

基于热压块的不锈钢粉尘还原实验

李晰哲^{1,2}, 储满生¹, 李花兵¹, 罗主现²

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 金策工业综合大学 金属工程系, 平壤 999093)

摘 要: 为了从不锈钢粉尘中回收利用 Fe, Cr 和 Ni 等, 对不锈钢粉尘热压块制备及其自还原过程进行了研究. 在热压温度为 200 °C, 热压压力为 35 MPa 条件下, 抗压强度达到 900 N/个以上. 高温条件下, 煤热解产生的挥发分可参与不锈钢粉尘还原反应, 当还原温度为 1 400, 1 450 °C 时, 挥发分还原作用率达到 0.4. 据 XRD 分析和热力学计算, 自还原过程中含铬物质的物相转变顺序为 FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Cr_7C_3 , $[\text{Cr}]_{\text{Fe-Cr-Ni-C}}$. 当还原温度为 1 450 °C, 烟煤中固定碳与粉尘中可去除氧的物质的量的比(x_c/x_o)为 0.72 时, 不锈钢粉尘热压块不能完全还原; 当 x_c/x_o 大于 0.8, 还原 20 min 时, 不锈钢粉尘热压块能完全还原.

关 键 词: 不锈钢粉尘; 热压块; 自还原; 挥发分; 铬

中图分类号: TF 554

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)04-0490-06

Reduction Experiment of Stainless Steel Dust Based on Hot Briquetting

RI Sok-chol^{1,2}, CHU Man-sheng¹, LI Hua-bing¹, RA Ju-hyon²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgical Engineering, Kim Chaek University of Technology, Pyongyang 999093, DPRK. Corresponding author: CHU Man-sheng, professor, E-mail: chums@smm.neu.edu.cn)

Abstract: To efficiently recycle valuable metal such as Fe, Cr and Ni in stainless steel dust, the preparation and self-reduction of coal composite stainless steel dust hot briquette (CCSB) were researched. Under 200 °C hot briquetting temperature, 35 MPa hot briquetting pressure, the compressive strength was above 900 N/P. Volatile matter of coal pyrolysis could take part in reduction of stainless steel dust under high temperature, and reduction action rate of volatile matter was 0.4 at 1 400 or 1 450 °C. XRD analysis and thermodynamic calculation results showed that product containing chromium is appeared as FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Cr_7C_3 , $[\text{Cr}]_{\text{Fe-Cr-Ni-C}}$ in turn in the self-reduction process. Under 1 450 °C reduction temperature, CCSB with 0.72 of x_c/x_o can not completely be reduced, but CCSB with 0.8 of x_c/x_o or more can completely be reduced under 1 450 °C, 20 min.

Key words: stainless steel dust; hot briquette; self-reduction; volatile matter; chromium

近年来,随着经济的持续发展,不锈钢消费量和产量逐年增加,昂贵的铬矿、镍矿等资源日益枯竭,而不锈钢粉尘中含有大量的 Cr, Ni, Fe 等有价金属. 据统计, 2014 年全球不锈钢产量达到 39 Mt, 每生产 1t 不锈钢约产生 18 ~ 33 kg 不锈钢粉尘. 且不锈钢粉尘中的 Zn, Cr, Pb 等重金属含量过高, 对环境产生污染. 因此, 不锈钢粉尘有价组元的高效回收利用对钢铁工业的发展和资源环

境的保护均有重要意义^[1-3].

目前, 不锈钢粉尘综合利用的主要方法可归纳为转底炉法和竖炉法. 这两种方法均是以不锈钢粉尘冷固结含碳球团为原料, 进行有价组元的回收利用^[4-7]. 由于冷固结球团存在着大量使用黏结剂且高温失黏等问题, 导致生产成本较高且铬收得率不高. 而热压块作为新型炼铁原料一直倍受重视, 它是通过将煤粉和矿粉按一定的比例

收稿日期: 2015-09-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (N110202001).

