

引文格式:罗国立,贾中帅,史培阳.包钢高炉瓦斯灰中钾锌铅元素的提取研究[J].中国有色冶金,2024,53(4):113-124.

LUO Guoli, JIA Zhongshuai, SHI Peiyang. Study on extraction of potassium, zinc and lead from blast furnace gas ash of Baotou Steel[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 113-124.

包钢高炉瓦斯灰中钾锌铅元素的提取研究

罗国立¹, 贾中帅¹, 史培阳²

(1. 包钢集团矿山研究院(有限责任公司), 内蒙古 包头 014000; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110000)

[摘要] 高炉瓦斯灰是钢铁企业的主要固体排放物之一,富含高价元素,是宝贵的二次资源。由于各企业原料不同,高炉瓦斯灰成分复杂且各有特点,主要元素互相掺杂,单一处理工艺已无法实现对高炉瓦斯灰的处理需求。本文针对包钢高炉瓦斯灰 K、Zn、Pb 成分较高的特征,在对原料进行成分、物相分析的基础上采用水洗提钾-碳热还原-稀酸浸出工艺进行了 K、Zn、Pb 的提取分离试验,得到以下主要结论。瓦斯灰中的锌、铅主要以氧化物形式存在,钾、钠元素则是主要以氯化盐和硫酸盐的形式存在,各种元素相互掺杂结合,结构复杂;水洗提钾的最佳工艺参数为水洗时间 20 min、温度 90 °C、液固比 10:1,此条件下钾溶出率可达 84.4%,余下部分钾在多种元素掺杂形成的铝硅酸盐类结构中被固化而无法溶出;碳热还原富集铅锌的最佳试验条件为配碳量 8%、还原温度 1400 °C、还原时间 3 h,此条件下,还原渣中锌含量由 3.61% 降至 0.005% 以下,铅含量由 1.28% 降低至 0.005% 以下,去除率均在 90% 以上;采用 10% 稀硫酸浸出富铅锌粉,锌以硫酸盐的形式溶解分离,进而得到富含单质铅的难溶渣,铅含量为 77.22%。实际生产中,可以采用氯气干燥废硫酸代替本工艺流程中 10% 硫酸,不仅可以提高工艺环保性,还实现废硫酸的资源化再利用。

[关键词] 高炉瓦斯灰; 铅锌回收; 水洗提钾; 碳热还原; 稀酸浸出; 废酸利用

[中图分类号] TF547; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)04-0113-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.013

高炉瓦斯灰是指在高炉炼铁的过程中,随高炉煤气排出经各级除尘器收集到的粉尘,高炉瓦斯灰作为钢铁企业的主要固体排放物之一,主要元素为 Fe、C、Zn 等,部分高炉瓦斯灰还含有 K、Na 等碱金属元素和 Pb 等重金属元素^[1-3]。当前,高炉瓦斯灰的主要处理利用方式包括物理法、湿法、火法以及选矿法。物理法处理主要有直接填埋或堆存,这种处理方式不仅会占用大量土地,还容易对环境甚至人体造成危害^[4]。瓦斯灰也可以作为球团矿原料回收利用,但容易导致烧结料透气性变差、造成锌在高炉内富集等问题^[5-8]。湿法处理是指利用金属氧化物易溶于酸、碱等溶液的性质,使得瓦斯灰中的高价元素在适当条件下浸出,再通过电解等方式将浸出

液中的金属进行回收,按照浸出剂的不同可以分为酸法和碱法^[9-15]。湿法处理工艺存在着工艺复杂、设备损耗大、提取效率低等问题。火法处理工艺是指在高温下,用炭粉等作还原剂将氧化锌等含锌矿物中的锌元素还原出来,还原出来的锌以气体的形式从原料中分离,以达到脱锌的目的,常见的工艺有回转窑工艺、转底炉工艺等^[16-21]。现有处理工艺存在能耗高、效率低、产品质量低等问题,并且瓦斯灰中的碱金属物质还会对炉体造成损害。选矿处理是指利用磁选工艺对高炉瓦斯灰中的磁铁矿等磁性物质进行回收利用,或采用浮选工艺分离提取其中的焦炭^[22-24]。由于瓦斯灰颗粒较细并且各组分之间相互包裹,使得选矿工艺的应用受到限制。

高炉瓦斯灰成分复杂,主要元素互相掺杂,以多种矿物形态共存。随着国家节能环保要求的不断提高,单一的处理工艺已无法实现对高炉瓦斯灰的处理需求,应采用多种工艺联合处理的方式,从而实现

[收稿日期] 2024-02-01

[第一作者] 罗国立(1996—),男,山西朔州人,硕士,助理工程师,主要从事冶金固废资源化利用工作。

对高炉瓦斯灰资源的高值、高效回收利用。常见的联合处理工艺有“火法-湿法”联合、“焙烧-磁选”联合处理、“氨性浸出-萃取回收”等^[25-27]。相较于单一火法处理工艺,湿法工艺的介入不仅可以有效去除高炉瓦斯灰中钾、钠等碱金属元素,避免火法工艺中碱金属高温挥发对炉衬造成侵蚀;而且还可以大幅度降低火法工艺中入炉瓦斯灰中氯、硫含量,在烟气降污减排方面具有重要作用。因此,针对包钢高炉瓦斯灰成分特征,本文通过“湿法-火法”联合处理工艺,对高炉瓦斯灰中的 K、Zn、Pb 等元素的分离回收资源化进行研究,包括高炉瓦斯灰基础理化特性分析、水洗浸出提钾试验与碳热还原富集铅锌试验等。

1 试验原料

试验采用的瓦斯灰来自于包头钢铁(集团)有限责任公司,采用化学分析法对高炉瓦斯灰中的组成进行定量分析,分析结果见表 1。

表 1 包钢高炉瓦斯灰成分

Table 1 Composition of blast furnace gas ash in Baotou Steel Group %

成分	TFe	MFe	Zn	Pb	K ₂ O	Na ₂ O	C
含量	13.60	2.86	1.31	1.57	14.74	4.91	22.42

通过查阅文献[28-31]获得其他钢厂瓦斯灰的成分组成情况,结果见表 2。与国内其他部分钢厂的瓦斯灰成分对比,包钢高炉瓦斯灰中铁含量相对较低,钾、钠含量相对较高,原因是包钢高炉炼铁采用的原料成分较复杂,含有富钾板岩等矿物。

表 2 不同钢铁企业高炉瓦斯灰成分

Table 2 Composition of blast furnace gas ash in different iron and steel enterprises %

企业	TFe	MFe	Zn	Pb	K ₂ O	Na ₂ O	C
莱钢	39.97	/	0.067	0.548	8.07	0.705	12.07
唐山某钢企	41.32	/	13.02	0.84	0.63	0.28	16.52
鞍钢	18.01	0.84	<0.08	<0.05	0.22	0.014	55.49
宝钢	15~56	/	2~5	/	/	/	10~30

图 1 为试验用高炉瓦斯灰的 XRD 分析结果,结果显示本批次高炉瓦斯灰中包含的金属主要以氧化物形式存在,如 Fe₂O₃、ZnO、PbO₂,钾钠元素则是以氯化盐和硫酸盐的形式存在。从图中可以发现 XRD 图谱中存在一些类似“馒头”状的衍射背景,

