DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.03.018

不锈钢渣处理现状及未来展望

邵立志
(南钢炼铁事业部燃料供应厂 南京金江冶金炉料有限公司,江苏 南京 210000)

摘　要:目前世界不锈钢产业迅猛发展,不锈钢企业生产所带来的大量不锈钢渣亟待处理,是当前世界面临的一项重要难题。论述了我国不锈钢工业所面临的问题以及未来发展趋势,描述了不锈钢渣的矿相组成、存在状态和浸出过程,总结了目前世界处理不锈钢渣的工艺现状,并对未来不锈钢渣制材工艺思路提供依据。

关键词:不锈钢渣;矿相组成;镁铬尖晶石;固化制材;浸出特性

中图分类号:TF703.6　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)03-0234-05

Current Status and Future Prospects of Stainless Steel Slag Treatment

SHAO Lizhi
(Fuel Supply Plant of NISCO, Nanjing Jinjiang Metallurgical Furnace Charge Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

Abstract: At present, with the rapid development of stainless steel industry in the world, a large number of stainless steel slag produced by stainless steel enterprises need to be dealt with urgently, which is an important challenge current. The problems faced stainless steel industry of China and its future development trend were discussed, and the mineral phase composition, existence state and leaching process of stainless steel slag were analyzed in detail. The present situation of processing stainless steel slag was summarized, and the future processing ideas of stainless steel slag were prospected.

Key words: stainless steel slag; mineral phase composition; magnesium chromium spinel; made material; leaching process

不锈钢生产过程产生了大量的含铬固体废弃物，其中含有宝贵的有价金属如 Fe、Cr、Ni、Mn 等。对这些含铬固体废弃物的随意堆弃和填埋不仅造成资源的浪费,而且还会导致严重的重金属污染问题。随着我国不锈钢产业的快速发展,固废的资源化利用以及工艺流程的绿色环保化已经替代合金成本成为制约不锈钢产业发展的又一瓶颈。因此,探索一种固废种类适应力强、金属收得率高、处理能力大且高环保的处理工艺迫在眉睫。

作为一种处理不锈钢渣、粉尘、轧钢铁皮、含铬污泥等含铬固废的有效手段,熔融改质技术是在高温下通过添加 Al_2O_3、MgO、TiO_2 等改质剂，将固废中的 FeO_x,Cr_2O_3 等固定在稳定相中。研究表明,尖晶石为最有效的固定 Cr 元素的矿相。熔融改质工艺的稳定运行不仅可以改善并提升不锈钢产业铬资源的利用效率,而且可以为不锈钢渣制备无机非金属材料乃至铬的稳定固封无毒化奠定基础。截止目前，关于不锈钢渣的研究已经开展了很多工作，而关于不锈钢渣中铬污染产生原因的相关研究较少,且熔融改质过程中铬在尖晶石相中的富集行为,改质剂对尖晶石形成的影响机制及改质后渣中铬的溶出行为等均不明确。此外,为了强化铬元素的稳定性和促进铬的资源化，研究铬富集相的生长行为也尤为重要。

本文作者围绕不锈钢渣当前面临的问题，提出了一种能快速消解不锈钢渣，且能实现不锈钢渣解毒的工艺思路，即利用不锈钢渣制备建筑材料–铸石。铸石的制备工艺路线简单,处理成本较低,可大量利用不锈钢渣尘泥，钢厂内部可直接高温熔融改质制得。值得注意的是,其中重金属元素 Cr 的固化效果、铸石材料的力学性能以及如何实现降本增效等问题,是未来不锈钢渣研究的重点问题,铸石、水泥微粉等材料的制备也是未来不锈钢企业的重点发展方向。

1　中国不锈钢工业面临的问题及发展趋势

近年来,随着我国对特钢需求量的上升,我国不锈钢企业数量与不锈钢产量也在持续增加,到 2018 年,我国不锈钢年产量已近 2 500 万 t。其中不锈钢渣约占钢产量的 30%,2018 年我国不锈钢渣已达

