

新冶钢电弧炉粉尘精细还原实验研究

汪玉娇¹ 范新有² 李士琦¹ 孙灵芝¹ 高金涛¹ 金晓辉¹ 刘润藻¹ 钱刚³ 陈长西³

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 新兴铸管股份有限公司,武安 056300;

3 湖北新冶钢有限公司,黄石 435001)

摘要 对烘干后的电弧炉干粉尘进行基础特性研究,包括化学成分、XRD(X-ray diffraction)检测、粒度分布。根据铁氧化物、锌氧化物的还原热力学原理,提出了“电弧炉粉尘精细还原”的概念。探讨温度(910~1 010 ℃)和还原时间(2~4 h)对电弧炉粉尘金属化率和脱锌率的影响,并利用 SPSS(Statistical Product and Service Solutions)软件对实验结果进行方差分析和相关性分析。结果表明,电弧炉粉尘 TFe 含量为 47.26%,Zn 含量为 8.32%;在 910~1 010 ℃,使用纯 H₂ 对电弧炉粉尘进行精细还原,能实现铁氧化物和锌氧化物分别向 MFe 和 Zn 的转变,金属化率和脱锌率分别达到 95%、98% 左右;同时电弧炉粉尘精细还原的产物未有烧结现象发生。

关键词 电弧炉粉尘 精细还原 金属化率 脱锌率

Experimental Research on Fine Reduction of EAF Dust at Xinyesteel

Wang Yujiao¹, Fan Xinyou², Li Shiqi¹, Sun Lingzhi¹, Gao Jintao¹, Jin Xiaohui¹, Liu Runzao¹,
Qian Gang³ and Chen Changxi³

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Xinxing Ductile Iron Pipes Co Ltd, Wu'an 056300; 3 Hubei Xinyesteel Co Ltd, Huangshi 435001)

Abstract A study on basic characteristics of baked EAF dust including chemical composition, X-ray diffraction detection, and particle-size distribution has been carried out. Based on thermodynamic principles of iron oxide and zinc oxide reduction, the concept of fine reduction of EAF dust is put forward. The effect of temperature (910~1 010 ℃) and reduction time (2~4 h) on ratio of metallization and ratio of de-zinc to EAF dust, and the variance analysis and correlation analysis on test results have been carried out by using Statistical Product and Service Solutions (SPSS) software. Results show that TFe content and Zn content in EAF dust are respectively 47.26% and 8.32%; at 910~1 010 ℃ the iron oxide and zinc oxide transforming to MFe and zinc is realized with using pure H₂ to fine reduce EAF dust, and the ratio of metallization and ratio of de-zinc are respectively 95% and 98%; and the phenomenon of sintering EAF dust fine reduction product has not occurred.

Material Index EAF Dust, Fine Reduction, Ratio of Metallization, Ratio of De-zinc

钢铁厂不同工艺环节产生的粉尘,其理化性质不同。一般具有以下特点:

(1) 其铁含量非常高,约为 40%,另外重金属锌含量也很高^[1]。

(2) 粉尘粒度小,是一般铁矿粉的 1/30~1/500,小于 50 μm 的占绝大多数。

(3) 吸水性差。由于这些冶金粉尘的粒度细,比表面积大,加之它们的形成一般经过了物理化学变化,其表面光滑,因此对粉尘加湿比较困难^[2]。

湖北新冶钢有限公司(简称新冶钢)四炼钢厂有 2 座电弧炉,编号 1[#]和 2[#],钢的年产量为 120 万 t,

粉尘的年产量为 2 万 t。本文选取该厂 2[#]电弧炉除尘灰为研究对象,经 105 ℃烘干 10 h 去除 15% 左右的游离水后,得到干燥的电弧炉粉尘,进行电弧炉粉尘的再资源化实验研究。

1 电弧炉粉尘基础特性研究

1.1 成分分析

由新冶钢电弧炉粉尘的 XRF(X-射线荧光)分析(表 1)可以看出,电弧炉粉尘主要由 Fe 和 Zn 的氧化物组成,伴随少量 Ca、Si、Mg、Al、Mn 的氧化物。

将电弧炉粉尘按四分法取样后,送往国家钢铁

表 1 电弧炉粉尘 X-射线荧光分析结果 / %
Table 1 X-ray fluorescence analysis of EAF dust / %

Fe ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SO ₃	SrO	K ₂ O	PbO	CaO	Cl	TiO ₂	CuO	V ₂ O ₅	Br	NiO	Ca ₂ O ₃
69.09	11.74	3.28	1.80	1.47	0.36	0.43	0.24	2.12	0.01	1.78	0.77	5.05	1.53	0.06	0.13	0.06	0.02	0.02	0.03

