

烧结机机头灰湿法处置过程典型伴生元素 迁移转化规律

爻哲君^{1,2}, 杨本涛³, 李 栋¹, 殷国富², 曾凡波², 韩树林³, 张雪凯³, 姜 智³

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中天钢铁集团有限公司, 江苏 常州 213000;
3. 中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙 410205)

摘要: 针对钢铁冶金烧结机机头灰水洗—蒸发结晶工艺中伴生元素 Ca、Mg、NH₄⁺、SO₄²⁻ 溶出导致盐产品品质下降的问题, 本研究考察了多因素调控对伴生元素迁移行为的影响。结果表明, 在水灰比为 3 mL/g、水洗温度为 25 °C、水洗时间为 1 h 及搅拌强度为 200 r/min 条件时, 伴生元素的溶出效率显著提升, 且结晶盐产品中 KCl 与 NaCl 的纯度可得到有效改善。该研究明确了水洗参数与杂质元素分离效率的关联性, 为烧结机机头灰资源化过程中高纯度盐产品的制备提供了理论依据。

关键词: 烧结机机头灰; 湿法处置; 伴生元素; 迁移转化规律

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)02-0129-06

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.02.034

Typical migration and transformation law of accompanying elements during the wet disposal process of sinterer head ash

SHU Zhejun^{1,2}, YANG Benta³, LI Dong¹, YIN Guofu², ZENG Fanbo²,
HAN Shulin³, ZHANG Xuekai³, JIANG Zhi³

(1. School of metallurgy and Environment Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Zhongtian Iron and Steel Group Co., Ltd., Changzhou 213000, Jiangsu, China; 3. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: In view of the problem of degradation of salt product quality of the accompanying elements including Ca, Mg, NH₄⁺ and SO₄²⁻ in the head ash water washing-evaporation crystallization process of the steel metallurgy sinterer, the influence of multi-factor regulation on the migration behavior of accompanying elements is investigated. The results show that when the water-cement ratio is 3 mL/g, the water-washing temperature is 25 °C, the water-washing time is 1 h and the stirring intensity is 200 r/min, the dissolution efficiency of the accompanying elements is significantly improved, and the purity of KCl and NaCl in crystalline salt products can be effectively improved. This study clarifies the correlation between the water-washing parameters and the separation efficiency of impurity elements, and provides a theoretical basis for the preparation of high-purity salt products during the head ash resource of the sinterer.

Key words: sinterer head ash; wet disposal; accompanying element; migration and transformation law

钢铁工业是国民经济的重要基础产业, 是建设现代化强国的重要支撑, 也是实现绿色低碳发

展的重要领域^[1-2]。钢铁冶金流程是铁素体为主的物质流在碳素体为主的能量流的推动下, 持续

收稿日期: 2024-05-26; 修回日期: 2024-09-28

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3904102)

作者简介: 爻哲君(1980—), 男, 高级工程师, 从事钢铁冶金及冶金固废方面的生产及研究。

通信作者: 姜 智(1995—), 男, 工程师, 从事固废资源化研究。

不断地与外界发生物质和能量交换转移的过程,在此过程中,铁素体纯度将不断提高,而铁素体原料中的杂质则以各种副产物的形式从钢铁冶金流程中被移除。

烧结作为钢铁冶金的核心工序,同时也是污染负荷最重的生成环节。烧结产生的烟气经电除尘器收集后产生烧结机机头电除尘灰,其富含多种有价元素资源。除含有 10%~40% 的铁元素外,还富集了大量由烧结原料引入的低沸点($< 1\ 500\ ^\circ\text{C}$)非铁杂质,如碱金属约占 15%~20%,氯元素约占 20%,此外还含有一定量的钠、硫、钙、硒、溴、铵、铈等成分^[3-5]。

