节能环保与综合利用

多源含铁固废的元素赋存形态及其对处置技术路线的影响

叶恒棣[1]，颜 旭[2a]，魏进超[1]，朱德庆[2b]，倪桂虎[3]，蔡飞翔[4]，李 谦[1]

（1. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205；2. 中南大学 a. 冶金与环境学院；
b. 资源加工与生物工程学院，湖南 长沙 410083；3. 山东莱钢永锋钢铁有限公司，山东 德州 251121；
4. 宝山钢铁股份有限公司，上海 201900）

摘要： 钢铁和非钢工业领域的含铁尘泥既是固废，也是宝贵的资源。针对含铁固废污染物种类多、高值资源化技术路径不明的问题，本文以钢铁流程、钒化工、硫化工、有色工业领域典型含铁固废为例，探讨了固废中主要元素的赋存形态及污染元素的危害，并阐明了 K、Na、Zn、Tl、Cr 等重、碱金属污染物对含铁固废综合处置技术路线的影响，为含铁固废低成本、低污染、高值化处置提供技术参考。

关键词： 含铁固废；重金属；碱金属；污染物；赋存形态；技术路线

中图分类号： X75 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2022)05－0059－10

doi： 10.13403/j.sjqt.2022.05.072

Mode of occurrence of elements in multi-source iron-containing solid waste and its influence on disposal technical route

YE Hengdi[1], YAN Xu[2a], WEI Jinchao[1], ZHU Deqing[2b], NI Guihu[3], CAI Feixiang[4], LI Qian[1]

(1. *Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha* 410205, *Hunan, China*; 2. *a. School of Metallurgy and Environment*; *b. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*; 3. *Shandong Laigang Yongfeng Iron and Steel Co., Ltd., Dezhou* 251121, *Shandong, China*; 4. *Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai* 201900, *China*)

Abstract: The iron-containing dust and sludge in the steel and non-steel industries is not only a solid waste, but also a valuable resource. Aiming at the problems that there are many types of iron-containing solid waste pollutants and the technical path for high-value recycling is unclear, the typical iron-containing solid waste in the fields of iron and steel process, vanadium chemical industry, sulfide industry and non-ferrous industry is taken as examples to discuss the mode of occurrence of main elements and the hazards of contaminated elements in solid waste. The influence of heavy and alkali metal pollutants such as K, Na, Zn, Tl, Cr and other heavy and alkali metal pollutants on the comprehensive disposal technology route of iron-containing solid waste is also clarified, which provides a technical reference for the low-cost, low-pollution and high-value disposal of iron-containing solid waste.

Key words: iron-containing solid waste; heavy metal; alkali metal; pollutants; mode of occurrence; technical route

我国钢铁工业目前主要以长流程为主，每生产 1 t 粗钢产生的固体废弃物约为 600～800 kg[1-2]，其中尘泥类固废产生量约为钢产量的 10%～15%，年产出量达 0.8 亿～1.2 亿吨。这

收稿日期： 2022－05－17；**修回日期：** 2022－08－08

基金项目： 湖南省高新技术产业科技创新引领计划项目(2020SK2041)；湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5994)

作者简介： 叶恒棣(1964—)，男，正高级工程师，从事固废治理与冶金环保装备等领域的研究。

通信作者： 李 谦(1991—)，男，博士，高级工程师，从事冶金及城市固废资源化研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

些固体废弃物在含有较高的 Fe 元素的同时，还赋存了一定量的 K、Na、Pb、Zn、Cl 等有害元素，而且嵌布粒度细，处理起来难度较大，导致固废中 Fe 元素回收成为难点。此外，还有部分非钢工业领域，如有色、化工等行业，会产生大量富含铁，同时含 S、Zn、碱土金属的固废，如硫化工领域的硫酸渣、钒化工领域提钒尾渣、有色领域的赤泥、铁矾渣等，每年产量约 0.8 亿～1.5 亿吨。

工业固废中 Fe 元素和污染元素(碱金属、重金属、Cl 元素等)的含有量和赋存形态对固废处置技术路径的选择有重大的影响[3]，本文重点讨论钢铁和非钢领域中几种典型难处理固废产生的时空分布特征，以及其主要元素的赋存形态，并探讨不同元素赋存形态对固废处置路径选择的影响，以期为冶金难处理固废的高值资源化利用方案的制定提供参考。

1 含铁固废产生的来源与分布

按照含有污染物种类的不同，钢铁含铁固废可以分为高盐固废、含锌尘泥、有机尘泥等几类，其典型的代表有烧结机机头灰、电炉灰、转炉泥、轧钢油泥。非钢领域主要包括钒化工、硫化工、有色领域的提钒尾渣、硫酸渣、赤泥等。

1.1 钢铁领域含铁固废

1.1.1 烧结机机头灰

钢铁冶金烧结机机头电除尘灰(以下均简称为烧结机头灰)是在铁矿石烧结过程中，由电除尘器所收集到的烟气和粉尘，相比于钢铁流程其它工序，烧结机头灰中碱金属和 Cl 离子质量分数普遍偏高，且以碱金属 Cl 盐的形式存在，一般 K、Na、Cl 质量分数分别达到 10%～40%、1%～10%和 10%～35%，是一种典型的高盐固废，其主要污染成分如表 1 所示。由表 1 可知，Tl 元素的含有量也达到了64～231 mg/kg。烧结机头灰是钢铁粉尘中产量最大的几种粉尘之一，其产生量大致是烧结矿产量的 2%～4%[4]，据此估算，全国钢铁企业每年产生的机头灰总量约为 1 400 万～1 600 万吨。烧结机头灰的处理问题已经成为全国钢铁企业共同面临的挑战。

