

不锈钢粉尘中低温预还原的实验研究

俞 晓 李秋菊 任东霞 洪 新

(上海大学现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘 要 中位粒径 $1.78 \mu\text{m}$ 的不锈钢粉尘的成分为 (%) : 41.0Fe, 3.3Ni, 24.8O, 2.6Cr, 4.1Ca, 3.6Zn, 其主要相组成为 Fe_3O_4 、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 CrO 。研究了气固比 ($1.6 \sim 4.0 \text{ L/g}$)、还原时间 ($50 \sim 300 \text{ s}$)、 H_2 -CO 混合气体中 CO 的含量 ($20\% \sim 60\%$) 和温度 ($500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$) 对不锈钢粉尘还原的影响。正交试验结果表明, 四个因素中气固比影响最为显著, 其余依次为还原混合气体成分、还原时间和反应温度。气固比 4.0 L/g , $600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$, CO 含量 $15\% \sim 25\%$, 5 min 内不锈钢粉尘的还原率可达 50% 。

关键词 不锈钢粉尘 中低温 H_2 -CO 还原率

Test and Study on Pre-reduction of Stainless Steel Dust at Intermediate and Low Temperature

Yu Xiao, Li Qiuju, Ren Dongxia and Hong Xin

(Shanghai Key Lab for Modern Metallurgy and Material Manufacture, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract Main analysis of stainless steel dust with intermediate size $1.78 \mu\text{m}$ is (%) : 41.0Fe, 3.3Ni, 24.8O, 2.6Cr, 4.1Ca, 3.6Zn, of which the main mineralogy is Fe_3O_4 , $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and CrO . The effect of gas-solid ratio ($1.6 \sim 4.0 \text{ L/g}$), reduction time ($50 \sim 300 \text{ s}$), CO fraction in H_2 -CO mix gas ($20\% \sim 60\%$) and temperature ($500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$) on reduction rate of stainless steel oxides has been studied. Orthogonal test results show that the gas-solid ratio has most obvious effect in four factors, following in sequence being reduction mix gas ingredient, reduction time and reaction temperature. The reduction rate of stainless steel dust is up to 50% in 5 min with gas-solid ration 4.0 L/g , CO fraction $15\% \sim 25\%$ at $600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Material Index Stainless Steel Dust, Intermediate and Low Temperature, H_2 -CO Gas, Reduction Ratio

不锈钢厂电弧炉烟尘主要由炉内高温区合金元素和组分的挥发、脱碳反应生成的 CO 气泡破裂所形成的金属和炉渣液滴的飞溅、被尾气直接带走的小颗粒炉料组成^[1]。据估计生产 1 t 不锈钢要产生 $18 \sim 33 \text{ kg}$ 的粉尘, 该粉尘中含有的金属大多以氧化物的形式存在, 其中 Fe 以 Fe_3O_4 , Cr 以 Cr_2O_3 , Ni 以 NiO 的形式存在^[2]。传统的处理不锈钢冶炼粉尘主要采用填埋、固化、玻璃化 3 种方法^[3]; 这些处理方法不仅会花费额外费用, 而且不锈钢粉尘中含有大量有价金属, 也是对资源的一种浪费。

目前回收处理不锈钢冶炼粉尘的方法为: (1) 将粉尘与还原剂、粘结剂混合造球、烧结, 最后形成球团矿或者烧结矿, 再加入到等离子炉、转炉、熔融还原炉中进行还原; (2) 将粉尘与粉煤混合, 采用喷吹方法直接加入到高炉、熔融还原炉中进行还原。

此次实验在本课题组前任研究的基础上, 考虑到熔融炉中还原炉气的综合利用。拟采用 H_2 -CO

混合气体作为还原气, 在竖直螺旋管反应器中对不锈钢回收粉尘进行还原。

1 实验

还原用气体采用瓶装高纯氢、高纯一氧化碳及瓶装纯氮, 纯度分别为 (%) 99.999、99.95、99.99。

1.1 粉尘的矿相分析

实验中不锈钢粉尘来自宝钢不锈钢厂。不锈钢粉尘为棕色固体粉末, 一般情况下较为疏松, 在空气中放置一段时间后吸收空气中的水分, 部分特细粉尘凝结成小球团。BT-2001 激光粒度仪测试不锈钢粉尘粒度的结果见图 1(a)。从图 1(a) 可见, 粉尘粒径较细, 一部分集中在 $0.8 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 一部分集中在 $8 \sim 10 \mu\text{m}$, 测试结果显示中位粒径 $1.78 \mu\text{m}$ 。

