

# 不锈钢粉尘综合利用现状及研究进展

宋海琛, 彭兵

(中南大学冶金科学与工程学院环境研究所, 湖南 长沙 410083)

**摘要** 介绍了国内外不锈钢粉尘的处理工艺,对等离子工艺、Inmetco 工艺、Fastmet/Fastmelt 工艺、STAR 工艺等几种代表性工艺的优缺点做了对比,并重点阐述了一步还原直接回收工艺,对该工艺所面临的问题展开了讨论。

**关键词** 不锈钢粉尘;直接还原;回收

**中图分类号** X757 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)03-0018-05

## 1 引言

不锈钢粉尘是指在冶炼过程中由电弧炉、AOD/VOD 炉或转炉中的高温液体在强搅动下,进入烟道并被布袋除尘器或电除尘器收集的金属、渣等成分的混合物。电炉的粉尘量约为装炉量的 1%~2%,AOD 炉的粉尘量约为装炉量的 0.7%~1%。因为冶炼原料、冶炼温度、吹气量等的不同,所产的粉尘成分和物相结构随之不同。根据世界钢协的数据,世界电炉钢产量 1990 年为 2.15 亿 t,1995 年为 2.45 亿 t,2000 年为 3 亿 t<sup>[1]</sup>。即使在不计算 AOD 炉粉尘的情况下,所产粉尘量也很大。这些粉尘中含有大量的 Ni、Cr、Fe 等有价值金属,另外还含有一些微量元素如 Si、C、Mn、Mg、Pb、Zn 等,这些金属多以氧化物的形式存在,其中 Fe 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Cr 以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Ni 以  $\text{NiO}$  的形式存在<sup>[2]</sup>。

1988 年美国环保局(EPA)对电弧炉粉尘进行了毒性浸出试验(TCLP),其中 Zn、

Cr、Pb 等多种重金属不能达到环保法标准,因此将该粉尘定义为有害废物,在国外禁止直接填埋弃置,发展中国家也正逐渐认识到此类粉尘的危害。

因此,如何利用不锈钢粉尘(电弧炉粉尘和 AOD/VOD 粉尘)已成为世界性的研究课题,其中一些钢铁工业发达的国家如美国、日本、加拿大和西欧开发出了许多不锈钢粉尘的处理工艺,少数投入了工业应用,大多数尚处于研究开发或实验室阶段。对于有价值金属含量较高的粉尘,这些工艺与传统填埋方法相比,具有回收有价值金属、降低或消除粉尘对环境危害的突出优点,但对于镍铬含量较低的不锈钢粉尘,应用这些工艺就会增加成本,甚至经济上不可行。

本文对国内外不锈钢粉尘回收利用现状进行了详尽的综述,旨在找出现有方法存在的不足,从而为新技术的开发提供一定的思路。

## 2 填埋法

不锈钢粉尘常规处理处置包括一般填埋、固化、玻璃化三种。直接填埋时重金属元素会通过渗漏浸出对地下水造成污染,所以要求对不锈钢粉尘进行无害化处理后才能填埋。在美国,填埋每吨粉尘的花费大概在22美元,或者更多。而采用加热固化处理每吨粉尘的费用更高,在165美元左右。因为不锈钢粉尘含有诸多有价金属,是一种宝贵的资源,而现在正面临资源枯竭,炼钢成本升高的压力,对粉尘的一般填埋本身就是一种资源浪费。

普通固化是将粘土与电弧炉粉尘均匀混合,在高温下固化处理。粉尘中的重金属可被粘土中的其他物质包裹起来,变得稳定。此方法简捷高效,处理后的不锈钢粉尘具有长期稳定的特性,经过 TCLP 检测,浸出物浓度低于国家环保部门规定的标准,是一种安全的处理方法。但经过处理的粉尘将失去回炉重炼的可能。

玻璃化是固化的改进,固化产物经过 TCLP 试验,浸出物低于环保排放标准,并且其热稳定性很好。该方法原料价格低廉、操作简单、成本低,但长期的稳定性还未得到证实。

根据不锈钢粉尘成分的不同,有的固化产物可以作为建材、铺路原料;有的固化产物可满足玻璃和陶瓷生产对原料化学稳定性的要求,因此不锈钢粉尘是一种值得研究开发的二次资源。

