

棕刚玉烟尘回收的环境意义 及其矿物学研究*

李惠文¹⁾ 王宁¹⁾ 陈业材²⁾ 田元江¹⁾

(1—中国科学院地球化学研究所非金属材料研究开发中心, 贵阳 550002;

2—中国科学院环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

主题词 棕刚玉 烟尘 大气环境预测

提 要 电弧炉冶炼棕刚玉过程中会产生大量烟尘, 如直接排放到大气中, 将严重污染大气环境。为全面评估棕刚玉冶炼电炉烟尘对环境的影响, 作者对贵州某厂 7500kVA 和 3000kVA 两组电炉在采用电收尘及布袋收尘前后的大气环境状况进行了预测计算与分析。对棕刚玉烟尘的研究表明, 棕刚玉烟尘主要由 O、Al、Si、K 等元素组成的玻璃态共融物球粒构成。结晶物质主要是硫酸钾、棕刚玉、褐铁矿、 $K_2S_4O_6$ 和石英。部分钾元素以硫酸钾晶体形式存在, 结晶习性为棒状、片状和针状。并提出了采用自净式大循环分段提取钾、镓、铝、硅的工艺以综合利用棕刚玉烟尘的技术思路。

棕刚玉是一种重要的工业原材料。它是普通磨料的主要品种, 在磨料、磨具和磨削工业中一直处于量大面广的地位。由于棕刚玉具有熔点高以及化学稳定性、热稳定性和高温稳定性高等多种优良特性, 因而也被广泛用于冶金、化工、建材、轻工、交通及耐火材料等非磨削领域。在国外一些工业发达国家, 棕刚玉的非磨削用量已经超过了磨削用量。我国棕刚玉的年产量约 50 万吨, 主要集中在贵州、河南、山东等铝土矿产地, 其中贵州的年产量占全国年产量的 35% 左右。

棕刚玉是以高铝矾土为原料, 以优质无烟煤和铁屑为配料, 在电弧炉内经 2000℃ 高温冶炼而成的。在高温冶炼过程中, 烟气排放量很大, 而且烟尘浓度高。如在一台 7500kVA 的电弧炉的生产过程中, 如果没有收尘处理, 则排放的烟尘浓度在 $1500\text{mg}/\text{m}^3$ 以上, 是国家规定排放标准 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 的 15 倍。大量高浓度烟尘的排放, 对生态环境造成严重危害。因此, 国外棕刚玉冶炼炉均设除尘系统。我国新建的大型棕刚玉冶炼炉也设计了除尘系统^①, 一些原未安装除尘系统的老企业也在逐步安装除尘系统。随着除尘系统投入运行, 大量烟尘的收集及堆放将给工厂造成新的危害。因而, 评估棕刚玉烟尘回收对大气环境的影响, 并对棕刚玉烟尘的物质成分进行研究, 寻找对其进行综合回收利用的途径, 有着重要的经济价值和保护生态环境的意义。

本文对贵州某厂现有 7500kVA 和 3000kVA 两组电炉在采用布袋收尘和电收尘前后的

* 国家自然科学基金资助项目(49672174)

第一作者简介 李惠文, 女, 1939 年生, 研究员, 主要从事无机非金属材料研究。

① 机械电子工业部第六设计研究院. 关于自行设计 7500kVA 棕刚玉冶炼电炉技术论证(二). 1998(内部资料).

收稿日期 1999-02-23, 改回日期 1999-04-29

环境状况, 以及收尘所得烟尘的物质成分和矿物学特征进行了研究, 并提出了对棕刚玉烟尘的综合利用方案。

1 棕刚玉冶炼炉烟尘回收系统

棕刚玉冶炼电炉的烟尘回收方法有布袋收尘、电收尘两种。布袋收尘可分密闭炉盖炉内排烟型和悬挂烟罩型, 电收尘则有管式和板式收尘两种类型。贵州某厂位于贵州省贵阳市市郊, 现有 7500kVA 和 3000kVA 两组电炉, 在地理位置上, 前者位于一个较开阔的低丘小坝, 大气扩散条件相对较好, 该厂已安装布袋收尘器除尘, 后者位于三面环山的山谷中, 现采用电收尘器除尘。据当地气象站多年观测的气象数据平均值得到的气象参数为: 1 月平均气温 3.2℃, 7 月平均气温 23.7℃, 全年平均气温 14.1℃; 各方向平均风速 2.8 m/s, 静风状态风速 0.75 m/s。

