



钢铁厂烧结机头灰中铅的 配位浸出行为与综合回收

王晨宇, 邓志敢, 李兴彬, 魏 昶, 孙 朴, 世仙果, 李旻廷

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 针对钢铁厂烧结机头灰中富含铅、铁、碳、钾、氯等多种有价元素的特点, 根据氯离子与铅配位的特性, 采用配位浸出的方式实现铅与铁、碳等元素的选择性分离回收。SEM-EDS、XRD 等研究分析表明, 烧结机头灰中铅主要以絮状的 KPb_2Cl_5 等物相吸附于铁氧化合物、硅铝酸盐和碳颗粒表面, 铁主要以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 物相存在。实验考察了溶液 pH 值、温度、氯离子浓度、浸出时间和液固比等因素对铅浸出率的影响。研究表明, 在溶液 pH 值为 3.0, 浸出温度为 80 °C, 氯离子浓度为 6 mol/L, 液固比(mL/g)为 10:1, 浸出时间为 2 h 的优化条件下, 烧结机头灰中铅化合物与氯发生配位溶解反应生成 PbCl_i^{2-i} ($i=1\sim4$) 等易溶解的络合离子, 实现铅的浸出, 铅浸出率为 95.7%; 而烧结机头灰中对钢铁冶炼有用的铁、碳、硅、铝等元素不被浸出, 富集在浸出渣中, 较好地实现了选择性浸出。浸出液中的铅经冷却结晶、洗涤纯化后, 获得纯度为 99% 的氯化铅产品。

关键词: 烧结机头灰; 配位浸出; 资源化利用; 铅回收

文章编号: 1004-0609(2020)-02-0421-10

中图分类号: TF803

文献标志码: A

我国钢铁工业生产主要为高炉炼铁-转炉炼钢长流程, 烧结矿约占高炉炉料的 70%~75%, 而烧结过程中烧结机头灰的产生量约占烧结矿总量的 0.2%~0.3%。全国每年产出的烧结机头灰约有 150 万 t。因此烧结除尘灰的资源化利用和无害化处理具有重要的环保效益和经济价值^[1-3]。

铁矿石中含有少量的伴生铅, 烧结过程中的铅以氯化铅、铅蒸汽等多种形态挥发进入烧结烟气中, 再经电除尘器捕获, 得到烧结机头除尘灰。此外, 铁矿石中含有的钾、钠等碱金属, 氯等卤族元素在烧结过程中部分挥发进入烟气中, 经收尘进入烧结机头灰中。因此, 烧结机头灰含有铅、钾和钠等对高炉炼铁有害的杂质元素, 以及含有大量铁、碳、硅、钙、铝等对钢铁冶炼有用的元素^[4-7]。烧结机头灰直接返回烧结系统进行配料循环利用将会造成铅、氯、钾、钠等元素不断富集, 导致高炉使用寿命缩短、除尘器除尘效率降低等多种不利影响^[8]。其中, 铅的循环富集会增加高炉冶炼铅负荷, 引起高炉炉况波动和生产不稳定。虽然, 对于高炉炼铁, 铅是有害元素, 但是从资源角

度分析, 铅是宝贵的有价资源。传统的堆存或填埋处理会造成重金属污染及资源浪费^[9-10]。因此, 开发从烧结机头灰中选择性分离回收铅等有害杂质元素, 并实现铁、碳等对钢铁冶炼有用元素的资源化循环利用具有重要的意义。

目前, 烧结机头灰回收有价元素的方法主要分为火法工艺和湿法工艺两种。火法工艺采用的主要方法有回转窑法、转底炉法等工艺, 通过高温还原, 将烧结机头灰中的铅、锌、氯等易挥发的元素挥发进入烟气, 经收尘后富集在烟尘中; 铁、硅、铝、钙等对高炉炼铁有用的元素赋存于残渣中, 作为炼铁的原料使用; 从而实现铅等有害杂质元素的分离及铁等有用元素的综合回收^[11-15]。火法工艺具有原料适应性强, 技术成熟, 处理量大等优点, 但其存在投资大、能耗高、对于铅含量较高的物料处理较为困难, 铅回收率低等不足。相对于火法工艺, 湿法工艺处理烧结机头灰具有反应温度低、能耗低、无有害粉尘污染等优点。唐卫军等^[16]、蒋新民等^[17]采取水洗-磁选法脱除烧结机头灰中的碱金属, 处理后的富铁物料可以直接返回烧

基金项目: 国家重点研发计划固废资源化专项(2018YFC1900402); 国家自然科学基金资助项目(51564030, 51664029, 51664030); 云南省应用基础研究计划项目(2016FB097)

收稿日期: 2019-03-13; **修订日期:** 2019-06-24

通信作者: 李兴彬, 教授, 博士; 电话: 0871-65188819; E-mail: lixingbin2011@126.com

结系统进行配料。TANG 等^[7]采取湿润球磨和硫化浮选相结合的方法对烧结机头灰中的有价元素进行了分离,铅和铁的回收率分别达 89.6%和 88.6%。吴滨等^[18]研究了氨络合浸取烧结机头灰中的银、铜和锌等元素,再逐步分离回收金属元素的工艺路线,银、铜和锌的总回收率分别达到 71.2%、60.4%和 56.7%。虽然,针对烧结机头灰做了大量的研究,但主要集中在分离回收碱金属、铜、锌等元素,对于如何分离、回收烧结机头灰中铅的相关研究报道较少。

在水溶液中,铅可以和氯离子形成配位数不同的络合离子进入溶液以实现高效浸出,通过控制反应条件,铁、碳、硅、铝等对钢铁冶炼有用的元素不被浸出。因而,配位浸出方法具有选择性强、清洁高效、节能环保等优点,在处理含铅二次资源中具有广阔的应用前景^[19-21]。本文以钢铁厂烧结机头灰为研究对象,采用酸性氯盐溶液体系选择性配位浸出烧结机头灰中的铅,并将浸出液中的铅制备为氯化铅产品。碱金属、氯等易于溶解元素可以与铅同步浸出,得到高效分离。脱除铅、碱金属和氯等有害杂质的浸出渣可以作为钢铁冶炼的原料在钢铁企业内部循环再利用。彻底消除烧结机头灰循环再利用过程中铅、碱金属和氯等有害杂质元素带来的危害,实现铅等杂质元素与铁、碳、硅、铝等多种有价金属元素的选择性分离与综合回收。

