DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180431

钢铁尘泥的利用技术现状及展望

尚海霞1, 李海铭2, 魏汝飞2, 龙红明2, 李 凯3, 刘文臣4

- (1. 北京钢研柏苑出版有限责任公司, 北京 100081; 2. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002;
- 3. 河北远大中正生物科技有限公司,河北石家庄050700; 4. 河北博泰环保科技有限公司,河北唐山063611)

摘 要:钢铁企业生产过程中产生大量以铁元素为主要成分的粉尘、污泥,统称为尘泥。钢铁尘泥是钢铁行业固废的重要组成部分,尘泥中含有铁、碳、锌、钾、钠等有价元素,如果直接堆放或排放,必然会造成环境污染,且尘泥中的有价元素也没有得到有效利用。钢铁企业应基于对不同类型尘泥的组成特性的了解,明确尘泥回收利用想达到的最终目的与效果,选择合适的方法与设备。对现有钢铁尘泥的利用技术与方法进行分析,并提出火法与湿法相结合的形式是未来尘泥处理的主要方向。

关键词:钢铁尘泥;特性;资源化利用;新工艺

文献标志码: A 文章编号: 0449-749X(2019)03-0009-09

Present situation and prospect of iron and steel dust and sludge utilization technology

SHANG Hai-xia¹, LI Hai-ming², WEI Ru-fei², LONG Hong-ming², LI Kai³, LIU Wen-chen⁴ (1. CISRI Boyuan Publishing Co., Ltd., Beijing 100081, China; 2. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 3. Hebei Yuanda Zhongzheng Bio-Tech Co., Ltd., Shijiazhuang 050700, Hebei, China; 4. Hebei Botai Environmental Protection Technology Co., Ltd., Tangshan 063611, Hebei, China)

Abstract: In the production process of iron and steel enterprises, a large amount of dust and sludge with iron element as the main component is produced. Iron and steel dust sludge is an important part of solid waste in iron and steel industry. It contains valuable elements such as iron, carbon, zinc, potassium, sodium and so on. If it is stacked or discharged directly, it will inevitably cause environmental pollution. And the valuable elements in the Iron and steel dust sludge are not used effectively. Iron and steel enterprises should choose appropriate methods and equipment based on understanding the composition characteristics of different types of dust sludge, defining the final purpose and effect of the recycling and utilization of dust sludge. The utilization technology and method of iron and steel dust sludge are analyzed, and the main direction of dust sludge treatment in the future is put forward, which is the combination of fire and wet process.

Key words: iron and steel dust sludge; characteristic; resource utilization; new process

钢铁行业是中国过去几十年基础设施建设的基石,在中国经济建设发展中扮演着不可或缺的角色。随着钢铁行业的快速发展,很多弊端也显露了出来。钢铁企业资源与能源消耗大,与此同时在钢铁企业生产过程中会产生数量庞大的固体废弃物,如若不加以处理利用,不仅会造成严重的环境污染,而且还会造成资源浪费,不符合中国可持续发展的战略。2017年中国钢铁企业尘泥的产量约为8000万t,数量庞大。与此同时,冶金尘泥也是固体废弃物中成分最复杂、最难以利用的一类。钢铁企业含铁尘泥主要来自于烧结、球团、高炉、转炉和轧制等各工序的除尘和废水治理工艺,一般总铁质量分数为30%~70%,同时含有一定质量分数的碳和

有害元素^[1-2]。尘泥中铁质量分数十分高,尘泥回收 处理的主要目的是除去有害元素与杂质,得到铁质 量分数较高且品位较高的炼铁原材料,重返钢铁冶 炼过程。

1 钢铁尘泥的特性

钢铁冶炼过程中各工序产生的粉尘与污泥因 工序特点不同而表现出性质差异较大,具体表现在 化学成分、堆密度和粒度等方面。不同尘泥的化学 成分(质量分数)见表 1^[3]。

由表1可知,烧结机头除尘灰全铁质量分数波动较大,一般来说,烧结机头灰全铁质量分数为20%左右,属于低铁含铁尘泥;高炉布袋灰、高炉瓦

作者简介: 尚海霞(1978—), 女, 硕士, 工程师; E-mail: shanghaixia123@126.com; 收稿日期: 2018-11-13

通讯作者: 龙红明(1979—), 男, 博士, 教授; E-mail: yaflhm@126.com

斯泥属于中铁含铁尘泥;球团工艺灰、高炉槽下灰、高炉炉前灰、高炉重力灰、转炉OG泥、炼钢二次灰都属于高铁含铁尘泥。烧结机头灰、高炉布袋灰、电炉除灰尘碱金属质量分数较高,尤其是烧结机头钾、钠质量分数最高。高炉布袋灰、高炉瓦斯泥、电炉除尘灰锌质量分数较高。各种钢铁尘泥中化学成分都不相同,尘泥中铁、碳、CaO等有价成分质量

分数差异较大。尘泥中还有质量分数较高的锌、钾、钠等元素,这些元素对于高炉冶炼是有害的杂质,但实际上其本身都是有利用价值的元素。若不加以利用,不仅会造成环境污染,还会造成资源浪费。所以针对不同类型的尘泥,采用不同的资源化利用回收方式,既可以有效处理含铁尘泥,又可以获得一些附加值高的副产品。

