

他山之石

## 電弧爐煉鋼爐塵灰回收鋅及鉛實廠介紹

黃順明\* 林坤讓\*\* 余騰耀\*\*\*

### 摘要

本文乃例舉日本住友金屬礦山株式會社(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., SMM)四阪工廠(Shisaka Works)的旋轉窯回收煉鋼爐塵灰中鋅及鉛技術做一介紹，供國內相關業者參考借鏡。住友金屬礦山於西元1977年8月起，即開始在其四阪工廠中進行鋅及鉛的回收工作。目前其回收處理能力已達每年110,000噸。

在該工廠回收處理過程中，爐塵灰中的鋅及鉛首先經還原、揮發及再氧化程序後，以集塵設施收集之，再經濕式冶金程序(hydro-metallurgical process)將所收集的粗氧化鋅中的雜質去除，並經乾燥及加熱成型為塊狀。此粗氧化鋅塊則提供給住友金屬礦山的Harima工廠做為鋅及鉛的煉製原料。

#### 【關鍵字】

1. 電弧爐(electric arc furnace) 2. 爐塵灰(dust)
3. 旋轉窯(rotary kiln) 4. 氧化鋅(zinc oxide) 5. 鋅(zinc)

---

\*中國技術服務社工業污染防治中心工程師

\*\*中國技術服務社工業污染防治中心組長

\*\*\*中國技術服務社工業污染防治中心專案經理

## 一、前　　言

鋼鐵冶煉過程中伴隨產生大量含有鋅及鉛的爐塵灰，而這些爐塵灰大部份都沒有被善加利用。由爐塵灰中回收這類有價值的鋅及鉛金屬，不僅對原料仰賴進口的台灣金屬工業極為有利，同時對整個環境、社會亦有相當程度的貢獻。

日本在爐塵灰回收鋅及鉛的技術發展與實用上已有相當的經驗，依主要冶煉回收設備之差異分類，概可區分為旋轉窯法(rotary kiln)、熔鐵爐法(cupola furnace)、半熔融爐法(mitsui furnace)及電熱蒸餾爐法(electrothermic furnace)等四類。其中旋轉窯法使用最為普遍，目前有三家業者使用此技術。

## 二、製程及原理說明

住友金屬礦山株式會社四阪工廠的煉鋼爐塵灰回收處理系統流程如圖1所示，其主要設備規格如表1所示。

**表1 主要設備規格**

設　　備	說　　明	規　　格
球磨機	溢流式乾管球磨機	2.7m直徑×4.3m長，300kW
造粒機	盤式	5.0m直徑×0.8m高，6.5kW
乾燥機	帶式	3.0m寬×25.2m長，熱空氣循環
旋轉窯	對流加熱式，三點支撐	3.5m內徑×50m長，燃燒機500L/h
靜電集塵機	橫向水平流動、乾式、電壓負載80kV	17.7m長×4.4m寬×14.0m高，收集面積1,746 m <sup>2</sup>
附著物切割機	水套冷卻、液壓支撐	0.73m直徑×18.3m長，窯內切割距離10m
沉澱槽	中央驅動式	8.0m直徑
鼓式過濾器	真空過濾器	3.6m直徑×6.2m長，過濾面積70m <sup>2</sup>
乾燥窯	兩點支撐	3.3m內徑×31m長，燃燒機800L/h
造塊機	雙軸式雙滾輪模組及枕形滾輪口	0.75m直徑×300W直流馬達