1 实验

1.1 实验原料

采用 ICP-MS 对云南省某钢铁企业提供的烧结机头灰进行化学成分分析,结果于表 1 所示。

表 1 烧结机头灰主要成分分析

Table 1 Analysis results of main chemical components of sintering dust (mass fraction, %)

Fe	Pb	Cl	K	Na	C	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
28.5	22.4	7.5	2.8	0.3	2.7	7.7	2.9	1.0

由表 1 可知,烧结机头灰中,铅含量达到 22.4%,氯含量为 7.5%,铁含量为 28.5%,其他主要元素为钾、碳、钙、硅、铝等。

采用激光粒度仪对烧结机头灰进行粒度分析,结果如图 1 所示,粒度分析结果显示烧结机头灰粒径小

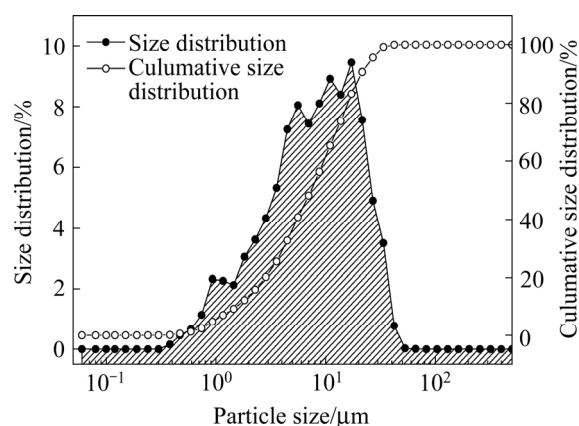


图 1 烧结机头灰粒度分析

Fig. 1 Size distribution of sintering dust

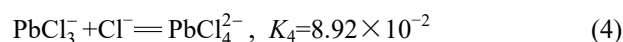
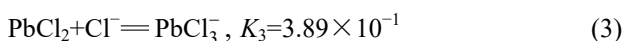
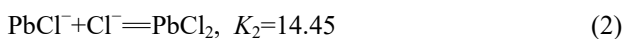
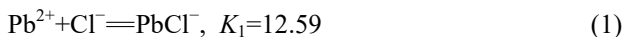
且分布比较集中,主要分布在 0.47~66.2 μm 之间,体积平均直径为 9.63 μm。

采用场发射扫描电子显微镜-能谱仪(FESEM-EDS)和 X 射线衍射(XRD)进一步分析烧结机头灰中颗粒形貌、元素分布和物相组成,结果如图 2 和 3 所示。

由图 2 可知,烧结机头灰中颗粒呈多孔球形和絮状颗粒。点扫描能谱分析结果表明,颗粒表面主要由铅、氯、铁、钾等元素组成,结合 XRD 分析(见图 3)结果可知,铅主要以 KPb_2Cl_5 形式存在,铁主要以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 物相存在,其中以絮状物的形式存在的 KPb_2Cl_5 等含氯化物粘附在铁氧化物、碳颗粒以及硅铝酸盐颗粒的表面。为铅的配位浸出提供了较好的动力学基础条件。

1.2 实验原理

在 $\text{Pb-Cl-H}_2\text{O}$ 体系中,当溶液中氯离子过量时,在一定反应温度条件下,溶液中的 Pb^{2+} 先与 Cl^- 作用形成 PbCl_2 ,再继续与 Cl^- 反应生成可溶解的络合离子 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 等不同物相的络合离子^[22]。在一定温度和酸度的条件下,铅化合物被溶解进入溶液,浸出过程主要的化学反应如下:



通过计算及阅读文献^[23],分别得到 $\text{Fe-Cl-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{Pb-Cl-H}_2\text{O}$ 体系的 ϕ -pH 图,如图 4 和 5 所示。根据图 4 和 5 所示, Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等化合物在 pH 值较高的区域范围内不溶解,而铅在 $\text{pH} < 7$ 的范围

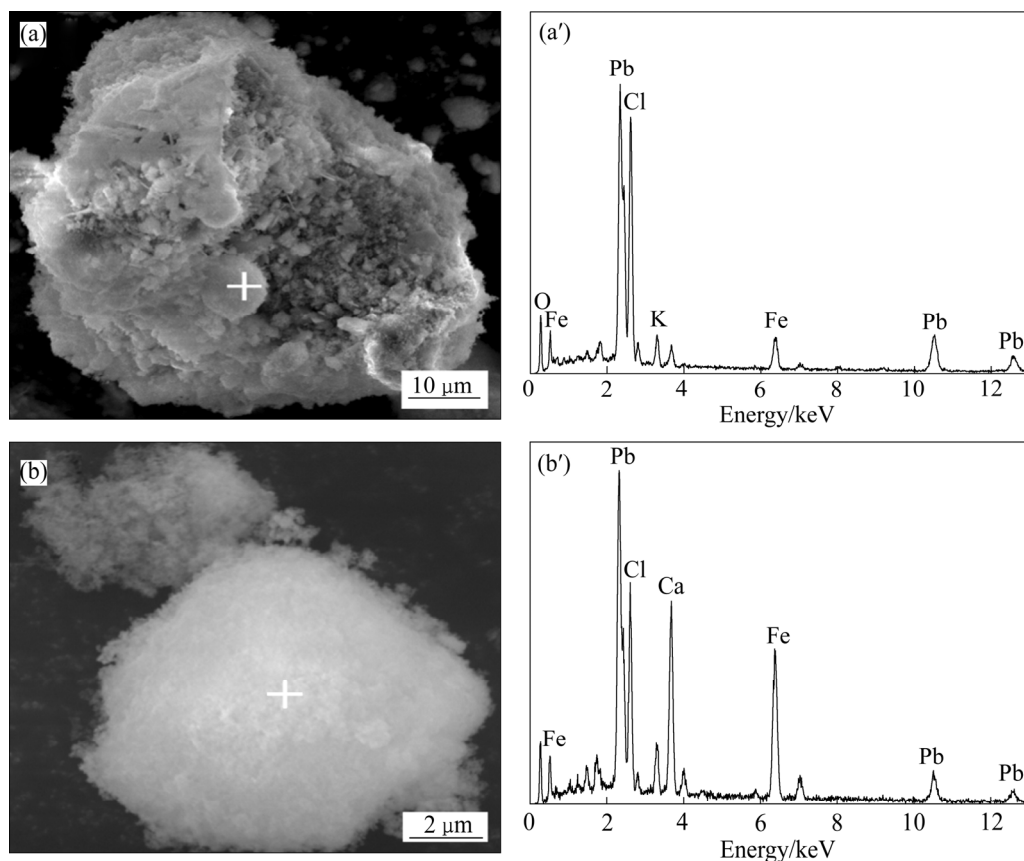


图 2 烧结机头灰 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 2 SEM images((a), (b)) and EDS patterns((a'), (b')) of sintering dust

