

含锌冶金尘泥氨浸溶蚀实验研究

张晋霞^{1,2}, 冯洪均¹, 王龙^{1,2}, 牛福生^{1,2}

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063009; 2. 河北省矿业开发与安全重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 冶金尘泥是钢铁工业生产过程中排放的固体废弃物, 含有丰富的铁、碳、锌、铅等有价值成分, 是我国再生锌原料的重要来源。本实验以含锌尘泥为原料, 采用氨水/氯化铵为复合浸出剂进行湿法浸锌工艺研究。结果表明: 在总氨浓度 6 mol/L、氨水/铵根离子比例为 1:1、浸出温度为 60℃、液固比为 6:1、浸出时间 2 h、搅拌速度为 500 r/min 的条件下, 锌的浸出率达到了 85.44%。在较佳参数条件下进行了多次浸出验证实验, 锌的浸出率均大于 85%, 实现了锌的高效选择性浸出。

关键词: 冶金尘泥; 锌; 氨浸

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.021

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0124-05

锌是一种重要的战略性基础材料, 2018 年我国锌产量达到 568.10 万 t, 消费量占全球的 42.00%, 而且资源自给率低, 锌资源主要依靠进口, 随着国民经济的快速发展, 锌的使用量将持续增长, 供需紧张的情况将日益紧张^[1-2]。含锌冶金尘泥是钢铁工业生产过程中排放的固体废弃物, 根据含锌尘泥中不同锌含量, 可将含锌尘泥分为高锌尘泥 (> 30%)、中锌尘泥 (15% ~ 25%) 和低锌尘泥 (< 5%)。据统计, 含锌冶金尘泥产生量约为粗钢产量的 10% ~ 12%, 以 2018 年我国粗钢产量超过 9.0 亿 t 计算, 当年的含锌尘泥量就达到了 9000 万 t ~ 10800 万 t, 加上历年堆存的数量, 含锌冶金尘泥已经成为锌资源的重要来源^[3-5]。

湿法工艺是处理含锌冶金尘泥的主要方法, 主要分为酸法、碱法工艺。酸法工艺中矿物中的大量杂质 Ca、Mg、Si、Fe、Al 等溶解进入溶液,

消耗浸出剂, 易形成氢氧化铁胶体, 使得固液分离困难^[6-7]。碱浸工艺主要利用配体 NH_3 与 Zn^{2+} 的配合作用使矿物中 Zn(II) 溶解, 从而与 Ca、Mg、Si、Fe 等杂质分离, 氨浸工艺对 Zn(II) 的高选择性使其成为处理含锌尘泥的重要方法之一^[8]。赵春虎^[9]以氨水-硫酸铵为浸出剂, 研究了不同条件因素对锌浸出率的影响, 结果表明: 当氨浓度为 6 mol/L, 浸出温度为 40℃, 时间为 3h, 液固比为 5:1, 搅拌速度为 400 r/min 时, 锌的浸出率可达 72.5%。杨声海等^[10]针对云南某湿法炼锌浸出渣, 使用硫酸强化法对冶金尘泥中的有用元素进行浸出, 通过正交实验结果显示: 在较优条件下其中有用金属元素浸出率高达 97%。王瑞祥^[11]研究了 $\text{Zn(II)}-\text{NH}_3-\text{Cl}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 热力学平衡, 并对热力学结果进行了实验验证, 结果表明, NH_4Cl 浓度较高时, 可大幅度降低氨水消耗, 减少了氨

收稿日期: 2019-09-30; 改回日期: 2019-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51904106); 河北省自然科学基金资助项目 (E2018209085, E2019209494)

作者简介: 张晋霞 (1979-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师。

气挥发对人体、环境的危害。总之， $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 体系处理含锌冶金尘泥具有工艺流程短、净化负担轻、环境污染小、投资少等特点，对我国储量巨大的含锌尘泥的开发与利用具有重大意义。

