

综合回收包钢高炉布袋灰中有价元素试验研究

梁文京^{1,2}, 卢虎生¹

1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 包钢矿业有限责任公司, 内蒙古 包头 014030)

摘要:从炼铁过程烟气回收得到的高炉布袋灰中,除包含固体炉料的铁、碳、氧外,还有以氧化物形式存在的锌、铅和以氯化物形式存在的钾、钠等有价元素。针对这些元素对炼铁生产的影响及经济价值,设计并进行了高炉布袋灰“NH₄Cl 浸出→置换除杂→电解”试验,得到了氯化铵钾、锌等符合国家标准的产品,同时得出了包钢高炉布袋灰中锌、铅浸出、浸出液沉淀锌和置换及电解等工艺的最佳条件。

关键词:高炉布袋灰; 锌; 钾; 综合回收

中图分类号: TF547; X757

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2022)01-0044-06

Experimental Study on Comprehensive Recovery of Valuable Elements in Blast Furnace Bag Dust of Baotou Steel

Liang Wen-jing^{1,2}, Lu Hu-sheng¹

1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
2. Baotou Steel Mining Co., Ltd., Baotou 014030, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: In the blast furnace bag dust recovered from flue gas in ironmaking process, there are not only the iron, carbon and oxygen contained in solid charge, but also such valuable elements as zinc and lead in the form of oxide as well as potassium and sodium in the form of chloride. In view of the influences and economic value of these elements on iron-making production, the experiment of “leaching of NH₄Cl → replacement and impurity removal → electrolysis” for blast furnace bag dust is designed and carried out. As a result, the products of potassium ammonium chloride and zinc in line with national standard as well as the optimum conditions of leaching zinc and lead from blast furnace bag dust, precipitation of zinc in leachate, replacement and electrolysis are obtained.

Key words: blast furnace bag dust; zinc; potassium; comprehensive recovery

高炉布袋灰是高炉炼铁过程中产生的固体废弃物,属于一种冶炼副产品。高炉炼铁过程中,被高炉煤气带出的原料、燃料及其他反应产物组成的细小颗粒形成了高炉布袋灰,其组成包括烧结矿、球团

矿、铁矿粉、焦炭粉、低沸点有色金属氧化物粉尘等。高炉布袋灰化学成分复杂,除铁、碳之外,还含有大量的锌、铅、钾、钠等对炼铁生产有害的元素^[1-3]。高炉布袋灰中的有价元素主要是锌、铅、钾、钠,

对高炉炼铁生产的影响主要表现在三个方面:一是损害高炉的炉衬,减少高炉的寿命;二是影响高炉冶炼顺行;三是增大焦比^[4-5]。

随着国家环境保护要求,尤其是对钢铁企业的排废管理越来越严格,钢铁企业对生产原料的利用程度要求也越来越高,如何高效利用高炉布袋灰中的铁、碳等资源并提高其有价元素综合利用价值,降低环保压力,成为包钢炼铁生产面临的难题^[6-8]。

本文以包钢高炉布袋灰作为原料,对高炉布袋

灰中有价元素进行综合回收试验研究。

1 试验原料与试验方法

1.1 试验原料分析

1.1.1 试验原料组分分析

高炉布袋灰的化学成分和物相一般随高炉原料、高炉生产工艺及设备运行情况发生轻微变化。使用原子吸收、电感耦合等离子体发射光谱仪等设备、仪器对原料进行多元素分析,分析结果见表1。

表1 高炉布袋灰化学成分(质量分数)

CaO	MgO	SiO ₂	P	S	TFe	F	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	Zn	C
4.22	0.83	5.23	0.097	2.89	19.10	0.943	14.26	1.12	2.06	7.78	19.85

从表1可看出,包钢高炉布袋灰中主要元素是铁、碳、钾(以K₂O计)、锌、硅(以SiO₂计)、钙(以CaO计)、铅,同时还含有少量的镁、磷、硫、钠、氟等元素。其中,钾元素含量(以K₂O计)为14.26%、锌元素含量为7.78%,均具有很高的回收利用价值,而为了回收布袋灰中铁、碳作为高炉生产原料使

