

煉鋼粉塵之回收處理技術

劉文海 *

摘要

英國 Tetrosics 公司近年來開發的小型電漿爐回收煉鋼粉塵製程，主要係利用碳還原回收其中所含的有值金屬。製程中所產生的爐渣為無害廢棄物，如此不僅大幅降低有害粉塵的處理費用，避免發生二次公害，還可從回收金屬中獲利。此項技術已於 1989 年開始商業化應用於回收碳鋼及不銹鋼粉塵，本文將介紹其設備、製程與經濟效益分析。

一、前言

電弧爐煉鋼所收集的粉塵中含多量具滲漏性(leachable)的重金屬微粒，如 Pb, Cd, Cr 等，若未經妥善處理而任意丟棄掩埋，則這些重金屬很容易再進入自然界中，造成二次公害問題，危害人體健康及生態環境。工業先進國家已將煉鋼粉塵列入有害事業廢棄物，亦發展出數種集中處理法，可回收所含的有價金屬。這些處理方式的容量須達 8 萬噸 / 年以上才合乎經濟規模，且投資成本龐大；此外，煉鋼業者仍須付出很大的處理費用，故並不適合國內目前的條件。本文介紹的小型電漿爐其投資成本低，可設於廠內或集中處理附近煉鋼廠的粉塵。若回收碳鋼粉塵時，處理量約 6,000 噸 / 年即可達經濟規模，回收金屬主要為鋅 / 鉛合金。而處理不銹鋼粉塵主要是回收 Cr/Ni 合金鐵，其經濟價值更大。

二、電弧爐粉塵特性

電弧爐粉塵的化學成份與加料廢鋼的種類及添加的合金有關，其組織主要是尖晶石相 (spinel)，其結構與 Fe_3O_4 或 ZnFe_2O_4 相似。表一為其典型的化學成份，碳鋼粉塵的成份以 Fe, Zn 為主；而不銹鋼粉塵除了 Fe 成份外，以 Cr, Ni 含量較多。Zn 的主要來源是廢鋼表面的油漆或鍍層；Pb 與 Cd 是鋅礦中原本含有的成份；而 Cr 則來自廢鋼表面電鍍層或不銹鋼廢料。至於不銹鋼粉塵所含的 Cr, Ni 則來自冶煉過程中所添加的合金或不銹鋼廢料。

* 金屬發展中心工程師

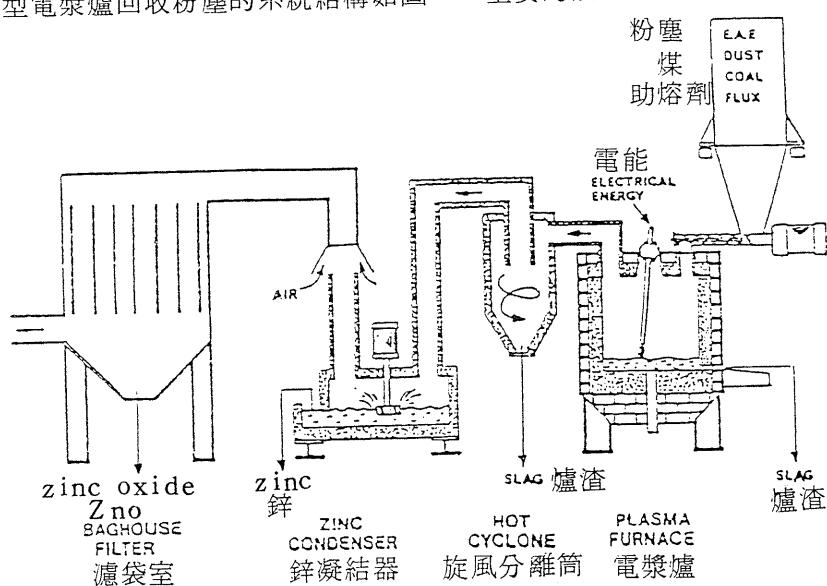
表一 電弧爐粉塵之典型化學成份

碳 鋼	%	不銹鋼	%
Fe	20-35	Fe	20-30
Zn	10-30	Cr	6-20
Pb	0.5-4.0	Ni	2-8
Cd	0.0-0.1	Mo	0.5-2
Cu	0.1-0.5	Zn	1-5
S	0.1-1.5	Pb	0.5-2
		S	0.1-1

