



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114044528 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 15

(21) 申请号 202111576881.8

(22) 申请日 2021.12.22

(71) 申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘 27号

(72) 发明人 杨运泉 杨涛 乔治强 李文松 李正科 王威燕 黄艳平 仵奎 王婉茹 刘文英

(74) 专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普通合伙) 43108

代理人 冷玉萍

(51) Int. Cl.

C01D 3/14 (2006.01)

C01D 3/18 (2006.01)

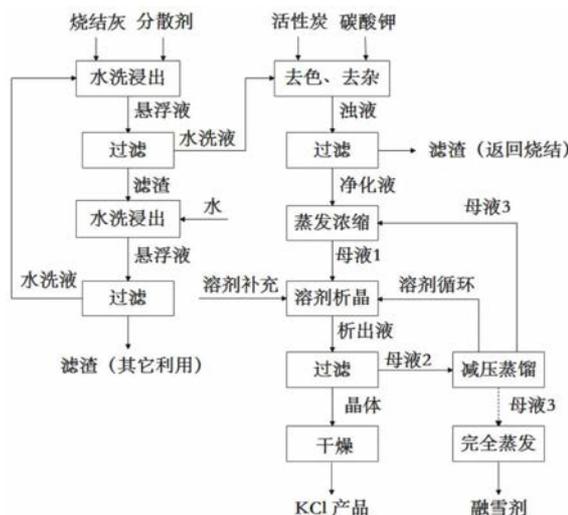
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法

(57) 摘要

本发明公开一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法。本发明以钢铁冶金过程产生的含氯化钾盐的烧结灰为原料,对其进行二级连续逆流水洗,再对水洗悬浮液进行过滤分离,弃去滤渣,滤液经活性炭去色、碳酸钾沉淀去杂和固液分离,然后对净化液进行蒸发浓缩,再加入有机溶剂使溶液中氯化钾产生晶析,静置、过滤,滤渣经干燥得到高纯氯化钾产品,滤液经减压蒸馏回收有机溶剂,补充后循环用于晶析过程,减压蒸馏的剩余母液循环用于蒸发浓缩或直接蒸发制备融雪剂产品氯化钠。本发明在实现回收烧结灰中氯化钾产品和副产工业融雪剂的同时,还能使有机溶剂得到有效回收和循环利用,显著降低氯化钾产品的生产成本,提高其生产过程的经济性。



1. 一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

(1) 烧结灰水洗:采用两级连续逆流水洗方式,向烧结灰中加入工业水并加入分散剂进行搅拌,然后对悬浮液进行过滤,得到滤液和残渣;

(2) 滤液净化:向步骤(1)所得的滤液中同时加入活性炭和碳酸钾在搅拌条件下进行吸附脱色和沉淀去杂,然后静置,经固液分离后得到净化液与沉淀残渣;

(3) 净化液浓缩:将步骤(2)得到的净化液进行蒸发浓缩,当净化液蒸发浓缩至其中氯化钾浓度达到250g/L以上时,停止蒸发操作,得到一次母液;

(4) 溶剂析晶:向步骤(3)得到的一次母液中加入有机溶剂在搅拌条件下进行溶剂析晶,然后静置、冷却到室温,过滤,滤液为二次母液,滤渣经干燥即得到氯化钾产品。

2. 根据权利要求1所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,还包括步骤(4)后的有机溶剂的回收:对步骤(4)过滤所得二次母液进行减压蒸馏,回收所得有机溶剂经补充后循环用于步骤(3),所得的三次母液循环回用于步骤(3),或当三次母液中氯化钠达到200g/L时,将其完全蒸发生产融雪剂产品氯化钠。

3. 根据权利要求1或2所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,步骤(1)中,烧结灰按照质量分数计的成分如下:K 10~20%、Na 2~5%、Ca 2~5%、Mg 0.1~0.5%、Pb 0~0.1%、余量为其它水不溶物;所述烧结灰的粒径为0.1~800 μ m。