用,要降低钾、钠、锌、铅元素含量。

1.1.2 试验原料X射线衍射分析

使用XRD对包钢高炉布袋灰进行X射线衍射测定,衍射图谱使用Origin软件进行解析,高炉布袋灰的测定结果见图1。

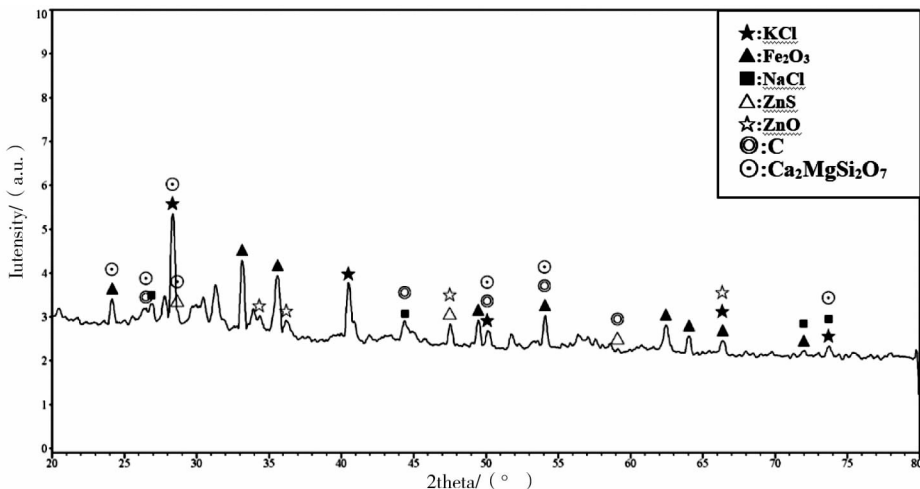


图1 包钢高炉布袋灰XRD分析

由图1可知,包钢高炉布袋灰中主要的物相组成为Fe₂O₃、KCl、ZnS、ZnO、C,同时还要少量的NaCl和钙镁硅酸盐。

1.1.3 试验原料锌物相分析

将包钢高炉布袋灰试样送包钢矿山研究院理化室进行锌的物相分析,得到锌的物相分析结果见表2。

表2 包钢高炉布袋灰锌物相分析

锌物相	含量/%	占比/%
氧化锌	7.04	90.84
硫化锌	0.61	7.87
碳酸锌	0.09	1.16
硅酸锌	0.01	0.13

根据表 2 分析结果可知,包钢高炉布袋灰中锌的物相以氧化锌为主,硫化锌、碳酸锌含量很低,硅酸锌含量为微量,说明布袋灰中的锌主要是金属锌蒸气氧化后形成的氧化锌粉尘,其余的锌是细小炉料颗粒带入的硫化锌、碳酸锌、硅酸锌,该结果与布袋灰中锌的形成相符。

1.2 试验方法

根据包钢高炉布袋灰分析结果,拟确定对包钢高炉布袋灰中的钾、钠、锌、铅进行综合回收,具体工艺如下:

根据 XRD 分析结果可以看出,钾、钠元素基本以氯化钾及氯化钠形式存在,利用氯化钾及氯化钠溶于水的性质进行回收,实现钾、钠与高炉布袋灰分离的目的。

根据锌物相分析可知,锌主要以氧化锌形式存在,为了避免氧化铁与锌同时反应,选择氨浸出的方法将锌、铅与包钢高炉布袋灰进行分离。

浸出试验后,锌、铅以离子态或络合态赋存于浸出液中,选择置换除杂→锌离子沉淀→硫酸溶解→电解的方式来分离锌、铅,并制备金属锌。

直接使用 NH_4Cl 溶液浸出高炉布袋灰,既能保证锌的浸出,也可以将布袋灰中的氯化钾、氯化钠溶解。此时浸出得到的浸出液中主要含锌、铅、钾、少量的钠、铁、钙等离子,通过除杂可使溶液中的锌、铅、铁、钙等金属离子分离,钾离子、少量的钠离子、氨根离子在溶液中,该溶液可作为浸出液重复利用直至氨根离子不足或氯化钾饱和,此时将该溶液蒸发可获得化肥的原材料氯化铵钾溶液。