表1 含铁尘泥主要化学成分(质量分数)

Tabla 1	Main ahamiaal	compositions of Fe-containing dusts and sludges
rame i	viain chemicai	COMPOSITIONS OF FE-COMPANIES GUSTS AND STUDYES

0/0

名称	TFe	C	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	P	S	K_2O	Na_2O	Zn
烧结机头灰	20.3~57.5	1.0~3.0	7.2~9.2	1.2~1.6	4.4~6.3	1.0~2.2	< 0.1	0.5~4.2	1.0~22.0	<1.9	< 0.1
球团工艺灰	60.9~63.7	0.4	1.0	0.9	5.5	1.4	< 0.1	0.5	< 0.1	0.2~0.3	< 0.1
高炉槽下灰	43.7~52.6	8.2~15.1	4.6	1.11	7.2	2.5	< 0.1	0.5	<1.0	<1.0	<1.0
高炉炉前灰	33.11~63.90	2.2	0.5	0.1	2.9	0.5	0.1	0.5	<1.0	<1.0	<1.0
高炉重力灰	35.0~55.0	6.0~15.0	3.1	$0.2 \sim 1.0$	4.8	2.0	< 0.1	0.1	0.5	0.4	<1.0
高炉布袋灰	18.8~36.3	15.0~24.7	1.8	1.6	9.4	2.2~7.2	0.1	0.9	$0.2 \sim 5.2$	0.4~4.4	2.5~10.7
高炉瓦斯泥	26.8~38.6	20.4~27.1	2.1	0.9	7.4	3.2	0.1	1.0	0.3	0.3	1.5~7.2
转炉OG泥	50.0~66.0	$1.0 \sim 7.0$	10.93	3.59	1.50	0.50	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.25	$0.1 \sim 2.5$
炼钢二次灰	20.0~46.6	$0.6 \sim 17.5$	8.8~41.6	6.1	3.5	1.3~10.1	< 0.1	1.4	1.3	1.2	$0.1 \sim 3.3$
电炉除尘灰	40.0~50.0	4.0	8.66	4.65	3.80	1.13	0.29	0.51	0.74	0.95	8~13

2 钢铁尘泥资源化利用方法

2.1 厂内循环处理工艺

2.1.1 烧结法

烧结法是将钢铁冶炼过程中产生的含铁尘泥 作为部分烧结原料返还烧结工序的一种简单方 法。烧结法可回收利用尘泥中的铁、碳、钙元素,在 一定程度上实现了对钢铁尘泥资源化处置。烧结 法具有操作简单、见效快、投资低且无需改变原有 处理设备的优点。烧结工序对于烧结原料的要求 是化学成分稳定、粒度组成均匀。由于钢铁尘泥种 类多,化学成分、粒度、水分存在差异,加入钢铁尘 泥之后的混合料无法达到烧结配料精确配比与均 匀混合的要求,进而影响烧结矿的化学成分和碱 度,这不仅会造成生产波动,而且不利于高炉稳定 运行。另外,混合料中配入粒度过细的粉尘会恶化 料层透气性,造成烧结矿产量与质量下降。烧结矿 品位的降低会造成高炉焦比升高、铁水量降低。最 为重要的是含铁尘泥中含有锌、钾、钠、铅等有害元 素,烧结工序对于有害元素的夫处效果差,这些有 害元素循环富集在高炉中,导致高炉结瘤等严重后 果何。针对含铁尘泥粒度较细、配入烧结原料造成 料层透气性差的情况,采用小球烧结法可有效改善 烧结性能变差的情况。宝钢采用小球法处理干粉尘 取得了良好的效果,已投产多年[5]。但钢铁尘泥中的有害元素始终没有得到有效去除,故选择烧结法处理含铁尘泥时,应选择有害元素低的含铁尘泥。

烧结法处理含铁尘泥,虽取得了一定的效果,但是含铁尘泥中锌、钾、钠等有价元素并未得到回收,造成了大量资源浪费的情况。所以烧结法并不是一条处理钢铁尘泥的长久之路。

2.1.2 球闭法

球团法是将含铁尘泥作为部分球团原料与其 他原料经混合造球后返还高炉炼铁的一种方法。 球团法具有投资适中、可利用钢铁厂现有竖炉或链 算机-同转窑进行干燥焙烧、可配入粒度极细的尘 泥、减少球团原材料用量等优点。原料粒度及粒度 组成、亲水性、水分等都会影响矿粉的成球性能。 所以在配入部分含铁尘泥后,一定要注意以上几 点。邯钢将钢铁尘泥配入球团的试验中,得出少量 配加炼钢污泥与炼钢细灰可减少膨润土的消耗,配 加少量氧化铁粉不仅不影响球团矿的性能,反而提 升球团矿的品位[6]。唐钢竖炉球团将铁精矿水分控 制在8.5%以内,添加8%炼钢污泥(湿),球团矿使用 量提升0.8%~1.0%,膨润土使用量降低1.5%。该 方法已应用于生产中[7]。冷固结球团法[8-9]将含铁粉 尘与还原剂、黏结剂混合造球,小球经室内外养生 固结后直接返还高炉冶炼。球团法存在处理含铁 尘泥量较少、无法对粒度较粗的含铁尘泥进行处理、无法从循环富集于高炉中去除尘泥中有害元素、危害高炉正常生产等缺点。

