

铁酸锌配碳选择性还原的热力学分析和试验研究

汪鑫, 邓寅祥, 许继芳, 鲁菊

(苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215021)

摘要: 为研究铁酸锌配碳选择性还原分解过程, 通过 Factsage 计算和试验研究相结合, 分析铁酸锌配碳还原分解的热力学过程, 讨论反应温度和配碳量对铁酸锌分解行为的影响。结果显示, 铁酸锌配碳还原过程遵循逐级还原规律, 控制 C/O 摩尔比 0.6 以下, 温度低于 900 °C 时, 可实现铁酸锌的有效分解、ZnO 过还原的抑制; 采用固相反应法合成了结晶度好、纯度较高的铁酸锌, 800 °C 时铁酸锌配碳还原分解为 Fe₃O₄ 和 ZnO, 随着温度的升高, 铁氧化物的逐级还原为 FeO 和 Fe, ZnO 被还原为 Zn, 试验结果与热力学计算结果基本一致。

关键词: 铁酸锌; 反应温度; 配碳还原; 分解行为

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.02.030

中图分类号: TD9; TF123 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 02-0167-06

电炉炼钢粉尘中含有大量的有价元素, 如铁, 锌等^[1]。我国电炉粉尘中锌含量约 10% ~ 15%, 主要以铁酸锌和氧化锌的形式存在。大量的电炉粉尘堆积不仅造成金属资源的浪费, 还造成环境污染^[2-3]。因此, 电炉粉尘中铁和锌的回收利用的研究具有重要意义。

电炉粉尘处理工艺中, 填埋处理法工艺简单, 但无法利用有价金属资源^[4]; 循环利用进入钢铁生产流程, 可回收其中的铁资源, 但铅锌的富集对后续高炉炼铁以及炼钢生产造成影响; 火法工艺则受设备投资大, 能耗大等问题限制^[5]; 湿法工艺处理过程中, 氧化锌中的锌较易浸出, 不易浸取铁酸锌中的锌, 导致锌浸出率低^[6-7]。此外还有真空冶金法^[8]、铝浴熔融法^[9]、焙烧转化-分离^[10]等方法。其中焙烧转化-分离方法是通过焙烧把它

变成易溶解的化学相(如氧化锌以及锌的氯化物或硫酸盐等), 再浸出回收锌, 关键是提高电炉粉尘铁酸锌的转化率^[11-12]。

铁酸锌的焙烧转化的关键在于铁酸锌的高效分解和焙烧产物的有效调控。本文为研究铁酸锌配碳选择性还原分解过程, 通过 Factsage 计算和试验研究相结合, 分析铁酸锌配碳还原分解的热力学, 讨论反应温度和配碳量对铁酸锌分解行为的影响, 获得铁酸锌选择性还原和抑制还原产物过还原的条件, 为铁酸锌选择性还原、铁和锌等资源的综合利用提供依据。

1 试验原料

将 ZnO 粉末试剂 (AR) 和 Fe₂O₃ 粉末试剂 (AR) 按摩尔比 1:1 球磨混匀, 高温马弗炉内在

收稿日期: 2019-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51704201); 江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (校企合作基金项目); 秦惠蓉与李政道中国大学生见习进修基金

作者简介: 汪鑫 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金资源综合利用研究。

通讯作者: 许继芳 (1984-), 男, 博士, 副教授。主要从事冶金物理化学资源综合利用研究。

1200 °C 下固相反应 2 h, 期间发生的主要反应为 $ZnO+Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$, 随后采取自然冷却至室温, 随后进行研磨 (小于 74 μm)、筛分和干燥保存, 用于后续配碳还原试验。X 射线衍射仪物相分析结果见图 1。由图 1 可知, 衍射峰峰型尖锐, 晶型完好, 与铁酸锌标准衍射峰一一对应, 表明固相反应产物为铁酸锌 (JCPD #22-1012), 且产物结晶度好、纯度较高 [13]。

