

转炉钢渣铝热还原回收有价值元素 热力学分析

曹磊¹, 石家豪², 高宇宁^{1*}

(1. 河北工业职业技术大学材料工程系, 河北 石家庄 050091; 2. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 针对转炉钢渣中铁、磷、锰及硅等有价值元素的回收及钢渣资源化利用的问题, 通过 Factsage8.2 软件热力学计算系统分析了转炉钢渣铝热还原回收有价值元素的热力学条件和影响规律。结果表明, 转炉钢渣的碱度对铝热还原回收 FeO、P₂O₅、MnO 的影响不大, 提高转炉钢渣碱度有利于 SiO₂ 的还原回收; 温度变化对 FeO、P₂O₅、MnO 回收的影响也不大, 但是温度升高不利于转炉钢渣中 SiO₂ 的还原。当转炉钢渣碱度为 3.18, 温度为 1 873 K、 $w(\text{Al}/\text{Slag})=20\%$ 时, 铝热还原转炉钢渣回收有价值元素的效果相对最佳, 转炉钢渣中的 FeO、P₂O₅、MnO、SiO₂ 的还原率高达 100%、100%、99.97%、98.12%。这为转炉钢渣铝热还原回收有价值元素及钢渣资源化利用提供重要的研究基础。

关键词: 转炉钢渣; 铝热还原; 有价值元素; 资源化利用; 还原率; 热力学

中图分类号: X757, TF633

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)06-0093-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Thermodynamic analysis of recovering valuable elements from steel slag by thermite reduction in converter

Cao Lei¹, Shi Jiahao², Gao Yuning^{1*}

(1. Department of Materials Engineering, Hebei Polytechnic University, Shijiazhuang 050091, Hebei, China; 2. School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Aiming at recovery of valuable elements such as Fe, P, Mn and Si from Bessemer steel slag and utilization of steel slag, the thermodynamic conditions and influencing rules of thermite reduction and recovery of valuable elements from Bessemer steel slag were analyzed by a Factsage8.2 software thermodynamic calculation system. The results show that basicity of the slag has little effect on the recovery of FeO, P₂O₅ and MnO in thermite reduction, and the improvement of slag basicity is beneficial to SiO₂ recovery. The change of temperature has little effect on the recovery of FeO, P₂O₅ and MnO, but increasing temperature is not conducive to the reduction of SiO₂ in the steel slag. When the slag basicity is 3.18 and the temperature is 1 873K, $w(\text{Al}/\text{Slag})=20\%$, the recovery of valuable elements can be achieved the relatively best effect, and the reduction rates of FeO, P₂O₅, MnO and SiO₂ in the slag are as

收稿日期: 2023-08-31

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2022090); 河北省自然科学基金项目(E2021417001); 河北省高等学校科学技术研究项目资助(CXY2023004)。

作者简介: 曹磊, 1984 年出生, 男, 山东滕州人, 硕士研究生, 副教授, 主要从事高品质洁净钢生产和冶金资源循环利用, E-mail: caolei@hbcit.edu.cn; * 通讯作者: 高宇宁, 1996 年出生, 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 讲师, 主要研究方向为新能源材料, E-mail: gaoyuning28@163.com。

high as 100%, 100%, 99.97% and 98.12%, respectively. These studied results can be used for the efficient recovery of valuable elements and resource utilization of steel slag by thermite reduction.

Key words: converter steel slag, thermite reduction, valuable elements, recovery, reduction rates, thermodynamic conditions