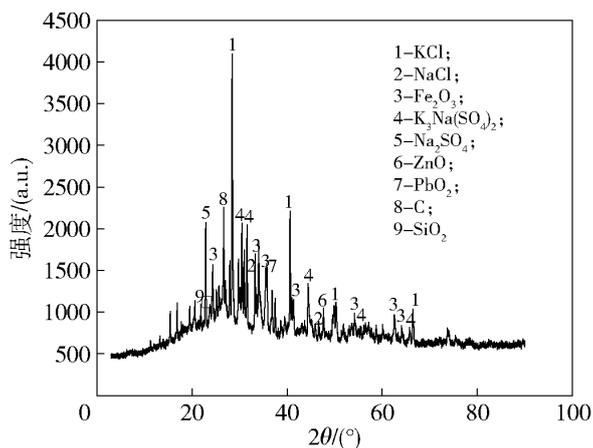


图 1 高炉瓦斯灰 XRD 分析结果

Fig.1 XRD analysis results of blast furnace gas ash

这归因于高炉瓦斯灰中存在着一些无定形碳(C)、无定形石英(SiO₂)以及一些结晶度较低的金属氧化物等。

由于本批次所取的高炉瓦斯灰原料长期露天堆放,结块现象严重(图 2)。为避免粒度不均影响后续试验,对瓦斯灰原料进行预破碎处理,操作完成后采用激光粒度仪对样品进行粒度分析,结果如图 3 所示,其中 D50 = 13.83 μm, D97 = 78.53 μm。高炉瓦斯灰粒度相对均匀,符合后续试验的要求。



图 2 包钢高炉瓦斯灰

Fig.2 Blast furnace gas ash from Baotou Steel Group

扫描电镜结果显示,高炉瓦斯灰 SEM 微观形貌图(图 4)中,颗粒结构呈不规则致密/稀疏分布;EDS 元素分布(图 5)显示高炉瓦斯灰成分及结构复杂,各种元素相互掺杂结合。从结果可以观察到钾元素分布较广,整体呈现“相对分散,广泛分布,互相掺杂”的特点。

2 试验方法

2.1 瓦斯灰水洗浸出提钾试验研究

包钢高炉瓦斯灰中钾元素主要是以氯化盐、硫

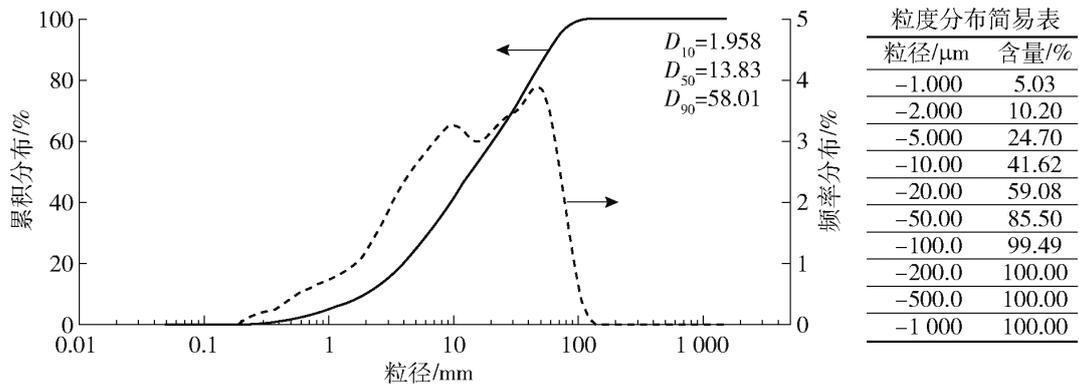


图3 高炉瓦斯灰原料粒度分析结果

Fig. 3 Particle size analysis results of blast furnace gas ash raw materials

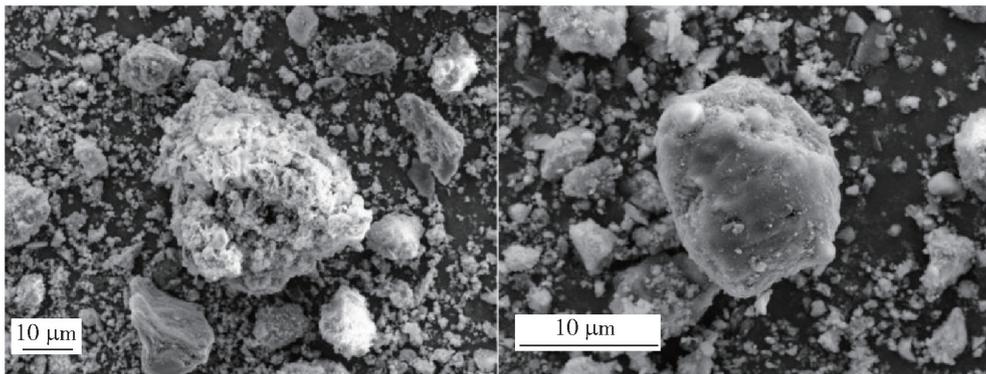


图4 高炉瓦斯灰颗粒 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of blast furnace gas ash particles

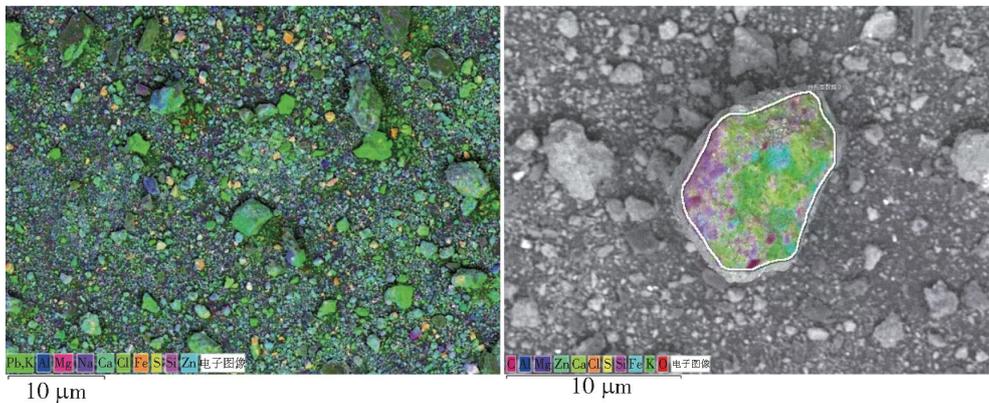


图5 高炉瓦斯灰钾元素分布 EDS 图像

Fig. 5 EDS image of potassium element distribution in blast furnace gas ash

酸盐以及钾钠复盐的形式存在,考虑到盐的水溶性与氧化物差异甚大,因此本研究采用去离子水做浸出剂进行提钾研究,并考察水洗温度、水洗时间、液固比等因素对高炉瓦斯灰水洗浸出提钾的影响。

试验参数:水洗温度选择 30 °C、60 °C 和 90 °C,水洗时间选择 20 min、40 min 和 60 min,液固比选择 5:1、10:1 和 15:1。按照液固比要求在烧杯中加入一定量去离子水,加热至指定温度,称取 20 g 处理后的瓦斯灰原料加入到烧杯中,搅拌一定时长,使用

真空抽滤进行固液分离,分别取样检测。

2.2 瓦斯灰碳热还原及富集铅锌试验研究

包钢高炉瓦斯灰中锌大部分以氧化物形式存在,通过配入一定量的碳粉在高温下还原氧化锌,利用氩气保护气将气化的锌单质从高炉瓦斯灰中分离,锌蒸气在末端收集装置中冷却沉降。本试验以还原温度、还原时间、配碳量作为研究因素,考察其对高炉瓦斯灰碳热还原富集铅锌过程的影响。

试验参数:还原温度选择 1 250 °C、1 400 °C 和 1

550 ℃,还原时间选择 1 h、2 h 和 3 h,配碳量选择 4%、6% 和 8%。在筛选出碳热还原的最佳试验条件后进行多次重复试验,围绕收集到的尾气粉尘展开分离探究试验。

按照配碳量的要求在烧杯中将瓦斯灰原料与焦炭粉充分混合后移入刚玉瓷舟中,将刚玉瓷舟送入管式炉中,开启管式炉,在氩气气氛下加热至预定温度并保温,结束后取出瓷舟进行取样分析。收集各试验炉管中沉积的粉尘,并进行检测分析;同时取适量尾气粉尘溶于 10% 稀硫酸中,过滤后对滤渣进行取样分析。