本论文在含锌冶金尘原料性质分析的基础上，以氨水 / 氯化铵、氨水 / 硫酸铵为浸出剂，探讨了浸出剂类型及浓度、浸出温度、反应时间、搅拌

速度等因素对锌浸出率的影响规律，为后续开发利用该类型二次资源提供参考工艺和基础数据。

1 实验

1.1 原料性质

使用的冶金粉尘原料来自钢厂，化学成分分析结果见表1，物相分析见表2。

表1 微细粒级钛精矿主要化学成分 / %

Table 1 Main chemical composition of micro-size fraction titanium concentrate

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	S	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	P
46.50	25.84	10.29	6.49	5.51	2.41	1.68	0.76	0.27	0.12	0.11	0.02

表2 矿物物相分析

Table 2 Phase analysis of minerals

成分	红锌矿	锌铁矿	闪锌矿	硫酸锌	其他锌	总 Zn
含量 / %	11.48	0.25	0.72	0.07	0.18	12.71
占有率 / %	90.35	2.00	5.65	0.59	1.41	100.00

由表1可知，金属锌的含量为12.74%，主要杂质为硅、铝、钙等元素。从锌的物相分析可以看出，冶金尘泥中的锌主要以红锌矿（ ZnO ）的形式存在，占有率为90.35%，因此后续浸出工艺主要是对氧化锌进行浸出。

使用 SEM-EDS 对含锌冶金尘泥一些区域进行能谱分析，能谱分析选择区以及各选择区域的能谱图见图1。

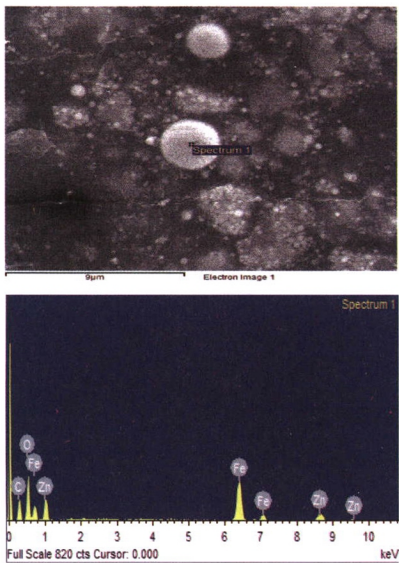


图1 冶金尘泥 SEM-EDS

各成分质量分数见表3。由表3可知，冶金尘泥原料中所含的主要元素为O、Fe、Zn等。

表3 含锌冶金尘泥各成分质量分数

Table 3 Quality fraction of components of metallurgical dust containing zinc

Element	Weight%	Atomic%
O K	32.55	63.91
Fe K	44.93	25.27
Zn K	22.52	10.82
Totals	100.00	

1.2 实验方法

称取15.00 g的冶金尘泥，用一定浓度的氨水 / 氯化铵、氨水 / 硫酸铵作为浸出剂进行浸出实验，试验在300 mL的锥形瓶中进行。采用恒温磁力搅拌器保持恒定的反应温度及搅拌速度，控制温度误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，浸出结束后采用真空泵抽滤、取样，根据浸出残渣的品位等级计算含锌尘泥中锌的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 不同化学物质配比对含锌粉尘浸出率的影响

2.1.1 浸出剂类型及浓度对含锌粉尘浸出率的影响

在反应温度为 50°C 、液固体积质量比为4:1、搅拌速度为400 r/min以及浸出时间为2 h的条件下，考察氨水 / 氯化铵、氨水 / 硫酸铵在总氨浓度为5 mol/L条件下，氨水 / 铵根离子分别为3:1、2:1、1:1、1:2、1:3对含锌冶金尘泥中锌浸出率的影响，结果见图2。

