从 10 min 延长至 30 min，未添加 CaCO₃ 的除尘灰中锌的挥发率从 52.96% 增加到 76.26%；添加 CaCO₃ 的除尘灰中锌的挥发率从 62.32% 增加到 98.98%，反应到 20 min 时，锌的挥发率提升最大，为 29.86%。

反应前 10 min 由于添加的 CaCO₃ 尚处于分解阶段，产生的 CO₂ 量少，导致气氛中 CO 浓度较低，因而这个时间范围添加 CaCO₃ 对除尘灰中锌的挥发效果影响不明显。随着反应时间延长，CaCO₃ 分解产生大

量 CO_2 为 C 的气化提供反应物,使含锌颗粒周围还原性气氛增强,因此,锌的挥发率在 25 min 达到 98.82%。而未添加 CaCO_3 时, C 的气化反应物主要来源于除尘灰中铁氧化物还原产生的少量 CO_2 , 由于固-固反应速率有限,无法产生足够多的气化反应物,造成 ZnO 气体还原反应比例较低,从而导致相同时间内,锌的挥发率较低。

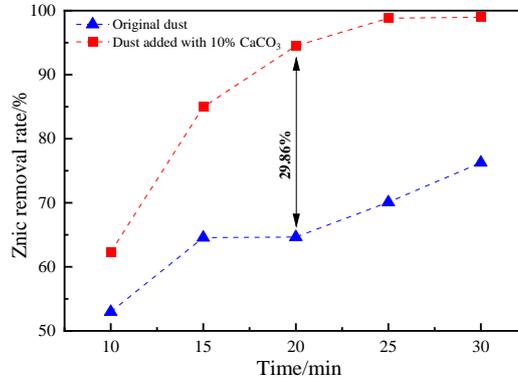


图 5 还原时间对除尘灰中锌挥发率的影响

Fig. 5 The effect of reduction time on the volatilization rate of zinc in dust

4. 结论

(1) 热力学计算结果表明,除尘灰配加 CaCO_3 后,一方面,降低了难还原 ZnFe_2O_4 相转化成易还原的 ZnO 的温度,另一方面,添加 CaCO_3 可以增加还原系统中的 CO 含量。

(2) 随着 CaCO_3 添加量增加,锌挥发率呈上升趋势,在 1000°C 还原 30 min,添加 10% CaCO_3 的除尘灰,锌挥发率可达 98.98%,较未添加 CaCO_3 的除尘灰,锌挥发率提高了 22.72%;除尘灰中锌的挥发率随还原温度升高而缓慢增加,为实现除尘灰中锌挥发率大于 98% 的效果,添加 10% CaCO_3 的除尘灰还原温度为 1000°C ,比未添加 CaCO_3 的还原温度低 100°C ;在相同还原温度下,当还原时间从 10 min 延长到 30 min,添加 10% CaCO_3 的除尘灰,锌的挥发率从 62.32% 增加到 98.98%,而未添加 CaCO_3 的除尘灰,锌的挥发率只从 52.96% 增加到 76.26%。

致谢

感谢大学生创新创业训练计划项目(项目编号:202210703033)的支持。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 葛振华.我国铅锌资源现状及未来的供需形势[J].世界有色金属,2003,(9):4-7.
- [3] Wang W A, Li X M, He Y, et al. Effect of CaCO_3 on volatilization of self-reduced zinc from blast furnace dust [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29(9): 1404-1411.
- [4] She X F, Wang J S, Wang G, et al. Removal mechanism of Zn, Pb and alkalis from metallurgical dusts in direct reduction process [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2014, 21(5): 488-495.
- [5] 王少龙,张鹏飞,周松华,等. CaCO_3 对无烟煤煤焦气化反应活性的影响[J].过程工程学报,2017,17(6):1322-1328.
- [6] 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.