目前,部分钢铁厂直接将烧结机机头灰混合配料后返回烧结工序,或者进入回转窑/转底炉处置环节,但由于大量的碱金属和氯元素富集会导导致设备腐蚀或结疤,而且固废中 KCl 富集会导导致吸湿板结从而排废清废难度增大,更严重的是,部分氯离子进入烟气净化系统会降低烟气脱硝效率^[6]。近年来,采用湿法工艺处置烧结机机头灰受到广泛关注,主要是利用高盐固废中碱金属氯化物易溶解的特性,通过水洗将盐组分转移至液相,实现可溶组分与难溶组分的分离^[7-8]。其中难溶组分主要为铁氧化物,可直接返回烧结工序对铁资源进行利用,可溶组分主要为氯化钾、氯化钠等氯盐,研究人员对于机头灰中氯化钾、氯化钠的迁移规律及回收进行深入研究^[9]。然而,对于伴生金属元素及氨氮、硫酸根的迁移转化规律还缺乏系统性研究。

基于此,本文以某钢铁厂烧结机机头灰为研究对象,通过湿法水洗工艺进行处置,重点研究了水洗过程工艺参数对伴生金属元素及硫酸根、氨氮溶出行为的影响,并对其转化路径进行了详细研究。

1 试验部分

1.1 仪器与原料

1.1.1 仪器

试验采用 X 射线荧光光谱仪分析烧结机机头灰中元素组成,采用 X 射线衍射仪分析烧结机机头灰中的物相组成,采用电感耦合等离子体发射

光谱仪分析洗灰水中各金属元素含量。

1.1.2 原料

由于烧结机通常设置了四级电场进行电除尘,因此烧结机机头灰可根据所在电场分为一电场灰、二电场灰、三电场灰和四电场灰。本次试验原料为某钢铁厂一电场灰、二电场灰、三电场灰和四电场灰按照 10:8:1:1(质量比)的配比混合所得。

1.2 试验方法

取 25 g 机头灰置于 250 mL 烧杯中,按不同水灰比加入一定量的去离子水,将烧杯置于一定温度的恒温水浴锅中进行搅拌 1 h,之后对浆料进行过滤,分别对滤饼和滤液进行收集,所得滤饼置于 60 $^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内烘干 24 h。

2 结果与讨论

2.1 机头灰成分及性质分析

烧结机机头电除尘各电场灰及混合灰的主要元素组成如表 1 所示。由表 1 可知,烧结机机头灰中的主体元素为 Fe、K、Cl、Na 等,伴生金属元素主要有 Ca、Cu、Mg、Pb 等。根据各个电场的产灰量,按照 10:8:1:1 质量比进行混合,得到混合灰,混合灰 Fe、K、Cl、Na 质量分数分别为 29.21%、16.25%、20.40%、5.25%,典型伴生元素 Ca、Cu、Mg、Pb 质量分数分别为 7.12%、0.09%、0.58%、0.87%,S 质量分数为 1.43%。

混合灰 XRD 分析如图 1 所示。由图 1 可知,烧结机机头灰中的主要物质为 KCl、NaCl 和 Fe_2O_3 。

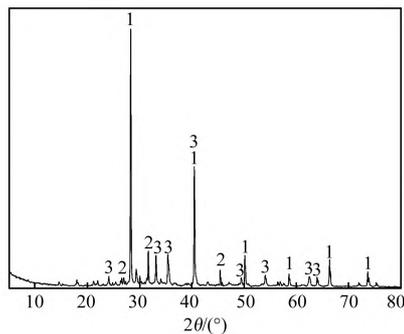
2.2 脱盐过程典型伴生金属元素迁移规律分析

烧结机机头灰经水洗后,质量变为 13.45 g,于水洗前质量减轻 46.2%,其原因在于水洗过程部分成分溶解于水,各元素百分比也与水洗前有较大差异,具体如表 2 所示。结合表 1,由表 2 可知,机头灰水洗后以 Fe 元素为主,其质量分数由原来的 29.21% 升高至 46.28%,其原因在于机头灰中 Fe 主要以难溶的 Fe_2O_3 存在。K、Na、Cl 的质量分数大幅降低,分别为 1.37%、0.40%、1.35%,这主要在于水洗过程大量盐溶解。典型伴生元素 Ca、Cu、Mg、Pb 的质量分数略有升高,分别为 8.29%、0.11%、0.79% 和 1.13%,表明水洗过程中其溶解程度低于 KCl、NaCl 等盐。