7500kVA 棕刚玉冶炼电炉烟尘回收系统采用套筒式可升降半闭式炉盖, 炉外排烟, 每台炉一套, 系统内采用档板式惯性除尘器和耐高温玻璃纤维编袋除尘器, 排气温度 200℃左右。由于是在高温下过滤烟气, 因而水分处于蒸气状态, 不会糊袋。据厂方测定, 最终排放烟气的含尘浓度小于 100 mg/m³, 除尘效率达 95% 以上。

3000kVA 电炉采用电收尘系统, 先后进行了管式和板式电收尘器的工业性试验^①。管式收尘器直径 0.4 m, 有效高度 6 m; 带伞形圈的管式电收尘器最大直径为 0.6 m, 有效高度为 6.5 m。阴极为毛刺电极。阴、阳极均为人工振打。板式收尘器为卧式两电场, 有效截面积 1.67 m², 板距可调, 阴极人工振打, 阳极机械振打。工业性试验结果表明, 管式和板式两种收尘系统都是可行的。经收尘后的烟气含尘浓度均小于 100 mg/m³, 除尘效率达 95% 以上。

2 收尘的大气环境效益预测分析

大气中烟尘扩散对环境的影响程度受源强、烟囱高度、烟气温度、环境温度、风向、风速、风频及大气稳定度等诸多因素的控制^[1]。为全面评估棕刚玉冶炼电炉烟尘对环境的影响, 对两组电炉收尘前后, 在年均风速与静风状态, 分别对应年均气温、1 月(冬季)与 7 月(夏季)平均气温, 选择大气稳定度类型出现频率最多的不稳定类型(B 类, 占 11.9%)、中性类型(D 类, 占 67.2%)、较稳定类型(E 类, 占 14.6%) 三种类型(合计占 93.7%), 组合成 12 个状态和 24 个系列, 采用高架点源烟尘扩散的高斯模式, 根据当地气象站多年平均的气象数据和棕刚玉冶炼电炉的相关参数, 用计算机模拟的方法对该厂棕刚玉冶炼电炉烟尘回收前后的环境影响作了系统的预测分析, 其结果如表 1 和表 2 所示。

模拟计算结果表明, 3000kVA 电炉组经过收尘后, 周围环境大气状况得到了极大的改善, 除 B 类天气状况下在较窄范围内有轻度污染外, 均保持良好的一级大气环境质量。而 7500kVA 电炉组经过收尘后各种天气状态全方位大气环境都处于一级优良状态。

① 贵州省冶金设计院, 第七砂轮厂, 第七砂轮厂棕刚玉电炉烟气半工业电除尘器试验报告, 1982(内部资料)。

表 1 收尘前后年均风速(2.8 m/s)下大气环境分析结果

Table 1 Analytical results of atmospheric environment quality before and after the removal of dusts at the mean wind velocity of 2.8 m/s

状 态		年均气温(14.1℃)			1月平均气温(3.2℃)			7月平均气温(23.7℃)			
		B	D	E	B	D	E	B	D	E	
3000kVA 电炉组	收尘前	下风方向扇形 污染区范围(m)	200~ 900	350~ 1200	800~ 1200	300~ 900	400~ 1000		200~ 900	400~ 1000	
		大气悬浮物总 量最高值(mg/m ³)	0.5	0.33	0.16	0.49	0.28		0.50	0.28	
		大气环境质量	三级	二级	准一级	三级~ 二级	二级~ 一级	一级	三级	准二级	一级
	收尘后大气环境质量	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	
7500kVA 电炉组	收尘前	下风方向环形 污染区范围(m)	200~ 1600	300~ 2000	700~ 2500	300~ 900	500~ 2000	700~ 2500	200~ 1600	300~ 2000	700~ 2500
		大气悬浮物总 量最高值(mg/m ³)	0.56~ 1.14	0.50~ 0.64	0.28	1.00~ 1.12	0.50~ 0.60	0.28	1.00~ 1.16	0.50~ 0.65	0.28~ 0.29
		大气环境质量	三级	三级~ 二级	二级	三级	三级~ 二级	二级	三级~ 二级	三级~ 二级	二级
	收尘后大气环境质量	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	

