

钢铁企业危废调研及焚烧优化应用

刘唐猛¹, 俞孝青², 李 谦¹, 沈维民¹, 杨成寰¹

(1. 中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙 410205; 2. 宝武集团环境资源科技有限公司, 上海 201900)

摘要:钢铁企业产生的危废种类繁多、成分复杂,目前缺少一种普适性的处置工艺,且企业对危废的组成特征不明确,增加了处置难度。通过对钢铁企业危废的来源和物料成分进行分析,着重研究了钢铁企业含铁油泥焚烧产生的炉渣和飞灰的特性。结果表明:1)钢铁企业危废以污泥为主,具有含铁量高、灰分含量高的特点,适合采用低温控氧焚烧工艺,以减少窑渣结块,并保留部分固定碳作为烧结补充燃料;2)含铁油泥炉渣的Fe含量高,适合作为烧结炼铁的原材料;3)含铁油泥的焚烧飞灰的Fe和ZnO含量高,可先进行高温除锌,再作为烧结炼铁的原材料。

关键词:钢铁企业; 危废; 焚烧; 含铁油泥

中图分类号:X70

文献标识码:A

文章编号:1673-8993(2024)05-0073-06

doi:10.13402/j.gcjs.2024.05.068

Investigation and optimization of incineration of hazardous waste in iron and steel enterprises

LIU Tangmeng¹, YU Xiaoqing², LI Qian¹, SHEN Weimin¹, YANG Chenghuan¹

(1. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China;

2. Baowu Group Environmental Resources Technology Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: There are many types of hazardous wastes produced by iron and steel enterprises, and the composition of hazardous wastes is complex. At present, there is a lack of a universal disposal process, and the composition characteristics of hazardous waste are not clear, which increases the difficulty of disposal. By analyzing the sources and material composition of hazardous waste from steel enterprises, with a particular focus on the characteristics of the slag and fly ash produced from the incineration of iron-containing oily sludge. The results indicate the following: 1) The hazardous waste from steel enterprises is mainly sludge, characterized by high iron content and high ash content, which is suitable for a low-temperature controlled oxygen incineration process. This process helps to reduce the agglomeration of kiln slag and retains some fixed carbon that can be used as supplementary fuel for sintering; 2) The slag from iron-containing oily sludge has a high iron (Fe) content, making it suitable as raw material for sintering ironmaking; 3) The fly ash from the incineration of iron-containing oily sludge has high contents of iron (Fe) and zinc oxide (ZnO). It can be treated by first undergoing a high-temperature de-zincification process, and then used as raw material for sintering ironmaking.

Key words: iron and steel enterprises; hazardous waste; incineration; ferrous sludge

随着我国钢铁工业节能减排、清洁生产与绿色制造的深入推进,钢铁工业受资源、能源和环境的制约越来越明显^[1]。尤其是“固废不出厂”

政策的逐步普及,寻求合理全面的危废(以下简称危废)处置方法成为当前钢铁企业面临的一大难题。目前,常见的处置方法为高温窑炉协同处置

收稿日期:2022-10-09

作者简介:刘唐猛(1986—),男,工程师,从事危废焚烧处置及钢铁固废的综合处置工作。

通信作者:俞孝青(1988—),男,工程师,从事危废处置前期预处理及配伍工作。

危废，包括：1) 利用焦炉处理焦油渣和轧钢含油污泥，产生焦油、焦炭和煤气^[2]；2) 利用烧结处理冷轧含铬污泥，掺入铬泥配比低于 0.05% 时，对烧结工况影响不大^[3]；3) 利用转炉处理废油漆涂料桶，利用转炉的高温和烟气净化系统，分解有机物后将铁桶熔化作为废钢原料^[4]。但因缺少配套的技术标准，且受炉型原本功能的限制，该方法可消纳的危废种类有限，处理能力无法满足钢铁企业的要求。

钢铁企业的危废由于来源广泛，种类繁多，甚至部分危废由于量少而未按危废管理，容易造成对员工身体健康的危害和对环境的污染。张明辉等^[5]呼吁建立钢铁企业危废专项管理制度，并提出了建议。迄今为止，国内鲜有人对钢铁企业的危废进行系统调研，而且因为钢铁危废总量少、种类多的特点，寻求一种普适性的处理方法就显得至关重要。本文通过对某大型钢铁企业危废的成分进行分析，总结了钢铁行业危废特点和处置难点，并对钢铁危废焚烧工艺进行了优化，以期钢铁企业危废焚烧处置提供一定的借鉴与参考。