表2 电弧炉粉尘主要成分/%
Table 2 Main chemical composition of EAF dust / %

TFe	FeO	Zn
47.26	5.24	8.32

材料测试中心进行化学分析,结果如表2所示。

由表1、表2给出的分析数据,可知粉尘的XRF分析和XRD分析结果略有差异,但TFe(表示物料中全部的铁元素)均在40%左右,本文以化学分析数据为讨论的依据,即电弧炉干粉中的铁元素含量取为47.26%,锌含量取为8.32%。

由电弧炉粉尘的XRD检测结果(图1)可以看出,电弧炉粉尘中Fe元素主要以 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的形式存在;Zn元素主要以ZnO的形式存在。

1.2 粒度分布

使用激光衍射散射式粒度分布测定仪对电弧炉粉尘的粒度进行测定,分布情况如图2所示,粒度范围在330~2550 nm,分散度较窄,中值为1.0 μm 。

1.3 电弧炉粉尘精细还原工艺路线

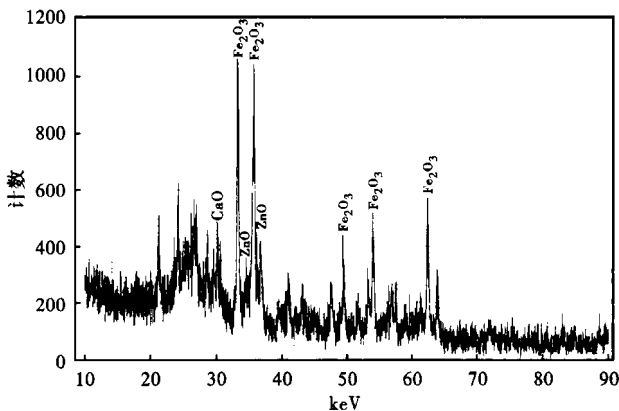


图1 电弧炉粉尘X-射线衍射分析结果

Fig. 1 Results of X-ray diffraction analysis for EAF dust

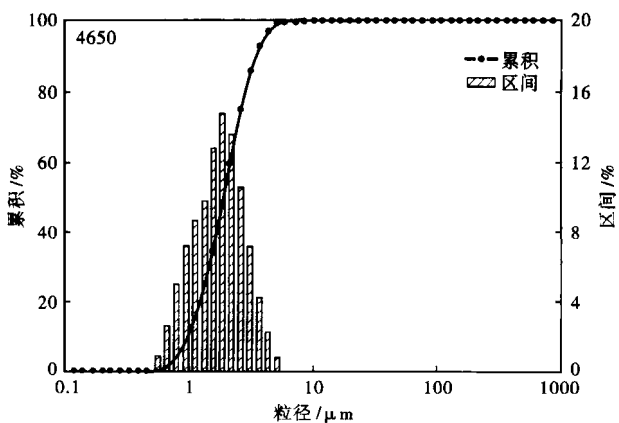


图2 电弧炉粉尘的粒度分布

Fig. 2 Distribution of particle size of EAF dust

电弧炉粉尘中含有40%左右的铁元素以及10%左右的锌元素,不适合直接用于传统的钢铁生产工艺。可将电弧炉粉尘视为铁和锌的共生资源,分别将铁元素和锌元素分离提出。因此提出了“电弧炉粉尘精细还原”的概念:即采用精细还原技术将电弧炉粉尘中的铁元素和锌元素予以还原,采取不熔融的分离、提取技术分别将电弧炉粉尘中可贵的金属资源铁元素和锌元素进行分离、富集^[3],分别获得金属铁和锌/氧化锌。

2 电弧炉粉尘精细还原实验研究

对电弧炉粉尘进行精细还原实验研究,还原产物送往国家钢铁材料测试中心进行分析。

2.1 还原热力学分析

铁氧化物570 $^{\circ}\text{C}$ 以下的还原历程为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$; 570 $^{\circ}\text{C}$ 以上的还原历程为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ^[4]。结合实验数据绘制锌氧化物在不同温度下的平衡气相成分图(图3)。由图3可以看出,在纯 H_2 或 $[\text{CO}] = 100$ 的强还原气氛下,在较低温度下均可实现 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ 和 $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}$ 的转变,在实际过程中影响还原的主要为动力学因素。

