

# 混合酸浸出转炉钢渣中各元素的试验研究

吴建<sup>1,2</sup>, 王家凤<sup>1,2</sup>, 王逸飞<sup>1,2</sup>, 苏畅<sup>1,2</sup>, 吕宁宁<sup>1,2</sup>

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032;

2. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

**摘要:**为促进钢渣中有价资源的回收利用,研究了转炉钢渣中各元素在混合酸(枸橼酸+硝酸)体系中的浸出行为,考察了混合酸浓度、浸出时间、浸出温度、液固体积质量比及渣样粒径等对各元素浸出率的影响。结果表明:酸浓度、反应时间、液固体积质量比、渣样粒径对钙、镁、铁、锰、磷浸出率有较大影响,反应温度对各元素浸出率的影响不大;在钢渣粒径 65  $\mu\text{m}$ 、浸出温度 298 K、浸出时间 30 min、液固体积质量比 300:1、搅拌速度 800 r/min 条件下,用 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸浸出钢渣,磷浸出率为 88.15%,磷可得到有效浸出。

**关键词:**钢渣;枸橼酸;混合酸;有价金属;浸出;回收;磷

**中图分类号:**TF803.21;X757 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)01-0034-05

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.006

钢渣是炼钢工艺中占比较高的副产物,其年产量约占粗钢产量的 15%~20%<sup>[1-3]</sup>。据统计,2022 年,中国钢渣排放量达 1.37 亿 t,但其资源化利用率仅为 30%左右<sup>[4-5]</sup>。大量钢渣简单磁选后堆放弃置,不仅造成资源浪费,还会对周边生态环境造成污染。因此,如何提高钢渣的资源化利用率是当前钢铁企业亟待解决的重点问题之一。

钢渣的资源化利用主要集中在冶金、筑路及建材等领域,又因其含有大量对农作物生长有益的元素,如 Ca、Si、Mg、Fe、Mn、P 等,在农业方面也有一些应用<sup>[6-8]</sup>。因此,对钢渣中有价元素进行回收十分有必要。目前,从钢渣中回收有价元素采用的浸出剂有海水、无机酸和有机酸等。海水作浸出剂虽可从钢渣中浸出有价元素,但元素浸出率会随海水 pH 升高呈下降趋势,浸出效果不佳<sup>[9-11]</sup>;钢渣中钙、磷、铁在无机酸中的浸出率较高,但较高的铁损率不利于残渣返回冶金重复利用<sup>[12-16]</sup>。有机酸可高效浸出磷等有价元素,同时减少铁的浸出,但浸出成本较高限制了其工业化

应用<sup>[17-21]</sup>。

枸橼酸作为一种有机酸,浸出钢渣中磷等元素效果较好<sup>[18]</sup>,硝酸含有硝基氮,可为后续钢渣浸出液制备营养液提供氮源。因此,为提高钢渣中有价元素回收效率,试验研究了用枸橼酸+硝酸浸出转炉钢渣,考察了钢渣中磷、钙、镁、铁及锰元素的浸出行为,为实现钢渣在农业方面的高效利用提供理论参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验以某钢厂的转炉钢渣为原料,其二元碱度为 3.68,化学成分见表 1。

表 1 钢渣的化学成分 %

CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49.48	13.46	24.61	2.61	3.63	2.1	1.99

### 1.2 仪器及试剂

仪器:FA2004N 型电子天平,HJ-4S 型四联

收稿日期:2023-08-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074004);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2021A0357)。

第一作者简介:吴建(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为冶金固废资源化利用。

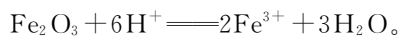
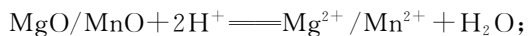
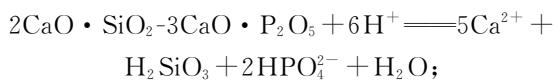
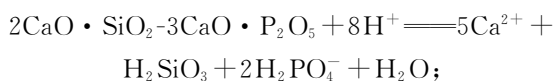
通信作者简介:吕宁宁(1985—),男,博士,副教授,主要研究方向为冶金固废资源化利用。E-mail:lvning198565@163.com。

