



不锈钢尘泥球团预还原-熔炼 回收有价金属

陈青月, 潘建, 朱德庆, 郭正启, 杨聪聪, 丑建磊

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 不锈钢行业每年会产生大量的不锈钢尘泥, 其中含有Fe、Cr、Ni等有价元素。目前不锈钢尘泥常用的处理方法如简单填埋和堆存, 存在处理不完全、易产生二次污染、处理成本高等问题。本文提出了一种以球团预还原-熔炼来综合利用不锈钢酸洗污泥、除尘灰、氧化铁皮的新工艺。结果表明: 不锈钢尘泥球团在预还原温度1250 °C, 预还原时间80 min, C、Fe质量比为1.5, 内配炭量2%的条件下还原时, 所得预还原球团抗压强度为685 N, 金属化率为82.84%。该预还原球团在配焦量为8%和温度1625 °C下熔炼20 min, 得到铬铁合金中Fe、Cr、Ni含量分别为66.90%、20.28%和0.96%, 回收率分别为97.62%、97.91%、96.45%。该工艺可以高效地回收不锈钢尘泥中的有价金属, 获得的铬铁合金可作为200系、300系不锈钢冶炼的炉料。

关键词: 不锈钢尘泥; 球团; 预还原; 熔炼; 铬铁合金

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2726-15

中图分类号: TF632

文献标志码: A

引文格式: 陈青月, 潘建, 朱德庆, 等. 不锈钢尘泥球团预还原-熔炼回收有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2726-2740. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42213

CHEN Qing-yue, PAN Jian, ZHU De-qing, et al. Recovery of valuable metals from stainless steel dust and sludge pellets by pre-reduction-smelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2726-2740. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42213

不锈钢以其优异的耐腐蚀性而著称, 已广泛用于化学、医疗、工业等领域^[1]。根据中国特钢企业协会不锈钢分会的统计, 2020年中国不锈钢粗钢产量为3013.9万t, 占全球不锈钢粗钢产量的59.22%。不锈钢在冷轧过程中进行的酸洗工艺一般包括: 1) 由硫酸酸洗或电解硫酸钠。2) 在硝酸和氢氟酸的混合溶液中进行化学酸洗。酸洗后得到中性盐废水和混酸废水, 经化学沉淀后产生大量酸洗污泥, 此外, 还与不锈钢冶炼过程中由各种除尘设备收集得到的除尘灰、热轧时产生的氧化铁皮, 共同组成了不锈钢尘泥^[2-4]。据估算, 中国不锈钢产

业每年产生大约200万t不锈钢尘泥^[5]。不锈钢酸洗污泥(Stainless steel pickling sludge, SSPS)、除尘灰和氧化铁皮均含有Cr⁶⁺等有害物质, 对土壤有较大的毒害性^[6-10], 因而SSPS和不锈钢粉尘被中华人民共和国生态环境部归类为具有高毒性和高腐蚀性的危险废物^[11-12]。若仅通过简单的填埋或堆存进行处理, 不仅占据大量的土地, 还会产生污染危害^[4, 13]。但不锈钢尘泥通常也包含大量的有价金属元素, 如Fe、Cr和Ni^[14-15], 具有较高的回收利用价值, 对其资源化利用可在一定程度上缓解我国Fe、Cr和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904347); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5726)

收稿日期: 2021-08-20; 修订日期: 2021-11-09

通信作者: 潘建, 教授, 博士; 电话: 13873142654; E-mail: pjcsu@csu.edu.cn

Ni资源的短缺和减轻环境污染。

目前, 不锈钢尘泥资源化处置是通过常用物理化学方法对其中的有价金属元素进行回收, 主要分为湿法回收和火法回收两大类, 湿法回收主要用于酸的再生和从碱中和后产生不锈钢尘泥的副产物—酸洗废液(Spent pickling liquor, SPL)中回收有价金属^[4, 16-18]。此法会产生大量酸液, 需要进行中和处理, 成本较高^[19-20]。火法回收主要依据不锈钢尘泥中K、Na、Pb等金属沸点低, 其氧化物易还原的特性, 使其在高温还原条件下以蒸汽的形式挥发脱除, 而Fe、Cr、Ni等沸点高的有价金属则保留在废渣中, 对废渣进行处理利用, 可应用于钢铁生产领域中, 实现资源循环利用^[21]。

由于火法回收工艺可有效回收有价金属而被广泛应用^[22], 国内外不锈钢尘泥火法回收的主流工艺有: 1) STAR工艺, 采用焦炭填充床的熔融还原工艺, 该工艺的金属回收率较高, 具有良好的热力学和动力学条件, 但流态化技术较为复杂, 产业规模小^[23]; 2) Inmetco工艺, 其核心设备主要是转底炉和电炉, 转底炉用于制备金属化球团, 电炉用于熔炼, 制备铬铁合金, 该工艺主要优点是升温快, 金属化程度高, 但转底炉本身处理量较为有限, 且会产生大量二次粉尘, 粉尘中的Pb、Zn需要进一步处理^[24]。3) Fastmet/Fastmelt工艺, 通过转底炉进行直接还原, 还原产品进行热压处理或熔炼高纯度铁水, 具有短流程、高效率的特点, 但铁水成分与铬回收率较难控制, 过程能耗较大^[25]。4) 回转窑-电

炉工艺, 其流程主要包括预干燥、回转窑还原焙烧和电炉冶炼, 该工艺能有效提高电炉炉龄, 但除尘灰中氧化物含量高, 容易产生出钢溢渣现象^[4], 该工艺入窑物料强度低, 含硫高, 回转窑还原过程粉末量大。这些工艺在还原过程中均存在粉尘量大、预还原效果差、电炉能耗高、投资成本高等问题。本工艺采用预热球团入窑还原, 提高了入窑物料强度和入窑物料粒度的均匀性, 减少粉尘产生, 同时预热氧化过程可脱除硫, 最终预还原球团硫含量可大幅降低, 合金产品硫含量不超标。

本研究以国内某不锈钢厂的SSPS、除尘灰、氧化铁皮和铬铁精矿为原料, 采用球团预还原-熔炼工艺, 研究预还原温度、还原时间和C、Fe质量比以及内配炭量对预还原球团强度和金属化率的影响, 优化电炉熔炼工艺参数, 冶炼出铬铁合金产品, 实现了不锈钢固废的资源化利用, 达到综合回收不锈钢尘泥中Fe、Cr、Ni的目的。

1 实验

1.1 实验原料

本研究以SSPS、除尘灰和氧化铁皮三种不锈钢冶炼固/危废为原料, 用南非铬铁精矿调整含铬量, 膨润土作为黏结剂, 神府煤作还原剂, 细磨焦炭用于球团内配, 颗粒焦炭用于电炉熔炼。采用SEA-2210A型电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测各原料的化学成分, 结果如表1所示。

表1 原料的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials

Chemical composition	Mass fraction/%									
	Fe _{total}	FeO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn	Ni	Fe ₂ O ₃
SSPS	13.51	0.27	5.26	26.72	1.000	0.64	3.78	1.59	0.27	3.56
Dedusting ash	33.82	1.84	9.38	14.40	1.270	0.52	4.80	5.47	0.44	-
Iron oxide scale	59.75	31.50	7.50	0.31	0.044	0.14	0.59	3.30	0.92	-
Chromite concentrate	22.61	21.38	42.55	1.86	8.820	13.43	1.88	0.035	-	-
Binder	-	-	-	1.62	2.470	14.29	59.98	-	-	-
Chemical composition	Mass fraction/%									
	Cl	F	Pb	Zn	C	K ₂ O	Na ₂ O	S	P	LOI ¹⁾
SSPS	0.170	4.440	0.020	0.017	-	0.110	1.130	4.020	0.140	20.19
Dedusting ash	0.450	0.740	2.500	4.000	0.57	1.170	0.720	0.360	0.021	2.39
Iron oxide scale	0.054	0.048	0.035	0.008	-	0.008	0.068	0.011	0.021	-4.25
Chromite concentrate	-	-	-	-	-	0.012	0.035	0.047	0.005	-1.69
Binder	-	-	-	-	-	1.510	2.560	0.023	0.042	9.17

1) Loss on ignition.

