

文章编号:1674-2869(2019)01-0035-05

# 烧结机头烟灰资源化利用的研究进展

张湘鹤<sup>1</sup>,吕先贺<sup>1</sup>,叶鹏<sup>1</sup>,兰国梁<sup>2</sup>,汪铁林<sup>1</sup>,王存文<sup>1</sup>,吴再坤<sup>\*1</sup>

1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205

2. 湖北省缘达化工工程有限公司,湖北 武汉 430074

**摘要:**为促进资源的高效循环利用,将烧结烟灰作为二次资源,从中提取有价值元素的研究备受关注。分析了近年来国内外在烧结烟灰上的研究成果,对烧结灰生产氯化钾、硫酸钾等钾盐产品以及回收其中的铁、锌、铅等有价值元素的相关工艺路线进行了总结,并提出了通过水提钾、钠,再与铁矿混合还原焙烧,后经磁选提铁、酸碱浸出提锌、铅、银等有价值金属的资源回收路线,为开发高效环保的烧结烟灰综合利用技术和提高钢铁行业固废的经济价值提供了理论基础。

**关键词:**烟灰;资源化利用;金属;回收

**中图分类号:** X789 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.01.005

## Progress in Resources Utilization of Sintering Dust

ZHANG Xianghe<sup>1</sup>, LÜ Xianhe<sup>1</sup>, YE Peng<sup>1</sup>, LAN Guoliang<sup>2</sup>, WANG Tielin<sup>1</sup>,  
WANG Cunwen<sup>1</sup>, WU Zaikun<sup>\*1</sup>

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Hubei Province Yuanda Chemical Engineering Co., Ltd, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The study on extracting available elements from the sintering dust as secondary resources has been attracted much attention in recycled utilization of resources. We analyzed the recent research on sintering dust from home and abroad, and summarized the process routes for the production of potassium salt products such as potassium chloride and potassium sulfate from sintered dust and the recovery of valuable elements such as iron, zinc and lead. We also proposed a resource recovery route for sintering dust, firstly extracting potassium and sodium with water and reduction roasting with iron ore, and then extracting iron by magnetic separation technology, finally extracting zinc, lead, silver and other valuable metals by acid and alkali leaching technology. This paper provides a theoretical basis for the development of efficient, environmentally friendly and comprehensive utilization technology of sintering dust and improving the economic value of solid waste in the steel industry.

**Keywords:** dust; resources utilization; metal; recovery

钢铁工业是重要的原材料工业之一,也是能源消耗以及污染物排放的主要领域之一<sup>[1-2]</sup>。钢铁冶金烧结机头电除尘烟灰(以下简称烧结灰)是在钢铁工业铁矿石烧结过程中通过烧结机头烟气电

除尘器所捕集的粉尘<sup>[2-5]</sup>,通常含有钾、钠、锌、铜、铅、氯等元素。若将烧结灰作为二次原料直接返回烧结循环使用,随着其中的碱金属元素钾、钠的富集,极易腐蚀高炉壁,影响高炉的使用寿命和钢

收稿日期:2017-11-12

基金项目:湖北省重大技术创新专项(2018ACA156);武汉工程大学大学生校长基金(2016006)

作者简介:张湘鹤,本科。E-mail:1121134287@qq.com

\*通讯作者:吴再坤,博士,讲师。Email:wuzk@wit.edu.cn。

引文格式:张湘鹤,吕先贺,叶鹏,等. 烧结机头烟灰资源化利用的研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(1):35-39,45.

铁的生产质量,同时还会降低烧结电除尘器的除尘效率和操作稳定性,增大装置的运行能耗,造成排放烟气中粉尘浓度超标,污染环境等一系列问题<sup>[2, 4-11]</sup>。所以即使烧结灰中含有大量的铁,也不宜直接循环使用。但是,烧结灰的堆放处理需要占用大量的土地,浪费了大量的人力、财力,且里面含有的可溶性盐,随着水渗透还会污染环境,造成土质盐碱化和地表水卤化,对生态环境造成很大的危害<sup>[11-16]</sup>。