0 引言

钢渣分为转炉渣、电炉渣、精炼渣。据统计, 欧盟每年产生约 2 000 万 t 钢渣, 其中转炉钢渣占 46% 左右^[1], 而我国转炉渣产量约占粗钢产量的 10.5% ~ 14%^[2], 按照 2020 年我国粗钢产量 10.65 亿 t 测算, 转炉钢渣产生量超过 1 亿 t。回收和再利用如此大量的钢渣, 无论是对冶金工业的可持续发展, 还是对环境都具有重要意义。转炉钢渣富含铁和其他有价氧化物, 如果直接废弃或堆放, 不仅占用大量土地, 还会严重污染周边环境和水源, 造成资源与能源浪费。目前, 钢渣资源利用技术主要包括冶金流程外的利用和冶金流程内的利用。对于冶金流程外的利用, 比如道路填筑、制作钢渣水泥、农业应用^[3]等, 不能从根本上减少钢渣产生量, 不能发挥钢渣作为二次资源的重要价值^[4]。而钢渣在冶金流程内循环利用是为了促进钢渣在自身流程内消化吸收, 充分利用高温钢渣潜热, 同时节约资源和能源消耗^[5]。因此, 开发具有中国资源特色的钢渣资源利用技术, 实现钢渣减量化、资源化和高价值综合利用是今后很长时期必须持续面对的课题。

转炉钢渣中含有 Fe、Mn、Si 等有价金属元素, 是否可以同时回收转炉渣中的这些金属元素生产 Fe-Mn-Si 合金呢? 国内大量科研工作者开展了利用改质及碳热还原法还原转炉钢渣中有价元素的研究, 陈敏团队用 Factsage 软件对经过 SiO₂ 改质后的转炉钢渣碳热还原过程进行热力学计算, 计算表明, 在 2 073 K 气氛下, 渣中 w(SiO₂) 为 60% 时, 碳热还原渣中 FeO、MnO、SiO₂ 的还原率分别高达 100%、98%、70%, 冶炼出富含 Fe、Mn、Si 的合金^[6-7]; 艾立群团队对转炉钢渣直接进行微波碳热还原回收转炉钢渣中磷铁资源, 取得了很好的实验室效果, 其中铁回收率最高达到 93.6%, 总脱磷率及气化脱磷率分别达到 84.8% 和 15.9%^[8-10]; 林路团队使用分析纯化学试剂配置的试验渣系在管式电阻炉内进行碳热还原试验, 研究不同碱度对渣中有价元素收得率的影响, 得出低碱度有利于渣中铁、磷资源回收的结论, 在还原温度为 1 723 K 气氛下, 当转炉钢渣碱度为

1.0 时, FeO、P₂O₅、MnO 还原率分别可达到 99.50%、84.47% 和 3.26%, 在感应炉内对熔融改质工业渣碳热还原试验中发现 FeO、P₂O₅ 与 MnO 相比更容易被碳还原^[11]。从前人研究结果可知, 碳热还原转炉钢渣中的 FeO 和 P₂O₅ 的效果非常好, 但是碳热还原转炉钢渣中的 MnO 和 SiO₂ 十分困难。

国内外学者对利用铝热还原法还原钢渣中的有价元素也进行了相关研究, 陈敏团队通过试验研究表明, 在 1873 K 的气氛中, 铝热还原转炉钢渣随着 Al/(FeO+MnO+P₂O₅) 物质的量比的增加, 金属的回收率达到 99.32%, 其中 Fe、Mn、P 的回收率分别达到 93.31%、1.98% 和 4.72%^[12]; 韩国 Jung Ho Heo 等研究表明, 在 1 773 K 不锈钢炼钢条件下, 铝对电炉渣中 MnO、FeO、Cr₂O₃、SiO₂ 的还原率分别为 90%、80%、80%、55% 左右; 在 1 773 K 的气氛下, 当 $n(\text{Al}/\text{FeO}) \geq 0.8$, FeO 的回收率为 90%^[13-14]。上述研究工作表明, 钢渣中 Si 的还原是限制钢渣中有价元素全部回收的关键环节, Si 的回收率较低。

笔者以转炉钢渣铝热还原回收钢渣中所有有价元素为目标, 系统地分析了转炉钢渣铝热还原的热力学理论条件, 着重总结了碱度、温度、还原剂的加入量对转炉钢渣中有价元素的回收影响规律, 并利用 Factsage 软件的 Equilib 模块探讨了 100 g 转炉钢渣铝热还原条件下有价元素回收影响情况, 为转炉钢渣的资源化回收利用提供了重要的研究基础。

