烧结机头灰化学浸出试验研究

张 静[1]，薛彦辉[1]，李伟杰[1,2]，薛 真[1]，蔡蕾蕾[1]
(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院，山东 青岛 266590；2. 青岛星火化工技术有限公司，山东 青岛 266500)

摘 要： 为了更好地对烧结机头灰进行综合利用，以新疆八一钢铁厂的烧结机头电除尘灰为原料，通过水浸－酸浸－中和－焙烧工艺流程进行处理：水浸过程中考察了反应时间、反应温度、液固比对水浸提钾、钠的影响；酸浸过程中考察了盐酸浓度、液固比对分解率的影响。结果表明：在反应时间为 10 min、反应温度为 100 ℃、液固比为 4∶1、二次水浸的条件下，钾、钠的提取率最高，分别为 100%、97.72%；水浸后的渣在盐酸浓度为 6 mol/L、液固比为 8∶1、109 ℃的条件下，分解率最高为 88.28%，此时烧结机头电除尘灰的总分解率为 92.67%。

关键词： 烧结；机头灰；水浸；酸浸；钾；钠；氧化铁
中图分类号： X705；X757　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1000－8764(2020)01－0077－05
doi： 10.13403/j.sjqt.2020.01.015

Experimental study on chemical leaching of dust at sintering machine feed end

Zhang Jing[1], Xue Yanhui[1], Li Weijie[1,2], Xue Zhen[1], Cai Leilei[1]
(1. *School of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao* 266590, *Shangong*; 2. *Qingdao Xinghuo Chemical Technology Co., Ltd., Qingdao* 266500, *Shandong*)

Abstract In order to make better comprehensive utilization of dust from main sintering waste gas dedusting, taking the sinter machine feed end ESP dust of Xinjiang Bayi iron and steel plant as raw material, it is processed by the water immersion-acid leaching-neutralization-roasting process. The effects of reaction time, reaction temperature and liquid-solid ratio on extracting potassium and sodium are investigated during water immersion. The effects of hydrochloric acid concentration and liquid-solid ratio on the decomposition rate are investigated during the acid leaching process. The results show that, under the conditions of reaction time 10 min, reaction temperature 100 ℃, liquid-solid ratio 48∶1 and secondary water immersion, the highest 100% and 97.72% extraction rate of potassium and sodium are achieved respectively; The decomposition rate of the leached residue is 88.28% at most under the conditions of 6 mol/L hydrochloric acid concentration, 88∶1 liquid-solid ratio and 109 ℃, and at this time, the total decomposition rate of sinter machine feed end ESP dust is 92.67%.

Key words sintering; sinter machine feed end ESP dust; water immersion; acid leaching; potassium; sodium; iron oxide

随着世界经济和科学技术的发展，钢铁需求量日益增长，而钢铁生产过程中会产生多个污染源，其中烧结工序粉尘就是钢铁生产的主要污染源之一，其粉尘排放量占钢铁企业污染物总排放量的 40% 左右。烧结工序粉尘主要有机头除尘灰、机尾除尘灰、环冷除尘灰、筛分除尘灰和燃破除尘灰等。其中，机头除尘灰(以下简称机头灰)是铁矿石烧结过程中通过烧结机头烟气电除尘器所捕集的烟气粉尘，其产量约占烧结矿总产量的 2%～4%，我国每年烧结产生的机头除尘灰高达 1 500 万 t 左右[1-2]。

目前，大多数钢铁企业都采用将机头灰直接配入烧结料回用的方式对其进行综合利用，但这些除尘灰中还含有较多的 K、Na 等碱金

收稿日期： 2019－05－23
作者简介： 张 静(1994—)，女，硕士研究生，从事固体废物综合利用方面的研究。
通讯作者： 薛彦辉(1963—)，男，副教授，从事固体废物综合利用方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