由表1可知,SSPS、除尘灰和氧化铁皮含有Fe、Cr、Ni、Mn等有价元素,具有一定的利用价值。SSPS的全铁品位低,为13.51%,但Cr、F、Na、S含量较高,属于危险固废^[9];除尘灰和铬铁精矿的全铁品位相对较低,分别为33.82%和22.61%。此外,除尘灰含有大量的有害元素和碱金属,成分相当复杂;氧化铁皮的铁含量较高,达到了59.75%,杂质及有害元素含量低;铬铁精矿Cr含量高,S、P、Si、Ca含量低,同时,该矿中Mg、Al比例高,具有熔点较高的特点。

采用工艺矿物自动定量分析系统(MLA)对原料的矿物组成进行分析,其结果如表2所示。由表2可知,SSPS主要的含铁物相为赤铁矿;除尘灰主要的含铁物相为赤铁矿,并含有少量的含铬磁铁矿、铬铁尖晶石;氧化铁皮主要的含铁物相为磁铁矿、浮氏体及少量的赤铁矿;铬铁精矿主要矿物组成为铬铁尖晶石和顽火辉石。

原料粒度组成如图1所示,物理性能如表3~5所示。从图1可知,SSPS和除尘灰的粒度都较小,SSPS粒级为 $-74\ \mu\text{m}$ 的颗粒占比在80%以上,粒级

为 $-25\ \mu\text{m}$ 的颗粒占比达到了64.77%;除尘灰粒级为 $-25\ \mu\text{m}$ 的颗粒的占比甚至达到90%以上,满足球团对原料粒度的要求,且其比表面积大,静态成球性指数大,属于极易成球的原料,但除尘灰的最大分子水和毛细水都比较高,说明除尘灰吸水性强,可能会造成生球水分过高,爆裂温度低等问题。氧化铁皮和铬铁精矿粒度较粗, $-74\ \mu\text{m}$ 粒级

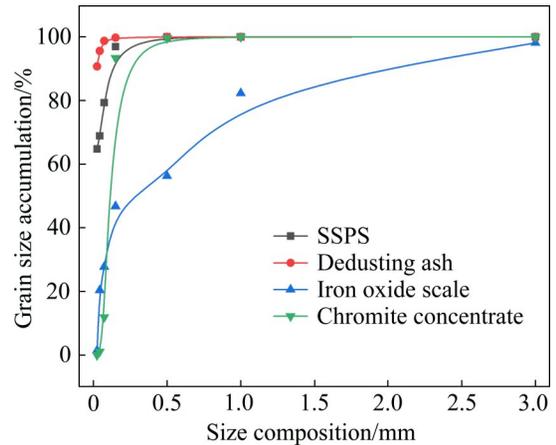


图1 原料粒度负累积分布曲线

Fig. 1 Negative accumulation curves of raw material particle size

表2 原料矿物组成

Table 2 Raw material mineral composition (mass fraction, %)

SSPS	Hematite	Quartz	Ferrochrome spinel	Fluorite	Gypsum	CaCO ₃	Silicate	Others	Sum
	19.30	0.90	8.5	16.59	40.01	8.55	3.21	2.94	100
Dedusting ash	Hematite	Magnetite	Ferrochrome spinel	Fluorite	Zinc ferrite	Carbonate	Silicate	Others	Sum
	45.32	2.13	14.32	3.55	14.35	4.32	8.49	7.52	100
Iron oxide scale	Hematite	Magnetite	Floating austenite	Others	Sum				
	10.34	56.43	31.22	2.01	100				
Chromite concentrate	Ferrochrome spinel	Enstatite	Sum						
	91.99	8.01	100						

表3 原料的物理性能

Table 3 Physical properties of raw materials

Raw material	True density/ (g·cm ⁻³)	Bulk density/ (g·cm ⁻³)	Maximum molecular water/%	Maximum capillary water/%	K	Specific surface area/(cm ² ·g ⁻¹)
SSPS	4.49	1.47	32.24	48.90	2.12	3191
Dedusting ash	4.81	1.65	16.17	41.23	0.66	4644

K: Balling index.

表 4 膨润土的粒度分析

Table 4 Particle size analysis of bentonite

Grain size/mm	Content, w/%
-0.15	99.78
-0.074	99.03
-0.043	82.02
-0.025	30.68

表 5 膨润土的物理性能

Table 5 Physical properties of bentonite

Colloid index/%	Ethylene blue adsorbed/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Montmorillonite content/%	2 h moisture absorption/%	Expansion volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
18.50	283.9	61.97	390.83	22

的含量均小于 30%，远不能满足造球对物料粒度的要求，需要进行磨矿预处理以满足后续造球要求。

通过扫描电子显微镜 (SEM, QUANTA FEG 450) 观察分析原料的微观颗粒形貌如图 2 所示，由图 2 可以看出，SSPS 颗粒较细，颗粒间黏附性极强，细小颗粒呈絮状黏附在一起，并黏附于大颗粒表面；除尘灰颗粒极细，颗粒间黏附性强，大颗粒表面附着大量的呈球状的微细颗粒，使其有良好的成球性能；氧化铁皮粒径较大，主要为片状，少量的呈颗粒状，整体颗粒分散性较强，大颗粒之间无明显聚集、黏附。

所用黏结剂膨润土粒度细，-74 μm 粒级占比高达 99% 以上，且其中的蒙脱石含量较高，2 h 吸

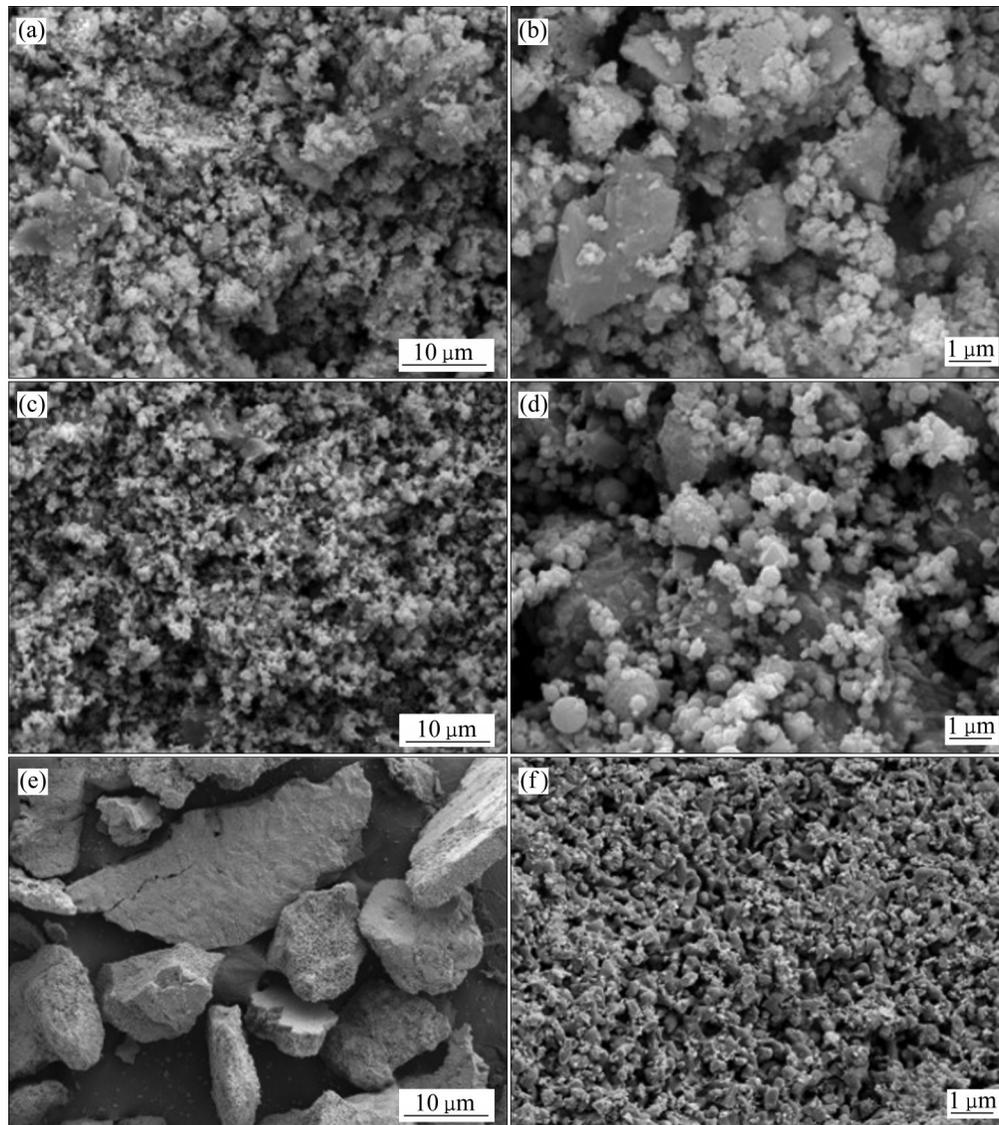


图 2 原料的微观颗粒形貌

Fig. 2 Micro morphologies of raw materials: (a), (b) SSPS; (c), (d) Dedusting ash; (e), (f) Iron oxide scale

水率高达390%，性能优良。

研究所用还原剂为神府煤和焦炭，其工业分析及灰分(SDTGA5000a工业分析仪)化学成分分别见表6和表7，两种还原剂各项指标可满足预还原及熔炼的要求。

1.2 研究方法

1.2.1 试验工艺流程

不锈钢尘泥球团预还原-熔炼工艺流程如图3所示，将铬铁矿和氧化铁皮球磨后，按照一定配比与SSPS、除尘灰等造球原料混合后造球，干燥后的生球进行预热、预还原、电炉熔炼工序，得到铬铁合金料和炉渣。