3 结果与讨论

3.1 瓦斯灰水洗浸出提钾试验

正交试验采用 L₉(3³) 正交试验表,表 3 为正交试验表及检测结果,表 4 为正交试验极差分析结果。

表 3 瓦斯灰水洗提钾正交试验表及检测结果

Table 3 Orthogonal experimental table and detection results of gas ash water washing for potassium extraction

试验序号	液固比	水洗温度/ ℃	水洗时间/ min	溶出率/ %
No. 1	5	30	20	80.39
No. 2	5	60	60	83.31
No. 3	5	90	40	81.21
No. 4	10	30	60	82.23
No. 5	10	60	40	82.23
No. 6	10	90	20	84.40
No. 7	15	30	40	85.41
No. 8	15	60	20	84.12
No. 9	15	90	60	85.55

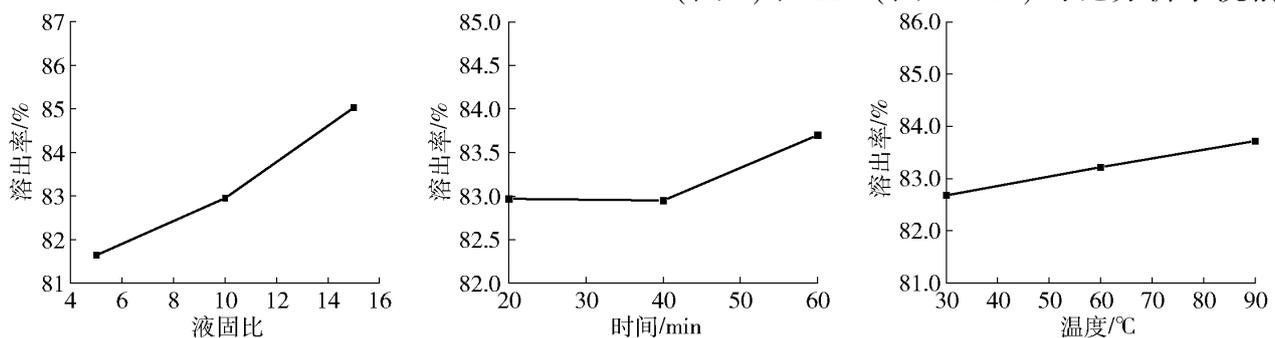


图 6 钾溶出率与液固比、温度和时间关系

Fig. 6 The relationship between potassium dissolution rate and liquid-solid ratio, temperature and time

表 4 正交试验极差分析结果

Table 4 Orthogonal experiment range analysis results

分析项	水平	因子 1 (液固比)/%	因子 2 (温度)/%	因子 3 (时间)/%
K 均值	1	81.64	82.68	82.97
	2	82.95	83.22	82.95
	3	85.03	83.72	83.70
最佳水平		3	3	3
R		0.034	0.010	0.007

极差分析结果显示,液固比、水洗温度和水洗时间对高炉瓦斯灰中钾的溶出率影响的优先级次序为:液固比 > 水洗温度 > 水洗时间。最佳水平条件为液固比 15,水洗温度 90 ℃,水洗时间 60 min。如图 6 所示,将各因素平均值 K 值作图,得到液固比与溶出率的关系、水洗温度与溶出率的关系以及水洗时间与溶出率的关系。

从图 6 结果中观察到,在一定范围内,随着液固比的升高,钾的溶出率随之升高。分析指出高炉瓦斯灰中钾的存在形式以可溶性盐为主,其中氯化钾和硫酸钾居多,是实现水洗浸出的必要条件。随着液固比的增加,意味着溶剂量的增加,增加了溶质分子(水)与溶剂分子(钾盐)之间的碰撞机会,从而促进了钾的溶出。在一定范围内,温度的升高和水洗时间的延长,钾的溶出率也随之升高,分析指出氯化钾和硫酸钾盐的溶解性随温度的升高而增加,高温加剧了固液混合物中分子的微观运动,碰撞加剧,促进了钾的溶出。由于瓦斯灰中各种元素相互掺杂包裹,水洗初期钾的溶出效率偏低,经长时间水洗后在一定程度上改善了这种状况。

试验结果显示,水洗浸出法的钾溶出率约在 80% ~ 85%,仍有 15% ~ 20% 的钾残留。通过 XRD (图 7) 和 EDS (图 8 ~ 10) 对比分析水洗前、后样品

的物相组成及元素分布情况,指出水洗前钾元素以KCl和 K_2SO_4 为主要存在形式,水洗后几乎观察不到钾盐物种峰。水洗后的样品电镜分析结果表明(图9和图10),钾主要分布于钾、钠、钙、铁、锌等多种元素相互掺杂、包裹所形成的硅铝酸盐结构中。这些结构一部分来自于原料中,另一部分则是由高温下高炉中产生的金属蒸气及矿石、焦炭、其他脉石、剥离高炉炉衬等微小颗粒一起被高炉煤气流从高炉炉顶带出炉外结合冷却后形成。

图11分析了单一颗粒中元素的分布,结果显示钾元素与氯元素分布存在着一定差距,原因是高炉瓦斯灰属于过程产物,其含有的部分钾元素不是以简单化合物的形式存在,而是与其他元素掺杂后形成铝硅酸盐结构。

3.2 瓦斯灰碳热还原及富集铅锌试验

由计算可知,氧化锌起始还原温度为1217 K,

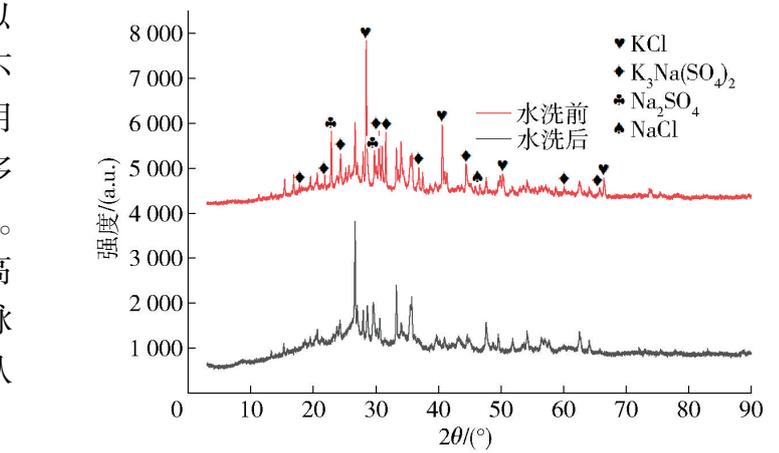
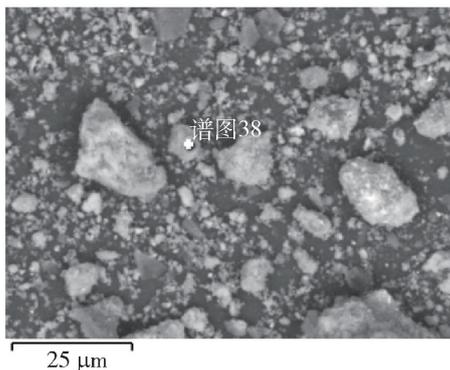
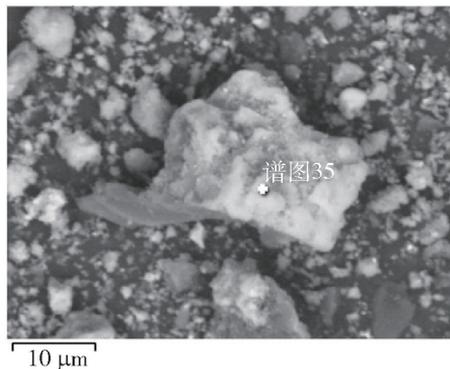
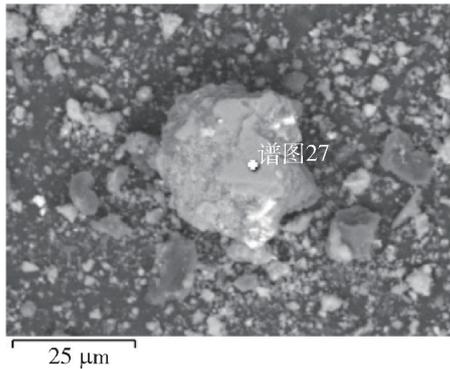