收稿日期:2020-10-08

作者简介:邵立志(1991—),江苏南京人,本科,助理工程师. 主要从事焦炉工艺和生产方面的工作.
电话:15951632127,E-mail:edison121@126.com

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

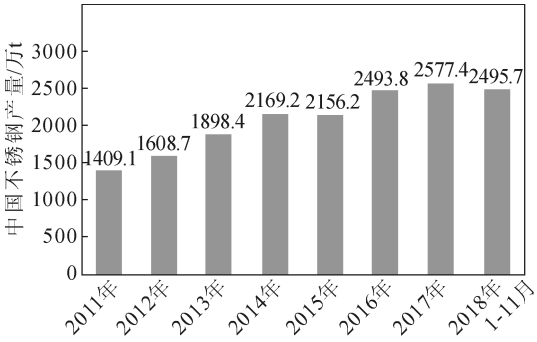

图 1 近九年中国不锈钢产量走势

Fig.1 Stainless steel production trend of China in the past nine years

750 万 t。目前我国钢渣排放量巨大,且使用效率普遍偏低,不锈钢渣主要以堆放的方式填埋于渣场,不仅占用了大量土地,同时造成严重的资源浪费和环境危害。建设生态文明是中华民族永续发展的千年大计。钢铁行业作为传统的能耗大户,是我国工业节能减排的重点行业。因此,如何实现钢渣资源可循环利用是目前世界范围内都在为之努力的目标。

不锈钢渣是不锈钢冶炼过程中产生的副产物。我国每年产生约 180 万 t 不锈钢渣,其中铬含量约 9 540 t。含 Cr 渣一旦堆积在垃圾填埋场,在雨水的长期作用下 Cr^{3+} 易于被氧化为 Cr^{6+}。Cr^{6+} 含有剧毒,且易于扩散传播,被认为是呼吸道致癌物,可通过食物链对人类构成严重威胁。

2018 年国家已明确将铬铁生产中产生的含 Cr 粉尘、不锈钢企业的含 Cr 酸洗污泥等列为危险固体废弃物,不允许出厂。这使得在企业内部实现各类含 Cr 固废 / 危废的循环利用和环境零排放迫在眉睫。另一方面,我国又是铬矿资源紧缺的国家,为了维持不锈钢等材料生产,我国铬矿对外依存度高达 98%,几乎全部依靠进口,消费量占世界 1/3。表 1 为不锈钢渣中各类金属元素含量。

可见,不锈钢渣中含有相当可观的 Cr 资源,除此之外如铬盐以及电镀等化工行业产生的大量含 Cr 固废中,铬含量也较高。为了促进 Cr 资源的循环利用,同时也是为了彻底解决固废中 Cr 离子潜在的环境危害,开发含 Cr 固废的资源化综合利用技术、实现 Cr 元素零排放势在必行。

2 不锈钢渣处理方法及工艺现状

2.1 不锈钢渣处理方法

现阶段处理不锈钢渣的方法主要有:干法还原法、湿法处理法以及熔融改质固化处理法。

干法还原法即在高温熔融不锈钢渣中直接添加还原剂,利用高温余热将渣中 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 甚至 Cr 金属。依据还原剂种类可分为高温碳还原法[1-2]和高温硅铁还原法[3]。此方法可充分利用渣中余热,工艺相对简单,但还原效果受渣中元素成分和矿相组成影响,解毒效果不稳定,难以控制渣的还原终点 Cr 的含量。

湿法处理法是将不锈钢渣在酸性或碱性溶液中进行消解,使渣中 Cr 转移到水溶液中;然后添加还原剂($FeSO_4$、Na_2S)将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+},并以含 Cr 沉淀物形式析出;最后将进行煅烧得到目标产品。通过此方法,废弃钢渣中的 Cr 元素得到充分回收利用,减少了钢渣对环境的污染。但 AOD 渣中 Cr 元素的含量较少,还原 Cr 元素的价值不高,并且湿法处理会排放大量废水,形成二次污染,不是处理不锈钢渣的主流方法。