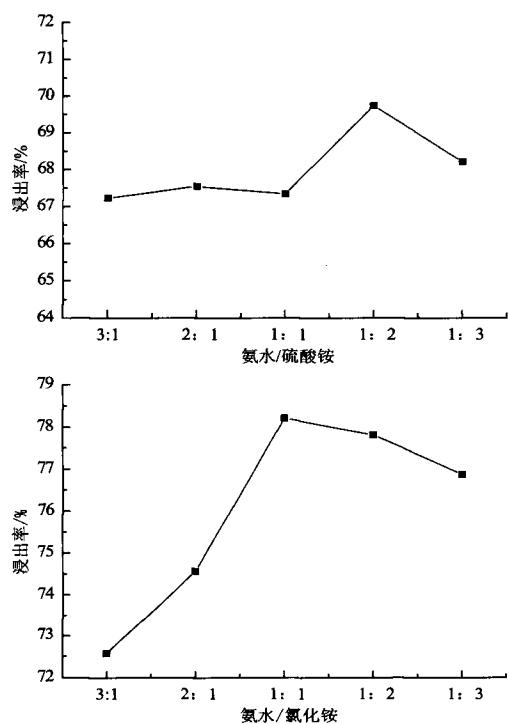


图 2 不同浸出剂配比与锌浸出率的关系

Fig.2 Relationship between different ratio of leaching agent and zinc leaching rate

从图 2 可以看出,在氨水/硫酸铵体系中随着硫酸铵比例的增加,刚开始浸出率增加的幅度较小,当氨水/铵根离子比例到达 1:1 时浸出率开始增加并在 1:2 时达到最大值 69.74%,随后浸出率又开始降低,但幅度较小。在氨水/氯化铵体系中,当两者比例为 1:1 时,此时浸出率达到最高值为 78.21%,因此在后续研究中,选择氨水/氯化铵为浸出剂。

在上述条件不变的基础上进行总氨浓度实验,结果见图 3。

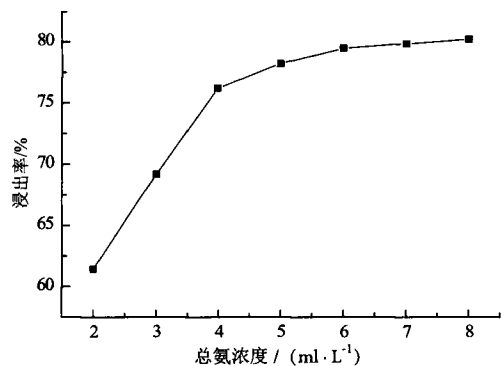


图 3 总氨浓度与锌浸出率的关系

Fig.3 Relationship between total ammonia concentration and zinc leaching rate

由图 3 可见,锌的浸出受总氨浓度的极大影响,并且随总氨浓度的增大不断提高,之后逐渐趋于稳定,总氨浓度在 6 mol/L 和 8 mol/L 时仅提高 1 个百分点,为降低浸出剂损耗,选取总氨浓度 6 mol/L 较佳,此时锌的浸出率为 79.47%。

3.1.2 液固比对含锌尘泥浸出率的影响

选取总氨浓度为 6 mol/L、反应温度为 50℃、搅拌速度为 400 r/min、液固比为 4:1、浸出时间为 2 h,探索不同液固比对锌的浸出率影响规律,结果见图 4。

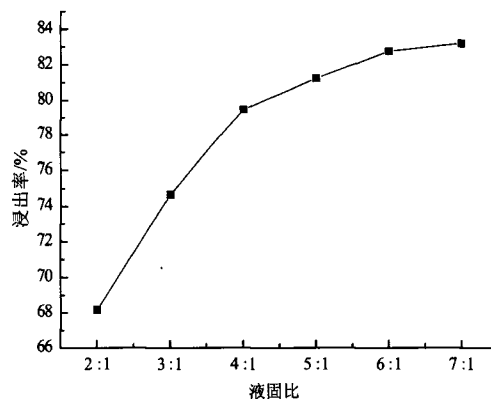


图 4 液固比与锌浸出率的关系

Fig.4 Relationship between ration of liquid to solid and zinc leaching rate

从图 4 可以看出,在其他条件不变的情况下,锌的浸出率随液固比的增加而增加,当液固比为 2:1 时,锌的浸出率最低,只有 68% 左右。当液固比达到 6:1 时,锌的浸出率达到 82%,之后再增大液固比浸出率几乎保持不变。分析其原因,主要是液固比的增加提高了浸出液的流动性,促进了细小颗粒之间的接触与碰撞,加剧了反应的进行。出于节约药剂,选择液固比为 6:1,此时锌的浸出率为 82.75%。

