

铬铁合金电炉烟尘的性质及形成机理研究

马国军¹, 倪红卫¹, ANDRIE Garbers Craig²

(1. 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, 湖北 武汉, 430081;

2. 比勒陀利亚大学材料科学与冶金工程系, 南非共和国, 比勒陀利亚, 0002)

摘要:通过对铬铁合金烟尘的微观结构、化学成分和物相组成的分析,发现铬铁合金烟尘主要是由小颗粒炉料直接卷入、电极孔飞溅、蒸发以及尾气管中化学反应产物组成。

关键词:铬铁合金; 烟尘; 环境保护

中图分类号:TF641 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-3090(2006)05-0443-03

Properties and Formation Mechanism of Ferrochrome Electric Furnace Dust

MA Guo-jun¹, NI Hong-wei¹, ANDRIE Garbers Craig²

(1. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. University of Pretoria, Pretoria 0002, Republic of South Africa)

Abstract: The formation mechanism of the ferrochrome plant dust is postulated based on the microstructure, chemical and phase analyses. It is found that the ferrochrome dust is formed through direct entrainment of the charge, the particles splashed from the electrode hole, vaporization, and the reaction products in the off-gas duct.

Key words: ferrochrome; dust; environmental protection

铬铁合金一般在封闭式、半封闭式或敞开式埋弧电炉中冶炼。在冶炼工艺过程中,铬铁矿和还原剂如焦炭等原材料分批加入到埋弧电炉内。冶炼的主要产品是铬铁合金,它通常作为冶炼不锈钢等特殊钢的原料。

在铬铁合金生产过程中,大量的烟气(通常含有 90% 的一氧化碳气体)和固体颗粒也将随炉气一起排出。目前普遍采用布袋干式除尘或湿式洗涤器收集炉气中的烟尘颗粒。通常生产 1 t 铬铁合金大约产生 25 kg 烟尘^[1]。烟尘中含有六价铬这种致癌物质及锌等重金属以及大量的可溶性盐类,如硫酸盐和氯化物等(美国环保局已经将其列为代号为 K92 的固体废物),它们必须经过处理才能堆放或填埋在废物处理场。因此,研究烟尘的形成机理及采取相应工艺措施降低烟尘的产生具有很大意义。

本研究采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、红外线光谱仪(FT-IR)等研究了铬铁合金烟尘的微观结构、化学成分和物相组成,分析了铬铁合金烟尘的形成机理,同时也讨论了降低铬铁合金烟尘产生的方法。

1 实验设备和方法

本研究所用铬铁合金烟尘样品来源于半封闭式埋弧电炉。冶炼所用原料为含 Cr₂O₃ 约 38% 的铬铁矿,以碳质原料如煤、焦炭等作为还原剂。用布袋除尘器收集废气中的烟尘。

铬铁合金烟尘的微观结构用装有能谱仪的 JSM6300 型扫描电子显微镜分析。X 射线荧光光谱分析仪用来分析铬铁合金烟尘的化学成分, Siemens D-501 型 X 射线衍射仪用来分析样品的物相组成。本研究中还应用了 Perkin Elmer 红外线

光谱仪检测铬铁合金烟尘样品中是否含有结晶水。在实验中,无水溴化钾用来作为检测的背景值。

2 实验结果及讨论

2.1 宏观和微观结构

铬铁合金烟尘呈浅灰色,颗粒很细,极易形成小球团。干灰尘容易四处飞散,遇水即部分溶解,并产生浅黄色液体(可能是含6价铬的溶液)。在扫描电子显微镜下可以看到大部分烟尘直径都小于1 μm ,也可以发现细小的渣滴(如图1中的圆形颗粒)。由于铬铁合金生产用埋弧炉的渣-金区在炉料之下,因此这些小渣滴可能是从电极孔附近飞溅出来后被尾气带走的。



图1 铬铁合金烟尘中的渣滴

此外,在烟尘样品中还可以发现小块状的铬铁矿(如图2中的不规则形状颗粒)、小颗粒的碳质材料和石英。它们是在加料或冶炼时直接被卷入到尾气中的。

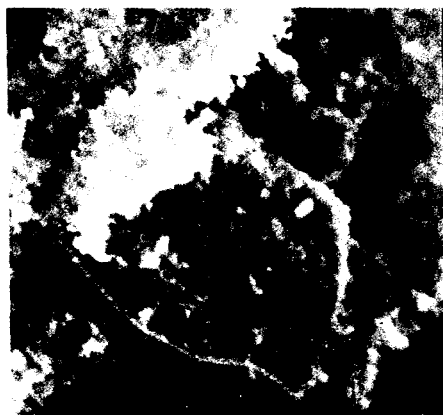


图2 铬铁合金烟尘中的小块铬铁矿

2.2 化学成分及物相组成

铬铁合金烟尘样品的主要化学成分如表1所示。可以看出,其主要成分是 SiO_2 , MgO , Na_2O 和 ZnO ,这几种物质的质量分数之和约占烟尘总量的72%。从表1中还可以看出,烟尘中具有有

收价值的元素主要是锌和稼。

表1 烟尘的化学成分 ($w_B/\%$)

SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	ZnO	Fe_2O_3	Ga_2O_3	Cl
35.25	3.26	5.01	15.1	2.82	0.52	3.32
MgO	Na_2O	K_2O	CaO	SO_3	F	LOI
11.85	10.21	2.63	0.52	3.38	0.81	8.12

铬铁合金烟尘的物相组成如图3所示。从图3可知,铁合金烟尘主要物相为 NaCl 和 ZnO 。它还含有铬铁矿 $[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4]$,方石英(SiO_2)、硅酸镁(Mg_2SiO_4)、石英(SiO_2)和氧化镁(MgO)以及 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等含结晶水的物相。此外,样品中还检测到大量的非晶相,可能是碳质材料或硅的氧化物。