4. 根据权利要求1或2所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,步骤(1)中,水洗时,两级的温度均为20~35 $^{\circ}$ C,固液质量比均为1:(3~6),搅拌转速均为80~200r/min,搅拌时间均为10~20min;所述分散剂在第一级水洗时加入,所述分散剂为十二烷基苯磺酸钠,用量为烧结灰质量的0.06~0.10%。

5. 根据权利要求1或2所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,所述步骤(2)中,活性炭的加入量为烧结灰质量的0.3~0.5%,碳酸钾的加入量为烧结灰质量的2.5~5.0%。

6. 根据权利要求1所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,步骤(2)中,脱色和去杂过程的搅拌转速为80~200r/min,搅拌时间为10~30min。

7. 根据权利要求1或2所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,步骤(2)中,脱色和去杂后,用稀盐酸调节水洗液的pH值在7~7.50。

8. 根据权利要求1或2所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述蒸发浓缩在蒸发器中进行。

9. 根据权利要求1或2所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,步骤(4)中,一次母液与有机溶剂的体积比为1:(1~3),所述有机溶剂为甲醇或乙醇;搅拌转速为60~120r/min、搅拌时间为10~30min,静置过程时间为40~100min、温度为室温。

10. 根据权利要求9所述的从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,其特征在于,所述甲醇的质量分数为95%以上,所述乙醇的质量分数为85%以上;所述有机溶剂的回收中,回收的甲醇溶液质量分数要求达到95%以上,或回收的乙醇溶液质量分数要求达到85%以上。

一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工和有机溶剂析晶领域,具体涉及一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾方法。

背景技术

[0002] 根据世界钢铁协会数据显示,2020年全球粗钢产量达到18.78亿吨,而中国的钢铁产量位居全球第一,粗钢产量约为10.65亿吨。铁矿石烧结是钢铁冶金生产过程的重要环节,也是钢铁生产过程烟气、粉尘排放量最大的工序,该工序排放的粉尘量占到了整个钢铁生产粉尘量的40%以上。目前,铁矿石烧结过程中排放的粉尘主要是采用烧结机头电除尘器进行捕集。这类粉尘常被称为钢铁冶金烧结机头电除尘灰或简称烧结灰。烧结灰中除主要含有氧化铁和工业焦炭粉外,通常还含有大量的碱金属、重金属等其他杂质金属元素化合物,如钾、钠、铁、锌、铅的氯化物或氧化物等,其中的杂质金属元素种类及含量主要取决于烧结原料来源、烧结工艺条件和除尘电场工艺参数等因素。根据实际测定和相关文献报道,烧结灰中的钾元素主要以氯化钾的形式存在,其钾元素的含量高达20%~30%,是制备钾盐的良好原料。

[0003] 目前,烧结灰的传统处理方式主要有三种:堆放填埋、外售和直接返回烧结利用。其中,堆放填埋易形成二次扬尘并造成土壤盐碱化和污染地下/地表水等严重污染环境;外售则未实现固废中铁、炭资源的循环利用,经济效益差,且易形成二次污染和钢铁企业潜在环保连带责任风险;烧结灰直接反复配入烧结原料矿用作钢铁冶金炉料的资源化回收利用方法,虽然可使其中的铁、炭资源得到充分利用,但同时会造成其中的部分碱金属、重金属以及贵金属杂质元素的逐步富集,从而导致高炉炉壁发生侵蚀、结瘤现象,危害高炉的使用寿命和安全生产,同时,烧结灰中的氯化物还会使高炉煤气管路系统发生化学腐蚀进而腐蚀、堵塞管阀,影响钢铁生产的正常运行,此外,还会造成烧结电除尘器的除尘效率和操作稳定性降低,排放烟气中粉尘浓度超标和除尘装置运行能耗增大等问题。因此,对烧结灰进行除杂并使其中有价金属元素得到回收和资源化利用,具有重要工业实际意义和价值。

