

不锈钢除尘灰煤基氢冶金资源化工业实验研究

王明华¹, 张小兵¹, 李彬², 雷鹏飞¹, 余煌鸣¹, 张红军¹

(1. 酒泉钢铁(集团)有限责任公司 氢冶金研究院, 甘肃 嘉峪关 735100; 2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 采用自主研发的煤基氢冶金技术和煤基氢冶金回转窑工业实验装置, 系统开展了不锈钢除尘灰无害化、资源化工业实验, 在氢冶金还原温度 1 250 ℃、在窑时间 3 h 左右的条件下, 取得镍、铁、铬金属化率分别为 100%、91.24% 和 86.18%, 产出所有物料均低于浸出毒性鉴别标准限值的优异结果。完成了不锈钢除尘灰煤基氢冶金过程的热力学分析。形成了以煤基氢冶金回转窑技术为核心, 包含有干式冷却、干式磁选、重力跳汰分选等主要工序的不锈钢除尘灰煤基氢冶金回转窑无害化、资源化工艺包。

关键词: 煤基氢冶金; 不锈钢除尘灰; 回转窑

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.009

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0060-05

引用格式: 王明华, 张小兵, 李彬, 等. 不锈钢除尘灰煤基氢冶金资源化工业实验研究[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 60-64+159.

WANG Minghua, ZHANG Xiaobing, LI Bin, et al. Industrial test research on stainless steel dust with coal-based hydrogen metallurgy for recycling purpose[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 60-64+159.

不锈钢除尘灰为不锈钢冶炼过程排放的工业固废, 其产生量约为钢产量的 4%, 仅酒钢公司每年排放约 5 万 t。不锈钢除尘灰中含有大量的 Fe、Ni、Cr 等元素, 其中 Ni、Cr 以毒性重金属离子形式存在, 尤其是 Cr⁶⁺具有较强的致癌作用^[1], 因此我国已将其列入国家危废名录, 要求必须进行无害化、资源化处理。而资源化处理不仅能够解决不锈钢除尘灰污染问题, 还能够有效回用其中的合金元素, 是未来处理该危废的发展方向。

目前, 国内较为成熟的不锈钢除尘灰无害化、资源化技术有矿热炉法、回转窑(隧道窑)预还原+电炉终还原法^[2]等。其中矿热炉法可产出高品质低镍铬铁, 具有合金元素回收率高的优势, 但生产成本较高, 经济性差。回转窑(隧道窑)预还原+电炉终还原法普遍存在预还原率不足

的问题, 如国内某不锈钢公司利用回转窑技术产出铁的金属化率仅 20% 左右^[3], 导致电炉工序还原压力巨大, 严重制约了整体工艺的技术经济水平。因此, 如何在有效回收金属资源的前提下, 降低生产成本, 形成稳定、经济、高效的工业化推广成套技术成为不锈钢除尘灰无害化资源处理亟待解决的难题。

酒钢公司采用自主研发的煤基氢冶金技术及成套回转窑工业实验装置, 开展了不锈钢除尘灰煤基氢冶金回转窑无害化、资源化工业实验, 研究了不锈钢除尘灰在回转窑中进行煤基氢冶金还原的过程机制。通过对产出物料的成分、物相分析及浸出毒性鉴定, 证明了基于煤基氢冶金理论的不锈钢除尘灰回转窑无害化处理工艺可行性。本文研究成果基于工业实验获得, 具有很强的工业实践指导及理论借鉴意义。

收稿日期: 2022-07-14

基金项目: 甘肃省科技计划(20ZD7GB013); 嘉峪关市科技计划(20-01)

作者简介: 王明华(1964-), 男, 高级工程师, 主要从事煤基氢冶金研究等。

1 实验

1.1 实验原料及还原剂

实验用原料为酒钢 300、400 系不锈钢混合灰

（以下简称“不锈钢除尘灰”），化学成分及浸出毒性鉴别结果见表 1、2。实验采用的还原剂为广汇煤，化学成分见表 3。

表 1 不锈钢除尘灰主要化学成分/%
Table 1 Main chemical components of stainless steel dust

TFe	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Ni	S	P	C	其他
39.0	13.70	11.40	4.10	2.90	0.88	0.87	0.63	0.31	1.50	0.17	0.02	1.40	23.12