作者简介: 李晰哲(1982-), 男, 朝鲜人, 东北大学博士研究生; 储满生(1972-), 男, 安徽岳西人, 东北大学教授, 博士生导师.

混合后,利用煤的热塑性进行热压而制成的新型炼铁原料,具有还原性能好,原料适应性强,无需添加剂等优点^[8-9]. 国内外对热压块进行了多年研究,主要集中在高炉使用铁矿热压块方面,包括热压块的制备工艺、冶金性能的影响因素、高炉使用热压块的数学模拟及热压块自还原过程的限制性环节等. 而将热压块用于转底炉还原方面的研究尚未见报道.

因此,基于热压块的诸多优点及不锈钢粉尘的现状,本文提出了不锈钢粉尘热压块转底炉还原处理新方法. 针对新方法的核心环节,本文对不锈钢粉尘热压块的制备及其自还原过程进行了重点研究. 考察了热压温度对不锈钢粉尘热压块抗压强度的影响,以及煤中挥发分、还原温度和配碳比对不锈钢粉尘热压块还原反应的影响. 结合 XRD 分析和热力学计算探讨了自还原过程中含铬物质的物相转变规律. 本研究可为不锈钢粉尘热压块转底炉还原综合利用新方法提供理论依据和参考.

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

实验原料为太钢不锈钢粉尘,其化学成分见表 1.

表 1 不锈钢粉尘化学成分(质量分数)											
Table 1 Chemical composition of stainless steel dust(mass fraction)											
	TFe	FeO	Ni	Cr	Zn	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	%	
	33.18	18.67	2.10	11.81	0.28	4.15	15.01	1.13	1.01		

表 2 不锈钢粉尘的 EDS 分析(质量分数)												
Table 2 EDS analysis of stainless steel dust												
点	Fe	Cr	Ni	Mn	Ca	Si	Al	Mg	K	Cl	O	C
A	60.45	9.88	2.09	6.24	10.67	0.40	0.13	—	0.38	0.22	9.53	—
B	9.35	1.73	0.64	0.53	30.27	2.61	0.28	1.72	1.14	0.75	50.97	—
C	59.30	8.37	9.38	1.27	1.63	—	—	—	—	—	15.67	4.40

实验用还原煤为烟煤,其工业分析见表 3. 可知,煤粉中挥发分的质量分数较高为 34.86%,有利于不锈钢粉尘热压块自还原. 图 3 给出还原煤粉的 TG-DTA 曲线,其升温速率为 10℃/min. 由图可知,400℃后煤粉的热解反应大量发生.

1.2 实验方法

不锈钢粉尘热压块(CCSB)的制备工艺如图 4 所示. CCSB 是利用烟煤的黏结性,将烟煤和不

锈钢粉尘的 XRD 分析如图 1 所示. 结果表明: 不锈钢粉尘中 Fe 以 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCr₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 的形式存在,Cr 以 FeCr₂O₄ 的形式存在,Ni 以 NiO 与 NiFe₂O₄ 的形式存在. 另外,大量的 CaO 存在于不锈钢粉尘,其中一些以碳酸钙的形式存在. 实验用不锈钢粉尘 SEM 与 EDS 分析结果分别见图 2 和表 2. 可以看出,不锈钢粉尘粒径范围较大,任何粒度的粉尘都是细小粉尘颗粒聚合而成的. 白色球型颗粒(A 点)主要由 Fe,Cr,Mn 等重金属氧化物组成,烧结状态 B 点为高钙渣,不规则状态的灰色 C 点的 Ni 含量较高.