[0004] 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。目前,我国生产钾肥的原料主要是依靠可溶性钾盐资源。因此,为了缓解钾盐资源短缺的矛盾,利用含钾烧结灰作为钾矿产品新原料,对含钾烧结灰固体废渣进行综合利用,以提取其中的钾元素作为生产钾盐产品的新原料,同时回收利用其中的其它有价金属元素,不仅能减少烧结灰利用过程的环境污染问题,还能变废为宝,促进资源的高效循环利用,同时,又能提高企业生产的经济效益。

[0005] 目前,我国从钢铁冶金烧结电除尘灰中回收氯化钾主要采用水洗浸出—沉降分离—硫化钠除杂—分步结晶和浮选—重选—减压蒸发—浓缩结晶两种工艺。第一种工艺所得的氯化钾产品收率低,分步结晶工艺长赘,且因未对水洗脱钾液进行脱色处理,结晶产品含有微量铁、铜等显色化合物,导致产品外观质量较差;第二种工艺中的减压蒸发过程,水

份蒸发量大,能耗高,导致产品的生产成本高,同时,一步浓缩结晶也难以保障产品的纯度达到相关产品的质量要求。

发明内容

[0006] 针对现有从烧结灰中回收钾元素并制成氯化钾产品在技术时存在的不足,本发明提供一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾方法,以烧结灰为原料,采用溶剂析晶法分离和回收其中的氯化钾,其目的在于能够在短流程、低能耗和低成本条件下,实现高纯度氯化钾产品的高效回收和有机溶剂的循环利用,同时还可副产工业融雪剂产品氯化钠。

[0007] 本发明所提供的一种从钢铁冶金烧结灰中溶剂析晶分离回收氯化钾的方法,具体包括以下步骤:

[0008] (1) 烧结灰水洗:采用两级连续逆流水洗方式,向烧结灰中加入工业水并加入分散剂进行搅拌,然后对悬浮液进行过滤,得到滤液和残渣;

[0009] (2) 滤液净化:向步骤(1)所得的滤液中同时加入活性炭和碳酸钾在搅拌条件下进行吸附脱色和沉淀去杂,然后静置,经固液分离后得到净化液与沉淀残渣;

[0010] (3) 净化液浓缩:将步骤(2)得到的净化液进行蒸发浓缩,当净化液蒸发浓缩至其中氯化钾浓度达到250g/L以上时,停止蒸发操作,得到一次母液;

[0011] (4) 溶剂析晶:向步骤(3)得到的一次母液中加入有机溶剂在搅拌条件下进行溶剂析晶,然后静置、冷却到室温,过滤,滤液为二次母液,滤渣经干燥即得到高纯度氯化钾产品。

[0012] 进一步地,还包括步骤(4)后的有机溶剂回收:对步骤(4)所得二次母液进行减压蒸馏,回收所得有机溶剂经补充后循环用于步骤(4),所得三次母液循环回用于步骤(3),或当三次母液中氯化钠浓度达到200g/L以上时,将其完全蒸发生产融雪剂产品氯化钠。

[0013] 进一步地,步骤(1)中,所述烧结灰按照质量分数计的成分如下:K 10~20%、Na 2~5%、Ca 2~5%、Mg 0.1~0.5%、Pb 0~0.1%,余量为其它水不溶物;所述烧结灰的粒径为0.1~800 μ m。

[0014] 进一步地,步骤(1)中,水洗时,两级的温度均为20~35 $^{\circ}$ C,固液质量比均为1:(3~6),搅拌转速均为80~200r/min,搅拌时间均为10~20min。