电动搅拌水浴锅,SHZ-D(Ⅲ)型台式循环水多用真空泵,JEM-6480 型扫描电子显微镜,D8ADVANCE 型 X-射线衍射仪,Nex ION 2000G 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,CAAM-2001 型原子吸收光谱仪。

试剂:硝酸、枸橼酸,均为分析纯;去离子水。

### 1.3 试验原理及方法

采用枸橼酸+硝酸浸出钢渣时,钢渣中含有的含磷固溶体、镁铁相会与硝酸及枸橼酸电离产生的  $H^+$  发生反应,从而使 Ca、Mg、Fe、Mn、P 元素得到浸出。主要化学反应式<sup>[22-23]</sup>如下:



钢渣经破磨、筛分得不同粒径样品。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)对钢渣的物相组成、微观形貌及物相成分进行分析。

取一定粒径的钢渣 1 g 于烧杯中,加入 300 mL 枸橼酸+硝酸混合溶液,将烧杯置于电动搅拌水浴锅中,在设定温度下按照一定搅拌速度搅拌反应一定时间,之后取 5 mL 溶液过滤。用原子吸收光谱仪(AAS)及电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定滤液中各元素浓度,并计算钢渣中各元素浸出率。

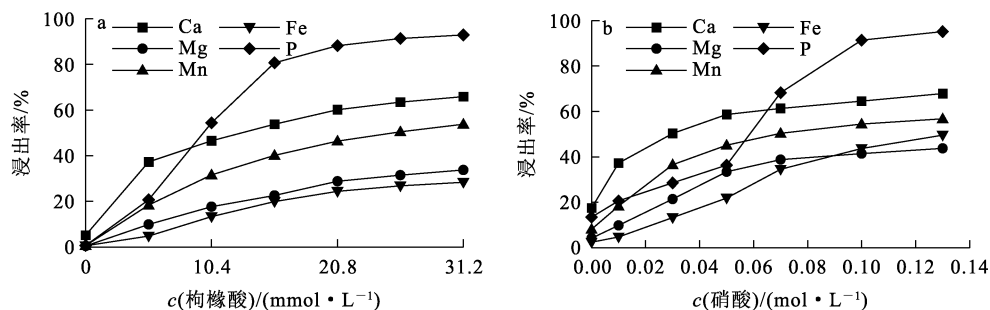
$$r_B = \frac{\rho_B V}{m w_B} \times 100\%.$$

式中: $r_B$ —钢渣中元素浸出率,%; $V$ —滤液体积,L; $\rho_B$ —滤液中元素质量浓度,mg/L; $m$ —钢渣质量,mg; $w_B$ —钢渣元素质量分数,%。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 混合酸浓度对浸出效果的影响

钢渣粒径 65  $\mu m$ ,浸出温度 298 K,浸出时间 60 min,搅拌速度 800 r/min,酸渣液固体积质量比 300 : 1,混合酸浓度对钢渣中各元素浸出率的影响试验结果如图 1 所示。由图 1(a)看出:固定硝酸浓度为 0.1 mol/L 时,随枸橼酸浓度增大,Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率均升高;枸橼酸浓度超过 20.8 mmol/L 后,这些元素浸出率升幅减小,趋于稳定。由图 1(b)看出:固定枸橼酸浓度为 5.2 mmol/L 时,随硝酸浓度增大,Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率均呈上升趋势;硝酸浓度超过 0.05 mol/L 后,Ca、Mg、Mn 浸出率升幅减缓,P、Fe 浸出率则继续升高;硝酸浓度升至 0.1 mol/L 后,P 浸出率变化不明显,而 Fe 浸出率仍呈升高趋势。与硝酸相比,枸橼酸能更加有效浸出 Ca、Mg、Mn、P,且对 Fe 的浸出率较低,这是由于枸橼酸含有羧基官能团,能将  $Fe^{3+}$  配合吸附到钢渣表面<sup>[24]</sup>。考虑到 Fe 浸出率过高会加大回收难度,且 0.01 mol/L 硝酸中所含氮元素即可满足一般营养液的氮需求,试验确定混合酸浓度配比以 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸为宜。