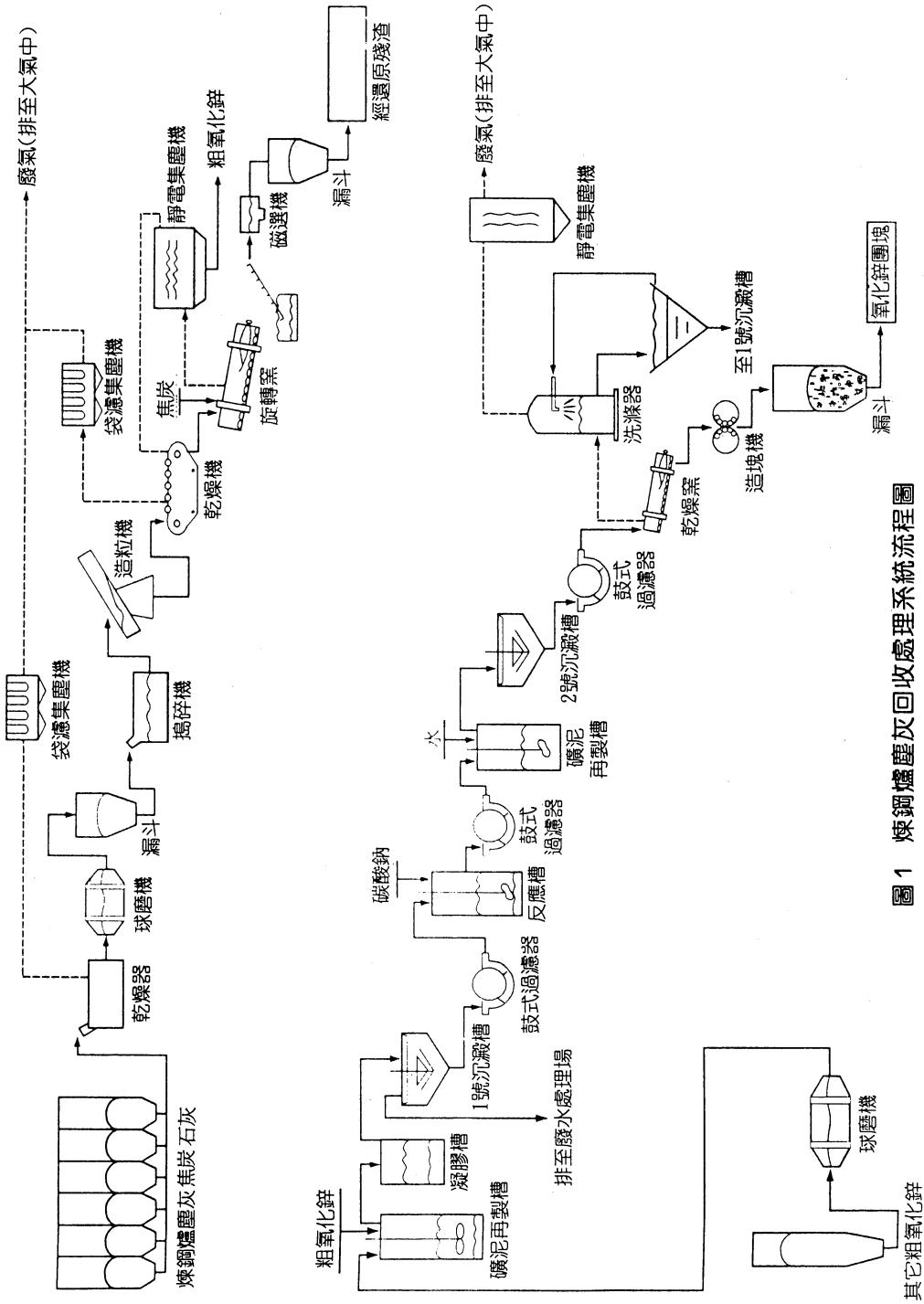


圖1 煙銻爐灰回收處理系統流程圖

## 2.1 煅燒還原

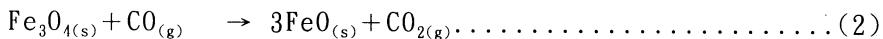
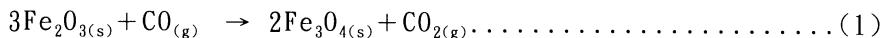
### 2.1.1 原料前處理