2.1.3 反应温度对含锌尘泥浸出率的影响

探索不同浸出温度对锌的浸出率影响规律时,设定总氨浓度为 6 mol/L、搅拌速度为 400 r/min、液固比为 6:1、浸出时间为 2 h 不变,得出一系列研究结果见图 5。

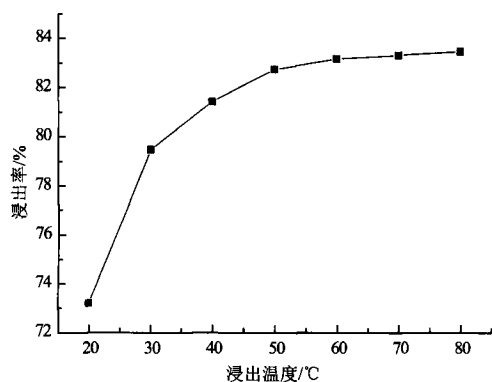


图5 浸出温度与锌浸出率的关系

Fig. 5 Relationship between leaching temperature and zinc leaching rate

由图5可知,冶金尘泥中锌的浸出率随浸出温度的增加而不断提高,当浸出温度为20℃时,此时的浸出率仅为73%左右,当浸出温度为60℃时,浸出率达到了83.17%,如果继续提高温度,此时浸出率增加的较为缓慢,考虑到节能,初步确定浸出温度为60℃。

2.1.4 浸出时间对含锌尘泥浸出率的影响

选取总氨浓度为6 mol/L、反应温度为60℃、搅拌速度为400 r/min、液固比为6:1,探索不同浸出时间对锌的浸出率影响规律,结果见图6。

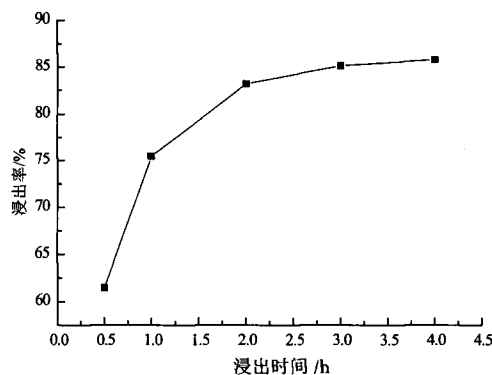


图6 浸出时间与锌浸出率的关系

Fig. 6 Relationship between leaching time on zinc leaching rate

由图6可知,随着浸出时间的增加,锌的浸出率呈逐渐增加的趋势,当浸出时间超过2 h,锌的浸出率增加的幅度较小,同时考虑到增加浸出时间随之带来的生产能力下降、生产成本增加,因此浸出时间定为2 h,此时锌的浸出率为83.21%。

2.1.5 搅拌转速对含锌尘泥浸出率的影响

选取总氨浓度为6 mol/L、反应温度为60℃、液固比为6:1、浸出时间2 h,探索不同搅拌速度对锌的浸出率影响规律,结果见图7。

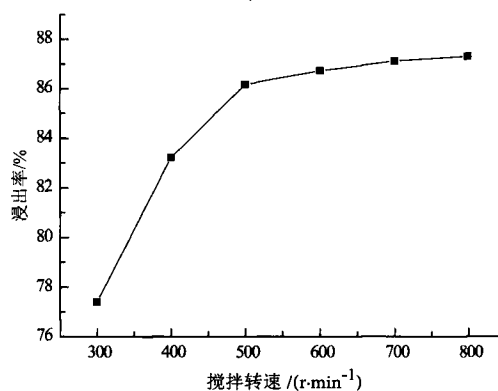


图7 搅拌转速与锌浸出率的关系

Fig. 7 Relationship between stirring speed and zinc leaching rate

从图7可以看出,随搅拌转速不断增大,对含锌冶金尘泥的影响越来越大,最后趋于平缓。分析其原因,当搅拌速度过低时矿浆中的尘泥颗粒容易发生干涉沉降,若搅拌速度过大,则会提高生产能耗和成本,综合考虑确定搅拌速度为最为适宜,此时冶金尘泥锌的浸出率为85.44%。

