

铬渣烧结矿炼制含铬生铁工业化生产试验研究*

刘大银 周才鑫

唐秋泉

彭易正

王 献

董方刚

(黄石高等专科学校环境工程系, 黄石 435000)

(黄石市无机盐厂, 黄石 435000)

叶继雄

(黄石市炼铁厂, 黄石 435000)

摘要 采用铬渣烧结矿作为熔剂, 在 30m³ 小高炉上进行了冶炼含铬生铁的工业化生产试验。铬渣中六价铬的还原率接近 100%、总铬的金属化还原率大于 94%; 平均每吨产品铁吃渣量为 2.298t, 最高达 2.785t。炼制含铬量大于 10% 的含铬生铁, 需同时配入铬铁矿增铬。保持 1480K 以上的炉温, 控制较低的碱度, 配入辅料降低炉渣熔点, 可显著改善炉渣的流动性, 成功地实现渣、铁分离排放。监测了试验过程的二次污染, 需控制高炉煤气放散以降低生产性降尘。

关键词 铬渣烧结矿, 高炉, 炼铁, 含铬生铁, 工业化生产试验。

重铬酸钠(Na₂Cr₂O₇)生产过程中产生的浸出渣是一种含水溶性六价铬的有害固体废物。对铬渣的处理, 国外多深埋, 国内趋向于资源化^[1,2]。铬渣炼铁是一种吃渣量大、还原彻底、金属铬回收利用率高的资源化方法, 具有其他方法不可比拟的优点。多年来, 一些单位曾进行过不同程度的小规模铬渣炼铁试验, 但终因炉况不顺、渣铁分离困难及经济代价过大等原因而无法继续扩大工业化生产试验, 同时也未有公开的成果报道。

由湖北省黄石市有关部门组织的联合攻关组于 1989 年 12 月份在大冶县铜录山钢铁厂 30m³ 高炉上连续进行以铬渣烧结矿作熔剂的铬渣炼铁工业化生产试验, 以金属化还原的方式回收铬渣中的铁和铬, 取得了渣铁分离、增铬炼铬铁、控制二次污染等多方面的突破。高炉投料运行共 215h, 共生产不同含铬规格的含铬生铁 144.062t, 首次实现了“工业化”的正常生产, 并获得了良好的经济效益, 为铬渣炼铁这一资源化方法开辟了良好的应用前景。

1 试验方法

1.1 铬渣炼铁试验

将铬渣与其他矿料混合, 在烧结设备上制成

铬渣烧结矿¹⁾。铬渣成分见表 1, 铬渣烧结矿成分平均值见表 2。整粒后的铬渣烧结矿运至高炉料仓备用。

表 1 铬渣成分平均值(重量%)

Cr(VI)	总 Cr	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
2.37 ¹⁾	6.89 ¹⁾	7.33	27.46	24.56	7.52	10.07

1) 以 Cr₂O₃ 计

表 2 铬渣烧结矿成分平均值(重量%)

Fe	Cr	CaO	MgO	SiO ₂	粒度(mm)
21.53	3.30	23.52	16.42	6.30	10—40(约 90%)
					5—10(约 10%)

将破碎和筛分后的焦炭、铬渣烧结矿及其他辅料按规定的配比分别计量后, 遵从装料制度的规定顺序入炉。由高炉炉缸上部的风口吹入温度在 900℃ 以上的热空气; 高炉内部由焦炭燃烧产生的荒煤气由高炉颈部经上升管和下降管排出, 经重力除尘器沉降除去大部分粉尘, 然后经洗涤塔、文丘里管和脱水器进一步净化后, 送入热风炉作燃料。冷空气由鼓风机送入热风炉经热交换后, 加热至 900℃ 以上, 成热风送入高炉。冶炼所

* 获 1991 年湖北省科技进步二等奖

收稿日期: 1993-11-06

产生的熔融渣和熔融状的含铬生铁在炉缸积聚并分层,分别由渣口和铁口定期排出。熔融炉渣由高压水水淬成水渣排至水渣池进行渣水分离;铁水经出铁沟流至铸铁机铸锭。高炉炉外冷却水、冲渣水和各种洗涤水实行清污分流,闭路循环。试验流程见图1。