[0015] 进一步地,步骤(1)中,所述分散剂在第一级水洗时加入,所述分散剂为十二烷基苯磺酸钠(SDBS),用量为烧结灰质量的0.06~0.10%。

[0016] 进一步地,步骤(2)中,活性炭的加入量为烧结灰质量的0.3~0.5%,碳酸钾的加入量为烧结灰质量的2.5~5.0%。

[0017] 进一步地,步骤(2)中,脱色和去杂过程的搅拌转速为80~200r/min,搅拌时间为10~30min。

[0018] 进一步地,步骤(2)中,脱色和去杂后,用稀盐酸调节滤液的pH值在7~7.50。

[0019] 进一步地,步骤(3)中,所述蒸发浓缩在蒸发器中进行。

[0020] 进一步地,步骤(4)中,一次母液与有机溶剂的体积比为1:(1~3),所述有机溶剂为甲醇或乙醇;搅拌转速为60~120r/min、搅拌时间为10~30min,静置过程时间为40~100min、温度为室温。

[0021] 进一步地,所述甲醇的质量分数为95%以上,所述乙醇的质量分数为85%以上;所述有机溶剂的回收中,回收的甲醇溶液质量分数要求达到95%以上,或回收的乙醇溶液质量分数要求达到85%以上。

[0022] 采用上述方法所制得的氯化钾产品,其质量可达到《氯化钾标准(GB 6549-2011)》农用一等品标准要求,氯化钾的总回收率能够达到70%以上,同时还可副产工业融雪剂产品氯化钠。

[0023] 本发明的有益效果在于:

[0024] 本发明工艺简单,能耗低,生产过程环境友好无污染,在实现高效回收烧结灰中氯化钾产品和副产工业融雪剂产品氯化钠的同时,还能使晶析过程的有机溶剂得到有效回收和循环利用,本发明的工艺可显著降低氯化钾产品的生产成本,提高生产过程的经济性。

附图说明

[0025] 图1为本发明方法的工艺流程示意框图。

[0026] 图2为实施例1烧结灰原料和水洗后滤渣的XRD图。

[0027] 图3为实施例1氯化钾产品的XRD图。

具体实施方式

[0028] 本发明通过以下实施例予以详细说明。

[0029] 实施例1

[0030] 取500g干燥的烧结灰置于烧杯中,按固液质量比为1:3加入自来水,然后向其中加入0.4g分散剂十二烷基苯磺酸钠,在室温和200r/min转速下搅拌20min,抽滤;将所得的一次滤渣再次按固液质量比为1:3加入自来水,在室温下搅拌洗涤20min,抽滤,将所得的二次滤渣弃之他用。

[0031] 将上述两次过滤所得到的滤液合并,于其中加入粉末活性炭2.0g和分析纯碳酸钾20.0g,用稀盐酸调节溶液pH值至7.50左右,在120r/min下搅拌20min后,将悬浮液进行过滤,得到净化液和滤渣,测得此净化液中氯化钾的浓度约为44.0g/L、氯化钠的浓度约为8.5g/L,而滤渣则返回作为烧结原料再利用。取400mL净化液在80℃温度下进行真空蒸发浓缩,直到溶液中氯化钾浓度达到250g/L以上时,停止蒸发操作,然后将浓缩液(一次母液)转移到磨口锥形烧瓶中,并于其中加入160mL质量分数为85%的工业乙醇,在60r/min转速下密闭搅拌30min,室温下静置60min,然后对析晶溶液进行抽滤,所得滤渣经110℃干燥即得22.88g氯化钾产品,经分析测定,产品中氯化钾的含量为94.10%,计算可得氯化钾的总回收率为72.59%。对析晶过程所得的二次母液进行减压蒸馏,控制馏出液中乙醇的质量浓度在85%以上,当乙醇的回收率达到95%以上时,停止蒸馏,所得乙醇经适量补充后循环回用于溶剂析晶过程,减压蒸馏所得的三次母液与净化液合并后用于循环提取氯化钾产品。当三次母液中氯化钠的浓度达到200g/L以上时,将其进行完全蒸发,经干燥、粉碎,即得工业融雪剂产品氯化钠。

[0032] 实施例2

[0033] 取500g干燥的烧结灰置于烧杯中,按固液质量比为1:4加入自来水,然后向其中加入0.4g分散剂十二烷基苯磺酸钠,在室温和200r/min转速下搅拌20min,抽滤,将所得的滤