2.2 较佳条件验证实验

通过上述单因素条件实验分析,可以确定采用氨水/氯化铵复合剂从冶金尘泥中浸出锌的较佳工艺条件为总氨浓度6 mol/L、氨水/铵根离子比例为1:1、浸出温度为60℃、液固比为6:1、浸出时间2 h、搅拌速度为500 r/min。在此较佳浸出条件下,对冶金尘泥进行了多次氨浸验证,结果表明试验重复性较好,锌的浸出率均大于85%,铁、硅等其他杂质矿物不浸出,说明氨浸工艺能够实现从冶金尘泥中选择性浸出锌。

2.3 浸出渣微观结构分析

在上述较佳浸出参数条件下进行了实验,对浸出渣进行了扫描电镜分析,结果见图8。

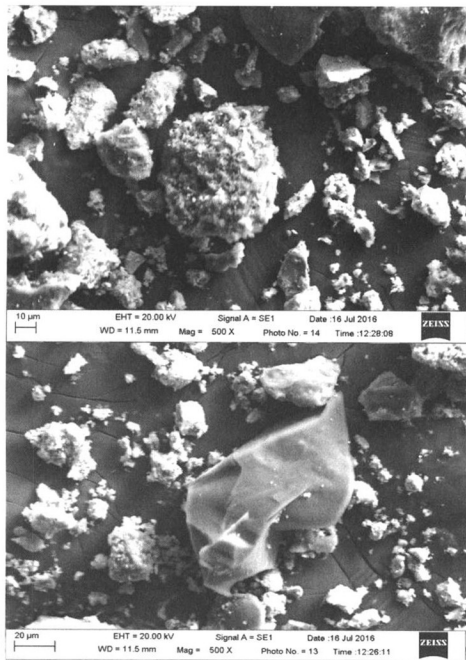


图 8 浸出渣 SEM

Fig.8 SEM spectrum of leaching residue

由图 8 可以看出含锌尘泥经氨浸后的颗粒表面呈现一定溶蚀痕迹, 且出现定向排列的裂痕, 说明在浸出过程中是沿着某些晶面进行的反应, 浸出结果较为理想, 为从冶金尘泥中综合回收锌提供了一定的理论指导与技术支持。

3 结 论

(1) 从含锌尘泥的原料性质分析可知, 金属锌的含量为 12.74%, 主要杂质为硅、铝、钙等元素; 锌物相分析表明锌主要以红锌矿 (ZnO) 的形式存在, 占有率为 90.35%, 浸出工艺主要是对氧化锌进行浸出。

(2) 采用氨浸工艺从冶金尘泥中选择性回收锌的较佳工艺条件为: 总氨浓度 6 mol/L、氨水/铵根离子比例为 1:1、浸出温度为 60°C 、液固比为 6:1、浸出时间 2 h、搅拌速度为 500 r/min。

(3) 在较佳工艺参数条件下进行了多次氨浸验证试验, 锌的浸出率均大于 85%, 铁、硅等其他杂质矿物不浸出, 实现了锌的选择性浸出。

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] 王飞, 张建良, 毛瑞, 等. 含铁尘泥自还原团块固结机理及强度劣化 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2016, 47(2): 367-372.
- [3] 牛福生, 倪文, 张晋霞, 等. 中国钢铁冶金尘泥资源化利用现状及发展方向 [J]. 钢铁, 2016, 51(8): 1-5.
- [4] Mehmet KUL, Kürşad Oğuz OSKAY, Mehmet ŞİMŞİR, Halit SÜBÜTAY, et al. Optimization of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8): 2753-2762.
- [5] 谢泽强, 郭宇峰, 陈凤, 等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用现状及展望 [J]. 烧结球团, 2016, 41(5): 53-55, 61.
- [6] Xuefeng She, Jingsong Wang, Guang Wang. Removal mechanism of Zn, Pb and Alkalis from metallurgical dusts in direct reduction process [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2014, 21(5): 488-495.
- [7] 胡晓军, 郭婷, 周国治. 含锌冶金粉尘处理技术的发展现状 [J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(7): 1-5.
- [8] 王胜, 张胜全. 铜冶炼烟灰碱浸渣氨浸工艺 [J]. 有色金属科学与工程, 2015(6): 20-23.
- [9] 赵春虎. 低品位氧化锌矿的氨法浸出及离子膜电解制锌 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [10] ZHAO C H. Ammonia leaching and ionic membrane electrolysis of low-grade zinc oxide [D]. Changsha: Central