1.2.2 尘泥预热球团预还原试验

每批造球原料按干基3 kg计算，首先将各种造球原料配加黏结剂、焦粉、水等按比例混合均匀，使原料颗粒分散均匀，然后在圆盘造球机中进行造球，考虑到尘泥球团烧损高，焙烧后收缩严重，故筛出12~16 mm的生球作为合格生球。实验室用圆盘造球机(QPY)规格为：直径 $d=1000$ mm，边高 $h=150$ mm，转速 $\psi=22$ r/min，倾角 $\theta=47^\circ$ 。所得粒度合格生球落下强度为每0.5 m大于4次，每个抗压强度大于10 N，生球爆裂温度大于300 ℃。

尘泥预热球团制备在单节卧式管炉(GSL-1400X)中进行，按照设定的预热温度使尘泥球团均匀受热。冷却后的尘泥预热球团使用ZQYC智能型抗压强度测量机测定其强度。每个预热球抗压强度应至少满足500 N，以满足后续的预还原过程强度

表6 还原剂的工业分析结果

Table 6 Proximate analysis of coal reductant

Indicator	Mass fraction/%			
	$F_{c,ad}$	A_{ad}	V_{ad}	M_{ad}
Shenfu coal	52.12	4.49	30.41	12.98
Coke	83.32	12.79	2.39	1.50

$F_{c,ad}$: Fixed carbon in air-dry basis; A_{ad} : Ash in air-dry basis;

V_{ad} : Volatiles in air-dry basis; M_{ad} : Moisture in air-dry basis.

表7 还原剂灰分化学成分分析

Table 7 Chemical compositions of coal reductant ash

Ash	Mass fraction/%								
	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P	S
Bitumite ash	19.88	21.91	7.16	26.06	0.95	0.098	1.75	0.014	3.800
Coke ash	7.39	47.61	30.35	3.68	1.03	0.660	1.33	0.290	0.016

要求。预热球团预还原试验在马弗炉(KSL-1700X)中进行。试验每次取80 g预热球团，按照一定碳铁质量比，在刚玉坩埚中装入预热球团和还原煤，待马弗炉温度升至所需还原温度，将坩埚放入马弗炉中间热电偶下方进行预还原，到达还原时间后迅速取出坩埚，盖上煤粉防止氧化并进行冷却，待冷却至室温后取出，筛分磁选后分离残煤和预还原球团。尘泥预还原球团性能的评价指标包括抗压强度与铁金属化率。

1.2.3 预还原球团熔炼回收铁铬镍

本研究的熔炼试验在真空感应电炉(KZG-1)中进行，试验每次称取120 g金属化球团，在石墨坩埚中加配一定比例的焦粉，熔炼计时从到达熔炼温度开始，待试验完毕，炉内温度降至300 ℃以下取出石墨坩埚，分别称取生铁和渣的质量，化验合金和渣中各项成分，进行Fe、Cr、Ni回收率计算，

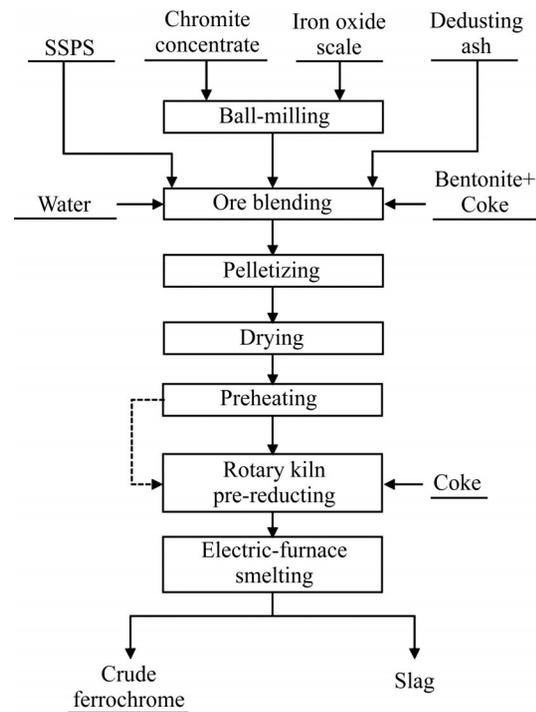


图3 不锈钢尘泥预还原-熔炼工艺流程图

Fig. 3 Flowsheet of stainless steel dust and sludge pre-reduction-melting process

计算公式如(1)所示:

$$\delta_{\theta} = \frac{m \times \alpha_{\theta}}{M \times \beta_{\theta}} \quad (1)$$

式中: δ 为金属回收率; 金属 θ 为 Fe、Cr 和 Ni 中的一种; m 为合金质量; α 为合金中金属 θ 的品位; M 为球团质量; β 为球团中金属 θ 的品位。

2 结果与分析

2.1 不锈钢尘泥球团配矿与预热试验

根据国内某不锈钢厂生产过程中各类除尘灰、酸洗污泥、氧化铁皮的产出比, 制定配矿方案 1#, 在方案 1# 的基础上固定固废比例, 依次配入 20%、40%、60% 的铬铁矿粉, 得到其他三个配矿方案, 各配矿方案的比例如表 8 所示, 不同配矿方案理论化学成分及碱度(R)如表 9 所示。

固定造球时间 12 min, 膨润土用量 1%, 研究不同配矿方案对生球指标的影响, 其结果如表 10 所示。由表 10 可知, 方案 1 的球团爆裂温度仅有

260 °C, 抗压强度也比较低; 随着铬铁矿比例的增加, 爆裂温度逐渐升高, 抗压强度也有所提高, 但落下强度随着固废比例的减少逐渐降低。综合考虑, 推荐配矿方案 2 作为尘泥球团制备的较优方案。

以配矿方案 2 为基准进行造球试验, 通过控制变量法优化四个配矿方案的造球参数, 得到配矿方案 2 的最佳造球参数为: 黏结剂用量 1.2%、造球水分 11%、造球时间 12 min, 得到生球的落下强度为每 0.5 m 落下 5.5 次、每个生球抗压强度为 23.4 N、爆裂温度 300 °C。

在上述最佳造球参数下制备尘泥球团, 进行尘泥球团预热试验, 探究了预热温度、预热时间对预热球团抗压强度的影响, 得到尘泥球团的最佳预热温度为 1100 °C, 最佳预热时间为 10 min, 所得每个预热球团抗压强度为 575 N。在最佳预热试验参数下制备预热球团, 作为后续预还原实验的原料, 其化学成分如表 11 所示。

表 8 球团制备实验配矿方案

Table 8 Scheme of ore blending/%

Scheme of ore blending	Mass fraction/%			
	Chromite concentrate	SSPS	Dedusting ash	Iron oxide scale
1	0	20	50	30
2	20	16	40	24
3	40	12	30	18
4	60	8	20	12

表 9 不同配矿方案理论化学成分及碱度

Table 9 Theoretical chemical composition and basicity of different ore blending schemes

Scheme of ore blending	Mass fraction/%									R
	Fe _{total}	FeO	Cr ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F	
1	37.54	10.42	9.03	0.55	12.64	0.85	0.43	3.33	1.27	3.79
2	34.55	12.62	10.45	0.50	10.48	2.44	3.03	3.04	1.02	3.45
3	31.57	14.81	22.44	0.33	8.33	4.04	5.63	2.75	0.76	3.03
4	28.58	17.00	29.14	0.22	6.17	5.63	8.23	2.46	0.51	2.51

表 10 不同配矿方案生球性能

Table 10 Effect of different scheme of ore blending on properties of green pellets

Scheme of ore blending	Drop strength/times	Compressive strength of each pellet/N	Thermal shock temperature/°C
1	8.7	12.4	260
2	7.2	19.2	280
3	6.5	19.6	300
4	5.5	23.4	300

表11 尘泥预热球团化学成分分析

Table 11 Chemical compositions of preheated dust-sludge pellets (mass fraction, %)

Fe _{total}	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn	Ni	K ₂ O	Na ₂ O	S	P	Pb	Zn	F
35.56	10.76	10.79	2.51	3.12	3.13	3.34	0.510	0.490	0.492	0.839	0.041	1.012	1.606	1.052

2.2 不锈钢尘泥球团预还原试验

2.2.1 还原温度的影响

固定预还原时间 120 min, C、Fe 质量比为 2:1, 还原温度对不锈钢尘泥球团金属化率、抗压强度的影响如图 4 所示。

由图 4 可见, 提高还原温度有利于改善尘泥预还原球团的金属化率和抗压强度。当还原温度从 1000 °C 提高至 1250 °C 时, 预还原球团的金属化率从 81.95% 提升到 87.78%, 可知尘泥球团在 1000 °C 的还原温度下已经有很好的的金属化率, 说明尘泥球团中的普通铁氧化物较易被还原, 虽然预还原球团金属化率随还原温度升高而呈现缓慢升高趋势, 但其很难达到 90% 以上的金属化率。这是由于尘泥球团中的配加铬铁矿后球团内的一部分铬铁尖晶石对还原温度要求较高, 难以被还原。此外, 随着温度提升, 每个尘泥预还原球团的抗压强度从 10 N