表 2 收尘前后静风状态(0.75 m/s)下大气环境分析结果

Table 2 Analytical results of atmospheric environment quality before and after the removal of dusts at the condition of static wind (0.75 m/s)

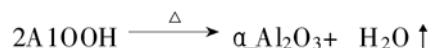
状 态		年均气温(14.1℃)			1月平均气温(3.2℃)			7月平均气温(23.7℃)			
		B	D	E	B	D	E	B	D	E	
3000kVA 电炉组	收尘前	大气污染扇形 区范围(m)	200~ 1900	400~ 2000	700~ 3500	200~ 1800	400~ 2000	800~ 3000	200~ 1800	400~ 2000	800~ 3000
		大气悬浮物总 量最高值(mg/m ³)	0.50~ 1.15	0.54~ 0.66	0.31~ 0.33	0.50~ 1.21	0.55~ 0.69	0.28~ 0.29	0.50~ 1.27	0.56~ 0.72	0.31
		大气环境质量	三级 重污染	三级~ 二级	二级	三级	三级~ 二级	二级	三级	三级~ 二级	二级~ 一级
	收尘后大气环境质量	400~ 600m 环 带轻污染	一级	一级	400~ 600m 环 带轻污染	一级	一级	300~ 600m 环 带轻污染	一级	一级	
7500kVA 电炉组	收尘前	污染环带范围(m)	300~ 3000	500~ 4000	1000~ 4000	300~ 3000	500~ 3500	1000~ 4000	300~ 3000	500~ 4000	900~ 4000
		大气悬浮物总 量最高值(mg/m ³)	0.54~ 1.72	0.51~ 1.03	0.37~ 0.39	0.54~ 1.65	0.50~ 0.99	0.31~ 0.37	0.55~ 1.79	0.51~ 1.05	0.30~ 0.41
		大气环境质量	三级	三级	二级	三级	三级~ 二级	二级	三级	三级~ 二级	二级
	收尘后大气环境质量	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	一级	

3 棕刚玉冶炼过程中的物相变化

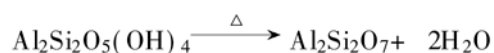
棕刚玉冶炼烟尘的来源主要有两部分:一是原料和配料中带入的机械尘,如煅烧铝矾土

碎块中的矿物、铁屑表面的氧化铁粉、无烟煤中的细煤粉和周围环境中吸入的粉尘粒子等;二是在电弧炉高温冶炼过程中产生的化学尘。

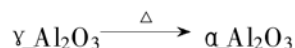
生产棕刚玉的主要原料为煅烧铝土矿产生的铝矾土,配料为优质无烟煤及铁屑。据分析,该厂采用的贵州铝土矿的主要矿物成分为一水硬铝石(AlOOH),次要矿物为高岭石 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 及少量云母类矿物。一水硬铝石在煅烧过程中,从 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 开始脱水,至 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为棕刚玉:



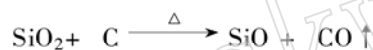
高岭石在煅烧过程中,在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内转化形成偏高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$):



偏高岭石在 $850\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下进一步分解为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定型 SiO_2 :



大量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 于高温下形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 SiO_2 被还原剂(无烟煤)还原为 Si ,与加入的铁屑形成硅铁合金沉积于炉腹,从而达到脱硅的目的:



在 SiO_2 还原过程中易出现 SiO 中间产物,不稳定的 SiO 在高温下极易挥发,挥发出的 SiO 在高温烟气中又容易被氧化为活性极高的 SiO_2 。少量新解析出的 Al_2O_3 和高活性 SiO_2 与其它物相,在电弧炉中可以形成新相。

铝土矿中的云母类矿物以水云母 $[\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}]$ 较多。水云母在高温下属于不稳定矿物,一般在 $100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱吸附水, $350\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 脱去 (OH) ,在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 时便会分解。 $850\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在有其它化学介质作用的条件下即开始形成新相。特别是 K_2O 随温度升高而挥发,更易与其它成分作用形成新相。

除上述主要矿物外,铝土矿中尚有少量的叶蜡石 $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 、电气石 $[\text{NaR}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4]$ 、迪开石 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 等,这些矿物脱水后在高温下均为不稳定结构,在高温和其它介质作用下均易转化为新相。

铝土矿中的含铁杂质矿物有赤铁矿(Fe_2O_3)、黄铁矿(FeS_2)、褐铁矿($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、针铁矿 $[\text{FeO}(\text{OH})]$ 等,它们在电弧炉内均全部分解,大部分被还原成铁,少部分易以铁的低价氧化物形式进入烟尘中($2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$)。

冶炼中,硫铁矿分解,释出一部分 SO_2 ,与介质作用将形成新相。

4 棕刚玉烟尘的物质组成及结构

4.1 棕刚玉烟尘的化学成分

棕刚玉烟尘的成分并不是固定不变的,表3是代表性棕刚玉烟尘样品的化学全分析结

果。由该表可见,棕刚玉烟尘的主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O , 次要成分为 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 及水份。特别值得注意的是,其中还在极少量的 Ga。由于受原料成分变化及生产过程中动态因素的影响,棕刚玉烟尘的主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 及 Ga 的含量有所变化。对多个样品的分析结果表明,其成分变化范围是: SiO_2 35.85% ~ 37.06%, Al_2O_3 23.67% ~ 27.24%, K_2O 16.88% ~ 20.33%, 这三者合计占总量的 80% 左右; Ga 为 0.074% ~ 0.1%。

从化学组成上看, K_2O 的含量较高,这在钾肥资源严重短缺的我国,将其回收加工成优质钾肥有十分重要的意义。此外, Al_2O_3 和可作电子器件材料的镓也具有较高的回收价值。因此,对棕刚玉冶炼过程中产生的烟尘进行回收利用,不仅可保护生态环境,而且还可以得到有综合利用价值的二次资源。

表 3 代表性棕刚玉烟尘的化学组成 (%)

Table 3 Representative chemical composition of corundum dusts (%)

化学成分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O
含量	35.85	0.043	25.77	4.43	0.003	0.50	0.99	0.91
化学成分	K_2O	H_2O	SO_4	Cl	C	Ga	合计	
含量	20.33	5.66	4.29	0.036	0.93	0.083	99.825	

注:由中国科学院地球化学研究所陈华虞、杨启顺等测定。

4.2 棕刚玉烟尘的形态与粒度分布

将棕刚玉烟尘过 320 目筛,筛上粗粒级粉尘占 24%,筛下细料占 76%。对细料试样进行粒度分析,其结果如表 4 所示。分析结果表明,棕刚玉烟尘除少部分为粗粒级粉尘外,大部分是微粉和超细粉料。

在 320 目以下粒级中,小于 $6\mu\text{m}$ 的粉体粒子占 80% 以上,其中小于 $3\mu\text{m}$ 级超微细粒子约占 70%。由于在煅烧过程中,由铝矾土和铁屑带入的机械粉尘绝大多数达不到这样的细度粒级,因而,这类超微细粉粒子应主要是电弧炉高温冶炼过程中所产生的化学尘。