a— $c(\text{硝酸}) 0.1 \text{ mol/L}$ ; b— $c(\text{枸橼酸}) = 5.2 \text{ mmol/L}$ 。

图 1 混合酸浓度对 Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出效果的影响

### 2.2 浸出时间对浸出效果的影响

钢渣粒径 65  $\mu m$ ,混合酸浓度配比 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸,浸出温度 298 K,搅

拌速度 800 r/min,液固体积质量比 300 : 1,钢渣中各元素浸出率随浸出时间的变化趋势如图 2 所示。

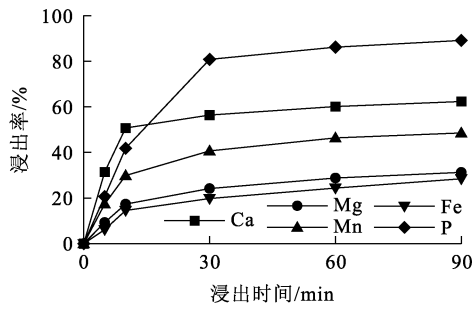


图2 Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率随浸出时间的变化趋势

由图2看出:反应前期, Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率均迅速升高;浸出 30 min 时, P、Mg 及 Mn 浸出反应达到平衡, 继续延长浸出时间, 浸出率仅略有升高, 变化不大; Ca 在混合酸中的溶解平衡时间为 10 min, 在后续反应中浸出率变化不大; 而 Fe 浸出率随反应进行缓慢升高。为有效提高 P 等元素浸出率, 并抑制 Fe 的浸出, 试验确定混合酸浸出时间为 30 min。

### 2.3 浸出温度对浸出效果的影响

钢渣粒径 65 μm, 浸出时间 30 min, 混合酸浓度配比 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸, 搅拌速度 800 r/min, 液固体积质量比 300 : 1, 钢渣中各元素随浸出温度的变化趋势如图3所示。

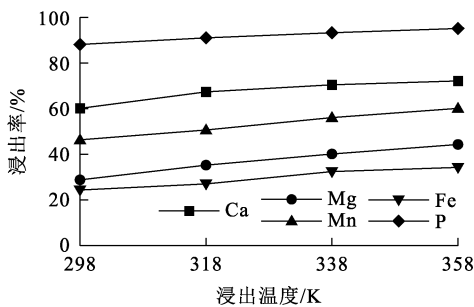


图3 Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率随浸出温度的变化趋势

由图3看出:随浸出温度升高, 钢渣中 P 浸出率变化不大, Ca、Mg、Fe、Mn 浸出率有所提高。温度升高有利于枸橼酸电离, 使溶液中 [H<sup>+</sup>] 升高, 从而促进钢渣中 Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出; 但钢渣浸出反应是金属氧化物与酸的反应, 属放热反应, 可见升高温度会抑制反应。因此, 试验在 298 K 下进行即可。

### 2.4 液固体积质量比对浸出效果的影响

钢渣粒径 65 μm, 浸出温度 298 K, 浸出时间

30 min, 混合酸浓度配比 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸, 搅拌速度 800 r/min, 钢渣中各元素浸出率随液固体积质量比的变化趋势如图4所示。可以看出:随液固体积质量比增大, Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率均升高; 液固体积质量比由 50 : 1 增至 300 : 1 时, P、Ca、Mn 浸出率增幅较大。随液固体积质量比增大, 体系黏度降低, 溶液中 H<sup>+</sup> 与钢渣颗粒之间的碰撞概率增大, 使活度增加, 促进反应进行。为保持 P 元素的有效浸出, 方便后续钢渣浸出液的回收利用, 试验确定液固体积质量比以 300 : 1 为宜。