煉鋼爐塵灰皆為極微細顆粒狀，為了運送方便而將其製成較大的丸粒。當這些丸粒運至回收工廠中，則添加適量之焦炭粉及石灰粉，並在球磨機中充分的粉碎、混合。粉碎後置於貯槽中，再由貯槽中稱取適量混合物置入攪拌機中進行含水量調整，並以盤式造粒機造粒。由於含水量太高之球粒硬度不足，在旋轉窯中易破碎，因此需將此濕球粒置入帶式乾燥機中，並利用旋轉窯高溫廢氣加以乾燥，此時應注意避免破碎情形發生。待乾燥完全後即送入旋轉窯中。

### 2.1.2 旋轉窯中的反應

當球粒送入旋轉窯中，會沿著爐內壁滾動，同時被窯內逆流氣體加熱。窯內的主要燃料是焦炭粉，其與其他原料一起被送入窯內，除此之外，亦用重油做補助燃料。當球粒在窯內滾動前進時，原料脫水、石灰分解、鹵化物揮發及氧化鐵還原等反應都會隨著溫度的上升而發生。而當窯內溫度低於 $1,000^{\circ}\text{C}$ 時，鋅及鉛還原和揮發的量均極低。當窯內溫度高於 $1,000^{\circ}\text{C}$ 時，鋅及鉛便極易還原和揮發，且氧化鐵亦會還原至金屬狀態。窯內主要的反應如下：

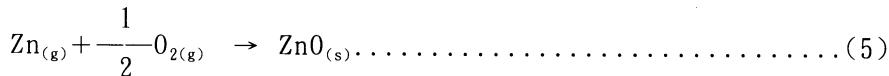
### • 氧化鐵的還原



## • 氧化鋅的還原和揮發



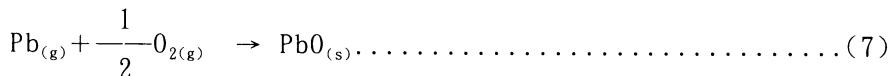
## • 鋅的再氧化



### • 氧化鉛的還原和揮發

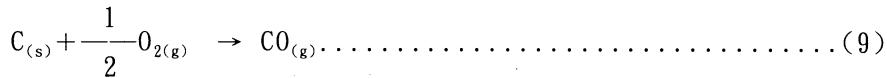
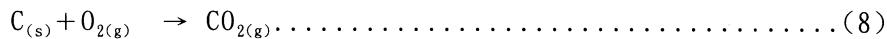


## • 鉛的再氧化



## • 碳的燃燒

## • 碳的燃燒



由上面的化學反應式可得知，窯內還原區反應速率係由主導CO氣體產生之固一氣反應所控制。圖2所示即為測試窯內反應的結果。測試的樣品經由旋轉窯的取樣口取出，並以氮氣加以冷卻，以避免氧化。