熔融改质固化处理法即利用稳定化合物来固定有害元素,主要是通过添加其他金属氧化物(固化剂)调整熔渣成分,形成稳定的化学键和晶体结构,将有害组分封存在惰性稳定基材中。根据固化剂的不同,可将固化法分为水泥固化、微晶玻璃固化、石灰固化、化学试剂固化等。水泥固化即利用无机酸或 $FeSO_4$ 首先将不锈钢渣中的 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+},再加入一定量的水泥熟料后加水搅拌凝固,Cr 会形成具有稳定化学键和晶体结构的化合物[4-9]。玻璃固化是将不锈钢渣在还原气氛下进行复杂的热处理后,Cr 元素与熔渣中部分元素(如 Mg、Al、Fe 等)可形成具有稳定化学键和晶体结构的尖晶石相,使 Cr 元素被固化封存的同时又能得到性能优异的微晶玻璃。此方法解毒效果优异、成本低、附加值高等优点,但是实际的不锈钢渣中含有大量金属颗粒,不易处理且工艺复杂。

2.2 不锈钢渣处理工艺现状

熔融还原法工艺处理不锈钢固废被广泛应用于

表 1 不锈钢渣的化学组成 w(%)

Tab.1 The chemical composition of stainless steel slag

钢渣种类	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P	S	MnO	NiO	Cr_2O_3
电炉渣	余量	7.67	28.6	4.83	3.57	0.02	0.82	0.21	1.35	4.73
AOD 渣	余量	4.68	26.5	1.54	0.28	0.01	0.09	0.47	0.75	0.43
转炉渣	余量	8.03	27.3	2.59	1.30	0.02	0.08	0.59	2.73	0.53
LF 渣	余量	4.20	20.3	2.09	0.35	0.07	1.72	0.81	0.01	0.26

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

大部分不锈钢厂家,目的是使渣中的重金属元素如Cr、Ni、Fe等得到充分回收利用。典型不锈钢渣熔融还原工艺流程如图2所示。

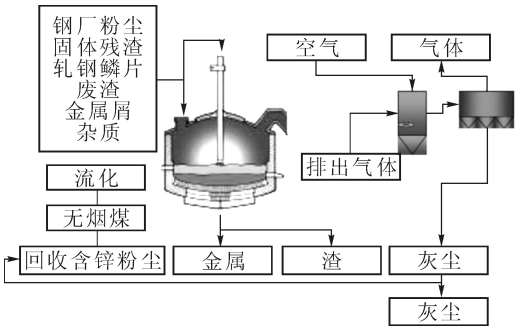

图2 不锈钢厂废物处理的典型工艺流程
Fig.2 Typical process flow of waste treatment in stainless steel plant

世界上已经工业化的处理不锈钢工业固废的工艺包括:美国的INMETCO工艺[10],日本川崎制铁公司的STAR工艺[11],瑞典提出的基于IPBM(In-plant Byproduct Melting Process)概念的固废处理工艺[12]。IMETCO工艺分别采用回转炉和电炉完成原料的预还原与熔化,该技术分为原料加工阶段、预还原阶段和熔融铸造加工阶段等三个阶段。在预还原阶段,Fe、Ni回收率分别为80%和95%,进入熔融铸造阶段后在电炉中Cr完成还原过程。IMETCO工艺流程如图3所示。

日本川崎制铁公司开发了一种利用竖炉回收铬和镍粉尘的方法,即STAR工艺。此工艺主要用于处理不锈钢粉尘,不锈钢粉尘无需制粒即可直接作为原料吹入炉内,通过炉内焦炭的充分燃烧产生高温