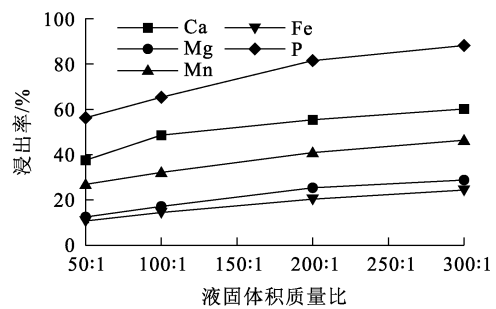


图4 Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率随液固体积质量比的变化趋势

### 2.5 钢渣粒径对浸出效果的影响

混合酸浓度配比 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸, 浸出温度 298 K, 浸出时间 30 min, 液固体积质量比 300 : 1, 搅拌速度 800 r/min, 各元素浸出率随钢渣粒径的变化趋势如图5所示。

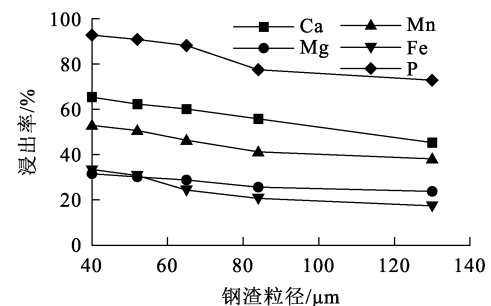


图5 Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率随钢渣粒径的变化趋势

由图5看出:随钢渣粒径减小, Ca、Mg、Fe、Mn、P 浸出率逐渐升高; 但钢渣粒径减小至 65 μm 后, 各元素浸出率变化不明显。这是因为

减小钢渣粒径能增大比表面积,增加反应物接触概率,促进钢渣中各元素浸出。为保持 P 等元素的有效浸出,同时降低钢渣破碎筛分成本,试验确定钢渣粒径以 65 μm 为宜。

2.6 浸出前后钢渣的表征

在钢渣粒径 65 μm、浸出温度 298 K、浸出时间 30 min、液固体积质量比 300 : 1、搅拌速度 800 r/min 条件下用 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸浸出钢渣,浸出前、后钢渣的 XRD 分析结果如图 6 所示。

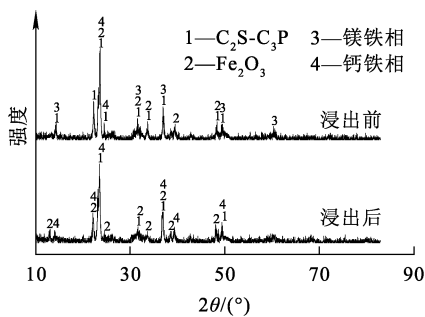


图 6 浸出反应前、后钢渣的 XRD 图谱

由图 6 看出:浸出前钢渣中主要含 2CaO · SiO<sub>2</sub>-3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P) 固溶体、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、镁铁相和钙铁相 4 种物相,其中磷主要存在于 C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P 固溶体中;浸出后 C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P 固溶体对应的衍射峰较浸出前减少,强度变弱,说明钢

渣中大部分磷被浸出;镁铁相对应的衍射峰消失,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相与钙铁相对应的衍射峰增加,表明浸出后钢渣中的镁铁相结构被破坏,一部分被浸出,另一部分生成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相与钙铁相;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、钙铁相的衍射峰强度减弱,说明部分铁、钙被浸出。