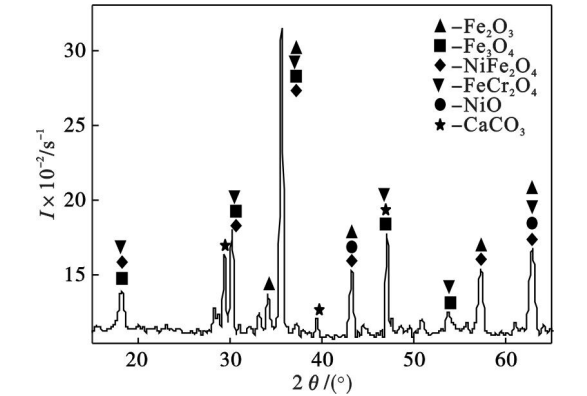


图 1 不锈钢粉尘的 X 射线衍射分析
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of stainless steel dust

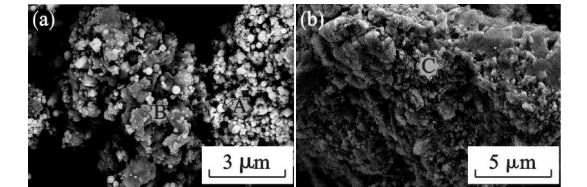


图 2 不锈钢粉尘的 SEM 分析
Fig. 2 SEM analysis of stainless steel dust

锈钢粉尘黏结成块,该工艺避免了黏结剂的使用,

表 3 还原烟煤工业分析及灰分化学分析(质量分数)						
Table 3 Proximate analysis of coal and chemical analysis of ash						
烟煤			灰分			
FC	Vdaf	Aad	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
57.87	34.86	7.24	5.19	70.09	22.79	1.01

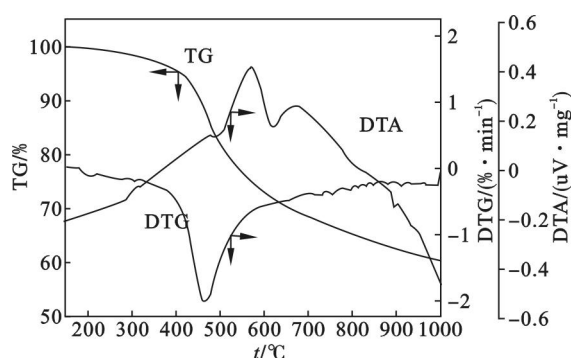


图3 还原烟煤的 TG 及 DTA 分析

Fig. 3 TG, DTA analysis of coal

利用烟煤的黏结性不仅改善热压块的物理性能, 还使热压块中煤粉和不锈钢粉尘接触更加充分, 具有低孔隙率和良好的热传导性. 在热压块中挥发分的有效利用使其具有良好的冶金性能, 有利于铬的还原. 将不锈钢粉尘和烟煤分别破碎筛分后, 按一定 x_c/x_o 均匀混合. 将混合的原料加热到一定温度, 然后在 35 MPa 压力下进行了热压成块, 维压时间为 1 min.

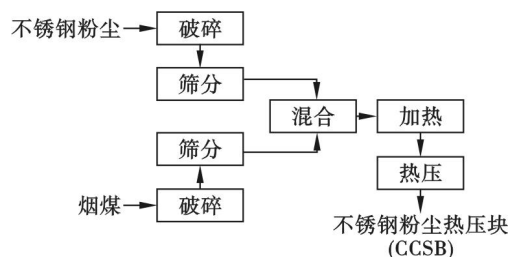


图4 不锈钢粉尘热压块制备工艺

Fig. 4 Preparation process of CCSB

一定温度条件下, 煤粉挥发分还原不锈钢粉尘实验和 CCSB 自还原实验在实验室高温炉中进行. 实验过程中使用氩气保护, 发热体采用 MoS_2 加热棒, 最高温度为 1 863 K. 实验通过 2 个热电偶和 PID 控制器控制炉温, 误差为 1 °C. 将装有样品的氧化镁坩埚放在石墨坩埚内, 将石墨坩埚置于高温炉中还原一定时间后置于氩气保护气中冷却至常温.