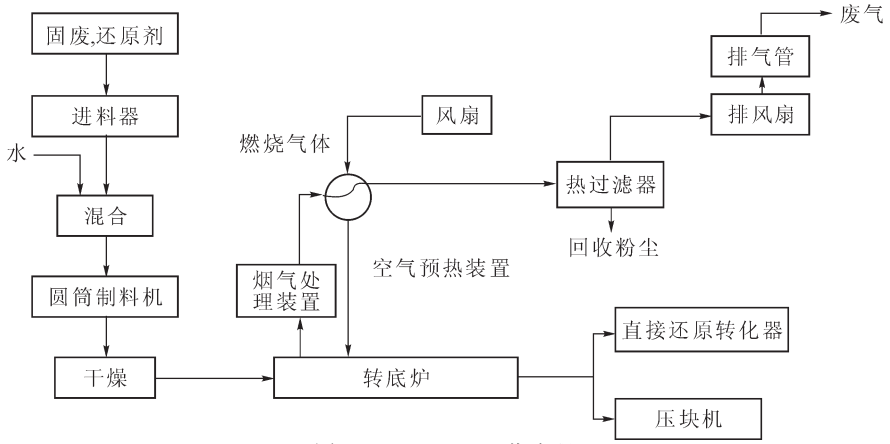

图3 INMETCO工艺流程
Fig.3 INMETCO process

和还原性气氛将粉尘中的合金元素充分还原并进入炉膛;金属合金可以用作返回炼钢过程的原料,易挥发金属如Zn从炉顶排除,金属的总回收率可高达98%。STAR工艺流程如图4所示。

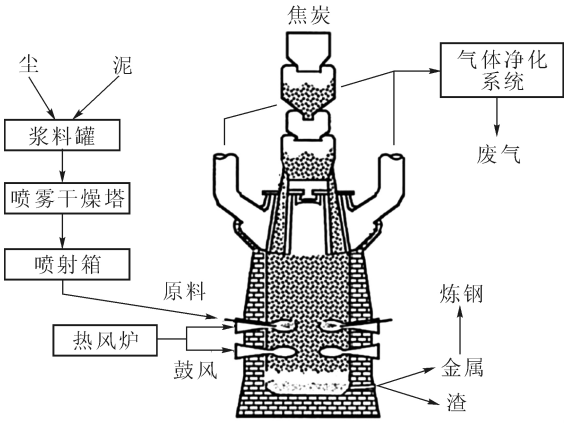

图4 STAR工艺流程
Fig.4 STAR process

瑞典提出的基于IPBM概念的熔炼工艺的主要目的是处理企业内部的各种固体废弃物。其主要核心思路是:首先利用直流电弧炉产生等离子与C质还原剂在高温下进行充分混合,再对钢渣、高炉渣、电炉灰、轧钢铁皮和有害耐火材料等进行成分还原,最后得到一系列富含Fe、Mn、V、Cr的合金,可直接作为炼钢的合金元素添加剂。此外易挥发金属ZnO也被回收。经深度还原后的残余钢渣具有良好的环境兼容性和较高的强度,可作为炼钢脱硫剂、建筑材料粘结剂和制备人工石材等。此方法可有效处理包括不锈钢渣在内的其他固体废弃物,应用范围广,还原处理后的产品丰富多样。IPMB概念的固废处理工艺如图5所示。

3 不锈钢渣的基本性质

3.1 不锈钢渣的矿相组成

不锈钢渣的基本矿物属性、化学成分及重金属元素的溶出是目前冶金工作者最为关心的问题,也是关乎不锈钢渣资源化利用的重要依据。不锈钢渣主要分为EAF渣和AOD渣两种,分别来自不锈钢冶炼过程中的EAF炉和AOD炉。大多数不锈钢渣为碱性渣,碱度为1.3~4.0,不锈钢渣中的主要元素

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

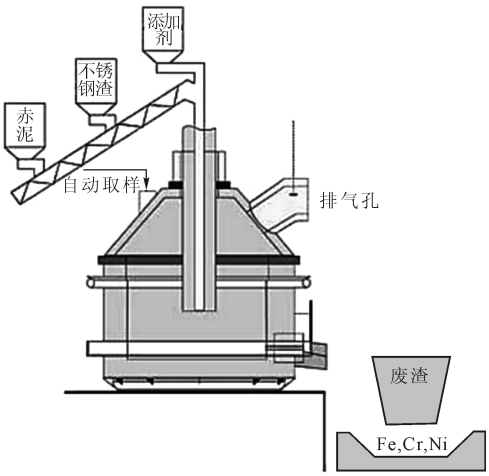

图 5 基于 IPMB 概念的固废处理工艺
Fig.5 Solid waste treatment process based on IPMB concept

为 Ca、Mg、Si,另外还有 Al、Fe、O 和 Cr 元素。不锈钢渣与其它冶金渣之间最大的区别就是不锈钢渣中含有 Cr 元素。不锈钢渣的矿物组成如表 2 所示。