2 结果与分析

2.1 浸出条件试验

2.1.1 NH_4Cl 浓度条件试验

称量 100 g 高炉布袋灰,在浸出温度 100 °C、浸出时间 60 min、固液比 0.2 固定条件下,以不同 NH_4Cl 浓度进行浸出试验,试验结果见图 2。

从图 2 中可以看出,锌、铅的去除率随 NH_4Cl 浓度的增加而提高,且铅的去除率高于锌的去除率。当 NH_4Cl 浓度为 3.5 mol/L 时铅锌去除率均为最高值,此时锌的去除率为 82.00%,铅的去除率为 87.65%。当 NH_4Cl 浓度为 3.0 mol/L 以上时锌的去除率增幅减缓,说明 NH_4Cl 含量在 3.0 mol/L 时可满足将布袋灰中锌、铅大量浸出的要求。虽然 NH_4Cl 浓度大于 3.0 mol/L 时锌铅去除率仍有提

高,但从成本角度考虑, NH_4Cl 浓度 3.0 mol/L 为最佳浸出液浓度条件。

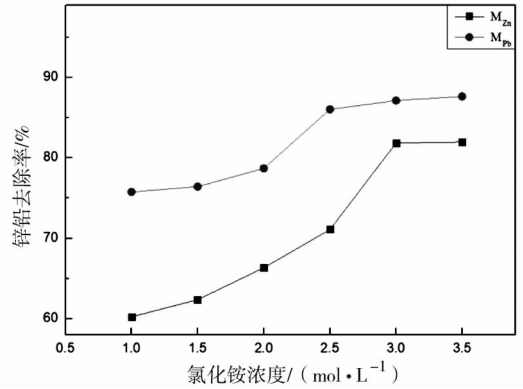


图 2 不同 NH_4Cl 浓度条件下去除率

2.1.2 浸出温度条件试验

称量 100 g 高炉布袋灰,在 NH_4Cl 浓度 3.0 mol/L、浸出时间 60 min、固液比 0.2 固定条件下,在不同浸出温度进行浸出试验,试验结果见图 3。

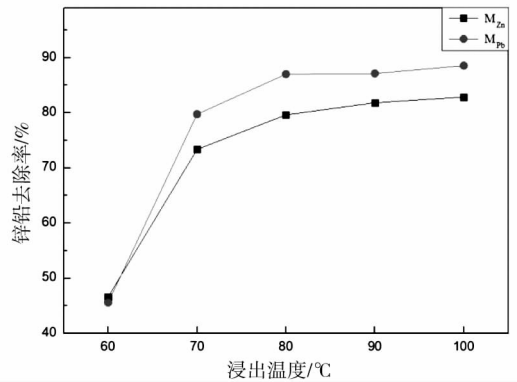


图 3 不同浸出温度条件下浸出效果

从图 3 可以看出,随着浸出温度的提高,锌、铅的去除率随浸出温度的提高而增加,当浸出温度达到 70 °C 时,铅的去除率高于锌的去除率;其中当浸出温度达到 100 °C 时,锌的去除率最高,为 82.84%,铅的去除率也最高,为 88.54%。当浸出温度高于 80 °C 后,锌的去除率增幅不明显,铅的去除率仍在提高,但趋势减缓。考虑到锌铅的去除效果,浸出温度 100 °C 为最佳温度条件。