粉塵所含的重金屬溶入水中的滲漏性頗高，其中 Zn、Pb、Cr、Cu、Cd 是兩性元素，既可溶於酸亦可溶於鹼，而以 Cd 的溶出最顯著，其次是 Zn、Mn。粉塵一般為球狀，粒徑範圍在 0.1 ~ 10 μm 之間。雖然大部份粉塵的粒徑在 0.1 ~ 1 μm，但大於 1 μm 的粉塵重量百分率却佔 80 %。其比重約為 4，而體密度在 0.8 左右。粉塵中亦包含由次微米塵粒所組成的較大塵塊，%。每顆塵粒皆含有許多種不同的元素。其中 Zn、Cr 等元素無法以浮選、磁選、重力分離或濕式旋風分離筒 (hydrocycloning) 等物理方法回收。以濕法冶金方式回收 Zn 時，Zn 須以 ZnFe₂O₄ 型式存在。在大多數的水溶液中 ZnO 為可溶，但 ZnFe₂O₄ 為不可溶，粉塵中這些不可溶的 Zn 型式存在。在大多數的水溶液中 ZnO 為可溶，但 ZnFe₂O₄ 為不可溶，粉塵中這些不可溶的 Zn 佔 20 ~ 50 %。

三、小型電漿爐設備介紹

小型電漿爐回收粉塵的系統結構如圖一，主要的設備項目有：(容量以 6,500 噸 / 年為基準)



圖一 TETRONICS 電漿爐系統流程

1. 原料處理及加料系統：

- 儲存槽、攪拌器、秤重加料器。
- 螺旋輸送帶。

2. 電漿爐爐體：

—外徑：2.5 m。內徑：1.8 m。

—水冷爐壁、爐蓋。氣密式爐體。

—爐襯材料。

- 爐床、爐壁：高級鎂磚。
- 爐蓋：氧化鋁磚(Cast Alumina)。
- 廢氣導管：Cr-Mg 磚。
- 單位爐床面積之能量密度： 0.75 MW/m^2 。
(比較：UHP電弧爐的能量密度為 1 MW/m^2 。)

3. 電漿發生器

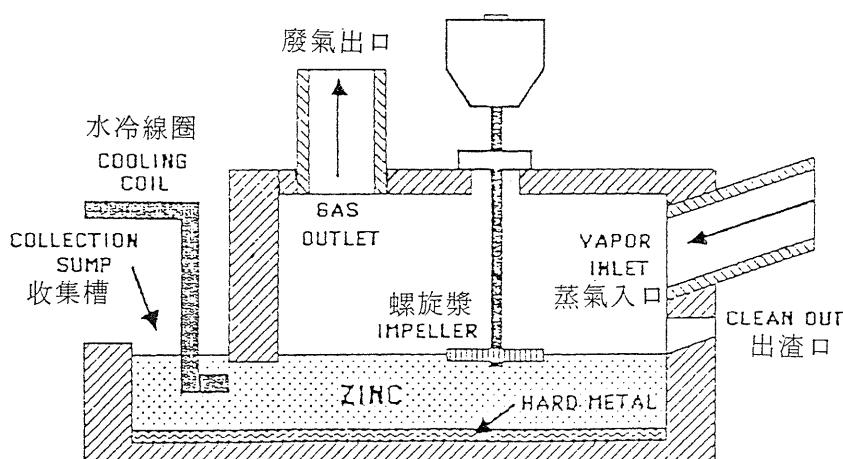
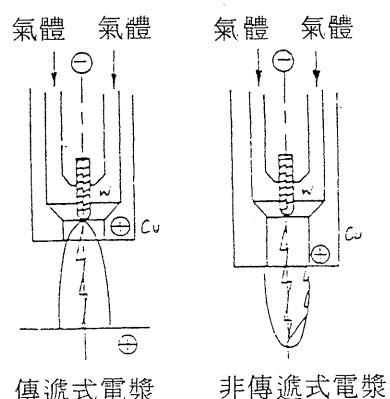
—電漿炬(圖二)