烧结灰中含有大量的金属元素,如钾、钠、铁、锌、铅等,金属元素的种类及含量主要取决于烧结原料、燃烧工艺和除尘电场的组成情况等因素<sup>[16-22]</sup>。根据相关文献报道<sup>[20-26]</sup>,烧结灰中的钾主要以KCl的形式存在,钾的含量高达20%~30%,是制备钾盐的良好原料。目前,生产钾肥的原料主要来源于可溶性钾盐资源,我国是一个钾资源贫乏的国家,可溶性钾矿资源储量少,分布不平衡<sup>[1-3, 27-30]</sup>。因此,为了缓解可溶性钾盐资源短缺的矛盾,利用烧结灰作为新资源,对固体废渣进行综合利用,提取其中的钾作为生产钾肥的原料,同时回收利用其它金属,不仅能减少对环境的危害,还能变废为宝,促进了资源的高效循环利用<sup>[4]</sup>,同时,又能提高资源的利用率,增加企业的经济效益。

近年来,国内外对烧结灰的资源化利用开发日益重视,在回收钾、锌、铅、铁等金属的技术研究上取得了较大的进展<sup>[25-26, 31-32]</sup>,从理论和实践上为提高资源利用率创造了基础。本文对近年来国内外资源化利用烧结灰的研究成果进行了总结,提出建立系统的回收技术,综合利用烧结灰提取各种有价元素,为合理利用烧结烟灰中的有用成分提供了一种新思路。

## 1 金属的回收利用

### 1.1 钾盐提取

国内钾资源主要以卤水钾矿为主,其中固体钾盐质量分数低,仅有2%左右,且伴生有钠、镁、硼、锂等金属盐<sup>[33]</sup>。因此,传统钾肥制备过程复杂、成本高,且难以满足国内工农业发展需求,开发烧结烟灰提钾技术不但有利于缓解国内钾资源紧张的趋势,而且可以实现资源循环利用,已经成为近年来的研究热点。

张福利等<sup>[34]</sup>研究了从烧结灰中提取氯化钾的工艺。该工艺过程为:水洗脱钾-沉降分离-硫化钠除杂-分步结晶。通过实验,获得了最优的工艺条件:固-液比1:1,温度90℃,搅拌速度500 r/min。

待悬浮液分离后,以硫化钠为沉淀剂除去水洗分离液体系中的重金属离子,从而达到溶液净化的目的。最后,将溶液蒸发浓缩,分步结晶,结晶母液可以循环脱钾。该工艺氯化钾的回收率以及产品的纯度均可达90%以上。在唐山已成功投产一套年处理烧结灰10 000 t的氯化钾生产示范装置。

李志锋等<sup>[17]</sup>对烧结灰中氯化钾的提取进行了研究。该工艺路线,主要包括药剂浮选、水力重选、减压蒸发浓缩、结晶等工序。在磁选-浮选-重选选铁后的循环水中加入适量的甲酰胺,于80℃下回流搅拌,充分反应后,将溶液减压浓缩至质量分数50%,在常温下冷却结晶,最后进行固液分离,滤液进入蒸馏塔回收甲酰胺。获得KCl的纯度达93%左右,氯化钾回收率在80%左右。但浮选工艺较复杂,操控不便,且在浮选过程中加入的药剂成本较高。

张梅等<sup>[35]</sup>研究了利用烧结灰制取高质量的氯化钾,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工艺。烧结灰水洗脱钾后,在固液分离所得的脱钾液中加入沉淀剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、脱色剂活性炭,除去钙、镁、铁、铜等离子;利用氯化钾和氯化钠在水中溶解度随温度变化规律的差异,采用真空浓缩-常温冷却结晶的方法回收KCl,母液还可以继续制成融雪剂。结晶冷却所得产品中KCl含量和回收率分别达97.24%和65.25%。采用物理吸附法在去除重金属离子的同时还会对钾离子产生中等吸附,降低钾的回收率。纯化脱色后的固体还可以进一步处理,副产其他金属富矿,直接填埋,易污染环境,也不利于可持续发展。

刘宪等<sup>[36]</sup>研究了利用烧结灰制备硫酸钾的工艺。研究了烧结灰的理化性质和水洗脱钾时固液比、温度、搅拌时间、搅拌速度对脱钾率的影响。在溶液中加入一定量的硫酸和十六烷基溴化铵,提高烧结灰在水中的分散性,采用在固-液比为1:4、温度30℃、搅拌转速200 r/min、浸泡60 min的条件对烧结灰进行水洗脱钾,发现烧结灰中钾的浸出率可达98.70%。水洗脱钾溶液经 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 除杂、活性炭脱色净化、硫酸铵复分解反应、两步蒸发结晶可分别制得工业级硫酸钾、农用硫酸钾和氯化钾铵复合肥,钾的总回收率可达95.54%。