表 4 - 320 目棕刚玉烟尘的粒度分布

Table 4 Grain size distribution of the corundum dusts of - 320 mesh

粒度 (μm)	< 1.00	1.00~ 3.00	3.00~ 6.00	6.00~ 10.00	10.00~ 15.00	15.00~ 20.00	20.00~ 25.00	25.00~ 30.00
百分比 (%)	32.29	20.68	9.68	2.89	1.93	3.34	2.33	2.86
累计 (%)	32.29	52.97	62.65	65.54	67.47	70.81	73.14	76.00

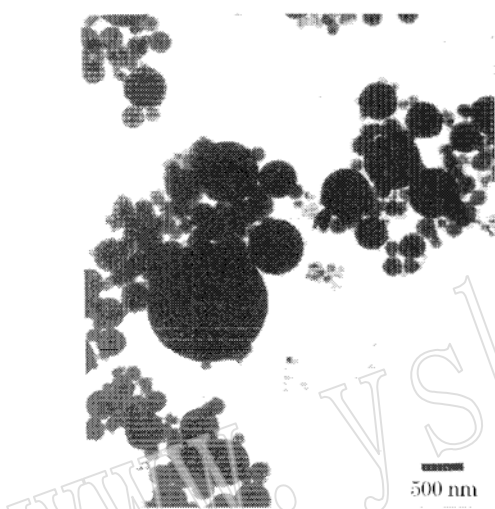
注:由贵州铝厂轻金属研究所分析。

4.3 棕刚玉烟尘的显微结构

用双目镜观察棕刚玉烟尘,可见到大小不等的圆球状颗粒。它们在显微镜下呈极细的灰色微细粉末,为均质体。利用 JEM-2000FX 型电子显微镜的透射电子和能谱以及 X 射线衍射对棕刚玉烟尘中物质成分及 K、Si、Al……等元素的存在形式进行的分析结果表明,棕刚玉烟尘样品是由约占 85% 的非晶质玻璃态共融球粒组成(照片 1)。球粒粒度分布范围为 50~ 2000 nm,其中 300~ 800 nm 范围内的球粒约占其总量的 70%。据能谱分析结果(图

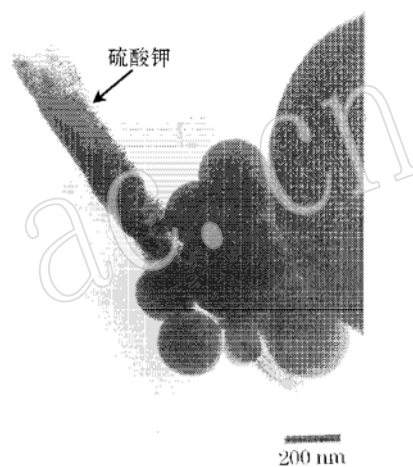
1), 球粒主要由氧(O)、铝(Al)、硅(Si)、钾(K) 4种元素构成, 此外, 还有少量的 Fe、Ti、Cr、Ni 等元素与其共存。从成分上看, 球粒有富 Si、贫 Al、K 和富 Al、贫 Si、K 两种类型。这是使棕刚玉烟尘 Al、Si、K 三元素的相对含量变化较大的原因。

X 射线衍射分析结果(图 2) 表明, 棕刚玉烟尘中的结晶物质主要是硫酸钾(K_2SO_4)、棕刚玉、褐铁矿、 $K_2S_4O_6$ 和石英(SiO_2)。这表明烟尘中部分 K 以硫酸钾晶体形式存在, 据试验, 烟尘中水可溶性钾约占总量的三分之一, 这对于棕刚玉烟尘的综合利用非常有利。硫酸钾的结晶习性为棒状(照片 2)、片状和针状, 这也说明在棕刚玉冶炼中硫铁矿分解释放出的 SO_2 与铝土矿中云母分解后形成的 K_2O 生成了硫酸盐。在烟尘中还有少量棕刚玉。



照片 1 棕刚玉烟尘的球粒状结构

Phot. 1 Spheroidal texture of the corundum dusts



照片 2 棕刚玉烟尘中的棒状硫酸钾

Phot. 2 Rod crystal of K_2SO_4

in the corundum dusts

在电镜下还观察到有不规则粒状的褐铁矿存在。这说明铝土矿中的含铁矿物在冶炼过程中分解还原成 Fe, 并以低价氧化物形式如赤铁矿进入烟尘, 在高温下遇水气后形成褐铁矿存在于烟尘中。