- 傳遞式電漿弧(transferred plasma arc)。
- 水冷非消性陰極材質： $\text{W}(\text{ThO}_2)$ 。
- 爐底陽極材質：鋼棒。
- 旋進角度(angle of precession) 垂直位置 $0 \sim 15^\circ$ 。
- 電漿弧移動速率：46m/min。

—電源：D.C. 2MW ($5,000\text{A} \times 400\text{V}$)。

4. 鋅/鉛凝結器(圖三)

- 螺旋槳噴濺式。



圖三 凝結器結構

- 昇降式水冷線圈。
- 鋅收集槽。

5.集塵系統

- 旋風分離筒 (hot cyclone) : 初次集塵。
- 濾袋室 : 二次集塵。
- 風車 : 100 HP (70 kw)。
- 濾袋材質 : Nomex, 耐溫 230 °C。
- 清洗方式 : 逆洗式。

四、回收製程

1.原料種類

粉塵、還原劑（煤、焦炭）、助熔劑（矽石）。

2.電漿爐反應機構

a.傳遞式電漿弧

藉由氣體介質的部分離子化而將電能轉換成熱能。能量由陰極（電漿炬）經爐料到達爐底陽極區。其能量密度可比非傳遞式電漿高出 30 倍，適合在高電流、低電壓條件下操作。

b.反應機構

爐內反應包含下列各項：

- $ZnO + CO = Zn(g) + CO_2$
- $FeO + CO = Fe + CO_2$
- $PbO + CO = Pb(g) + CO_2$
- $\frac{1}{3}Cr_2O_3 + CO = \frac{2}{3}Cr + CO_2$
- $C + CO_2 = 2CO$
- 設 $P_{total} = P_{zn} + P_{co} + P_{co2} = 1 \text{ atm}$ 。

控制反應動力之因素：

- $C + CO_2 = 2CO$ 。
- 渣相內的擴散作用。

c.反應方式

一選擇性還原 (Selective Reduction)

- 藉精確控制反應溫度、 CO_2 / CO 比例及爐渣成份，使之對鐵而言為氧化狀態，但對鋅而言却為還原狀態，即只還原 ZnO ，而 FeO 仍殘留於爐渣內。
- 反應溫度： $CO_2 / CO > 0.1$ 時， $1,530^\circ C$ 。
 $CO_2 / CO < 0.1$ 時， $1,000^\circ C$ 。

特點為：

- 回收的鋅主要以 ZnO 存在。
- 爐渣含大量 FeO。
- 還原劑與電能之消耗少。
- 反應容量提高。

一完全還原 (Total)。

- 使用較多的還原劑與電能將 ZnO 與 FeO 同時還原成鋅與鐵，並使用凝結器收集鋅。
- 反應溫度：1,450 °C ~ 1,500 °C。

特點為：

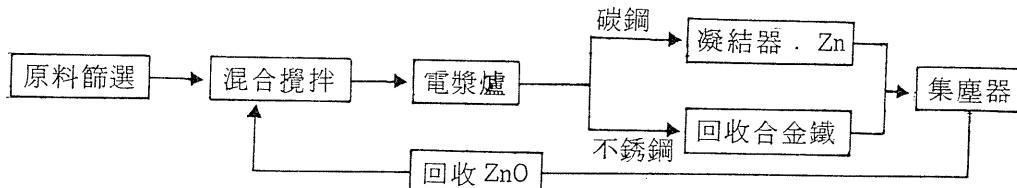
- 可回收特殊鋼粉塵的合金元素。
- 處理碳鋼粉塵時，同時回收金屬鋅與鐵。
- 鋅的回收率較高。
- 還原劑與電能消耗較多。

3. 凝結器原理

- 平衡狀態下，鋅揮發後易發生再氧化，形成 ZnO 而進入凝結器鋅液表層的浮渣內或爐袋室內。
- 若將鋅蒸氣急冷，可避免發生再氧化。操作方法是將螺旋槳浸入鋅液中快速旋轉，產生微細的液滴以捕集鋅、鉛蒸氣。
- 進入凝結器的高溫廢氣及鋅、鉛凝結放出的熱量使鋅液溫度昇高，須以水冷線圈浸入鋅液中冷卻之。
- 由於鋅的再氧化現象與凝結器捕集效率之限制，目前凝結器中金屬鋅的回收率約 75 %。