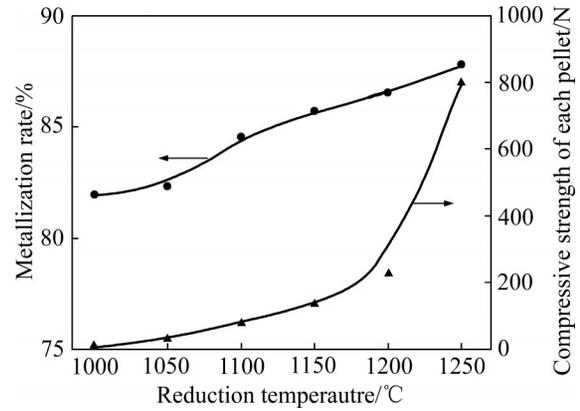


图4 还原温度对尘泥球团金属化率及抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of reduction temperature on metallization rate and compressive strength of dust-sludge pellets

提升至 800 N, 当还原温度超过 1200 °C, 预还原球团强度呈现显著升高趋势。

图 5 所示为不同还原温度下尘泥预还原球团宏观形貌。由图 5 可知, 还原温度在 1000~1100 °C

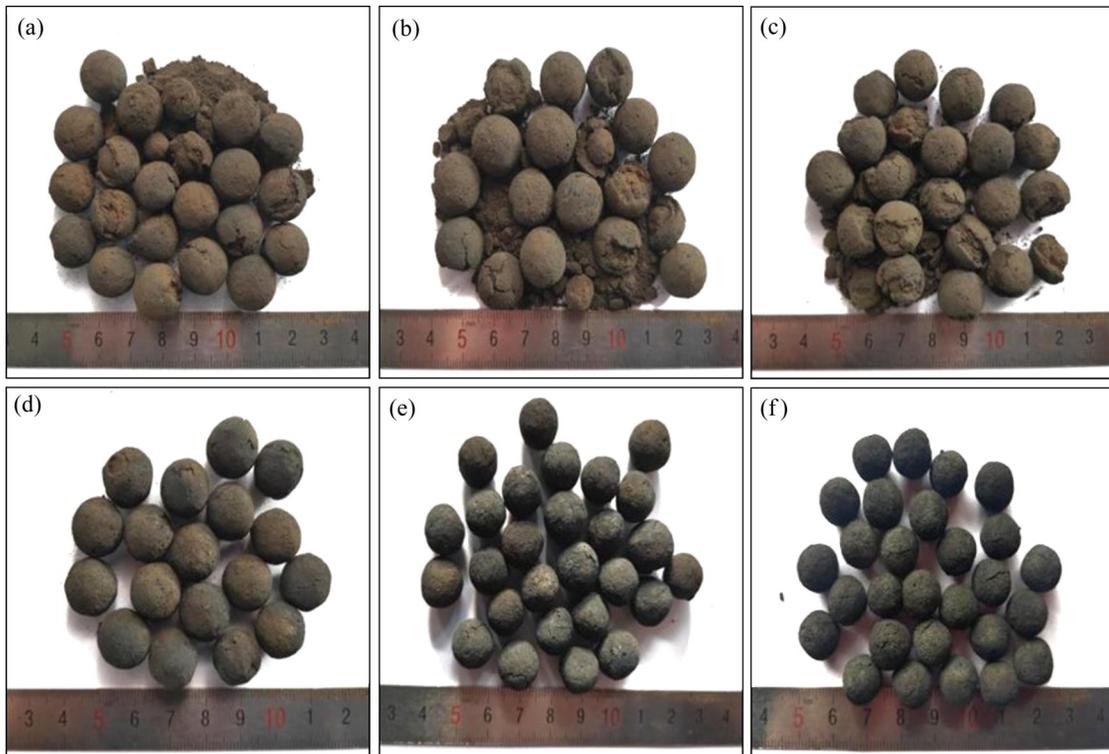


图5 不同还原温度下还原球团的宏观形貌

Fig. 5 Macroscopic morphologies of reduction pellets at different reduction temperatures: (a) 1000 °C; (b) 1050 °C; (c) 1100 °C; (d) 1150 °C; (e) 1200 °C; (f) 1250 °C

时, 尘泥预还原球团粉化严重; 随着还原温度的进一步升高, 球团粉化现象有明显改善, 还原温度为1150 °C的预还原球团虽然无明显粉化现象, 但还原球团表面仍有明显裂纹和缺陷, 当还原温度达到1200 °C和1250 °C时, 预还原球团虽然有少量裂纹, 但球团表面光滑, 形状规则, 且和其他四组还原温度较低的球团相比, 该组还原温度下的还原球团体积明显收缩, 球团颜色呈灰黑色, 有金属光泽。

2.2.2 还原时间的影响

较低还原温度下尘泥预还原球团强度差, 因此, 将还原温度固定为1100 °C、1150 °C、1200 °C、1250 °C, 在C、Fe质量比为2:1的条件下分别考察不同还原温度下还原时间对尘泥预热球团还原行为的影响, 其结果如图6所示。由图6(a)可知, 尘泥预还原球团的金属化率在前20~30 min内快速升高后逐渐趋于平缓, 在还原时间40 min后, 不同还原温度的尘泥预还原球团金属化率都大

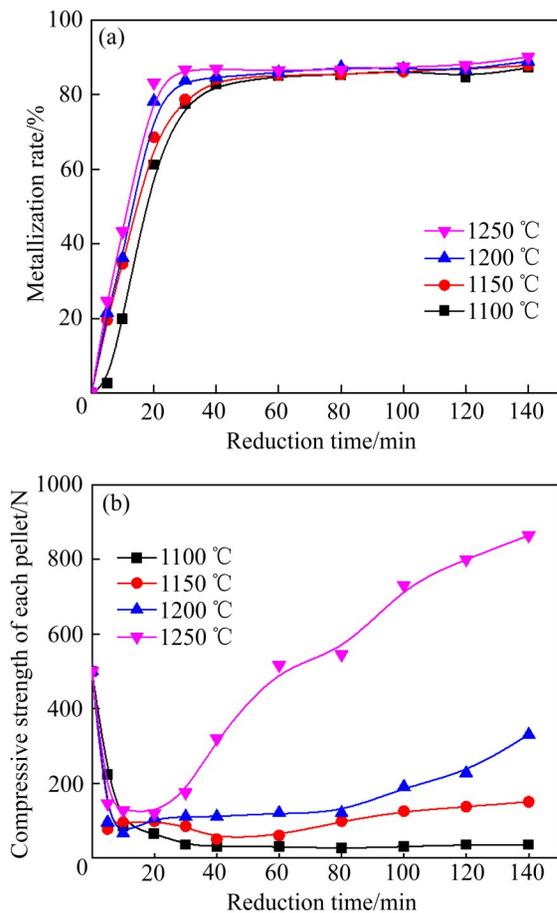


图6 还原时间对尘泥球团金属化率与抗压强度的影响
Fig. 6 Effect of reduction time on metallization rate (a) and compressive strength (b) of dust-sludge pellets

于80%。由图6(b)可知, 当还原温度为1100 °C时, 尘泥球团抗压强度先快速下降而后趋于稳定。当还原温度为1150 °C、1200 °C和1250 °C时, 尘泥球团抗压强度呈先快速下降再逐渐提高的趋势, 这是因为反应开始5 min后, 球团内赤铁矿物相逐渐转变为浮氏体, 大量的浮氏体使得球团内部孔隙增大, 孔径变大, 球团开始结构疏松, 导致尘泥球团抗压强度出现降低的趋势^[28]。当还原温度为1250 °C时, 预还原球团强度波谷区域时间较短, 还原时间30 min后, 强度提高幅度明显增强。铁金属化率和预还原球团强度指标, 适宜的预还原温度为1250 °C, 预还原时间为80 min, 此时尘泥预还原球团金属化率可达85%以上, 每个球团抗压强度在500 N以上, 可满足后续电炉熔炼要求。

2.2.3 C、Fe质量比的影响

根据还原时间对尘泥预热球团还原行为影响的试验结果, 在还原温度1250 °C、还原时间80 min条件下, 探究不同C、Fe质量比对尘泥预还原球团金属化率及抗压强度的影响, 其结果如图7所示。由图7可知, 随着C、Fe质量比由0.5增加至2.5, 球团金属化率先快速升高, 后趋于平缓; 抗压强度随C、Fe质量比的提升虽有所增加, 但增加幅度较小。当C、Fe质量比为1.5时, 尘泥预还原球团的金属化率即可达到85%以上, 每个球团抗压强度也在500 N以上。故确定C、Fe质量比为1.5。