属，以及少量重金属，若在利用过程中未对机头灰中的碱金属和重金属杂质元素进行脱除，使杂质元素在循环利用过程中被逐步富集，进而造成一系列新的环保问题和冶炼设备安全隐患事故[3-4]。张梅等[5]以机头灰为原料，提出了水洗脱钾→固液分离→除杂与脱色→固液分离→真空蒸发→冷却结晶的氯化钾回收新工艺，所得氯化钾产品质量分数达到97.24%；唐卫军等[6]报道了烧结机头除尘灰资源化利用技术，其通过原料水浸出－净化－蒸发浓缩结晶－干燥，最终得到工业氯化钾产品，氯化钾回收率90%以上，水浸料再经磁选得到富铁料直接返回烧结工序；刘宪等[7]通过加入质量比为2%的硫酸、2‰十六烷基溴化铵来增加烧结灰在水中的分散度，钾的洗脱率达到98.7%，水浸液经净化除杂与硫酸铵复分解、两步蒸发结晶制备硫酸钾；林七女等[8]以除尘灰30%、碳钠18%、尿素21%、磷铵13%、硫酸钾16%和添加剂7%制备复混肥；毕学工等[9]以烧结电除尘灰、轧钢皮、膨润土、有机粘结剂和潞安煤为原料，在1 325 ℃焙烧生产内配碳球团矿；詹光等[10]在水浸提钾液中加入碳酸钠，通过控制反应条件得到粒径小于10 μm的球形碳酸钙，最后逐步蒸发制备高纯度的氯化钾及硫酸钾；刘宪将烧结机头电除尘灰制成悬浮浆液并磁选出铁精粉，磁选后尾泥加入氯化钠溶液，采用氯化浸提方式回收尾泥中的铅[11]。未来烧结除尘灰的资源化利用应以对有害元素含量较高的机头除尘灰分离提取其中的K、Na等元素，制备高附加值产品[12]为导向。

本文通过化学浸出的方法处理烧结机头灰，利用水浸法提取钾、钠元素，再经酸浸－中和－焙烧将其中的铁元素转化为可以返炉回用的铁精矿，以期望达到对机头灰更好的综合利用。

1 实验原料及方法

1.1 原料、试剂及仪器

原料采用新疆八一钢铁有限公司提供的机头灰；试剂包括盐酸(分析纯)质量分数为36.0%~38.0%、氢氧化钠(分析纯)质量分数≧96.0%；仪器主要有AL104电子分析天平、DRJB－500数显恒温磁力搅拌电热套、DHG－9030A鼓风干燥箱、SRJX－4－13高温箱式电阻炉等。

1.2 分析方法

机头灰样品化学成分全分析包括：105~110 ℃恒温干燥测水分；950 ℃高温灼烧减重测定烧失量；火焰分光光度法测定氧化钾、氧化钠的质量分数；重铬酸钾容量法测定全铁的质量分数；氟化钾取代EDTA容量法测定氧化铝的质量分数；EDTA容量法测定氧化钙、氧化镁的质量分数。通过将机头灰进行化学分析，所得结果如表1所示。

表1 机头灰中主要成分分析结果(质量分数) %

K_2O	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO、MgO	水分	烧失量
14.20	7.46	2.18	0.81	34.54	7.82	1.40	16.73

注：其中的Cl、S等未进行分析。

1.3 实验原理

机头灰中的K^+、Na^+等碱金属主要以氯盐的形式存在，可以直接溶于水中，因此可以通过水浸的方法提取；其中的Fe主要以Fe_3O_4、Fe_2O_3的形式存在，通过盐酸酸浸将机头灰中的铁溶出，盐酸溶出液再经氧化钙中和后焙烧制取氧化铁。反应过程如下。

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O \quad (2)$$

$$2FeCl_3 + 3CaO + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 \quad (3)$$