表2 不锈钢渣的矿相组成
Tab.2 Mineral phase of stainless steel slag

钢渣种类	主要矿物	次要矿物
EAF 渣	硅酸二钙、钙镁硅石	尖晶石固溶体、RO 相及玻璃质、金属矿物
AOD 渣	硅酸二钙	方解石、尖晶石、玻璃质及枪晶石

AOD 渣的主要物相为硅酸二钙、镁硅钙石、辉石、硅钙石及少量的尖晶石、磁铁矿以及微量的富氏体、玻璃相、RO 相和铁酸钙[13]。王伟[14]研究了不锈钢渣中铬的赋存状态以及高温改性与添加 B_2O_3 改性后铬的富集行为。结果表明：不锈钢合成渣中铬主要以分散态形式存在于基质相中；添加 B_2O_3 改性后,铬的富集度达到 81.90%,绝大部分铬富集到尖晶石相中。操龙虎[15]采用热力学软件 FactSage6.2 研究了不锈钢渣凝固过程中的物相转变规律。结果表明：降低碱度并增加 Al_2O_3 含量均能降低硅酸二钙的析出温度,抑制硅酸二钙的产生,并促进黄长石相的生成,有利于固 Cr,从而达到解毒目的。

3.2 不锈钢渣中铬的存在状态

不锈钢渣中铬元素主要的存在形式有铬的氧化物（Cr_2O_3）、镁铬尖晶石（$MgCr_2O_4$）、钙酸亚铬（$CaCr_2O_4$）、钙酸铬 $CaCrO_4$、石榴石（$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$）等。其中 $MgCr_2O_4$ 最为稳定,抗氧化性能力很强,能够承受酸碱的侵蚀,成为固铬的最理想矿相。在强氧化性高碱度条件下或长期堆放过程中,不锈钢渣中铬元素易被氧化成 Cr^{6+},其主要存在形式为 $CaCrO_4$。

根据氧分压和熔渣成分的不同,含 Cr 熔渣在高温熔融状态下,Cr 基本上以 Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 的形式存在。在 $CaO\text{-}SiO_2\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}FeO\text{-}CrO_x$ 熔渣体系基础上,选择 $PO_2=2.1\times10^4$ Pa,$PO_2=1$ Pa, $PO_2=10^{-4}$ Pa 和 $PO_2=10^{-10}$ Pa 四种气氛分别计算 Cr^{2+}/Cr^{3+} 含量,分析高温熔渣中 Cr 元素价态的变化规律,为矿相调控做理论基础。3 种价态的转变反应方程式如式(1)~(3)。

$$Cr+[O]=Cr^{2+}+O^{2-} \quad (1)$$

$$2Cr^{2+}+[O]=2Cr^{3+}+O^{2-} \quad (2)$$

$$2Cr^{3+}+3[O]=2Cr^{6+}+3O^{2-} \quad (3)$$

在低 PO_2 条件下,反应中的[O]含量少,反应(2)的平衡向左移动,熔渣中 Cr^{3+} 还原成 Cr^{2+} 的趋势增强,即渣中 Cr^{2+} 较多;在高 PO_2 条件下,反应中[O]含量高,Cr^{3+} 会氧化成 Cr^{6+}。所以计算出合理的 PO_2 条件尤为重要。