表 1 烧结机头灰主要污染元素

Table 1 Main pollutant elements in sinter ash

机头灰来源	质量分数/%					Tl 含有量/(mg·kg^{-1})
	K	Na	Cl	Zn	S	
烧结一次电场灰	10.97	1.39	15.54	0.087	1.18	64.9
烧结二次电场灰	29.28	3.88	33.04	0.180	1.48	170.0
烧结三次电场灰	34.04	4.91	21.09	0.210	2.02	227.0
烧结四次电场灰	34.40	4.34	31.03	0.180	3.44	231.0

1.1.2 高炉瓦斯灰

高炉瓦斯灰是高炉煤气在干法除尘过程中，经过重力一次除尘去除大颗粒粉尘后，再由布袋二次除尘而得到的细灰。高炉瓦斯灰中含有较高的 C 和 Fe 等有价值元素，Fe、C 质量分数均达 20%～40%，但由于其同时含有 1%～10%的 Zn 元素，直接配入烧结会导致 Zn 元素的富集，破坏高炉顺行，因此瓦斯灰脱锌对 Fe、C 全量回收具有重要意义。

1.1.3 电炉灰

电炉灰是含铁含锌尘泥中的一种，在电炉炼钢过程中，电炉烟尘先后经过捕集器、烟道、最后被袋式除尘器捕集，通常每吨钢产生量为 5～20 kg，按照当前电炉炼钢产能，全国每年电炉灰产量为 54 万～218 万吨[5]。电炉灰中铁元素质量分数较高，一般为 42%～54%，而 ZnO 达到 8%～20%，PbO 为 0.5%～1.5%，因此电炉灰是钢铁冶金固废中含锌量最高的粉尘，这主要是在电炉熔炼时，由含锌铅废钢、镀锌板材带入。除此之外，也含有一定的 Na_2O、K_2O，其质量分数分别为 1.92%～2.68%和 1.45%～3.75%[6]。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1.4　转炉泥

转炉泥也叫 OG 泥，是由转炉产生的温度高达 1 500～1 600 ℃的烟气(在汽化冷却烟道中降温到约 900 ℃，再通过喷淋作用迅速降温至 90 ℃)，经喷淋降温后产生的泥水再先后经过沉降、压滤后产生[7]，一般产量占粗钢产量的3%～4%[8]。转炉泥中的 Fe 质量分数约为 48%～50%，Ca 为 8%～10%，Zn 为 3.5%～3.7%，是除电炉灰外含锌较高的尘泥类固废，此外，其还含有少量 Mg、Na、Cr、Mn、Al、Pb 等元素。

1.1.5　轧钢油泥

轧钢油泥包括冷轧油泥和热轧油泥，是钢铁企业冷轧和热轧等工序轧辊修理打磨时产生的含油乳化液，经过纸袋过滤机过滤后产生的污泥。轧钢油泥的主要成分来自于轧辊和砂轮打磨时被打磨下来的组分与打磨时使用的乳化润滑液，因此其含有大量的 Fe、Cr、Ni 以及有机油分[9]。轧钢油泥中含水率一般为 15%～40%，含油率为 2%～15%，Fe 元素质量分数约为 60%，Cr 质量分数为 0.5%～5%，Ni 质量分数为 0.5%～4%。由于冷轧比热轧需要更多的润滑液，通常冷轧油泥比热轧油泥含油更高，热值也更高。比如，宝钢股份的热轧油泥热值为 6.6 MJ/kg，而冷轧油泥热值达到了 11.8 MJ/kg。

1.2　非钢领域含铁固废

1.2.1　提钒尾渣

提钒尾渣是含钒原料经钠化焙烧、水浸或酸浸提钒后产生的尾渣。随着含钒特种钢需求量的增加，以及钢中钒质量分数的增加，提钒尾渣的产量也逐年升高。目前，中国钢铁行业每年产生提钒尾渣近 100 万吨，攀西地区作为我国钒钛磁铁矿的主要产区，仅攀钢和承钢每年产出的提钒尾渣就达 60 多万吨[10]。提钒尾渣铁品位为 30%～40%，钒质量分数为 1%～3%，有价元素质量分数高，另含有 5%～7%的钠，从而导致其铁资源利用存在困难。

1.2.2　硫酸渣

硫酸渣是硫铁矿制硫酸的副产物，硫铁矿中 S 元素和 Fe 元素被氧化成 SO_2 和 Fe_2O_3，其中 SO_2 用水吸收制备硫酸，剩余的 Fe_2O_3 和其它杂质成为硫酸渣。硫铁矿每生产 1 t 硫酸大约生成 0.8～0.9 t 硫酸渣，全国年产硫酸渣约 8 000 万吨[11]。硫酸渣中铁品位可达 60%以上，S 元素质量分数为 0.5%～3.0%，硫酸根不易分解，是硫酸渣中 Fe 返钢铁流程的主要限制因素。

1.2.3　赤泥

赤泥是有色领域 Al_2O_3 生产过程中产生的固体废弃物，也是 Al_2O_3 厂最大的污染源。赤泥中富含 Fe_2O_3，外观呈红色泥状或粉末状。因铝土矿品位和生产工艺的不同，每生产 1 t Al_2O_3 大约要产生 0.5～2.0 t 的赤泥。2020 年，我国 Al_2O_3 年产量达到 7 313 万吨，占全球产量的 54.5%，赤泥产生规模高达 1 亿吨[12]，当前赤泥累积堆存量已超过 13 亿吨。拜耳法赤泥中铁品位为 30%～60%，Al_2O_3 质量分数为 10%～20%，钠和钛等金属质量分数也很高，均为 1%～10%。