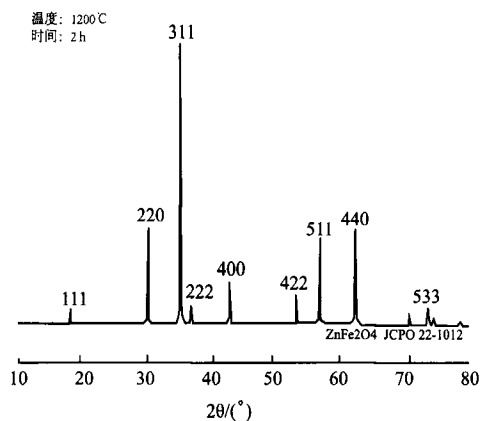


图 1 固相合成铁酸锌的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of synthetic zinc ferrite by solid-state synthesis

将固相反应合成的铁酸锌和活性炭粉 (AR) 按 10:1 质量比 (C/O 摩尔比为 0.50) 称量后, 球磨混匀。然后压块、干燥后装入刚玉坩埚, 高温马弗炉内进行不同温度下 2 h 的还原反应, 随后自然冷却至室温, 研磨、筛分和干燥保存。

2 研究方法

为研究铁酸锌配碳选择性还原分解过程, 采用 Factsage 计算和分析铁酸锌配碳还原分解的热力学, 主要计算的各反应的标准吉布斯自由能变化 (ΔG^θ) 随温度的变化关系, 分析配碳还原铁酸锌在不同反应温度和气体组成条件下的物质平衡关系, 讨论反应温度和配碳量对铁酸锌分解行为的影响。通过固相反应法制备铁酸锌, 进行铁酸锌配碳还原试验, 验证计算结果, 获得铁酸锌选择性还原和抑制还原产物过还原的条件。

3 铁酸锌配碳还原的热力学研究

3.1 铁酸锌配碳还原过程 ΔG^θ 的变化

铁酸锌配碳还原过程中固体碳是主要还原剂, 可能发生的主要反应如式 (1)~(5) 所示。计算的各反应的标准吉布斯自由能变化 (ΔG^θ) 随温度的变化关系见图 2。

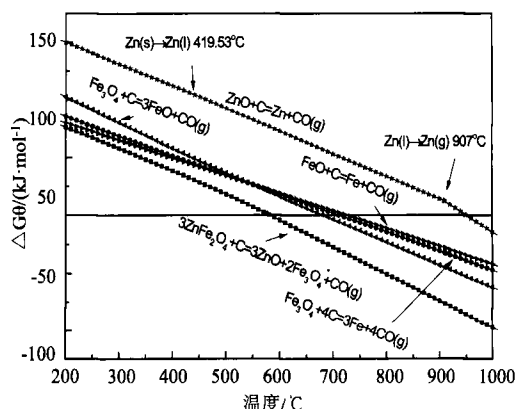
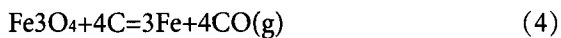
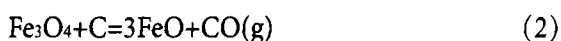
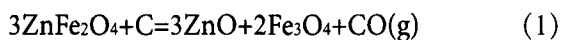