在 $CaO\text{-}SiO_2\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}FeO\text{-}CrO_x$ 基熔渣体系上,存在能与 Cr^{3+} 结合并生成稳定物相的物质有 FeO、MgO、CaO 以及 Al_2O_3,其反应方程式如式(4)~(7),这些反应的吉布斯自由能变化趋势如图 6 所示。

$$[FeO]+[Cr_2O_3]=FeCr_2O_4(s) \quad (4)$$

$$[CaO]+[Cr_2O_3]=CaCr_2O_4(s) \quad (5)$$

$$[MgO]+[Cr_2O_3]=MgCr_2O_4(s) \quad (6)$$

$$[MgO]+[Al_2O_3]=MgAl_2O_4(s) \quad (7)$$

由图 6 可知,在高温熔融状态下,各氧化物中能与熔融 Cr_2O_3 形成的最稳定物相为 $MgCr_2O_4$。

3.3 不锈钢渣中铬的浸出行为

一般情况下，不锈钢渣中的铬主要赋存于稳定

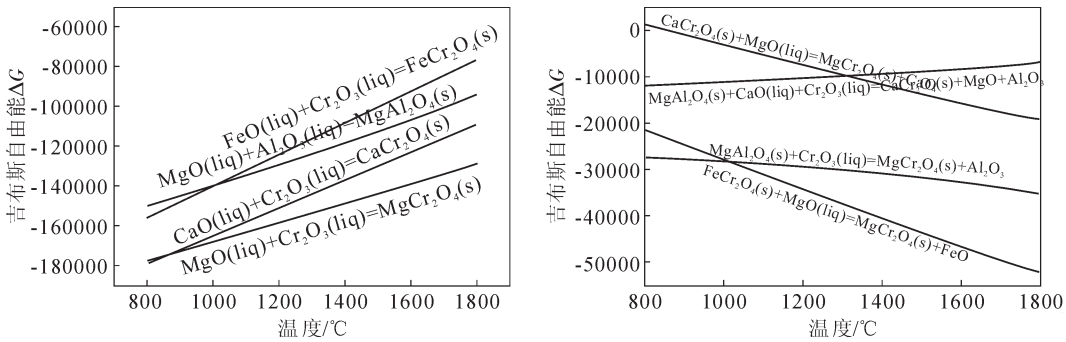

图 6 各反应吉布斯自由能变化
Fig.6 Gibbs free energy change of each reaction

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的尖晶石相中,其在酸性和碱性条件下不易溶解。由于不锈钢渣的非平衡冷却，铬可以存在于多种物相中。根据不锈钢渣中各类矿相的溶解特征,一般将其分为两类:第一类为水溶性物相,如果铬赋存在这类物相中,就会在水溶液中发生浸出,并在自然条件下发生氧化而产生 Cr^{6+},危害人体的健康。第二类为稳定性物相,这类物相在水溶液中不易发生溶解。

水溶性物相主要包括硅酸二钙相 (Ca_2SiO_4)、蔷薇辉石相($Ca_3MgSi_2O_8$)、黄长石相($Ca_2MgSi_2O_7$) 等，而稳定性物相为尖晶石相等。Samada 等人[16]研究了不锈钢渣在海水中的溶出行为，认为纯尖晶石相非常稳定,基本不发生铬的溶出;当尖晶石相固溶少量硅酸二钙,铬的溶出量会大幅增加,也使得不锈钢渣的危害性增大。而当矿相主要为硅酸二钙固溶少量的镁铬尖晶石时,铬的溶出量远高于尖晶石。所以虽然水溶性物相中固溶了极少量的铬，但铬的溶出量也达到了很高的值。而尖晶石相中固溶少量的杂质元素也会使其结构稳定性下降,增加铬的溶量。因此,降低水溶性相铬的质量分数、提高尖晶石结构稳定性、减少杂质元素的掺入是降低铬溶出风险的重要措施。

4 未来展望

如上所述，熔融改质处理工艺制材是实现不锈钢渣无害化处理的一种有效手段,其操作方法简单,不产生二次污染。目前在熔融改质工艺路线上,仍存在很多未解决的问题,使得其生产成本较高,生产流程不顺等。目前我国仍不能大面积进行该工艺路线的投产,而大多不锈钢厂仍然采用填埋法、热闷法处理钢渣,使得钢渣不能发挥其应有的价值。