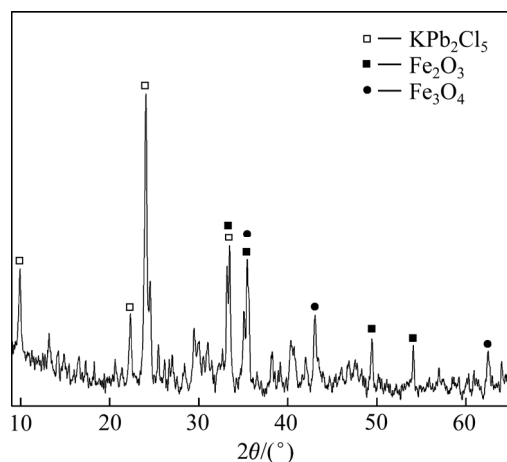
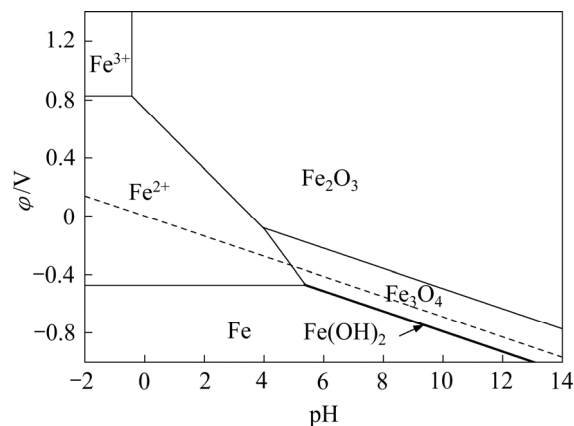


图 3 烧结机头灰的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of sintering dust

内, 以络合离子、可溶铅离子等形态被溶解。因此, 为了实现铅的选择性配位浸出, 反应体系应该尽量维持在铅离子、铅络合物可溶解的 pH 值范围内、以及铁氧化物稳定存在的区域, 即控制 pH 值在 3~6 之间, 既有利于铅的溶解, 又有利于抑制铁化合物的浸出, 达到选择性浸出的目的。

图 4 Fe-Cl-H₂O 系 φ-pH 优势区图Fig. 4 φ-pH dominant area map of Fe-Cl-H₂O system (348.15 K)

1.3 实验方法及设备

采用 500 mL 三口烧瓶作为反应容器, 采用 HH-S24s 数显恒温水浴锅(金坛市大地自动化仪器厂)控制反应温度的变化范围 ± 0.5 °C。称量一定的烧结机头灰并量取氯化铵溶液加入三口烧瓶中, 调节搅拌转速为 400r/min, 采用盐酸控制矿浆的 pH 值。反应结

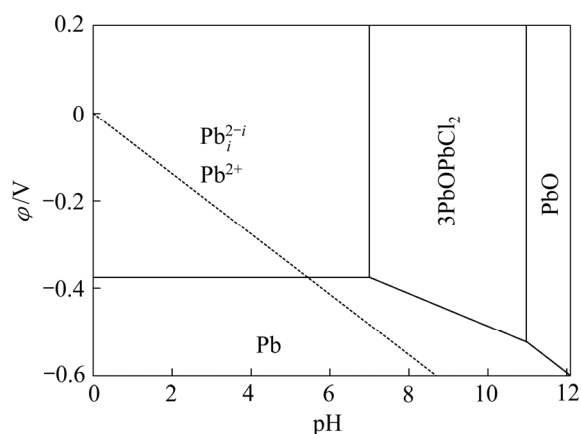
图5 Pb-Cl-H₂O系 φ-pH 优势区图

Fig. 5 φ-pH dominant area map of Pb-Cl-H₂O system (348.15 K)

束后,取矿浆采用旋片真空泵(2XZ-2型,浙江台州求精真空泵有限公司)趁热抽滤,滤液经冷却结晶制备氯化铅;滤渣经等体积去离子水洗涤抽滤后,在101-I型电热鼓风干燥箱内恒温干燥(温度55℃)12 h后,制样送化验分析。

1.4 分析方法

采用ICP-MS仪器和滴定法对烧结机头灰浸出渣和浸出液中铅、铁的含量进行检测。为了减少化验分析误差对实验结果的影响,铅的浸出率以浸出渣计算,铁的浸出率以浸出液计算,公式如下:

$$\eta_{\text{Pb}} = 1 - \frac{m_2 \times w_2}{m_1 \times w_1} \times 100\% \quad (5)$$

$$\eta_{\text{Fe}} = \frac{\rho \times V}{m_1 \times w_3} \times 100\% \quad (6)$$

式中: η_{Pb} 为铅的浸出率; η_{Fe} 为铁的浸出率; m_1 为原料质量; m_2 为浸出渣质量; w_1 为铅在原料中质量分数; w_2 为铅在浸出渣中质量分数; w_3 铁在原料中质量分数; ρ 为浸出液中铁离子的质量浓度; V 为浸出液体积。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对铅浸出率的影响

在浸出温度 80℃, 氯离子浓度 6 mol/L, 浸出时间 3 h, 液固比(mL/g)10:1, 搅拌速度 400 r/min 的条件下, 考察不同溶液 pH 值对铅、铁浸出率的影响, 实验结果如图 6 所示。