2.1.3 粉尘喷吹法

粉尘喷吹法[10]是将钢铁粉尘同煤粉以适当比例 喷入高炉,实现含铁、碳粉尘循环利用的一种方 法。粉尘喷吹法具有减少喷吹原料以降低成本、充 分利用粉尘中的铁、碳元素等优点。与烧结法、球 团法相比,粉尘喷吹法具有免除造块、造球等中间 环节、不易产生高炉结瘤等优势。目前,粉尘喷吹 法主要有两种形式:自成系统向高炉进行喷吹的利 用方法和除尘灰与粉煤一同喷入高炉的利用方 法。自成系统向高炉进行喷吹的利用方法存在扬 尘问题未能解决、与煤粉混合不匀、称量不准、湿度 未能控制等缺点:除尘灰与煤粉一同喷入高炉利用 方法存在扬尘更加严重、喷吹量不可控、易造成上 煤操作中断等缺点。所以粉尘喷吹法因其技术要 求过高、处理粉尘量有限等缺点,使该方法受到了 一定的限制。但是鞍钢的高炉综合喷吹技术已经 可以达到不扬尘、湿度可控、安全稳定运行及适用 不同种类的钢铁粉尘等优势。所以,粉尘喷吹法可 能是未来处理钢铁粉尘的一种重要手段。

2.2 物理法处理工艺

物理法处理工艺主要有磁性分离法、机械分离 法和水力旋流脱锌法。磁性分离法是利用各种矿物 磁导率不同。采用磁性分离处理含锌尘泥时是利用 锌富集在磁性较弱粒子中的特性富集锌元素□□。当 采用磁性分离法处理高炉粉尘时,需附加浮选工艺 除去高炉粉尘中的碳,提高磁性分离的效果[12]。机 械分离法是利用重力或离心力的作用使不同粒度 的物质分离的方法。机械分离法根据分离方式不 同可分为湿式分离与干式分离。采用机械分离法 除锌是利用锌一般富集在较细颗粒中的特性,采用 离心力富集锌。经机械分离过后的含锌粉尘,粗粉 可直接用于炼铁,富锌细粉可进一步加工利用凹。 水力旋流器[13]是一种粒径湿式分级设备。水力旋流 脱锌工艺具有工艺简单、投资少、处理成本低、无二 次污染等优点。目前采用水力旋流器处理高炉瓦 斯泥较为广泛。其原理为利用水力旋流器内部的 离心力作用分离瓦斯泥,由于粗颗粒所受离心力较 大,细颗粒所受离心力较小,而锌一般富集在较细 颗粒中,所以高炉瓦斯泥被内部离心力分为底流粗 粒低锌部分与顶流细粒高锌部分,高锌顶流回收利 用,低锌底流经处理后可返还烧结工序。一般来 说,物理法处理工艺处理尘泥的效率较低,一般只作为火法处理工艺与湿法处理工艺的预处理程序。

2.3 湿法处理工艺

湿法工艺处理钢铁尘泥是选择合适的浸出剂 有针对性地将钢铁尘泥中金属氧化物浸出,然后通 讨渣分离、净化、电解等步骤获得高品位金属氧化 物,而且使渣料得以回收利用或达标后排放。目 前,湿法工艺一般处理中、高锌尘泥。含锌尘泥中, 锌一般以氧化锌存在,还有少许铁酸锌。氧化锌是 一种两性氧化物,不溶于水或乙醇,但可溶于酸、氢 氧化钠、氯化铵等溶液中。充分把握氧化锌这一重 要性质,选择合适的浸出剂是关键。湿法工艺浸出 含锌尘泥主要有酸浸、碱浸两种工艺。酸浸工艺采 用强酸,在常温常压下锌浸出率较低,仅为80%左 右;在高温高压下,浸出率可达95%[8]。加压升温 后,锌的浸出率虽然明显提高,与此同时铁的浸出 率也大大升高,大量铁进入溶液中,使后续工艺除 铁负担加重,不仅浪费铁资源,而且增加了能耗与 成本。采用强酸浸出锌的同时,尘泥中的杂质也被 强酸浸出到溶液中,从而电解过程中锌与杂质同时 析出,导致锌产品纯度下降四。另外,经过强酸浸出 的浸渣中,锌质量分数较高,很难达到钢铁企业重 新回收利用的标准,且达不到排放标准,不仅造成 环境污染,尘泥中的铁、碳也没有得到有效利用。 碱浸浸出具有选择性好、设备腐蚀性较酸浸低等优 点。但是碱浸浸出率很低,存在浸出剂消耗量大、 不能浸出铁酸锌中的锌、除杂步骤繁琐等弊端。

由于电弧炉冶炼大量废钢,导致电弧炉烟尘中锌质量分数明显增多,采用酸浸、碱浸效果不好。但电弧炉烟尘中氯元素质量分数高,经过大量研究实践,利用氯化浸出工艺效果明显提升,代表工艺有Ezinex工艺[14]。Ezinex工艺流程如图1所示。