利用不锈钢渣制备工艺简单、性能优异的铸石、人工石材是当今处理不绣钢渣的一种思路。具体工艺如下:利用钢渣的高温余热,对其进行调质处理,调整钢渣的碱度、体系成分比例等,并在一定温度下进行等温退火处理，使目标矿相在当前温度下充分结晶形核长大。辉石相具有优异的力学性能,以辉石相为主晶相,镁铬尖晶石成为异质形核点,将 Cr 完全固化封存在尖晶石中使其无法浸出，既实现了材料的力学性能,又保证了材料的安全性,是处理不锈钢渣实现无害化的思路之一。

另外,水泥微粉等能用来大量生产水泥,目前主流工艺是采用高炉渣制作水泥微分，但利用存在重金属元素的不锈钢钢渣制备水泥微粉的报道几乎为零。制作水泥微粉能快速大量的消解不锈钢渣,能为钢厂带来不菲的收益且实现钢渣资源化利用的目标。但在此之前,需要掌握不锈钢渣的基础物性、矿相演变规律、固溶度参数、结晶形核动力学问题和 Cr 浸出规律等基础数据。且对于熔渣基础物性的预测模型也是目前急需掌握的数据。

综上所述,我国仍然欠缺对于不锈钢渣制材基础数据,所以这也是科研工作者需要努力的方向和课题,同时也是钢厂需要考虑与高校和研究院合作的契机。期望本文能为科研工作者和钢厂工作者提供有益启发。

参考文献:

[1] HUGHES K, MEEK M E, Seed L J, et al. Chromium and its compounds: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada [J]. Journal of Environmental Science & Health Part C, 1994, 12(2): 237-255.

[2] SHI Y, DU X, MENG Q, et al. Reaction process of chromium slag reduced by industrial waste in solid phase [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2007, 14(1): 12-15.

[3] ADAMCZYK B, BRENNEIS R, ADAM C, et al. Recovery of Chromium from AOD-Converter Slags[J]. Steel Research International, 2010, 81(12): 1078-1083.

[4] DIRK M, KUEHNN M. Chrome Immobilisation in EAF-slags from high-alloy Steelmaking: Tests at FehS-Institute and development of an operational slag treatment process [A], Proceedings of the 1st International Slag Valorisation Symposium [C], Leuven, 2009, 101-110.

[5] 谷军. 铬渣解毒及其固化[D]. 重庆: 重庆大学, 2006.

[6] DUCHESNE J, LLFOREST G. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders [J], Cement and Concrete Research, 2004, 34(7): 1173-1177.

[7] 韩怀芬,黄玉柱,金漫彤. 铬渣的固化 / 稳定化研究[J]. 环境污染与防治,2002,24(4): 199-200.

[8] 席耀忠. 铬在硅酸盐水泥中的固化机理 [J]. 中国建筑材料科学研究院学报,1990,2(4): 15-21.

[9] 郭军. 铬渣解毒及其固化的研究[D]. 沈阳: 东北大学,2008.

[10] MONEY K L, HANEWALD R H, BLEAKNEY R R. Processing steel waste pyrometallurgically at INMETCO[C]//4th International Symposium: Recycling of Metals and Engineered Materials, 2000: 397-408.

[11] HARA Y, ISHIWATA N, ITAYA H, et al. Smelting reduction process with a coke packed bed for steelmaking dust recycling[J]. ISIJ International, 2000, 40(3): 231-237.

[12] YE G, BURSTÖM E, KUHN M, et al. Reduction of steel-making slags for recovery of valuable metals and oxide materials[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2010, 32(1): 7-14.

[13] 王亚军，李俊国，郑娜. AOD 不锈钢渣矿相组成及其显微形貌[J]. 钢铁钒钛,2013(4):73-77.

[14] 王伟,廖伟,武杏荣,等. 不锈钢渣中铬的赋存状态与铬的富集行为研究[J]. 矿产综合利用,2012(3):42-45.

[15] 操龙虎,封胜克,刘承军,等. 不锈钢渣凝固过程中物相转变的热力学分析[J]. 东北大学学报:自然科学版,2014(35):1741.

[16] SAMADA Y, MIKI T, HINO M. Prevention of chromium elution from stainless steel slag into seawater [J], ISIJ International, 2011, 51(5): 728-731.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net