根据化学分析结果, 在棕刚玉烟尘中含有 0.08% 的镓, 由于含量太少, 在电镜分析中, 未发现镓的存在形态。由于 Ga^{3+} 的离子半径及电负性与 Al^{3+} 相近, 化学性质也相似, 所以, 镓在烟尘中可能与铝相似, 以氧化物形态存在于玻璃态共融物中。

5 棕刚玉烟尘的综合利用

对棕刚玉烟尘物质成分的研究结果表明, 棕刚玉烟尘不是一般的废弃物, 而是一种宝贵的二次资源。烟尘中 K_2O 含量达 20% 左右, 稀散金属镓由原铝土矿中的 0.004% ~ 0.007% 富集到 0.08%, 烟尘中还含有 25% 的氧化铝(Al_2O_3) 和 35% 的二氧化硅(SiO_2)。所以, 在棕刚玉冶炼过程中, 若不收尘, 大量烟尘自由排放, 不仅会污染大气, 还会造成重大的资源流失。

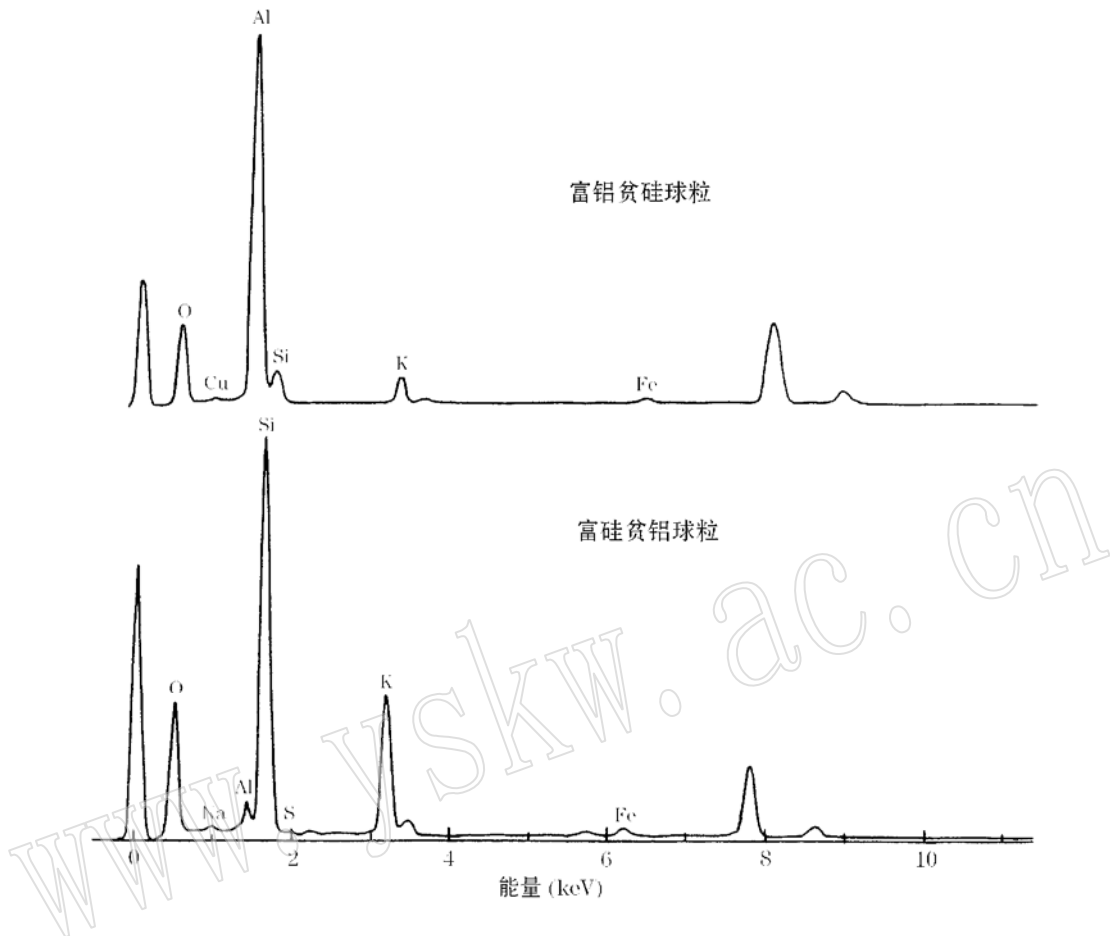


图 1 棕刚玉烟尘的能谱图

Fig. 1 Energy spectra of TEM for the corundum dusts

根据对棕刚玉烟尘物质成分和结构的研究,并结合已有的从霞石、钾长石^[2]、绿豆岩等含钾原料中提取钾的经验^①,笔者设计了一条自净式大循环分段提取钾、镓、铝、硅的工艺方案(图 3)。根据这个方案,可以将棕刚玉烟尘中的有用成分分段提取出来,得到钾肥、硅钙渣、氧化铝和金属镓等产品,得到的硅钙渣可以用于制作建材产品。

6 主要结论

(1) 通过布袋收尘或电收尘系统对电炉冶炼棕刚玉过程中产生的烟尘进行收尘,其收尘率可达到 95% 以上,具有良好的收尘效果。

(2) 收尘前后的环境影响预测分析表明,在各种大气状态下的大气环境状况由收尘前的三级、二级变为一级状态,极大地改善了厂区附近的大气环境质量。

(3) 棕刚玉烟尘主要由 O、Al、Si、K 等元素组成的玻璃态共融物球粒构成。其粒度分布

① 四川地质局第七地质大队实验室编. 从绿豆岩中提取 KCl 试验报告. 1975(内部资料).