表 1 某钢铁厂烧结机机头灰主要元素组成(质量分数)

Table 1 Main chemical compositions of sinter head ash from an iron and steel plant

机头灰	Fe	K	Na	Cl	Ca	S	Mg	Cu	Pb	%
1 [#] 电场	33.75	14.09	4.76	17.75	7.98	1.42	0.69	0.07	0.66	
2 [#] 电场	26.69	17.52	5.61	21.82	6.74	1.34	0.52	0.09	0.93	
3 [#] 电场	19.05	23.6	6.21	27.4	4.81	1.64	0.32	0.14	1.59	
4 [#] 电场	14.21	25.77	6.23	29.25	3.82	2.00	0.24	0.15	1.86	
混合灰	29.21	16.52	5.25	20.4	7.12	1.43	0.58	0.09	0.87	



1—KCl; 2—NaCl; 3— Fe_2O_3 。

图 1 混合灰的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of mixed ash

表 2 某钢厂混合烧结机机头灰水洗后主要元素组成(质量分数)

Table 2 Main chemical compositions of the washed sintering machine head dust from a steel plant

Fe	K	Na	Cl	Ca	S	Mg	Cu	Pb	%
46.38	1.37	0.40	1.35	8.29	1.27	0.79	0.11	1.13	

为了考察水洗过程典型伴生金属 Ca、Cu、Mg、Pb 的溶出特性及规律,研究了水洗过程不同水灰比对溶出量的影响,具体结果如图 2 所示。由图 2(a)可知,随着水灰比的增加,水洗液中各金属离子的含量均显著降低,尤其是 Pb,当水灰比为 3 mL/g 时,其质量分数仅为 1 mL/g 时的 20% 左右,这是因为水灰比增加,水量增加,在一定程度上起到了稀释的作用。同时,不同的水灰比也可能对金属溶出量产生影响。图 2(b)可知,其中 Ca、Mg 随着水洗水量增加,总溶出量增加,而 Cu、Pb 随着水量增加,溶出总量反而降低,这可能是由于水灰比较低时,溶出的 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等易与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 配位的离子含量也较高,促进了 Cu、Pb 与 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 配位。综合水洗效率及水利用率,选取水灰比为 3 mL/g 为最佳条件。

同时,通过水洗液中不同金属离子的质量浓

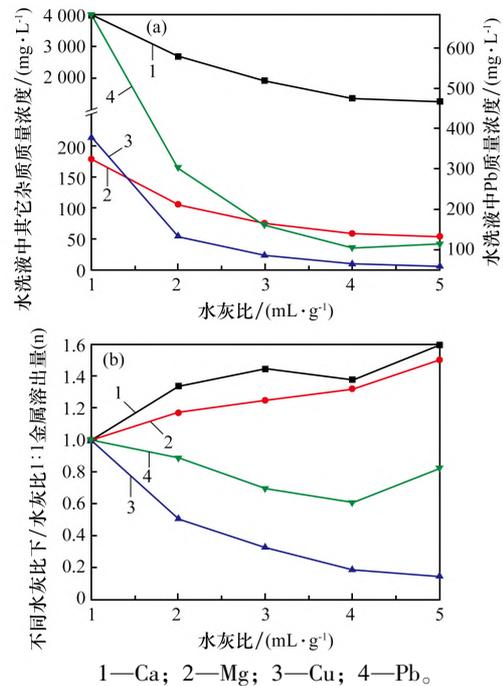


图 2 水灰比对水洗过程典型伴生金属溶出的影响

Fig. 2 Influence of water-ash ratio on the dissolution of typical associated metals in aqueous washing processes