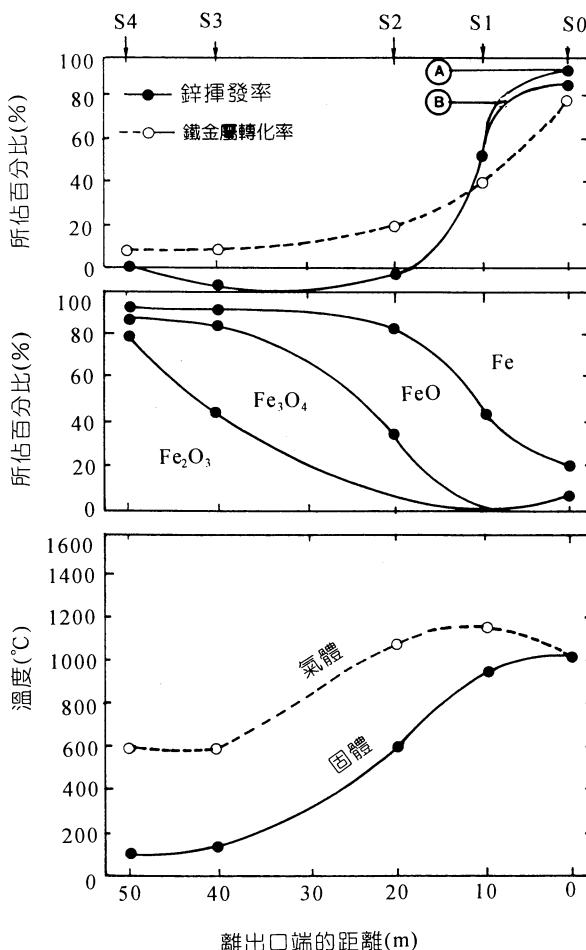


圖 2 旋轉窯中鋅和鐵的反應行為

原料送入窯內後先在窯前端10公尺的部位中加以乾燥，然後原料的溫度會隨著在窯內滾動前進距離而逐漸上昇，在離出口端10公尺處上昇至1,000～1,100°C。當原料在窯內加熱時鐵金屬含量便漸漸增加，而鋅的揮發率則在離出口端15公尺處快速增加，當原料溫度達到900°C時，鋅的揮發便極為活躍。

### 2.1.3 原料無前處理情形下煅燒還原

如圖2中B所示，當煉鋼爐塵灰和焦炭直接送入窯內而無進行混合前處理時，鋅的揮發率比已進行混合前處理時低（如圖2中A所示）。這是因為氧化物和還原劑無法適當接觸所致。然而此程序不需乾燥及破碎操作而節省能源的消耗。因此採用何種操作方式係依據成本的估算而決定。

### 2.1.4 附著物的防止

在窯中溫度超過1,000°C時，鋅及鉛的還原及揮發極為活躍，送入的原料極易呈半融熔狀態而附著在窯壁上。防止附著物的發生是操作時必須加倍小心之處。

#### 1. 石灰石混合

原料的鹽基度通常以 $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$ 的比值表示。由於MgO及 $Al_2O_3$ 在原料中的含量極低，因此比值可簡化以 $CaO/SiO_2$ 表示即可。原料中所添加石灰的比例係由經還原的丸粒的 $CaO/SiO_2$ 比值來調整。還原丸粒的 $CaO/SiO_2$ 比值和熔點之間的關係，經測試結果如表2所示。

表2  $CaO/SiO_2$ 比和熔點的關係

$CaO/SiO_2$ 比值	熔點(°C)
0.26	1050～1075
0.42	1075～1100
0.97	1125～1150
1.7	1150～1170
2.56	1280～1320
3.1	1300～1340
3.45	1400～1450

如表 2 所示，熔點隨著石灰的添加而上升且  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比亦隨之增加。一般而言煉鋼爐塵灰的  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比為  $0.8 \sim 1.2$ ，而其熔點約在  $1,100 \sim 1,150^\circ\text{C}$  之間。當窯內高溫區的溫度超過  $1,100^\circ\text{C}$  時，原料的  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比將被調整到 2.5 或以上，以防止半融熔狀態及附著物的發生。添加石灰有另一益處，即是添加石灰中的鈣會與爐塵灰中所含的氟反應而固定成  $\text{CaF}_2$  形態，減少氟的揮發。此反應亦提供後續濕式冶金程序較佳的條件。

氟固定化反應如下：

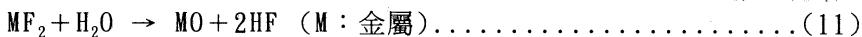


表 3 所示為  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比和氟揮發率的關係。

表3 CaO/SiO<sub>2</sub>比和氟揮發率的關係

CaO/SiO <sub>2</sub> 比值	氧化鋅中氟含量(%)	氟的揮發率(%)
1.05	1.20	45.5
1.82	0.93	32.5
2.64	0.36	13.5
3.04	0.25	9.5

## 2. 附著物切割器

住友金屬礦山發展出一種裝置，可切除及移去窯內壁的附著物，此裝置稱為附著物切割器。此切割器可切除離出口端10公尺的窯內壁附著物。切割器係為三管式結構，包含一內部水冷式的主軸，主軸前端附有切割刀片；另有主軸支架及一垂直插入圓棒。