1 危废来源、组成特征和影响

1.1 危废来源

钢铁企业的危废来源于钢铁工业生产各道工序。对某大型钢铁企业危废排放信息进行汇总，

危废如表 1 所示。由表 1 可知：各厂部产生的危废以固体为主，同时也有半固态和液态废物。其中固体废物以干污泥、吸油棉，油回丝、抹布手套等最为常见，半固体废物主要为含油污泥、油漆等，液态废物则以重金属废水和矿物油为代表，另有少量有机溶剂。根据钢铁企业的危废组成特点，采用焚烧的方式对危废因子彻底焚毁。

根据热值和成分对上述钢铁企业危废进行筛选汇总，适合焚烧的废料占比：磨辊污泥(高铁污泥)29%、含油污泥 23%、水处理污泥 14%、含油沾染物 10%、水处理树脂 5%、其他危废 19%。钢铁企业可焚烧危废主要为污泥，占比达到 66%。

1.2 危废组成特征及影响分析

危废对钢铁企业主要的可焚烧危废进行分析检测，主要烟气污染物成分结果如表 2 所示，主要重金属污染物成分结果如表 3 所示。

钢铁企业主要可焚烧危废组成特征及影响分析如下。

(1) 钢铁企业内部自产危废由于半固态污泥占比大，使入窑废物含水率高，侵蚀窑头耐火材料，增加窑内废物蒸发段时间，严重时会导致废物焚烧不完全，增大出渣量，炉渣热灼减率不达标^[6]。

(2) 清池污泥、含油污泥和磨辊污泥中的 Fe 质量分数高，但因污泥颗粒度较小，铁粉熔点较

表 1 钢铁企业主要危废危废产废点及种类

产废工段	危废类别	危废形态	主要危废
冷轧车间	HW08、HW12、HW16、HW17、HW49	固、半固、液	轧机油泥、含油垃圾、废矿物油、砂轮颗粒、含锡泥浆和废水、含铬废水和污泥、稀释剂、废钝化液、含涂料及溶剂的固废、磨辊污泥、含油沾染物等
污水处理站	HW08、HW49	液	含油废水和污泥、吸油棉，油回丝、含铬滤料和滤布，含锌、锡滤布、树脂等
热轧车间	HW49、HW08	固、半固	磨辊污泥，吸油棉，油回丝、矿物油污泥、水处理废油等
硅钢车间	HW12、HW49	固、液	废固体有机涂料、有机废料废溶剂、含油污泥、吸油棉，油回丝等。
检验实验室	HW49	固、液	实验室废有机药品
钢管条钢车间	HW12、HW08、HW17	固、液	油漆渣、含油的废抹布手套、矿物油、机械油、含磷酸性污泥、含油污泥、涂料废液、水性油漆等
电炉车间	HW49	固	含油的抹布回丝
焊接车间	HW08、HW12、HW16	固、半固、液	含油的抹布回丝、做测试样后报废的油漆、焊管拍片使用的废显影液等
精密钢管车间	HW17	固	钢管表面处理后产生的皂化残渣
轧钢/镀锌车间	HW49	固	吸油棉、油回丝、非金属等
能介车间	HW08、HW49、HW11	固、半固	化学品废包装、废油、含油废液、报废的脱硫剂等

表 2 主要烟气污染物成分分析及低位发热量

污染物来源	危废名称	质量分数/%						低位发热量/(cal·g ⁻¹)
		水分	灰分	F	Cl	N	S	
污水处理站	清池污泥-1	23.53	72.09	0.06	0.02	0.42	0.09	0
冷轧车间	含油污泥	15.89	37.23	0.01	0.01	0.26	0.08	550.0
污水处理站	含油污泥	71.29	22.79	0.02	0.01	0.84	0.23	3 929.5
污水处理站	吸油棉	33.29	3.22	0	0.12	0.86	0.04	9 398.0
冷轧车间	含油污泥	3.03	23.44	0.30	0	0.20	0.03	6 989.0
冷轧车间	含油沾染物	17.97	8.26	—	—	—	—	6 262.0
钢管条钢车间	涂料废液	83.58	—	0.23	0.10	0.40	0.01	533.0
钢管条钢车间	含油污泥	15.19	60.03	1.38	0.03	0.01	0	408.0
污水处理站	树脂	50.10	0.75	0.02	0.86	1.83	0.37	2 624.0
热轧车间	含油沾染物	0.15	3.37	—	—	—	—	10 119.0
污水处理站	含油污泥	3.25	45.66	—	—	—	—	4 743.0
冷轧/热轧车间	磨辊污泥	19.72	89.79	0.06	0.06	0.1	0.75	837.0