加入量作为手段来控制生铁中铬的含量。第3阶段以生铁中含铬量大于10%为基准配料,为不使含铬生铁的产量太少而造成出铁排渣困难,则采取了配入铬铁矿的增铬措施。

1.2 二次污染监测

根据本试验工程分析展示的污染源,按《环境监测技术规范》的原则,在整个试验过程中,对大气和厂区空气、水、固体废渣进行了全面监测。其中,在0.75km²范围内设置了4个采样点,测定TSP及尘铬(含总Cr和六价Cr);厂区设置了2个集尘点,采集高炉生产性降尘。对高炉煤气洗涤水、冲渣水、循环水、厂区外排水及纳污水体大冶湖湖口入湖水分别采样监测其总Cr和六价Cr。测定高炉除尘器下积灰和水淬渣中的总Cr和六价Cr。

2 试验结果与讨论

铬渣烧结矿炼铁试验3个阶段共历时215h,其中第1阶段62h,第2阶段117h,第3阶段36h。3阶段共产含铬生铁144.062t,其中含Cr4%—6%,64.345t;含Cr6%—10%,58.241t;含Cr10%—12%,21.476t。六价铬在高炉内的还原率几乎达100%,总铬的金属化还原率平均达94.72%。物料的投入产出详见表3。

图1 高炉冶炼含铬生铁工艺流程图

在保证炉况顺行、排渣放铁顺利的前提下,分3阶段进行以提高生铁中铬含量为目标的变料试验。第1阶段,由普通生铁原料变为用铬渣烧结矿炼含铬生铁的过度变料,以生铁中含铬量4%为基准配料。第2阶段,以生铁中含铬量7%为基准配料。上述2阶段均是调节铬渣烧结矿的

表3 试验物料投入产出表

阶段	下料批数	投入量(t)					产出量(t)					铬金属化率(%)	
		焦炭	铁矿石	烧结矿	辅料	计算铬量	含铬生铁		炉渣		炉尘飞灰		
							产量	铬量	产量	铬量	重量		铬量
1	369	97.01	61.82	94.09	14.200	3.105	64.345	2.947	93.76	0.128	9.57	0.026	94.91
2	446	117.26	42.17	142.08	11.525	4.689	58.241	4.438	125.90	0.215	11.53	0.031	94.65
3	189	49.69	12.64	45.87	12.190	2.567	21.476	2.429	49.45	0.122	4.43	0.012	94.62
合计	1004	263.96	116.63	282.04	37.920	10.361	144.062	9.814	269.12	0.465	25.53	0.069	94.72 ¹⁾

1) 平均值

2.1 提高铬渣中铬的金属化还原率

(1)保持较高的炉温 热力学计算表明,Cr₂O₃的还原比FeO的还原需要消耗更多的热能,为此需要保持较高的炉温。只有当炉温高于1480K时,CO对Cr₂O₃的还原作用才能发生。本

次试验无法对高炉内部温度进行测定,笔者以生铁中Si的含量来判断和控制炉温。

(2)保持适当的炉料含铁量 炉料中适当的铁含量不仅有利于Cr₂O₃的还原,而且可以使高炉炉缸经常保持有较多的铁水,使炉缸保持较高

的温度,有利于强化 Cr_2O_3 的还原。为此,不宜过分加大铬渣配比以增加生铁中 Cr 的含量。第 3 阶段试验中采取的配入铬铁矿的增铬措施不仅保证了铬渣中铬的较高金属化还原率,还有利于出铁顺利。

(3)控制较低的炉渣碱度 Cr_2O_3 在铬渣烧结矿中形成的矿物结构复杂,增加了铬氧化物进一步被还原的难度。 SiO_2 酸性较 Cr_2O_3 强,有利于将 Cr_2O_3 从矿物结构中取代出来。实践证明,笔者采用配入较多的 SiO_2 、控制较低的炉渣碱度是有效的。

(4)配入辅料改善炉渣的流动性 氧化态铬在高炉中的金属化还原受到焦炭的直接作用,所以应创造条件增加炉内高温区冶炼物料与焦炭

的接触面积。因此,高炉冶炼过程的初渣、中渣和终渣的流动性将直接影响铬的回收率。用铬渣配料炼铁,炉料中 Al_2O_3 的带入量大为增加,使炉渣的流动性变差。为解决此问题,在降低炉渣碱度的同时,又加入了一种可降低炉渣熔点的辅料,有效地改善了炉渣的流动性,攻克了排渣困难的难关。