## 2.1.5 旋轉窯排氣處理

旋轉窯排氣中含粗氧化鋅粉塵濃度超過 $100\text{g/Nm}^3$ ，其比電阻極高，且黏度亦高，因此這種粉塵不易處理。此粉塵先經由粉塵室收集，再由靜電集塵機進一步收集。由靜電集塵機送出的排氣粉塵濃度低於 $1\text{g/Nm}^3$ ，其再次送回帶式乾燥器中以預熱原料，並經由袋濾集塵機過濾後排至大氣中。

### 2.1.6 操作資料

住友金屬礦山四阪工廠從1977年8月即開始從事由煉鋼爐塵灰中回收鋅及鉛的工作。在開始時會面臨各種困難，諸如窯內嚴重的附著物及機器設施頻頻

故障等問題。然而目前一切都已穩定下來，現在每年可處理110,000噸煉鋼爐塵灰及其他少量含氧化鋅廢料，並生產44,000噸粗氧化鋅塊。

表4為旋轉窯內的質量平衡，表5為旋轉窯內的能量平衡，表6為原料及產品的化學分析。鋅及鉛的揮發率分別為85~90%及70~80%。另因石灰會與氟反應並將其固定化，故原料中90%的氯會揮發而只有10%的氟會揮發。

表4 旋轉窯質量平衡

輸入		輸出	
煉鋼爐塵灰	1,000kg	還原鐵渣	740kg
焦炭	175kg	粗氧化鋅	330kg
石灰石	115kg	廢氣	1,640Nm <sup>3</sup>
重油	41kg		
燃燒氣體	176Nm <sup>3</sup>		
控制氣體	1,120Nm <sup>3</sup>		

表5 旋轉窯能量平衡

輸入	$\times 10^3$	%	輸出	$\times 10^3$	%
原料顯熱	11	1.0	鐵還原熱	255	22.3
重油燃燒熱	410	35.8	鐵渣顯熱	171	14.9
一氧化碳產生燃燒熱	436	38.1	氧化鋅顯熱	44	3.3
焦炭燃燒熱	287	25.1	水蒸發熱	88	7.7
			石灰石分解熱	58	5.1
			廢氣顯熱	328	28.7
			窯壁輻射熱	200	17.5
	1,144	100		1,144	100

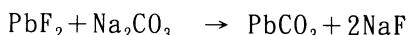
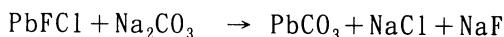
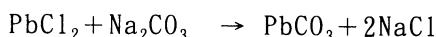
[註] 輸入與輸出之單位為仟卡／噸一爐塵灰

表 6 原料及產品化學分析

成份	種類	煉鋼爐塵灰(%)	粗氧化鋅(%)	鐵渣(%)
Zn		20~26	55~60	1~3
Pb		2~4	7~10	0.8~1.2
Fe		25~30	0.2~1	35~45
CaO		2~5	0.05~0.1	15~20
SiO <sub>2</sub>		2~5	0.05~0.1	7~8
CaO/SiO <sub>2</sub>		0.8~1.2		2~3
C		0.5~1.5	0.5~1	3~5
Cl		3~7	8~11	0.5~1
F		0.2~3	0.2~0.5	0.5~1.5
Cd		0.03~0.1	0.05~0.2	<0.01
Na		2~3	3~5	0.5~1

## 2.2 濕式冶金程序純化

煉鋼爐塵灰經煅燒還原而回收的粗氧化鋅含有濃縮的氯化物及氟化物；70~80%的氯化物係以NaCl或KCl的型態存在，其他則為不溶於水的化合物，主要的型態為PbFC1。氟化物則大部份不溶於水。不論採用濕式冶金或高溫冶金的方式，鹵素的存在均對冶金程序有不良的影響。因此在四阪工廠內，粗氧化鋅首先以水清洗之，再以鹼溶液加以清洗分解以減少鹵素含量。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 被視為最佳的分解劑，因為它有高反應性及易過濾的特性。分解反應如下列化學式所示，氯化物及氟化物分解率分別約為90%及60%，圖3所示為鹵素去除的流程圖。