Ezinex 工艺由意大利的 Engitech Impianti 公司研发,包括浸出、渣分离、净化、电解等步骤,浸出液采用以氯化铵为主的废电解液和氯化钠混合液。铅、铜、镉、镍、银也按一样的机理参与反应,以离子形式进入溶液,而氧化铁、铁酸盐和二氧化硅留在渣中。浸渣锌质量分数为8%~12%,氧化铁质量分数为50%~60%,进行固液分离后,浸渣与碳混合,磨匀后返回电弧炉中利用,其中碳是作为还原剂。浸出液中锌质量分数高,所以用金属锌置换浸出液中的铅、铜、镉、镍、银等金属。置换后的金属运送精炼厂回收,而净化后的溶液通过电解来回收锌。

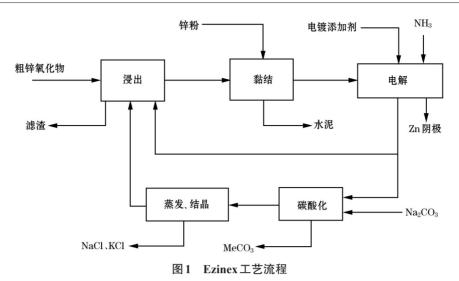


Fig. 1 Ezinex process flow

2.4 火法处理工艺

目前,火法处理工艺是钢铁企业应用最广泛的 回收利用钢铁尘泥的方法。火法处理工艺主要方 法有高温还原法和造块返回炼钢法等。其中高温 还原法包括直接还原法和熔融还原法两种。下文 将详细介绍火法处理的各种工艺。

2.4.1 回转窑工艺

回转窑法是处理钢铁尘泥的一种方法,属于直接还原工艺。回转窑处理钢铁尘泥可充分利用尘泥中的铁、碳元素,在得到直接还原铁的同时,还可脱除尘泥中的锌、铅等有害元素,收集之后可回收利用。目前回转窑工艺主要处理含锌

尘泥。其基本原理为将含锌尘泥干燥后同无烟煤混合在一起,无需造球,其中无烟煤作为还原剂。混合后的炉料被送入回转窑中,炉料中的铁、锌氧化物在高温条件下被直接还原。尘泥中的锌等易挥发有价元素被还原成蒸气,随高温烟气一起排出,冷却时与空气中的氧重新生成锌氧化物富集于烟尘中,经收集后就可进一步加工利用。炉料最终以金属化团粒的形式在窑尾产出,然后送入回转冷却器用大量水进行冷却,冷却后经筛分后的团粒,较大颗粒可直接作为原料进入高炉炼铁,较小颗粒可返还烧结工序。回转窑工艺流程如图2所示。

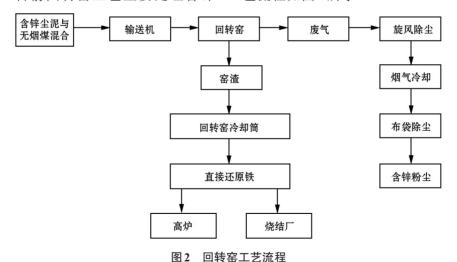


Fig. 2 Rotary kiln process flow

回转窑代表性工艺有 SPM 法与威尔兹法。 SPM 法^[9,15]:日本住友钢铁企业 SPM 法无需对进窑 原料进行造球,也无需进行干燥,直接将进窑原料送 入回转窑进行还原焙烧制成海绵铁,还原产品为金属化球团,30%的球团粒度大于7 mm,可直接返还高炉使用,剩下的70%因粒度小于7 mm,需重新烧

结,该工艺已在新钢、昆钢等应用。威尔兹法[14,16]:威 尔兹工艺多处理中锌冶金粉尘,例如电炉炉尘灰。 威尔兹工艺对于处理电炉炉尘灰具有技术简单且成 熟、处理能力大、经济效益好等优点。威尔兹工艺分 为一段威尔兹工艺和二段威尔兹工艺。一段威尔兹 工艺主要是将粉尘、焦粉、煤粉制成湿球团,然后将 混合后的原料送入一个略微倾斜的长回转窑中,其 中锌、镉、氯等蒸气随烟气一同排出,冷却后可用袋 式除尘器或电除尘器收集粉尘。粉尘中氧化锌质量 分数约为55%~60%,回转窑内最终产物为总铁质 量分数为51%~58%的直接还原铁,可重返高炉炼 铁流程。二段威尔兹工艺即将上述原料进行一段威 尔兹工艺后,将锌、镉、氯等蒸气不进行冷却收集而 是讲入到第二个回转窑中讲行加工,得到粗锌及镉 等氯化物。目前,在欧洲、日本、美国大约有100t电 弧炉粉尘采用威尔兹工艺进行处理。回转窑工艺虽 然被钢铁企业广泛应用,但是回转窑工艺存在窑内 物料填充率低、窑内易结圈、产品金属化率较低、产 品质量较差、占地面积大等弊端。