2.2 降低焦比的途径

进行本次试验的 30m^3 小高炉设备严重失修,热风温度低,加上逐步增加了铬渣配入量,使焦比较正常高炉生产差,且与铬渣配入量成正相关。试验得到的技术指标见表 4。除铬渣配入量、高炉容积等因素外,降低焦比的途径还有提高热风温度、提高入炉焦炭质量和采用精铁矿料。

表 4 高炉试验技术指标

试验阶段	焦比(干基, t 焦/t 铁)	渣铁比(t 渣/t 铁)	利用系数(t 铁/H·m ³)	铬回收率(%)	烧结矿单耗(t 矿/t 铁)
第 1 阶段	1.510	1.460	0.827	94.91	1.462
第 2 阶段	2.010	2.160	0.398	94.65	2.440
第 3 阶段	2.310	2.303	0.618	94.62	2.136
平均	1.830	1.870	0.557	94.72	1.958

(1)提高热风温度 试验过程平均热风温度仅 687°C ,距工艺要求甚远。根据高炉操作经验,在 $600\text{--}1100^\circ\text{C}$ 的风温范围内,每提高 100°C ,约可降低焦比 $30\text{--}60\text{kg}$ 。若将试验的热风炉修理、清灰后,热风温度可恢复到 900°C 以上,可使焦比下降 100kg 左右。

(2)提高入炉焦炭质量 本试验所用焦炭质量较差,固定炭最低仅 70% 而灰分高达 20% ,而正常高炉冶炼的固定炭不应小于 80% ,灰分不应大于 12% 。按操作经验,焦炭中灰分每升高 1% ,焦比约增加 2% 。按采用焦炭灰分下降 5% 计算,则焦比可降低 10% ,即下降 200kg 左右。

(3)采用精铁矿料 本试验采用的铁矿太湿致使夹带的粘土不易筛去,焦炭中夹带的焦丁和焦末也较多,致使高炉料速较慢,提高了焦比。若采用精料则可降低焦比。

2.3 二次污染及控制

为探索铬的流失(二次污染)途径和程度,笔

者结合有关监测结果,对整个试验过程进行了铬的物料衡算,见图 2。

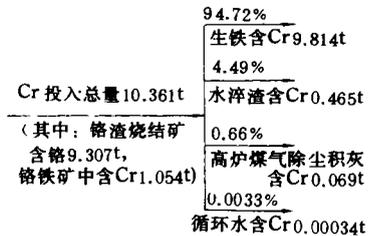


图 2 Cr 物料衡算

由图 2 可算得 Cr 在环境中的流失量 W_{Cr} :

$$W_{\text{Cr}} = 10.361 - (9.814 + 0.465 + 0.069 + 0.00034) = 0.013\text{t}$$

占投入量的总百分比为:

$$(0.013/10.361) \times 100\% = 0.125\%$$

(1)Cr 的流失途径 根据现状调查和监测,

Cr 的流失途径如下:①未回收、计量的细碎产品生铁;②流失的循环废水及其夹带的水淬渣;③

高炉煤气吹损及出铁场烟尘。

第①项不对环境带来危害。②、③两项是主要的二次污染途径。

(2)二次污染程度及控制 经图 2 衡算得到 Cr 的流失总量不大,反映试验过程二次污染不重。大气、水质、生产降尘、渣的现场监测结果见表 5—8。

表 5 大气环境 TSP 监测结果(mg/m³)

采样点	试验前背景值	试验期五日均值	试验期最大值
	(炼普通生铁)	(铬渣炼铁)	
泵房后坡	0.392	0.201	0.329
厂门口	0.478	0.235	0.421
石化厂	0.507	0.376	0.661
乡政府	0.352	0.187	0.279

表 6 废水含铬监测结果(mg/L)

废水类型	Cr(VI)		总 Cr	
	最高值	平均值	最高值	平均值
冲渣水	0.021	0.011	0.132	0.070
沉渣池水	0.019	0.012	0.120	0.060
煤气洗涤水	0.022	0.010	0.258	0.061
循环池水	0.039	0.019	0.170	0.081
冷却水	0.007	0.003	0.008	0.008
废水排放口流失水	0.015	0.013	0.030	0.022
纳污水体入口	0.013	0.012	0.020	0.018