度对比发现, Ca 的溶出量相比 Mg、Cu、Pb 元素至少高 1 个数量级,这是洗灰水净化过程应关注的重点。因此,进一步重点考察了搅拌强度及水洗温度对水洗过程 Ca 溶出效果的影响,试验过程保持水灰比为 3 mL/g,水洗时间为 1 h,结果如图 3 所示。由图 3 可知,在常温条件下(25 °C),改变转速对水洗液中 Ca 溶出变化基本无影响,水洗液中 Ca 质量浓度一直维持在 2.3 g/L 左右。综合考虑能耗及伴生金属溶出情况,搅拌转速选择为 200 r/min 为宜。

试验过程保持水灰比为 3 mL/g,水洗时间为 1 h,搅拌强度为 400 r/min,进一步考察了水洗温度对水洗过程 Ca 溶出效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 25 ~ 50 °C 范围内,提高反应

温度,水洗液中Ca溶出同样未出现明显变化,一直维持在2 g/L左右。综合考虑能耗、脱盐效果及杂质溶出情况,水洗温度宜在25℃下进行。

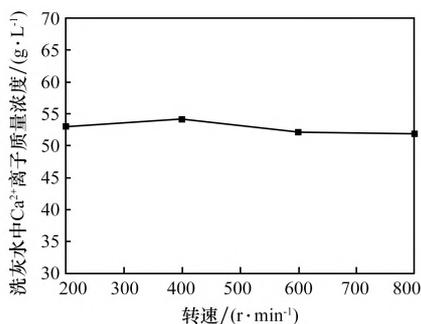


图3 搅拌转速对水洗过程Ca²⁺质量浓度的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on Ca²⁺ mass concentration during aqueous washing process

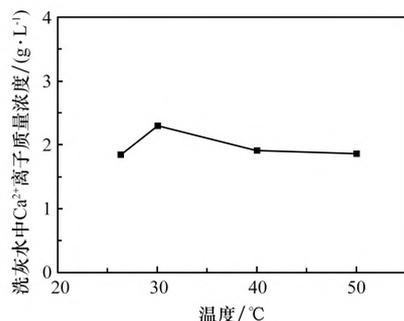


图4 水洗温度对水洗过程Ca²⁺质量浓度的影响

Fig. 4 Effect of water washing temperature on Ca²⁺ mass concentration in water washing process

2.3 脱盐过程典型非金属组分迁移规律

除伴生金属离子外,水洗过程溶出的NH₄⁺和SO₄²⁻离子由于易与金属离子配位或沉淀,也会对手洗液的后续净化过程造成较大的影响,尤其是SO₄²⁻,其是后续钾、钠回收过程的主要杂质元素。因此,试验进一步分析了各电场灰水洗液中NH₄⁺和SO₄²⁻的溶出情况,具体如图5所示。

由图5可知,SO₄²⁻与NH₄⁺含量均随着电场级数的升高而显著升高,NH₄⁺质量浓度由0.11 g/L升高至1.21 g/L,SO₄²⁻质量浓度由5.02 g/L升高至6.82 g/L。结合机头灰水洗前表1和水洗后表2的元素含量结果可知,随着电场级数的升高,机头灰中S的含量也逐渐增加,高盐固废中的硫主要以SO₃²⁻、SO₄²⁻或S₂O₃²⁻等可溶态存在,故水洗过程也会释放至洗灰水中。