經水洗後1號濾餅的氯及氟含量比原來少約80%及10%，再經 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的鹼性分解後又將二種鹵素含量減少，使得原有的氯及氟含量減少了90~95%及50~60%，圖4所示為各階段中鹵素的去除率。

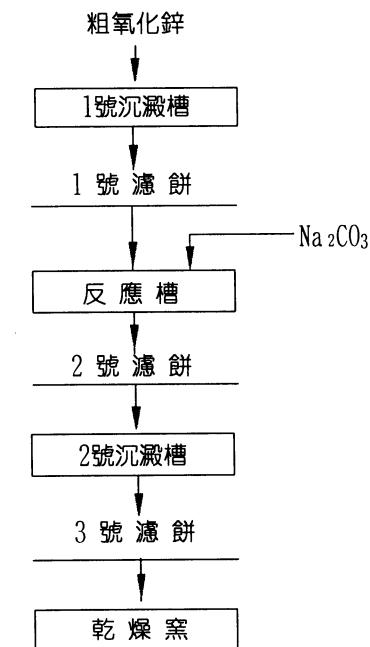


圖3 鹵素去除流程圖

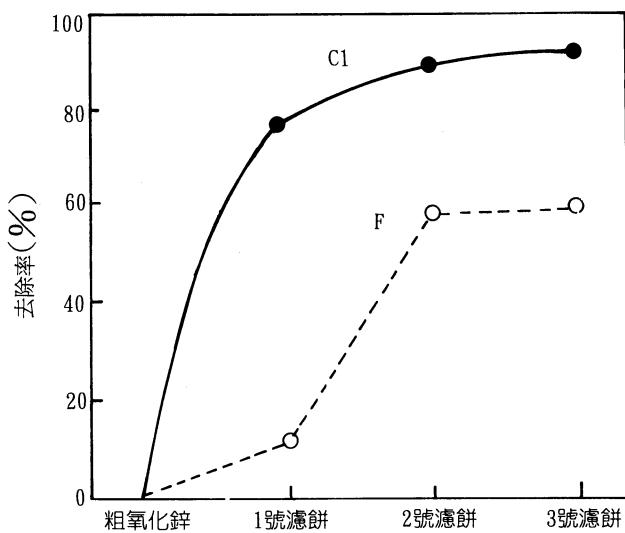


圖4 濕式冶金程序中鹵素去除率

### 2.3 乾燥及熱造粒

經濕式冶金程序所得到的氧化鋅以真空過濾器脫水保持30%含水率，然後送入乾燥窯中並加熱至600~800°C。在燥乾及加熱過程中因高溫和窯體的旋轉效應而製造出粒徑在1~6mm間的丸粒。此丸粒被送至Harima工廠進行團塊製程。在團塊製程中，熱的粗氧化鋅丸粒被放入熱團塊機中，並在高壓下形成粗氧化鋅團塊。圖5所示為乾燥窯內的溫度圖。表7所示為乾燥窯內的熱平衡。重油的消耗率約為80~90升／噸一團塊；表8所示為團塊的化學分析。