表 7 高炉生产降尘监测结果[t/(km²·月)]

采样点	监测结果
厂办公楼楼顶	61.97
化验室旁屋顶	85.87

表 8 水渣及除尘器灰含铬监测结果

样品	Cr(VI, 10 ⁻⁶)		总 Cr(%)	
	最高值	平均值	最高值	平均值
水渣	0.004	0.004	0.330	0.164
除尘器灰	0.176	0.100	0.290	0.112

表 5—8 的监测结果表明:

①铬对大气环境的二次污染极微。设置监测点时已考虑最大落地浓度位于监测范围。表 5 反映在试验期间,由于加强了生产技术控制,使 TSP 排放普遍轻于该厂冶炼普通生铁时的背景

排放。对每个 TSP 样品均测定了尘铬(Cr(VI)和总 Cr),其监测结果均为未检出。

②铬对水质的二次污染轻微。表 6 的结果反映 5 个生产废水(均循环使用)样点,Cr(VI)和总 Cr 均与国家最高允许排放浓度(Cr(VI)0.5mg/L,总 Cr 1.5mg/L)相距甚远,因而在废水排放口流失的循环水也是达标排放;纳污水体大冶湖的入口测值亦未超过地面水环境质量标准(GB3838-88)Ⅲ类(Cr(VI)≤0.05mg/L,总 Cr 未列标准),符合大冶县的环境保护规划目标要求。

③高炉生产性降尘较为严重。试验期间高炉附近的化验室屋顶测点达到 85.87t/(km²·月),距高炉约 100m 的厂办公楼屋顶测点达到 61t/(km²·月),见表 7,均远远超过 12.76t/(km²·月)的地方环境质量标准。这种含 Cr 的生产降尘将对厂区产生危害,成为主要的二次污染。控制高炉煤气放散可以大大减少这种降尘量。

④水淬渣 Cr(VI)含量普遍未超过 0.004×10⁻⁶,总 Cr 含量却在 0.12%—0.33%范围。因此水淬渣全部用于制水泥,不会产生二次污染。

⑤除尘器积灰 Cr(VI)为 0.064×10⁻⁵—0.176×10⁻⁶,总 Cr 含量为 0.24%—0.29%,因该积灰全部返回烧结,亦不形成二次污染。

2.4 经济效益

按试验期间的供销价格核算,不计水渣的收益,第 1 阶段试验制得的含 Cr 均值 4.58%的生铁每吨可获纯利 98.54 元;第 3 阶段试验制得的含 Cr 均值 11.31%的生铁每吨可获纯利 67.15 元。第 2 阶段试验因高炉出现了较多的异常情况,多次进行操作调整而对指标影响较大,但若加入水渣收益,亦可持平。若进一步考虑试验前采用 Na₂S 对铬渣进行湿法还原解毒所消耗的成本(99.47 元/t 铬渣),则本试验平均每吨含铬生铁还有 222.04 元的间接收益。

考虑高炉节能降耗措施达到预期的目标,按 30m³ 高炉生产 12%的含铬生铁满负荷生产,不计水渣收益,每年可获净收益 255.91 万元;计水渣收益,每年可获净收益 315.31 万元;此外,每年还可节省铬渣 Na₂S 湿法还原解毒的费用约 300 万元。

(下转第 64 页)

表1 有机锡化合物对底栖动物的LC₅₀及回归分析参数

化合物	试验动物	24h LC ₅₀ (×10 ⁻⁹)	回归分析参数		
			a	b	r
TBT	羽摇蚊幼虫	25.65	-2.85	3.44	0.985
TBT	六附器毛突摇蚊幼虫	241.55	-4.53	2.75	0.997
TBT	苏氏尾鳃蚓	145.55	-5.02	3.25	0.983
TBT	霍甫水丝蚓	355.63	-4.59	2.58	0.991
DBT	羽摇蚊幼虫	335.62	-7.38	3.68	0.996
MBT	羽摇蚊幼虫	在50×10 ⁻⁶ 的浓度下, 试验时间(48h)内无死亡			