2 结果及讨论

2.1 热压温度对 CCSB 抗压强度的影响

一般来说, 影响热压块抗压强度的因素主要有热压温度、热压压力、维压时间、原料粒度、 x_c/x_o 等, 本课题组已进行了大量的相关研究^[8], 因此结合实验室前期研究结果, 本文重点考察了热压温度对 CCSB 抗压强度的影响. x_c/x_o 分别为 0.8 和 1.0

时, 热压温度对抗压强度的影响如图 5 所示.

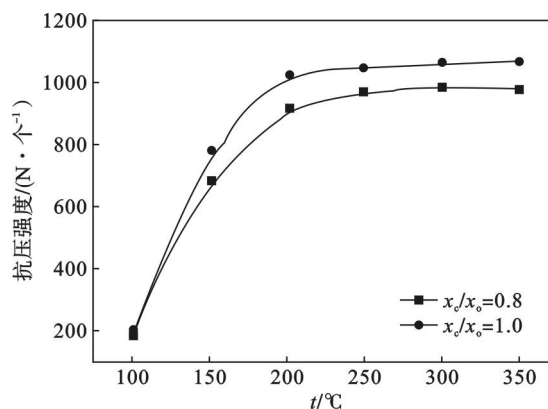


图5 热压温度对抗压强度的影响

Fig. 5 Effect of hot briquetting temperature on compressive strength

可以看出, 热压温度对 CCSB 抗压强度的影响比较显著, 在热压温度为 200 °C 时, 热压块的强度达到 900 N/个以上, 满足转底炉利用的要求, 继续增加热压温度, 抗压强度变化不大. 此外, 由图 3 可知, 实验用煤在 200 °C 以下几乎没有热解. 这意味着大量的挥发分仍然存在 CCSB, 有利于 CCSB 自还原. 因此, 热压块制备实验的热压温度确定为 200 °C.

2.2 烟煤中挥发分对不锈钢粉尘还原的影响

CCSB 直接进入高温区时, 金属氧化物不仅与 CCSB 中的固定碳发生反应, 同时也与挥发分发生还原反应, 即 CCSB 自还原过程中挥发分代替部分固定碳参加还原反应. 为了定量评价, 本文采用图 6 所示的实验方案进行挥发分影响实验. 坩埚 A 为还原煤粉, 坩埚 B 为不锈钢粉尘, x_c/x_o 为 1.0, 坩埚 C 中还原煤粉和不锈钢粉尘的质量分别等于坩埚 A 和 B. 将坩埚 A、B 和 C 分别置于高温炉还原一定时间后取出冷却至常温, 然后测定坩埚的质量变化记录数据为 Δm_A , Δm_B 和 Δm_C . 不锈钢粉尘的挥发分还原作用率:

$$P_{VR} = \frac{\Delta m_C - \Delta m_A - \Delta m_B}{m_B \cdot f_o} \quad (1)$$

式中: m_B 为坩埚 B 中不锈钢粉尘的质量, g; f_o 是不锈钢粉尘中可去除氧的比率. 假如煤中没有挥发分, CCSB 只被固定碳还原, 这时 x_c/x_o 表示为 x_{fc}/x_o . 那么, 有挥发分存在时, x_c/x_o 和 x_{fc}/x_o 之间的关系式为

$$x_c/x_o = \frac{x_{fc}/x_o}{1 + P_{VR}} \quad (2)$$

温度分别为 1 400 和 1 450 °C, 还原时间分别为 5, 10, 15, 20, 25 和 30 min 时, P_{VR} 值几乎没变化, 为 0.4. 由此结果可知, 在 1 400 和 1 450 °C 下,

煤的热解及还原反应迅速发生,挥发分的还原作用主要发生在实验的前 5 min, x_{Fe}/x_0 为 1.1 时对应于 x_c/x_0 为 0.8.