2.2.4 内配炭的影响

尘泥球团在还原温度1250 °C、还原时间80 min、C、Fe质量比1.5的条件下可以获得金属化率

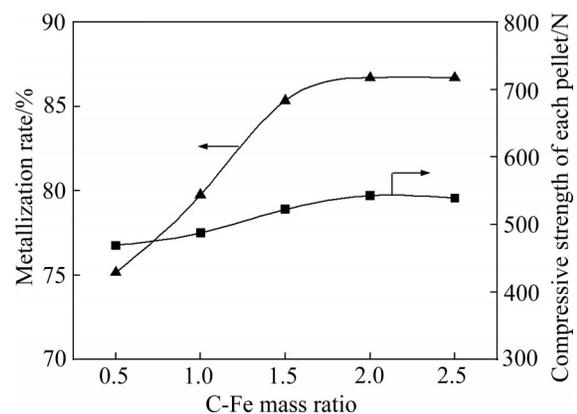


图7 不同C、Fe质量比对尘泥球团金属化率和抗压强度的影响
Fig. 7 Effect of C-Fe mass ratio on metallization rate and compressive strength of dust-sludge pellets

大于85%、每个生球抗压强度大于500 N的尘泥预还原球团，但实验发现尘泥球团还原时间较短时，还原过程强度过低，还原温度低于1100 °C粉化现象严重，此外，球团还原过程中出现明显的裂纹。内配炭有利于改善球团还原粉化膨胀问题^[27]，因此，通过对尘泥球团内配炭，探究内配炭量对尘泥球团直接还原行为的影响。

在还原温度1250 °C、还原时间120 min以及C、Fe质量比1.5的条件下，不同内配炭量对尘泥球团金属化率及抗压强度的影响如图8和9所示。由图8可以看出，随着内配炭量的增加，尘泥预还原球团的金属化率基本都在85%以上，而尘泥预还原球团的抗压强度虽有所下降，但均在600 N以上。由图9可知，随着球团内配炭量的增加，预还原球团表面的裂纹逐渐消失，当内配炭量为2%时，尘泥预还原球团表面无裂纹出现，因此，适宜的内配炭量为2%。

图10所示为2%内配炭尘泥球团还原时间对预还原球团金属化率及抗压强度的影响。与图6(a)相比，内配炭尘泥球团较未配炭球团还原反应速率慢，还原40 min金属化率才可达到80%以上，还原时间120 min金属化率才达到85%以上。由图10可知，配炭尘泥球团还原反应速率有所降低，但还原过程中球团强度有明显提高，在还原温度为

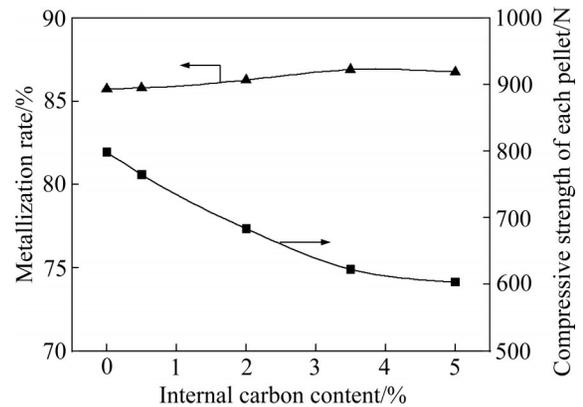


图8 不同内配炭量对尘泥球团抗压强度及金属化率的影响

Fig. 8 Effect of different internal carbon content on compressive strength and metallization rate of dust-sludge pellets

1250 °C，还原时间为80 min条件下，每个尘泥预还原球团的抗压强度为685 N，金属化率为82.84%，比较未配炭预还原球团，虽然金属化率有所下降，但抗压强度增加，效果明显。配炭尘泥球团金属化率下降主要是因为预热阶段氧化铁在炭的作用下还原为氧化亚铁，进而形成铁橄榄石，铁橄榄石较氧化亚铁更难还原，从而导致金属化率降低^[26]。

综合考虑，得到尘泥球团预还原最佳参数为：

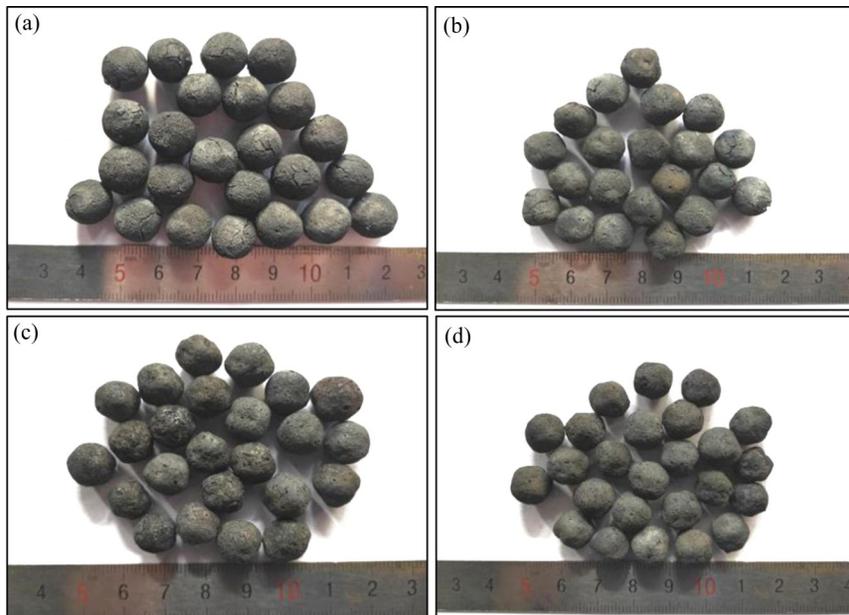


图9 不同内配炭量尘泥球团的宏观形貌

Fig. 9 Macroscopic morphologies of dust-sludge pellets with different internal carbon contents: (a) Internal carbon content of 0%; (b) Internal carbon content of 0.5%; (c) Internal carbon content of 2%; (d) Internal carbon content of 3.5%

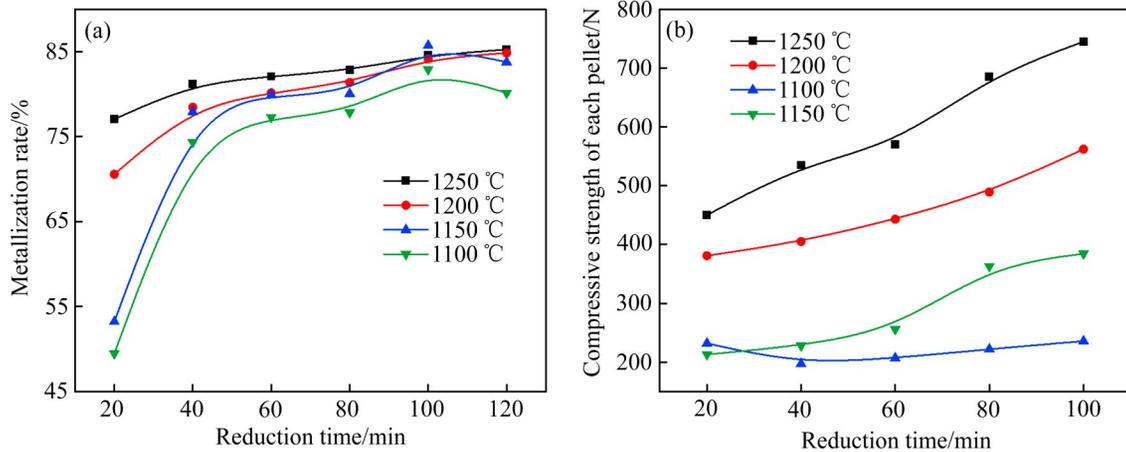


图 10 还原时间对内配炭量 2% 的尘泥球团金属化率与抗压强度的影响

Fig. 10 Effect of reduction time on metallization rate (a) and compressive strength (b) of dust-sludge pellets with internal carbon content of 2%

还原温度 1250 °C, 还原时间 80 min, C、Fe 质量比 1.5, 内配炭量 2%, 所得每个金属化球团抗压强度 685 N, 金属化率 82.84%, 表面光滑, 无膨胀现象, 无裂纹产生。

2.3 预还原球团熔炼试验

在预还原最佳参数下制得的尘泥球团的主要化学成分如表 12 所示。由表可见尘泥预还原球团中的 Fe、Cr、Ni 含量分别为 42.73%、13.11%、0.63%。

表 12 尘泥预还原球团的主要化学成分

Table 12 Main chemical compositions of pre-reduced dust-sludge pellets (mass fraction, %)

Fe _{total}	Cr _{total}	Ni _{total}	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
42.73	13.11	0.63	13.20	3.08	3.82	3.830
F	K	Na	Pb	Zn	P	S
1.11	0.010	0.089	0.029	0.041	0.0479	0.178

2.3.1 铁金属化率的影响

由图 10 可知, 在尘泥球团内配炭量 2%、还原温度 1250 °C 条件下, 还原 80 min 铁金属化率已达到 82% 以上, 还原 120 min 铁金属化率也仅为 85% 左右, 增加了还原时间后, 铁金属化率并没有显著提高。因此, 综合考虑时间和成本, 熔炼的铁金属化率以 82% 为佳。根据不同还原时间, 制备出不同梯度的铁金属化率分别为 50.43%、60.34%、