表 3 主要重金属污染物化学成分分析

ppm

污染物来源	危废名称	Hg	As	Cr	Cu	Ni	Fe	Zn	K
污水处理站	清池污泥-1	—	166.00	181.00	—	321.00	3 000 000.0	—	603
冷轧车间	含油污泥	—	75.00	4 758.00	87.00	97.00	836 700.0	—	366
污水处理站	含油污泥	—	424.00	698.00	500.00	93.00	767 300.0	—	489
污水处理站	吸油棉	—	—	357.00	145.00	—	5 076.0	227	188
冷轧车间	含油污泥	821.00	101.00	172.00	173.00	88.70	67.5	—	—
冷轧车间	含油沾染物	—	1.62	24.90	34.80	13.00	—	—	—
钢管条钢车间	涂料废液	—	—	1.86	0.25	1.89	—	—	—
钢管条钢车间	含油污泥	243.00	2.93	308.00	74.50	116.00	—	—	—
污水处理站	树脂	0.04	0.77	4.21	1.76	1.60	—	—	—
热轧车间	含油沾染物	64.80	4.22	70.60	33.20	25.40	—	—	—
污水处理站	含油污泥	102.20	201.20	279.60	232.50	97.39	—	—	—
冷轧/热轧车间	磨辊污泥	138.60	19.77	21 270.00	297.60	12 000.00	427 700.0	—	600

低，当窑内料层产生局部高温时，超细铁粉容易熔融结成大块，采用干式出渣时容易造成堵塞。

(3) 磨辊污泥的 Ni、Cr、Cu 质量分数较高，且此类重金属沸点高，在焚烧温度下不易熔融蒸发，将在炉渣中富集。

(4) 钢管部含油污泥 F 质量分数高，对烟气和污水排放指标有一定的影响，且 F 元素形成的 HF 会腐蚀锅炉内部材料。

(5) 吸油棉和含油沾染物热值较高，可与低热值废物进行配伍，作为辅助燃料使用。

(6) 部分含油污泥中的 Hg、As 质量分数较高，且其沸点低，容易进入烟气中造成污染物排放超标。

(7) 磨辊污泥中的 Zn 质量分数较高，且其沸点低，在回转窑供氧不足的还原态气氛下容易被还原成单质 Zn，在高温下形成 Zn 蒸汽进入烟气中，随着烟气降温后被氧化成 ZnO 粉尘，将在布袋除尘器中收集。

(8) 含油污泥和含铁量高的磨渣污泥，其液体含量高，不宜采用抓斗投料方式。

(9) 钢铁助剂导致 Pb、Hg、As、Cd 等重金属质量分数高，且无法在线监测重金属的排放情况，存在超标排放风险。污泥进行合金锻造时，含有一定的 Cu 和氯化盐(二噁英合成催化剂)，需要特别关注烟气中二噁英的质量分数。

2 可焚烧危废处置分析

2.1 焚烧系统优化改进

钢铁企业的焚烧物料与社会危废之间存在明显差异。通过对钢铁企业焚烧物料进行全面检测和分析,在传统焚烧工艺基础上进行优化,使焚烧系统更加适用于钢铁企业的危废焚烧,并建立钢铁企业焚烧系统专有的技术和制度。主要问题及优化措施如下。

(1) 钢铁企业危废 Fe 质量分数高,焚烧炉渣 Fe 质量分数可超过 50%,因此可作为烧结原料进行资源化利用,大大降低炉渣的处置成本。优化措施:采用自主设计的滚筒式冷渣机对高温窑渣进行干式冷却,相对于传统的湿式捞渣机,可大大降低窑渣含水率,减少废水产生量。炉渣经冷渣机冷却后,通过刮板机和斗式提升机送入渣筒仓,可降低人工劳动强度。冷渣机利用除氧器的补水进行冷却,炉渣热量通过冷却水传递至除氧器,可以更加节能。但目前滚筒式冷渣机与外界相通,密封不严,窑内为负压,部分空气漏入窑内,导致局部降温而容易结焦^[7]。

