

# 高炉瓦斯泥自还原铁锌分离 BBD 法优化

周兰花, 曾富洪, 龚永民

(攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:** 针对高炉瓦斯泥中重要有价元素铁锌分离回收利用难问题, 以优化高炉瓦斯泥加热自还原热工参数、实现铁锌良好分离为目的, 开展了高炉瓦斯泥球团加热自还原的单因素实验以及响应曲面中的 BBD(Box-Behnken Design) 法设计的因素优化实验。铁锌还原分离效果以铁、锌的金属化率作为评价指标。结果发现: 各热工参数对铁、锌氧化物还原分离影响程度为加热时间>温度>造球压力; 铁锌还原分离优化的热工参数为 1299.95℃、加热时间为 47.05 min、造球压力为 8 MPa。热工参数优化条件下的 BBD 法实验得到: 球团还原过程中铁的金属化率达 94.67%、锌的金属化率达 96.08%, 铁主要以金属铁形式留存于球团中, 锌以气态单质锌进入烟尘, 在烟尘中氧化成为 ZnO, 铁锌实现了良好的分离。

**关键词:** 高炉瓦斯泥; 球团; 自还原; 响应曲面

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.006

中图分类号: TD989; TF55 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0031-06

高炉瓦斯泥(灰)指随高炉煤气逸出经湿法(干法)分离得到的炉尘。我国每年产高炉瓦斯泥(灰)量很大, 一个年产 500 万 t 铁的钢铁公司, 年产瓦斯泥(灰)可达 6 万 t, 其中瓦斯泥和瓦斯灰大约各占一半。瓦斯泥(灰), 除了含铁、碳外, 往往还含有锌等有价成分, 具有一定的利用价值。但因粒度细利用困难, 目前处理它的主要方式有直接堆存和烧结配料法。过去部分企业为利用瓦斯泥(灰)的铁成分将其加入烧结料中成为烧结矿入高炉, 此方法存在: 烧结料层透气性易受影响、在高炉冶炼中锌循环富集影响高炉运行, 锌不能得到利用等问题。直接堆存对环境影响大。随着冶金生产纵深发展和环保要求的加大, 瓦斯泥的铁、碳、锌等资源的综合开发利用是一种趋势<sup>[1]</sup>。

目前, 提取瓦斯泥(灰)中铁、碳、锌等有价成分的方法有物理法<sup>[2-5]</sup>和化学法<sup>[6-8]</sup>, 化学法中包括火法。火法具有自还原性(借助自带 C 还原自身的氧化物)、操作较简单等特点, 是较为有效的一种高炉瓦斯泥(灰)综合利用方法。高炉瓦斯泥

(灰)火法自还原提取铁、锌等有价成分工作尚处于初步阶段。本研究通过开展高炉瓦斯泥火法自还原实验, 主要探索高炉瓦斯泥铁锌分离中温度、时间、造球压力等热工参数优化值, 以期获得高的铁、锌还原效果, 实现铁锌良好分离, 为瓦斯泥火法利用奠定基础。在实验中为克服瓦斯泥粒度细问题, 将瓦斯泥制成球团, 在单因素实验基础上, 采用响应曲面法中的 BBD (Box-Behnken Design) 法<sup>[9]</sup>设计实验, 对高炉瓦斯泥球团自还原中铁锌还原及其分离热工参数进行优化。

## 1 实验原料

实验用攀钢高炉瓦斯泥成分见表 1, 粒度 0.15~0.25 mm。由表 1 发现, 瓦斯泥中铁、锌氧化物完全还原至金属产物时, 瓦斯泥提供的还原剂 C 量是过量的, 因此, 高炉瓦斯泥加热实验中使铁、锌氧化物还原时不额外添加其他还原剂。将瓦斯泥加适量水与 PVA 粘结剂均匀混合后, 混合料用液压机制球。实验前, 105℃ 下球团干燥 24 h。

表 1 高炉瓦斯泥成分/%

Table 1 Composition of BF gas sludge

TFe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	C	MFe	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	MnO	TiO <sub>2</sub>
27.6	34.38	10.18	4.26	5.60	4.43	20.00	0.83	0.23	3.1	0.28	5.40

收稿日期: 2020-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(51764031); 攀枝花大学科技园“种子资金”