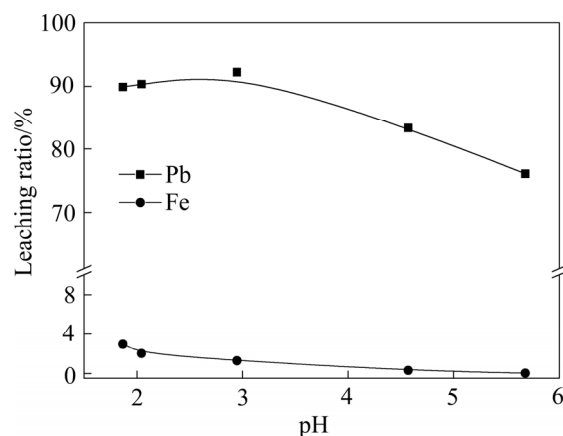


图6 溶液 pH 值对铅和铁浸出率的影响

Fig. 6 Effect of pH on leaching ratio of lead and iron

从图 6 可知, 溶液 pH 值对铅的浸出率有较大的影响, 铅的浸出率随 pH 值的升高而减小。当溶液的 pH 值为 1.8 时, 铅的浸出率为 89.9%, 随着 pH 值升高至 3.0 时, 铅的浸出率升高至 92.2%; 随着 pH 值的继续升高, 铅的浸出率明显减小。当 pH 值升高至 5.6 时, 铅的浸出率减小至 76.1%。在试验研究 pH 值范围内, 铁的浸出率一直保持较低范围。当溶液 pH 值为 1.8 时, 铁的浸出率为 3%; 当溶液 pH 值升高至 2.9 时, 铁的浸出率降低至 1.3%; 当 pH 值达到 5.6 时, 铁的浸出率仅为 0.02%。研究结果表明溶液 pH 值降低, 铁的浸出率相应的升高。这是由于溶液 pH 值降低, 会使烧结机头灰中的铁氧化物被溶解, 增加铁的溶解量。因此, 为了获得较好的铅浸出效果, 同时抑制铁的浸出率, 达到选择性浸出铅的目的, 选择溶液 pH 值为 3.0 比较合适。

2.2 氯离子浓度对铅浸出率的影响

在溶液 pH 值为 3.0, 浸出温度 80℃, 浸出时间 3 h, 液固比 10:1, 搅拌速度 400 r/min 的条件下, 考察不同氯离子浓度对铅浸出率的影响, 实验结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 氯离子浓度对铅的浸出率有较明显的影响。当氯离子浓度从 2 mol/L 增大到 6 mol/L 时, 铅的浸出率从 56.4% 增大到 93.3%。这是由于当温度和离子强度一定时, 氯化铅的浓度溶度积 K_{sp} 为常数, 当氯离子浓度增加至使 $[\text{Pb}^{2+}]$ 和 $[\text{Cl}^-]^2$ 的乘积小于 K_{sp} 时, 氯化铅与浸出体系中的氯离子形成络合物, 铅溶解进入浸出液中^[23], 所以溶液中的氯离子浓度的增加有利于铅的选择性配位浸出。

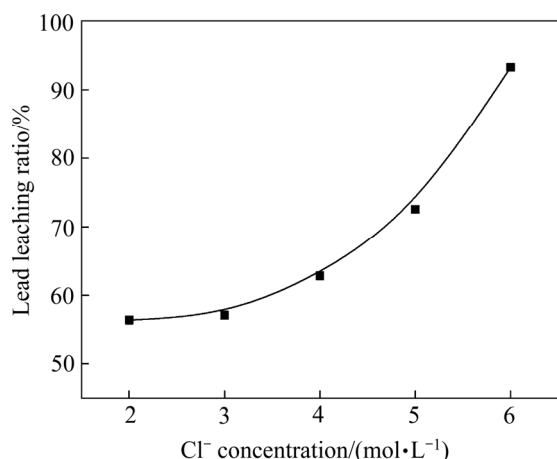


图7 氯离子浓度对铅浸出率的影响

Fig. 7 Effect of Cl⁻ concentration on leaching ratio of lead

2.3 浸出温度对铅浸出率的影响

在溶液 pH 值 3.0、氯离子浓度 6 mol/L、浸出时间 3 h、液固比 10:1、搅拌速度 400 r/min 的条件下, 考察不同浸出温度对铅浸出率的影响, 实验结果如图 8 所示。

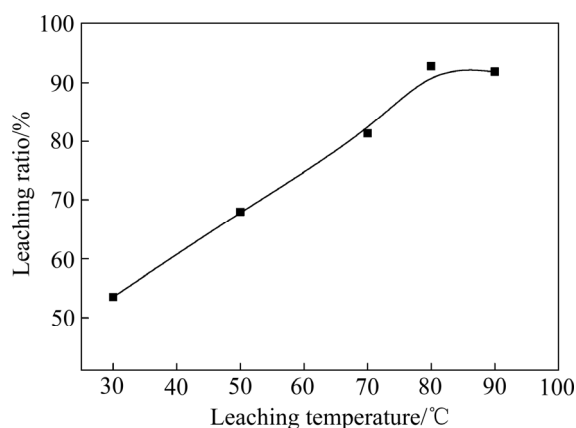


图8 温度对铅浸出率的影响

Fig. 8 Effect of temperature on leaching ratio of lead

由图 8 可知, 浸出温度对铅的浸出率的影响明显, 随着浸出温度升高, 铅的浸出率增大。当温度为 30 °C 时, 铅的浸出率达到 53.5%; 当温度达到 80 °C 时, 铅的浸出率达到 92.8%, 继续升高温度, 浸出率逐渐趋于平缓。这是由于随着温度的升高, 络合反应平衡常数增大, 促进络合离子生成反应的进行, 且当温度大于 75 °C 时, 溶液中存在氯化铅络合离子最大配位数会形成 $PbCl_5^{3-}$, 增加铅氯化物的溶解度^[19, 23]; 同时, 铅的浸出反应为固-液两相反应, 升高温度会增大反应物活性, 有利于提高反应速率, 缩短反应所需时间; 同时浸出温度过高会加大能耗, 因此, 综合考虑浸出

率和能耗等因素, 浸出温度选择为 80 °C。

2.4 液固比对铅浸出率的影响

在溶液 pH 值 3.0、浸出温度 80 °C、氯离子浓度 6 mol/L、时间 3 h、搅拌速度 400 r/min 的条件下, 考察不同浸出液固比对铅浸出率的影响, 实验结果如图 9 所示。