表 2 不锈钢除尘灰浸出毒性鉴别结果/(mg/L)
Table 2 Extraction toxicity identification results of stainless steel dust

样品危害成分浸出浓度	总铬	Cr ⁶⁺
危害成分浓度限值	<15	<5
不锈钢除尘灰	19.40	18.60

1.2 工艺及装备

不锈钢除尘灰煤基氢冶金回转窑工业实验整

体工艺由不锈钢除尘灰消化、压球、混料、煤基氢冶金回转窑还原、干式冷却、干式磁选等环节构成，具体工艺流程见图 1。

表 3 广汇煤元素分析结果/%

C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	N _{ar}	S _{t,ad}
60.86	4.59	14.61	0.84	0.18

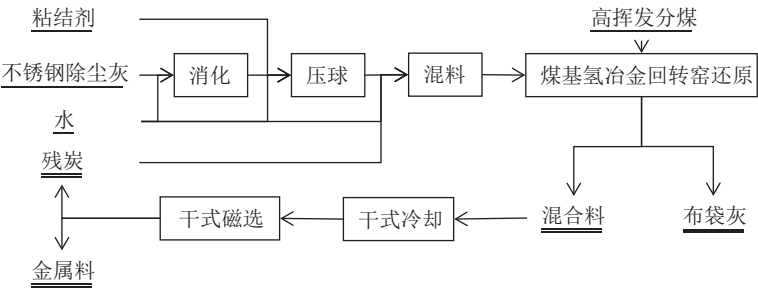


图 1 不锈钢除尘灰煤基氢冶金回转窑工业实验流程

Fig.1 Industrial test flowchart of coal-based hydrogen metallurgy for stainless steel dust in rotary kiln

1.2.1 消化及压球

为便于不锈钢除尘灰的安全运输、减轻回转窑除尘系统负荷，实验采用不锈钢除尘灰冷压球做原料。受 f-CaO 水化后生成 Ca(OH)₂ 晶格长大因素影响，不锈钢除尘灰压球前增加了消化环节，以避免直接压球后遇水粉化的问题^[4-5]。

消化采用配加 30% 的常温水充分浸润 5 h 后自然晾干的方式。消化后的不锈钢除尘灰在添加 6% 的有机复合粘接剂、5% 的水后采用对辊压球机进行压球，成球尺寸为 35 mm 左右，成球强度和成球率分别可达到 1 000 N 和 90%。

1.2.2 混料

实验采用圆筒混料机将不锈钢除尘灰球、残炭混匀，以提高物料在回转窑内分布及还原的均匀性。混料过程中采用了配水抑尘措施。

1.2.3 煤基氢冶金回转窑还原

实验采用了 1 250 ℃ 条件下的煤基氢冶金回

转窑技术路线，所用装置为 Ø2.8 m×48 m 回转窑，具体的工艺参数见表 4。

表 4 煤基氢冶金回转窑工艺参数

Table 4 Process parameters of coal-based hydrogen metallurgy rotary kiln

项目	工艺参数
高温段温度/℃	1 250
在窑时间/h	3
投料量/(t/h)	5.9
残炭量/(t/h)	1.8
抛煤量/(t/h)	0.6

1.2.4 干式冷却

从回转窑转出的物料温度大致在 800~900 ℃，如果不进行快速冷却，则大量的合金元素将被二次氧化。实验采用了滚筒式循环水间接冷却装置。

1.2.5 干式磁选

实验采用干式磁选机对产出的低温物料进行

磁选分离。磁筒表面磁场强度为 2 500 GS。

1.2.6 除尘系统收集

实验用回转窑系统包含有重力沉降室、U 型冷却及布袋除尘等三级除尘系统，实验过程中回转窑烟气中不同质量比表面积颗粒物逐步沉降至三级除尘系统中。

1.3 表征与测试

X 射线荧光光谱仪（XRF, PANalytical Axios, PANalytical, NL）用于物料成分定性\半定量测定，化学相分析法和电感耦合等离子光谱分析（ICP-OES, ICAP-7400, Thermo Fisher, USA）用于精确测定 TFe、MFe 以及 Ni、Cr 等关键元素的存在相和成分含量。