试验过程保持水洗时间为1 h,水洗温度为常

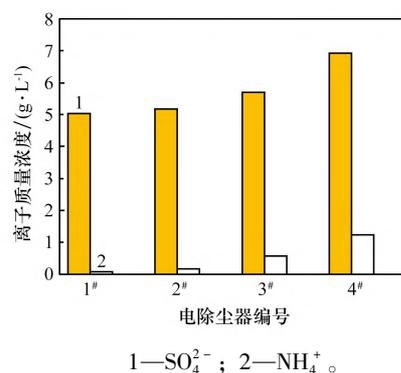


图5 不同电场灰水洗液中SO₄²⁻与NH₄⁺质量浓度变化

Fig. 5 Variations in mass concentrations of SO₄²⁻ and NH₄⁺ content in different electric field ash wash solutions

温(25℃),水洗过程搅拌强度为600 r/min,进一步研究了水灰比对水洗过程NH₄⁺和SO₄²⁻溶出的影响,结果如图6所示。由图6可知,随着水灰比的增加,水洗液中NH₄⁺的质量浓度逐渐降低,而SO₄²⁻则有一定提升,这主要是由于水灰比较高时水洗液中Ca质量浓度有所降低,对SO₄²⁻溶出的抑制作用降低,导致水洗液中SO₄²⁻的含量略有升高。而NH₄⁺质量浓度降低则是由于水量增加带来的稀释作用。

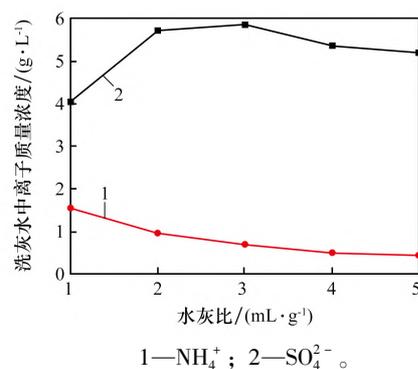


图6 水灰比对水洗过程典型非金属组分质量浓度的影响

Fig. 6 Influence of water-ash ratio on the mass concentration of typical non-metallic components in aqueous washing processes

试验过程保持水灰比为3 mL/g,水洗时间为1 h,水洗温度为常温,进一步考察了搅拌转速对水洗过程NH₄⁺和SO₄²⁻质量浓度的影响,结果如图7所示。由图7可知,随着搅拌转速的增加,NH₄⁺和SO₄²⁻的质量浓度基本不变,表明NH₄⁺和SO₄²⁻的溶出过程不受液相扩散的控制。

试验过程保持水灰比为3 mL/g,水洗时间为

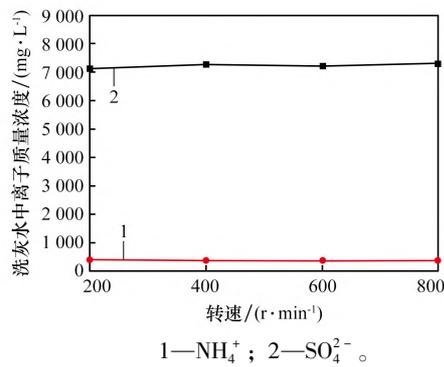


图7 搅拌转速对水洗过程典型非金属组分质量浓度的影响

Fig. 7 Influence of stirring speed on the mass concentration of typical non-metallic components during aqueous washing processes

1 h, 搅拌转速为 400 r/min, 进一步考察了水洗温度对水洗过程 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 质量浓度的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 随着水洗温度的升高, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 质量浓度均有小幅下降趋势, 一方面升温可以促进 NH_4^+ 转化成 NH_3 形态溢出, 另一方面, 硫酸钙溶解度随温度呈先升高后降低的趋势, 故在较高水洗温度下会更趋于形成硫酸钙沉淀, 一定程度降低了水洗液中 SO_4^{2-} 的质量浓度。