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O \quad (4)$$

1.4 实验方法

机头灰处理的工艺流程见图1。各工艺过程介绍如下。

(1)水浸工艺：称取50 g机头灰与水按固

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

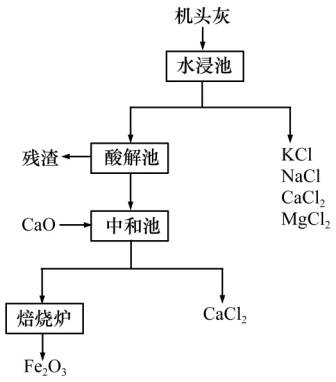


图 1　机头灰处理工艺流程图

定配比混合均匀，反应温度 100 ℃，磁力搅拌，反应结束后过滤分离，测定滤液中的氧化钾、氧化钠的含量，计算氧化钾、氧化钠的提取率，提取率 ω 按式(5) 计算:

$$\omega = \frac{m}{m_0} \times 100\% \tag{5}$$

式中: ω 为机头灰水溶提氧化钾、氧化钠提取率,%; m 为溶液中氧化钾、氧化钠的质量，g; m_0 为机头灰中氧化钾、氧化钠的质量，g。

水浸滤液通过浓缩结晶制备钾钠钙镁复合肥。

(2) 盐酸酸浸工艺: 水浸后渣与盐酸按不同质量分数，不同液固比混合均匀，加热煮沸，磁力搅拌，反应 10 min，过滤分离，将滤渣在 105 ℃下干燥后称重。计算盐酸酸浸的分解率，分解率 η 按式(6) 计算:

$$\eta = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \tag{6}$$

式中: η 为盐酸酸浸分解率,%; m_0 为盐酸酸浸后渣的质量，g; m 为水溶后渣的质量，g。

(3) 中和 - 焙烧工艺: 盐酸酸浸滤液加入双氧水将其中的 Fe^{2+} 转换成 Fe^{3+}，在磁力搅拌的情况下，缓慢加入氧化钙粉末，调节溶液的 pH 值至中性，过滤分离后，滤液经过浓缩结晶制备氯化钙融雪剂; 固体氢氧化铁通过 500 ℃低温焙烧制备氧化铁。

2　结果与讨论

2.1　水浸工艺

2.1.1　反应时间对钾、钠提取率的影响

机头灰与水按液固比 4∶1 混合均匀，常温搅拌，分别考察反应时间 10、20、30、60 min 对钾、钠提取率的影响，结果如图 2 所示。

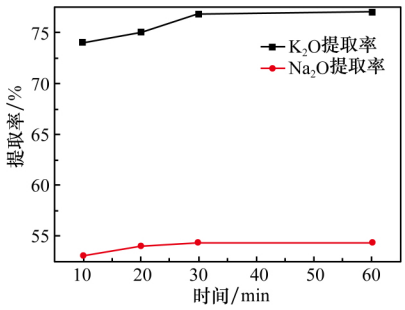


图 2　反应时间对钾、钠提取率的影响

由图 2 可知: 随着反应时间的增加，钾、钠提取率上升并不明显，说明反应时间对钾、钠的提取率影响不大，为节约时间及能耗，选择反应时间为 10 min，此时钾、钠的提取率分别为 74.06%、53.04%。

2.1.2　反应温度对钾、钠提取率的影响

机头灰与水按液固比 4∶1 混合均匀，反应时间 10 min，分别考察反应温度 25、50、75、100 ℃下钾、钠的提取率，结果如图 3 所示。

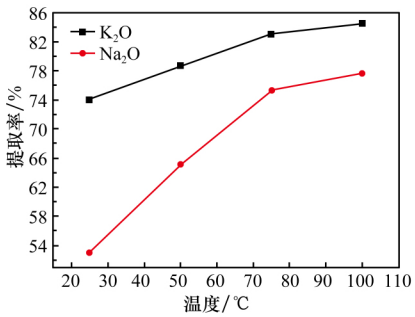


图 3　反应温度对钾、钠提取率的影响

由图 3 可知: 随着温度的升高，钾、钠提取率呈线性上升，最终趋于平缓，100 ℃时钾、钠的提取率分别达到 84.51%、77.61%，这是因为钾、钠溶解属于吸热过程，提高温度有利于提高钾、钠的溶解速率。