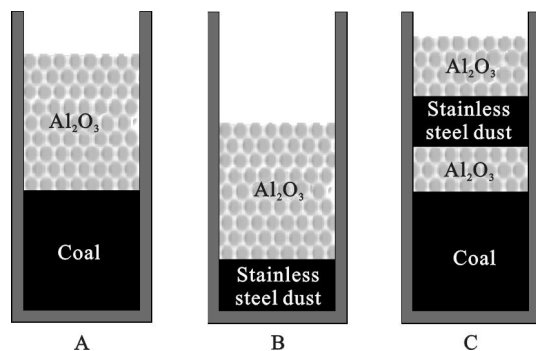


图6 挥发分还原作用率测定试样

Fig. 6 Specimens for evaluating reduction by volatile matter

2.3 温度对 CCSB 还原的影响

从热力学角度来看,镍氧化物比铁氧化物优先还原而铬氧化物较难还原.但是,由于 CCSB 自身的特点使得其中的铬可能会容易还原,另外,CCSB 自还原过程中,氧化铬、碳化铬和金属铬等存在于还原产物里,此产物里氧化铬、金属铬的定量分析非常难^[10].所以,本研究通过 XRD 分析了 CCSB 自还原过程中铬的还原.

还原温度分别为 800, 1 000, 1 200 和 1 450 °C 时,考察还原温度对 CCSB 还原的影响.当还原温度为 800, 1 000 和 1 200 °C 时,为保证还原反应充分进行,CCSB 的 x_c/x_0 和还原时间分别为 1.2, 2 h. 当还原温度为 1 450 °C 时,CCSB 的 x_c/x_0 和还原时间分别为 0.8, 20 min. 还原产物的 XRD 分析如图 7 所示.结果表明:在 800, 1 000 °C 条件下,还原产物有 FeCr_2O_4 , Fe, Fe - Ni, 而没有 Cr_2O_3 . 在 1 200 °C 下,有 FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 , 碳化铬和金属相也出现了. 在 1 450 °C 条件下,没有 FeCr_2O_4 和 Cr_2O_3 , 而有碳化铬和 Fe - Cr - Ni - C. 这意味着 CCSB 在 1 450 °C 条件下可能会充分还原. CCSB 自还原初期镍、铁通过挥发分可能会还原,还原末期难还原性物质铬通过碳溶液损失反应还原. 铬还原反应的气相平衡图如图 8 所示.

还原反应的吉布斯自由能采用 Factsage 6.4 进行计算. 由图 8 可知,当还原温度高于 1 050 °C 时, FeCr_2O_4 会还原为 Cr_2O_3 ; 在温度高于 1 145 °C 时 Cr_2O_3 会还原为 Cr_7C_3 , 而温度高于 1 254 °C 时会还原为 Cr. 此结果同上述的 XRD 分析与文献 [11] 的实验结果相符合. 另外, Cr_2O_3 可能会通过式(3)进行还原^[11].