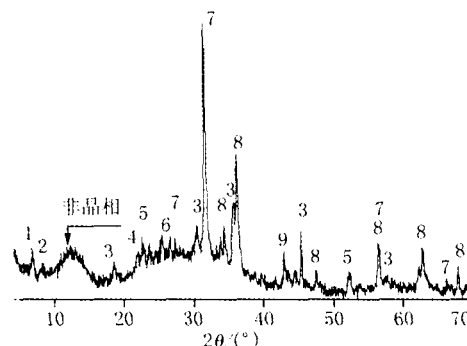


图3 铬铁合金烟尘的衍射图谱

1— $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

2— $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

3— $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$;

4—方石英 SiO_2 ; 5— Mg_2SiO_4 ;

6—石英 SiO_2 ; 7— NaCl ; 8— ZnO ; 9— MgO

2.3 铬铁合金烟尘的形成机理

碳质还原剂中含有大量的碱金属、卤素和水分,在随着炉料下降的过程中,它们可能挥发到烟气中。原料中的锌也可能被碳质原料还原而变成锌蒸气挥发,在烟道中,随着氧势逐渐升高而使其氧化成 ZnO 。此外,氧化镁和二氧化硅在电炉内高温(约高于2000 $^\circ\text{C}$)区也可以被还原成镁蒸气和 $\text{SiO}(\text{g})$,在氧势升高时,它们同样会氧化成相应的氧化物。而且这些气体还有可能相互反应,生成一些其他物相,如硅酸镁(Mg_2SiO_4), $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等含结晶水的物相。

为了证实铬铁合金烟尘中的 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等含结晶水相存在的可能性,本研究中进行了红外线光谱分析。图4是烟尘的红外线光谱图。从图4中可看出,主要的谱线位于475,618,1020,1109,1639,3414,3476和3549 cm^{-1} 。参考石英和复

合盐晶体的标准谱线可知^[2-4],其主要成分是石英和复合盐晶体。

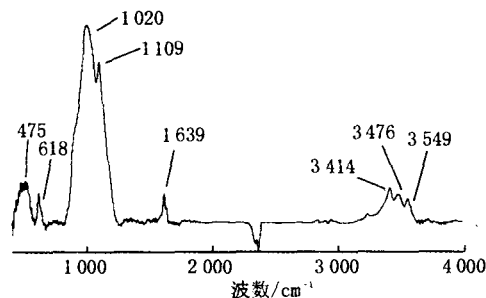


图4 铬铁合金烟尘的红外线光谱图

同时,分析纯级的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnO 和 NaCl 分别按照 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比 ($n_{\text{ZnO}}:n_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 3:1$ 和 $n_{\text{ZnO}}:n_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NaCl}} = 3:1:1$) 混合后,放置于底部加水的干燥器中,干燥器用专用真空油脂密封以保证样品处于水蒸气饱和状态。一星期后,将样品取出分析。其 X 射线衍射图谱结果显示所得的晶体主要成分就是上述两种复合盐晶体,这也证实了它们在烟尘中是可能存在的。

虽然有部分镁可能以尖晶石的形式存在于小块铬铁矿 [$(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$] 中,硅也还可能存在于小块状石英中,但 XRD 显示铬铁合金烟尘的主要物相组成是 NaCl 和 ZnO (见图 3)。从铬铁合金烟尘的成分分析看(见表 1),挥发性产物如 SiO_2 , MgO , Na_2O , K_2O , Cl , SO_3 和 ZnO 的质量分数之和约占烟尘总量的 81%。因此,铬铁合金烟尘主要是炉料的挥发以及高温还原反应产物。结合扫描电子显微镜和能谱仪的分析结果,说明铬铁合金烟尘的形成是由于小颗粒炉料直接卷入、电极孔飞溅、蒸发以及尾气管中化学反应产物所致。因此,减少烟尘的产生主要应从冶炼原

材料着手,不仅要减少炉料中的细粉尘,而且要降低碳质还原剂中的挥发分及水分含量,以此来减少小颗粒炉料直接卷入、挥发和尾气管中化学反应所产生的烟尘。此外,电炉冶炼操作要稳定,避免电弧的波动而飞溅出渣滴。

3 结论

(1) 铬铁合金烟尘的主要化学成分是 SiO_2 , MgO , Na_2O 和 ZnO , 主要物相为 NaCl 和 ZnO 。

(2) 铬铁合金烟尘主要是由小颗粒炉料直接卷入、电极孔飞溅、蒸发以及尾气管中化学反应产物组成。

(3) 降低铬铁合金烟尘量,可以通过减少炉料中的细粉尘、降低碳质还原剂中的挥发分含量和稳定的冶炼操作等方法来解决。

参 考 文 献

- [1] Niemela P, Krogerus H, Oikarinen P. Formation, Characteristics and Utilisation of CO-gas Formed in Ferrochromium Smelting[A]. Tenth International Ferroalloys Congress [C]. Cape Town: SAIMM, 2004. 68—77.
- [2] Nyquist R A, Kagel R O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds ($3\ 800 \sim 45\ \text{cm}^{-1}$) [M]. New York: Academic Press, 1973.
- [3] Nasdala L, Witzke T, Ulrich B, et al. Gordaite [$\text{Zn}_4\text{Na}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]: Second Occurrence in the Juan de Fuca Ridge, and New Data [J]. American Mineralogist, 1998, 83: 1 111—1 116.
- [4] Bear I J, Grey I E, Newnham I E, et al. The $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System: I. Phase Formation [J]. Australian Journal of Chemistry. 1987, 40: 539—556.

[责任编辑 彭金旺]