图7 瓦斯灰水洗前后 XRD 测试结果对比
Fig.7 Comparison of XRD test results before and after gas ash water washing

即944℃,已经高于锌沸点907℃。考虑到其他物质还原以及外界环境对脱锌的影响,同时也为了提

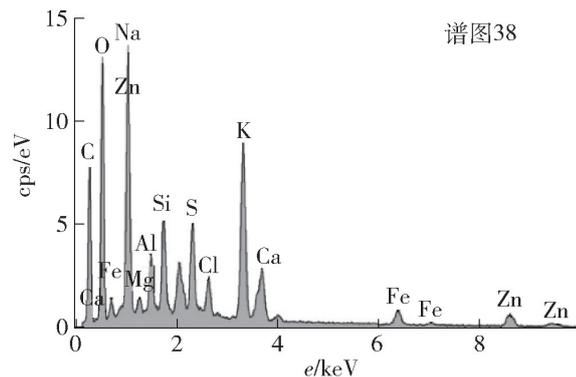
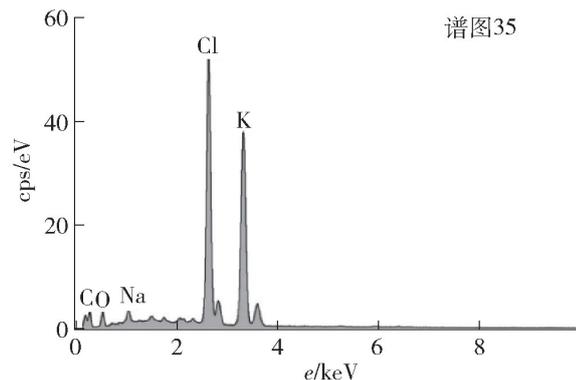
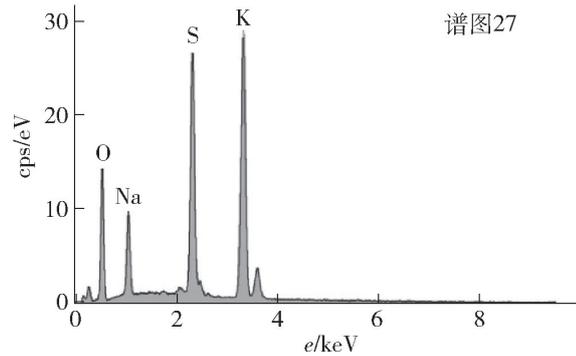


图8 水洗前样品中钾元素的主要分布形式

Fig.8 The main distribution forms of potassium element in the sample before water washing