上述填埋法只是一种无害化的处理方法,并没有对不锈钢粉尘进行利用,大量的有价金属得不到回收,不能实现其真正价值。

## 3 直接还原法

对不锈钢粉尘既能实现无害化又能利用其价值的方法是还原回收法。不锈钢粉尘直接还原是指粉尘直接(或经过制粒)加入电

弧炉(或转炉)还原生成合金海绵铁或直接还原铁 DIR(Direct Reduction Iron)等,也有直接还原分离回收金属的。

比较具有代表性,也是世界上处于领先水平的直接还原回收工艺包括:瑞典 Scan Dust AB(SKF Steel 公司)的等离子工艺<sup>[3]</sup>;美国 Inmetco 公司开发的 Inmetco Process<sup>[4]</sup>和 Midrex 公司开发的 Fastmet/Fastmet<sup>[5]</sup>技术;日本 Kawasaki Steel 公司 STAR 工艺<sup>[6]</sup>;美国 Bureau of Mines 电炉间接还原回收法<sup>[7]</sup>等。所有这些工艺都采用高温加热的形式,使金属镍、铬、铁从粉尘中还原出来以合金的形式存在,再将成品或半成品返回不锈钢冶炼的流程中。

### 3.1 Scan Dust AB 等离子技术

等离子技术是德国人于上世纪40年代早期发明的,后来被瑞典人在1954年用于炼钢。其原理是利用通电电流在电极(铜合金)上产生的高温(3000℃)将通入的燃料气体分子离解成原子或粒子,气体原子或粒子在燃烧室内燃烧,释放出高达20000℃的火焰中心温度。加入的不锈钢粉尘与还原剂的混合物,在如此高的温度下被迅速地还原,并生成金属蒸气。金属混合物蒸气因为沸点不同,在冷凝器中逐渐分离。

该工艺的突出优点是设备占地面积小、效率高,整个工艺过程清洁、无二次污染;粉尘与还原剂混合干燥后直接加入等离子炉,不需造球,还原彻底,铬的回收率较高;可实现较低沸点不同金属的分离;能量适应范围广(1~10MW);流程短、可回收利用大量的热量资源等。但它也有明显的缺点:电能消耗大,还原剂要求高(需要高质量焦炭)、噪声较大、电极消耗大(100~1500h 更换一次)、耐火材料消耗较大,且设备需增加冷凝装置;其产品一般还需另外冶炼,增加了后序处理工艺。

经过几十年发展,该工艺已经比较成熟完善。在瑞典已大量应用于钢铁生产领域处

理不锈钢粉尘和其他电弧炉粉尘。近 10 几年来,对该工艺研究的人较少,也少有关于技术革新方面的文献报道。

### 3.2 Inmetco 工艺

美国 Inmetco 公司开发的 Inmetco Process 直接还原工艺在环形转底炉(RHF)中生产海绵铁,并于 1978 年建成直径为 16.8m 的 RHF 进行生产实验,距今已有 20 多年的生产经验。该工艺分为三个步骤:

(1)备料、混合、造球 (2)还原 (3)熔炼和吹炼。

该工艺的优点是球团不需热硬化,制成生球后,可直接加入环形转炉,减少了干燥工序,还原反应时间较短(小于 15min),可以忽略镍粘性影响,因此处理量大,炉内反应温度高,若在固定床上反应,则可避免炉壁因为粘结、冲击等而使耐火材料脱落,转底炉既是热装置又是反应装置,有利于过程的控制,工艺适用范围广,不但适用于电弧炉粉尘,也适用于高价金属盐、镍铬废电池的回收等,金属回收率较高,Ni 约为 98%、Cr 约为 86%、Fe 约为 96%、Mn 约为 60%,合金中碳的含量可根据后续工艺的要求控制在 1.5%~10%之间,固定投资较少。但仍存在一些缺点,环形转底炉另一部分粉尘和渣仍需填埋处置,增加了运输工序,能源利用率不高,排气管道中需增加过滤装置以消除部分 Pb。这种工艺已在美国投入工业应用,我国也在河南舞阳建成一座小型转底炉,并进行了生产海绵铁的试验。

### 3.3 Fasmel/Fastmelt 工艺

美国的 Midrex 公司和日本的 Kobe Steel 公司合作共同开发的 Fasmel/Fastmelt 直接还原工艺与 Inmetco 一样采用转底炉生产海绵铁。Fasmel 工艺是用碳作还原剂,用钢铁厂废渣或粉尘,返回转底炉冶炼,生产的产品叫做直接还原铁 DRI,该产品含有 85%~92%的铁和 2%~4%的碳,产量要依靠造球效果。Fastmelt 是利用 Fasmel 的 RHF 还原

成的 DRI 再生产高纯的液态铁。

此工艺的优点是流程短,布局紧凑,设备占地面积少,用内配碳球团,为快速反应创造了条件(反应时间约为 10min),应用范围广;具有较大生产能力,可以省去传统工艺中的烧结炉和鼓风炉;与 Inmetco 工艺相比,可实现清洁生产,不产生废水和废气等二次污染。但其缺点是部分金属(铬)回收率不高,一般为 70%~90%;操作条件要求较高,对煤粉质量要求较高;工序能耗较高。该工艺已于 2001 年,在日本投入了工业应用。并且现在世界上许多别的厂家如:U. S. Steel Group, Cyprus Northshore Mining 等公司也在发展和应用该工艺。