4. 操作流程

回收粉塵之流程如下：



(1) 原料處理

一還原劑添加比率

- 選擇性還原：10 %
- 完全還原：25 %
- 使用煤或焦炭之操作結果相同。

一助熔劑添加率

視原料成份而定，必要時添加 Si，使爐渣 $\text{CaO} / \text{SiO}_2 \approx 1$ 。

理想的爐渣條件為：①液相線溫度 $< 1,500^\circ\text{C}$ 。②粘度 $< 5 \text{ poise}$ 。③體積小。

(2)電漿爐反應

- 調整集塵器之風車擋板，爐內保持微量正壓與還原狀態。
- 爐底保持少量鐵水，避免底部陽極過熱損壞。
- 假日停爐時仍須以瓦斯燃燒器保持爐溫。
- 表二為回收不銹鋼粉塵之典型操作條件。

表二 電漿爐回收不銹鋼粉塵之典型操作條件

Item	Quantity
Feed analysis	42% Fe ₂ O ₃ , 16% Cr ₂ O ₃ , 3.0% NiO, 1.8% MoO ₃ , 7.0% ZnO, 1.0% Pb ₃ O ₄ , 0.13% CdO, 8.3% SiO ₂ , 6.8% CaO, 3.5% MgO, 6.5% MnO, 1.0% Al ₂ O ₃
Metal	60.1% Fe, 5.8% Ni, 2.3% Mo, 20.5% Cr, 3.6% Mn
Slag analysis	2.1% Fe ₂ O ₃ , 4.2% Cr ₂ O ₃ , 0.2% NiO, 11.5% MnO, 34.0% SiO ₂ , 22.6% CaO, 10.1% HgO, 7.7% Al ₂ O ₃
Baghouse dust analysis	30% ZnO, 5.5% Pb ₃ O ₄ , 2.7% K ₂ O, 7.0% SiO ₂ , 6.5% CaO, 10.7% MgO, 7.4% MnO, 2.4% Al ₂ O ₃ , 8.8% Fe ₂ O ₃ , 2.4% Cr ₂ O ₃ , 0.6% NiO.
Metal recovery	>95% Mo, Cr and Ni
Gross power	1840kWh/t dust
Arc power ¹	2.0 MW
Arc voltage	380V
Arc current	5.3kA
Gas temperature	1450 °C
Slag temperature	1500 °C
Furnace pressure	+25 Pa

1)Based on 6000t/year

(3)凝結器操作

- 初次操作時須以瓦斯燃燒器將耐火磚烘乾並預熱至 732 °C。
- 以另一座熔解爐熔解 2 ~ 3t 的鋅錠，將鋅液加入凝結器，直到覆蓋螺旋槳。
- 電漿爐啟動時，立即開啓螺旋槳馬達，維持固定轉速 400 rpm。
- 調整水冷線圈高度，使鋅液溫度保持在 480 ~ 530 °C 之間。
- 由溢流槽收集流出的鋅液，鑄成鋅錠。

- 由出渣口定期清除浮渣，否則阻碍螺旋槳轉動，降低捕集效率。
- 進入凝結器之廢氣溫度應大於 925°C ， $\text{CO}_2 / \text{CO} < 0.01$ ，以避免形成 ZnO 浮渣。
- 不論溫度與 CO_2 / CO 的比例變化，粉塵所含 PbO 皆可被完全還原成 Pb 蒸氣。 Pb 溶於鋅液中達飽和後即沈積於凝結器底部。
- 若鋅液溫度不足，則鋅蒸氣易凝結成霧狀，降低捕集效率。
- 當粉塵的 Fe_2O_3 含量大於 60% 時，少量的 Fe 進入凝結器形成 $\text{Zn}-\text{Fe}$ 合金（含 $\text{Fe} 1 \sim 2\%$ ），稱為“硬金屬”（Hard metal），呈泥漿狀而沈積於鋅液底部。可用多孔杓子將其撈出，而讓鋅液自孔洞流出。