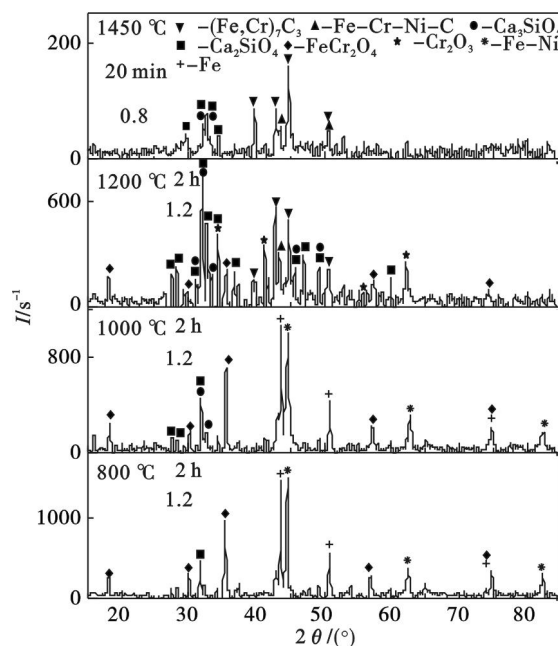


图7 不同温度下还原产物的 X 射线衍射分析

Fig. 7 XRD patterns of reduced products at different temperatures

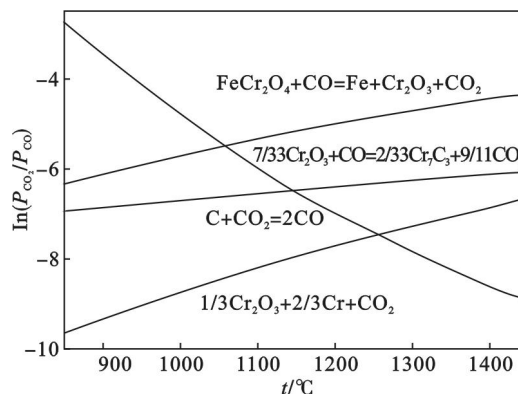
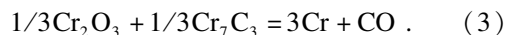


图8 不同温度下铬还原反应的气相平衡图

Fig. 8 Dependency of equilibrium atmosphere for reduction reactions of chromium oxide in CCSB



此反应的平衡常数与温度的关系如图 9 所示,图中曲线为反应式(3)的平衡曲线.

曲线以下区域是 Cr_2O_3 的还原区,因 $\Delta G < 0$. 反应式(3)的平衡常数可以表示为

$$K_p = a_{\text{Cr}}^3 \times P_{\text{CO}} \quad (4)$$

在 CCSB 自还原过程中,由于渣的碱度高,因此 Cr_2O_3 和 Cr_7C_3 不会变成液体,其活度等于 1. 还原出来的铬存在于液相,因先还原出来的铁、镍的渗碳而形成金属熔体. 所以金属熔体里铬的活度较低,尤其反应式(3)的平衡常数 K_p 与铬的活度 a_{Cr} 的立方成比例,即实际上 K_p' 非常小. 反应式(3)有利于 CCSB 自还原,过量碳不多也可以进行. 总之,由以上的研究可知,自还原过程中含铬

物质的物相转变顺序为 FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Cr_7C_3 ,

$[\text{Cr}]_{\text{Fe-Cr-Ni-C}}$. 铬的还原反应为

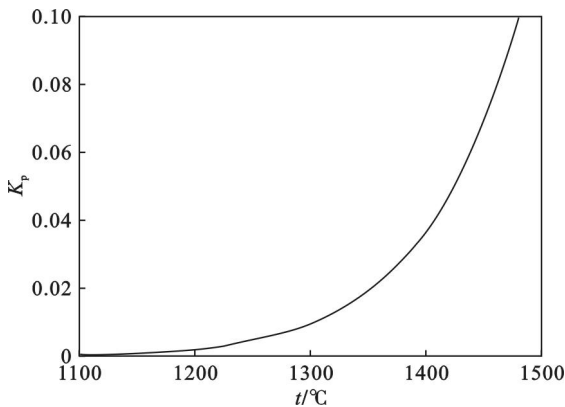
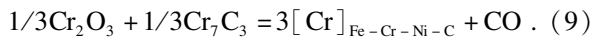
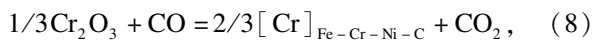
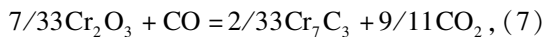
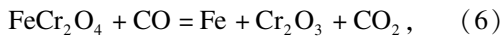
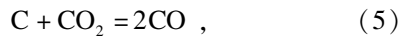


图 9 反应式(3)的平衡常数与温度的关系

Fig. 9 Relationship between K_p and temperature on Eq. 3

2.4 x_c/x_o 对 CCSB 还原的影响

还原温度为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$, x_c/x_o 为 $0.72, 0.8, 0.9$ 和 1.0 时,进一步考察了 x_c/x_o 对 CCSB 自还原的影响,如图 10 所示。