### 3.4 其他方法

Bureau of Mines 电炉还原工艺 美国 Bureau of Mines 采用电炉还原回收不锈钢粉尘中的有价金属,生产高镍铬合金。该工艺是 Powell 等人(U. S. Bureau of Mines)于 1975 年开始可行性研究,用 AOD 粉尘、EAF 粉尘、废铁屑加入 5%的碳作为还原剂,混合制粒,球团在电炉中还原。该工艺在小规模试验中金属的回收率较高(可达 95%以上)<sup>[8]</sup>。而同样来自 U. S. Bureau of Mines 的 Barnards 等人于 1977 年,在不同容量的电弧炉中加入与 Powell 等人使用的相似的粉尘颗粒,进行深入研究。在小容量的电炉中,同样有 95%的金属被还原出来,而在大容量的电弧炉中,因为炉渣的成分难以控制,铬的回收率比期望值少了 10%。

STAR 工艺:日本 Kawasaki Steel 公司的 STAR 工艺处理不锈钢粉尘是利用流态化床技术,在鼓风炉中,分两步直接还原而不需要造球工序。并且于 1994 年 5 月,一个 140t/d 的工厂在日本建成投产。其金属(铁、镍、铬)回收率很高,几乎达到 100%<sup>[9~10]</sup>。

1997 年日本 Daido Steel 公司将粉尘直接返回炼钢熔池,采用铝作为还原剂还原回收粉尘中的有价金属,此方法的最大缺点是

粉尘中除含镍、铬外还含有大量铁,用铝换铁是不经济的。1998 年美国 J&L Specialty Steels 公司与 Dereco 公司合作进行直接还原法处理不锈钢粉尘和废渣的工业试验,550d 实验研究结果显示铬回收率低于 70%,为提高回收率必须增加硅铁的使用量,由此又回到了以硅换铁的经济问题。日本 VHR( Vacuum Heating Reduction )工艺将 Zn 分离后,其他成分制球返回 EAF 还原金属<sup>[11]</sup>;Elkem Technology 发展了紧缩空气渣还原炉( air tight slag reduction furnace )来还原 Zn,富集 Fe 金属<sup>[12]</sup>;在等离子技术上发展起来的 MEPOS 工艺,于 DC 炉的空电极中通过高温的离子和粉尘来还原<sup>[13]</sup>;相似的还有 Davy McKee Hi - Plas 工艺,粉尘在 Hi - Plas 等离子炉中还原。

世界上还有一些不锈钢粉尘的处理工艺,但都是从上面的基本工艺中演变出来的。综上所述,常规方法只适用于金属含量低、没有提取价值的粉尘,而直接还原法则适用金属含量高、有提取价值的粉尘。并且可以看出,这些直接还原工艺都是在粉尘中加入还原剂碳,投入高温容器中进行还原,还原产物仍需进行再冶炼。所以,从冶炼的过程来看,并不是严格意义上的直接还原,它并不能通过一步反应来完成整个冶炼过程。从流程上看,这些工艺都有其自身的局限性。为此,有必要探索一种真正意义上的直接还原工艺,即通过一步还原直接使有价金属返回到不锈钢中,而不用另加设备。在不锈钢生产中,生产成本过高将成为国内不锈钢生产企业快速发展的瓶颈,因为镍、铬等原材料消耗占不锈钢生产成本的 50% 以上。因此,不锈钢粉尘经过处理后,直接再用于不锈钢的冶炼过程是最经济最有效的方法。既可减少环境污染,又可变废为宝,实现粉尘的最优化利用。

#### 4 不锈钢粉尘综合利用研究进展

1997 年 Atlas Stainless Steels 工厂就曾对

一步还原直接回收工艺进行过探索,当时因为炉渣的影响因素无法控制,导致铬的回收率很低,铬还原后又重新回到渣中,而不能回收利用。因此,该公司当时得出的结论是:该方法不可行。到底该方法可不可行呢?我们经过大量的试验,证明只要适当控制金属还原剂与球团的量比、炉渣的碱度、球团与炼钢炉装炉量的量比、造渣熔剂与球团的量比等,可使粉尘中镍、铁、铬的回收率分别达到 99%、96% 和 82%。由于粉尘的成分与炉料成分相近,通过控制球团的返回量可以防止由于新工艺的实施而导致炉渣的物相结构和成分发生显著变化,原有的不锈钢冶炼工艺条件几乎不受影响,因而不锈钢质量也不会受到影响。并且,该工艺不会造成太多的热量损失。该工艺流程如图 1 所示