2.1.3　液固比对钾、钠提取率的影响

机头灰与水混合均匀，反应温度 100 ℃，反应时间 10 min，考察液固比对钾、钠提取率的影响，所得结果如图 4 所示。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

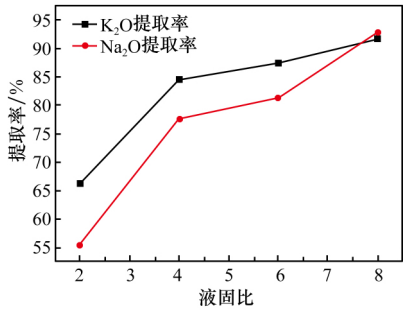


图 4 液固比对钾、钠提取率的影响

由图 4 可以看出：液固比 4∶1之前，钾、钠提取率迅速上升，之后缓慢上升；液固比为 2 时，滤液中有晶体析出，说明溶液处于饱和状态，钾钠无法继续溶出，因此提取率很低；随着液固比的增加，溶液浓度变小，钾、钠得以继续溶出；液固比 8∶1 时钾、钠的提取率分别达到了 91.69% 和 92.63%。

虽然液固比 8∶1 时，钾、钠的提取率最高，但与液固比 4∶1 时钾钠的提取率相比，钾仅提高了 7.18%，且体积太大。因此选用液固比 4∶1、两次水浸的方法对机头灰进行水浸处理，提取率如表 2 所示。由表 2 可见：分两次水浸，钾、钠的总提取率分别达到了 100%、97.72%，比液固比 8∶1 时水浸一次分别提高 8.31%、5.03%。

表 2 两次水浸实验结果(质量分数) %

项目	K_2O	Na_2O
一次提取率	84.51	77.61
二次提取率	15.49	20.11
总提取率	100	97.72

2.2 盐酸酸浸工艺

2.2.1 盐酸浓度对机头灰分解率的影响

两次水浸后的残渣分别与 3、4、6、8、9 mol/L 盐酸混合均匀，磁力搅拌，加热至 109 ℃反应 10 min，考察不同摩尔浓度盐酸对机头灰分解率的影响，结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出：随着盐酸摩尔浓度的增加，机头灰分解率先快速上升后缓慢下降，当盐酸摩尔浓度为 6 mol/L 时，分解率达到最高，在此之前分解率呈上升趋势，这是因为随着盐酸摩尔浓度的增加，与物料中铁的氧化物反应的H^+摩尔浓度增加，铁得以更好地浸出；当盐酸摩尔浓度超过 6 mol/L 时，随着浓度的增加，盐酸挥发较严重，既污染环境，又造成浪费，因此选择最佳盐酸摩尔浓度为 6mol/L，此时机头灰的分解率达到 88.66%。

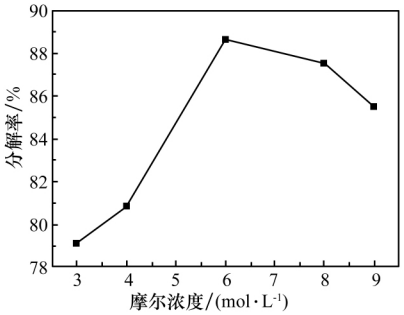


图 5 盐酸摩尔浓度对机头灰分解率的影响

2.2.2 液固比对机头灰分解率的影响

两次水浸后的渣与 6 mol/L 盐酸按液固比 5∶1、6∶1、7∶1、8∶1、9∶1、10∶1 混合均匀，磁力搅拌，加热至 109 ℃反应 10 min，考察液固比对机头灰分解率的影响，结果如图 6 所示。