(2) 钢铁企业的高含铁污泥铁 Fe 质量分数高、粒度小,采用传统焚烧温度(回转窑为 ~850 ℃)会导致窑渣熔融,呈流动状态,从而在冷却部位结渣堵塞。优化措施:创新性的采用低温焚烧技术,将焚烧温度控制在 650 ℃ 左右,使物料中有机质焚烧干净,适当保留窑渣中的固定碳,用于作为烧结原料时的补充热源,更加节能环保。根据《国家危险废物名录(2021 年版)》^[8] 中豁免条款规定,焚烧产生的废金属用于金属冶炼原料时,利用过程不按危废管理。窑渣不外排,可不考虑热灼减率的限制。

2.2 含铁油泥焚烧实践案例

2.2.1 含铁油泥焚烧效果

以磨辊污泥为代表的含铁油泥在单独焚烧时,对温度的要求较为严格。因含铁量高,且粒度很

小,铁氧化物经过焚烧后进入炉渣和飞灰中,在局部高温的情况下,会造成炉渣熔融结焦。窑内结焦速度快,需经常性地升温除焦甚至停炉除焦,其熔融形态如图 1 所示。熔融态的炉渣在干式出渣的要求下容易黏结成块堵塞出渣系统,造成系统停机,如图 2 所示。

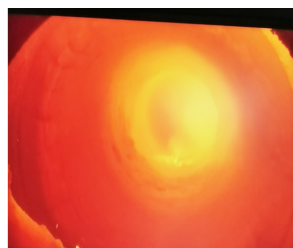


图 1 含铁油泥焚烧熔融态



图 2 高温熔融态炉渣落料状态

2.2.2 焚烧炉渣特征

在低温焚烧基础上,对炉渣进行检测,发现炉渣热灼减率达到标准要求(5% 以下)。炉渣形态如图 3 所示。为了分析结圈的具体原因,对炉渣进行 TGA - DSC 同步热分析仪检测和元素检测,结果如表 4 所示。



图 3 焚烧炉渣

表 4 炉渣热分析与主要化学成分

样本位置	熔点/℃	灼烧减量/%	质量分数/%								
			TFe	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	ZnO	Cr ₂ O ₃
窑头	1 101.755	-3.17	32.82	28.82	7.31	2.43	0.80	0.76	0.24	2.60	0.74
窑中	1 062.692	-3.77	41.28	18.14	3.27	1.42	0.46	0.40	0.10	1.64	1.91
窑尾	1 097.441	-4.66	41.62	24.85	3.44	1.25	0.68	0.57	0.06	0.85	1.68

由表 4 可知：炉渣中 Fe 质量分数从窑头到窑尾呈增加趋势，窑中渣总铁达到高值 41.28%；酌减率均为负数，原因是炉渣中 Fe 质量分数高，在回转窑的还原态气氛中生成了低价铁或单质铁，热灼烧时与空气中的氧气反应造成酌减率为负值；碱金属由于熔点低，主要集中在窑内低温段，即窑头和窑尾渣中含量相对高；SO₃ 和 ZnO 随着炉渣的焚烧时间延长，不断地挥发进入烟气中，导致窑头到窑尾呈单边下降趋势。

2.2.3 焚烧飞灰特征

因油泥中灰分含量高，颗粒度细，单独焚烧含铁油泥时，飞灰产量大，最大浓度可达破碎料飞灰的 10 倍以上。经现场取样，其外观形态如图 4 所示。

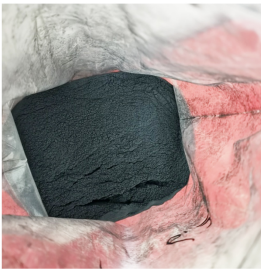


图 4 焚烧炉渣飞灰

飞灰粒度分布如图 5 所示。由图 5 可知：飞灰的粒度分布范围为 0.216 ~ 142.085 μm，并且主要集中在 15 ~ 30 μm，平均粒径为 21.327 μm，属于超细粉粒级。采用量筒法测量飞灰比重，经多次测量取均值，飞灰堆积密度为 1.22 g/cm³，远大于一般的垃圾焚烧飞灰等。

危废焚烧飞灰一般采用填埋或者作为建材利用^[9]。钢铁企业部分物料重金属(Cr、Ni、Cu、Zn 等)含量高，会导致炉渣中重金属富集。对炉渣和飞灰进行元素分析，结果如表 5 所示。由表 5 可