2.1.3 浸出时间条件试验

称量 100 g 高炉布袋灰,在 NH_4Cl 浓度 3.0 mol/L、浸出温度 100 °C、固液比 0.2 固定条件下,以不同浸

出时间进行试验,试验结果见图4。

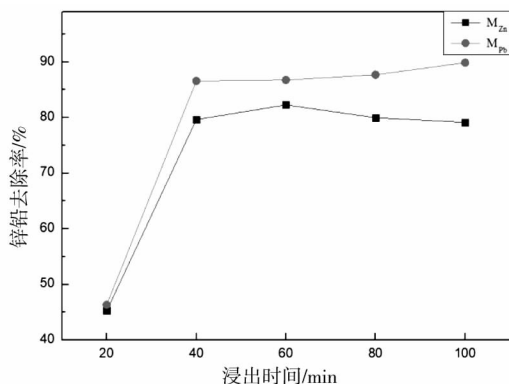


图4 不同浸出时间条件下浸出效果

从图4可以看出,锌、铅在浸出时间40 min时开始大量浸出,浸出时间为60 min时锌的去除率最高,此时铅、锌去除率分别为82.27%及86.75%,浸出时间大于60 min时锌的去除率缓慢减少。经分析,在敞口浸出条件下,浸出液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子在空气中氧气及二氧化碳的作用下反应生成对应的沉淀,减少了锌的去除率。因此,60 min为最佳浸出时间。

2.1.4 固液比条件试验

称量一定质量的高炉布袋灰,在浸出温度100℃、浸出时间60 min、 NH_4Cl 浓度3.0 mol/L的固定条件下,分别以固液比0.1、0.2、0.3、0.4条件进行浸出试验,试验结果见图5。

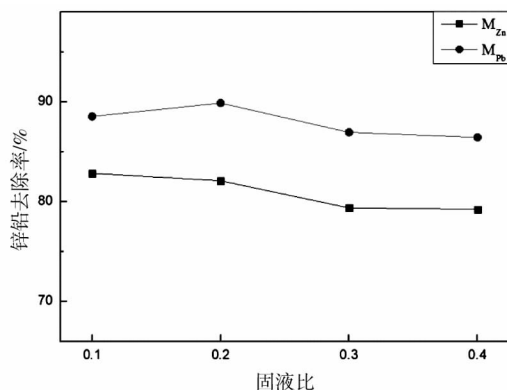


图5 不同固液比条件下浸出效果

从图5可以看出,在不同固液比试验条件下,铅去除率呈先上升后下降的趋势,锌的去除率缓慢下降,固液比为0.1时锌去除率最高,固液比0.2时铅

去除率最高。随着固液比的增加,铅、锌去除率降低,说明包钢高炉布袋灰中锌铅的去除效果不受参与反应的 NH_4Cl 质量影响,仅受 NH_4Cl 浓度影响。同时根据试验情况分析,在同样搅拌速度条件下,过多的布袋灰会导致搅拌能力下降,烧杯底部容易形成低转速区域,导致锌铅去除率小幅降低。

2.2 锌的分离及提纯试验

使用高炉布袋灰在 NH_4Cl 溶液浸出得到的浸出液作为锌的分离试验原料,向浸出液中加入盐酸,将浸出液pH值调至弱酸性,加入金属锌粉在室温条件下静置一段时间进行置换除杂,除杂完毕后过滤得到无色透明溶液及金属颗粒;过滤后向溶液中分批次加入碳酸氢铵,直至不再生成白色絮状沉淀,过滤得到碱式碳酸锌沉淀及 NH_4Cl 溶液;碳酸锌沉淀经过烘干得到碱式碳酸锌。

使用一定浓度的稀硫酸溶解碱式碳酸锌,制备硫酸锌溶液;使用铅做阳极,石墨做阴极,使用电解槽电解硫酸锌溶液,得到金属锌;电解至无明显金属析出为电解终点。

2.2.1 浸出液置换除杂试验结果

将400 mL浸出液经过混合后等分为4份,使用浓度为3.0 mol/L的盐酸将浸出液pH值调至弱酸性,分别放入不同质量的金属锌粉末进行置换,置换后溶液由淡红色转化为无色透明溶液,对置换后的金属粉末进行成分分析,得到的结果见表3。