作者简介: 周兰花(1969-), 女, 博士, 主要从事冶金资源综合利用研究。

## 2 实验

### 2.1 实验方案

进行高炉瓦斯泥铁锌分离实验时，温度设定值首先通过 HSC 软件分析确定。由 HSC 软件计算每 g 高炉瓦斯泥自还原热力学平衡成分结果见图 1。由图 1 可见，高于 1100℃ 时，能较好实现 FeO 转变为 Fe、ZnO 转变为气态 Zn，并综合考虑动力学因素，实验设定的温度范围为 1100~1350℃。

确定温度条件后设置单因素实验方案，结果见表 2。在单因素实验基础上，依据响应曲面法原理，利用 Design Expert 8.0.6 软件中 BBD 法设计温度、时间、造球压力三因素三水平实验，其因素水平与编码见表 3。

### 2.2 实验过程

干燥的瓦斯泥球团置于刚玉坩埚中，放入按程序升温达到预设实验温度的加热炉中，再加热到球团预定的时间后取出坩埚，在 N<sub>2</sub> 中冷却。冷却后对样品进行 MFe（金属铁）、TFe、ZnO 含量分析。以还原试样中铁的金属化率 Y<sub>1</sub>（还原产生的金属铁量与还原后试样中 TFe 量的比值）作为铁还原程度评价指标、还原试样中锌的金属化率 Y<sub>2</sub>（按式（1）计算）作为锌还原程度评判指标。

$$Y_2 = \frac{(m_{Zn})_0 - (m_{Zn})_r}{(m_{Zn})_0} \times 100\% \quad (1)$$

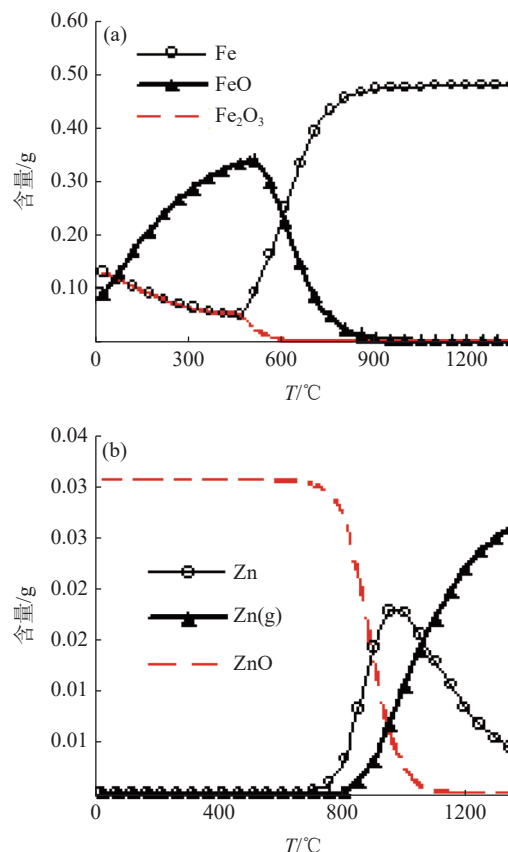


图 1 高炉瓦斯泥自还原平衡成分  
Fig.1 Self-reducing balanced components of BF gas sludge

式（1）中，(m<sub>Zn</sub>)<sub>0</sub>、(m<sub>Zn</sub>)<sub>r</sub> 分别为还原前、后瓦斯泥球团中 Zn 的质量。

表 2 单因素实验方案

Table 2 Single factor test program

T/°C	t/min	造球压力/MPa	T/°C	t/min	造球压力/MPa	T/°C	t/min	造球压力/MPa	T/°C	t/min	造球压力/MPa
1300	65	8	1100	45	8	1200	45	8	1200	40	6
1300	55	8	1100	40	8	1200	40	8	1200	40	7
1300	45	8	1100	35	8	1200	35	8	1200	40	8
1300	35	8	1100	30	8	1200	30	8	1200	40	9
1300	25	8	1100	25	8	1200	25	8	1200	40	10
1300	20	8	1100	20	8	1200	20	8	-	-	-

表 3 响应面法实验因数水平与编码值

Table 3 Actual and code values of variables

水平	温度		时间		造球压力	
	因子/%	代码	因子/min	代码	因子/MPa	代码
	T	A	t	B	M	C
1	1350	1	65	1	10	1
0	1225	0	37.5	0	8	0
-1	1100	-1	15	-1	6	-1

注: B =  $\frac{t-40}{25}$ 、C =  $\frac{M-8}{2}$

## 3 结果与分析

### 3.1 单因素实验结果与分析

单因素结果见图 2~5。由图 2~5 可知，8 MPa 后造球压力对铁锌金属化率影响不大；20~75 min 内随时间增加，铁、锌的金属化率均增加，但在 45 min 后增加缓慢；1100~1300℃ 内随温度增加，铁、锌的金属化率均增加。