### 1.2 重金属回收

烧结烟灰成分复杂,除了含有钾和铁等碱土和黑色金属外,还含有铜、锌、铅和银等有色金属,充分回收烟灰中的稀有金属实现资源循环利用已

经成为今后冶金行业的一大趋势,国内外已经做了大量的相关研究。Miki等<sup>[37-38]</sup>分别采用氯化铵和氢氧化钠对电炉粉尘中的锌进行选择性的浸出,通过实验得到了最佳的温度、反应时间、氯化铵和氢氧化钠浓度等工艺条件。Ruiz等<sup>[39]</sup>用碳酸铵溶液处理炼钢烟尘回收其中的锌,再用锌粉置换出其中的重金属元素,将溶液蒸发后所得到的碳酸锌沉淀煅烧,可以得到高纯度的氧化锌。Bruckard等<sup>[40]</sup>报道了从烟灰中回收锌的方法,即先用水洗脱除去其中可溶性的氯化物,再经过磁选,回收的锌可用于锌冶金厂作为高品位锌矿使用。Oustadakis等<sup>[41-42]</sup>对电弧炉粉尘的形态结构进行了表征,提出了用硫酸浸取其中的锌,用统计分析法优化实验条件,并采用电化学的方法对溶液净化提纯,结果表明,锌的回收率可达到80%。Orhan<sup>[43]</sup>提出了一种在碱性介质中回收炼钢粉尘中锌和铅的方法,经过除杂纯化,其回收率分别为85%和90%。

Chang等<sup>[44]</sup>研究了利用酸性硫脲溶液从烧结灰中浸出金属银,对比超声波浸出与常规浸出发现,在超声波强化浸出的情况下不但可以提高浸出速率,而且银的回收率可以达到95%,远高于常规浸出的89%。吴滨等<sup>[45]</sup>在对烧结灰的理化性质分析的基础上,提出了氨水浸取烧结灰中银、铜、锌等贵金属元素的新工艺路线,以回收有价资源为目的,通过实验得到最佳的浸提工艺条件。同时,采用以烧结机头除尘灰为原料,以氯化浸提的方式,经水浸、两级梯度磁选、氯化浸提、碳酸盐沉淀可制备碳酸铅粗品,然后过滤沉淀,经洗涤、干燥、焙烧可制得一氧化铅产品<sup>[18]</sup>。

1.3 金属铁回收

烧结烟灰含有大量的铁元素,如果能将其中的铁进行回收利用,不但可以提高钢铁厂的钢铁收率,还可以变废为宝,减少环境污染源。通常情况下,可利用烟灰中的碳做还原剂,将其与铁矿混合后将烟灰和铁矿中的铁还原出来<sup>[46-47]</sup>。Hu等<sup>[48]</sup>将高炉烟灰与钛磁铁矿混合在一起还原焙烧,充分利用了烟灰中的碳去还原烟灰和钛磁铁矿中的铁,大大提高了矿石的利用率,通过对焙烧产物进行两级碾磨和两级磁选可以获得还原铁粉。Rath等<sup>[49]</sup>将含铁32%(质量分数)的烟灰和47.2%(质量分数)的条带状铁矿以一定的比例(烟灰质量分数占40%)混合后,在850℃时并不采用其它还原剂直接焙烧90 min,在低密度磁选分离之后,经还原焙烧工艺可产生含铁63%的铁矿石,且铁的回收

率达到了68%。然而,该方法易造成高炉内有害杂质的恶性循环及富集,且容易造成烧结矿质量的波动,不利于烧结质量的提高。目前,各钢铁企业正逐渐对此类方法进行技术改进。

同时,对于烟灰中铁的回收还可以采用BRS法,即将碳加入到烟灰中经冷固结压块后,利用钢铁渣的显热将其熔融还原为粒状铁,然后采用热焖罐法处理设备和磁选机将粒铁与钢渣分离,回收铁资源<sup>[50]</sup>。除此之外,还可以采用选冶技术将烟灰进行梯度磁选除去其中的Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、ZnO等金属氧化物,得到铁含量较高的铁精矿<sup>[51]</sup>。湿法技术回收铁近来也发展较快,主要采用酸、碱和铵盐等溶液来浸出分离烟灰中的有色金属,得到含铁高的浸出液,然后再进行铁元素的回收利用。