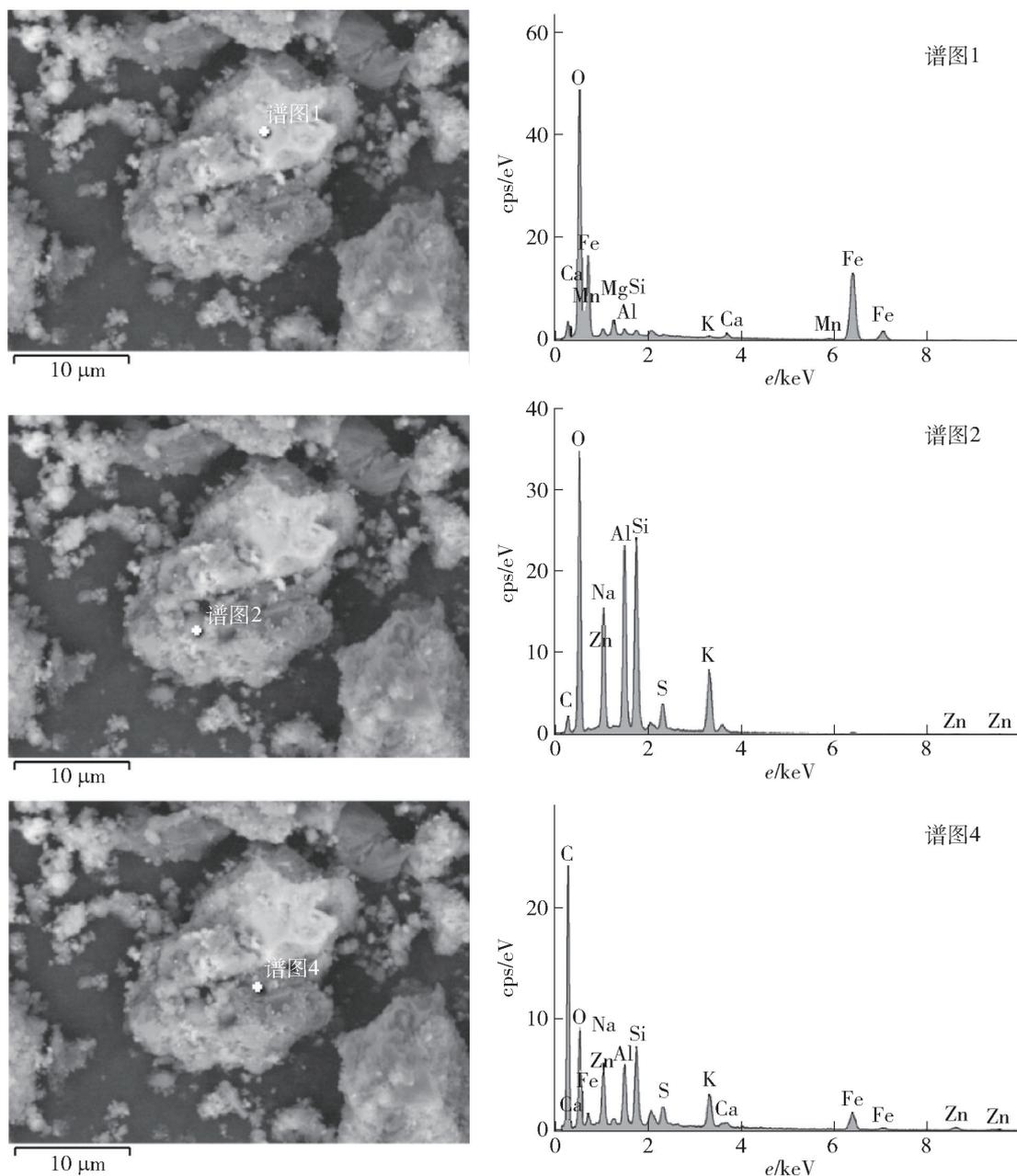


图9 水洗后样品中钾元素的主要分布形式

Fig.9 The main distribution form of potassium element in the washed sample

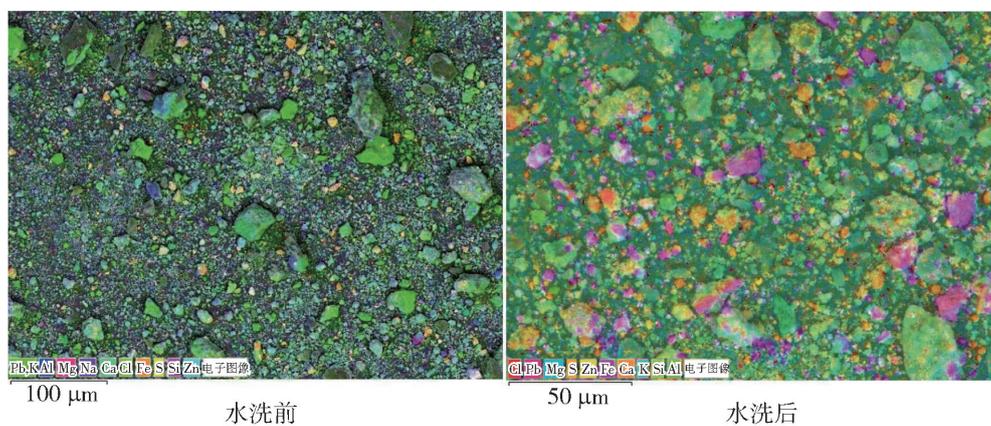
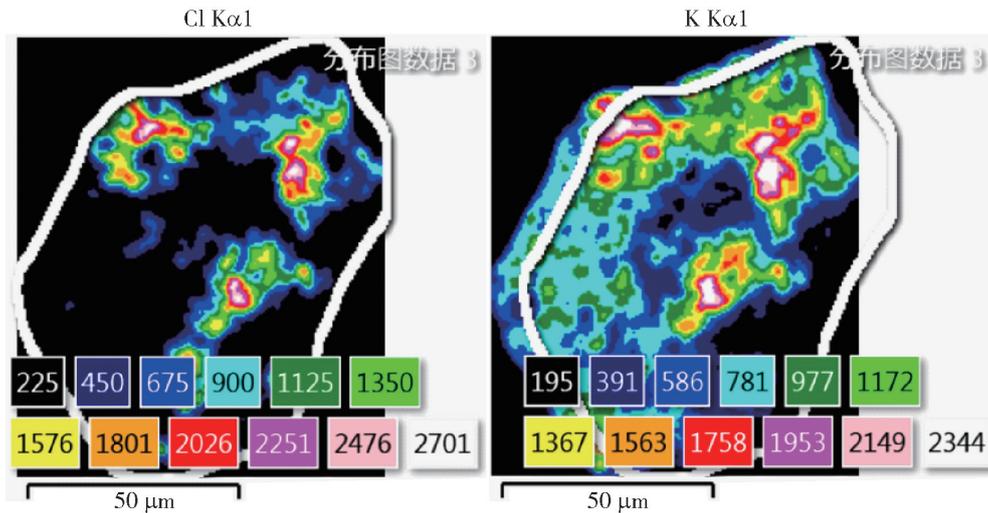


图10 水洗前、后瓦斯灰中钾元素分布情况

Fig.10 Distribution of potassium elements in gas ash before and after water washing

高脱锌速率, 试验反应最低温度控制在 1 000 ℃ 以上。在此温度下铁的不同种类氧化物 (Fe₂O₃、Fe₃



注:图中白色标识块代表空值区,其余不同颜色标识块代表元素的含量水平

图 11 单一颗粒钾元素和氯元素分布情况对比

Fig. 11 Comparison of Distribution of Single Particle Potassium and Chlorine Elements

O_4 、FeO)虽然也会被还原,但不存在挥发问题,在配碳量足够的情况下对脱锌过程影响不大。当温度高于 327 ℃时,铅的挥发已经相当严重,因此还原出来

的大部分铅将以铅蒸气的形式随富锌粉尘逸出。试验过程中可能涉及到的反应见表 5。

表 5 反应过程中可能涉及到的反应

Table 5 Possible reactions involved in the reaction process

可能存在的反应	$\Delta_r G = \Delta H - T\Delta S$		反应开始温度/K
	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
$\text{ZnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Zn}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	352 060	289.3	1 217
$\text{ZnO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Zn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	185 510	118.3	1 568
$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	134 000	224.5	598
$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	-28 790	56.45	—
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	196 100	209.25	937
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	33 310	41.45	804
$\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	143 300	146.45	978
$\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	-19 490	-21.35	913
$\text{PbO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	107 517	188.02	572
$\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	-65 106	11.42	—
$2\text{C}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$	170 460	174.43	977

正交试验采用 $L_9(3^3)$ 正交试验表,表 6 为瓦斯灰碳热还原提锌残渣成分检测结果,表 7 为正交试验表及检测结果,表 8 为极差分析结果。

极差分析结果显示,最佳水平条件为配碳量 8%,还原温度 1 400 ℃,还原时间 3 h。如图 12 所示,将各因素平均值 K 作图,得到还原后锌含量与配碳量、还原温度以及还原时间的关系。

从图 12 可以看出:①随着配碳量的增加,反应

后样品中的锌含量逐渐降低,分析表明配碳量的增加可改善炭粉与锌氧化物的有效接触,促进锌的还原挥发,致使样品中锌含量降低;②随着还原温度的升高,反应后样品中的锌含量先降低后增高,原因在于温度的升高可以促进锌氧化物还原反应的进行,但温度超过 1 400 ℃后,钾钠氯化物开始逐渐挥发,使得样品质量减少,表现为锌相对含量提高。反应后样品中钾含量的变化情况和管式炉设备的损坏腐

表 6 瓦斯灰碳热还原提锌残渣成分

Table 6 Composition of zinc residue from gas ash carbon thermal reduction

序号	配碳量/%	还原温度/°C	还原时间/h	TFe/%	MFe/%	Zn 含量/%	Pb 含量/%	K 含量/% (以 K ₂ O 计)	Na 含量/% (以 Na ₂ O 计)
No. 1	4	1 250	1	24.60	21.55	0.016	0.005	7.09	3.58
No. 2	4	1 400	3	28.30	8.45	0.005	0.005	1.34	0.45
No. 3	4	1 550	2	38.10	7.18	0.010	0.005	0.25	0.065
No. 4	6	1 250	3	26.50	22.74	0.012	0.005	4.940	2.18
No. 5	6	1 400	2	32.28	7.38	0.005 8	0.056	1.270	0.35
No. 6	6	1 550	1	35.30	7.32	0.016	0.005	0.340	0.082
No. 7	8	1 250	2	23.40	23.30	0.012	0.120	4.590	2.21
No. 8	8	1 400	1	27.30	6.05	0.011	0.005	2.780	1.11
No. 9	8	1 550	3	33.80	7.32	0.005 1	0.005	0.250	0.056

表 7 瓦斯灰碳热还原提锌正交试验表及检测结果

Table 7 Orthogonal experimental table and detection results of gas ash carbon thermal reduction for zinc extraction

序号	配碳量/%	还原温度/°C	还原时间/h	Zn 含量/%
No. 1	4	1 250	1	0.016
No. 2	4	1 400	3	0.005
No. 3	4	1 550	2	0.01
No. 4	6	1 250	3	0.012
No. 5	6	1 400	2	0.005 8
No. 6	6	1 550	1	0.016
No. 7	8	1 250	2	0.012
No. 8	8	1 400	1	0.011
No. 9	8	1 550	3	0.005 1

表 8 正交试验极差分析结果

Table 8 Orthogonal experiment range analysis results

分析项	水平	因子 1(配碳量)/%	因子 2(还原温度)/°C	因子 3(还原时间)/h
K 均值	1	1.033	1.333	1.433
	2	1.032	0.727	0.927
	3	0.937	1.037	0.737
最佳水平		3	2	3
R		0.001 1	0.006 1	0.007 0

蚀可有效佐证该现象;③随着还原时间的延长,反应后样品的锌含量逐渐降低,分析指出还原时间的延

长可促进还原过程的进行,同时有利于还原产生的锌气体从原料中充分逸散分离。

3.3 稀硫酸分离铅锌试验

对各还原试验后收集到的粉尘进行 XRF 组分和 XRD 物相分析,分析结果如表 9 和图 13 所示。分析结果显示,收集到的粉尘主要成分为铅、锌元素,其存在形式为铅、锌单质。