2　含铁固废 Fe 元素和主要污染物赋存特征分析

2.1　金属元素

2.1.1　Fe 元素

Fe 在固废中赋存形态主要包括金属铁(MFe)、FeO、Fe_2O_3、Fe_3O_4 等，Fe 元素在钢铁流程主要固废中的赋存形态如表 2 所示(以某钢铁厂为例)。由表 2 可知，炼钢工序经过原料精炼后，产品中 Fe 的纯度越来越高，其产生的固废中含 Fe 量也偏高，如磨辊污泥、氧化铁皮等炼钢固废 Fe 质量分数都超过了 60%。但磨辊污泥中近一半的 Fe 元素以 MFe 的形式存在，另一半主要以 FeO 的形式存在，以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 存在的 Fe 元素很少。而氧化铁皮中 Fe 元素大部分是以 FeO 的形式存在，质量分数达到了 61.51%，MFe 只有 1.05%，剩下少部分以 Fe_2O_3 的形式存在。钢铁流程的尘泥类固废中含 Fe 量高低有所差异，但主要以 Fe_2O_3 形式存在。

非钢领域的固废中：硫酸渣中的铁主要以磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(α-Fe_2O_3)和磁赤铁矿(γ-Fe_2O_3)的形式存在[14]；提钒尾渣主要由

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

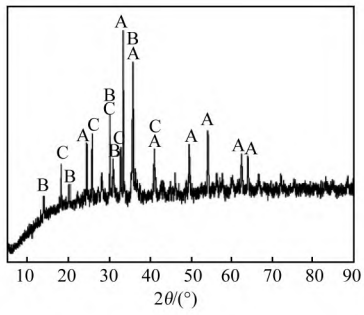
表2 钢铁流程主要固废中铁的赋存形态(质量分数)

Table 2 Occurrence of iron in the main solid waste from iron and steel process %

工序	名称	TFe	MFe	FeO
烧结	一次电场灰	33.40	—	4.28
	二次电场灰	13.57	—	2.26
	三次电场灰	5.22	—	0.96
	四次电场灰	9.14	—	1.00
炼铁	高炉渣	0.41	—	0.52
	环境除尘灰	38.82	—	3.72
炼钢	除尘二次灰	29.26	—	7.26
	磨辊污泥	64.16	33.74	39.12
	氧化铁皮	73.72	1.05	61.51
	转炉钢渣	19.33	—	17.05

注:表中TFe表示总铁,即固废中所有形态的Fe元素之和;MFe表示金属铁。

Fe_2O_3、铁板钛矿(Fe_2TiO_5)、锥辉石($NaFeSi_2O_6$)[10](图1);赤泥中矿物组成比较复杂,通常所含矿物主要有Fe_2O_3、少量针铁矿[α-FeO(OH)]和Fe_3O_4[15]。



A—Fe_2O_3; b—$NaFeSi_2O_6$; C—Fe_2TiO_5。

图1 提钒尾渣中Fe元素赋存形态

Fig. 1 Occurrence of iron in vanadium tailings

2.1.2 碱金属

钢铁流程固废中的碱金属主要来源于矿石中的长石、云母、霞石和闪石等含碱金属组分,碱金属在矿石中以氧化物的形式存在,但是碱金属氧化物熔点高,不易直接析出。在烧结过程中,碱金属氧化物与原料中的Cl反应生成KCl和NaCl,碱金属氯化物熔点低,易挥发,因此部分碱金属以氯化物的形式进入烟气,并在烧结电除尘中被捕集、富集,所以烧结电除尘灰中碱金属质量分数很高,并且主要是以氯化物的形式存在。

钒化工的提钒尾渣中钠盐的质量分数为5%~7%,主要是以$NaFeSi_2O_6$存在,占比达72.94%(表3)。$NaFeSi_2O_6$在高温和酸性条件下性质稳定,在碱性条件下才会发生分解反应。目前已有研究者采用湿法脱钠、还原焙烧—磁选分离、钠化还原—浸出—磁选分离等3种工艺对提钒尾渣脱钠开展了应用研究[16]。

表3 提钒尾渣中钠的赋存形态(质量分数)

Table 3 Occurrence of sodium in vanadium tailings %

$NaFeSi_2O_6$	铁氧化物	长石	玻璃质	水玻璃
72.94	8.54	6.16	3.98	1.82

2.1.3 Zn元素

钢铁厂高炉、转炉、电炉粉尘含有大量的的Fe和Zn元素。含锌粉尘中的Zn主要以氧化锌(ZnO)和铁酸锌($ZnFe_2O_4$)物相存在,由于铁酸锌具有尖晶石型结构,常温常压下稳定性极强,基本不溶于水、CH_3COOH溶液、碱和NH_4^+盐溶液,常规酸碱浸洗处理方法很难使铁锌高效分离,通常需要通过火法还原预处理。

2.1.4 Cr元素

钢铁冶金行业含铬污泥主要来自电镀锌、热镀锌、电镀锡等冷轧机组铬酸盐钝化产生的含铬废水,经过一系列物理化学反应,最后被压滤产生的废水处置污泥。相比其它行业铬泥(渣)而言,冷轧产生的含铬污泥含铬固废总量约为3%~12%,并且主要以Cr^{3+}为主。

2.1.5 Tl元素

钢铁企业的铊主要来源于铁矿(含有量为5~20 g/t),通过烧结、球团的高温处理后,45%会进入到烧结矿和球团矿中,约55%的铊以粉尘的形式进入到烟气中。其中进入烟气的铊最终会以粉尘形式析出,进入到烧结机头灰和后续的脱硫装置中。而进入到后续脱硫装置中的铊的去向根据脱硫所用方法不同而有所不同,若采用湿法脱硫,铊最终会进入到湿法脱硫废水和石膏中,废水中的铊含有量最高会达50 mg/L。进入到烧结矿或球团矿中的铊最终会