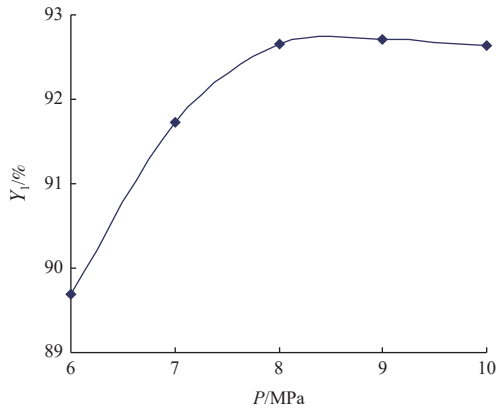


图2 1200°C、40 min 铁金属化率与造球压力的关系  
Fig.2 Relationship between metallization of iron and pelleting pressure at 1200°C and 40 min

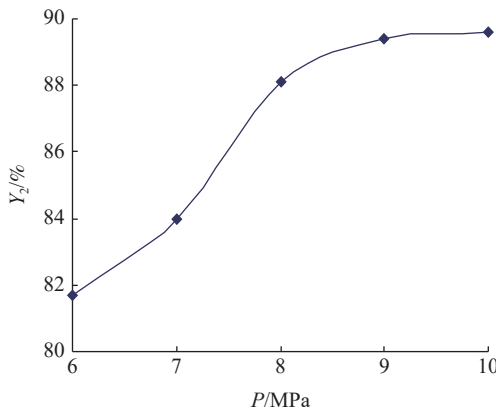


图3 1200°C、40 min 锌金属化率与造球压力的关系  
Fig.3 Relationship between metallization of zinc and pelleting pressure at 1200°C and 40 min

### 3.2 BBD 法实验结果与分析

BBD 法实验方案及其实验结果见表4。

#### (2) 响应值回归优化模型

利用 Design Expert 8.0.6 软件对响应值  $Y_1$ 、 $Y_2$  影响不显著项进行优化，方差分析结果列入表5、6中，进一步分析得到响应值  $Y_1$ 、 $Y_2$  的回归模型，如下：

$$Y_1 = 91.87 + 4.85A + 5.90B - 5.18AB - 2.12A^2 - 1.77B^2 \quad (2)$$

$$Y_2 = 73.14 + 12.16A + 21.42B - 9.77AB + 8.10A^2 - 7.46B^2 \quad (3)$$

由式(2)、(3)中各项系数可知，温度和时间对铁、锌的金属化率有显著正的影响，造球压力的影响很小；各因素对响应值  $Y_1$ 、 $Y_2$  影响重要程度为  $B$  (时间) >  $A$  (温度) >  $C$  (造球压力)。

将编码用实际参数符号回代得到响应值  $Y_1$ 、 $Y_2$  与实际参数符号之间的回归模型为：

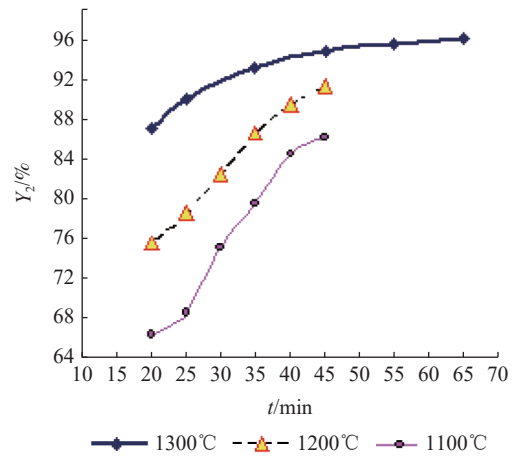


图4 8 MPa 造球压力下铁的金属化率  
Fig.4 Metallization of iron at 8 MPa of pelleting pressure

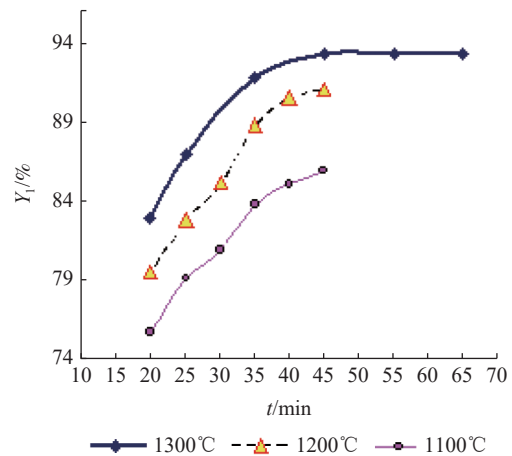


图5 8 MPa 造球压力下锌的金属化率  
Fig.5 Metallization of zinc at 8 MPa of pelleting pressure