73.05%、82.84% 的尘泥预还原球团, 固定熔炼温度 1600 °C、熔炼时间 20 min, 焦炭用量 5%, 探究铁金属化率对电炉熔炼效果的影响, 其结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 随着尘泥预还原球团中铁金属化率的增加, 熔炼所得铬铁中 Fe、Cr、Ni 的回收率不断上升。同时, Fe 含量下降, Cr 含量上升, Ni 含量基本保持不变。因此, 预还原球团铁金属化率的提高可以一定程度上促进熔炼过程中 Cr 的还原, 提高 Cr 的回收率, 故后续电炉熔炼试验推荐尘泥球团铁金属化率为 82.84%。

2.3.2 熔炼温度的影响

在电炉冶炼铁铬镍合金的工艺中, 一般冶炼镍

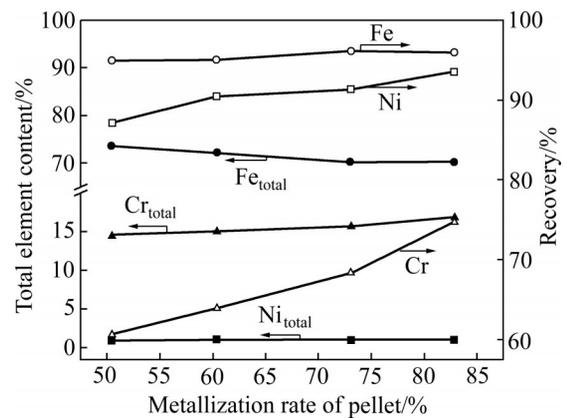


图 11 尘泥预还原球团铁金属化率对生铁中 Fe、Cr、Ni 含量及回收率的影响

Fig. 11 Effect of metallization rate of pre-reduced dust-sludge pellets on element content and recovery of Fe, Cr, Ni in pig iron

铁合金和铬铁合金的温度分别在1540~1600℃与1650~1720℃^[29]，但温度不宜太高，以防加剧其他杂质元素如Si、Al等的还原^[30]，因此，本研究拟采用熔炼温度在1550~1625℃之间。

固定尘泥预还原球团的铁金属化率为82.84%，电炉熔炼时间20 min，配焦量5%，探究熔炼温度对电炉熔炼效果的影响，试验结果如图12所示。

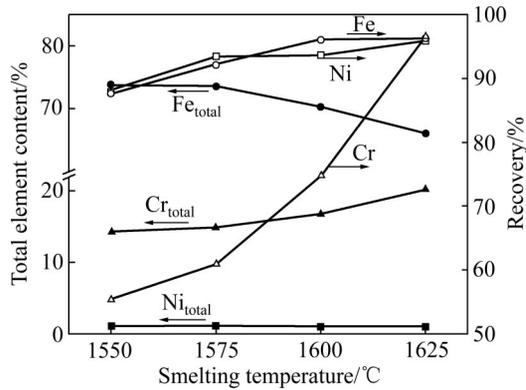


图12 尘泥预还原球团熔分温度对生铁中Fe、Cr、Ni含量及回收率的影响

Fig. 12 Effect of smelting temperature of pre-reduced dust-sludge pellets on element content and recovery of Fe, Cr, Ni in pig iron

由图12可知，随着熔炼温度从1550℃提高至1625℃，Fe、Cr、Ni的回收率分别从87.79%、55.37%、87.95%提高至96.36%、96.36%、95.91%；Fe含量从73.8%降低至66.1%，Cr含量从14.28%提高至20.28%，Ni含量变化较小。可以看到，熔炼温度对Fe、Cr的回收率和含量都有很大的影响，增加温度使Cr的回收率显著提高，这主要是由于“去碳保铬”原理，在适当高的温度下进行脱碳反应以保留铬^[31]。尘泥球团中的铬铁尖晶石属于高熔点物质，比较难以还原，熔炼过程中，铬氧化物对熔炼温度要求较高，只有在较高的熔炼温度下才可以彻底还原铬，提高Cr的回收率，保证铬铁合金中Cr的含量。故推荐1625℃作为尘泥球团电炉熔炼的适宜温度。

2.3.3 熔炼时间的影响

根据徐小锋^[30]、仇宏亮^[32]和周进华^[33]的研究，一般铬铁合金电炉熔炼时间在5~25 min范围内，为使得Fe、Cr、Ni还原更加完全，本文拟采用熔炼时间为10~30 min。固定熔炼温度1625℃、配焦量5%及铁金属化率82.84%，探究熔炼时间对熔炼效

果的影响，试验结果如图13所示。由图13可以看出，随着熔炼时间从10 min增加到30 min，Fe、Cr的回收率呈现先升高后降低的趋势，当熔炼时间在20 min左右时，Fe、Cr的回收率最高，均达到96.36%；随着熔炼时间的继续延长，熔炼体系中的还原剂消耗殆尽，会造成Fe、Cr的再氧化，因此回收率有所降低；Ni的回收率随着熔炼时间的延长不断提高，最高为97.63%。综合考虑Fe、Cr、Ni的回收率，推荐适宜的熔炼时间为20 min。

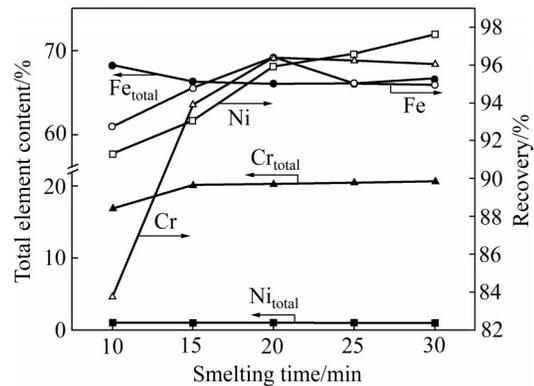


图13 尘泥预还原球团熔分时间对生铁中Fe、Cr、Ni含量及回收率的影响

Fig. 13 Effect of smelting time of pre-reduced dust-sludge pellets on element content and recovery of Fe, Cr, Ni in pig iron

2.3.4 配焦量的影响

固定熔炼时间1625℃，熔炼时间20 min，预还原球团铁金属化率82.84%，探究配焦量对尘泥预还原球团电炉熔炼效果的影响，试验结果如图14所示。由图14可以看出，随着配焦量从3%增加到10%，Fe、Cr、Ni的回收率呈先增加后降低的趋势；当配焦量为8%时，Fe、Cr、Ni回收率取得最大值，分别为97.62%、97.91%、96.45%。随着配焦量的继续增加，会使得电炉内物料的导电性逐渐变差，导致熔炼体系整体反应温度降低，从而降低回收率。故尘泥预还原球团电炉熔炼时焦粉配加量不宜过高，推荐配加比例为8%。

综上所述，尘泥预还原球团电炉熔炼的最优参数为：预还原球团铁金属化率82.84%、熔炼温度1625℃、熔炼时间20 min、配焦量8%。在此最优参数下，进行了Fe、Cr、Ni三种主要元素的全过程物料平衡计算，结果如图15所示，得到的粗铬铁合金料中Fe、Cr、Ni含量分别为66.90%、

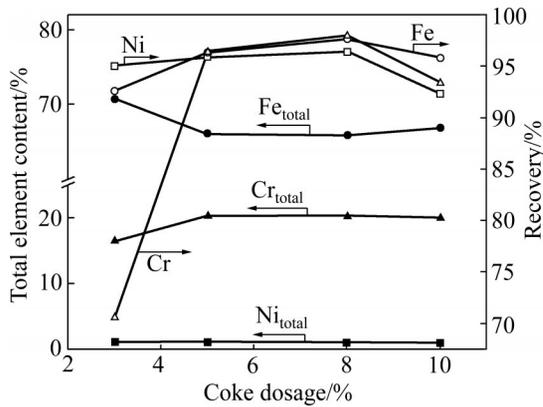


图 14 尘泥预还原球团配焦量对生铁中 Fe、Cr、Ni 含量及回收率的影响

Fig. 14 Effect of coke dosage of pre-reduced dust-sludge pellets on element content and recovery of Fe, Cr, Ni in pig iron

20.28%、0.96%，回收率分别为 97.62%、97.91%、96.45%。粗铬铁合金料和电炉熔炼渣的化学成分如表 13 和表 14 所示，该粗铬铁合金料可应用于 200 系、300 系不锈钢 (Cr: 16%~25%，Ni: 0.5%~14%，S: 0~0.3%，P: 0~0.2%) 的冶炼生产，合金中含有的杂质含量较低，对后续冶炼影响较小^[34]，所得炉渣可用于生产水泥原料，应用于农业、建筑行业等^[35]。

表 13 粗铬铁合金料的主要化学成分

Table 13 Main chemical compositions of rough ferrochrome alloy (mass fraction, %)