4) 集塵系統

- 離開凝結器的廢氣含 CO 、 H_2 、鋅蒸氣、可燃物等，進入濾袋室之前與吸入空氣發生二次燃燒。
- 收集的粉塵含 70% ZnO ，可加入電漿爐回收。
- 電漿爐與凝結器之間可設置旋風分離筒（cyclone），以收集爐渣類大顆粒，亦可冷卻廢氣。
- 廢氣離開凝結器煙道後發生燃燒，若火焰顏色由黃轉白即表示大量未凝結的鋅蒸氣逸出。此時可發現凝結器鋅液面降低，捕集效率亦變差。

五、效益分析

1. 回收碳鋼粉塵

Tetronics 研究發展中心 (TRD) 於 1988 年在美國建立雛型工廠，進行回收碳鋼粉塵試驗，所得的成本分析列於表三，其計算基準為粉塵含鋅量 26.5%，處理量 6,500 t/y。

表三 電漿爐回收碳鋼粉塵之成本分析

EAF Dust Analysis	
	%
Zn	26.50
Pb	4.10
Cd	0.110
Cr	0.120
Fe	21.80
Ca	6.12

DUST CAPACITY	tons/year	6,500
FURNACE OPERATING TIME	hrs/year (Time on feed-85%)	7,020
ZINC PRODUCT	Metallic Zinc (Full Reduction)	
Operating Units		
INVESTMENT COST	\$millions	1 \$1.91
UNIT CAPITAL COST	\$/annual ton	\$293.85
 <u>OPERATING COSTS</u>		
Coal	ton	\$ 75.00 0.211 \$ 15.83
Electricity-power supplies	kwhr	0.05 1534 76.70
auxiliaries	kwhr	0.05 92 4.62
Sand	ton	15.00 0.05 0.75
Argon	100 scf	2.00 2.40 4.81
Refractory		5.54
Water,Cooling	1000 gal	0.75 6.0 4.53
Electrodes	hr	3.00 1.08 3.24
Repair-Maintenance	5%	14.69
Miscellaneous-ZnO Recycling	2.5%	7.35
Labor	hrs	15.00 3.24 \$ 48.60
<u>OPERATING COST</u>		
<u>CREDITS</u>		
Zinc % Recovery	95.0	
Lead % Recovery	98.0	
Zinc/Lead Value	Ton \$1,000.00	0.292 \$291.93
Iron % Recovery	96.0	
Value	Ton 70.00	0.209 14.65
Zn/Pb Oxide% Recovery	4.6	
Value	Ton/Zn/Pb \$200.00	0.014 2.81
<u>NET CREDITS</u>		
Gain,(Cost)		\$309.39
Capital Charge, 20 %		\$122.74
Net Gain,(Cost)		58.77
Disposal Costs		63.97 ?
Transportion to Zinc Refiner		?
Total Gain,(cost)		\$63.97

a.投資費用

- 設備費：US\$ 1,900,000. (不含建築費用)。
- 資金成本(Capital Charge)：以 20 % 計，約 \$ 59 / t。

b.操作成本

- 電力消耗：1,350 ~ 1,700 kWh/t，包含電漿爐熱損失 200 ~ 250 kWh。
- 人工需求：3 人 / 班，三班制。
- 操作時間：7,020 小時 / 年。使用率：85 %。
- 總計：\$ 187 / t (不計爐渣處理費)。

c.回收鋅錠價值

- 回收率：Zn : 95 %, Pb : 98 %。
- 單價：\$ 1,000 / t.Zn (1988 年)。
- 總計：\$ 309 / t。

d.淨利：US\$ 64 / t.dust。

$$\text{e.投資回收年限} = \frac{1,900,000 \text{ 美元}}{123 \text{ 美元 / 噸} \times 6,500 \text{ 噸 / 年}} = 2.4 \text{ 年。}$$

2.回收不銹鋼粉塵

TRD 亦於 1988 年在英國進行不銹鋼粉塵之回收試驗，所得的成本分析列於表四，計算基準為處理量 6,000 t / y，粉塵成份為 Fe₂O₃ 42 %, Cr₂O₃ 16 %, NiO 3 %。

- 資金成本：US\$ 74 / t。 (含利息支出)。
- 操作成本：US\$ 183 / t。
- 回收合金鐵價值：\$ 741 / t。
- 淨利：\$ 484 / t.dust (相當於 310.7 英磅)。
- 回收年限：1.5 年。