渣弃之他用。

[0034] 在上述过滤所得到的滤液中加入粉末活性炭2.0g,再加入分析纯碳酸钾20.0g,用稀盐酸调节溶液pH值至7.50左右,在120r/min下搅拌20min后,将悬浮液进行过滤,得到净化液和滤渣,测得此净化液中氯化钾的浓度约为65.0g/L、氯化钠的浓度约为12.5g/L,而滤渣则返回作为烧结原料再利用。取400mL净化液在80℃温度下进行真空蒸发浓缩,直到溶液中氯化钾浓度达到250g/L以上时,停止蒸发操作,然后将浓缩液(一次母液)转移到磨口锥形烧瓶中,并于其中加入240mL质量浓度为85%的工业乙醇,在60r/min转速下密闭搅拌30min,室温下静置60min,然后对析晶溶液进行抽滤,所得滤渣经110℃干燥即得23.90g氯化钾产品,经分析测定,氯化钾产品的含量为93.79%,计算可得氯化钾的总回收率为75.79%。对析晶过程所得的二次母液进行减压蒸馏,控制馏出液中乙醇的质量浓度在85%以上,当乙醇的回收率达到95%以上时,停止蒸馏,所得乙醇经适量补充后循环回用于溶剂析晶过程,减压蒸馏所得的三次母液与净化液合并后用于循环提取氯化钾产品。当三次母液中氯化钠的浓度达到200g/L以上时,将其进行完全蒸发,经干燥、粉碎,即得工业融雪剂产品氯化钠。

[0035] 实施例3

[0036] 取500g干燥的烧结灰置于烧杯中,按固液质量比为1:4加入自来水,然后向其中加入0.4g分散剂十二烷基苯磺酸钠,在室温和200r/min转速下搅拌20min,抽滤,将所得的滤渣弃之他用。

[0037] 在上述过滤所得到的滤液中加入粉末活性炭2.0g,再加入分析纯碳酸钾20.0g,用稀盐酸调节溶液pH值至7.50左右,在120r/min下搅拌20min后,将悬浮液进行过滤,得到净化液和滤渣,测得此净化液中氯化钾的浓度约为65.0g/L、氯化钠的浓度约为12.5g/L,而滤渣则返回作为烧结原料再利用。取400mL净化液在80℃温度下进行真空蒸发浓缩,直到溶液中氯化钾浓度达到250g/L以上时,停止蒸发操作,然后将浓缩液(一次母液)转移到磨口锥形烧瓶中,并于其中加入215mL质量浓度为95%的甲醇,在60r/min转速下密闭搅拌30min,室温下静置60min,然后对析晶溶液进行抽滤,所得滤渣经110℃干燥即得23.91g氯化钾产品,经分析测定,氯化钾产品的含量为94.97%,计算可得氯化钾的总回收率为76.11%。对析晶过程所得的二次母液进行减压蒸馏,控制馏出液中甲醇的质量浓度在95%以上,当甲醇的回收率达到95%以上时,停止蒸馏,所得甲醇经适量补充后循环回用于溶剂析晶过程,减压蒸馏所得的三次母液与净化液合并后用于循环提取氯化钾产品。当三次母液中氯化钠的浓度达到200g/L时,将其进行完全蒸发,经干燥、粉碎,即得工业融雪剂产品氯化钠。