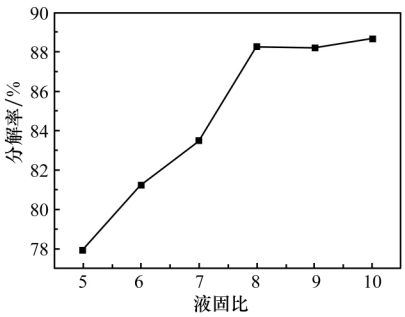


图 6 液固比对机头灰分解率的影响

由图 6 可以看出：随着液固比的增加，机头灰分解率逐渐上升，最后趋于平缓。随着液固比的增加，H^+摩尔浓度增加，Fe^{3+}、Fe^{2+}摩尔浓度降低，反应持续向右进行，当液固比达到 8∶1 时，即便再增加盐酸用量，分解率也不会增加，说明 Fe^{3+}、Fe^{2+} 已经得到最大程度的浸出，此时机头灰的分解率达到 88.28%。综合第一步的两次水浸实验，选取最佳条件，即 K、Na 的浸取率分别为 100%、97.72%，此时剩余渣量 39.25 g，再经酸浸后剩余渣量为 4.6 g，最终得到机头灰的总分解率为 92.67%。

3 结 论

(1) 水浸工艺：从经济、高效的角度考虑，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在液固比 4∶1、反应温度 100 ℃、反应时间 10 min 的条件下，采用两次水浸的方法对机头灰进行水浸处理，钾的提取率为 100%，钠的提取率为 97.72%。

(2) 盐酸酸浸工艺：通过实验分析得出盐酸酸浸的最佳条件为盐酸摩尔浓度 6 mol/L、液固比 8∶1，在 109 ℃的条件下机头灰的分解率为 88.28%，此时机头灰的总分解率为 92.67%。

参考文献

[1] 马怀营，裴元东，潘文，等. 烧结机头除尘灰特性及资源化利用进展[J]. 中国冶金，2018，28(6)：5－8：12.

[2] 付本全，黄建阳，吴英，等. 烧结机头除尘灰理化性能及磁性特征分析[J]. 武汉科技大学学报，2014，37(4)：254－257.

[3] 金俊，张晓萍，覃德波. 马钢高钾烧结除尘灰脱钾方法研究[J]. 烧结球团，2013，38(4)：56－59.

[4] 刘德军，郝博，马光宇. 炼铁除尘灰再利用方法研究[J]. 鞍钢技术，2012(2)：9－14.

[5] 张梅，付志刚，吴滨，等. 钢铁冶金烧结机头电除尘灰中氯化钾的回收[J]. 过程工程学报，2014，14(6)：979－983.

[6] 唐卫军，张德国，武国平，等. 烧结机头电除尘灰资源化利用技术[J]. 现代矿业，2017，33(9)：188－191.

[7] 刘宪，蒋新民，杨余，等. 烧结机头电除尘灰中钾的脱除及利用其制备硫酸钾[J]. 金属材料与冶金工程，2011，39(3)：40－45，57.

[8] 林七女，李志峰，董世颂，等. 烧结机头除尘灰生产复合肥的研究[J]. 再生资源与循环经济，2010，3(7)：38－40.

[9] 毕学工，王亚雨，谢登高，等. 烧结电除尘灰内配碳球团的试验研究[J]. 烧结球团，2017，42(1)：38－44.

[10] Zhan Guang，Guo Zhancheng. Preparation of potassium salt with joint production of spherical calcium carbonate from sintering dust[N]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2015，25(2)：628－639.

[11] 刘宪. 烧结机头电除尘灰制取一氧化铅试验研究[J]. 烧结球团，2012，37(4)：71－74.

[12] 郭玉华，马忠民，王东锋，等. 烧结除尘灰资源化利用新进展[J]. 烧结球团，2014，39(1)：56－59.

本刊编辑部版权许可声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊编辑出版文章。本刊不收取版面费、专家审稿费，对优质稿件支付稿酬。作者向本刊提交文章发表的行为视为同意上述许可声明。

本刊调价声明

由于纸张及印刷费上涨，《烧结球团》从 2020 年起每本定价调为 25 元，仍为双月刊，全年六期，共 150 元。本刊邮发代号为 42－23，请读者到当地邮局订阅。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net