六、應用現況

目前在工業先進國家已建立小型電漿爐，進行商業化回收粉塵的煉鋼廠列舉於表五。在美國有兩座電漿爐回收碳鋼粉塵，而英國有一座電漿爐回收 AOD 轉爐收集的不銹鋼粉塵。美國尚有兩種廠外集中回收碳鋼粉塵的方法：旋轉窯 (Waelz kiln) 與火焰反應法 (Flame Reactor)，兩者皆為回收 ZnO，須再運至鋅的一次冶煉廠精煉成鋅錠或鋅粉，其經濟效益低。國內因無一次煉鋅廠，故宜發展能直接回收金屬鋅的小型電漿爐。由表二成本分析顯示，其操作成本中以電費及人工費佔較大比例，而國內目前在半尖峰及離峰時段的電費約與美國相當 (US\$0.057 / kWh)，且人工成本約僅為美國的 $\frac{1}{4}$ (US\$4 / hr)。故在國內利用非尖峰時段進行回收粉塵之利潤應高於上述估算值。

表四 電漿爐回收不銹鋼粉塵之成本分析

COSTS				
Item	Unit	Quantity	Unit Price(f)	Cost(f/t fume)
Fume	t	1.0	0	0
Anthracite	t	0.29	60.0	17.1
Argon	m ³	6.8	0.32	2.2
Electricity	kWh	18.40	0.025	46.0
Labour	Man h	4.0	10.0	40.0
Maintenancē	Man h	0.2	10.0	2.0
Refractories				10.0
Capital costs ¹				47
Total				164.3
REVENUES				
Item	Unit	Quantity	Unit price(f)	Revenues (f)
Ferro-alloy ²	t	0.39	1170.0	456
Baghouse dust ³	t	0.115	78.3	9.0
Dumping ⁴	t	1.0	10.0	10.0
Total				475.0
Profit				310.7

Notes :

- 1)Based on plant and finance cost of f2.85M.
- 2)Calculated from LME prices.
- 3)Basis:f200/t ZnO.
- 4)Avoidance of fume disposal cost.

表五 已商業化之小型電漿爐

工 廠 名 稱	國 別	處理量(噸/年)	粉塵種類	運轉日期
1. FLORIDA STEEL	U.S.A.	8,000	碳 鋼	Jan, 1989
2. NUCOR-YAMATO STEEL CO.	U.S.A.	12,000	碳 鋼	May, 1989
3. BRITISH STEEL	U.K.	3,000	不銹鋼	Mar, 1989

七、結語

1. 小型電漿爐回收煉鋼粉塵之效益有：
 - 回收利用金屬資源，節省鉅額外匯。
 - 防止填土掩埋造成的二次公害，提昇環境品質。
 - 可獲得利潤，因而激勵業者提高集塵效率與使用意願，進而改善空氣污染。
2. 目前國內電弧爐粉塵收集量已達6萬噸／年，預期粉塵數量還會繼續增加。因絕大多數業者的生產規模較小，故適宜在煉鋼廠密集區域建立小型電漿爐以集中回收粉塵。
3. 回收碳鋼粉塵的經濟效益主要受以下因素影響：含鋅量、鋅錠價格、電費、人工成本。
4. 政府已發布「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」，即將正式管制有害事業廢棄物。故有關單位應儘早統籌規劃，並引進建立回收技術，以協助業者解決粉塵處理問題。

八、參考資料

1. Mac Rae,D.R., "PLASMA FURNACE TREATMENT OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST AS DEMONSTRATED By BETHLEHEM-TETRONICS", CMP Report NO.88-2, U.S.A., Nov, 1988.
2. Mac.Rae,D.R., "Electric Arc Furnace Dust-Disposal,Recycle and Recovery", Center for Metals Production,Carnegie Mellon University,Pittsburgh,Report NO.85-2, May, 1985。
3. "Plasma treatment for recovery of steel plant dusts", STEEL TIMES,May, 1988, P258。
4. "Arc Plasma Processes — A Maturing Technology in Industry" UIE Arc Plasma Review, 1988, International Union for Electroheat, P15。