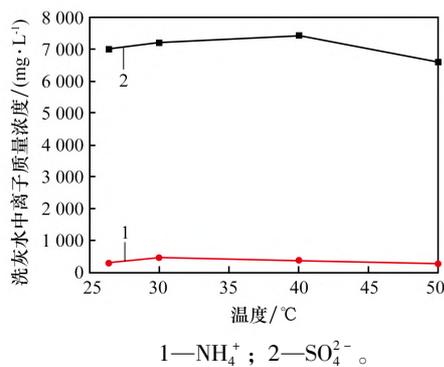


图8 水洗温度对水洗过程典型非金属组分质量浓度的影响

Fig. 8 Effect of water washing temperature on the mass concentration of typical nonmetallic components in the water washing process

综上所述, 水灰比对伴生金属及伴生非金属组分的影响较大, 考虑到水洗效果及经济性, 水灰比最优条件为 3 mL/g。而搅拌强度及水洗温度则对它们溶出的影响较小。因此, 最优水洗条件: 水灰比为 3 mL/g, 搅拌转速为 200 r/min, 水洗温度为 25 °C。

2.4 水洗液伴生金属元素和非金属杂质组分转化与分离

水洗液伴生金属元素钙、镁的存在容易在后续蒸发分盐过程中使蒸发器结垢, 影响蒸发设备连续运行; 伴生金属元素铜、铅, 伴生铵根、硫酸根等的存在会使氯化钾、氯化钠盐产品质量不达标。对于飞灰水洗液中伴生元素和伴生杂质去除的研究和使用较为广泛有效的方法^[10-11]主要是通过 NaOH 调碱后, 利用碳酸钠、硫化钠等药剂进行沉淀后压滤得到净化液, 通过多效蒸发实现高纯氯化钾、氯化钠分离, 本文不再赘述。

3 结论

(1) 烧结机机头灰中的主体元素为 Fe、K、Cl、Na 等, 伴生金属元素主要有 Ca、Cu、Mg、Pb 等。

(2) 烧结机机头灰在水灰比为 3 mL/g, 水洗温度为常温(25 °C), 水洗时间为 1 h, 水洗过程搅拌强度为 200 r/min 条件下, 伴生金属及非金属组分溶出效果最好。

(3) 所得水洗液中伴生金属元素及非金属元素组分通过调碱后可利用碳酸钠、硫化钠等药剂进行沉淀压滤后分离得到净化后溶液, 确保高纯氯化钾、氯化钠的进一步分离。

参考文献:

- [1] 李拥军. 辩证地看待钢铁工业发展周期树立理性的钢铁需求预期[J]. 冶金经济与管理, 2024(2):1. LI Yongjun. Viewing the development cycle of the iron and steel industry dialectically and establishing rational expectations for steel demand[J]. Metallurgical Economics and Management, 2024(2):1.
- [2] 赵梦静, 赵宏, 王文博, 等. 推动钢铁行业双一流建设助力钢铁强国新发展[J]. 中国投资(中英文), 2024(Z2):18-19. ZHAO Mengjing, ZHAO Hong, WANG Wenbo, et al. Promoting the "double first-class" initiative in the steel industry to support the new development of a leading steel nation[J]. China Investment (Chinese & English), 2024(Z2):18-19.
- [3] 康建刚, 杨本涛, 魏进超, 等. 铁矿烧结减污降碳及协同处置固废新技术[J]. 烧结球团, 2023, 48(3):20-26.