2.4.2 转底炉工艺

环形炉工艺即转底炉工艺,可用来处理钢铁尘 泥。目前,转底炉工艺处理钢铁厂含锌、铅尘泥广 泛应用的工艺是Fastmet工艺。其主要工艺过程包 括配料混合、压制成球、直接还原、烟气处理和粉尘 回收5个主要部分。即将含锌、铁尘泥、含炭粉、黏 结剂等混合造球形成含碳生球团(炭粉作为还原 剂),生球经干燥后均匀布置在转底炉中,所铺料层 厚度为1~3个球团高度。转底炉依靠烧嘴提供热 量,在1250~1350℃下,10~20 min 时间内球团直 接还原,得到直接还原铁,直接还原铁经处理后可 返回钢铁厂冶炼。团中的锌、铅等氧化物被还原并 成金属蒸气随烟气一起排出转底炉。烟气经冷却 系统时, 锌蒸气遇空气又重新氧化成为细小的氧化 锌颗粒。锌颗粒与烟尘讲入收尘器中,可得到质量 分数40%~70%的粗氧化锌烟尘图。其工艺流程如 图3所示。

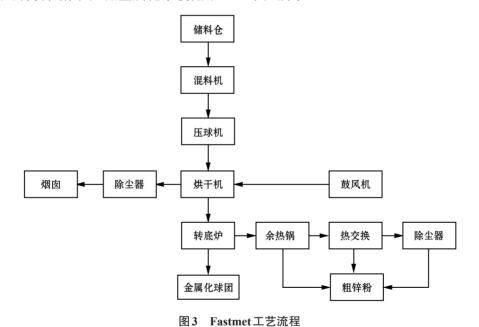


Fig. 3 Fastmet process flow

Inmetco 工艺处理钢铁尘泥的应用也比较广泛。Fastmet 工艺与Inmetco 工艺的炉温分布、烧嘴形式、废气回收有细微差别, 工艺流程与应用设备

基本相似,但是转底炉内还原温度、DRI(直接还原铁)产品质量有较大差异^[17]。Fastmet与Inmetco工艺的比较与已实现工业化的设备见表2。

表2 Fastmet工艺与Inmetco工艺比较 Table 2 Comparison between Fastmet process and Inmetco process

工艺类型	还原温度/℃	还原时间/min	DRI质量	工业化炉
Fastmet	1 250~1 350	10~20	金属化率大于85%;硫质量分数高	新日铁广(火田)3座;JFE1座;神户1座
Inmetco	1 250~1 300	10~30	金属化率为75%~85%;硫质量分数高	新日铁君津2座; Ellwood 公司1座

转底炉具有处理效率高、脱锌率较高、能处理不同种类的尘泥、对能源要求不高等优势。但是转底炉也存在产品强度低、炉膛高、料层薄、投资大等弊端。

2.4.3 循环流化床工艺

循环流化床工艺(CFB法)属于直接还原处理法。CFB工艺流程如图4所示。

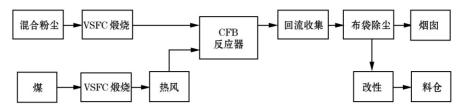


图4 CFB工艺流程

Fig. 4 CFB process flow

其原理为利用流化床将钢铁粉尘悬浮于运动的流体之中,通过气流与温度的控制,将粉尘中的锌还原挥发,并抑制氧化铁的还原,从而降低处理过程的能耗。流化床还原过程中温度低,虽避免了炉料黏结,但也降低了还原效果,导致生产效率低下。另外,钢铁粉尘粒径较细,使得还原挥发出的锌灰纯度较低^[8]。循环流化床还有处理粉尘量较少、操作不宜控制等弊端,所以并未得到广泛应用。

2.4.4 DK工艺

德国DK废物循环和生铁冶炼公司利用小高炉 处理钢铁尘泥与电池等固体废料。DK工艺冶炼原 理与传统高炉冶炼原理相同,其工艺流程为配料混 料→烧结→高炉→铸造铁。烧结原料中以转炉除 尘灰为主,石英砂调节炉渣碱度,加入少量粗颗粒 铁矿粉改烧烧结透气性^[18],其原料组成如图5所示。

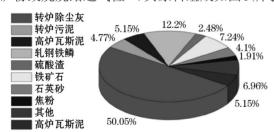


图5 DK工艺原料组成

Fig. 5 Raw material composition of DK process

DK公司采用580 m³小高炉冶炼生铁,并用铸造机铸成8~10 kg 的生铁块。小高炉的入炉焦比为630 kg/t,煤比为70 kg/t,燃料比为700 kg/t以上,煤气利用率较差,大约为30%。DK工艺原料多采用钢铁尘泥,所以入炉碱金属负荷为8.5 kg/t左右,锌负荷高达38 kg/t^[18]。而小高炉高炉煤气净化系统第一步利用干法重力除灰,第二步用湿法除尘分离含锌细颗粒,经沉降、浓缩后可得到富锌粉尘。

DK法具有工艺设备成熟、投资低、可利用闲置

高炉进行生产等优点。但是也存在能耗大、污染大等弊端,尤其是高炉碱金属负荷、锌负荷高,长期运行必然会危害高炉稳定生产及安全运行。

2.4.5 Oxycup 工艺

Oxycup工艺可以处理传统钢铁冶炼流程所产生的废弃物,如高炉、转炉、连铸、热轧等工序所产生的高炉尘泥、废钢、氧化铁皮等,也可以处理含锌细颗粒粉尘,如电炉粉尘。其产品为铁水、炉渣、高热值煤气、富锌粉尘等,其中炉渣、煤气与高炉炼铁所产炉渣、煤气成分相近。铁水可用于转炉炼钢或作为电炉炼钢中废钢的补充[19]。2004年德国蒂森克房伯钢铁公司的Hamborn厂首次将Oxycup工艺投入工业化生产,该工艺属于熔融还原法实现工业化的代表工艺之一。Oxycup的工艺流程如图6所示。