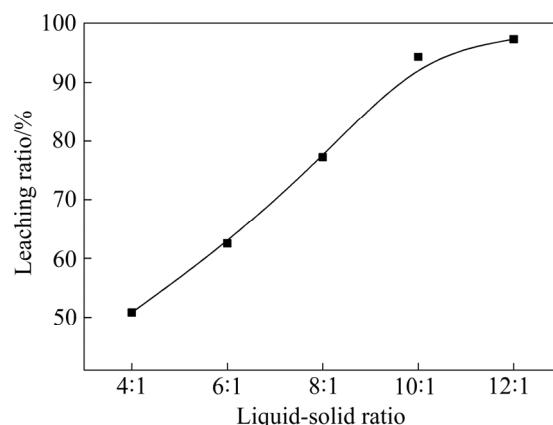


图9 液固比对铅浸出率的影响

Fig. 9 Effect of liquid-solid ratio on leaching ratio of lead

由图 9 可知, 铅的浸出率随着液固比的升高而增大, 当液固比为 4:1 时, 铅的浸出率仅为 50%; 当液固比增加到 10:1 时, 铅的浸出率达到 94.3%; 当液固比达到 12:1 时, 铅的浸出率增加至 97%。增大液固比至 10:1 可增加溶液体系中参与反应的氯离子总量, 有利于铅的配位溶出, 从而提高铅的浸出率。但液固比过大, 会降低浸出液中铅的浓度, 不利于后续铅的回收。因此, 综合考虑铅的浸出率和浸出液中铅的浓度, 选择液固比为 10:1。

2.5 浸出时间对铅浸出率的影响

在溶液 pH 值为 3.0、浸出温度 80 °C、氯离子浓度 6 mol/L、液固比 10:1、搅拌速度 400 r/min 的条件下, 考察不同反应时间对铅浸出率的影响, 实验结果如图 10 所示。

由图 10 可知, 随着反应时间的增加, 铅的浸出率逐渐增大, 当反应时间从 0.5 h 延长到 2 h 时, 铅的浸出率明显增加, 继续延长浸出时间至 2 h, 铅的浸出率趋于稳定; 超过 3 h 后, 铅的浸出率略有下降。这是由于长时间的持续加热使得浸出体系中水分蒸发, 导致溶液中的氯化铅部分结晶析出, 造成铅的浸出率下降。

从烧结机头灰中选择性配位浸出铅的工艺流程图如图 11 所示。通过上述研究确定烧结机头灰浸出过程

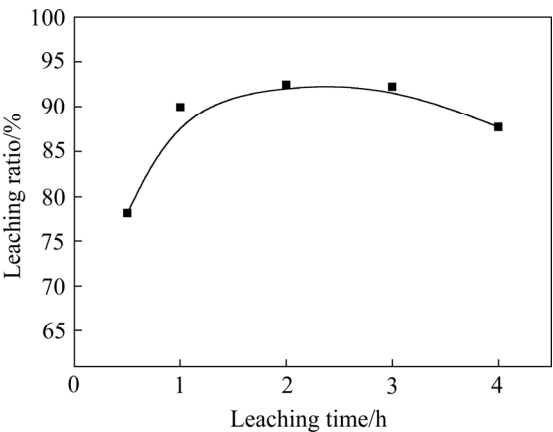


图 10 反应时间对铅浸出率的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on leaching ratio of lead

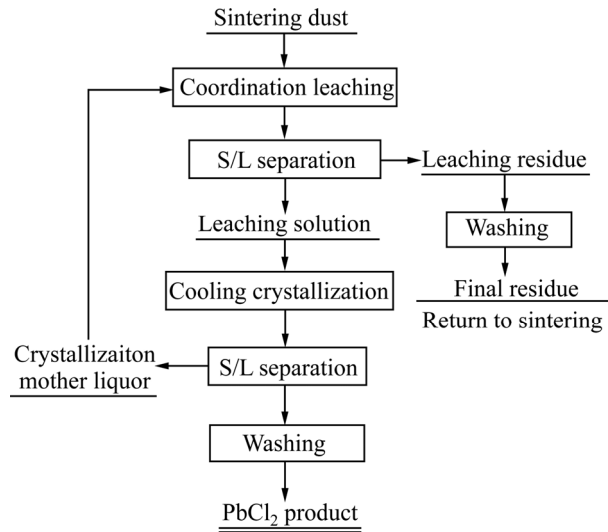


图 11 烧结机头灰配位浸出回收氯化铅的工艺流程图

Fig. 11 Flow sheet for selective coordination leaching of sintering dust for recovery of PbCl_2

最优条件如下：溶液 pH 值为 3.0，浸出温度 80 ℃，氯离子浓度 6 mol/L，液固比 10:1 mL/g，浸出时间 2 h，搅拌速度 400 r/min。在最优条件下进行综合验证试验，对所得浸出渣进行元素分析，结果列于表 2。

由表 2 可知，浸出过程中烧结机头灰中的铅被溶出，浸出反应结束后，铅的含量由原料中的 22.4% 下降为浸出渣中的 1.8%，铅的浸出率为 95.7%。浸出过

表 2 浸出渣的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of leach residue (mass fraction, %)

Fe	Pb	Cl	K	Na	C	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
52.6	1.8	0.1	0.1	0.1	5.0	9.5	5.2	1.7

程中铁、碳、铝、硅等组分不被浸出，在浸出渣中得到富集，其中铁、碳、氧化钙、二氧化硅和氧化铝分别由原料中的 28.5%、2.7%、7.7%、2.9% 和 1.0% 分别富集至浸出渣中的 52.6%、5.0%、9.5%、5.2% 和 1.7%。根据浸出渣中各组分的含量可计算出其浸出率，结果如图 12 所示。各组分的浸出率结果表明，烧结机头灰中的对钢铁冶炼有害的铅、氯、钾等元素的浸出率均大于 90%，钠的浸出率为 84%，对钢铁冶炼有害的杂质元素脱除率高。而对钢铁冶炼有用的铁、硅、铝等元素浸出率均小于 5%，且在浸出渣中得到有效富集，可以作为炼铁的原料配入钢铁冶炼流程循环使用，实现了铅等对钢铁中有害杂质元素的选择性浸出。

对浸出渣进行粒度分析，结果如图 13 所示。浸出渣的粒度结果分析表明，浸出渣的粒径主要分布在 0.38~27 μm 之间，体积平均直径为 3.59 μm。与原料相比，浸出渣平均粒径减小，比表面积增大，表明浸出过程将颗粒表面可溶解的化合物溶解，脱除了烧结