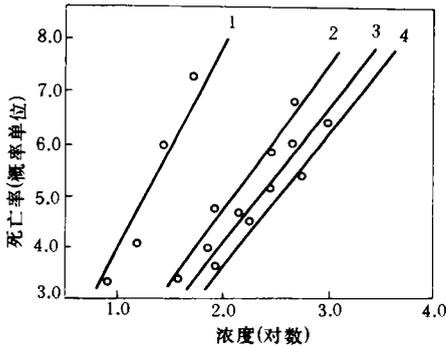


图1 三丁基锡(TBTCI)对底栖动物的浓度效应关系

- 1. 羽摇蚊幼虫
- 2. 苏氏尾鳃蚓
- 3. 六附器毛突摇蚊幼虫
- 4. 霍甫水丝蚓

薄,容易接触和吸收毒物,导致迅速中毒死亡;霍甫水丝蚓是最耐污的生物,在试验中表现出对(TBT)最大的抗性。②③种丁基锡化合物对羽摇蚊幼虫的毒性,以三丁基锡(TBT)的毒性最强,它比二丁基锡(DBT)强10倍以上,单丁基锡

(上接第34页)

3 结论

(1)使用铬渣烧结矿,实现了在30m³高炉上的工业化炼制含铬生铁的生产试验。铬渣中六价Cr的还原率接近100%,总Cr的金属化还原率达94%以上。平均每吨含铬生铁吃渣量2.298t,最高为2.785t,万吨铬盐厂配用30m³小高炉可将铬渣全部消化,并创造300万元/a以上的经济效益。

(2)保持较高的炉温(大于1480K),控制较低的碱度,并配入辅料降低炉渣熔点,可显著改善炉渣的流动性,成功地使渣、铁分离,顺利排渣

(MBT)毒性最弱,在50×10⁻⁶高浓度下,24h仍能全部成活下来。

2.2 三丁基锡对苏氏尾鳃蚓的半致死时间

LT₅₀见表2,图2中LT₅₀与浓度成负相关。

表2 三丁基锡(TBTCI)化合物对苏氏尾鳃蚓的LT₅₀

TBTCI 浓度 (×10 ⁻⁹)	LT ₅₀ (h)	回归分析参数		
		a	b	r
160	27.2	-2.32	3.01	0.936
280	14.5	-1.81	3.28	0.968
500	5.3	-6.20	5.02	0.999

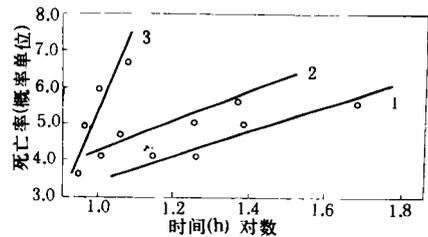


图2 三丁基锡(TBTCI)对苏氏尾鳃蚓的半致死时间与浓度的关系

- 1. 160×10⁻⁹
- 2. 280×10⁻⁹
- 3. 500×10⁻⁹

参考文献

- 1 曾庆韬. 生物学杂志. 1986, 2: 41
- 2 Franco P J et al. . Acute toxicity of a synthetic oil, aniline and phenol to laboratory and natural populations of Chironomid (Diptera) larvae. Environ. Pollut. (series A) 1984, 34: 321
- 3 Laughlin R B et al. . Fate and effects of organotin compounds. AMBIO 1985, 14(2): 988
- 4 Robert G H et al. . Environ. Sci. Technol. 1992, 26(2): 232

出铁。

(3)通过调节铬渣烧结矿的配入比例,可在一定范围内调节生铁产品中的含铬量。若需炼制含Cr大于10%的生铁,则应配入一定比例的铬铁矿增铬。

(4)生产废水闭路循环,水淬渣作水泥原料,高炉除尘器积灰烧结回用,可避免二次污染;应注意控制高炉煤气放散,以降低厂区含铬生产性降尘。

参考文献

- 1 蔡金炉. 化工环保管理与信息. 1990, (1): 17
- 2 任庆玉. 环境工程. 1989, 7(3): 51

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 19—22

A typical region with various types of topography extended from the Taihang Mountains to the ancient course of the Yellow River was selected to study the relationship between the contents of the available species of six trace elements in soil, which were essential for plants to grow, and the topographical changes. The results show that the level of water soluble boron species in soil was increasing with the topography dropping; the level of easily reducible manganese species changed in consistence with the topography; the level of molybdenum species was the lowest in mountainous areas and lowlands; the level of zine was generally lower in most areas; and the level of copper was middle or higher in all the soils of various topographies. The results obtained provide a scientific basis for the application of trace elements fertilizers to soil and the studies to find the causes for abundance or deficiency of various elements in different topographies.