该工艺基本原理为:将钢铁尘泥、炭粉、水泥等混合配料,使用冷固结技术将混合料压制成具有一定强度的自还原炭块,与焦炭、废钢、熔剂一同加入到 Oxycup 竖炉中。自还原炭块中铁氧化物在1000℃开始还原,1400℃还原完成并形成海绵铁,紧接着还原铁与炉渣开始熔化。熔化后的铁水和熔渣通过一个虹吸式渣铁分离装置被连续排出竖炉^[20]。而锌与大部分碱金属在炉尘中随煤气一同进入洗涤系统,在过滤器内聚集、凝结并洗涤留下,加工成泥饼以回收有价元素。而炉顶煤气进入洗涤系统,洗涤后的煤气大约30%用于自身 Oxycup 竖炉的鼓风加压和产生热风,剩余煤气送入钢厂内部煤气管网中加以利用[□。中国太钢2011年建立并使用 Oxycup 工艺处理钢铁尘泥,并回收其中的镉、镍等有价元素^[3]。

Oxycup工艺具有可处理多种类型的钢铁尘泥、金属收得率高、其产品附加值高等优势。但是该工艺也存在设备运行周期短、冶炼过程消耗焦炭从而影响运行成本等缺点[21]。

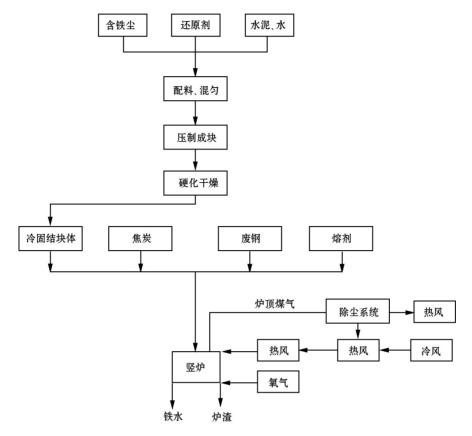


图 6 Oxycup 的工艺流程

Fig. 6 Flow chart of Oxycup process

2.5 火法-湿法联合处理新工艺

当前钢铁企业采用单独的火法工艺处理钢铁 尘泥时,回收有价金属成分单一,例如,烧结机头灰 只回收其中的钾、钠;电炉除尘灰、高炉布袋灰只考 虑其中的锌。由于尘泥成分波动较大,当这些尘泥 中所要回收的有价金属质量分数低时,采用火法处理这些物料,经济效益十分有限。实际上,钢铁尘泥中除锌、钾、钠还有其他有价金属,如铟、锡、镉、铋、金、银等,这些有价金属具有较高的回收价值。部分尘泥中有价金属成分见表3。

%

表3 部分尘泥有价金属成分(质量分数)

Table 3 Content of valuable metals in part of dusts and sludges

项目	TFe	K	Pb	Cu	Zn	Ag	In
烧结灰1号	42.51	6.23	4.06	0.25	0.098 82	0.024 43	_
烧结灰2号	44.65	5.07	4.69	0.21	0.114 57	0.037 75	_
高炉灰1号	28.00	_	_	_	0.105 00	_	0.012 0
高炉灰2号	_	_	_	_	0.269 00	0.000 82	0.001 4

如果可以将多种有价金属综合高效回收,既避免了钢铁尘泥中有价金属的浪费,又可以产生可观的经济效益,保证钢铁厂烟尘处理的可持续性。所以在本文提出火法-湿法联合处理的新工艺,可实现钢铁尘泥中全部有价成分的高效回收。具体工艺流程如图7所示。

该工艺首先采用火法工艺将钢铁尘泥中的有

价金属挥发出来,烟尘经冷却分离后得到富含有价金属的粉尘。该粉尘经次氯化锌综合处理后得到脱氯液与脱氯渣。脱氯液经蒸发结晶、离心分离后得到高纯度NaCl、KCl;脱氯渣经低酸脱锌后得到脱锌液与脱锌渣。脱锌液经过综合处理后可以得到硫酸锌、粗镉、金锭和银锭;脱锌渣经过综合处理后可以得到粗铋、粗铅、粗锡、粗铟。

该工艺中的湿法过程均在常温常压下进行, 设备材质要求低,工程投资少,处理成本低;湿 法过程浸出剂和溶液均循环利用,可实现废水零 排放。

火法-湿法联合处理工艺可实现尘泥中锌、铅、碱金属、铟等多种有价成分的综合回收;锌回收率为90%左右,铅回收率大于85%。铟回收率大于70%,钾和钠回收率大于90%。

由此可见,火法-湿法联合处理工艺具有处理能力强、回收率高、产品附加值高、投资低等优势。湿法-火法联合处理工艺为未来处理钢铁尘泥提供了一条优质、高效的途径。各种工艺的优缺点比较见表4。