由表3可以看出,置换反应可以有效的将浸出液中的铅、铁离子置换出来,换算后置换出的金属质量见图6。

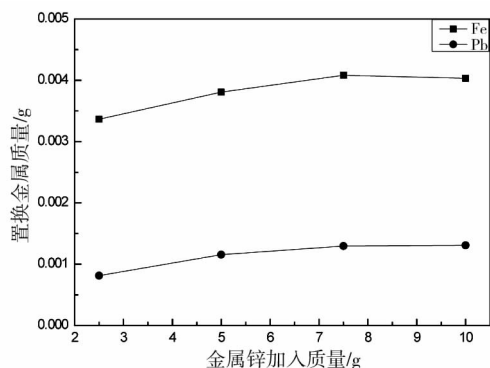


图6 不同质量金属锌置换出金属质量

由图6可以看出,在锌加入量为5 g以上时,置换出的金属质量增加变缓。

表 3 不同金属锌加入量的定量分析结果

编号	金属锌加入量 /g	置换后金属粉末 质量/g	成分(质量分数)/%			
			Pb	Fe ₂ O ₃	Ca	Mg
1	2.5	3.4	0.120	0.034	0.011	<0.01
2	5.0	5.8	0.058	0.014	<0.01	<0.01
3	7.5	8.1	0.047	0.016	<0.01	<0.01
4	10.0	10.9	0.037	0.012	<0.01	<0.01

2.2.2 锌的沉淀试验结果

将 500 g 高炉布袋灰用 NH₄Cl 溶液浸出,得到的浸出液加入盐酸并置换完成后的无色透明溶液等分为 5 份,根据计算,将每份溶液中全部锌沉淀需要碳酸氢铵 26 g,分别向溶液中加入不同质量的碳酸氢铵,沉淀过滤后烘干称重,沉淀质量结果见图 7。

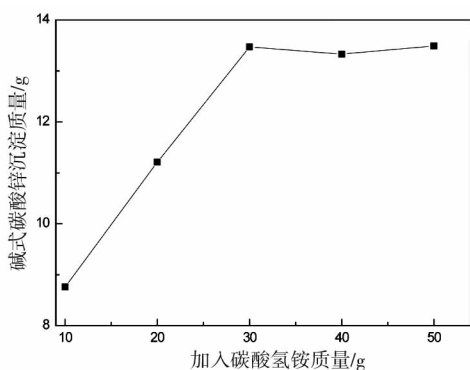


图 7 碳酸氢铵加入量与沉淀量的关系

从图 7 中可以看出,随着碳酸氢铵加入量的增加,沉淀量先增加,在加入量为 30 g 及以上时,沉淀量基本不变。由此可以推断,将 100 mL 除杂后的浸出液中的锌离子全部沉淀需要 30 g 碳酸氢铵。

浸出液经过置换除杂、沉淀后得到的碱式碳酸锌中含有少量的铁、钙、钾、钠杂质,在使用硫酸制备电解液过程中,钾、钠、铁的碳酸盐与硫酸反应,生成对应的硫酸盐,根据生成的硫酸钙微溶的性质,仅有少量钙进入电解液中。考虑到硫酸亚铁在电解时会与锌同时被还原成金属,因此在电解前向电解液中加入少量金属锌粉末,进一步提高金属锌的纯度。

2.3 锌的电解试验结果

向 500 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硫酸中缓慢加入沉淀并不断搅拌,经搅拌后沉淀完全溶解,溶液 pH 值为 7.0,此时沉淀加入量为 140 g。向溶液中加入 0.5 g 金属锌粉末,静置 1 h 后过滤,得到电解液。

将电解得到的金属锌样品使用 XRD 进行 X 射线衍射测定,并使用 ICP、火焰原子吸收等设备检测各杂质组分含量,使用 origin 处理后的 XRD 结果见图 8,组分化验结果见表 4。

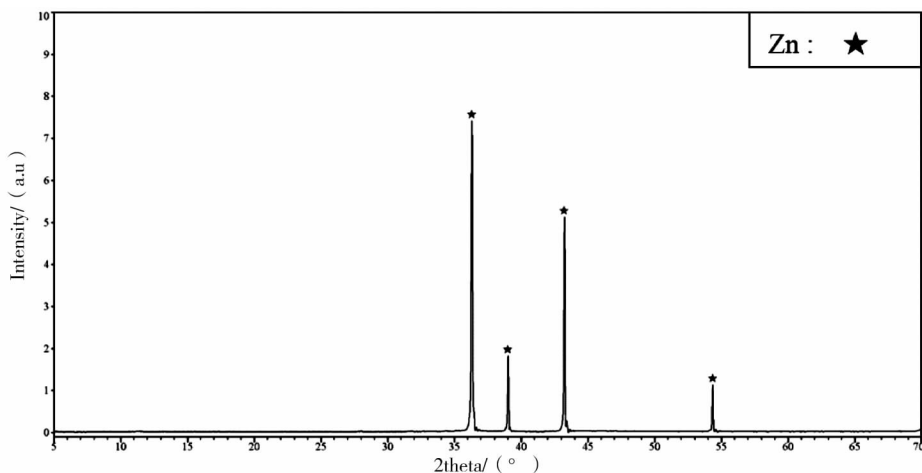


图 8 金属锌 XRD 分析结果

表4 金属锌定量分析结果(质量分数)