South University, 2012.

[10] YANG S H, Li H, Sun Y W, et al. Leaching kinetics of zinc silicate in ammonium chloride solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1688-1695.

[11] 王瑞祥. MACA 体系中处理低品位氧化锌矿制取电锌

的理论与工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.

WANG R X. Research on the theory and technology of producing electric zinc from low-grade Zinc oxide in MACA system [D]. Changsha: Central South University, 2009.

Study on Treating zinc-bearing dust by Ammonia Leaching Process

Zhang Jinxia^{1,2}, Feng Hongjun¹, Wang Long^{1,2}, Niu Fusheng^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;
2. Hebei Province mining industry develops with safe technology priority laboratory, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Metallurgical dust discharged during the steel manufacturing process belongs to solid waste, which is rich in valuable elements such as iron, carbon, zinc and lead. It is the main raw material source of recycled zinc in China. In this process, wet immersion zinc was studied on the raw materials with ammonia/ammonium chloride as the composite leaching agent. The experimental data showed that the total ammonia concentration was 6 mol/L, the ammonia/ammonium ion ratio was 1:1, the leaching temperature was 60 °C, the liquid-solid ratio was 6:1, the leaching time was 2 h, and the stirring speed was 500 r/min. The zinc leaching rate was 85.44%. The leaching was tested under the optimal parameters. The data showed that the leaching rate of zinc was more than 85%, and the efficient selective leaching of zinc was achieved.

Keywords: Metallurgical dust; Zinc; Ammonia leaching

////////////////////////////////////
(上接 113 页)

Application Research of Process Optimization of Anshan Type Magnetite

Zhang Guosheng, Yu Chaoqun, Zhao Shufang, Wang Haoming

(1. HBIS Group Mining Company, Tangshan, Hebei, China; 2. Mine Design Co., Ltd., Hebei Steel Group, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The concentrate grade of Anshan type magnetite is 1% - 3% lower than the designed value due to the large fluctuation of concentrate grade. The designed grinding process is stage grinding, three-stage wet roughing magnetic separation, one-stage (magnetic separation column) cleaning, and this process is optimized: the wet pre separation is increased before grinding, the grinding grade is improved 6.39%, the grinding efficiency is increased 36% in the second section, and the grinding efficiency is increased 3 times in the third section. At the same time, the high-frequency fine screen of the classification equipment of closed-circuit grinding in the second section is placed after the second grinding, replace the high-frequency fine screen of single screen is replaced by laminated vibrating screen, and the counter-enrichment phenomenon on the final concentrate grade is reduced. The technology of first grinding and then sieving reduces the overflow of the light lean continuous body or impurities into the hydrocyclone, improves the efficiency of the hydrocyclone, ensures the requirements of the target process for fineness and grade, and optimizes the classification process. The washing machine replaces the magnetic separation column to increase the TFE grade of the concentrate of the cleaning process from 63.37% to 66.69%, the TFE of the tailings is 5.79%, and the recovery rate is 85.08%. The original design index is achieved, and the economic efficiency of the enterprise is improved. The benefits are increased significantly. The tailings from the pre-concentration are recycled and sold as building stones above + 0.5mm, which increases the non mineral income. The tailings below - 0.5mm enter the medium strong magnetic re-concentration, and the tailings enter the other beneficiation process series for re separation, so as to maximize the recovery and utilization of resources.

Keywords: Magnetite; Wet pre-concentration; Classification; Anti-enrichment; Washing machine