图 2 铁酸锌配碳还原过程的 ΔG^θ 随温度的变化关系

Fig. 2 ΔG^θ changes with temperature for reduction of zinc ferrite by carbon

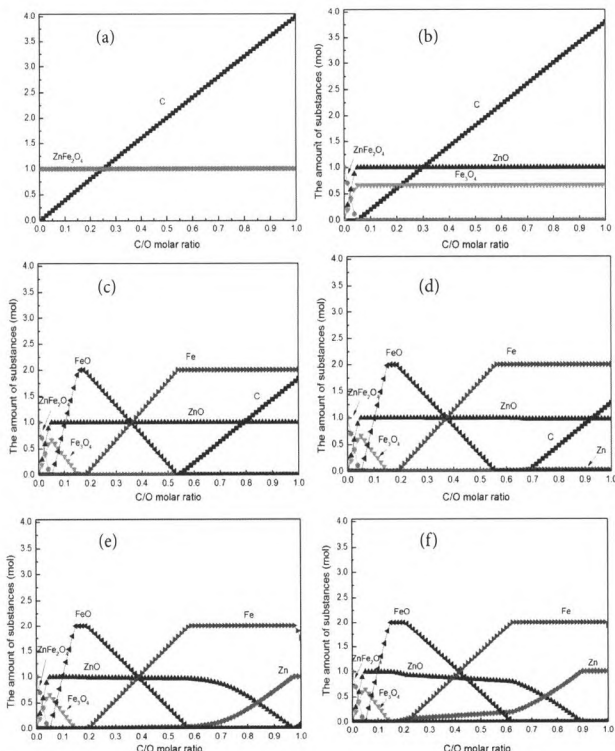


结果显示, 上述反应的 ΔG^θ 随着温度的增加, 呈下降趋势, 在计算温度范围内由正转为负, 说明固体碳可将铁酸锌进行还原, 提高温度可以促进反应的发生。铁酸锌配碳还原过程, 铁酸锌和铁氧化物较易被还原, 还原过程遵循逐级还原规律; 铁酸锌在 582 °C 时被还原为 Fe_3O_4 和 ZnO 。随着温度的升高, 铁氧化物被过还原, 在 682 °C 时 Fe_3O_4 可被还原为 FeO , 在 712 °C 时就可还原出金属铁; ZnO 虽然比 Fe_2O_3 难以还原, 但由于 Zn 的沸点较低, 在标准状态下约 907 °C 形成锌蒸气 [14], ZnO 在 941 °C 时被还原为锌蒸气。由此可见, 铁酸锌配碳选择性还原为 ZnO 而抑制氧化锌的过还原在热力学上是可行的, 合适的温度范围为 582 ~

941 C 之间，温度过低不利于铁酸锌的分解，温度过高则存在氧化锌的过还原。

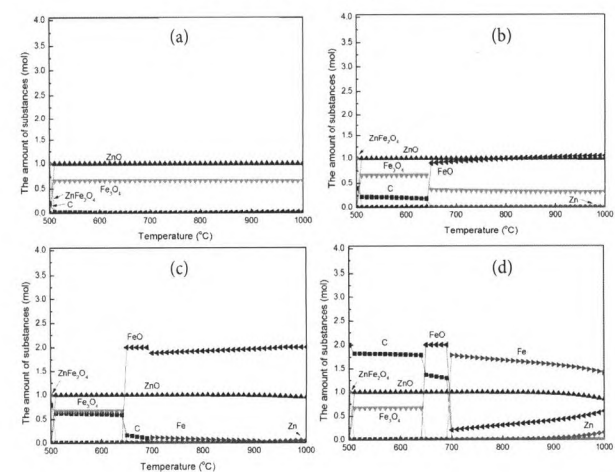
3.2 铁酸锌配碳还原条件下的物质平衡关系

采用 Factsage 分析配碳还原铁酸锌在不同反应温度和气体组成条件下的物质平衡关系。计算初始条件为 1 mol 铁酸锌，配碳量按照不同的 C/O 摩尔比 (O 为铁酸锌中所有的氧) 添加，假定反应体系总压为 1 atm(约为 101 kPa)。铁酸锌配碳还原过程中不同条件的计算结果见图 3、4。



(a) 500 C ; (b) 600 C ; (c) 700 C ; (d) 800 C ; (e) 900 C ; (f) 1000 C

图 3 不同恒温条件下各物质的量与配碳量的关系
Fig. 3 Relationships between substances and the C/O molar ratio at different temperatures



(a) C/O=0.05; (b) C/O=0.10; (c) C/O=0.20; (d) C/O=0.50;
(e) C/O=0.80; (f) C/O=1.00

图 4 恒定 C/O 摩尔比条件下各物质的量与反应温度的关系

Fig. 4 Relationships between substances and temperature under certain C/O molar ratio