2 结果与分析

2.1 产出的物料种类及形态

实验处理不锈钢除尘灰 475 t，产出金属料 376 t，平均处理量 5.9 t/h。实验产出磁性金属料、非磁性金属料、残炭和除尘灰 4 种物料。磁性金属料全部为直径 1 mm 以内的灰色粉料；非磁性金属料以直径 5~10 mm 左右的金属粒料为主，质量比占全部金属料的 54.2%；除尘灰整体呈白色，粒度在 0.074 mm 以内；残炭回供回转窑系统。

2.2 产出物料的化学成分及物相

4 种产出物料的成分分析见表 5~8 中。结果显示，磁性金属料中的 Ni 已被还原为金属单质，Fe 的金属化率为 75.25%，而 Cr 以 Cr₂O₃ 形式存在；非磁性金属料中 Fe、Ni、Cr 均被还原为金属单质；残炭和除尘灰中的 Fe、Cr 以化合物形式存在，Ni 以金属单质形式存在。产出金属料中 Ni、Fe、Cr 元素的金属化率见图 2，综合金属料中镍、铁、铬的金属化率分别为 100%、91.24% 和 86.18%。除尘灰中 K₂O、Na₂O、ZnO 总含量高达 41%，是一种全新的极具再利用价值的高碱性除尘灰。

表 5 磁性金属料化学成分/%

Table 5 Chemical composition of magnetic metallized materials

TFe	MFe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	P	Cr ₂ O ₃	Ni	C
49.10	36.95	16.99	10.72	2.85	9.06	1.25	0.10	4.30	0.66	1.72

2.3 浸出毒性鉴别结果

实验产出的所有物料浸出毒性鉴别结果均低于危害成分浓度限值，结果见表 9。

表 6 非磁性金属料化学成分/%

Table 6 Chemical composition of non-magnetic metallized materials

TFe	Si	Al	P	Cr	Ni
75.70	0.33	0.98	0.06	15.50	3.00

表 7 残炭化学成分/%

Table 7 Chemical composition of carbon residues

C	TFe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Cr ₂ O ₃	Ni
87.31	4.29	2.67	2.01	0.89	1.34	0.38	1.06	0.05

表 8 布袋除尘灰化学成分/%

Table 8 Chemical composition of bag dust

TFe	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	Cr ₂ O ₃	Ni	C
8.50	2.23	4.00	16.32	14.45	11.02	3.75	0.18	1.48

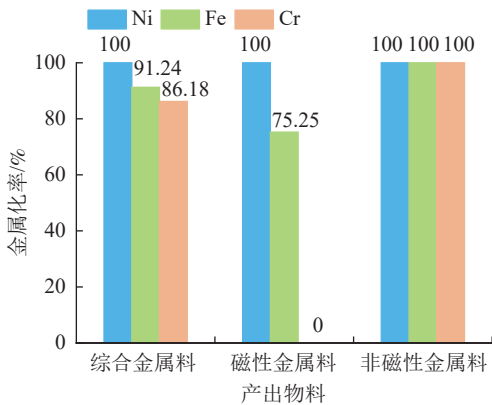


图 2 金属料中 Ni、Fe、Cr 元素的金属化率
Fig.2 Metallization rate of Ni,Fe and Cr elements in metallized materials

表 9 各物料浸出毒性鉴别结果/（mg/L）

Table 9 Identification results of extraction toxicity of each material

样品危害成分浸出浓度	总铬	Cr ⁶⁺
危害成分浓度限值	<15	<5
非磁性金属料	0.16	0.03
磁性金属料	1.21	0.62
残炭	0.52	0.05
布袋灰	0.14	0.06