应用 BT-1600 颗粒图象分析仪, 对粉尘颗粒形状进行分析, 结果显示粉尘为较细小颗粒, 大颗粒也基本上为细小颗粒的团聚物。

不锈钢粉尘中化学元素采用 X 荧光光谱进行

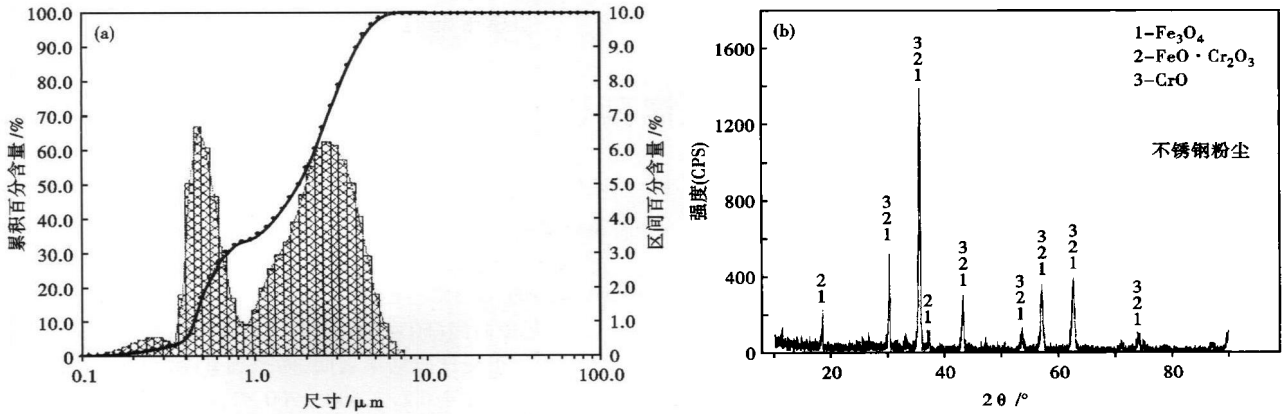


图 1 不锈钢粉尘粒度分布 (a) 和 X 射线衍射分析 (b)
 Fig. 1 Particle size distribution (a) and X-ray diffraction analysis of stainless steel dust (b)

表 1 不锈钢粉尘主要元素的含量/%

Table 1 Analysis of main elements in stainless steel dust /%

Fe	Ni	O	Cr	Ca	Zn
41.0	3.3	24.8	2.6	4.1	3.6

定性半定量分析(XRF),分析结果如表 1(本文只列举了 Fe、Ni、O 等对还原率有影响的 3 种元素)。

由表 1 及分析可知,不锈钢粉尘中主要含 Fe、Ni、O、Cr,此外还含有少量 Si、Mn、Ca、Zn、Mg 等,与碳钢电炉粉尘相比,不锈钢粉尘含有较高的 Ni 和 Cr,这两种金属为不锈钢中的主要合金元素。

采用 X 射线衍射(设备型号 X'Pert PRO,2θ 为 10°~90°)确定不锈钢粉尘物相组成,结果如图 1 (b)所示。从图 1(b)中可以看出,图中最高衍射峰为铁和铬的氧化物,其中铁以 Fe₃O₄ 和 FeO·Cr₂O₃ 的形式存在,铬以 CrO 和 FeO·Cr₂O₃ 的形式存在。

1.2 实验方法

用不锈钢竖直螺旋管(管内径为 19 mm,螺旋管高度 1 500 mm)作为反应器,置于内腔直径 400 mm、高 1 600 mm 的井式炉中。由 SJ-36-12 型精密温度控制仪控制炉温。炉外两端对钢管采取水冷措施,螺旋管两端各安装一高频空气振动器以保证粉尘的连续输送,避免粉料粘结于螺旋管内壁。通过改变振动器的振动强度来获得需要的粉尘停留时间(近似于反应时间)。还原气经卧式电炉预热后进入竖直螺旋管反应器,自制密封式微型给料器自上端进行连续稳定给料,粉尘进入螺旋管后在向下输送的过程中升温并发生还原,最后进入含有无水乙醇的收集器进行收集和防再氧化保护(图 2)。