由图可见，当温度为 500 C 时，铁酸锌质量保持不变，未发生还原分解，调节 C/O 摩尔比均不能还原铁酸锌。当温度高于 600 C 时，铁酸锌能够被还原为 Fe₃O₄ 和 ZnO，当 C/O 摩尔比超过 0.04 时，铁酸锌完全分解转化为 Fe₃O₄ 和 ZnO，且提高 C/O 摩尔比也不会发生铁氧化物的过还原。随着温度的升高，铁酸锌完全分解的 C/O 摩尔比略有降低。随着温度的升高，还原产物为 Fe₃O₄、FeO 和 Fe，即发生铁氧化物的过还原。在 700 C 时，当 C/O 摩尔比为 0.06 时，铁酸锌分解的 Fe₃O₄ 开始被还原为 FeO，当 C/O 摩尔比为 0.18 时，完全分解转化为 FeO 和 ZnO，同时部分的 FeO 被还原为 Fe，当 C/O 摩尔比为 0.54 时，FeO 完全转化为 Fe。随着温度的增加，铁氧化物过还原的 C/O 摩尔比也略有降低。

当温度低于 800 C 时，铁酸锌分解的锌以氧化锌形式存在，生成的氧化锌并未明显被进一步还原为金属锌；800 C 时，在高 C/O 摩尔比的情况下 (C/O 摩尔比 >0.6)，才会有少量的金属锌 (0.01 mol~0.02 mol) 产生；随着温度继续升高，锌完全还原所需要的 C/O 摩尔比逐渐减少；当温度为 900 C 时，在低 C/O 比例的情况下就会产生金属锌，随着 C/O 摩尔比的增加，更多的氧化锌转化为金属锌，当 C/O 摩尔比超过 0.97 时，体系中的锌将完全转化为金属锌；1000 C 时，当 C/O 摩尔比超过 0.89 时，体系中的锌将完全转化为锌蒸气。

图 4 为恒定 C/O 摩尔比条件下各物质的量与反应温度的关系 (C/O 摩尔比分别为 0.05、0.10、0.20、0.50、0.80 和 1.00)。结果表明, 当 C/O 摩尔比为 0.05 时, 铁酸锌在温度超过 500℃ 时被碳还原为 Fe₃O₄ 和 ZnO, 随着温度的增加, 还原产物并未发生改变; 当 C/O 摩尔比为 0.10 时, 铁酸锌首先被还原为 Fe₃O₄ 和 ZnO, 过量的碳在 650℃ 左右将部分 Fe₃O₄ 进一步还原为 FeO。随着 C/O 摩尔比的增加, 过量的碳将 Fe₃O₄ 还原为 FeO, 同时部分的 FeO 在 700℃ 左右被进一步还原为 Fe。当 C/O 摩尔比为 0.80 时, 过量的碳将 FeO 还原为 Fe。

当 C/O 摩尔比小于 0.50 时, 铁酸锌中分解的锌以 ZnO 形式存在, 生成的 ZnO 并未明显被还原为金属锌, 只发生了铁氧化物的逐级还原; 当 C/O 摩尔比超过 0.50 时, 随着温度的增加, 部分铁酸锌分解的 ZnO 在高温条件下还原为金属锌, 当温度为 850℃ 时, 还原产物中会有少量的金属锌 (0.02 mol), 当温度超过 850℃ 时, 还原产物中出现明显的金属锌 (0.15 mol); 当 C/O 摩尔比为 1.00 时, 体系中的锌在 900℃ 左右将完全转化为金属锌。

计算结果中碳含量的变化体现碳还原的历程, 如 C/O 摩尔比为 1.00 时, 随着温度的升高, 体现中碳含量逐渐减少, 出现 4 个明显的降低阶段, 分别对应着铁酸锌还原为 Fe₃O₄ 和 ZnO、Fe₃O₄ 还原为 FeO、FeO 还原为 Fe、以及 ZnO 还原为 Zn, 每个阶段反映出各个还原过程中消耗的碳含量, 即控制反应历程所需要的配碳量。

综上所述, 为了抑制氧化锌的过还原, 必须保持适宜的 C/O 摩尔比和温度条件, 控制 C/O 摩尔比 0.6 以下, 温度低于 900℃ 时, 还原产物中会有少量的金属锌 (0.04 mol) 出现, 铁酸锌分解的锌主要以氧化锌的形式存在, 生成的氧化锌并未明显被进一步还原为金属锌, 满足后续处理过程对锌存在形式的要求, 从而实现铁酸锌的有效分解、ZnO 过还原的抑制。