表4 响应面法实验方案及结果  
Table 4 Matrix and results of RSM test

A	B	C	$Y_1$ /%	$Y_2$ /%	A	B	C	$Y_1$ /%	$Y_2$ /%	A	B	C	$Y_1$ /%	$Y_2$ /%
-1	0	1	85.3	68.2	0	1	1	95.8	91.8	0	-1	1	85.2	40.5
0	0	0	93.6	70.44	0	0	0	92.8	72.4	0	0	0	91.3	78.4
1	-1	0	92.3	81.16	1	1	0	95.3	96.08	-1	-1	0	70.3	35.2
1	0	-1	95.3	90.96	0	1	-1	94.7	87.5	-1	0	-1	86.5	68.8
0	0	0	91.5	78.6	-1	1	0	94	89.2	0	0	0	90.1	72.4
0	-1	-1	84.8	36.4	1	0	1	92	90.48	-	-	-	-	-

表 5 Y<sub>1</sub> 的方差分析  
Table 5 ANOVA on Y<sub>1</sub>

来源	平方和	df	均方根	F 值	P 值	显著性
模型	607.7059	5	121.5412	50.04232	<0.0001	**
A	188.18	1	188.18	77.47961	<0.0001	**
B	278.48	1	278.48	114.659	<0.0001	**
AB	107.1225	1	107.1225	44.1057	<0.0001	*
A <sup>2</sup>	18.90105	1	18.90105	7.782157	0.0176	*
B <sup>2</sup>	13.16494	1	13.16494	5.42042	0.0400	*
余量	26.71645	11	2.428768			*
不适合	19.26445	7	2.752064	1.477222	0.3708	不显著
纯错误	7.452	4	1.863			
合计	634.4224	16				

注：P≤0.0001，为非常显著，用\*\*表示；P≤0.05，为显著，用\*表示；P>0.05，为不显著

表 6 Y<sub>2</sub> 的方差分析  
Table 6 ANOVA on Y<sub>2</sub>

来源	平方和	df	均方根	F 值	P 值	显著性
模型	5718.685	5	1143.737	47.54295	<0.0001	**
A	1182.925	1	1182.925	49.17191	<0.0001	**
B	3668.818	1	3668.818	152.5057	<0.0001	**
AB	381.8116	1	381.8116	15.87117	0.0021	*
A <sup>2</sup>	276.876	1	276.876	11.5092	0.0060	*
B <sup>2</sup>	235.1061	1	235.1061	9.772907	0.0096	*
余量	264.6261	11	24.05692			*
不适合	207.3161	7	29.61658	2.067111	0.2518	不显著
纯错误	57.31008	4	14.32752			
合计	5983.311	16				

注：P≤0.0001，为非常显著，用\*\*表示；P≤0.05，为显著，用\*表示；P>0.05，为不显著

$$Y_1 = -384.32 + 0.64 T + 2.95 t - 2.07 \times 10^{-3} Tt - 2.12 \times 10^{-4} T^2 - 2.83 \times 10^{-3} t^2 \quad (4)$$

$$Y_2 = 852.37 - 1.67 T + 6.50 t - 3.91 \times 10^{-3} Tt + 8.10 \times 10^{-4} T^2 - 0.01 t^2 \quad (5)$$

由表 5、6 可见，失拟项 P 均大于 0.05（不显著），建立的模型 P 值均<0.0001（非常显著）。表明，建立的 Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 模型拟合程度良好，建立的模型合适，可以用建立的模型对高炉瓦斯泥加热过程中铁锌还原热工参数进行优化分析。

#### (4) 铁锌氧化物还原热工参数优化

由方程（4）、（5）求解，得到高炉瓦斯泥球团自还原中铁锌氧化物还原热工参数优化条件为：温度 1299.95℃、加热时间 47.05 min、造球压力 8 MPa，Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 预测极大值分别为 94.67%、96.08%。结合优化条件和实际可操作性，在 1300℃、47 min、造球压力为 8 MPa 再进行三次实验，实验产品的 Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 平均值分别为 94.4%、95.5%。