假设给料器的给料速率均匀,同时粉料在管道

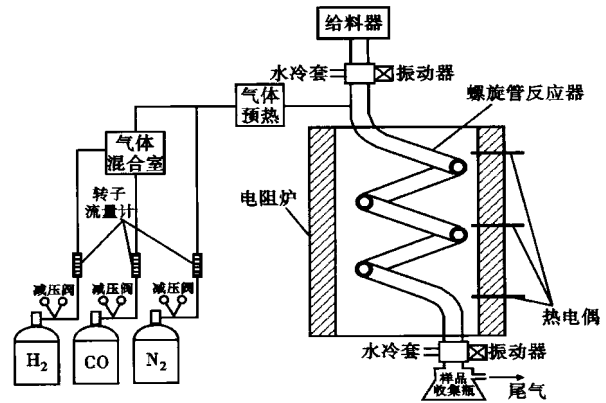


图 2 实验装置图
 Fig. 2 Schematic of experimental apparatus

内流动时的状态也较接近均匀分布。

L 为螺旋管长度, q/L 即为单位长度斜直管内矿粉的质量,视作线密度; QL/q 即为已收集的矿粉换算出的线长度,所以在 t 时间内矿粉所流经的总长度为 $L + QL/q$,即矿粉在管内停留时间 T 为 $Lt/(L + QL/q)$ 。

因此, $T = qt/(Q + q)$ 式中 Q 为一段时间 t 内收集到的粉尘质量, q 为羁留在管道内的粉尘质量。

1.3 还原率的测定

任东霞^[4]、王道净^[5]等人通过理论计算在中低温条件下(500~700℃),铬、铁尖晶石以及其他金属氧化物在本实验条件下很难被还原。在这种条件下,能够进行还原的氧化物仅有铁和镍的氧化物。

本次试验应用荧光光谱分析仪定量分析原料和还原后样品中的氧含量,然后计算还原率:

假设 100 g 原料中的氧含量为 M ,不同条件下还原后的失氧量为 X_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 18$),还原后

样品中氧的百分含量 $m_i\%$ ($i = 1, 2, 3, \dots, 18$),

$$\text{由 } m_i\% = \frac{M - X_i}{100 - X_i}, \text{ 因此 } X_i = \frac{M - m_i}{1 - m_i\%}$$

而 100 g 粉尘原料中 NiO 的氧含量为:

$$M_{O_2}(\text{NiO}) = \frac{16}{56} \times 3.3059 = 0.94 \text{ g}$$

100 g 粉尘原料中 Fe_3O_4 的氧含量为:

$$M_{O_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{16 \times 4}{56 \times 3} \times 41.0413 = 15.63 \text{ g}$$

则能还原的总氧量为:

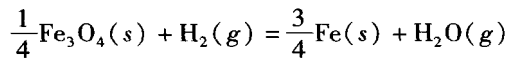
$$M_{O_2} = M_{O_2}(\text{NiO}) + M_{O_2}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0.94 + 15.63 = 16.57 \text{ g}$$

$$\text{因此, 粉尘的还原率为: } R = \frac{X_i}{M_{O_2}} \times 100\%$$

式中: M_{O_2} - 能还原的总氧量。

1.4 需气量的计算

以氢气还原 TFe 含量为 41% 的 Fe_3O_4 为例, 在 500 °C 炉温下, 计算还原率为 70% 时的需气量。相对于 Fe 含量, Ni 的含量较少, 因此在计算需气量时, 忽略了对还原 Ni 的部分气体量。



$$\Delta_r G_m^\ominus = 35\,550 - 30.40 T (\text{J/mol})$$

当反应达到平衡时, 即有:

