

不锈钢厂电弧炉烟尘处理技术

马国军 倪红卫 薛正良

(武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘要 不锈钢厂电弧炉烟尘主要由炉内高温区合金元素和组分的挥发、脱碳反应生成的 CO 气泡破裂所形成的金属和炉渣液滴的飞溅、被尾气直接带走的小颗粒炉料组成。与普碳钢或低合金钢厂电弧炉烟尘比较, 不锈钢电弧炉烟尘含有更多的合金元素, 但锌含量较低。目前不锈钢厂所采用的回收处理烟尘的工艺以熔融还原工艺为主。

关键词 不锈钢 电弧炉 烟尘 处理技术

Treatment Technology of EAF Dust at Stainless Steel Works

Ma Guojun, Ni Hongwei and Xue Zhengliang

(Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The EAF dust at stainless steel works mainly consists of ejected liquid drops of metal and slag formed by breaking of CO bubbles produced by alloy elements evaporation and decarburization reaction and small particles of charging exhausted with waste gas. Comparison with EAF dust at carbon and low alloy steel works, the EAF dust at stainless steel works contains more alloy elements but zinc content is lower. At present the primary technology for reclaimed and treated dust at stainless steel works is smelting reduction process.

Material Index Stainless Steel, EAF, Dust, Treatment Technology

不锈钢的冶炼通常采用电弧炉或复吹转炉直接冶炼法和炉外精炼法 (EAF + AOD/VOD/CLU/ASEA-SKF 或 BOF + RH-OB/VOD 等)^[1]。在这些高温生产工艺中会产生大量的烟尘。据估计生产 1 t 不锈钢可以产生 18 ~ 33 kg 烟尘^[2,3]。

烟尘中含有大量的有价金属, 如铁、镍、钼和铬等, 同时它还含有可浸出的有毒物质如六价铬、铅和锌等。本文介绍了不锈钢烟尘的理化性质和形成机理以及目前世界范围内的相关处理方法。

1 不锈钢厂电弧炉烟尘的性质和形成机理

1.1 烟尘的理化性质

不锈钢厂电弧炉烟尘一般呈棕褐色, 大部分烟尘粒径在 100 μm 以下。这些细粉尘将会对回收或处理过程带来一定的困难。比如用湿法冶金的方法回收处理时就存在固液不易分离问题, 而用火法冶金方法处理时则存在难于加料的问题^[4]。

不锈钢厂电弧炉烟尘中不仅含有一些呈圆形或不规则形状的金属颗粒, 而且含有呈圆形或不规则形状的氧化物颗粒以及大量细小的微粒^[5]。Geldenhuis 等人曾报道先利用重力分选和磁力分选法, 可分离出烟尘中的有价物质, 研究表明经重力分

选和磁力分选后镍的回收率可达到 50%^[5]。

表 1 列出了不锈钢厂电弧炉烟尘的物理化学性质^[2,6-19]。由表 1 可见, 烟尘的平均粒径从几微米到几十微米, 含水量低; 其比表面积较大, 堆密度较小, 这可能会导致运输费用的增加。此外, 烟尘中还含有一定量的可溶性盐类, 在遇水时呈碱性。因此, 要加强对烟尘堆放或填埋区域的管理, 对土壤和地下水实施定期监控, 以防止在下雨或下雪时盐类或有害物质浸出, 造成土壤碱化和地下水的污染。

表 1 不锈钢厂电弧炉烟尘物理化学性质

Table 1 Physical-chemical properties of EAF dust at stainless steel works

粒径 d_{50} / μm	水分 含量/ %	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	堆密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	真密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	水溶性 组分比 例/%	pH
0.70 ~ 21.52	0.19 ~ 0.62	4.09 ~ 5.73	0.90 ~ 2.53	3.01 ~ 5.22	6.70	11.96 ~ 12.40

表 2 列出了不锈钢厂电弧炉烟尘的化学成分及物相组成^[2,6-19], 其烟尘主要是由铬、铁、镍、锰、锌、钙和镁等元素组成。这些元素除钙存在于石灰、萤石、石灰石和氢氧化钙中, 镍以金属颗粒或氧化物形

表 2 不锈钢厂电弧炉烟尘的成分及物相组成
Table 2 Ingredient and mineral phases of EAF dust at stainless steel works