- KANG Jiangang, YANG Bentao, WEI Jinchao, et al. New technology on reduction of pollution and carbon emissions and collaborative disposal of solid wastes in iron ore sintering[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2023, 48(3): 20-26.
- [4] 刘敬东, 李军希, 孙莹. 钢铁企业烧结机头灰提盐工艺实践[J]. *山西冶*, 2023, 46(9): 135-136.
- LIU Jingdong, LI Junxi, SUN Ying. Practice of salt extraction process for sintering machine head ash in iron and steel enterprises[J]. *Shanxi Metallurgy*, 2023, 46(9): 135-136.
- [5] 叶恒棣, 颜旭, 魏进超, 等. 多源含铁固废的元素赋存形态及其对处置技术路线的影响[J]. *烧结球团*, 2022, 47(5): 59-68.
- YE Hengdi, YAN Xu, WEI Jinchao et al. Mode of occurrence of elements in multi-source iron-containing solid waste and its influence on disposal technical route[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2022, 47(5): 59-68.
- [6] 田颖, 孙磊, 王雨. 烧结机头、高炉布袋除尘灰回用技术探讨[J]. *包钢科技*, 2023, 49(1): 36-40.
- TIAN Ying, SUN Lei, WANG Yu. Discussions on technologies for recycling fly ash of sintering machine head and blast furnace bag[J]. *Science and Technology of Baotou Steel*, 2023, 49(1): 36-40.
- [7] 冯哲愚, 王磊, 刘彦廷, 等. 烧结机头灰处置技术对比与研究进展[J]. *烧结球团*, 2023, 48(5): 24-32.
- FENG Zheyu, WANG Lei, LIU Yanting, et al. Comparison and research progress of disposal technologies of sintering machine head ash[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2023, 48(5): 24-32.
- [8] 王东, 王海波, 吕扬, 等. 烧结机机头电除尘灰和脱硫废液的协同资源化利用[J]. *烧结球团*, 2024, 49(1): 106-112.
- WANG Dong, WANG Haibo, LU Yang, et al. Synergistic resource utilization of electric precipitator dusts and waste desulfate liquor of sintering head[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2024, 49(1): 106-112.
- [9] 张雪凯, 贺颖捷, 李佳, 等. 钢铁含铈高盐固废/废水协同水洗技术研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(4): 87-93.
- ZHANG Xuekai, HE Yingjie, LI Jia, et al. Study on collaborative washing technology of thallium-containing high-salinity solid waste and wastewater from steel industry[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(4): 87-93.
- [10] 曾洁, 邹威亮, 陈欣宇, 等. 基于硫化钠的垃圾焚烧飞灰 EDTA 提取液中重金属回收试验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2024, 53(4): 42-49.
- ZENG Jie, ZOU Weiliang, CHEN Xinyu, et al. Experimental study on recovery of heavy metals from EDTA extraction solution of fly ash from waste incineration based on sodium sulfide[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2024, 53(4): 42-49.
- [11] 范庆玲, 郭小甫, 袁俊生. 化学沉淀法去除飞灰浸取液中重金属的研究[J]. *河北工业大学学报*, 2019, 48(3): 21-26.
- FAN Qingling, GUO Xiaofu, YUAN Junsheng. The removal of heavy metals in fly ash leaching solution by chemical precipitation[J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2019, 48(3): 21-26.

(上接第 119 页)

- LUO Yunfei, LONG Hongming, ZHAO Liming, et al. Numerical simulation and optimization of the flow in the sintering flue gas circulating hot air hood[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(11): 1852-1859.
- [14] 王双, 徐冰, 陈光, 等. 烧结冷却机循环热风接入点优化模拟研究[J]. *烧结球团*, 2022, 47(4): 83-91.
- WANG Shuang, XU Bing, CHEN Guang, et al. Simulation research on optimization of circulating hot air access point of sintering cooler[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2022, 47(4): 83-91.
- [15] 许源, 毛瑞, 王飞, 等. 烧结烟气循环系统数值模拟[J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32(7): 675-681.
- XU Yuan, MAO Rui, WANG Fei, et al. Numerical simulation of sintering flue gas circulation system[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2020, 32(7): 675-681.
- [16] 陶文铨. 数值传热学[M]. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
- TAO Wenquan. Numerical heat transfer[M]. 2nd ed. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2001.
- [17] 方达宪. 流体力学[M]. 2 版. 南京: 东南大学出版社, 2018.
- FANG Daxian. Hydromechanics[M]. 2nd ed. Nanjing: Southeast University Press, 2018.