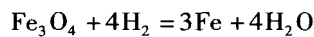
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K_p = 0$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{35\,550 - 30.4 \times (273 + 500)}{8.31 \times (273 + 500)} = -1.876$$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{水}}}{n_{\text{平衡氢}}} = 0.15$$

$$\text{有 } n_{\text{水}} = 0.15 \times n_{\text{平衡氢}} \quad (1)$$

而还原 1 g 该粉尘理论需气量计算:



$$1 \quad 4 \quad 4$$

$$\frac{0.41 \times 70\%}{56 \times 3} n_{\text{反应氢}} \quad 4$$

$$n_{\text{反应氢}} = \frac{0.41 \times 4 \times 70\%}{56 \times 3} \text{ mol} = 0.0068 \text{ mol}$$

$$\text{而 } n_{\text{水}} = n_{\text{反应氢}} \quad (2)$$

$$\text{由 (1)(2) 两式可得: } n_{\text{总消耗氢}} = n_{\text{平衡氢}} + n_{\text{反应氢}} = 0.0456 \text{ mol} + 0.0068 \text{ mol} = 0.0524 \text{ mol}.$$

2 实验结果与讨论

为简便起见, 本正交试验的需气量为以氢气还原 TFe 含量为 41% 的 Fe_3O_4 , 在 500 °C 炉温下, 理论还原率为 100% 时的需气量作为 A_1 项, 其余两项分别为 1.5 A_1 及 2.5 A_1 。其次, 由于熔融还原废气经洗涤重整之后主要成分为 CO 和 H_2 , 因此本实验中通入的气体为 CO 和 H_2 的混合气。

因素水平表及正交试验设计表如表 2、表 3 所示。考虑到实验误差的影响, 每个正交实验点增加 1 次重复实验。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平表

水平	A 反应所需气体量/ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	B 炉温/ °C	C 反应时间/ s	D CO 百分 含量/%
1	1.6	500	50	20
2	2.4	600	120	40
3	4.0	700	300	60

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

样品	通气量/ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	温炉/ °C	反应时 间/s	CO 含量 /%	主要元素含量/%			还原率/ %
					Ni	Fe	O	
1	1.6	500	50	20	3.25	40.76	23.90	7.1
2	1.6	600	120	40	3.23	40.51	24.33	4.9
3	1.6	700	300	60	3.27	40.95	22.64	17.3
4	2.4	500	120	60	3.33	41.85	22.11	21.5
5	2.4	600	300	20	3.28	41.26	22.99	14.9
6	2.4	700	50	40	3.27	41.10	22.36	10.7
7	4.0	500	300	40	3.53	44.37	19.05	43.5
8	4.0	600	50	60	3.50	44.08	17.89	51.5
9	4.0	700	120	20	3.45	44.33	18.23	49.1

表 3 为按照正交试验设计进行的不锈钢粉尘还原实验结果。

从图表中可以看出, 反应过程中某些试样的易还原元素(如 Fe、Ni) 含量不升反降, 分析其原因认为是中低温条件下, CO 和 H_2 反应生成了 C 单质使样品总质量发生了变化。

由正交实验结果及方差分析, 优化方案为 $A_3B_3C_2D_1$, 其还原率达 49.1%。影响不锈钢粉尘还原率的 4 个因素中, 气固比的影响最为显著, 其余依次为还原气成分、还原时间和还原温度。