2 活性炭制备

烧结烟灰中含有大量的碳元素,如果能回收利用,不但可以降低固废量,还能提升炼钢的经济效益。Yehia等<sup>[52]</sup>采用浮选的工艺对埃及钢铁公司的烟灰进行处理,获得了纯度高达99%的碳粉。Zhao等<sup>[53]</sup>用气固反应模型、随机孔模型和体积模型证实了烟灰中的碳质材料主要来自于焦炭粉和集尘器,且这些碳质材料由于没有规整晶体结构和高的孔隙率而具有较高活性。魏娜<sup>[54]</sup>研究了以烧结灰中的炭粉为原料制备活性炭的工艺技术,比较了不同活化工艺因素对活性炭孔隙结构及吸附性能的影响,并得到最佳工艺,结果表明化学活化法制得的活性炭有较高的比表面积和较强的吸附能力。

3 总结与展望

综上所述,现阶段国内外在烧结烟灰中主要元素的综合利用方面已经取得了较大的研究进展,但烧结烟灰来源不同对其成分有较大的影响,一些稀有金属的含量还不高,从而给烟灰的合理利用带来了较大困难,目前有关烧结烟灰的研究与工业利用还存在以下问题需要进一步改进:

1)缺乏系统的解决方案,研究者更多地将烧结灰作为一种固体废弃物简单处理,并局限于对单一金属资源的利用,缺乏对全部有价元素进行综合考虑。

2)分离技术还有待改进,特别是一些稀有元素的分离,由于含量低,分离成本较高,难以实现工业化。

以环保和资源利用两方面为出发点,结合以



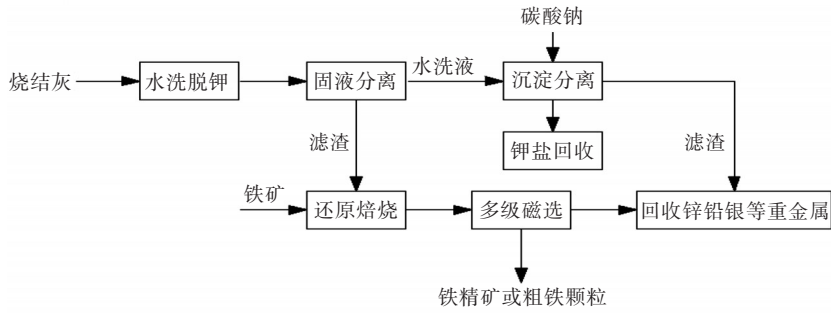


图1 烧结灰的综合利用

Fig.1 Comprehensive utilization of sintering dust

上相关文献,本文提出烧结烟灰中元素综合利用方案,如图1所示,建立资源再生利用系统,实现回收烧结灰中多种有价值资源。当前在回收钾方面已经基本可以实现工业化,今后应以发展新型稀有金属分离技术为重点,降低生产成本,才能在处理烟灰固废的同时获得较好的经济效益。

参考文献

[1] 康凌晨,张垒,张大华,等. 烧结机头电除尘灰的处理与应用[J]. 工业安全与环保,2015,41(3):41-43.

[2] 汪家铭. 利用冶金烧结电除尘灰生产氯化钾新技术[J]. 化工矿物与加工,2013(7):46-47.

[3] PENG C, GUO Z C, ZHANG F L. Existing state of potassium chloride in agglomerated sintering dust and its water leaching kinetics [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21 (8) : 1847-1854.

[4] 蒋新民. 钢铁厂烧结机头电除尘灰综合利用[D]. 湘潭:湘潭大学,2010.

[5] TANG H H, SUN W, HAN H S. A novel method for comprehensive utilization of sintering dust [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12):4192-4200.

[6] ZHAN G, GUO Z C. Water leaching kinetics and recovery of potassium salt from sintering dust [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12):3770-3779.

[7] DAS B, PRAKASH S, REDDY P S R , et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries [J]. Resources Conservation & Recycling, 2007, 50(1):40-57.

[8] SHEN H, FORSSBERG E. An overview of recovery of metals from slags [J]. Waste Management, 2003, 23: 933-949.

[9] YI H, XU G P , CHENG H G , et al. An overview of utilization of steel slag [J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 791-801.

[10] PENG C, GUO Z C, ZHANG F L. Discovery of

potassium chloride in the sintering dust by chemical and physical characterization [J]. The Iron and Steel Institute of Japan, 2008, 48(10):1398-1403.

[11] ZHAN G, GUO Z C. Preparation of potassium salt with joint production of spherical calcium carbonate from sintering dust [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2):628-639.