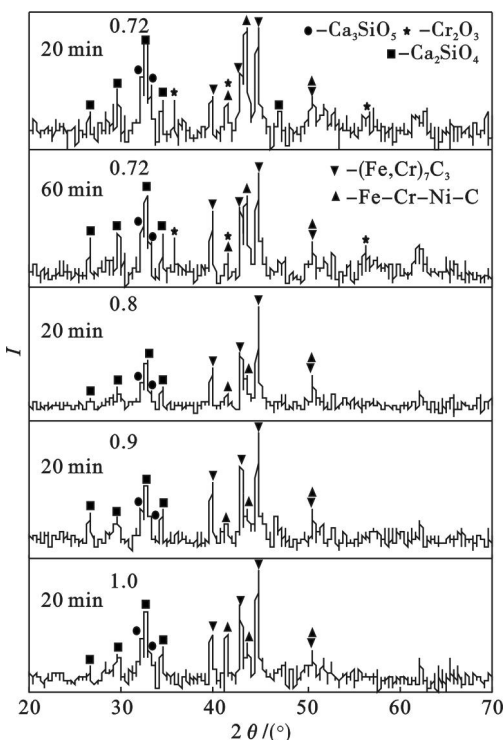


图 10 不同 x_c/x_o 的还原产物 X 射线衍射分析
Fig. 10 XRD patterns of reduced products with different x_c/x_o

根据式(3),在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下, x_c/x_o 为 $0.72, 0.8, 0.9$ 和 1.0 分别对应于 x_{Fe}/x_o 为 $1.0, 1.12, 1.26$ 和 1.4 。

$1450\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min 时, x_c/x_o 为 0.72 时,不锈钢粉尘热压块不能完全还原;当 x_c/x_o 大于 0.8 时,不锈钢粉尘热压块能完全还原。当 x_c/x_o 为 0.72 时,还原产物中存在 Cr_2O_3 ,此时 CCSB 未完全还原。当 x_c/x_o 为 $0.8, 0.9$ 和 1.0 时, Cr_2O_3 消失,由此可知,当 x_c/x_o 超过 0.8 时,CCSB 在 $1450\text{ }^\circ\text{C}, 20\text{ min}$ 条件下几乎完全还原。另外,因 CCSB 碱度较高,还原产物中有 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 存在。根据 CCSB 组成计算, x_c/x_o 为 0.8 和 1.0 时,CCSB 还原后渣的碱度分别为 2.93 和 2.8 。所以,渣在 CCSB 自还原过程中不会变成液相,有利于 CCSB 的自还原。

3 结 论

1) 当热压温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,不锈钢粉尘热压块的抗压强度较高达到 900 N/个 ,该强度满足转底炉利用的要求。

2) 当还原温度达到 1400 和 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,煤粉中的挥发分会代替 40% 的固定碳参加反应。随着温度变化还原产物中产生的铬化合物不同,自还原过程中含铬物质的物相转变顺序为 $\text{FeCr}_2\text{O}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_7\text{C}_3, [\text{Cr}]_{\text{Fe-Cr-Ni-C}}$ 。

3) $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min 时, x_c/x_o 为 0.72 时,不锈钢粉尘热压块不能完全还原,当 x_c/x_o 大于 0.8 时,不锈钢粉尘热压块能完全还原。

参考文献:

- [1] Geldenhuis J M A, Horne A W. Recovery of valuables and stabilization of chromium (VI) in stainless steel flue dust fines[C]// Steelmaking Conference Proceedings. Nashville, 2002:661-667.
- [2] Nolasco-Sobrinho P J, Espinosa D C R. Characterization of dusts and sludge generated during stainless steel production in Brazilian industries [J]. Ironmaking Steelmaking, 2003, 30 (1):11-17.
- [3] Sofilić T I, Rastovcan-Mioc A, Cerjan-Stefanović S, et al. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 109 (1):59-70.
- [4] Homeward R, Munson W, Schreyer D. Processing EAF dusts and other nickel-chromium waste materials pyrometallurgically at INMETCO [J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1992, 9 (3):169-173.
- [5] Money K, Hanewald R, Bleakney R. Processing steel wastes pyrometallurgically at Inmetco [C]//The 4th International Symposium on Recycling of Metals and Engineered