从图 3(a) 中看出, 随着气固比的升高, 粉尘的还原率迅速上升, 并且在 3.9 L/g 左右时达到最高值, 为 51% 左右。

气体成分对还原率的影响较为显著(图 3b)。随着 H_2 -CO 混合气中 CO 含量的增加, 不锈钢粉尘的还原率先降低后升高, 但没有达到 CO 含量为

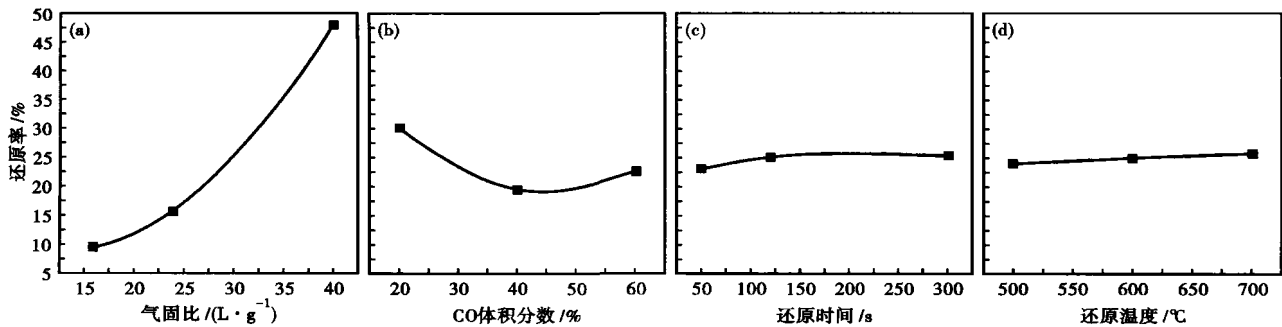


图 3 气固比(a), CO 体积分数(b), 还原时间(c)和温度(d)对不锈钢粉尘还原率的影响

Fig. 3 Effect of gas-solid ratio (a), CO volume fraction (b), reduction time (c) and temperature (d) on reduction rate of stainless steel dust

20%左右时的还原率值,并且在CO为40%时不锈钢粉尘的还原率下降很快。因为在CO含量为40%的条件下,有利于析碳反应^[5,6]的发生,降低了CO和H₂的利用率,从而使还原率较之前有明显降低。随着CO%的增加,其还原率虽然有所上升,但在还原样品中发现了较高含量的C,进一步证明发生了析碳反应。因此预测在此间存在一个最佳值为15%~25%。

还原时间对还原率的影响见图3(c)。在避免粘结的情况下,延长还原时间粉尘的还原率有所提高。但在继续延长反应时间至120s,其还原率的增加不明显。此外随着反应温度的增加,粉尘的还原度也略有上升,并在700℃左右还原度达到最高值25%(图3d)。

为了能对几种因素进行优化,选出最有利于提高还原率的一组反应条件,因此须借助多维分析方法。可以根据个样本点间的距离或距离的函数来判别、分类,并利用分类结果预报未知的一种手段^[7]。

运用Partial Least Square(PLS法)即偏最小二乘法和LMAP即线性投影法两种模式识别分析方法对正交实验的9个样本数据进行分析,其中还原率较高的14[#]、16[#]、18[#]样品归为1类(优类),还原率中等的10[#]、8[#]、12[#]样品归为2类,还原率较低的2[#]、4[#]、6[#]样品归为3类(劣类)。

两种模式识别分析结果均表明:1类(优类)聚类显著,与其它样本数据区分明显,优类区域优化参数组合为:气固比1.5~2.5倍完全反应还原气,炉温600~700℃,反应时间120~300s,还原气成分CO(V%)20~40;分析显示还原气过量、较长反应时间与及CO含量20%~40%条件下可以获得较高的还原率,这与单因素实验及正交实验因素指标分

析结果是相一致的,这为以后生产实践提供了依据,选择在优化区域附近的还原条件将明显有利于还原率的提高。

3 结论

(1)不锈钢粉尘预还原在较短时间内(5min)至多可以获得50%左右的还原率,可以为终还原提供原料。

(2)随H₂-CO混合气体中CO含量的增加,还原率逐渐减小,存在一个最佳的CO含量范围为15%~25%。

(3)4个因素中气固比影响最为显著,其余依次为还原气体成分、还原时间和还原温度,最优的试验参数组合为A₃B₃C₂D₁。

国家自然科学基金项目资助(50634040)

参考文献

- 1 马国军,倪红卫,薛正良. 不锈钢厂电弧炉烟尘处理技术. 特殊钢, 2006, 27(6): 37
- 2 Cheng T W. Combined Classification of EAF Dust and Incinerator Fly Ash. Chemosphere, 2003(50): 47
- 3 宋海琛,彭兵. 不锈钢粉尘综合利用及研究进展. 矿产综合利用, 2004(3): 18
- 4 任东霞. 不锈钢粉尘预还原及其输送喷吹技术研究: [硕士论文]. 上海: 上海大学, 2009
- 5 王道净. 铁矿微粉低温输送预还原实验研究: [硕士论文]. 上海: 上海大学, 2008
- 6 朱凯莉,李卫国,肖永胜. 熔融还原中流态化附碳过程的研究. 华东冶金学院学报, 1996, 13(1): 24
- 7 陈念贻,钦佩,陈瑞亮,等. 模式识别方法在化学工业中的应用. 北京: 科学出版社, 2000

俞晓(1982-),男,硕士研究生,不锈钢粉尘中低温还原研究。

收稿日期:2010-02-24