元素	含量/%	含该元素的物相
Cr	0.28 ~ 16.50	尖晶石和一氧化铬
Zn	0.04 ~ 12.76	红锌矿、铁酸锌、锌、氯化锌和碱性氯化锌
Fe	14.77 ~ 53.50	磁铁矿、铁酸锌、铁橄榄石、尖晶石和赤铁矿
Ni	0.04 ~ 5.42	镍和氧化镍
Mo	0.18 ~ 1.30	-
Mn	0.30 ~ 7.65	尖晶石
Si	0.09 ~ 4.51	石英、印度石、多铝红柱石、碳化硅和铁橄榄石
Al	0.16 ~ 0.81	三氧化二铝、印度石、多铝红柱石和尖晶石
Ca	0.83 ~ 14.78	石灰、萤石、石灰石和氢氧化钙
Mg	0.04 ~ 10.20	印度石、尖晶石和氧化镁
Pb	0.03 ~ 1.90	氧化铅、氯化铅和硫酸铅
Na	0.07 ~ 4.91	氯化钠
K	0.08 ~ 2.99	氯化钾
S	0.19 ~ 1.65	硫酸盐
P	0.02 ~ 0.82	-
Cl	0.50 ~ 5.20	氯化钾、氯化钠、氯化锌和碱性氯化锌
F	0.01 ~ 0.02	萤石
Cr ⁺⁶	0.14 ~ 0.60	-

式存在,其它元素主要以尖晶石结构的晶体相形式存在。同时从表 2 还可看出,烟尘中还含有一定的卤素、碱金属和硫化物。在不锈钢电弧炉烟尘中,六价铬的含量也达到了 0.14% ~ 0.60%,因此必须要进行回收或处理。

1.2 烟尘的形成机理

大量的文献报道表明^[2,20,21],电弧炉烟尘的形成分为两个主要阶段,即烟尘颗粒从电弧炉吸入到炉气中和将炉气收集到除尘器中。在烟尘形成的第 1 阶段中,少量细小的炉料被尾气带走,或熔融炉渣和金属液滴从熔池中飞溅并被尾气带走。在第 2 阶段中,将发生各种物理或化学反应,比如细小颗粒的凝聚,液滴的凝固和晶体相的沉淀,以及不同气体之间的化学反应。

归纳起来,电弧炉烟尘的形成机理主要包括^[20]:(1)炉内高温区元素或组分的挥发,如在电弧区、吹氧区和脱碳反应区;(2)由于脱碳反应生成的 CO 气泡破裂、吹氧和电弧波动所形成的金属和炉渣液滴的飞溅,此外在接触到氧化性气氛时,飞溅出来的金属液滴也可能由于继续脱碳破裂而生成细小的烟尘;(3)被尾气直接带走的细小颗粒炉料,如石灰、萤石和铁合金等。

一般来说,易挥发性物质如锌、铅、镉、碱金属、卤素和硫等在电弧炉内会由于高温而部分或全部挥发。由于温度和氧势的变化,在尾气管中这些元素又会结合成相应的氧化物、卤化物或硫酸盐。而被尾气直接带走的细小炉料通常是一些细小的造渣材

料、熔剂和铁合金,如石灰、二氧化硅、萤石、石灰石和镍铁等。

Guézennec 等人曾报道 CO 气泡破裂造成液滴飞溅的原理^[20]。脱碳反应形成的 CO 气泡上浮从钢液中进入渣层,在这一过程中,气泡将会带着一层钢液薄膜。在渣-气界面上,气泡会破裂而形成膜状液滴,同时熔池表面也形成了一个凹坑,而周围的液体在填充凹坑时会形成喷射液滴。然而这种液滴没有足够大的动能飞出电弧炉,通常它们都是被尾气带走。Huber 等人的实验结果表明,喷射液滴颗粒一般都太大而不能被尾气带出电弧炉,而膜状液滴的形成是电弧炉烟尘形成的主要机理^[21]。

由于金属和炉渣液滴的飞溅是电弧炉烟尘形成的主要机理,因此控制炉内的脱碳反应将是减少烟尘产生的主要途径,如控制吹氧时间。采用泡沫渣操作和废钢预热等其它操作,也在一定程度上影响电弧炉烟尘的产生。此外,严格控制炉料(废钢、熔剂和铁合金)的质量以及加料时间和方式,也可以减少由于挥发和炉料直接卷入所形成的烟尘。

2 不锈钢电弧炉烟尘的处理技术

由于烟尘的成分范围波动很大,而且碱金属、卤素等含量较高,对回收处理技术也提出了很高的要求。对于某一具体的钢厂而言,还存在产生的烟尘总量和处理设备能力之间的匹配问题。因此必须要同时考虑到资源、环境和经济三个因素,力求达到三者之间的平衡。