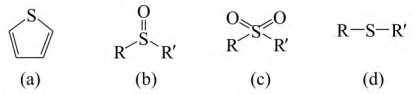
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在高炉炼铁环节析出，进入到干法除尘灰或煤气洗涤废水中。

2.2　非金属元素

2.2.1　S 元素

固废中 S 的赋存形态包括硫酸盐硫、硫化铁硫和有机硫 3 种形态，其中硫酸盐硫和硫化铁硫均为无机硫。钢铁厂固废中 S 大部分以硫酸盐硫的形式存在，比如钢铁企业的脱硫石膏中，主要成分是 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，占比大约为 80%~90%；其余组分主要是外在水分，质量分数约为 10%~20%。有机硫的存在形式包括噻吩硫、亚砜硫、硫醇、硫醚等类型[17]（图 2），主要存在于有机固废中，如焦油渣、焦化污泥，这种 S 在热转化过程中易分解氧化成为 SO_2。



（a）噻吩；（b）亚砜；（c）硫醇；（d）硫醚

图 2　有机硫的结构

Fig. 2　Structure of organic sulfur

硫酸渣中的 S 元素均为无机硫，包括生石膏、可溶性硫酸盐、金属硫化物，其质量分数如表 4 所示[18]。其中，生石膏和可溶性硫酸盐中的硫酸根分解难度大，是制约硫酸渣作为炼铁原料的瓶颈。以硫酸钙为例，氧化条件下其分解温度要达到 1 700 ℃，但是有 Fe_2O_3（SiO_2、Al_2O_3）存在下可以改善硫酸盐的分解反应，在弱还原气氛下分解温度甚至可以降低到 1 000 ℃以下[19-20]。

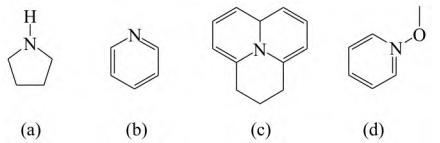
表 4　硫酸渣中 S 元素赋存形态（质量分数）

Table 4　Occurrence of sulfur in pyrite cinder　%

生石膏	可溶性硫酸盐	金属硫化物
51.72	34.48	13.8

2.2.2　N 元素

固废中的 N 分为有机氮和无机氮，有机氮可分为吡啶、吡咯、季氮、杂环氮等几种形式[21]（图 3），其在热处理过程中不稳定，是形成 NO_x 的主要来源；无机氮分为硝酸盐、铵盐和氨态氮，由于硝酸盐和铵盐都易溶于水，可以通过湿法脱除后，再结晶利用，因此，N 的主要危害来自于氨氮和有机氮形成的 NO_x。



（a）吡咯；（b）吡啶；（c）季氮；（d）杂环氮

图 3　有机氮的结构

Fig. 3　Structure of organic nitrogen

2.2.3　F 元素和 Cl 元素

F 元素和 Cl 元素是固废中最主要的卤族元素，钢铁生产中的 F 元素和 Cl 元素主要来自于铁矿石、煤粉、焦炭等生产原料，在工艺流程中又不断富集。在烧结机头灰中，Cl 元素质量分数可以高达 30% 以上（表 1），并且主要是以碱金属氯盐的形式存在。在焦化的硫渣中，Cl 质量分数也达到 6%~8%，这部分 Cl 主要来源于焦炉煤气中的 HCl 气体，在焦炉煤气净化采用氨作为吸收剂时，这部分 Cl 被以 NH_4Cl 的形式固定吸收下来。

2.2.4　有机污染物

固废中有机污染物主要有 C、H、O 三种元素及少量的 Cl、N、S 等元素组成，多存在于污泥类固废中，如含铁油泥、转炉泥、焦油渣等。固废中有机污染物并非处在一个完全固定的形态，可能包含了多环芳烃、直链烃、杂环等结构，在污泥中主要以吸附的形式存在。

根据以上分析，各种不同元素在固废中的赋存形态见表 5，要根据固废中铁及污染元素的赋存形态科学地选择固废处置工艺。

3　含铁固废污染物的危害性分析

含铁固废中污染物的危害主要包括两方面，即工艺毒害和环境毒害。工艺毒害是指固废加入冶金工艺流程后，使原有生产工艺中产品的（产、质）量下降、设备腐蚀，对生产造成不利影响；环境毒害是指污染物通过废水或废气进入环境后，对生态环境、人体健康造成不利影响。烧结过程中，大部分碱金属、Zn 元素保留在了烧结矿中，因此，碱金属和 Zn 是以工艺危害为主；N 元素主要是以气态污染物排入大气中，是以环境毒害为主；S、F 和 Cl 元素既有工艺毒害，又有环境毒害。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表5 固废中铁和污染元素赋存形态

Table 5 Occurrence of Fe and pollutant elements in solid waste

元素	赋存形态	代表性固废
Fe	金属铁	磨辊污泥
	FeO	氧化铁皮
	Fe_2O_3	烧结机头灰、高炉灰、转炉灰
碱金属	氧化态(锥辉石)	提钒尾渣
	氯化物	烧结机头灰
Zn	$ZnFe_2O_4$	高炉灰、转炉灰
	ZnO	
Cr	Cr^{3+}	冷轧污泥
	Cr^{6+}	制革污泥
S	无机硫(硫酸盐)	脱硫石膏
	有机硫	焦油渣、焦化污泥
N	无机氮	净水污泥、冶金废水
	有机氮	焦油渣、焦化污泥
Fe	MFe	磨辊污泥
	FeO	氧化铁皮
	Fe_2O_3	烧结机头灰、高炉灰、转炉灰