- Materials. Warrendale,2000;397-408.
- [6] Joyner K E. FASTMET/FASTMELT; the final steps in waste recovery[J]. *Revue de Metallurgies*, 2000, 97(4): 461-469.
- [7] Vambuler C B V, Lemperle M, Rachner H. Recovery of chromium and nickel from waste materials using the OxyCup process [C]// *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineracao*. Sao paulo, 2010;364-373.
- [8] 储满生,柳政根. 铁矿热压含碳球团矿制备及其应用技术[M]. 北京:科学出版社,2012;1-328.
(Chu Man-sheng, Liu Zheng-gen. Preparation and application technology of carbon composite iron ore hot briquette[M]. Beijing: Science Press, 2012;1-328.)
- [9] Ahmed H M, Viswanathan N, Bjorkman B. Composite pellets—a potential raw material for iron-making[J]. *Steel Research International*, 2014, 85(3): 293-306.
- [10] Kapure G U, Rao C B, Tathavadkar V D, et al. Direct reduction of low grade chromite overburden for recovery of metals[J]. *Ironmaking Steelmaking*, 2011, 38(8): 590-596.
- [11] Tomoyuki M, Jian Y, Mamoru K. Mechanism of carbothermic reduction of chromium oxide[J]. *ISIJ International*, 2007, 47(10): 1387-1393.

(上接第489页)

- [4] Morgan G J. Mohan matthen and christopherstephens; handbook of the philosophy of science; philosophy of biology [J]. *Philosophy of Science*, 2008, 4;585-603.
- [5] Barabási A L, Albert R. Emergence of scaling in random networks[J]. *Science*, 1999, 286(5439): 509-512.
- [6] Holmegren A J. A framework for vulnerability assessment of electric power systems [C]// *Critical Infrastructure*. Heidelberg, 2007;31-55.
- [7] Lewis T G. Network science; theory and applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 2009;124-137.
- [8] 谭跃进,吴俊. 网络结构熵及其在非标度网络中的应用[J]. *系统工程理论与实践*, 2004, 24(6): 1-3.
(Tan Yue-jin, Wu Jun. Network structure entropy and its application to scale-free networks[J]. *Systems Engineering-Theory & Practice*, 2004, 24(6): 1-3.)
- [9] 罗鹏,李永立,吴冲. 利用网络结构熵研究复杂网络的演化规律[J]. *复杂系统与复杂性科学*, 2013, 10(4): 62-68.
(Luo Peng, Li Yong-li, Wu Chong. Complex networks evolution research using the network structure entropy[J]. *Complex Systems and Complexity Science*, 2013, 10(4): 62-68.)
- [10] Zhang C Q, Bruno Q, Zhou S. Phase changes in the evolution of the IPv4 and IPv6 AS-level Internet topologies [J]. *Computer Communications*, 2011, 34(5): 649-657.
- [11] Leskovec J, Kleinberg J, Faloutsos C. Graphs over time: densification laws, shrinking diameters and possible explanations [C]// *Proceedings of the Eleventh ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery in Data Mining*. New York, 2005;177-187.
- [12] 赵海,刘怡文,艾均,等. IP级拓扑新生与消亡节点的特征[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(9): 1232-1235.
(Zhao Hai, Liu Yi-wen, Ai Jun, et al. Characteristics of birth and death nodes with IP-level topology [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(9): 1232-1235.)
- [13] Newman M E J. Newman networks; an introduction [M]. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [14] Albert R, Barabási A L. Statistical mechanics of complex networks[J]. *Review of Modern Physics*, 2002, 74(1): 47-97.