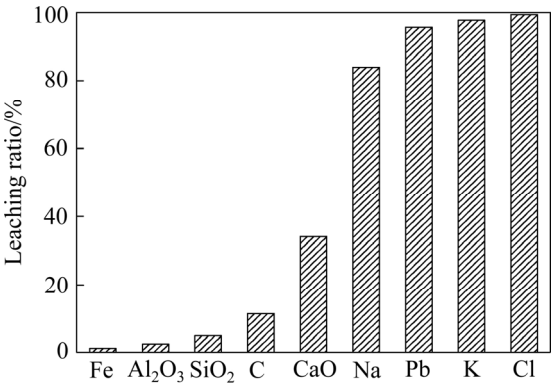


图 12 烧结机头灰中主要元素的浸出率分析

Fig. 12 Analysis of leaching ratio of main elements in sintering dust

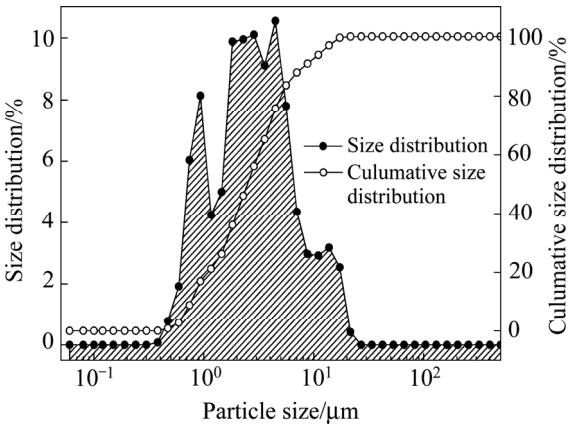


图 13 浸出渣粒度分析

Fig. 13 Size distribution of two stage leaching residue

机头灰中可溶解的杂质组分, 减小颗粒粒径。

烧结机头灰浸出渣的 XRD 物相分析和 FESEM-EDS 检测结果如图 14 和 15 所示。由图 14 可以看出, 浸出渣中主要物相为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 表明铁的氧化物不被溶解, 而原料中的 KPb_2Cl_5 特征峰消失, 表明烧结机头灰中铅化合物基本被溶出。FESEM-EDS 检测分析结果可知, 浸出渣中的固体颗粒表面致密光滑, 形状较为规则。与原料颗粒形貌对比发现, 原料颗粒表面覆盖的絮状铅-氯等化合物消失, 进一步证实了烧结机头灰中覆盖在铁、铝、硅等化合物表面的可溶解的化合物, 如铅、钾、钠、氯等被溶解浸出。对浸出后的颗粒采用 EDS 分析发现, 浸出渣中固体颗粒主要元素组成为铁、氧、硅、碳等难溶解的化合物。表明配位浸出过程具有较好的选择性浸出效果。

烧结机头灰经浸出后所得浸出液中含铅浓度较高, 采用冷却结晶的方法将过滤后的浸出液冷却至 $5\text{ }^\circ\text{C}$, 结晶时间 12 h, 将所得的结晶产物再采用 pH 值为 3.0 的酸性溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下洗涤 2 次, 过滤烘干得到氯化铅产品。对氯化铅产品进行 XRD 分析和纯

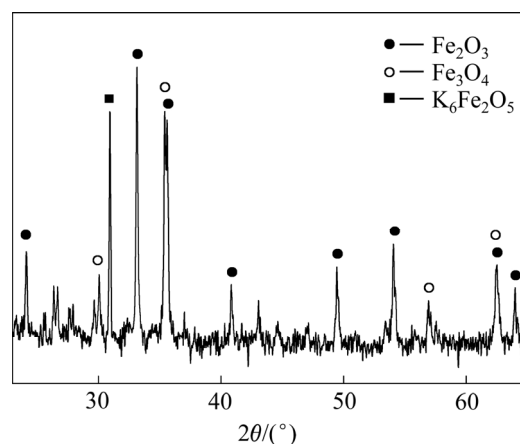


图 14 浸出渣的 XRD 谱

Fig. 14 XRD pattern of two stage leaching residue

度检测分析(见图 16), 结果表明: 氯化铅产品中的主要物相为 PbCl_2 , 氯化铅纯度达到 99.0%。分离氯化铅后的结晶母液主要为氯化钾、氯化钠等富含氯配位体的溶液, 可以返回浸出过程循环使用。