3.1 工艺危害

3.1.1 碱金属

碱金属是钢铁高温工业流程的有害元素，对生产设备和产品质量具有不利影响。碱金属容易通过高温过程进入烟气，随着烟气降温又冷凝在管道内，导致烟气管道的积灰、结瘤和堵塞。另一方面，碱金属也会降低烧结矿和球团矿的低温还原粉化性能和焦炭反应后强度，提高焦炭反应性。碱金属进入高炉后，还会降低高炉透气性，使高炉软熔带变宽，同时侵蚀耐火材料。碱金属会使固废的灰熔点降低，如果固废进入回转窑焚烧处置，其焚烧渣在回转窑中易熔融，并在低温段冷凝，从而导致回转窑结圈。因此，必须严格控制钢铁流程入炉的碱金属的质量分数。

3.1.2 F 和 Cl 元素

高含氟氯固废在高温处置过程中，容易生成二噁英、HCl、HF 等污染气体，其中二噁英属于一级致癌物，是受全球重点管控的持久性有机污染物，可严重威胁生态环境和人体健康；HCl 和 HF 是强酸性气体，直接排放不仅污染空气，也容易造成工艺设备中耐火材料和金属壁面的腐蚀，影响设备寿命和安全运行。Cl 元素容易聚集在烧结电厂灰、高炉重力灰、布袋灰中，所以应减少其循环使用或者使用前进行脱 Cl 等处理。

3.1.3 Zn 元素

Zn 的危害主要来自于 Zn 富集对高炉顺行产生的不利影响。Zn 元素在高炉原料中的含有量并不高，往往以氧化物或硫化物状态存在，但是 Zn 被还原所需要的温度低、液态 Zn 的沸点也不高，所以 Zn 容易从高炉原料中析出，并在高炉中形成“小循环”和“大循环”。

高炉内的 Zn 容易在还原气氛下被还原成 Zn 金属，当炉底温度达到 907 ℃以上时，形成 Zn 蒸汽，随后与高炉煤气一起上升。小部分 Zn 蒸汽达到高炉上部的低温区后再次被氧化，这部分 ZnO 又随着炉料一起下降至底部的高温区，反复进行 Zn 的氧化物和 Zn 的相互转换，由此形成 Zn 在高炉内的循环积累，这就是 Zn 在高炉内的“小循环”。而大部分的 Zn 蒸汽没有进入高炉上部，而是被煤气携带一起进入了清洗系统，随后转入了瓦斯灰或瓦斯泥中。瓦斯灰如果重新进入烧结或者高炉中回收利用，这部分 Zn 会再次回到高炉中，由此，便形成了 Zn 在高炉炼铁系统中的“大循环”。Zn 在高炉内的循环富集，有利于炉瘤的形成，导致炉衬破坏，会降低高炉寿命；同时降低炉料强度，影响高炉顺行。

3.2 环境危害

3.2.1 S 元素

S 是一种重要的化工原料，其热化学反应生成的 SO_2 溶于水，会形成亚硫酸(H_2SO_3)，H_2SO_3 在 $PM_{2.5}$ 催化作用下进一步氧化生成硫酸，以酸雨的形式对环境和人体健康造成重大危害；在高温设备中生成的 SO_2 气体，与烟气中水蒸气结合形成酸雾，也会对设备中金属壁面造成腐蚀。而固废中的硫酸盐一般与重金属形成稳定的硫酸盐，如果长期堆存，也会对环境造成危害。除此之外，对于钢铁冶金流程来说，S 元素会增加钢材的热脆性，降低其延展

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性和韧性，特别是会降低其抗冲击韧性[22]。

3.2.2　N 元素

N 的危害主要是在燃烧等氧化条件下生成的 NO_x，是大气的主要污染物之一，NO_x 遇到水或水蒸气后会形成酸性物质，对大多数金属和有机物均有强烈的腐蚀性，如果被人体吸入，会造成人体的严重缺氧，危害健康。氨氮主要是存在于工业废水中，氨氮排入流动较缓慢的湖泊江湾，易引起水中藻类及其他微生物的大量繁殖，从而形成富营养化污染，会使自来水处理厂运行困难，造成饮用水的异味。氨氮中的游离氨对水生物的危害作用最大，并且碱性越强，其毒性越大。

3.2.3　Tl 元素

铊是一种具有蓄积性的典型剧毒重金属元素，是动植物体内非必需微量元素。同时，铊也是强烈的神经毒物，因其独特的理化性质，易导致急或慢性中毒。铊的化合物对生物体具有诱变性、致癌性和致畸性。铊可以通过呼吸道、消化道和皮肤接触等途径进入人体并富集起来，甚至可以穿过胎盘屏障、血脑屏障，在人体中枢神经、肾脏、骨骼、肝脏等多个气管中蓄积起来。铊的毒性远超铅、镉、砷，毒性作用能延续很长时间。据报道，质量浓度为 2.0 mg/L 的铊就会使植物中毒，狗皮下注射铊或者静脉注射铊的致死量为 12 ~ 15 mg/kg。食物中人对铊的允许摄入量为 0.001 5 mg/d，致死量为 600 mg/d 或 10 ~ 15 mg/kg。

3.2.4　Cr 元素

铬及其化合物中，Cr^{6+} 毒性最强，Cr^{3+} 次之，金属铬本身的毒性很小或基本无毒[23]。含铬的废渣和废水外排后，可以由水体、土壤、动植物食物链进行富集和转移，铬化合物可以通过消化道、呼吸道，甚至皮肤和黏膜侵入身体，引起恶心、呕吐等一系列健康问题，严重影响和危害人类及自然界。

3.2.5　有机污染物

固废中有机污染物的存在形态通常不稳定，且含有 S、Cl 等污染元素，在受热的条件下容易分解析出，这些多环芳烃、杂环结构在热分解后变成二噁英和 VOCs 的前驱体，是形成二噁英的关键环节。氧化环境下如果对有机物分解不够彻底或处置不当，产生大量二噁英或挥发性有机物，对环境影响极大。