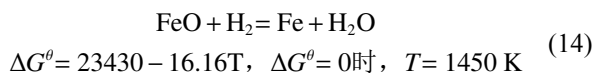
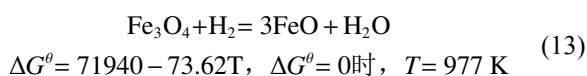
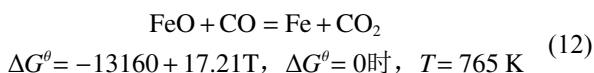
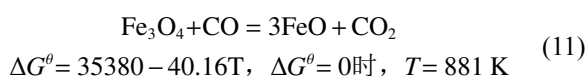
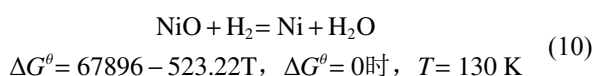
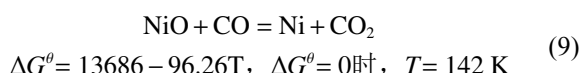
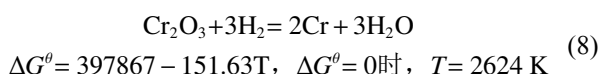
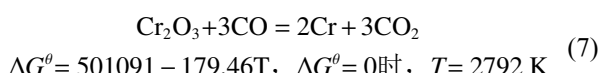
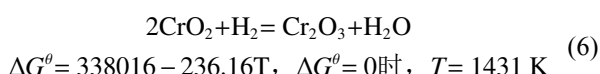
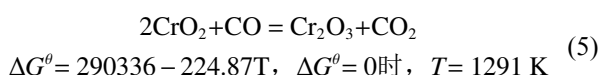
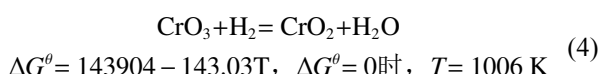
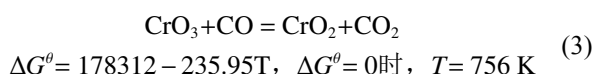
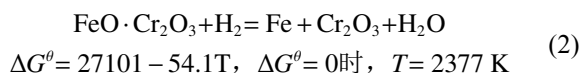
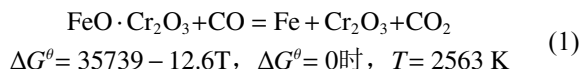
2.4 机理分析

2.4.1 煤基氢冶金回转窑还原过程的热力学分析

煤基氢冶金回转窑工艺的核心是从窑头抛入的高挥发分煤进入 1 250 ℃ 左右的物料区域，产生煤的充分热解制氢和氢冶金还原耦合反应，完成氢冶金过程；该技术原理已通过大量的实验验证^[6]。

不锈钢除尘灰煤基氢冶金过程为气固还原反应，根据前人对不锈钢除尘灰还原过程的热力学

研究^[7-8]及各化学成分的热力学数据^[9-10]，计算可得其主要化学反应的标准吉布斯自由能和其标态下的理论还原温度。

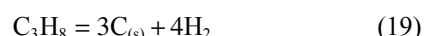
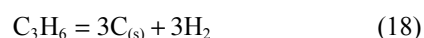
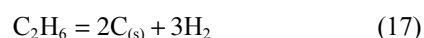
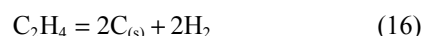


经结合 Ellingham 图^[11]及前人研究成果^[2]综合对比研究，不锈钢除尘灰中的 Ni、Fe、Cr⁶⁺和 Cr⁴⁺与氧亲和力弱，在 1 250℃ 左右的固态条件下可被 H₂、CO 还原；Cr³⁺与氧结合能力强，只能在更高温度的液相条件下被 H₂、CO 或 C 还原。这与本次实验产出物料的化学成分及物相是一致的。

2.4.2 煤基氢冶金回转窑还原过程机制分析

明确本实验过程中广汇煤热解产生的 H₂、CO 在物料还原过程的作用，可进一步揭示煤基氢冶金回转窑还原过程机制。对广汇煤的热解产物进行分析，将干燥煤样在隔绝空气的条件下，以 10℃/min 的升温速率加热至 1 250℃，并在此温度下保持 30 min，收集得到焦、煤气、水和焦油的质量比分别为 47%、25%、18% 和 10%；采用气相色谱仪定量分析煤气，显示其中 H₂、CO、CH₄、CO₂ 占比分别为 52.03%、17.26%、16.98% 和 9.67%，其余 C₂H₆、C₃H₈ 等含量总和为 4.05%。

在回转窑还原过程中，喷入窑内的煤随回转窑转动迅速进入料层内部，在 1 250℃ 左右的料层内，煤气中的 CH₄、C₂H₄、C₂H₆ 等成分将会发生再次分解，转变为 C 和 H₂，此为煤的充分热解，相关反应如下：