4 铁酸锌配碳选择性还原试验

4.1 铁酸锌配碳选择性还原

结果显示, 在 650℃ 时, 产物中出现 Fe₃O₄ 和 ZnO 衍射峰, 铁酸锌还原分解为 Fe₃O₄ 和 ZnO, 由于铁酸锌和 Fe₃O₄ 均为尖晶石结构, 故图谱中有衍射峰的重叠。在 800℃ 时, 产物中出现明显的 FeO 和 ZnO 衍射峰, 还存在少量的 Fe 衍射峰, 铁酸锌和 Fe₃O₄ 衍射峰不明显, 铁酸锌分解出的 Fe₃O₄ 进一步还原为 FeO, 少量的 FeO 被还原为 Fe。在 950℃ 时, 产物中存在较为明显的中 FeO 和 ZnO 衍射峰, 但 ZnO 衍射峰明显被 800℃ 产物中 ZnO 衍射峰弱, 还存在 Zn 和 Fe 衍射峰, 铁酸锌分解出的 Fe₃O₄ 进一步还原为 FeO, 同时 FeO 部分被还原分解 Fe, ZnO 部分被还原为 Zn。虽然 Zn 的沸点为 907℃, 部分 ZnO 被还原为锌蒸气而挥发, 但仍有少量的锌残留在粉末颗粒中; 不同温度下的产物中均存在碳的衍射峰, 产物中还有过量的碳存在。由此可见, XRD 分析的试验结果与上述热力学计算结果基本一致。

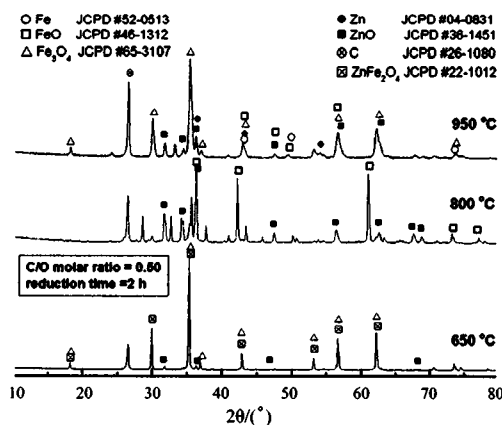


图 5 不同温度下铁酸锌配碳还原的 XRD
Fig. 5 XRD pattern of reduction of zinc ferrite with carbon at different temperatures

4.2 还原过程中锌的挥发

Zn 的沸点为 907℃, 部分 ZnO 被还原为锌蒸气而挥发, 将导致产物中锌含量降低, 为研究反应产物中锌含量随反应温度的变化, 对还原产物中锌含量进行了测量, 结果见图 6。

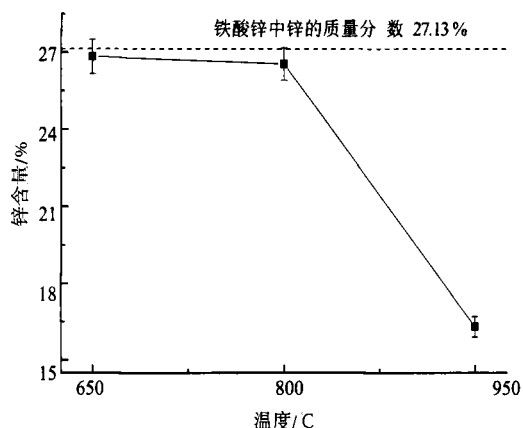


图6 铁酸锌配碳还原过程中锌含量变化

Fig.6 The Zn content of reduction of zinc ferrite with carbon

结果表明,当温度为650℃和800℃时,随着反应温度的增加,产物中的锌含量略有下降;在950℃时,由于ZnO被还原为锌蒸气而挥发,产物中锌含量明显降低。

5 结论

(1) 铁酸锌配碳选择性还原热力学计算结果表明,铁酸锌配碳择性还原为ZnO而抑制氧化锌的过还原在热力学上是可行的。

(2) 铁酸锌配碳还原过程遵循逐级还原规律,控制C/O摩尔比0.6以下,温度低于900℃时,可实现铁酸锌的有效分解、ZnO过还原的抑制,有利于后续铁锌资源的有效分离。