同普碳钢厂或低合金钢厂电弧炉烟尘相比,不锈钢厂电弧炉烟尘含有更多的合金元素,但锌的含量要低很多,因此二者的处理方法也有所不同。对于普碳钢或低合金钢厂电弧炉烟尘,通常都是采用直接喷吹粉尘进入电弧炉而循环富集其中的锌、铅和镉,使其达到一定的浓度,然后送到粗锌提炼厂提锌或采用回收工艺回收有用成分。目前主要的烟尘回收工艺可分为火法冶金、湿法冶金和无害化工艺以及一些采用火法和湿法相结合的冶金方法^[22]。对于不锈钢厂电弧炉烟尘,目前的处理方法普遍是采用熔融还原工艺来生产含铁合金。

2.1 等离子体工艺

在过去的 30 多年中,许多研究机构对用等离子体工艺处理电弧炉不锈钢烟尘进行了开发。如瑞典 SKF 集团的 SCANDUST 法^[23],英国 Tetronics 研究和开发公司(TRD)的 Tetronics 等离子法^[16,24],Mintek 和南非 Pyromet 公司开发的 Environplas 法^[17]以

及意大利 Acciai Speciali Terni 公司和 Harsco 公司的 Multiserv 开发的 Ilserv 工艺^[25]。等离子法的主要特点是规模较小,投资回收期短,还可以在回收镍、铬时回收铅、锌等有价值元素。

用 SCANDUST 法处理烟尘厂于 1984 年在瑞典投产,年处理废物能力 7 万 t。该工艺的主要原料是中、北欧的电弧炉和 AOD 烟尘。它不仅可以回收烟尘中的铬、镍、铁等合金元素,而且可以回收铅、锌等金属。电弧炉烟尘、煤、焦炭和熔剂砂等首先均匀混合成含水量约 50% 的混合料浆,再用压滤机将其制成滤饼,然后烘干,破碎到 < 2 mm。通过 3 个风口将混合物吹入到竖炉内,在每个风口处都装有一套 6MW 等离子发生器。由于烟尘成分的不同,每吨烟尘大约可以出铁 200 ~ 600 kg,出渣 200 ~ 500 kg。合金可以作为冶炼不锈钢的原料,炉渣是无毒废物,可以在冷却后填埋。对于铅、锌含量高的烟尘,可以增加一个冷凝器来收集^[23]。

Tetronics 等离子法是采用旋进的等离子体发生器回收烟尘的工艺。该工艺将烟尘和煤连续加入炉内,间断排放渣铁。其优点是可以直接处理很细的烟尘,减少了球团工艺。工艺投资少,操作费用低,而且投资回收期短(不到 4 年),可充分回收合金元素,炉渣通常含氧化铁 35% ~ 40%,渣中的铅、镉和六价铬均低于环境毒害标准。锌的回收率为 65% ~ 70%^[26]。在意大利的 Multiserv 和英国钢公司都安装有该设备处理不锈钢电弧炉烟尘^[24]。

自 1987 年以来,MINTEK 就开始用直流等离子电弧炉对不锈钢厂烟尘进行处理。该工艺有加料系统、等离子炉、冷凝器和尾气处理系统,原料从中空的石墨电极加入到炉内,尾气中锌等挥发性金属在冷却后回收。该工艺电极消耗少,炉内热量分布均匀。而且由于电极没有接触熔池,碳的加入量可以精确控制。此外,从中空的石墨电极中加料可以使粉尘快速被炉渣吸收^[17]。初步的经济分析表明,利用该工艺处理每吨合金钢烟尘可以获得大约 85 美元利润。

Ilserv 工艺也是以等离子工艺为基础开发的。该工艺由炉尘中 ZnO 的富集、等离子炉处理和终产品的处理 3 个阶段组成。炉料由混合氧化物、煤和熔剂组成,等离子炉的功率是 7MW。其主要产品是含合金元素的铁合金、含挥发性金属的炉尘以及惰性炉渣。炉尘中 ZnO 含量可达 72%^[25]。

2.2 其它熔融还原工艺

该类工艺是将电弧炉粉尘和焦炭、煤粉等混合,

在高温下用在电弧炉或竖炉内生产富含合金元素的铁水。典型的工艺有 INMETCO 工艺^[27]、由欧盟资助开发的 ZEWA(零废物)工艺^[28]和日本川崎制钢公司开发的竖炉熔融还原工艺^[29]。