知：相对炉渣，飞灰中 Fe 质量分数较低，为 34.76%，碱金属含量普遍较高；ZnO 由于挥发点低大部分通过烟气收集至飞灰中，达到 9.18%，可以作为提锌工艺的原材料^[10]；重金属 Cr 则主要赋存于炉渣中。重金属在炉渣中的富集与温度相关，在低温工况(900 ℃ 以下)下，大部分重金属会留在炉渣中，如 Pb、Cr 等^[11]。

3 结 论

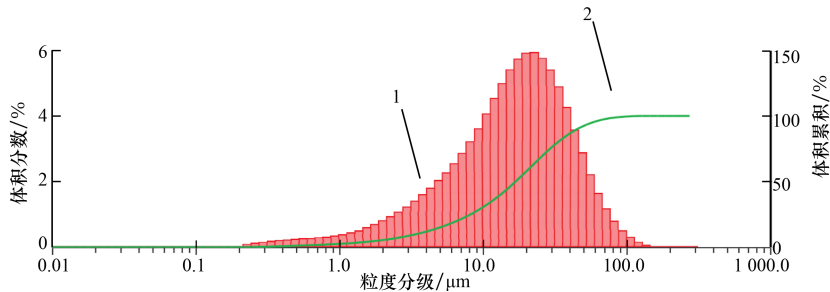
(1) 钢铁企业危废铁质量分数高，焚烧后形成的高含铁炉渣可作为烧结原料综合利用，建议采用低温控氧焚烧技术，以避免高温形成结圈，并通过控制氧气含量保留固定碳作为下阶段高温

表 5 焚烧炉渣及飞灰元素分析结果(质量分数) %

元素	炉渣	飞灰
TFe	50.090 0	34.76
FeO	35.930 0	2.55
K	0.140 0	0.77
Na	0.160 0	0.70
Ca	1.820 0	3.33
Mg	0.770 0	1.50
Al	4.270 0	3.89
Zn	1.870 0	9.18
Cl	0.002 4	0.26
Cr	1.870 0	—
S	—	0.81

处理设备的燃料。

(2) 钢铁企业危废污泥量大，炉渣和飞灰产量高，出渣系统、输灰系统和烟气净化系统应留有足够的余量，同时粉尘浓度远大于社会轻质危废，除尘布袋材质和过滤风速应充分考虑，保证除尘效率。



1— [直方图 (H)] - [1062] “飞灰”的平均值；2— [下累积] - [1062] “飞灰”的平均值。

图 5 焚烧飞灰粒径分布

(3) 钢铁企业危废中 Fe 含量高, 导致炉渣和飞灰的密度大, 气力输送难度较大; 危废中的 Zn 在高温下进入烟气, 在除尘器收集的粉尘中富集, 可作为提锌原料。

参考文献:

- [1] 张垒,赵春辉,林义,等. 钢铁高温窑炉协同处置危险废物探讨[J]. 中国资源综合利用,2019(37):133-134.
- [2] 李建,毛晓明,胡德生. 焦化工艺协同处置轧钢含油污泥的基础研究[J]. 宝钢技术,2018(2):39-46.
- [3] 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):61-64.
- [4] 刘剑平,唐丽萍. 转炉焚烧废油漆涂料桶研究[J]. 宝钢技术,2017(1):39-42.
- [5] 张明辉,田永斌,梅国芳. 论钢铁企业危险废物专项管理制度建设[J]. 黑龙江环境通报,2014,38(4):96-98.
- [6] 吴卫明,李晓迅. 回转窑危险废物焚烧系统稳定性分析[J]. 广东化工,2020,47(8):116-117.
- [7] 肖诚斌. 危险废物焚烧项目回转窑运行故障分析与对策[J]. 工业炉,2019,41(6):59-61.
- [8] 生态环境部. 国家危险废物名录(2021年版)[R/OL]. (2020-11-25)[2021-01-01]. https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202112/t20211213_963867.shtml.
- [9] 刘西茹. 我国生活垃圾焚烧飞灰处理处置技术现状[J]. 工程建设,2014,46(6):56-60.
- [10] 杨勇. 湖北省钢铁行业含铅锌危险废物处置现状与发展[J]. 资源节约与环保,2018(4):3.
- [11] 周英男,闫大海,李丽,等. 烧结机共处置危险废物过程中重金属 Pb、Zn 的挥发特性[J]. 环境科学学报,2015,35(11):3769-3774.