%

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	S	P	F	K ₂ O	Na ₂ O	Zn
0.26	0.070	0.008	0.006	0.000 9	0.028	0.074	余量
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cu	Pb	MnO	TiO	
0.019	<0.01	0.017	<0.005	0.064	<0.005	<0.01	

由图7的XRD分析结果可以看出,电解后的金属在XRD结果的衍射峰均为锌的特征峰值。

由表4可以看出,金属锌中杂质主要是铁、铅,其余元素均在XRD检测下限,其真实含量极低。经换算,确定杂质含量为0.082%。金属锌中锌含量不小于99.5%。

3 结论

(1)经过试验验证,可以对高炉布袋灰中的锌、钾进行回收并形成高质量产品,浸出渣中钾、钠、锌都得到了有效的去除,基本满足返回烧结的条件。

(2)NH₄Cl浸出最佳条件为浸出温度100℃、浸出时间60 min、NH₄Cl浓度3.0 mol/L。

(3)本工艺可以得到锌含量不小于99.5%的金属锌产品,杂质主要是铁、铅,确定杂质含量为0.082%。

参 考 文 献

[1] 张芳,张世忠,罗果萍,等. 锌在包钢高炉中行为机制[J]. 钢铁,2011,46(8):7-11.
[2] 付卫国. 攀钢2号高炉炉身结瘤形成原因分

析[J]. 钢铁,2010,45(1):10-13.

[3] 王雪松,付元坤,李肇毅,等. 高炉锌平衡及含锌尘泥的回收利用[J]. 钢铁,2004,39(12):67-70.
[4] Gladys V, Filippov V, Rudin V S. Influence of Zinc on the Life of the Hearth Lining and Blast-furnace Operation[J]. Steel in Translation, 2001,31(1):1-4.
[5] Rüdiger Deike, Carsten Hillman. Behavior of Zinc during the Recycling of Iron-Containing Dust and Sludge[J]. Stahl und Eisen,1999,119(2):53-58.
[6] 胡晓洪,张志芳,黎燕华. 高炉瓦斯泥综合利用的研究[J]. 矿业快报,2004,(8):14-16.
[7] 汪为民,张光荣. 高炉瓦斯泥循环利用工艺技术探讨[J]. 冶金环境保护,2007,67(1):7-10.
[8] 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.

(上接第10页)

[2] 吴迪,赵宪明. 万能孔型轧制高精度重轨的研究[J]. 轧钢,2000,17(3):12-14.
[3] 吴迪,赵宪明. 三种成品孔轧制高精度重轨尺寸和形状精度的研究[J]. 钢铁,2001,36(8):30-32.
[4] 陶功明. 钢轨高点缺陷分析与控制[J]. 轧钢,2015,32(2):85-89.
[5] 周剑华,吴迪,等. 全万能成品孔型轧制高精度重轨生产工艺研究[J]. 钢铁研究,2007,35(3):31-34.
[6] 周剑华,吴迪,赵宪明,等. 两种万能成品孔轧

制60 kg/m重轨有限元模拟及分析[J]. 塑性工程学报,2007,14(6):28-31.

[7] 王艳敏,吴迪,赵宪明,等. 60 kg/m高精度重轨的万能轧制及有限元模拟[J]. 钢铁研究,2006.34(4):42-44.
[8] 王永明. 一种全万能四辊成品孔型轧制钢轨的方法[P]. 中国专利:ZL201710631301.8,2020-02-07.
[9] 王永明. 全万能四辊成品孔型轧制钢轨的方法[P]. 中国专利:ZL201710629798.X,2020-02-07.