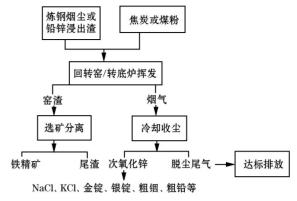


图 7 火法-湿法联合处理工艺流程

Fig. 7 Flow chart of combined fire-wet process

表4 各种工艺优缺点对比

Table 4 Comparison of advantages and disadvantages of various processes

类别	处理方法	优点	缺点
厂内循环处理	烧结法 球团法 粉尘喷吹法	可利用厂内现有设备、无需大量投资、 减少原材料使用量	配入尘泥粒度方面有局限性、尘泥配料不易 控制、有害元素循环富集,对高炉生产 带来危害
物理法处理	物理法处理工艺	操作简单、投资低、成本低	脱除有害元素能力弱、效率低,只能作为湿法 或火法的预处理工艺
湿法处理	湿法处理工艺	浸出能力强、浸出效率高且有较好的选择性	存在浸渣无法回收利用,处理工艺污染严重, 浸出剂消耗量大,除杂步骤繁琐
火法处理	回转窑工艺 转底炉工艺 循环流化床工艺 DK 工艺 Oxycup 工艺	可充分利用尘泥中铁、碳等有价元素,含铁产 品可直接返回炼铁、炼钢工序使用,可回收利 用尘泥中有价金属锌、铅等	金属化率波动大,产品质量较差、 能源消耗大
火湿联合处理	火法-湿法联合工艺	处理能力强、回收率高、产品附加值高、投资 低,可提取大多数的有价金属元素	工艺流程较长

3 结论

- (1)钢铁尘泥具有种类多、数量大、难利用等特点。另外,钢铁尘泥化学成分复杂,成分波动较大,尘泥中含有锌、铅等有害元素,直接堆放不仅污染环境,还造成大量资源浪费的情况。钢铁尘泥厂内循环利用存在处理量不大、有价元素无法回收利用等弊端,更为重要的是有害元素进入高炉循环富集造成高炉结瘤等严重后果。所以厂内循环处理不能作为处理钢铁尘泥的有效方法。
- (2)物理法仅仅作为火法或湿法处理钢铁尘泥的预处理方法,单纯采用湿法处理钢铁尘泥,虽然有价金属回收率高,但是其浸渣无法作为炼铁原料返回高炉冶炼工序中,同时也很难达到排放标准,所以湿法工艺不能作为处理钢铁尘泥的主要方式。
- (3)火法处理工艺是目前处理钢铁尘泥的主要途径。火法处理工艺处理钢铁尘泥,不仅可以使尘泥中有价元素得以富集回收,其产品为铁水或金属化球团可返回钢铁冶炼工序,实现资源化循环利用。目前,转底炉工艺受到广泛关注,但是转底炉存在炉膛高、料层薄、能源利用效率不高、投资高等问题,应进一步研究与完善。
- (4) 火法-湿法联合处理工艺既填补了单独采用火法处理工艺中有价金属收得率低、产品种类少、产品品位低等问题,又避免了单独采用湿法处理工艺中浸渣无法利用的问题,并且最大化回收尘泥中的有价金属,提升了经济效益。该工艺具有处理能力强、回收率高、投资低等优势,且处理工程中无废水排放,所以火法-湿法联合处理工艺与其他方法相比具有很强的竞争力。所以火法-湿法联合处

理工艺可能是未来处理钢铁尘泥的主要方法。

参考文献:

- [1] 毛瑞,张建良,刘征建,等. 钢铁流程含铁尘泥特性及其资源 化[J]. 中南大学学报: 自然科学版,2015(3): 774.(MAO Rui, ZHANG Jian-liang, LIU Zheng-jian, et al. Characteristic and resource utilization technique of dust and sludge containing iron from steel production process[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2015(3): 774)
- [2] 刘南,赵保国,辛广胜. 包钢炼钢厂转炉工艺优化[J]. 中国冶金,2017,27(9):38. (LIU Nan, ZHAO Bao-guo, XIN Guangsheng. Process optimization of converter in Baogang steelmaking plant[J]. China Metallurgy, 2017, 27(9):38.)
- [3] 刘自民,饶磊,桂满城,等. 马钢含铁尘泥综合利用研究与实践[J]. 中国冶金, 2018, 28(9): 71.(LIU Zi-min, RAO Lei, GUI Man-cheng, et al. Research and practice of comprehensive utilization of Fe-containing dust in Masteel[J]. China Metallurgy, 2018, 28(9): 71.)
- [4] 柏凌,张建良,郭豪,等. 高炉内碱金属的富集循环[J]. 钢铁研究学报,2008,20(9): 5.(BAI Ling, ZHANG Jian-liang, GUO Hao, et al. Circulation and enrichment of alkali metal in blast furnace[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2008, 20(9): 5)
- [5] 秦姣平,朱彤,李加福. 烧结综合利用可回收资源的生产实践 [J]. 宝钢技术,2002(3):5.(QIN Jiao-ping, ZHU Tong, LI Jiafu. Practice for comprehensive utilization of recycling resources in sintering plant[J]. Baosteel Technology, 2002(3):5.)
- [6] 贾文君,王金龙,张红闯,等,邯钢球团配加冶金粉尘的试验研究[J]. 河南冶金,2017(6):7.(JIA Wen-jun, WANG Jinlong, ZHANG Hong-chuang, et al. Experimental research on adding metallurgical dust to pellets[J]. Henan Metallurgy, 2017 (6):7.)
- [7] 付丽娜, 亢立明. 竖炉球团配加炼钢污泥的研究及实践[J]. 烧结球团, 2001(6): 16.(FU Li-na, KANG Li-ming. Study and practice of adding BOF sludge to replace bentonite in Tanggang shaft furnace pelletizing[J]. Sintering and Pelletizing, 2001(6): 16.)
- [8] 佘雪峰,薛庆国,王静松,等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用及相 关处理工艺比较[J]. 炼铁,2010(4): 56.(SHE Xue-feng, XUE Qing-guo, WANG Jing-song, et al. Comprehensive utilization of zinc dust in iron and steel works and relative treatment technology ratio[J]. Ironmaking, 2010(4): 56.)
- [9] 石磊,陈荣欢,王如意. 钢铁工业含锌尘泥的资源化利用现状与发展方向[J]. 中国资源综合利用,2009(2):19.(SHI Lei, CHEN Rong-huan, WANG Ru-yi. Present utilization state and development trend of zinc-borne sludge and dust in iron and steel industry[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009(2):19.)
- [10] 刘德军,郝博. 含铁碳粉尘与粉煤一同喷入高炉利用方式的 优势分析[J]. 炼铁, 2011(1): 54. (LIU De-jun, HAO Bo. Advantages of iron containing carbon dust and pulverized coal in-