INMETCO 工艺由国际镍公司开发,采用环形炉预还原再配电弧炉熔炼。在美国的 Ellwood 城,年产量为 5 万 t 的不锈钢废物处理厂于 1978 年投产。其工艺流程可以分为 3 个阶段:(1)原料接收、准备、混合和造球;(2)预还原;(3)电弧炉熔炼和浇铸。在第 1 阶段,用废料和焦炭或煤粉以及水分或有机粘结剂造球,所得矿球的粒径为 6 ~ 10 mm,其抗压强度为 1 ~ 2 kg。第 2 阶段是含镍和铁的金属氧化物在环形炉中被燃料燃烧生成的 CO 部分还原,含铅、锌和卤素的废气进入湿式尾气除尘系统。在工艺的第 3 阶段中,这些经过预还原的矿球将装入电弧炉进行冶炼而获得含镍、铬的合金。用该工艺处理不锈钢废物时,在预还原阶段,铁的金属化率可达 80%,而镍可达到 95%。铬氧化物的还原则在电弧炉中完成^[27]。

2000 年,由欧盟资助的一个跨国项目,对钢铁、水泥、煤炭工业等和废车解体行业中的废料进行回收利用,开发出了一种新工艺-ZEWA(零废物)工艺。其目的是对不同工业企业生产的酸性和碱性废料进行熔融还原处理,以达到回收其中的有价值物质。该工艺的熔融还原设备是电加热的钢包式反应器,使用的原料可以是液态、固体颗粒或粉状料,不需要对原料进行预处理,降低了材料的处理费用。泡沫渣层还可以降低烟尘排放和减少能耗^[28]。

在捷克奥斯特拉瓦 Vitkovice 钢厂铸造厂建设的实验工厂研究表明实验很成功^[28]。废料中的镍几乎都被还原,铬的还原度 > 85%,将铁水浇铸成金属锭可以作为电弧炉炉料使用。炉渣则用作硅酸盐渣代用品或用作道路施工用料。而且对整个钢铁联合企业来说,采用该工艺可以使 CO₂ 排放量降低,处理不锈钢残余料时投资回收期短,经济效益较好。

日本川崎制钢公司曾开发出一种用竖炉熔融还原回收含铬和镍的烟尘^[29]。该工艺的优点是可以直接利用细烟尘为原料而不需要球团过程,还可以回收几乎所有金属锌,并且没有任何二次污染物。

在工艺操作中,采用双层喷嘴。原料从上层喷嘴喷入到炉内,在风口回旋区内变成熔融态;下层喷嘴主要用于炉内热量的补偿。由于焦炭的燃烧,高温和高还原性区域存在于两层喷嘴之间,因此氧化物极易被还原而落入炉缸,而挥发性成分如锌等可

以从炉顶排出。金属和炉渣每 3 h 排出一次。金属可以作为合金原料返回到炼钢工艺中,金属的回收率高达 98%。煤气净化后可以用作燃气,其中的烟尘总量 < 1%,可以回收到烧结厂。

国内对于不锈钢烟尘的处理技术报道较少,仅中南大学与加拿大 Mc Gill 大学曾合作研究开发了一步还原直接回收工艺来处理不锈钢烟尘^[26]。该工艺将烟尘球团化后直接装入电弧炉或转炉熔炼,可使烟尘中镍、铁、铬的回收率分别达到 99%、96% 和 82%。循环富集后的含锌量较高的烟尘还可以用于锌的回收。其工艺简单,流程短,投资少,热能消耗也较低。该工艺已经在加拿大 Sammi Atlas Inc. 公司的 Atlas Stainless Steels 厂应用。