[12] PENG C, ZHANG F L, GUO Z C. Separation and recovery of potassium chloride from sintering dust of iron making works [J]. The Iron and Steel Institute of Japan, 2009, 49(5):735-742.

[13] RABAH M A, El-Sayed A S. Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37:23-32.

[14] XIA D K, PICKLES C A. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(1): 79-94.

[15] JHA M K, KUMAR V, SINGH R J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2001, 33(1):1-22.

[16] DUTRA A J B, PAIVA P R P, TAVARES L M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust [J]. Minerals Engineering, 2006, 19 (5) : 478-485.

[17] 李志峰,林七女,董晓春,等. 烧结机头除尘灰生产氯化钾的应用研究[J]. 中国资源综合利用,2010, 28(2):13-15.

[18] 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.

[19] YANG S F, ZHAO M J, LI J S, et al. Removal of zinc and lead from blast furnace dust in a fluidized-bed roaster [J]. Journal of Sustainable metallurgy, 2017 (3):441-449

[20] LANZERSTORFER C. Application of air classification for improved recycling of sinter plant dust [J]. Resources Conservation and Recycling, 2015, 94: 66-71.

[21] PENG C, GUO Z C, ZHANG F L. Existing state of

potassium chloride in agglomerated sintering dust and its water leaching kinetics [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1847-1854

[22] CHA J S, PARK S H, JUNG S C, et al. Production and utilization of biochar[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 40:1-15.

[23] SALIHOGLU G, PINARLI V, SALIHOGLU N K, et al. Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 85:190-197

[24] KELEBEK S, YÖRÜK S, DAVIS B. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching [J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 285-291

[25] LIN X L, PENG Z W, YAN J X , et al. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 149: 1079-1100.

[26] HAVLÍK T, SOUZA B V, BERNARDES A M. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135 (1/2/3):311-318.

[27] 张晓卫. 世界钾肥市场对我国钾肥供求关系的影响及对策[J]. 化工矿物与加工,2006(3):1-4.

[28] 亓昭英,段盛青,刘富昌,等. 我国钾肥生产供应现状与发展预测[J]. 磷肥与复肥,2012,27(6):1-3.

[29] 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.

[30] ZHAN G, GUO Z C. Basic properties of sintering dust from iron and steel plant and potassium recovery[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25 (6) : 1226-1234.

[31] CARRANZA F, ROMERO R, MAZUELOS A, et al. Recovery of Zn from acid mine water and electric arc furnace dust in an integrated process [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 165:175-183.

[32] TANG H H, SUN W, HAN H S. A novel method for comprehensive utilization of sintering dust [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25:4192-4200.

[33] 王孝峰. 我国与世界钾资源及开发利用现状[J]. 磷肥与复肥, 2005,20(1):10-13.

[34] 张福利,彭翠,郭占成. 烧结电除尘灰提取氯化钾实验研究[J]. 环境工程,2009,27(8):337-340.

[35] 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.

[36] 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.

[37] MIKI T, CHAIRAKSA-FUJIMOTO R, MARUYAMA K, et al. Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 90-96.

[38] CHAIRAKSA-FUJIMOTO R, MARUYAMA K, MIKI T, 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.

[39] RUIZ O, CLEMENTE C, ALONSO M, et al. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1):33-36.

[40] BRUCKARD W J, DAVEY K J, RODOPOULOS T, et al. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking bag house dusts [J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 75 (1):1-20.

[41] OUSTADAKIS P, TSAKIRIDIS P E, KATSIAP I A, et al. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179 (1/2/3):1-7.

[42] TSAKIRIDIS P E, OUSTADAKIS P, KATSIAP I A, et al. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II Downstream processing and zinc recovery by electrowinning [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179 (1/2/3) : 8-14.

[43] ORHAN G. Leaching and cementation of heavy metals from electronic arc furnace dust in alkaline medium [J]. Hydrometallurgy, 2005, 78(3/4):236-245.

[44] CHANG J, ZHANG E-D, ZHANG L B , et al. A comparison of ultrasound-augmented and conventional leaching of silver from sintering dust using acidic thiourea[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, (34):222-231 .

[45] 吴滨. 烧结机头电除尘灰中银、铜、锌等有价值元素的回收[D]. 湘潭:湘潭大学,2014.

[46] LANZERSTORFER C, BAMBERGER-STRASSMAYR B, PILZ K. Recycling of blast furnace dust in the iron ore sintering process: investigation of coke breeze substitution and the influence on off-gas emissions [J]. ISIJ International, 2015, 55 (4):758-764.