Key words: topography, trace elements, soil.

Study on the Methane Emission from Spring Rice Fields in Beijing. Zhang Jianbo et al. (Center for Environ. Sciences, Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 23—26

The emission of methane (CH_4) from spring rice fields under different field managements was measured in Beijing in 1991. Under the traditional practice of local agricultural management, the CH_4 emission flux was found to have a mean value of $8.7\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. The seasonal variation in CH_4 emission was observed with the peak values occurred in the tillering and flowering phases. The redox potential in soil was found to be correlated with CH_4 emission. The organic manures applied in field resulted in an increased CH_4 emission. Intermittent irrigation on a scientific basis to have an alternating dry and flooded paddy may be an effective way to increase rice yield and to reduce CH_4 emission. Direct dry-sowing technology may largely out down CH_4 emission but may reduce rice yield that needs to be further studied.

Key words: methane emission, rice field, emission flux, field management.

Study on the Photolysis of Dimethyl Sulfide and the Rate Constant of Forming Dimethyl Disulfide.

Zhong Jinxian, Yang Wenxiang et al. (Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 27—30

Dimethyl sulfide (DMS) was irradiated with a low pressure mercury lamp and then the photolytic products were detected with a Fourier transform infrared spectroscope in a long path cell of 20m at different times. The results show that dimethyl sulfide was photolyzed to form dimethyl disulfide and ethane by following a first order reaction, with a

rate constant of $8.70 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ for the formation of dimethyl disulfide. A system of $\text{DMS} + \text{H}_2\text{O}_2$ and a system of $\text{DMS} + \text{NO}$ were also studied by using the same method. It was found that in the presence of sufficient H_2O_2 , DMS was photolyzed to form CH_2O and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. In the case of $\text{DMS} + \text{NO}$, the photolytic products were CH_3SSCH_3 , C_2H_6 and CH_3SNO .

Key words: dimethyl sulfide, photolysis, rate constant of reaction.

Pilot Study on the Industrialized Production of chrome Pig Iron Smelted from a Sintered Chrome Slag Ore. Liu Dayin and Zhou Caixin et al. (Dept. of Environ. Eng., Huangshi College 435000); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 31—34

A pilot study on the industrialized production of chrome pig iron was carried out in a small-sized blast furnace of 30m^3 by using a sintered ore of chrome slag as flux. $\text{Cr}(\text{VI})$ in chrome slag was reduced at a rate of near 100% and more than 94% of total chromium were reduced metallizationally. The consumption of slag per tonne of product iron was 2.298t on average with the maximum of 2.785t. For smelting a chrome pig iron containing more than 10% Cr, it was necessary to simultaneously add chromite in order to increase the level of chromium. By keeping the furnace temperature at over 1480K, controlling the alkalinity at a lower level and adding the subsidiary burden to reduce the melting point of furnace slag, the mobility of furnace slag was significantly improved that resulted in the successful separation of iron from slag. The secondary pollution during the pilot study was monitored and it was found that it was necessary to control the dispersion of blast furnace gas in order to reduce the deposition of dust from the production process.

Key words: chrome slag, use of waste as a resource, blast furnace, iron smelting, chrome pig iron.

Study on the Application of Activated Coal Ashes in Rubber Products. Lu Yaojiao, Zhang Jishuang et al.

(Dept. of Environ. Eng., Hunan University, Changsha 410082); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 35—39

A study was carried out on the application of many kinds of activated pulverized coal ashes to replace activated calcium carbonate, light calcium carbonate or medium- super carbon black as fillers or reinforcers in rubber products. The results show that better activating agents are one of key factors to obtain the activated pulverized coal ashes of high quality, and the particle sizes and surface properties of the coal ashes are the major factors affecting the mechanical performances of composite materials. The use of both better activators and dry grinding activation processes can incorporate the above factors to obtain more preferable activated coal ashes, allowing them to be well compatible with organic components, which are coupled with its