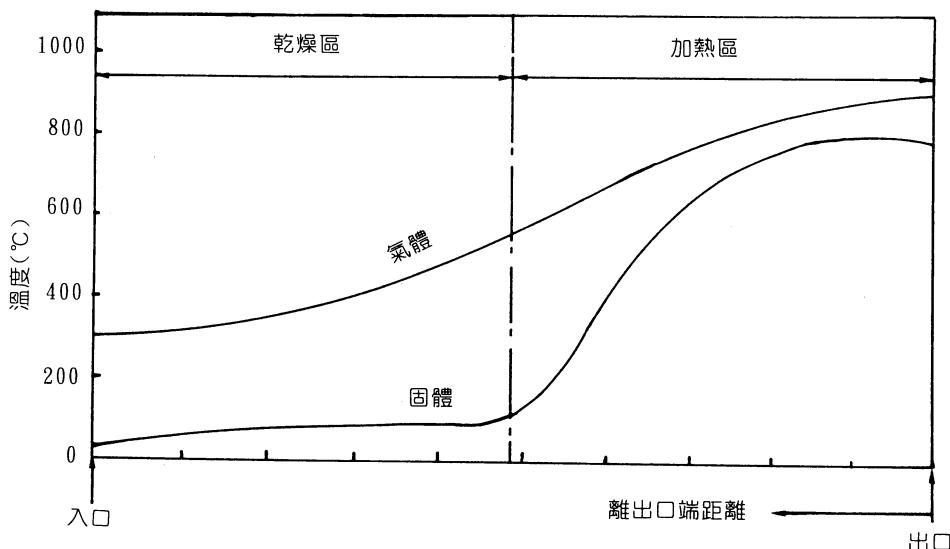


表7 乾燥窯能量平衡

輸入	$\times 10^3$	%	輸出	$\times 10^3$	%
重油燃燒熱	775	100	水蒸發熱	232	29.9
			團塊顯熱	160	20.6
			窯壁輻射熱	160	20.6
			廢氣顯熱	223	28.9
	775	100		775	100

[註] 輸入與輸出之單位為仟卡／噸一團塊

表8 粗氧化鋅團塊化學分析

成 份	百 分 比 (%)
Zn	58.5
Pb	7.8
Fe	5.45
CaO	1.52
SiO <sub>2</sub>	1.40
C1	0.26
F	0.24
S	0.50
Cu	<0.1
Cd	<0.1
Sn	<0.1

### 三、環境污染防治

住友金屬礦山的製程實際上並沒有環境污染的問題。大約有40,000~50,000Nm<sup>3</sup>/hr的廢氣由還原旋轉窯中經30公尺高的煙囪排放至大氣中，此廢氣中粒狀物濃度低於50mg/Nm<sup>3</sup>。燃料中所產生的二氧化硫會與氧化鋅接觸反應而產生硫化鋅，且其會被粒狀物收集系統所收集。因此，廢氣中的二氧化硫濃度將低於10ppm。

大約有20,000~30,000Nm<sup>3</sup>/hr的廢氣由乾燥窯中經40公尺高的煙囪排放至大氣中，此廢氣中的粒狀物及二氧化硫濃度各低於10mg/Nm<sup>3</sup>及100ppm。

來自濕式冶金程序的廢水經Ca(OH)<sub>2</sub>中和處理並沉澱，符合排放規定後再排入海水中。

### 四、結 論

日本在電弧爐煉鋼爐塵灰的相關污染防治措施方面，首先於1968年制訂空氣污染防治法，又於1970年制訂廢棄物之清理及處理相關法規，於1975年左

右，開始將電弧爐煉鋼爐塵灰加以處理作為回收鋅的原料，經回收處理後的剩餘殘渣則可符合安定掩埋或資源化再利用。

目前每年約產生50萬噸的電弧爐煉鋼爐塵灰，其中約有35萬噸左右係以回收鋅及鉛的方式資源化處理。其回收技術概可區分為旋轉窯法、熔鐵爐法、半熔融爐法及電熱蒸餾爐法等四類。從污染防治及資源再生的觀點看來，電弧爐煉鋼爐塵灰回收鋅及鉛技術乃是必然發展的方向。

## 參考文獻

1. Y. Ojima, Y. Ishikawa, M. Yasukawa, Production of Zinc Oxide for Zinc Smelting Process from Steelmaking Dusts at Shisaka Works, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Japan, 1984.
2. M. Yasukawa, H. Kuwata, Recovery of Zinc and Lead from Iron and Steelmaking Intermediates at Shisaka Works, Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, Vol 97, P.820, August 1981.
3. 斎藤公夫、西關良夫，電爐塵處理技術研討會講義，民國82年8月。
4. 行政院環境保護署，電弧爐煉鋼業廢棄物減量資源回收及處理示範計畫研究報告，EPA-82-H104-09-19，民國83年6月。