4　主要元素及赋存特征对固废处置技术路线的影响规律

含铁固废的处置是以去除固废中毒害物质、实现铁资源的全量化回收为目标，但是由于含铁固废中污染物种类和赋存形态不同，去除各污染物的预处理方法也各有不同。因此，对含铁固废资源化回收的技术路线影响很大，其主要原理如图 4 所示。

4.1　Fe 元素赋存形态的影响

对于 Fe 元素主要以氧化态(Fe_2O_3/FeO/Fe_3O_4) 存在的固废，尤其是固废自身以粉态存在，如烧结机头灰、高炉除尘灰、炼钢除尘灰等，以及大部分非钢领域的含铁固废，不适宜直接进入炼钢工序。这些 Fe 元素需要经过还原、精制等过程才能成为最终的钢铁产品，因此可以混入烧结原料，经过混匀、制粒、烧结后，与铁矿共矿化成为烧结矿后再进入炼铁流程。而对于 Fe 元素主要以 MFe 存在的固废，如磨辊污泥等，更适宜直接进入炼钢流程，直接回收固废中的 MFe 资源，缩短固废中 MFe 在钢铁流程的停留时间。

4.2　除碱工艺

烧结机头灰中的碱金属盐极易溶于水，所以目前普遍采用湿法水洗工艺，使碱金属和 Cl 盐一起进入废水，形成高盐废水，再通过后续的固液分离回收工业级的 Cl 盐，以达到同时去除碱金属和 Cl 盐的目的，安阳钢铁、华菱湘钢等企业均采用这一工艺处理烧结机头灰。对于以 Na_2O 为主要赋存形态的提钒尾渣，可采用还原焙烧的方法进行脱钠，将 Na_2O 控制在 2% 以内，则焙烧含铁渣可满足烧结入炉要求。

4.3　除锌工艺

低含锌量粉尘(小于 5%) 可以先通过重选、磁选等物理方法对Zn进行富集预处理，预处理

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

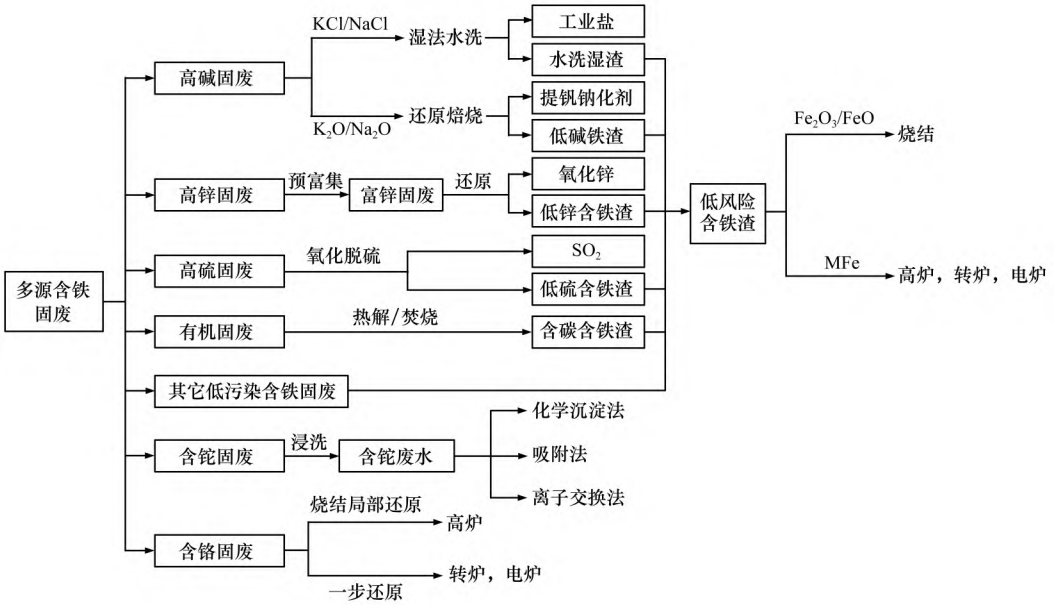


图4 主要元素及赋存特征对固废处置技术路线的影响

Fig. 4 Influence of occurrence of elements in solid waste on its disposal technical route

后的粉尘和高含锌量粉尘，可以采取湿法、火法进行铁锌分离，或采取火法－湿法联合的工艺进行综合处理[24]。

4.4 除铊工艺

烧结机头灰的除铊工艺研究方兴未艾，机头灰中的Tl在湿法洗盐时会随KCl析出进入废水，从而有进入食物链的风险。国内外对含铊废水的处理方法主要有化学沉淀法、吸附法、电化学法和离子交换法[25]。

(1) 化学沉淀法是通过特定的化学反应将废水中处于离子态的重金属转化为沉淀态，再通过过滤的方法将沉淀物从废水中分离。

(2) 吸附法的原理是采用结构蓬松、高比表面积或负载了特殊基团的吸附材料，利用电荷、分子或化学键间的相互作用力吸附废水中的重金属离子。

(3) 离子交换法是采用拥有可自由移动离子或功能基团的离子交换剂来交换废水中的重金属离子，达到去除重金属离子的目的。

如果工业废水中Tl元素含有量较低(毫克级)，单一的除铊方法难以达到良好的除铊效果，可以采用化学沉淀法先进行预处理，然后采用吸附、离子交换等方法进一步深度净化。因此，多种工艺组合的综合除铊工艺在未来的应用中拥有较大的潜力。