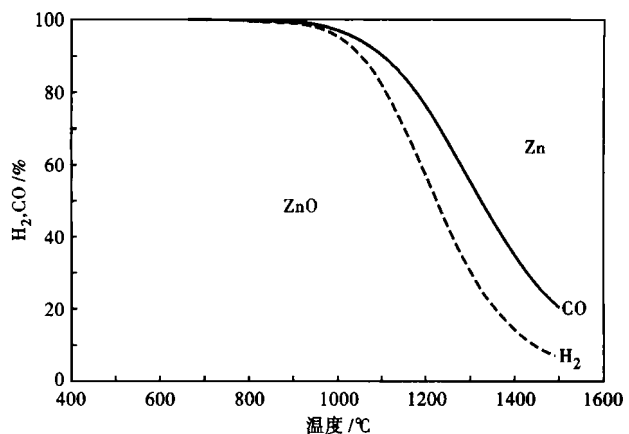


图3 氧化锌还原的平衡图

Fig. 3 Equilibrium diagram of zinc oxide reduction

2.2 精细还原实验装置

电弧炉粉尘精细还原实验装置(图4)主要包括:(1)氮气源;(2)氢气源;(3)二氧化碳气源;(4)煤气重整装置;(5)流量计;(6)气体混合室;(7)电阻炉;(8)控制柜;(9)坩埚;(10)除尘装置。 H_2 还原时使用装置(1)和(2), CO 还原时使用装置(1)、(3)、(4)。对于上述电弧炉粉尘精细还原过程,通过流量计控制氮气、氢气或二氧化碳的流量,坩埚置于管式电阻炉内,电弧炉粉尘放在坩埚内,通入 H_2

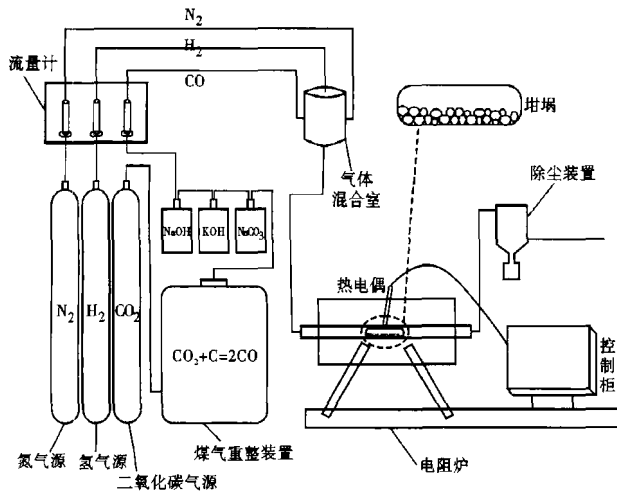


图 4 电弧炉粉尘精细还原实验装置
Fig. 4 Test device for fine reduction of EAF dust

或 CO, 在非熔融状态下将铁和锌元素予以还原。

2.3 实验指标、因子和水平

(1) 指标。粉尘精细还原实验分别以金属化率 (Y_1) 和脱锌率 (Y_2) 为目标变量, 定义如下:

$$Y_1 = \frac{\text{干粉尘还原后金属铁的质量}}{\text{干粉尘中全铁的质量}} \times 100\%$$

$$Y_2 = \frac{\text{干粉尘还原后挥发的锌质量}}{\text{干粉尘中锌的质量}} \times 100\%$$

(2) 因子和水平。因子 A 为温度, 两个水平: A_1 为 910 °C, A_2 为 1 010 °C; 因子 B 为还原时间长度, 两个水平: B_1 为 2 h, B_2 为 4 h。

2.4 正交表设计

新冶钢电弧炉粉尘精细还原实验按 $L_4(2^3)$ 正交表安排试验, 4 次实验的实验方案和实验结果列于表 3 和表 4。其中, 两水平因子 A 与 B 分别占据了第 1、2 列, 第 4 列为误差项 (e)。

2.5 实验结果及分析

对新冶钢电弧炉粉尘进行精细还原实验, 实验中采用温度二水平 (900 °C 和 1 000 °C), 时间两水平 (2 h 和 4 h)。

按 $L_4(2^3)$ 正交表实验设计, 共进行了 4 次精细还原实验, 将每次精细还原产物按四分法取样后, 送

表 3 电弧炉粉尘还原实验方案
Table 3 Program for reduction of EAF dust

实验号	列号				实验方案
	1	2	3	5, 6, 7	
	A/°C	B/h	A × B	e	
1	910(1)	2(1)			A_1B_1
2	910(1)	4(2)			A_1B_2
3	1 010(2)	2(1)			A_2B_1
4	1 010(2)	4(2)			A_2B_2