图 7 为浸出前、后钢渣的 SEM 分析结果,图中不同位置的能谱分析结果见表 2。

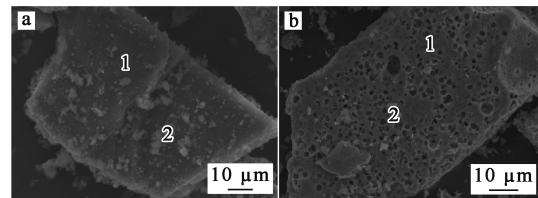


图 7 浸出前(a)、后(b)钢渣的微观形貌

由图 7、表 2 看出:转炉钢渣颗粒在浸出前呈不规则块状,表面致密,有 2 个物相。点 1 含有大量 CaO、SiO<sub>2</sub> 及 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,即含磷固溶体;另一物相(点 2)是镁铁相,富含 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。混合酸浸出后,残渣颗粒有大量孔洞形成,是由磷元素(即含磷固溶体)被大量浸出所致。点 1 的磷含量较低,但仍含有较高的 CaO、SiO<sub>2</sub>,被认为是含磷固溶体;点 2 与浸出前的镁铁相成分接近,是镁铁相。这表明混合酸可大量浸出磷,且大部分铁可保留在渣中,有利于钢渣浸出液及残渣的回收利用。

表 2 图 7 中不同点位的能谱分析结果

样品	点位	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	物相
浸出前	点 1	56.35	23.64	5.19	11.18	1.69	1.35	0.73	含磷固溶体
	点 2	6.85	3.37	71.23	1.07	7.03	5.52	4.73	镁铁相
浸出后	点 1	15.23	5.34	62.87	0.56	15.43	0.57	—	含磷固溶体
	点 2	3.96	1.84	86.87	0.58	3.47	1.85	1.43	镁铁相

3 结论

转炉钢渣中的磷元素主要存在于 2CaO · SiO<sub>2</sub>-3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固溶体中,经枸橼酸+硝酸混合酸浸出后,钢渣中大量含磷固溶体可被溶解,在残渣表面生成大量孔洞。钢渣中 Ca、Mg、Fe、Mn、P 等有价元素浸出率随枸橼酸或硝酸浓度增大而升高,适宜条件下,用 0.01 mol/L 硝酸+20.8 mmol/L 枸橼酸浸出钢渣,磷浸出率

达 88.15%,大部分铁可保留在渣中,有利于钢渣浸出液及残渣的回收利用。

参考文献:

[1] 张朝晖,廖杰龙,巨建涛,等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术[J]. 钢铁研究学报,2013,25(7):1-4.  
 [2] 赵立杰,张芳. 钢渣资源综合利用及发展前景展望[J]. 材料导报,2020,34(增刊 2):1319-1322.  
 [3] 王吉凤,付恒毅,闫晓彤,等. 钢渣综合利用研究现状[J]. 中国有色冶金,2021,50(6):77-82.  
 [4] 杨金星,吕宁宁,苏畅,等. 转炉钢渣中磷资源回收利用的研