4.5 脱硫工艺

在S污染的控制方面，一般是在高温氧化气氛中直接脱除固废中的S元素，使有机S变成SO_2或H_2S，再在后续的烟气净化工艺中，采用成熟的方法对S资源化利用。也有研究者在高S固废中加入CaO通过造渣反应形成$CaSO_4$固化，从而使S元素在渣中安全化。S质量分数过高的固废，也要通过配伍的方式，合理控制入炉固废中的总S量，避免脱硫系统中的硫负荷波动过大。

4.6 除铬工艺

含铬污泥在钢铁厂内常采用烧结高炉两步高温还原解毒法。首先，利用烧结的局部还原气氛，将含铬污泥中剧毒的Cr^{6+}还原为微毒的Cr^{3+}，毒性大大降低，Cr^{3+}氧化物沸点极高，不易挥发；被初步还原后的含铬污泥随着烧结矿一起进入高炉，在高炉的还原气氛下进一步被还原为无毒的金属铬，达到解毒的目的。Cr元素最终大部分进入铁水被资源化利用[26]，缓解了含铬污泥的环境危害。武钢利用烧结配入0.05%的铬泥，被证明并不影响烧结矿和铁水质量。也可以利用含锌固废脱锌所拥有的高温和还原条件一步还原铬渣，获得高金属化率的

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

铁渣进入转炉或电炉利用。

4.7　除有机物工艺

因为有机物焚烧过程容易产生二噁英，所以现有工艺通常采用“回转窑 + 二燃室 + 余热锅炉(SNCR 脱硝) + 烟气急冷”的有机废物焚烧及烟气净化处理工艺，回转窑焚烧烟气在二燃室 1 100 ℃停留 2 s 保证二噁英充分分解，经余热锅炉冷却至 550 ℃后，在急冷塔中 1 s 内降温至 200 ℃以下，避免二噁英再次生成。为充分利用余热，也可不用急冷法除二噁英，而是采用活性炭吸附，在高于 400 ℃高温下解析时，在碳催化作用下，将二噁英分解为无害物。

目前，针对含铁固废中有机污染物资源化利用的问题，中冶长天开发了控温热解 - 焚烧、高锌粉尘 - 有机固废协同处置等工艺[27]，所得有机残碳和含铁炉渣进入烧结或球团工序协同处置，解决了有机含铁固废的高值资源化利用难题，并在宝钢股份、永锋钢铁等企业开展了工业应用。

5　结　论

(1) 钢铁、有色、化工领域含铁固废中的 Fe 元素是宝贵的资源，进入钢铁流程循环利用是实现铁资源全量化回收的有效手段，但是固废中毒害物质的加入会影响钢铁流程原工艺的产、质量。因此，要采用技术手段，把固废中毒害物质去除，才能把铁资源循环回钢铁流程。

(2) 在制定铁资源回收技术路线时，要充分考虑含铁固废中污染物的种类、含量和赋存形态，根据 Fe 元素与污染物的分离机制，综合制定低成本、低污染、高效率的含铁固废综合处置技术方案。

(3) 所谓污染物是相对的，换一个角度也是资源，相对于钢铁流程，Zn、K、Na 等都是污染物，但对有色领域而言，它们都是有价资源，在污染物治理的同时要考虑有价元素的资源化利用。

参考文献:

[1] 张临峰，黄导. 钢铁工业大宗固体废物综合利用综述[J]. 冶金管理，2017(4)：27 - 32.
ZHANG Linfeng，HUANG Dao. Comprehensive utilization of bulk solid waste in iron and steel industry[J]. China Steel Focus，2017(4)：27 - 32.

[2] 张寿荣，张卫东. 中国钢铁企业固体废弃物资源化处理模式和发展方向[J]. 钢铁，2017，52(4)：1 - 6.
ZHANG Shourong，ZHANG Weidong. Solid waste resources treatment mode and development tendency of iron and steel enterprises in China[J]. Iron and Steel，2017，52(4)：1 - 6.

[3] 叶恒棣，李谦，魏进超，等. 钢铁炉窑协同处置冶金及市政难处理固废技术路线[J]. 钢铁，2021，56(11)：141 - 147.
YE Hengdi，LI Qian，WEI Jinchao，et al. Technology route research of metallurgical and urban solid waste co-processing using steel indutrial furnace[J]. Iron and Steel，2021，56(11)：141 - 147.

[4] 钱峰，于淑娟，侯洪宇，等. 烧结机头电除尘灰资源化再利用[J]. 钢铁，2015，50(12)：67 - 71.
QIAN Feng，YU Shujuan，HOU Hongyu，et al. Recycling of the electric dust in sintering machine head[J]. Iron and Steel，2015，50(12)：67 - 71.

[5] Worldsteel Association. World Steel in Figures 2022[R]. Brussels，2022.

[6] 庄昌凌，刘建华，崔衡，等. 炼钢过程含铁尘泥的基本物性与综合利用[J]. 北京科技大学学报，2011，33(S1)：185 - 192.
ZHUANG Changling，LIU Jianhua，CUI Heng，et al. Basic properties and comprehensive utilization of iron-containing sludge&dust in the steelmaking process[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing，2011，33(S1)：185 - 192.

[7] 熊果，刘欣，周云花，等. 含锌转炉炼钢泥的理化特性分析研究[J]. 烧结球团，2021，46(3)：93 - 98.
XIONG Guo，LIU Xin，ZHOU Yunhua，et al. Analytical research on physicochemical property of zinc-containing dust from converter steelmaking process[J]. Sintering and Pelletizing，2021，46(3)：93 - 98.

[8] 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)，2015，46(3)：774 - 785.
MAO Rui，ZHANG Jianliang，LIU Zhengjain，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)，2015，46(3)：774 - 785.

[9] YE Hengdi，LI Qian，YU Hongdi，et al. Pyrolysis behaviors and residue properties of iron-rich rolling sludge from steel smelting[J]. International Journal of Environmental Research and

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Public Health,2022,19:2152.