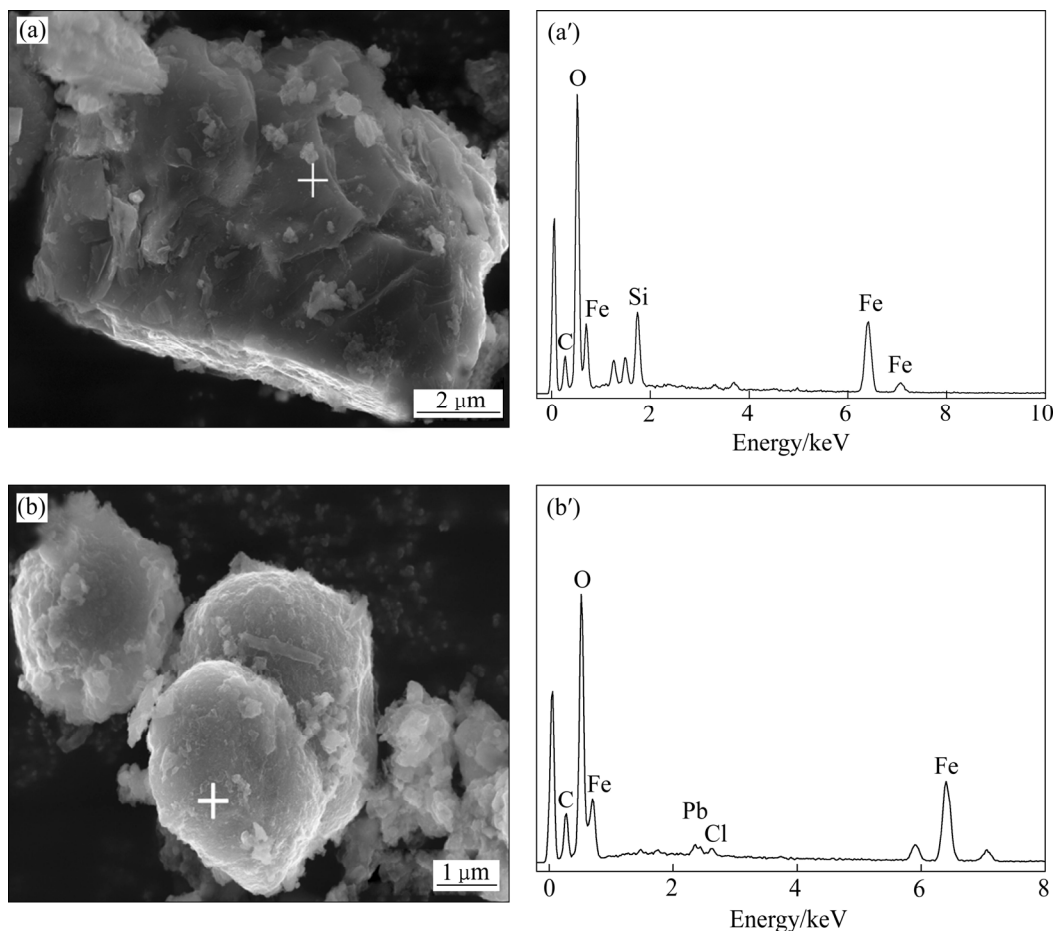


图 15 浸出渣 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 15 SEM images((a), (b) and EDS patterns((a'), (b')) of two stage leaching residue

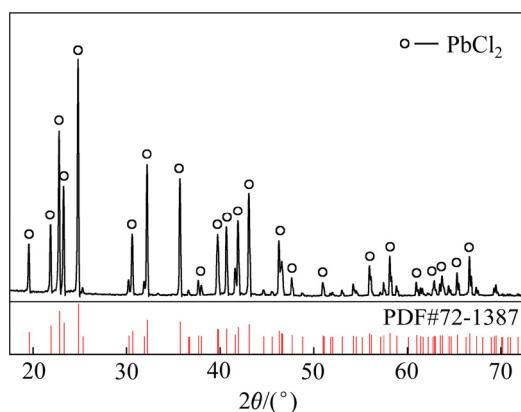


图 16 氯化铅结晶产物的 XRD 谱

Fig. 16 XRD pattern of PbCl_2 crystallization

3 结论

1) 经 XRD 和 FESEM-EDS 分析, 烧结机头灰中铁主要以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 物相存在, 铅主要以絮状的 KPb_2Cl_5 等物相吸附于铁氧化物、碳颗粒或硅铝酸盐的颗粒表面。铅的赋存状态为选择性配位浸出提供了较好的动力学条件。

2) 采用配位浸出的方法将原料中的铅和氯转化为易溶解的铅氯络合离子, 在溶液 pH 值为 3.0, 浸出温度为 80 °C, 氯离子浓度为 6 mol/L, 浸出时间为 2 h, 液固比(mL/g)为 10:1, 搅拌速度为 400 r/min 的最佳条件下, 铅的浸出率达到 95.7%。对钢铁冶炼有害的钾、氯等杂质元素浸出率大于 95%, 而对钢铁冶炼有用的铁、硅、铝等元素浸出率均小于 5%, 并在浸出渣中得到有效富集, 实现了选择性浸出。

3) 烧结机头灰经配位浸出后得到的含铅浸出液, 经过冷却结晶、洗涤纯化后, 得到氯化铅含量为 99.0% 的氯化铅产品, 实现了铅的资源化利用。

REFERENCES

[1] 郭玉华, 马忠民, 王东锋, 卜素维, 周永平. 烧结除尘灰资源化利用新进展[J]. 烧结球团, 2014, 39(1): 56–59.
GUO Yu-hua, MA Zhong-min, WANG Dong-feng, BU Su-wei, ZHOU Yong-ping. New progress in resources utilization of sintering dust[J]. Sintering and Pelletizing, 2014, 39(1): 56–59.

[2] 康凌晨, 张 垒, 张大华, 黄建阳, 薛改凤. 烧结机头电除尘灰的处理与利用[J]. 工业安全与环保, 2015(3): 41–43.
KANG Ling-chen, ZHANG Lei, ZHANG Da-hua, HUANG

Jian-yang, XUE Gai-feng. Treatment and utility of the electrostatic precipitator dust of the sintering machine[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2015(3): 41–43.

[3] 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.

LIU Xian. Experimental study on preparation of lead oxide with dust from electrostatic precipitator of sinter machine feed end[J]. Sintering and Pelletizing, 2012, 37(4): 71–74.

[4] 廖洪强, 包向军, 余广伟, 韩 庆. 钢铁冶金含铁尘泥高效循环利用技术思路与工艺集成[J]. 冶金环境保护, 2007(6): 17–20.

LIAO Hong-qiang, BAO Xiang-jun, YU Guang-wei, HAN Qing. The technology integration of recycling in high efficiency[J]. Environmental Protection In Metallurgical Industry, 2007(6): 17–20.

[5] ZHAN Guang, GUO Zhan-cheng. Basic properties of sintering dust from iron and steel plant and potassium recovery[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6): 1226–1234.

[6] PENG Cui, GUO Zhan-cheng, ZHANG Fu-li. 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.

[7] TANG Hong-hu, SUN Wei, HAN Hai-sheng. A novel method for comprehensive utilization of sintering dust[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4192–4200.

[8] ARIES E, ANDERSON D R, FISHER R, FRAY T A, HEMFREY D. PCDD/F and “Dioxin-like” PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK[J]. Chemosphere, 2006, 65(9): 1470–1480.

[9] 彭 兵, 汪 亮, 龚 敏. 湖北省某钢铁厂工业区及周边铅污染调查[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(1): 20–23.

PENG Bing, WANG Liang, GONG Min. Contamination survey of Pb around an steel industrial area in Hubei[J]. Safety and Environmental Engineering, 2007, 14(1): 20–23.

[10] WANG T S, ANDERSON D R, THOMPSON D, CLENCH M, FISHER R. Studies into the formation of dioxins in the sintering process used in the iron and steel industry. 1. Characterisation of isomer profiles in particulate and gaseous emissions[J]. Chemosphere, 2003, 51(7): 585–594.