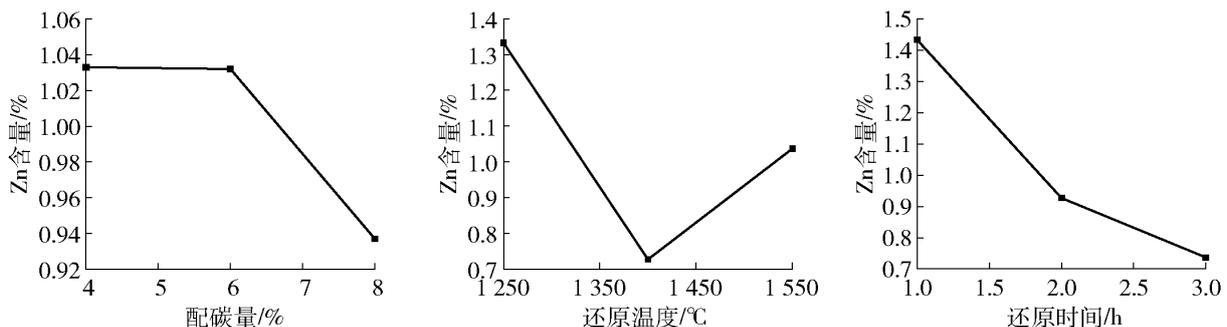


图 12 反应后样品锌含量与配碳量、还原温度和还原时间的关系

Fig. 12 The relationship between zinc content in the sample after reaction and carbon content reduction temperature and reduction time

表9 尾气粉尘 XRF 分析结果

Table 9 XRF analysis results of exhaust dust

成分	Zn	Pb	K	Cl	S
含量	71.13	13.26	8.90	2.69	1.21

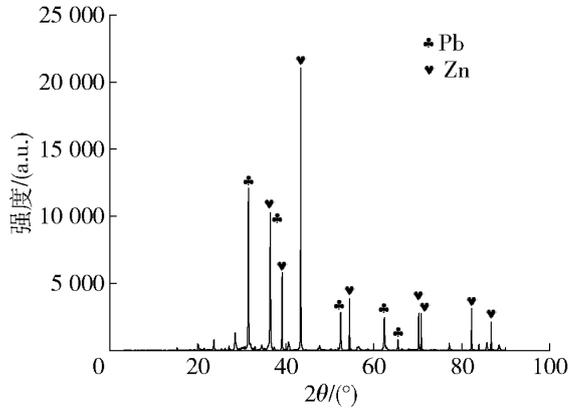


图13 尾气粉尘 XRD 分析结果

Fig. 13 XRD analysis results of exhaust dust

尾气粉尘采用10%硫酸溶解处理后,将不溶的残渣进行XRF和XRD分析,结果如表10和图14所示。分析结果显示,尾气粉尘经过10%硫酸处理后,不溶残渣的主要成分为Pb元素,存在形式以Pb单质为主。

尾气粉尘主要成分为铅、锌单质,10%稀硫酸处理过程中发生的主要化学反应见式(1)~(2)。

表10 酸不溶物 XRF 分析结果

Table 10 Acid insoluble substance XRF

成分	Pb	Zn	Sn	Al	S	Bi	Fe
含量	77.22	6.82	4.11	3.57	3.03	1.44	1.38

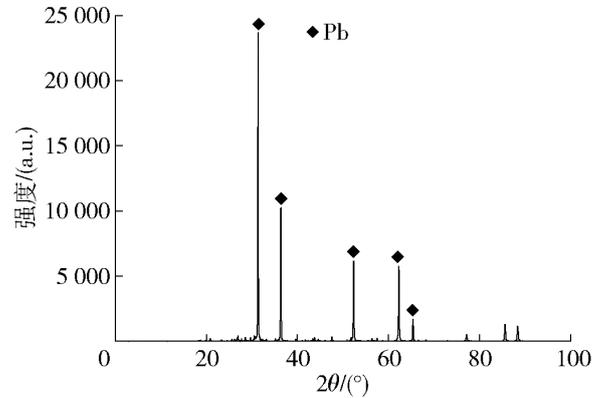
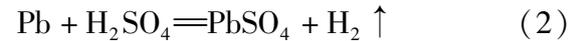
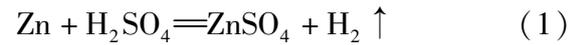


图14 酸不溶物 XRD 分析结果

Fig. 14 XRD analysis results of acid insoluble substances



反应生成的 ZnSO_4 易溶于水, PbSO_4 则难溶于水和稀硫酸,按理论分析不溶物主要成分应为 PbSO_4 ,但在XRD结果中并未观察到明显的 PbSO_4 物种特征峰。分析指出难溶的 PbSO_4 沉淀会附着在Pb的表面(图15),阻止反应的进一步进行,致使反应后

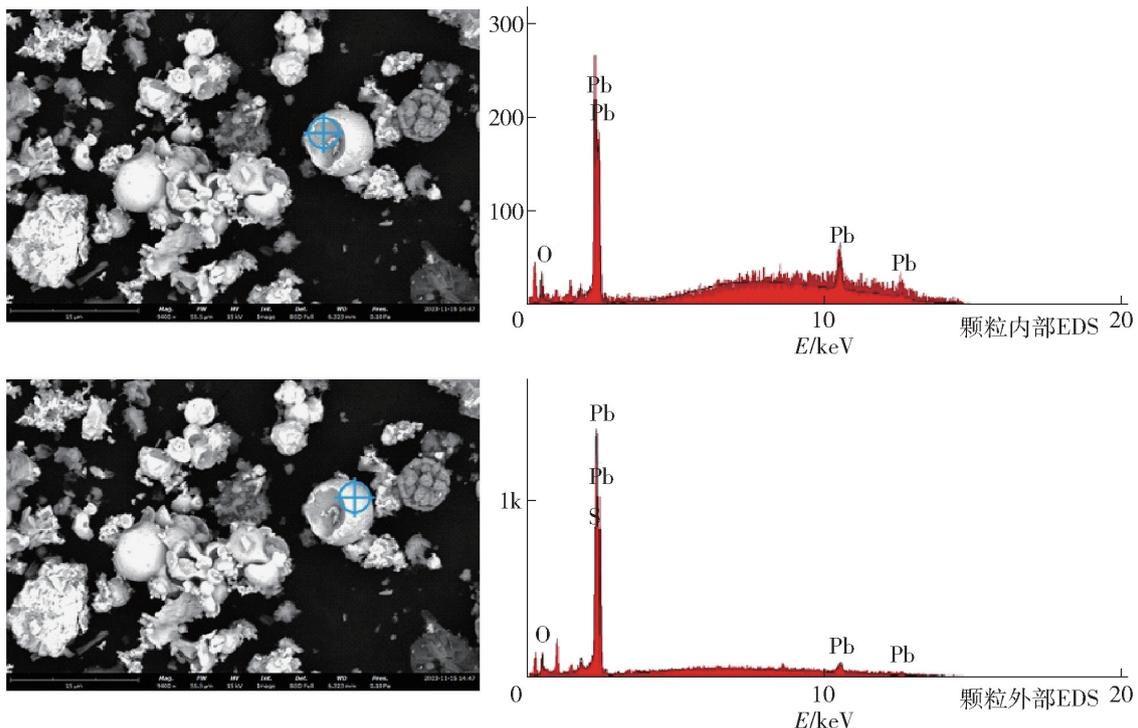


图15 酸不溶物 EDS 分析结果

Fig. 15 EDS analysis results of acid insoluble substances

的样品中大部分铅仍然以 Pb 单质的形式存在,研磨制样过程中,宏观结构的破坏导致大量的 Pb 单质释放出来,故 XRD 特征峰以 Pb 单质为主。

基于上述试验结果,进一步探究了废硫酸用于铅锌分离的可能性,在实验室内以标准《氯碱工业回收硫酸》(HG/T 5026—2016)为依据配置了模拟的氯气干燥废硫酸(表 11),并开展铅锌分离试验,结果(图 16 和表 12)指出废酸表现出与 10% 硫酸相近的性能,该技术不仅可以提高工艺环保性,还实现了废硫酸的资源化再利用。