- jection into blast furnace[J]. Ironmaking, 2011(1): 54.)
- [11] 彭开玉,周云,李辽沙,等. 冶金含锌尘泥资源化的现状与展望[J]. 中国资源综合利用,2005(6):8.(PENG Kai-yu, ZHOU Yun, LI Liao-sha, et al. The present situation and development of comprehensive utilization of zinc-borne dust in iron and steel industry[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2005(6):8.)
- [12] 郭玉华,张春霞,樊波,等. 钢铁企业含锌尘泥资源化利用途径分析评价[J]. 环境工程,2010(4): 83. (GUO Yu-hua, ZHANG Chun-xia, FAN Bo, et al. Analysis and evaluation on utilization ways of zinc-bearing sludge and dust from iron and steel enterprises[J]. Environmental Engineering, 2010(4): 83.)
- [13] 邹宽, 林高平, 胡利. 光使用水力旋流器回收高炉瓦斯泥[J]. 中国冶金, 2003, 13(9): 29.(ZOU Kuan, LIN Gao-ping, HU Li. Recovery of BF sludge by hydrocyclone[J]. China Metallurgy, 2003, 13(9): 29.)
- [14] 庞文杰,曾子高,刘卫平,等. 国外电弧炉烟尘处理技术现状及发展[J]. 矿冶工程,2004(4):41.(PANG Wen-jie, ZENG Zigao, LIU Wei-ping, et al. Present situation of EAF dust treatment technology abroad[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2004(4):41.)
- [15] 张建良,李洋,袁骧,等. 中国钢铁企业尘泥处理现状及展望 [J]. 钢铁,2018,53(6):1.(ZHANG Jian-liang, LI Yang, YU-AN Xiang, et al. Present situation and prospect of dust treatment in Chinese iron and steel enterprises[J]. Iron and Steel, 2018,53(6):1.)
- [16] 路海波,袁守谦. 电弧炉炉尘综合处理技术及应用[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(7): 1.(LU Hai-bo, YUAN Shou-qian. Technology and application of comprehensively treating electric arc furnace dust[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 18
- [17] 胡俊鹤, 杜续恩, 周文涛, 工业化转底炉炼铁技术的现状及评述[J]. 烧结球团, 2013(1): 36.(HU Jun-ge, DU Xu-en, ZHOU Wen-tao. Present situation of industrialized RHF technology and its review[J]. Sintering and Pelletizing, 2013(1): 36.)
- [18] Hillmann C, Sassen K J. 高炉处理转炉含锌粉尘[J]. 世界钢铁, 2013(5): 8.(Hillmann C, Sassen K J. Processing of zincbearing BOF dusts in a blast furnace[J]. World Iron and Steel, 2013(5): 8.)
- [19] Michael Lemperle, Jaan Rachner H. 用 OxyCup[®]工艺生产铁水 [J]. 世界钢铁, 2013(2): 1.(Michael Lemperle, Jaan Rachner H. Liquid hot metal from OxyCup[®][J]. World Iron and Steel, 2013(2):1.)
- [20] 路俊萍. OxyCup[®]竖炉处理粉尘的应用[J].世界金属导报, 2014-07-22(B10). (LU Jun-ping. Application of OxyCup[®] vertical shaft for dust disposal[J]. World Metals, 2014-07-22 (B10).)
- [21] Fisch T, Kesseler K. OxyCup shaft furnace of Thyssen Krupp Steel Strategy for economic recycling of fine grained ferrous and carbonaceous residues[C]//Proceedings of Environmental Seminar. Beijing: The Chinese Society for Metals, 2006.