[11] PENG Cui, GUO Zhan-cheng, ZHANG Fu-li. Discovery of potassium chloride in the sintering dust by chemical and physical characterization[J]. ISIJ International, 2008, 48(10):

- 1398–1403.
- [12] 高金涛,李士琦,张延玲,张颜庭,陈培钰,钱刚.低温分离、富集冶金粉尘中的Zn[J].中国有色金属学报,2012,22(9):2692–2698.
- GAO Jin-tao, LI Shi-qi, ZHANG Yan-ling, ZHANG Yan-ting, CHEN Pei-yu, QIAN Gang. Separating and enriching zinc from metallurgical dust at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2692–2698.
- [13] 徐春阳,周军民,徐文婧.回转窑处理高炉瓦斯灰的生产试验和分析[J].中国冶金,2015,25(11):61–66.
- XU Chun-yang, ZHOU Jun-min, XU Wen-jing. Production experiments and analysis on blast furnace gas ash treatment with rotary kiln[J]. China Metallurgy, 2015, 25(11): 61–66.
- [14] 何环宇,陈振红,崔一芳,王杰奇.含锌冶金尘泥还原烟气沉积特性[J].钢铁,2015,50(12):80–84.
- HE Huan-yu, CHEN Zhen-hong, CUI Yi-fang, WANG Jie-qi. Sediment of flus gas in direct reduction treated by zinc-bearing metallurgical dust[J]. Iron and Steel, 2015, 50(12): 80–84.
- [15] 许海川,周和敏,齐渊洪,谢国海.转底炉处理钢厂固废工艺的工业化及其生产实践[J].钢铁,2012,47(3):89–93.
- XU Hai-chuan, ZHOU He-min, QI Yuan-hong, XIE Guo-hai. Engineering and productive practice on rotary hearth furnace for steel dust and sludge[J]. Iron and Steel, 2012, 47(3): 89–93.
- [16] 唐卫军,张德国,武国平,孙刚.烧结机头电除尘灰资源化利用技术[J].现代矿业,2017,33(9):188–191.
- TANG Wei-jun, ZHANG De-guo, WU Guo-ping, SUN Gang. Utilization technology of electric dust removal ash of sintering head[J]. Modern Mining, 2017, 33(9): 188–191.
- [17] 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.
- JIANG Xin-min. Comprehensive utilization of sintering ESP dust from iron and steel company[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2010.
- [18] 吴滨,张梅,付志刚,杨水莲,王威燕,杨运泉.钢铁冶金烧结除尘灰中银、铜、锌的浸提回收工艺研究[J].稀有金属,2015,39(12):1108–1114.
- WU Bin, ZHANG Mei, FU Zhi-gang, YANG Shui-lian, WANG Wei-yan, YANG Yun-quan. Recovery of silver, copper and zinc in sintering filtrated dust from iron and steel metallurgical process[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(12): 1108–1114.
- [19] 郑蒂基.铅氯络合离子生成反应的平衡常数[J].中南矿冶学院学报,1981,12(4):10–15.
- ZHENG Di-ji. Equilibrium constants for the formation reactions of lead(II)-chloro complexes[J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1981, 12(4): 10–15.
- [20] 张亚莉,于先进,李小斌.氧化锌贫矿提锌渣中铅和银的氯盐一步浸出[J].中国有色金属学报,2012,22(1):296–303.
- ZHANG Ya-li, YU Xian-jin, LI Xiao-bin. Leaching of silver and lead by chloride simultaneously from residue after zinc extraction of low-grade zinc oxide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 296–303.
- [21] 杨利姣,陈南春,钟夏平,解庆林,高军,郎耀秀,刘长淼,吴照洋.NaCl-HCl体系浸出铅渣中铅的动力学分析[J].中国有色金属学报,2015,25(6):1705–1712.
- YANG Li-jiao, CHEN Nan-chun, ZHONG Xia-ping, XIE Qing-lin, GAO Jun, LANG Yao-xiu, LIU Chang-miao, WU Zhao-yang. Kinetics analysis of leaching lead from lead residue in NaCl-HCl solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1705–1712.
- [22] FARAHMAND F, MORADKHANI D, SAFARZADEH M S, RASHCHI F. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(3): 316–324.
- [23] 郑蒂基,傅崇说.关于铅-氯离子-水系在高离子强度及升温条件下的平衡研究[J].中南矿冶学院学报,1981,12(4):1–9.
- ZHENG Di-ji, FU Chong-yue. Equilibrium study on the lead-chloride ion-water system at high ionic strength and elevated temperatures[J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1981, 12(4): 1–9.

Coordination leaching behaviors of lead from sintering dust of steel plants

WANG Chen-yu, DENG Zhi-gan, LI Xing-bin¹, WEI Chang, SUN Pu, SHI Xian-guo, LI Min-ting

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: According to the features of the sintering dust with various valuable elements, a selective coordination leaching process realizing the selective separation and recovery of lead was studied. The SEM-EDS and XRD analysis results show that lead is absorbed on the surface of iron oxide compounds, aluminosilicate and carbon grain exist in sintering dust in the form of flocculent KPb_2Cl_5 , and iron mainly exists in the form of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 . The effects of pH value, leaching temperature, Cl^- concentration, leaching time and liquid-to-solid (L/S) on the leaching ratio of lead were investigated. The results show that, under the optimal conditions such as the pH value of 3.0, leaching temperature of 80 °C, Cl^- concentration of 6mol/L, liquid-solid ratio of 10:1 and leaching time of 2 h, the lead compounds such as KPb_2Cl_5 are adsorbed on the surface of iron oxide compounds, and the aluminosilicate and carbon grains react with chlorine to form soluble complexes such as PbCl_i^{2-i} ($i=1-4$). The leaching ratio of lead is up to 95.7%. The selective coordination leaching process is achieved. Iron, carbon, silicon and aluminum, which are useful for iron and steel smelting, are enriched in leaching residue, while lead is leached and dissolved in the leaching solution. The lead in the leaching solution is crystallized by cooling crystallizing, washing and purification, the lead chloride product with purity of 99% is obtained.

Key words: sintering dust; coordination leaching; resource utilization; lead recycling

Foundation item: Project(2018YFC1900402) supported by the National Key Research and Development Plan for Solid Waste Recycling, China; Projects(51564030, 51664029, 51664030) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2016FB097) supported by the Applied Basic Research of Yunnan Province, China

Received date: 2019-03-13; **Accepted date:** 2019-06-24

Corresponding author: LI Xing-bin; Tel: +86-871-65188819; E-mail: lixingbin2011@126.com

(编辑 何学锋)