(3) 采用固相反应法合成了结晶度好、纯度较高的铁酸锌;650℃时,铁酸锌配碳还原分解为Fe₃O₄和ZnO,随着温度的升高,铁氧化物的逐级还原为Fe₃O₄、FeO和Fe,ZnO被还原为Zn。试验结果与热力学计算结果基本一致。

参考文献:

[1] 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 X J, Guo T, Zhou G Z. Development and Current Situation of Metallurgical Dust Treatment Technology Containing Zinc [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011,23 (7) : 1-5.
[2] Araújo J A D, Schalch V. Recycling of Electric arc Furnace (EAF) Dust for Use in Steel Making Process [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2014, 3(3): 274-279.
[3] 杨声海,唐谟堂,邓昌雄,等.由氧化锌烟灰氨法制取高纯锌[J].中国有色金属学报,2001,11(6):1110-1113.
Yang S H, Tang M T, Deng C X, et al. Preparation of High Purity Zinc from Zinc Oxide Soot Ammonia [J]. Chinese Journal of

Nonferrous Metals, 2001,11 (6) : 1110-1113. (in Chinese with English abstract)

[4] 谭宇佳,郭宇峰,姜涛,等.含锌电炉粉尘处理工艺现状及发展[J].矿产综合利用,2017(3):44-50.

Tan Y J, Guo Y F, Jiang T, et al. Status and Development of Dust Treatment Technology for Electric Furnace Containing zinc [J]. Mineral Comprehensive Utilization, 2017 (3) : 44-50.

[5] Chairaksa-Fujimoto R, Maruyama K, Miki T, et al. The Selective Alkaline Leaching of Zinc Oxide from Electric Arc Furnace Dust Pretreated with Calcium Oxide [J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 120-125.

[6] Kuurugya F, Vindt T, Havlik T. Behavior of Zinc, Iron and Calcium from Electric arc Furnace (EAF) Dust in Hydrometallurgical Processing in Sulfuric Acid Solutions: Thermodynamic and Kinetic Aspects [J]. Hydrometallurgy, 2015, 154: 20-32.

[7] 张丙怀,郭兴忠,阳海彬,等.钢铁厂含锌铅粉尘中锌铅分离理论及实践[J].有色金属:冶炼部分,2002(1):7-11.

Zhang B H, Guo X Z, Yang H B, et al. Theory and Practice of Zinc-lead Separation in Zinc-lead Dust in Steel Works [J]. Nonferrous Metals (Smelting), 2002 (1) : 7-11.

[8] 郝素菊,张文博,蒋武锋,等.利用熔融钢渣处理含锌粉尘的初步试验研究[J].上海金属,2016,38(4):50-53.

Hao S J, Zhang W B, Jiang W F, et al. Preliminary Experimental Study on Zinc Dust Treatment by Molten Steel Slag [J]. Shanghai Metals, 2016,38 (04) : 50-53.

[9] Itoh S, Tsubone A, Kazuyo M Y, et al. New EAF Dust Treatment Process with the Aid of Strong Magnetic Field [J]. ISIJ International, 2008, 48(10): 1339-1344.

[10] Yu G, Peng N, Zhou L, et al. Selective Reduction Process of Zinc Ferrite and its Application in Treatment of Zinc Leaching Residues [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8): 2744-2752.

[11] Ha M K, Kumar V, Singh J R. Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes [J]. Resources Conservation and Recycling, 2001, 33(1): 1-22.

[12] 韩俊伟,刘维,覃文庆,等.CO还原焙烧铁酸锌的选择性分解行为[J].中国有色金属学报,2016,26(6):1324-1331.

Han J w, Liu W, Tan W Q, et al. Selective Decomposition of Zinc Ferrite by CO Reduction Roasting [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016,26 (6) : 1324-1331.

[13] 许继芳,郭恒睿,杨莹,等.固相法制备铁酸锌的试验研究[J].河北冶金,2018(1):30-33.