表 4 电弧炉粉尘还原实验结果
Table 4 Test results of reduction of EAF dust

T/°C	t/h	TFe/%	MFe/%	Zn/%	金属化率/%	脱锌率/%
910(1)	2(1)	76.54	73.20	0.14	95.63	98.51
910(1)	4(2)	73.68	73.13	0.10	99.25	98.93
1 010(2)	2(1)	78.05	73.39	0.12	94.03	98.73
1 010(2)	4(2)	77.78	75.50	0.09	97.07	99.04

新冶钢技术中心进行化学分析, 得到每个还原产物的 TFe、MFe (表示金属铁) 以及 Zn 的含量, 并计算得到每次精细还原实验的金属化率 (Y_1) 和脱锌率 (Y_2), 结果见表 4。

(1) 方差分析。根据表 4 所列实验结果进行方差分析^[5], 并利用 SPSS 软件进行方差分析计算, 结果列于表 5。可以看出, 在本实验研究范围内, 还原温度和时间对金属化率及脱锌率有一定的影响, 但显著性不是非常高。

表 5 金属化率和脱锌率方差分析结果
Table 5 Variance analysis results for ratio of metallization and ratio of de-zinc

项目	影响因素	离差平方和 SS	自由度 DF	均方差 S	F 值	否定概率 sig
金属化率	A	3.59	1.00	3.59	43.02	0.10
	B	11.08	1.00	11.08	132.59	0.06
	e	0.08	1.00	0.08		
	总	14.75				
脱锌率	A	0.03	1.00	0.03	9.00	0.20
	B	0.14	1.00	0.14	49.00	0.09
	e	0	1.00	0		
	总	0.17				

注: F 检验是通过比较两组数据的方差 S^2 , 以确定其精密度是否有显著性差异。 $S^2 = \sum (X - \bar{X})^2 / (n - 1)$, 两组数据可得到两个 S^2 值, 大值记为 $S_{大}^2$, 小值记为 $S_{小}^2$, 由此计算得到 F 值, $F = S_{大}^2 / S_{小}^2$; 由表中的 DF (DF 为自由度 $n - 1$), 查 F 表, 得到 F_0 , 然后计算得到的 F 值与查表得到的 F 值 F_0 比较, 若 $F < F_0$, 表明两组数据没有显著差异; 若 $F \geq F_0$, 表明两组数据存在显著差异。

(2) 相关分析。利用 SPSS 软件对各因子进行相关性分析, 结果见表 6。

结果表明, 各影响因子之间的简单相关系数为 0, 表明各因子是相互独立的, 本正交实验是有效的。

(3) 主效应分析结果:

① 在 910 °C 和 1 010 °C 下, 金属化率分别为 97.44% 和 95.55%, 脱锌率分别为 98.73% 和 98.89%。在 1 010 °C 下还原较在 910 °C 下还原, 金属化率降低了 1.8%、脱锌率基本相同;

② 还原时间由 2 h 延长至 4 h, 金属化率由 94.83% 提高到 98.16%, 提高 3.33%, 脱锌率由 98.62% 提高到 98.99%, 基本不变;

③时间因子对金属化率、脱锌率的影响较为显著。

根据以上分析结果,最佳工况应选为 A_1B_2 , 相应的最佳金属化率、脱锌率的平均估计值为:

$$\bar{Y}_1 = \bar{T} + (\bar{A} - \bar{T}) + (\bar{B} - \bar{T}) = 99.11\%$$

$$\bar{Y}_2 = \bar{T} + (\bar{A} - \bar{T}) + (\bar{B} - \bar{T}) = 98.91\%$$

即对于新冶钢电弧炉粉尘在 910 °C 温度下,用纯 H₂ 作为还原剂,经 4 h 还原,金属化率可达到 99.11%、脱锌率接近 98.91%。即每 10 g 电弧炉粉尘还原后,可得到金属铁 MFe = 5.5 g,铁氧化物 FeO = 0.05 g。