假设热解煤气中上述有机物完全充分热解，可计算出煤气充分热解产生的 H₂、CO 和 CO₂ 体积占比分别为 78.13%、14.02% 和 7.85%。又因为广汇煤热解产生有 47% 的碳，因此反应体系中会存在 CO₂、H₂O 与焦炭的气化反应。由热力学数据，在 668、697℃ 以上 H₂O 和 CO₂ 均可自发与碳发生气化反应，且温度越高反应趋势越大^[12]。通过理论测算，广汇煤经过 1 250℃ 的高温热解后，其最终产物中的 CO₂ 和 H₂O 的气相分压均低于 0.5%，产出的 CO 和 H₂ 占比将分别达到 32% 和 67% 左右。相较于 CO，H₂ 具有分子半径小、渗透能力强、扩散速度快、比反应速度值大等优势，故 H₂ 的还原速度总是高于 CO。当温度达到 810℃ 以上时，H₂ 的夺氧能力将大于 CO，而且随着温度升高，其差距将不断拉大；因此，在 1250℃ 左右，H₂ 和 CO 的混合气体在还原金属氧化物时，H₂ 起主要作用。除此以外，煤基氢冶金过程中创造了 H₂ 分压远大于 CO 的特殊气氛环境，进一步提升了氢气在还原过程中的作用。

2.4.3 产出物料形态结构原因分析

实验产出的磁性金属料大部分呈粉料, 主要原因是磁性金属料中含有大量的 CaO 与 SiO_2 , 以上两种物质会反应生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 随着温度升高由 α 晶型逐步转变为 α' 、 β 、 γ 晶型, 体积在此过程中不断膨胀所致^[2]。实验产出大量无磁性金属料, 主要原因是局部高温火焰和强还原性气氛联合作用产出大量液相镍铁, 部分固态铬氧化物在大量碳作用下活度降低、溶解于液相镍铁中被还原, 最终产出了面心立方晶格的无磁性奥氏体金属料^[12]。

3 结 论

(1) 煤基氢冶金回转窑技术能够将不锈钢除尘灰中 Ni、Fe、Cr 高效还原, 实现 Cr 元素的无害化转变。在氢冶金段温度达到 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 、物料在窑时间 3 h 左右时, 镍、铁、铬以金属单质及化合物形式存在, 其综合金属化率分别为 100%、91.24% 和 86.18%, 产出的所有物料浸出毒性鉴别均低于标准限值。

(2) 实验产出的除尘灰中 K_2O 、 Na_2O 、 ZnO 总含量高达 41%, 是一种全新的具有再利用价值的高碱性除尘灰, 其资源化回收利用有待进一步研究。

(3) 采用煤基氢冶金回转窑技术能够高效完成不锈钢除尘灰的无害化和资源化, 但未解决高温无磁性金属材料分选富集问题, 后续选别方面需增加重力跳汰分选工序。

参考文献:

- [1] 宋海琛, 彭兵. 不锈钢粉尘综合利用现状及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2004(3): 18-22.
- SONG H C, PENG B. Status and research progress of comprehensive utilization of stainless steel dust[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(3): 18-22.
- [2] 李具仓. 不锈钢除尘灰的再生利用[J]. 钢铁研究学报, 2013(8): 19-23.
- LI J C. Recycling and utilization of stainless steel dust[J]. Journal of Iron and Steel Research. 2013(8): 19-23.
- [3] 刘卫东. 不锈钢除尘灰的再利用研究与实践[J]. 炼钢, 2011(6):66-69.
- LIU W D. Research and practice of reuse of stainless steel

dust[J]. Steel Making, 2011(6):66-69.

[4] 李晨晓, 王书桓, 赵定国, 等. 石灰石微观形貌对其煅烧后物化性能影响[J]. 矿产综合利用, 2020(1):184-187.

LI C X, WANG S H, ZHAO D G, et al. Effect of microscopic morphology of limestone on its physical and chemical properties after calcining[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):184-187.

[5] 王焯敏, 匡亚莉. 柔性空气室跳汰机的性能及应用研究[J]. 矿产综合利用, 2021(2):97-101.

WANG Y M, KUANG Y L. Research on performance and application of flexible air chamber jig[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):97-101.

[6] 张小兵, 王明华, 寇明月. 煤基氢冶金绿色短流程制钢新工艺探索性实验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6):174-177.

ZHANG X B, WANG M H, KOU M Y. Exploratory test research on a new green short-process steelmaking process for coal-based hydrogen metallurgy[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(6):174-177.

[7] 汪金生, 吕炜, 赖平生, 等. 高铬型钒钛磁铁矿中铬氧化物还原热力学影响因素分析[J]. 中国科技论文, 2016(11): 2509-2513.