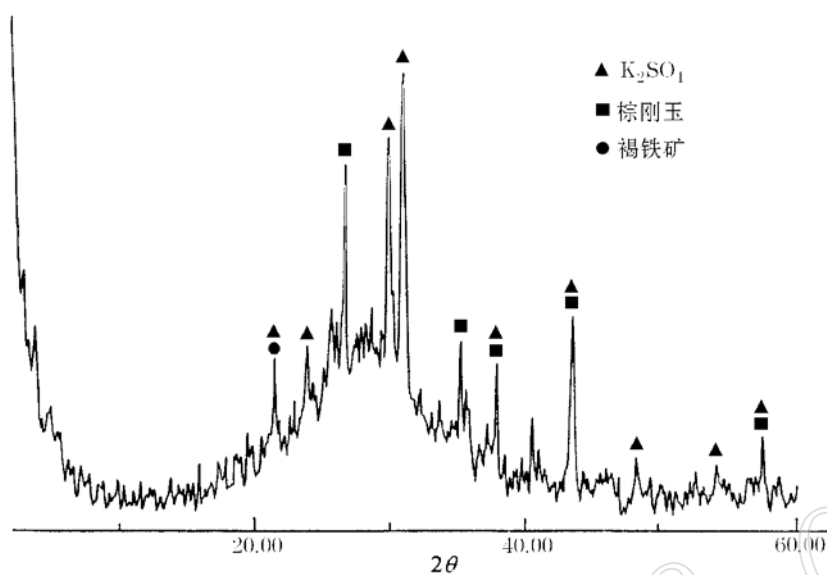


图2 棕刚玉烟尘的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the corundum dusts

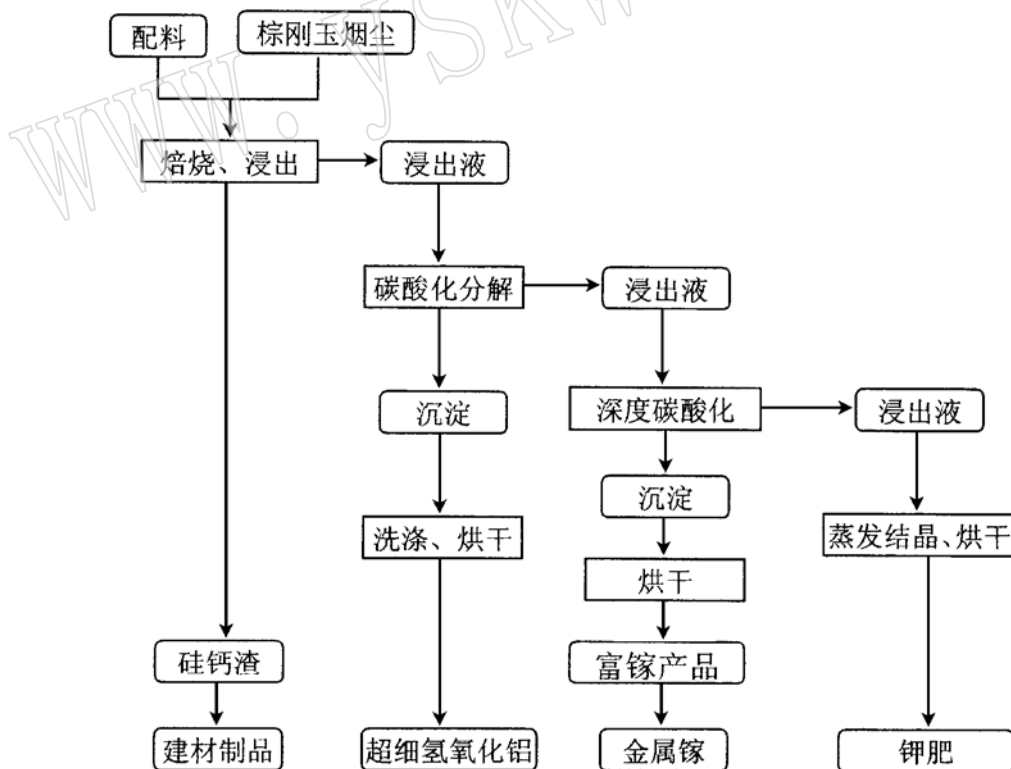


图3 棕刚玉烟尘综合利用工艺方案

Fig. 3 Scheme for synthetic utilization of corundum dusts

范围为 50~ 2000 nm。球粒有富 Si 贫 Al、K 和富 Al 贫 Si、K 两种类型。

(4) 棕刚玉烟尘中的结晶物质主要是硫酸钾、棕刚玉、褐铁矿、 $K_2S_4O_6$ 和石英(SiO_2)。部分 K 元素是以硫酸钾晶体形式存在的,其结晶习性为棒状、片状和针状。

(5) 对于棕刚玉烟尘可采用自净式大循环分段提取钾、镓、铝、硅的工艺方案进行综合利用。

参 考 文 献

- 1 《环保工作者实用手册》编写组. 环保工作者实用手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984, 815~ 819.
- 2 中南矿冶学院编. 轻金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1959.

The Environmental Significance of the Removal of Corundum Dusts and the Mineralogical Study of Such Dusts

Li Huiwen¹, Wang Ning¹, Chen Yecai², Tian Yuanjiang¹

(1—Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2—State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Key words: corundum; dust; environment forecasting

Abstract

Much smoke is produced during the production of electric fused alumina, which causes serious environmental pollution. In order to evaluate its environmental impacts, the authors collected data from two groups of electric furnaces in Guizhou Province, being 3000 kVA and 7500 kVA respectively. According to forecasting calculation and analysis, it is shown that the environmental quality has been greatly improved after the dust removal by means of electric or sack methods, with air quality changed from Grade 3 to Grade 1.

The composition of the corundum dusts is studied by chemical analysis, electron microscope analysis and X-ray analysis. It is shown that the corundum dusts are ultrafine granular gray powders consisting of glassy eutectics of O, Al, Si and K. There are also some potassium sulfate, corundum and limonite in the dust. A recycle technique of the dusts is also suggested.