表 11 氯碱工业回收硫酸(HG/T 5026—2016)

Table 11 Recycled sulphuric acid from chlor-alkali industry(HG/T 5026—2016)

分析项目	指标
外观	无色或浅黄色液体
硫酸(H ₂ SO ₄)/%	≥70
游离氯(以 Cl 计)/%	≤0.1

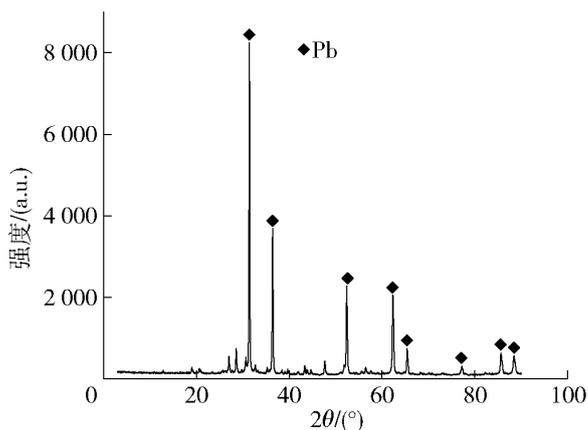


图 16 废酸处理后不溶物的 XRD 分析结果

Fig. 16 XRD analysis results of insoluble matter after waste acid treatment

表 12 废酸处理后不溶物的 XRF 分析结果

Table 12 XRF analysis results of insoluble matter after waste acid treatment

成分	Pb	S	Zn	Al	Fe	Sn	Si	Bi
含量	69.84	9.27	9.09	3.15	2.36	2.10	1.43	1.25

4 结论

针对包钢高炉瓦斯灰成分复杂,主要元素互相掺杂,K 含量高的特征,本研究采用水洗提钾-碳热还原-稀酸浸出工艺,对包钢高炉瓦斯灰中的 K、Zn、Pb 等元素的分离回收资源化进行研究,得出以

下主要结论。

1)包钢高炉瓦斯灰中的锌铅主要以氧化物形式存在,钾钠元素则是以氯化盐和硫酸盐的形式存在,受原料来源等因素影响,灰中钾钠含量相对较高。XRD 和扫描电镜分析结果显示,高炉瓦斯灰成分和结构复杂,各种元素相互掺杂结合,需采用针对性方法进行分离。

2)高炉瓦斯灰水洗提钾试验中发现,影响效率的关键因素依次为:液固比、水洗温度和水洗时间,综合评估成本和效率后,选取最佳试验条件为:水洗时间 20 min、温度 90 °C、液固比 10:1,此条件下钾溶出率可达 84.4%。多种元素掺杂形成的铝硅酸盐类结构会固化部分钾而无法溶出。

3)高炉瓦斯灰碳热还原富集铅锌的最佳试验条件为:配碳量 8%,还原温度 1 400 °C,还原时间 3 h。此条件下,还原渣中锌含量由 3.61% 降至 0.005% 以下,铅含量由 1.28% 降低至 0.005% 以下,去除率均在 90% 以上。收集到的富铅锌粉尘采用 10% 稀硫酸和氯气干燥废硫酸浸出后,锌以硫酸盐的形式溶解分离,进而得到富含单质铅的难溶渣,其中铅含量为 77.22% 和 69.84%。实际生产中,可以采用氯气干燥废硫酸代替本工艺流程中 10% 硫酸,不仅可以提高工艺环保性,还能实现废硫酸的资源化再利用。

[参考文献]

[1] 童晓忠, 马黎阳, 李永华, 等. 高炉瓦斯灰中有价金属回收及无害化处理技术[J]. 中国金属通报, 2016(4): 35-37.
TONG Xiaozhong, MA Liyang, LI Yonghua, et al. Valuable metal recovery and harmless treatment technology from blast furnace gas ash[J]. China Metal Bulletin, 2016(4): 35-37.

[2] 高熙然, 段学新, 郑艳梅, 等. 高炉瓦斯灰综合利用研究进展综述[J]. 环境工程, 2023, 41(S2): 609-611.
GAO Xiran, DUAN Xuexin, ZHENG Yanmei, et al. Summary of research progress on comprehensive utilization of blast furnace gas ash[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(S2): 609-611.

[3] TRINKEL Verena, MALLOW Ole, ASCHENBRENNER Philipp, et al. Characterization of Blast Furnace Sludge with Respect to Heavy Metal Distribution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(19): 5590-5597.

[4] 邓永春, 李亮, 韦严勇, 等. 高炉瓦斯灰综合利用研究现状[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 25-29.
DENG Yongchun, LI Liang, WEI Yanyong, et al. Research Situation of the Blast Furnace Gas Ash Comprehensive Utilization [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(5): 25-29.