实验产品的 XRD 检测结果见图 6、7。分析 Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 结果及图 6、7 及可知，优化条件下瓦斯泥球团中的铁、锌氧化物能得到良好还原；铁氧化物大多还原成为金属铁并留存于球团中，锌氧化物还原为挥发态的金属锌并氧化转变为 ZnO 进入烟气中，从而使瓦斯泥中铁锌实现良好分离。

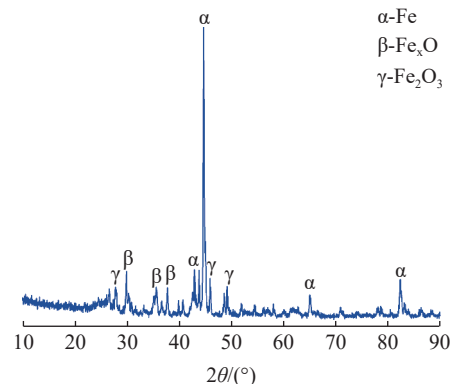


图 6 还原球团 XRD 分析  
Fig.6 XRD analysis of reduced pellets

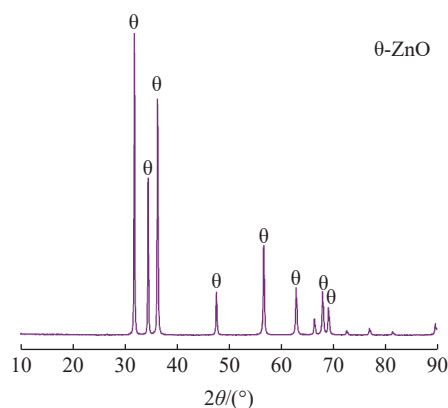


图7 还原挥发物 XRD 分析  
Fig.7 XRD analysis of reduced volatiles

## 4 结 论

(1) 1100~1350℃ 下高炉瓦斯泥自还原中铁、锌氧化物还原可能还原成为金属铁、锌。

(2) 高炉瓦斯泥球团自还原过程中, 8 MPa 后造球压力对铁锌金属化率影响不大; 20~75 min 内随时间增加, 铁、锌的金属化率均增加, 但在 45 min 后增加缓慢; 1100~1300℃ 内随温度增加, 铁、锌的金属化率均增加; 对铁锌氧化物还原的金属化率影响中, 时间有非常显著正影响, 温度有显著的正影响, 造球压力影响很小。

(3) 高炉瓦斯泥球团自还原过程中铁、锌的金属化率与因素间具有的关系模型式为:

$$Y_1 = -384.32 + 0.64 T + 2.95 t - 2.07 \times 10^{-3} Tt - 2.12 \times 10^{-4} T^2 - 2.83 \times 10^{-3} t^2$$

$$Y_2 = 852.37 - 1.67 T + 6.50 t - 3.91 \times 10^{-3} Tt + 8.10 \times 10^{-4} T^2 - 0.01 t^2$$

建立的模型是可靠的。并由模型获得的 1299.95℃、时间为 47.05 min、造球压力为 8 MPa 优化条件下, 预测的铁金属化率较大, 为 94.67%、锌的金属化率较大, 为 96.08%。优化条件下的实验获得铁金属化率为 94.4%、锌金属化率较大为 96.1%, 铁锌实现良好的分离。

## 参考文献:

[1] 徐刚. 高炉粉尘资源化应用基础研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2015.  
XU G. Basic research on the application of blast furnace dust recycling [D]. Beijing: University of Science and Technology