[10] 刘义,李兰杰,王春梅,等. 提钒尾渣资源化利用技术[J]. 河北冶金,2020(6):79-82.
LIU Yi,LI Lanjie,WANG Chunmei,et al. Resource utilaztion technology of vanadium extration tailings[J]. Hebei Metallurgy,2020(6):79-82.

[11] 曹明明,张建良,邢相栋,等. 硫酸渣含碳球团高温焙烧试验研究[J]. 烧结球团,2013,38(1):42-45;49.
CAO Mingming,ZHANG Jianliang,XING Xiangdong,et al. Experimental research on high temperature indurating of pyrite residue carbon-containing pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2013,38(1):42-45;49.

[12] 李艳军,张浩,韩跃新,等. 赤泥资源化回收利用研究进展[J]. 金属矿山,2021(4):1-19.
LI Yanjun,ZHANG Hao,HAN Yuexin,et al. Research progresson resource recycling and utilization of red mud[J]. Metal Mine,2021(4):1-19.

[13] 陈蛟龙,刘伟,石存兰,等. 赤泥综合利用技术现状及发展建议[J]. 居业,2022(4):26-28;31.
CHEN Jiaolong,LIU Wei,SHI Cunlan,et al. Technical status and development suggestions of red mud comprehensive utilization technology[J]. Create Living,2022(4):26-28;31.

[14] 春铁军. 含铁回收料球团金属化烧结新工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
CHUN Tiejun. Study on the new process of pellets metallized sintering of reclaimed iron waste[D]. Changsha:Central South University,2014.

[15] LI Guanghui,LIU Mingxia,RAO Mingjun,et al. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts[J]. Journal of Hazardous Materials,2014,280:774-780.

[16] 曾冠武,郝建璋. 提钒尾渣脱钠技术研究[J]. 钢铁钒钛,2019,40(1):78-82;104.
ZENG Guanwu,HAO Jianzhang. Research on removing sodium from extracted vanadium residue[J]. Iron Steel Vanadiun Titanium,2019,40(1):78-82;104.

[17] LI Qian,WANG Zhihua,LIN Zhenmin,et al. Effects of hydrothermal modification on sulfur release of low-quality coals during thermal transformation process[J]. Journal of Energy Resources Technology,2018,140:072201.

[18] 李国旺. 硫酸渣富铁降硫工艺研究[D]. 贵阳:贵州大学,2015.
LI Guowang. Research on enrichment of iron and reduction of sulfur in pyrite cinder[D]. Guiyang:Guizhou University,2015.

[19] 高玲,唐黎华,苏笑霄,等. 不同气氛下硫酸钙高温分解热力学分析[C]//上海市化学化工学会学术年会论文集. 上海:上海市化学化工学会,2010:129-130;126.
GAO Ling,TANG Lihua,SU Xiaoxiao,et al. Thermodynamic analysis of high temperature decomposition of aluminum sulfate in different atmospheres[C]//Proceeding of Academic Annual Conference of Shanghai Society of Chemistry and Chemical Industry. Shanghai:Shanghai Society of Chemistry and Chemical Industry,2010:129-130;126.

[20] 潘建. 铁矿烧结烟气减量排放基础理论与工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2007.
PAN Jian. Theoretical and process studies of the abatement of flue gas emissions during iron ore sintering[D]. Changsha:Central South University,2007.

[21] LI Qian,WANG Zhihua,LIN Zhenmin,et al. Influences of hydrothermal modification on nitrogen thermal conversion of low-rank coals[J]. Energy & Fuels,2016,30(10):8125-8133.

[22] 李安静,王家伟,王海峰,等. 硫酸渣焙烧浸出降硫试验研究[J]. 湿法冶金,2016,35(2):139-141.
LI Anjing,WANG Jiawei,WANG Haifeng,et al. Removal of sulfur in pyrite cinder by roasting-leaching[J]. Hydrometallurgy of China,2016,35(2):139-141.

[23] 范志功. 冷轧含铬废水的处理及含铬污泥回收利用的研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2009.
FAN Zhigong. Study on treatment of cold rolling wastewater containing chromium and recovery in sludge[D]. Wuhan:Wuhan University of Science and Technology,2009.

[24] 谢泽强,郭宇峰,陈凤,等. 钢铁厂含锌粉尘综合利用现状及展望[J]. 烧结球团,2016,41(5):53-56;61.
XIE Zeqiang,GUO Yufeng,CHEN Feng,et al. Research status and prospect of comprehensive utilization of zinc-bearing dust in iron and steel plants[J]. Sintering and Pelletizing,2016,41(5):53-56;61.

[25] 仇少静,胡凤杰,李晶. 铅锌冶炼废水铊污染治理技术探讨[J]. 硫酸工业,2020(4):9-12;18.
QIU Shaojing,HU Fengjie,LI Jing. Discussion on thallium pollution treatment technology of lead zinc smelting wastewater[J]. Sulphuric Acid Industry,2020(4):9-12;18.

[26] 张垒,刘尚超,张道权,等. 烧结炼铁协同处置含铬污泥的应用研究[J]. 烧结球团,2018,43(5):65-68.
ZHANG Lei,LIU Shangchao,ZHANG Daoquan,et al. Application research on sintering and ironmaking co-disposal of chromium-containing sludge[J]. Sintering and Pelletizing,2018,43(5):65-68.

[27] 叶恒棣,李谦,魏进超,等. 一种以烧结和球团工序为中心的固废处置工艺:202110414493.3[P]. 2021-04-16.
YE Hengdi,LI Qian,WEI Jinchao,et al. A solid waste disposal process based on sintering and pelletizing process:202110414493.3[P]. 2021-04-16.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net