参考文献

- 1 赵 沛. 合金钢冶炼. 北京:冶金工业出版社,1992:118
- 2 Nolasco-Sobrinho P J, Espinosa D C R, Tenorio J A S. Characterisation of Dusts and Sludges Generated during Stainless Steel Production in Brazilian Industries. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30(1): 11
- 3 Geldenhuis J M A, Horne A W. Recovery of Valuables and Stabilisation of Chromium (VI) in Stainless Steel Flue Dust Fines. *Steelmaking Conference Proceedings*, Nashville, USA, ISS, 2002, 85: 661
- 4 Nyirenda R L. The Processing of Steelmaking Flue-dust: A Review. *Minerals Engineering*, 1991, 4(7~11): 1003
- 5 Geldenhuis J M A. Recovery of Valuables from Flue Dust Fines. *Minerals Engineering*, 2002, 15: 95
- 6 Ma C. Cr (VI)-containing Electric Furnace Dusts and Filter Cake: Characteristics, Formation, Leachability and Stabilisation. PhD thesis, University of Pretoria, South Africa, 2005: 32
- 7 Petersen J. Assessment and Modelling of Chromium Release in Minerals Processing Waste Deposits. PhD thesis, University of Cape Town, 1998: 62
- 8 McDonnell C E, Triger D R, Argent B B. Characteristics of Steelworks Dusts. *Ironmaking and Steelmaking*, 1989, 16(6): 435
- 9 Vinals J, Balart M J, Roca A. Inertization of Pyrite Cinders and Co-inertization with Electric Arc Furnace Flue Dusts by Pyroconsolidation at Solid State. *Waste Management*, 2002, 22(7): 773
- 10 Pelino M, Karamanov A, Pisciella P, et al. Vitrification of Electric Arc Furnace Dusts. *Waste Management*, 2002, 22: 945
- 11 Cheng T W. Combined Classification of EAF Dust and Incinerator Fly Ash. *Chemosphere*, 2003, 50: 47
- 12 Peng B, Lobel J, Kozinski J A, et al. Non-isothermal Reduction Kinetics of EAF Dust-based Pellets. *CIM Bulletin*, 2001, 94(4): 64
- 13 Matway R J, Deferrari N L, Deszo R L. On-site Recycling of Flue Dust and Other Waste Streams by Briquetting. *Electric Furnace Conference Proceedings*, ISS, Orlando, 1989, 47: 661
- 14 McCrea J, Pickles C A. Agglomeration and Recycling of Electric Arc Furnace Dust. *Electric Furnace Conference Proceedings*, ISS, Orlando, 1995, 53: 159
- 15 Li C L, Tsai M. A Crystal Phase Study of Zinc Hydroxide Chloride in Electric-Arc-Furnace Dust. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 4562
- 16 Cowx P M, Roddis B. The Recovery of Alloy Elements from EAF/AOD Fume in the Tetronics Plasma System. *Steelmaking Conference Proceedings*, Washington D C, 1986, 69: 443
- 17 Schoukens A F S, Shaw F, Chemaly E C. The Enviroplas Process for the Treatment of Steel-Plant Dusts. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 1993, 93(1): 1
- 18 Stegemann J A, Roy A, Caldwell R J, et al. Understanding Environmental Leachability of Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Environmental Engineering*, 2000(2): 112
- 19 Goff T J, Dento G M. Direct Smelting of Stainless Steel Plant Dust. Tenth International Ferrous Congress, SAIMM, Cape Town, South Africa, 2004, 10: 687
- 20 Guézennec A G, Huber J C, Patisson F, et al. Dust Formation in Electric Arc Furnace, Birth of the Particles. *Powder Technology*, 2005, 157(1~3): 2
- 21 Huber J C, Rocabois P, Faral M, et al. The Formation of EAF Dust. *Electric Furnace Conference Proceedings*, ISS, Orlando, 2000, 58: 171
- 22 Zunkel A D. Electric Arc Furnace Dust Management: A Review of Technologies. *Iron and Steel Engineer*, 1997(3): 33
- 23 Feinman J. 等离子体技术在冶金中的应用. 刘述临, 金佑民, 等译. 北京: 北京工业大学出版社, 1989: 309
- 24 Chapman C D, Cowx P M. Treatment of EAF Dust by the Tetronics Plasma Process. *Steel Times*, 1991(6): 301
- 25 Brascugli G, Perni G, Repetto E. Evolution of the Electric Arc Furnace Steelmaking Route. *MPT International*, 1997(2): 62
- 26 Fleischanderl A, Gennari U, Llie A. ZEWA-处理钢铁工业废料以获得有价值产品的冶金新工艺. *钢铁*, 2005, 40(8): 80
- 27 Hara Y, Ishiwata N, Itaya H, et al. Smelting Reduction Process with a Coke Packed Bed for Steelmaking Dust Recycling. *ISIJ International*, 2000, 40(3): 231
- 28 宋海琛, 彭 兵. 不锈钢粉尘综合利用现状及研究进展. *矿产综合利用*, 2004(3): 18
- 29 Hanewald R H, Dombrowski D E. Recovery of Metals from Steel Wastes and Production of DRI by the INMETCO Process. *Iron and Steel Engineer*, 1985(3): 62

3 结语

电弧炉不锈钢烟尘是一种含有镍和铬的有害固体废物,其主要形成机理是由于脱碳反应生成的 CO 气泡破裂所形成的金属和炉渣液滴的飞溅。目前世界范围内出现的回收不锈钢烟尘的工艺以火法冶金中的熔融还原工艺为主。

根据电弧炉烟尘产生机理,采用相关工艺措施减少烟尘的产生量,然后再装备回收处理工艺将是一种有效的管理不锈钢厂电弧炉烟尘的模式。但对于具体处理工艺方法的选择则需要根据厂家和地区的具体情况而定,采取适合本厂和本地区实际的不锈钢烟尘资源化工艺。

马国军(1975-),男,博士,讲师,冶金废物资源化或无害化研究。

收稿日期:2006-04-29