Fe	Cr	Ni	C	S	P
66.90	20.28	0.96	7.88	0.086	0.031

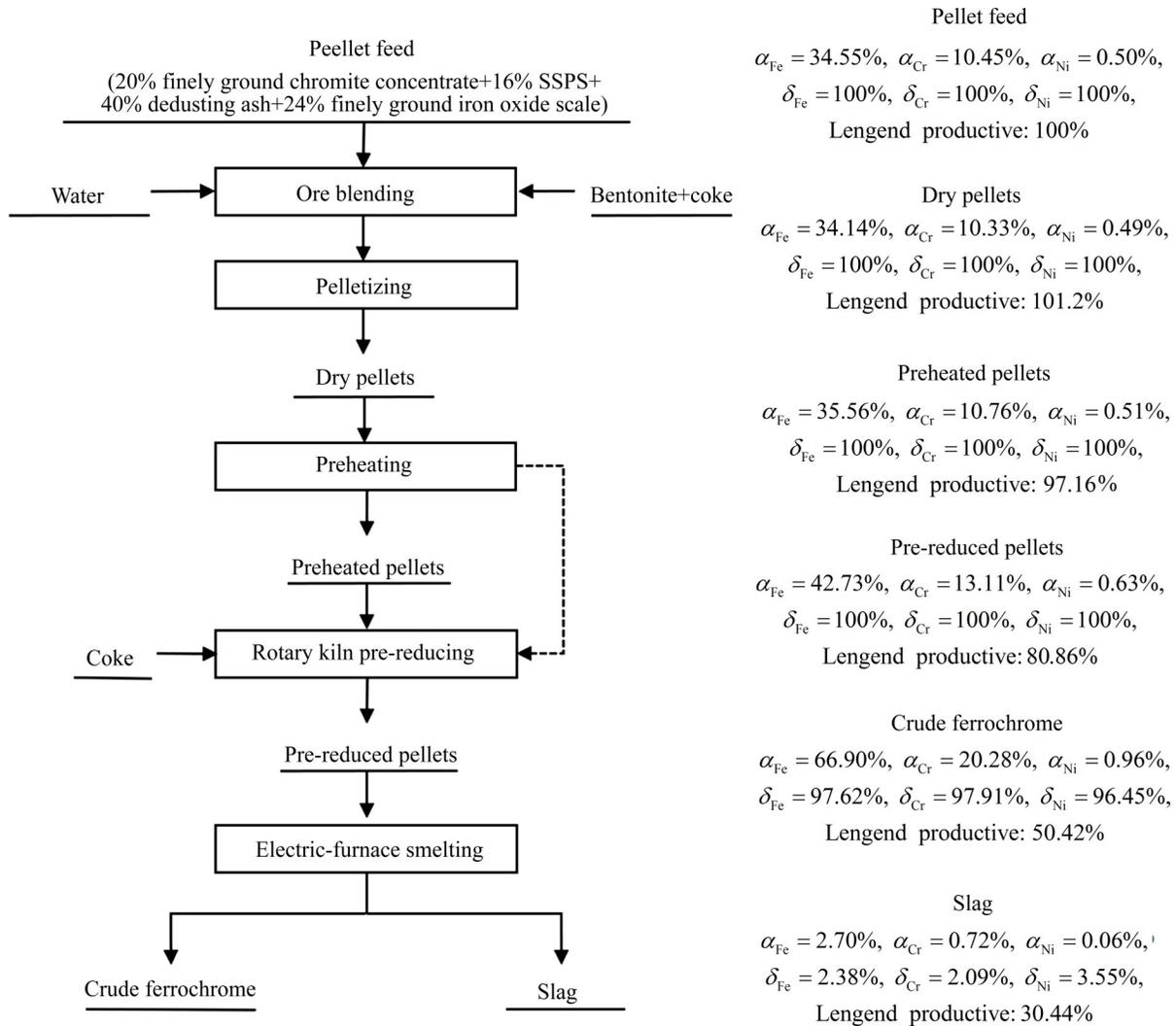


图 15 不锈钢尘泥预还原熔炼工艺的元素平衡

Fig. 15 Element balance in pre-reduction smelting process of stainless steel dust and sludge (α_{Fe} : Grade of Fe in alloy; α_{Cr} : Grade of Cr in alloy; α_{Ni} : Grade of Ni in alloy; δ_{Fe} : Recovery of Fe in alloy; δ_{Cr} : Recovery of Cr in alloy; δ_{Ni} : Recovery of Ni in alloy)

表14 电炉熔炼炉渣的主要化学成分

Table 14 Main chemical compositions of electric furnace smelting slag (mass fraction, %)

Fe	Cr	Ni	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F
2.70	0.72	0.06	45.12	10.51	13.04	13.10	3.82

3 结论

1) 酸洗污泥含有 5.26% 的 Cr₂O₃, Fe 品位为 13.51%, 主要的含铁物相为赤铁矿, 采用非资源化处置的方法无法回收利用其中的有价成分 Fe、Cr 和 Ni, 且会造成一定的污染。除尘灰的 Fe 品位为 33.82%, 并含有 9.38% 的 Cr₂O₃, 主要的含铁物相为赤铁矿, 并含有少量的含铬磁铁矿、铬铁尖晶石; 氧化铁皮成分简单, Fe 品位高达 59.75%, 并含有 7.5% 的 Cr₂O₃ 及少量的 Mn 和 Ni, 主要的含铁物相为氧化亚铁、磁铁矿、赤铁矿及少量的铬磁铁矿。

2) 不锈钢尘泥球团在预还原温度为 1250 °C、预还原时间为 80 min 以及 C、Fe 质量比为 1.5, 内配炭量 2% 的条件下进行预还原, 所得每个金属化球团抗压强度 685 N, 金属化率 82.84%, 表面光滑, 无膨胀现象, 无裂纹产生。预还原球团在铁金属化率为 82.84%、熔炼温度为 1625 °C、熔炼时间为 20 min、配焦量为 8% 的条件下熔炼回收 Fe、Cr、Ni, 得到铬铁合金粗料中 Fe、Cr、Ni 含量分别为 66.90%、20.28%、0.96%, 回收率分别为 97.62%、97.91%、96.45%。所得铬铁合金粗料金属回收率高, 可用于 200 系、300 系不锈钢的冶炼。

3) 采用预还原-熔炼“二步法”工艺, 不仅可以同时利用不锈钢生产过程中产生的固废, 还可以减少二次粉尘的产生, 优化还原炉况, 实现从不锈钢尘泥中分离、回收利用 Fe、Cr、Ni 等有价成分。

REFERENCES

- [1] 李小明, 贾李锋, 邹冲, 等. 不锈钢酸洗污泥资源化利用技术进展及趋势[J]. 钢铁, 2019, 54(10): 1-11.
LI Xiao-ming, JIA Li-feng, ZOU Chong, et al. Progress and trend on comprehensive utilization of stainless steel pickling sludge[J]. Iron and Steel, 2019, 54(10): 1-11.
- [2] DE BUZIN P J W K, HECK N C, VILELA A C F. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2017, 6(2): 194-202.
- [3] ZHAO Q, LIU K, SUN L F, et al. Towards carbon sequestration using stainless steel slag via phase modification and co-extraction of calcium and magnesium[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 133: 73-81.
- [4] YANG C, PAN J, ZHU D, et al. Pyrometallurgical recycling of stainless steel pickling sludge: A review[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019, 26(6): 547-557.
- [5] 冯琦, 王强, 彭锋. 含镍、铬不锈钢尘泥资源化利用探讨[J]. 中国冶金, 2018, 28(6): 71-74.
FENG Qi, WANG Qiang, PENG Feng. Investigation on resource utilization of stainless steel sludge containing nickel and chromium[J]. China Metallurgy, 2018, 28(6): 71-74.
- [6] 刘仕业, 岳昌盛, 彭犇, 等. 铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价[J]. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1275-1287.
LIU Shi-ye, YUE Chang-sheng, PENG Ben, et al. Research progress on remediation technologies of chromium-contaminated soil: A review[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(11): 1275-1287.
- [7] HU J, MENG D L, LIU X D, et al. Response of soil fungal community to long-term chromium contamination[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9): 1838-1846.
- [8] 赵银, 令狐文生. 铬离子的危害及其处理研究进展[J]. 河南化工, 2020, 37(5): 6-8.
ZHAO Yin, LINGHU Wen-sheng. The harm of chromium ion and its treatment research progress[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(5): 6-8.
- [9] DAS P, UPADHYAY S, DUBEY S, et al. Waste to wealth: Recovery of value-added products from steel slag[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105640.
- [10] CAO Y M, HE Y H, LAN Y J, et al. Membrane-based separations in metallurgy: principles and applications[M]. Amsterdam: Elsevier, 2017: 1-402.
- [11] 生态环境部、国家发改委、公安部, 等. 国家危险废物名录(2021年版)[N]. 中华人民共和国国务院公报, 2021(4): 18-46.
Ministry of Ecology and Environment, National Development and Reform Commission, Ministry of Public Security, et al. National hazardous waste list (2021 Ed.)[N]. The Bulletin of the State Council of the People's Republic of China, 2021(4): 18-46.
- [12] LIU P, LIU Z, CHU M, et al. Green and efficient utilization of stainless steel dust by direct reduction and self-pulverization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413:

- 125403.
- [13] 陈圣鹏, 吕 韬, 李秦灿, 等. 不锈钢厂含金属固废综合利用冶炼铬镍合金[C]//第27届全国铁合金学术研讨会. 青岛: [s. n.], 2019: 102-104.
- CHEN Sheng-peng, LÜ Tao, LI Qin-can, et al. Chrome-nickel alloy production utilizing stainless steel plant metal-containing solid waste[C]//The 27th National Symposium on Ferroalloys. Qingdao: [s. n.], 2019: 102-104.
- [14] KIM G, SOHN I. Selective metal cation concentration during the solidification of stainless steel EAF dust and slag mixtures from high temperatures for increased Cr recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 174-185.
- [15] MA G, GARBERS-CRAIG A M. Cr(VI) containing electric furnace dusts and filter cake from a stainless steel waste treatment plant: Part 2—Formation mechanisms and leachability[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2006, 33(3): 238-244.
- [16] GU F Q, ZHANG Y B, SU Z J, et al. Recovery of chromium from chromium-bearing slags produced in the stainless-steel smelting: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126467.
- [17] AGRAWAL A, SAHU K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 61-75.
- [18] 戴伟华. 镍铬酸洗污泥处理工艺的探讨[J]. *有色冶金设计与研究*, 2010, 31(6): 48-51.
- DAI Wei-hua. A Discussion on treatment process of nickel-chromium slime from acid cleaning[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2010, 31(6): 48-51.
- [19] HERMOSO J, DUFOUR J, GÁLVEZ J L, et al. Nickel hydroxide recovery from stainless steel pickling liquors by selective precipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(15): 5750-5756.
- [20] 张 健, 朱兆武, 王丽娜, 等. 不锈钢硫酸洗涤废酸中金属离子的草酸络合沉淀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 179-186.
- ZHANG Jian, ZHU Zhao-wu, WANG Li-na, et al. Behaviors of metal complex precipitation with oxalic acid in waste sulfuric acid solutions from stainless steel washing processes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 179-186.
- [21] LIN X L, PENG Z W, YAN J X, et al. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149: 1079-1100.
- [22] RI S C, CHU M S, CHEN S Y, et al. Self-reduction mechanism of coal composite stainless steel dust hot briquette[J]. *Journal of Iron and Steel Research (International)*, 2016, 23(4): 314-321.
- [23] ZHANG H N, DONG J H, XIONG H H, et al. Investigation on cooperative desulfurization efficiency for bearing carbon stainless steel dust briquettes chromium and nickel recovery process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 408-414.
- [24] 牛福生, 倪 文, 张晋霞, 等. 中国钢铁冶金尘泥资源化利用现状及发展方向[J]. *钢铁*, 2016, 51(8): 1-5, 10.
- NIU Fu-sheng, NI Wen, ZHANG Jin-xia, et al. Current situation and development of comprehensive utilization of metallurgical dusts and slimes in China[J]. *Iron & Steel*, 2016, 51(8): 1-5, 10.
- [25] 邵立志. 不锈钢渣处理现状及未来展望[J]. *铸造技术*, 2021, 42(3): 234-238.
- SHAO Li-zhi. Current status and future prospects of stainless steel slag treatment[J]. *Foundry Technology*, 2021, 42(3): 234-238.
- [26] 杨乐彪, 李家新, 杨佳龙, 等. 铁矿含碳球团高温抗压强度研究及机理分析[J]. *钢铁*, 2017, 52(10): 13-19.
- YANG Le-biao, LI Jia-xin, YANG Jia-long, et al. Thermal compressive strength and its mechanism analysis of carbon-bearing pellet[J]. *Iron & Steel*, 2017, 52(10): 13-19.
- [27] 王雪松, 韩 伏, 胡启武, 等. 内配碳对双层球团还原膨胀率的影响[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2013, 30(2): 107-111.
- WANG Xue-song, HAN Fu, HU Qi-wu, et al. Effects of carbon containing of the inner layer on reduction swelling of double-layer structure of pellet[J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2013, 30(2): 107-111.
- [28] 朱德庆, 严欣程, 潘 建, 等. 某高品位磁铁精矿球团预热-煤基直接还原研究[J]. *金属矿山*, 2019(3): 79-85.
- ZHU De-qing, YAN Xin-cheng, PAN Jian, et al. Study on pellet preheating and direct coal reduction of high grade magnetite concentrate[J]. *Metal Mine*, 2019(3): 79-85.
- [29] 胡凌标. 以不同冶炼工艺, 使用不同镍铬物料复合冶炼镍铬铁合金情况分析[C]//第23届全国铁合金学术研讨会暨延长矿热炉炉衬寿命技术交流会. 宁夏: [s. n.], 2014: 134-152.
- HU Ling-biao. Analysis of smelting Ni-Cr alloy by different smelting process and using different Ni-Cr materials[C]//The 23rd National Symposium on Ferroalloy and Technical Exchange on Lining Life Extension of Ore-heating Furnace. Ningxia: [s. n.], 2014: 134-152.
- [30] 徐小锋. 红土镍矿预富集-还原熔炼制取低镍铁合金研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 43-48.
- XU Xiao-feng. Investigation on manufacturius low ferronickel from nickel laterite ore by prereducing-smelting process[D]. Changsha: Central South University, 2007: 43-48.
- [31] 易天龙, 吴华杰, 孙 悦, 等. AOD精炼双相不锈钢2101去

- 碳保铬研究[J]. 工程科学学报, 2020, 42(S1): 89-94.
- YI Tian-long, WU Hua-jie, SUN Yue, et al. Decarburization and chromium retention of AOD-refined duplex stainless steel 2101[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(S1): 89-94.
- [32] 仇宏亮. 铬铁精矿球团烧结-电炉冶炼高碳铬铁合金工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 48-49.
- ZHANG Hong-liang. Investigation on technology and mechanism of high carbon ferrochrome by pellets sintering-electric furnace smelting process using chromite concentrate[D]. Changsha: Central South University, 2010: 48-49.
- [33] 周进华. 铁合金生产技术[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 1-598.
- ZHOU Jin-hua. Ferroalloy production technology[M]. Beijing: Science Press, 1991: 1-598.
- [34] WANG H Y, ZHANG G H, CHOU K C, et al. Preparation of low-carbon and low-sulfur Fe-Cr-Ni-Si alloy by using CaSO_4 -containing stainless steel pickling sludge[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(5): 2057-2067.
- [35] KIM J, AZIMI G. Valorization of electric arc furnace slag via carbothermic reduction followed by acid baking-water leaching[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 173: 105710.

Recovery of valuable metals from stainless steel dust and sludge pellets by pre-reduction-smelting

CHEN Qing-yue, PAN Jian, ZHU De-qing, GUO Zheng-qi, YANG Cong-cong, CHOU Jian-lei

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Stainless steel, a corrosion-resistant and high-hardness material, has been widely used in chemical, medical, industrial, and other fields. However, large amounts of stainless steel dust and sludge were produced annually from the stainless steel industry, including stainless steel pickling sludge, dedusting ash, and iron oxide scale, etc. The stainless steel dust and sludge were crucial secondary resource with a high utilization value for valuable metal elements (i.e., Fe, Cr, and Ni). At present, the simple landfill and stacking treatment methods for handling stainless steel dust and sludge generally has limitations in incomplete treatment, secondary pollution, and high processing cost. Therefore, for improving the disadvantages of traditional methods, this study proposed a new process with pre-reducing and smelting to comprehensively utilize stainless steel pickling sludge, dedusting ash, and iron oxide scale. The results show that the compressive strength of pre-reduced pellets is 685N each pellet, and the metallization rate is 82.84%, under the conditions of pre-reduction temperature of 1250 °C, pre-reduction time of 80 min, total carbon-iron mass ratio of 1.5, carbon-burdened amount of 2%. Then, the pre-reduced pellets are smelted for 20 min at coke amount of 8% and temperature of 1625 °C. Fe, Cr, and Ni contents in the ferrochromium alloy are 66.90%, 20.28%, and 0.96%, respectively, and the corresponding recovery rates are 97.62%, 97.91%, and 96.45%, respectively. Thus, it indicates that the pellet pre-reduction-smelting process can efficiently recover valuable metals from stainless steel dust and sludge. Besides, the obtained ferrochrome alloy material can be applied in 200 series and 300 series stainless steel smelting charges. In summary, the process shows great potential to realize the resource utilization of stainless steel dust and sludge and makes feasible reference to deal with the solid waste in the stainless steel industry.

Key words: stainless steel dust and sludge; pellet; pre-reduction; smelting; ferrochromium alloy

Foundation item: Project(51904347) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2020JJ5726) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2021-08-20; **Accepted date:** 2021-11-09

Corresponding author: PAN Jian; Tel: +86-13873142654; E-mail: pjcsu@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)