[5] 李志, 伍成波, 郭秀键. 高炉瓦斯灰焙烧球团的机械性能研

- 究[J]. 工业加热, 2021, 50(12): 33-37.
- LI Zhi, WU Chengbo, GUO Xiujian. Study on Mechanical Properties of Blast Furnace Gas Ash Roasted Pellets[J]. Industrial Heating, 2021, 50(12): 33-37.
- [6] 裴生谦, 曹丽华, 马蕾, 等. 宣钢烧结配加高炉瓦斯灰的合理性探讨[J]. 河北冶金, 2011(2): 3-8.
- PEI Shengqian, CAO Lihua, LEI Ma, et al. Discussion about reasonableness of proportioning B. F. Gas powder in sintering[J]. Hebei Metallurgy, 2011(2): 3-8.
- [7] 裴元东, 吴胜利, 张俊杰, 等. 烧结配加高炉瓦斯灰替代燃料降低 NO_x 排放实践[J]. 烧结球团, 2020, 45(1): 73-76.
- PEI Yuandong, WU Shengli, ZHANG Junjie, et al. Practice of reducing NO_x emission by sintering with blast furnace gas ash as substitute fuel[J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(1): 73-76.
- [8] 林勇. 高炉粉尘再资源化应用基础研究[J]. 冶金与材料, 2017, 37(6): 21.
- LIN Yong. Basic research on the application of blast furnace dust recycling[J]. Metallurgy and Materials, 2017, 37(6): 21.
- [9] 罗兴国, 魏昶, 李兴彬, 等. 高炉瓦斯灰氨-碳酸铵法除锌[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(10): 2433-2441.
- LUO Xingguo, WEI Chang, LI Xingbin, et al. Removal of zinc from blast furnace dust by ammonia-ammonium carbonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(10): 2433-2441.
- [10] 张晋霞, 邹玄, 牛福生. 含锌尘泥中锌的浸出行为及动力学[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1688-1696.
- ZHANG Jinxia, ZOU Xuan, NIU Fusheng. Leaching behavior and leaching kinetics of zinc from zinc-bearing dust[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2018, 28(8): 1688-1696.
- [11] 张荣良, 李凤连. 从钢铁厂含锌烟尘中湿法回收锌的研究现状及存在的问题[J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 165-167.
- ZHANG Rongliang, LI Fenglian. Research Status and Problems of Hydrometallurgical Processes for Recovering of Zinc From Steel-iron Plants Dusts[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(3): 165-167.
- [12] 王冬斌, 梁精龙, 李慧, 等. 冶金含锌粉尘中回收氧化锌的工艺综述[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(6): 39-43.
- WANG Dongbin, LIANG Jinglong, LI Hui, et al. A review of recovery of zinc oxide from metallurgical zinc dust[J]. 2018, 47(6): 39-43.
- [13] STEER Julian M, GRIFFITHS Anthony J. Investigation of carboxylic acids and non-aqueous solvents for the selective leaching of zinc from blast furnace dust slurry [J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 34-41.
- [14] HALLI, PETTERI, HAMUYUNI, et al. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164: 265-276.
- [15] ZHANG Duchao, ZHANG Xinwang, YANG Tianzu, et al. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-
- ligand and mixed-ligand complex leaching systems [J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 219-228.
- [16] 仪桂兰, 史永林. 高炉瓦斯灰的高温脱锌试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(11): 21-24.
- YI Guilian, SHI Yonglin. Experimental Research on High-temperature Dezinification of Blast Furnace Gas Ash[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(11): 21-24.
- [17] 曾丹林, 刘胜兰, 张崎, 等. 从高炉粉尘中回收锌的工艺现状[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(6): 57-60.
- ZENG Danlin, LIU Shenglan, ZHANG Qi, et al. Statu of zinc recovery process from blast furnace dust [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(6): 57-60.
- [18] 徐华军. 高炉瓦斯灰火法富集回收锌处理工艺[J]. 有色冶金节能, 2019, 35(1): 27-28.
- XU Huajun. Treatment Process for Enriching and Recovering Zinc from Blast Furnace Dust by Pyrometallurgy[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2019, 35(1): 27-28.
- [19] 罗文群, 刘宪, 杨运泉, 等. 利用高炉瓦斯泥中的锌制备活性氧化锌的研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 317-321.
- LUO Wenqun, LIU Xian, YANG Yunquan, et al. Study on preparing active zinc oxide using zinc of blast furnace sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1): 317-321.
- [20] ODA H, IBARAKI T, ABE Y. Dust recycling system by the rotary hearth furnace[J]. Nippon Steel Technical Report, 2006: 147-152.
- [21] 杨陶, 高鹏, 刘崇, 等. 高炉粉尘还原提锌的热力学分析与试验研究[J]. 山东冶金, 2022, 44(5): 40-43.
- YANG Tao, GAO Peng, LIU Chong, et al. Thermodynamic analysis and experimental study on zinc extraction by reduction of blast furnace dust [J]. Shandong Metallurgy, 2022, 44(5): 40-43.
- [22] 闫永旺, 陈义胜, 杨燕, 等. 从高炉瓦斯灰中分选铁和碳的试验研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2008(1): 15-18.
- YAN Yongwang, CHEN Yisheng, YANG Yan, et al. The investigation of sorting iron and carbon from the blast furnace gas ash [J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2008(1): 15-18.
- [23] 张汉泉, 汪凤玲. 武钢高炉瓦斯泥铁回收工艺试验研究[J]. 矿产综合利用, 2011(6): 30-34.
- ZHANG Hanquan, WANG Fengling. Experimental Research on Iron Recovery from Blast Furnace Sludge of WISCO [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(6): 30-34.
- [24] 徐柏辉, 王二军, 杨剧文. 高炉瓦斯灰提铁提碳研究[J]. 矿产保护与利用, 2007(3): 51-54.
- XU Baihui, WANG Erjun, YANG Juwen. Research on recovery of iron and carbon from blast furnace gas ash [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007(3): 51-54.
- [25] CHAIRAKSA-FUJIMOTO Romchat, MARUYAMA Katsuya, MIKI Takahiro, et al. The selective alkaline leaching of zinc

- oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 120 - 125.
- [26] 王春龙, 张建良, 刘征建, 等. 高温焙烧-磁选联合处理包钢含锌粉尘的研究[J]. 钢铁, 2011, 46(4): 93 - 97.
WANG Chunlong, ZHANG Jianliang, LIU Zhengjian, et al. Study on the Treatment of Zinc Dust in Ironmaking System by Roasting-Magnetic Process at Baotou Steel[J]. Iron and Steel, 2011, 46(4): 93 - 97.
- [27] 罗兴国. 氨性浸出-萃取回收高炉瓦斯灰中锌的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
LUO Xingguo. Research on Ammonia Leaching Extraction Recovery of Zinc from Blast Furnace Gas Ash[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [28] 于淑娟, 徐永鹏, 曲和廷, 等. 鞍钢含铁尘泥的综合利用现状及发展[J]. 炼铁, 2007(3): 54 - 57.
YU Shujuan, XU Yongpeng, QU Heting, et al. The Comprehensive Utilization Status and Development of Iron containing Dust and Mud in Ansteel[J]. Ironmaking, 2007(3): 54 - 57.
- [29] 王玮, 孟令和. 除尘灰综合利用技术的开发与应用[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(2): 23 - 26.
WANG Wei, MENG Linghe. Development and Application of Comprehensive Utilization Technology for Dust Removal and Ash [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2011, 29(2): 23 - 26.
- [30] 贾继华, 韩宏亮, 段东平, 等. 高炉瓦斯灰综合回收利用及再资源化的研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(5): 33 - 37.
JIA Jihua, HAN Hongliang, DUAN Dongping, et al. Research on Comprehensive Recycling of Blast Furnace Dusts [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(5): 33 - 37.
- [31] 贾元正. 含锌高炉瓦斯灰基础特性与高效脱锌的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
JIA Yuanzheng. Investigations On The Fundamental Characteristics And Efficient Dezincification of Zn-Bearing Blast Furnace Dust[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.

Study on extraction of potassium, zinc and lead from blast furnace gas ash of Baotou Steel

LUO Guoli¹, JIA Zhongshuai¹, SHI Peiyang²

(1. Baotou Steel Group Mining Research Institute Co. Ltd., Baotou 014000, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 011000, China)

Abstract: Blast furnace gas ash is one of the main solid emissions from steel companies, rich in valuable elements and a valuable secondary resource. Due to the different raw materials of various enterprises, the composition of blast furnace gas ash is complex and has its own characteristics, with major elements intermingled. A single treatment process cannot meet the treatment requirements of blast furnace gas ash. This article aims to address the high content of K, Zn, and Pb in the blast furnace gas ash of Baotou Steel, and based on the analysis of the composition and phase of the raw materials, uses a water washing-potassium extraction-carbothermic reduction-dilute acid leaching process to extract and separate K, Zn, and Pb. The following main conclusions are drawn. The zinc and lead in the gas ash mainly exist in the form of oxides, while the potassium and sodium elements mainly exist in the form of chloride and sulfate salts. Various elements are intermingled and combined, resulting in a complex structure; The optimal process parameters for extracting potassium by water washing are a water washing time of 20 minutes, a temperature of 90 °C, and a liquid-solid ratio of 10:1. Under these conditions, the potassium dissolution rate can reach 84.4%. The remaining potassium is solidified in aluminum silicate structures formed by doping multiple elements and cannot be dissolved; The optimal experimental conditions for carbothermic reduction of lead and zinc enrichment are 8% carbon content, 1 400 °C reduction temperature, and 3 h reduction time. Under these conditions, the zinc content in the reduction slag decreases from 3.61% to below 0.005%, and the lead content decreases from 1.28% to below 0.005%. The removal rate is above 90%; The lead-rich zinc powder was leached with 10% dilute sulfuric acid, and the zinc was dissolved and separated in the form of sulfate, resulting in a insoluble residue rich in elemental lead with a lead content of 77.22%. In actual production, chlorine gas can be used to dry waste sulfuric acid instead of 10% sulfuric acid in this process flow, which not only improves the environmental protection of the process, but also realizes the resourceful reuse of waste sulfuric acid.

Key words: blast furnace gas ash; lead and zinc recovery; washing for potassium extraction; carbothermal reduction; dilute acid leaching; utilization of waste acid