WANG J S, LYU Y, LAI P S, et al. Analysis of thermodynamic affecting factors on the reduction of chromium oxide in vanadium titanomagnetite with high chromium[J]. Chinese Scientific Papers, 2016(11):2509-2513.

[8] 邱柏欣, 顾幸勇, 董伟霞, 等. 烧成温度对铬铁渣性能影响与表征[J]. 矿产综合利用, 2020(1):188-193.

QIU B X, GU X Y, DONG W X, et al. Effect of firing temperatures on properties of ferrochromium slag and its characterization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):188-193.

[9] Ihsan Barin, Ottmar Knacke. Thermochemical properties of inorganic substances[M]. 1973: 212-416.

[10] Ihsan Barin, Ottmar Knacke, Oswald Kubaschewski. Thermochemical properties of inorganic substances Supplement[M]. 1977: 135-166.

[11] 方觉非高炉炼铁工艺与理论[M]. 北京: 冶金工业出版社. 27-29.

FANG J. Non-blast furnace ironmaking process and theory [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 27-29.

[12] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.78-80.

HUANG X H. The principle of iron and steel metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 78-80.

(下转第 159 页)

Preparation of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ and Degradation of Butyl Xanthate in Mineral Processing Wastewater

BU Yifu¹, LIU Sile¹, LI Lei², TIAN Chuan¹, ZHANG Yanxiang¹, WANG Siqi¹

(1.Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110167, Liaoning, China; 2.Shandong Zhongcheng Hongye Mining Technology Limited Company, Yantai 265400, Shandong, China)

Abstract: In order to achieve the reduction and removal of butyl xanthate, the residual flotation agent in mineral processing wastewater, TiO_2 and 3-amino 1,2,4-triazole were used as raw materials to prepare nitrogen-rich graphite phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_5$) supported TiO_2 composite photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$) by ultrasonic dispersion combined with direct thermal polymerization. The crystal form, morphology and optical properties of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ composite photocatalyst were characterized by XRD, TEM, UV-vis DRS and PL, and it was applied to the photocatalytic degradation of butyl xanthate (SBX) solution. The effects of catalyst dosage, initial concentration of SBX solution and pH value on the photocatalytic degradation performance were investigated, and the cyclic stability of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ composite photocatalyst was investigated. The results show that TiO_2 particles are uniformly dispersed on $\text{g-C}_3\text{N}_5$ nanosheets, which increases the number of active sites. The formation of heterojunction improves its response to visible light, extends its spectral range, promotes the separation of photoelectron-hole and improves its photocatalytic activity. At the conditions of pH=7, catalyst dosage 50 mg, SBX solution initial concentration 55 mg/L, illumination 5 h, the photocatalytic degradation rate of SBX solution by $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ composite photocatalyst reached 99.98%, and it had good stability.

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$; Mineral processing wastewater; Butyl xanthate; Composite photocatalyst; Photocatalytic degradation

//////////
(上接第 64 页)

Industrial Test Research on Stainless Steel Dust with Coal-based Hydrogen Metallurgy for Recycling Purpose

WANG Minghua¹, ZHANG Xiaobing¹, LI Bin², LEI Pengfei¹, YU Huangming¹, ZHANG Hongjun¹

(1.Hydrogen Metallurgical Research Institute, Jiuquan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Jiayuguan 735100, Gansu, China; 2.Lanzhou University of Technology, State Key Laboratory for Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals Jointly Established by the Province and the Ministry, Lanzhou 730030, Gansu, China)

Abstract: The self-developed coal-based hydrogen metallurgical technology and coal-based hydrogen metallurgical rotary kiln industrial test device were used to carry out the industrial test on stainless steel dust with coal-based hydrogen metallurgy in the rotary kiln for harmless and recycling purpose. The metallization ratio of nickel, iron, and chromium are 100%, 91.24% and 86.18%, respectively, at the conditions of hydrogen metallurgical reduction temperature of 1 250 °C and the time in the kiln of about 3 h, and all the produced materials of which the indexes are lower than the standard limit of extraction toxicity identification. Thermodynamic analysis was carried out for coal-based hydrogen metallurgy process on stainless steel dust. It forms a harmless and recycling process package for stainless steel dust, including coal-based hydrogen metallurgical rotary kiln which is the core technology, dry cooling, dry magnetic separation, gravity jig separation and other main processes.

Keywords: Coal-based hydrogen metallurgy; Stainless steel dust; Rotary kiln