Beijing, 2015.  
[2] 黄平, 张远. 氨性体系处理高炉瓦斯泥浸出锌试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(4):99-103.  
HUANG P, ZHANG Y. Experimental study on leaching zinc from blast furnace gas mud treated by ammonia system[J]. *Iron and Steel Vanadium and Titanium*, 2018, 39(4):99-103.  
[3] 杨大兵, 陈萱. 从高炉除尘灰中综合回收碳、铁和锌的试验研究[J]. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2012, 35(5):352-355.  
YANG D B, CHEN X. Experimental study on comprehensive recovery of carbon, iron and zinc from blast furnace dust[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 35(5):352-355.  
[4] 刘淑芬, 杨声海, 陈永明, 等. 从高炉瓦斯泥中湿法回收锌的新工艺 (I): 废酸浸出及中和除铁[J]. *湿法冶金*, 2012, 31(2):110-114.  
LIU S F, YANG S H, CHEN Y M, et al. New technology for wet recovery of zinc from blast furnace gas mud (I): Spent acid leaching and neutralization of iron removal[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 31(2):110-114.  
[5] 毛磊, 杨宝滋, 朱小涛, 等. 从瓦斯灰中碱浸锌及其动力学研究[J]. *湿法冶金*, 2014(6):429-432.  
MAO L, YANG B Z, ZHU X T, et al. Alkaline zinc leaching from gas ash and its kinetics research[J]. *Hydrometallurgy*, 2014(6):429-432.  
[6] 郭江, 李荣, 牛海云. 氧化亚铁和碱度对高炉渣皮稳定性影响试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):94-97.  
GUO J, LI R, NIU H Y. Experimental research on the stability of blast furnace slag skull by ferrous oxide and basicity[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):94-97.  
[7] 徐刚, 吴华峰, 李士琦, 等. 高炉瓦斯泥精细还原实验研究[J]. *工业加热*, 2014, 43(2):22-24.  
XU G, WU H F, LI S Q, et al. Experimental study on fine reduction of blast furnace gas mud[J]. *Industrial Heating*, 2014, 43(2):22-24.  
[8] 徐春阳, 周军民, 徐文婧. 回转窑处理高炉瓦斯灰的生产试验和分析[J]. *中国冶金*, 2015, 25(11):61-66.  
XU C Y, ZHOU J M, XU W J. Production test and analysis of rotary kiln treating blast furnace gas ash[J]. *China Metallurgy*, 2015, 25(11):61-66.  
[9] Ilkay Turhan Kara, Sevil Yücel, Muhammet Arıcı. Optimization aging parameters of Mg silica aerogel using box-behnken approach[J]. *Journal of Nano Research*, 2020, 62:31-46.

## Optimization of Separating Iron and Zinc from BF Gas Sludge by BBD Method

Zhou Lanhua, Zeng Fuhong, Gong Yongmin  
(Panzhuhua University, Panzhihua, Sichuan, China)

**Abstract:** In order to optimize the thermal parameters of BF gas sludge and realize the good separation of iron and zinc from the sludge, the single factor experiment of heating self reduction of the sludge pellet and that of factor optimization design by BBD (Box-Behnken Design) method in response surface were carried aiming at the problem difficult to separate and recover iron and zinc from the sludge. The metallization rate of iron and that of zinc are used as the evaluation index for the separation of iron and zinc. The results show that the influence of thermal parameters on the reduction and separation of iron and zinc oxides are time > temperature > pelleting pressure; the optimized conditions are 1299.95°C, 47.05 min and 8 MPa of pelleting pressure. It is obtained by the optimization test of thermal parameters designed by BBD method that the metallization of iron and zinc reach to 94.67% and 96.08%, respectively, and iron is mainly retained in pellets in the form of metallic iron and Zinc enters into the dust as a gaseous element zinc and then oxidized to ZnO dust. Good separation of iron and zinc is achieved.

**Keywords:** BF gas sludge; Pellet; Self-reduction; Response surface methodology



(上接第 30 页)

## Study on Water Damage Resistance of Red Mud Mineral Powder Asphalt Mixture

Fu Shanchun<sup>1,2</sup>, Wang Dongdong<sup>1,2</sup>, Shen Hongyan<sup>3</sup>

(1.Department of civil engineering, Xinyang College, Xinyang, Henan, China;

2.Xinyang Key Laboratory of Prefabricated Building, Xinyang, Henan, China; 3.Xinyang College Library, Xinyang, Henan, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of red mud waste discharged in aluminum industry, to improve the reuse rate of waste resources, and to improve the corrosion resistance of asphalt mixture, the "dry modification" method was used to make red mud asphalt mortar and red mud asphalt mixture by using the same amount of red mud to replace the limestone powder in asphalt mixture. The red mud asphalt mortar absorption performance test and red mud asphalt mixture immersion Marshall test, freeze-thaw cycle split test, immersion rutting test were carried out to measure the adhesion performance of different replacement amount of red mud asphalt mortar and the water damage resistance performance of red mud asphalt mixture. The results showed that red mud can effectively improve the adhesion and water damage resistance of asphalt mixture. In addition, through the analysis of the adhesion performance of red mud asphalt mortar and the mechanism of water damage resistance of asphalt mixture, the reason of water damage resistance of red mud asphalt mixture was revealed, and the conclusion that the performance of asphalt mixture is the best when the replacement amount of red mud is 50% was obtained.

**Keywords:** Red mud mineral powder; Dry modification; Water damage resistance; Best replacement amount.