- 究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(6):1440-1446.
- [5] 吴跃东, 彭霖, 吴龙, 等. 国内外钢渣处理与资源化利用技术发展现状综述[J]. 环境工程, 2021, 39(1):161-165.
- [6] 于先坤, 杨洪, 华绍广. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 金属矿山, 2015, 44(2):177-180.
- [7] 袁宏涛, 贵永亮, 张顺雨. 钢渣综合利用综述[J]. 山西冶金, 2016, 39(1):35-37.
- [8] 吴志宏, 邹宗树, 王承智. 转炉钢渣在农业生产中的再利用[J]. 矿产综合利用, 2005(6):25-28.
- [9] ZHANG X, ATSUMI H, MATSUURA H, et al. Influence of gluconic acid on dissolution of Si, P and Fe from steelmaking slag with different composition into seawater[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2014, 54(6):1443-1449.
- [10] ZHANG X, MATSUURA H, TSUKIHASHI F. Dissolution mechanisms of steelmaking slag-dredged soil mixture into seawater[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 2(2):123-132.
- [11] ZHANG X, MATSUURA H, TSUKIHASHI F. Dissolution mechanism of various elements into seawater for recycling of steelmaking slag[J]. ISIJ International, 2011, 52(5):928-933.
- [12] QIAO Y, DIAO J, LIU D, et al. Dephosphorisation of steel slags by leaching with sulphuric acid[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions, 2018, 127(4):250-254.
- [13] SUGIYAMA S, SHINOMIYA I, KITORA R. Recovery and enrichment of phosphorus from the nitric acid extract of dephosphorization slag [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2014, 47(6):483-487.
- [14] SUGIYAMA S, IOKA D, HAYASHI T, et al. Recovery of phosphate from unused resources [J]. Phosphorus Research Bulletin, 2011, 25:18-22.
- [15] NUMATA M, MARUOKA N, KIM S J, et al. Fundamental experiment to extract phosphorous selectively from steelmaking slag by leaching[J]. ISIJ International, 2014, 54(8):1983-1990.
- [16] 陈慧方, 吕宁宁, 杨金星, 等. 用盐酸从钢渣中浸出磷试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(4):329-333.
- [17] LIN L, BAO Y P, WANG M, et al. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubility behavior and resource utilization of p-bearing slag[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2014, 54(12):2746-2753.
- [18] 杨金星, 吕宁宁, 苏畅, 等. 钢渣中磷元素在不同种类有机酸中溶出行为的研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):157-162.
- [19] 赵树海, 金永丽, 郭嘉诚, 等. 低钙钢渣中钙、铁分离及回收利用[J]. 中国冶金, 2023, 33(10):125-132.
- [20] DU C M, GAO X, UEDA S, et al. Effect of Na<sub>2</sub>O addition on phosphorus dissolution from steelmaking slag with high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2017, 3(4):671-682.
- [21] DU C M, GAO X, KIM S J, et al. Optimum conditions for phosphorus recovery from steelmaking slag with high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content by selective leaching[J]. ISIJ International, 2018, 58(5):860-868.
- [22] DU C M, GAO X, UEDA S, et al. Selective leaching of P from steelmaking slag in sulfuric acid solution[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5(4):594-605.
- [23] 梁柱, 李佳, 李鹏, 等. 钢渣中钙镁离子的选择性浸出行为[J]. 中国冶金, 2020, 30(5):51-57.
- [24] 吴宏海, 胡勇有, 黎淑平. 有机酸与矿物间界面作用研究评述[J]. 岩石矿物学杂志, 2001(4):399-404.

### Leaching of Various Elements in Converter Steel Slag with Mixed Acid

WU Jian<sup>1,2</sup>, WANG Jiafeng<sup>1,2</sup>, WANG Yifei<sup>1,2</sup>, SU Chang<sup>1,2</sup>, LYU Ningning<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China;

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

**Abstract:** In order to promote the recovery and utilization of valuable resources in steel slag, the leaching behavior of each element in converter steel slag in mixed acid (citric acid + nitric acid) system was studied. The effects of mixed acid concentration, reaction time, reaction temperature, liquid volume to solid mass ratio, and slag particle size on the leaching rate of each valuable element were examined. The results show that acid concentration, reaction time, liquid volume to solid mass ratio, and slag particle size have significant impact on the leaching rate of calcium, magnesium, iron, manganese and phosphorus. The reaction temperature has little effect on the leaching rate of each element. Under the conditions of steel slag particle size of 65  $\mu\text{m}$ , leaching temperature of 298 K, leaching time of 30 min, liquid volume to solid mass ratio of 300 : 1 and stirring speed of 800 r/min, the leaching rate of phosphorus is 88.15% with 0.01 mol/L nitric acid and 20.8 mmol/L citric acid. And effective leaching of phosphorus is obtained.

**Key words:** steel slag; citric acid; mixed acid; valuable element; leaching; recovery; phosphorus