Xu J f, Guo H R, Yang Y, et al. Experimental Study on Preparation of Zinc Ferrite by Solid Phase Method [J]. Hebei Metallurgy, 2018, (01) : 30-33.

[14] Lee F T. Reduction Mechanisms and Behaviour of Zinc ferrite: Part 1. Pure ZnFe₂O₄ [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2001, 110(1): 14-24.

(下转15页)

of direct reduction iron produced by grate-rotary kiln [J].
Industrial Heating, 2011, 40 (4): 54-56.

[44] 赵庆杰. 非高炉炼铁技术及在我国发展的展望 [A]. 中国金属学会. 2008 年全国炼铁生产技术会议暨炼铁年会文集 (上册) [C]. 中国金属学会: 2008:10.

Zhao Q J. Non-blast furnace ironmaking technology and its development prospects in China [A]. Chinese Metal Society. 2008 National Ironmaking Technology Conference and Annual Meeting of Ironmaking (Volume 1) [C]. Chinese Metal Society: 2008: 10.

[45] Pokhvisnev Y, Romenets V A, Valavin V, et al. Romelt process-promising technology for ironmaking[J]. METAL, 2002, (5):14.

[46] V. A. Romenets, A. B. Usachev, A. V. Balasanov, V. E. Lekherzak. The Role of Coal in the Romelt Process for the Liquid-Phase Reduction of Iron[J]. Metallurgist. 2001,45(3):13.

[47] 任鸿九. 有色金属熔池熔炼 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.

Ren H J. Smelting of Nonferrous Metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.

[48] 何奕波, 唐彪, 李强, 等. 两步三段式厚渣层铁浴熔融还原炼铁工艺 [J]. 钢铁研究学报, 2015,27(5):13-17.

He Y B, Tang B, Li Q, et al. Two-step and three-stage thick-slag layer iron bath smelting reduction ironmaking process [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27 (5): 13-17.

Development Status and Prospect of Smelting Reduction Ironmaking Process

Zhang Xiaohua, Shi Xuefeng, Zhao Kai, Zhang Yuzhu, Kong Zheng

School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The status quo of domestic smelting reduction ironmaking process is expounded. Several mainstream smelting reduction ironmaking processes are introduced. By comparing the energy consumption of these smelting reduction ironmaking processes, the advantages of current mainstream smelting reduction ironmaking are analyzed. Insufficient, and the new proposed rotary kiln-oxygen combustion melting ironmaking process was elaborated. By comparing these processes with the rotary kiln-oxygen coal melting process, to understand the advantages of the new process rotary kiln-oxygen coal melting point, the future development direction of non-blast furnace ironmaking and the key to the current non-blast furnace ironmaking are proposed. Scientific and technical issues.

Keywords: Non-blast furnace ironmaking; Process energy consumption; Rotary kiln-oxygen coal melting; Smelting reduction.

////////////////////////////////////
(上接 171 页)

Thermodynamic Analysis and Experimental Study on Selective Reduction of Zinc Ferrite with Carbon

Wang Xin, Deng Yinxiang, Xu Jifang, Lu Ju

(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou, Jiangsu, China)

Abstract: In order to selectively decompose zinc ferrite by carbon, both of the Factsage thermodynamic calculation and the test were used to analyze the thermodynamic process and decomposition characteristics of zinc ferrite, effects of reaction temperature and carbon content on the decomposition behavior of zinc ferrite were discussed. The results show that the reduction of zinc ferrite obeys a stepwise mechanism. When the C/O molar ratio is less than 0.6, and the temperature is less than 900 °C, efficiency decomposition of zinc ferrite and suppression of zinc oxide over reduction can be achieved. The zinc ferrite product with high purity and high crystalline can be prepared by solid-state synthesis. Zinc ferrite is easy to be reduced to Fe₃O₄ and ZnO by carbon at 800 °C. As the temperature increased, the gradual reduction of iron oxides was FeO and Fe, even ZnO can be reduced to zinc. And the test results agreed with the thermodynamic calculations.

Keywords: Zinc ferrite; Reaction temperature; Carbon reduction; Decomposition behavior