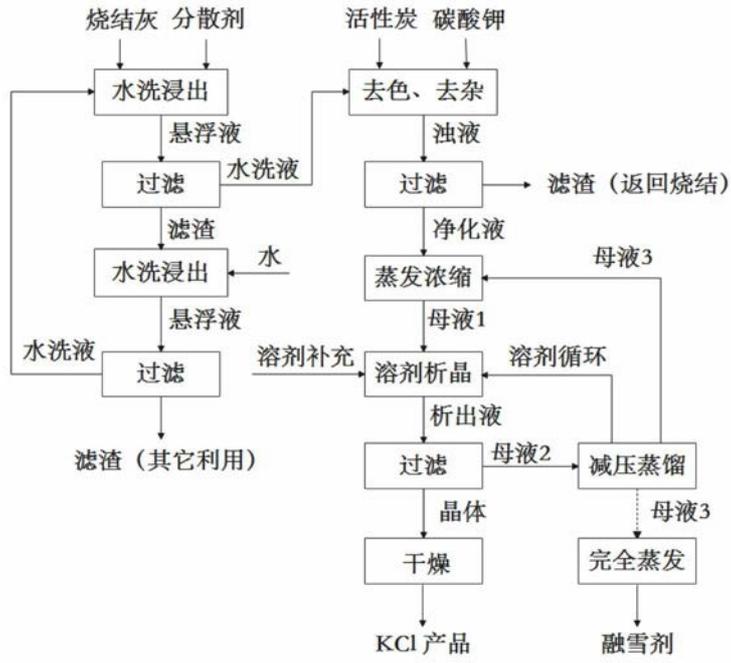


图1

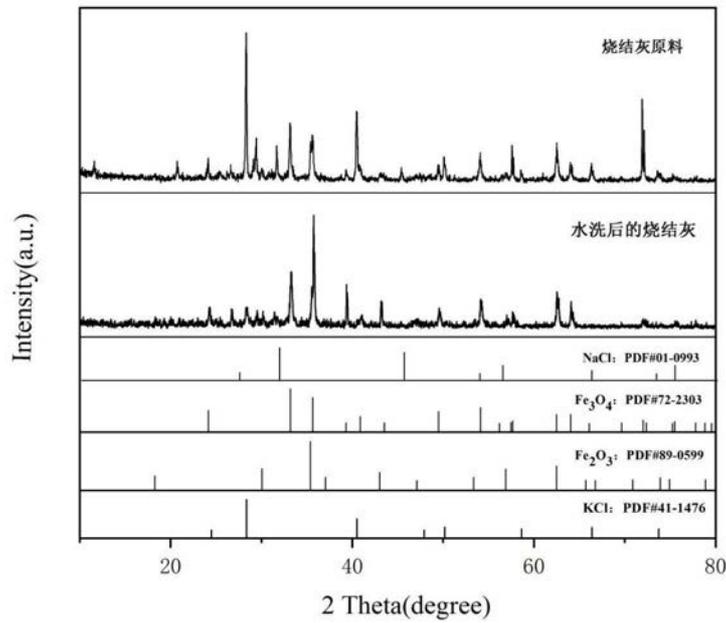


图2

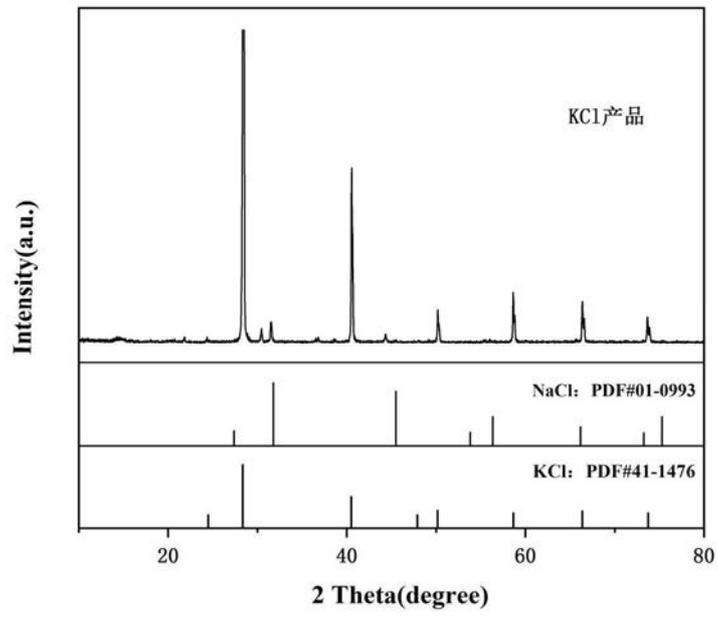


图3