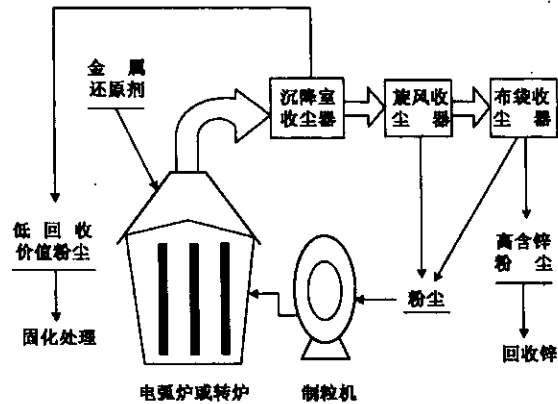


图 1 不锈钢冶炼粉尘一步还原直接回收工艺流程

从流程图上可以看出,该工艺与其他直接还原工艺相比,最突出的优点是流程短,投资少,在工厂原有的基础上几乎不需另添设备,对老厂的改造也较容易实现,降低了热量消耗,减少了运行成本。因此具有很大的市场利用前景。目前该工艺已经由中南大学与加拿大 Mc Gill 大学合作,在加拿大展开了研究工作并作为加拿大国家自然科学基金项目,完成了该技术的实验室及半工业试验,最终研究成果在加拿大 Sammi Atlas Inc.

公司 Atlas Stainless Steels 工厂实现了工业应用。

## 5 结 语

前期的研究表明,直接还原法是不锈钢冶炼粉尘综合利用最具发展潜力的新方法。该工艺的主要缺点是铬的还原率受渣性质的影响很大,回收率不稳定。在氧化期加入球团,铬的还原率很低,而将球团改在还原期加入,铬的还原率明显增加。便其中有关机理十分模糊,制约了其工艺的进一步完善。因此,下一步应着重研究(1)氧化铬在球团中的还原机理(2)氧化铬在钢渣界面的反应机理(3)还原产物在渣液中的存在和运动方式,以便为今后工艺设计提供理论依据。

## 参考文献:

- [1] 周传典. 应重视国际钢铁发展的动向——关于电弧炉问题的讨论[J]. 特殊钢 2002 (23) 2.
- [2] 彭兵, 张传福. 电弧炉粉尘球团非等温还原的动力学研究[J]. 北方工业大学学报 2000 (12) 3.
- [3] Charles J. Labee Plasma technology takes hold in Sweden Iron and Steel Engineer Oct. 1983.
- [4] Money. K. I( Intl. Metals Reclamation co. Inc ); Hanewald. RH; Bleakney. R. R. Processing steel wastes pyrometallurgically at INMETCO. Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference 2000 397 ~ 408.
- [5] Verdier R. H( Midrex Corp ) Hot briquetted iron. A product for the 1990s. Proceedings Annual Met-

- ting - Minnesota Section AIME 1991 109 ~ 117.
- [6] Uetani. T, Bessho. N. Ironmaking and steelmaking technologies as fundamentals for the steel production. Kawasaki Steel Technical Report. n 44, June 2001 43 ~ 51.
- [7] Barnards P. G. et al. Arc Furnace Recycling of Chromium - Nickel from Stainless Steel Wastes, US Bureau of Mines, Report of Investigations 8218 9, 1975.
- [8] H. E. Powell et al. Converting Stainless Steel Furnace Flue Dust and Wastes to a Recyclable Alloy, US Bureau of Mines, Report of Investigations 8039 24, 1975.
- [9] Hasegawa, Shinji Kokubu, Haruo Development of a smelting reduction process for recycling steelmaking dust Kawasaki Steel Technical Report 38 Apr 1998 Kawasaki Steel Corp.
- [10] Itaya, Hiroshi( Technical Research Lab ), Recent activities of ironmaking laboratory, Kawasaki Steel Technical Report 41 Oct 1999 Kawasaki Steel Corp.
- [11] Toshikatsu, Sasamoto, Hirohiko, New technologies of treating EAF dust vacuum heating reduction, SEAIISI Quarterly. 1999 Apr.
- [12] Slag resistance furnace for treatment of EAF dust, Steel Times Jun 1991.
- [13] Ye. Guozhu, Burstrom, Eric, Reduction of steel - making slags for recovery of valuable metals and oxide materials, Scandinavian Journal of Metallurgy, Feb 2003.

## Present Situation of Comprehensive Utilization and Research Activity of Stainless Steelmaking Dust

SONG Hai-chen, PENG Bing

( Central South University, Changsha, Hunan, China )

**Abstract** Some important technological methods for recycling stainless steelmaking dust at home and abroad were introduced in this article. The advantage and disadvantage of the plasma technology, Inmetro process, Fastmet/Fastmelt process and STAR process have been carefully compared. A new process, direct recycling of stainless steelmaking dust, was emphatically discussed and its pilot-scale test results were analyzed.

**Key words** Stainless steelmaking dust; Direct reduction; Recycling

万方数据