2.6 精细还原前后粉尘粒度分析

为了检验粉尘在还原后是否发生了烧结现象,对在 4 h、910 °C 条件下,经过氢气还原后的粉尘进行粒度检验。还原后的粉尘颗粒检验结果与还原前颗粒对比见图 5。

由图 5 可以看出,还原前后的粉尘粒度分布情况基本处于同一区间,因此可以判定还原前后的粉尘并未发生烧结现象。

3 结论

(1) 新冶钢电弧炉粉尘中 TFe 含量为 47.26%,以 Fe₂O₃ 和 FeO 的形式存在,Zn 含量为 8.32%,主要以 ZnO 形式存在。

(2) 理论上在较低温度下 (< 1 000 °C) 可以实现 ZnO_(s) → Zn_(g) 的转变,实际影响还原生产率的是动力学因素。

(3) 提出“电弧炉粉尘精细还原”的概念,即采用精细还原技术将电弧炉粉尘中的铁元素和锌元素分别予以还原,进而采取不熔融的分离、提取技术分别将电弧炉粉尘中铁元素和锌元素进行分离、富集,分别获得金属铁和锌/氧化锌,实现电弧炉粉尘的再资源化利用。

(4) 在 910 ~ 1 010 °C,使用纯 H₂ 对电弧炉粉尘进行精细还原,能实现铁氧化物和锌氧化物分别向 MFe 和 Zn 的转变,金属化率平均达到 95% 左右,脱锌率平均达到 98%;电弧炉粉尘精细还原产物未有

表 6 简单相关性样本容量 N = 4

Table 6 Simple correlation matrix, sample N = 4

因素	温度		时间		金属化率		脱锌率	
	简单相 关系数	否定 概率	简单相 关系数	否定 概率	简单相 关系数	否定 概率	简单相 关系数	否定 概率
温度	1		0	1	-0.494	0.506	-0.391	0.609
时间	0	1	1		0.866	0.134	0.911	0.089
金属化率	-0.494	0.506	0.866	0.134	1		0.607	0.393
脱锌率	-0.391	0.609	0.911	0.089	0.607	0.393	1	

注:简单相关系数又称皮尔逊相关系数,它描述了两个定距变量间联系的紧密程度。

一般用 r_{ij} 表示, $r_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_j - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n (Y_j - \bar{Y})^2}}$, 若 $r_{ij} > 0$, 表明两个变量是正

相关,即一个变量的值越大,另一个变量的值也会越大;若 $r_{ij} < 0$, 表明两个变量负相关,即一个变量的值越大另一个变量的值反而会越小;若 $r_{ij} = 0$, 表明两个变量间不是线性相关。

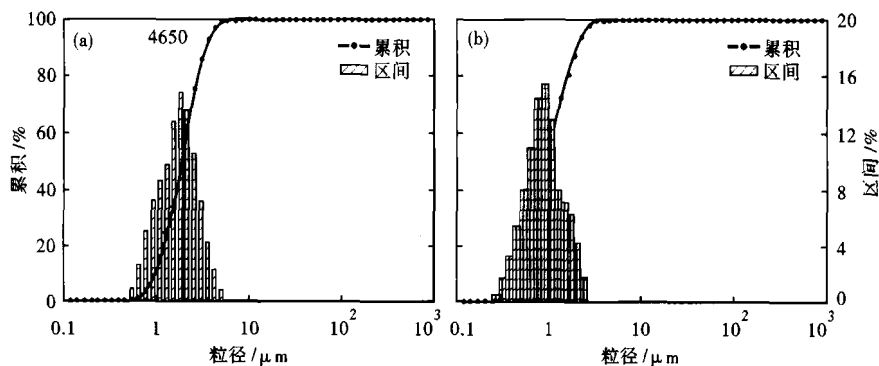


图 5 还原前(a)和还原后(b)电弧炉粉尘的粒度分布(910 °C, 4 h)

Fig. 5 Distribution of particle size of EAF dust before reduction (a) and after reduction (b), 910 °C, 4 h

烧结现象发生,铁元素与杂质元素分别存在,为采用物理方法将精细还原产物中磁性铁元素与杂质元素的进一步分离提供了依据。

参考文献

- 1 周云,彭开玉,李辽沙,等.电炉含锌粉尘在微波场下脱锌的试验研究.金属矿山,2006(2):82
- 2 王涛.国外钢厂含锌粉尘的循环利用.炼钢,2002,18(5):50
- 3 Sasamoto H, Yasui S. Characteristics of Electric Arc Furnace Exhaust Gases, Development of the Direct Separation and Recovery Process of Iron and Zinc Metals From EAF Exhaust. The Iron and Steel Institute of Japan, 2003, 16:1077
- 4 张玉柱.高炉炼铁.北京:冶金工业出版社,1995
- 5 辛益军.方差分析与实验设计.北京:中国财政经济出版社,2001

汪玉娇(1987-),女,研究生,2009年安徽工业大学毕业,钢厂粉尘特性及再资源化利用研究。

收稿日期:2011-05-03