1 热力学计算

热力学计算采用 Factsage8.2 软件中的 Equilib 模型, 以某钢厂转炉钢渣(表 1)为基准, 采用 normal 算法, 压强为 101.325 kPa, 对加入不同量的改质剂(SiO₂)改变转炉钢渣的碱度, 不同的温度, 不同的还原剂(Al)加入量 w(Al/Slag) 对转炉钢渣铝热还原有价元素进行计算。

表 1 转炉钢渣的主要成分
Table 1 Main components of converter steel slag %

CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
35	11	11	2	4	30	7

2 分析与讨论

2.1 转炉钢渣碱度对铝热还原回收有价元素的影响

图1为温度为1873 K时,采用Factsage8.2软件中的Viscosity模型计算出来的粘度随碱度的变化。在碱度为1~3.6范围内,当碱度大于等于1.56时,转炉钢渣在1873 K的温度下出现固相,此时采用Einstein-Roscoe公式^[15](式1)近似计算液固混合物的黏度。

$$\text{Viscosity}_{(\text{solid+liquid mixture})} \approx \text{Viscosity}_{(\text{solid})} \cdot (1 - \text{solid fraction})^{-2.5} \quad (1)$$

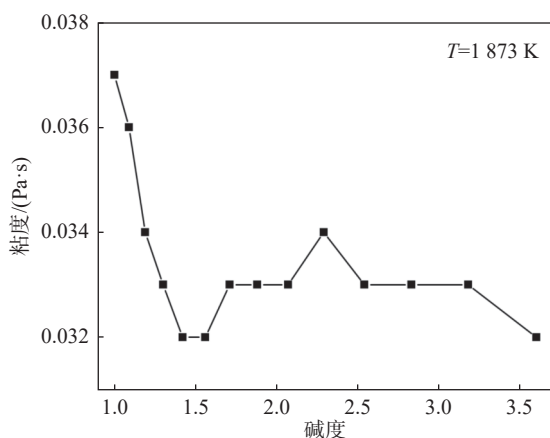


图1 转炉钢渣粘度随碱度的变化

Fig. 1 Variation of converter steel slag viscosity with basicity

由图1可知,转炉钢渣的粘度随着碱度的升高先降低,随后在0.032~0.034 Pa·s波动。当碱度为1.42、1.56和3.6时,转炉钢渣的粘度最小为0.032 Pa·s。原因是随着CaO含量的增加,会先于SiO₂和FeO形成一些低熔点复合化合物,进而增加反应系统中的液相,转炉钢渣的粘度快速减小,当CaO含量过多后,过剩的CaO会与SiO₂形成一些高熔点复合化合物,从而增加钢渣粘度。未经改质剂(SiO₂)调节碱度的转炉钢渣粘度为0.033 Pa·s。

图2为温度为1873 K, w(Al/Slag)=25%时转炉钢渣中FeO、P₂O₅、MnO、SiO₂的还原率随碱度的变化。由图2可知,在碱度为1~3.6时,碱度对转炉钢渣中的FeO、P₂O₅、MnO的铝热还原回收影响甚微,还原率随着碱度增加保持稳定,FeO、P₂O₅的还原率均接近于1,而MnO的还原率为99.97%左右。但是碱度变化对SiO₂还原影响较大,可以看出,当碱度为1~1.5时,随着碱度增加,SiO₂的还原率升高,从96.29%升高到98.50%;当碱度为1.5~3.6

时, SiO₂的还原率波动不大。

由以上分析可以看出,虽然碱度增加有利于钢渣中SiO₂的还原,但是还原率也仅仅从96.29%提高至了98.50%,效果并不明显,所以从这个角度分析,对原有钢渣进行改质(改变碱度)并不会起到十分明显的还原效果。但是从图1可以看出,不同碱度的钢渣其粘度不同,当钢渣碱度为1.5时,粘度最小,还原后有价元素与钢渣分离难度最低。因此为了提高有价元素还原回收率且能降低其分离难度,可以选择将钢渣碱度控制在1.5左右。

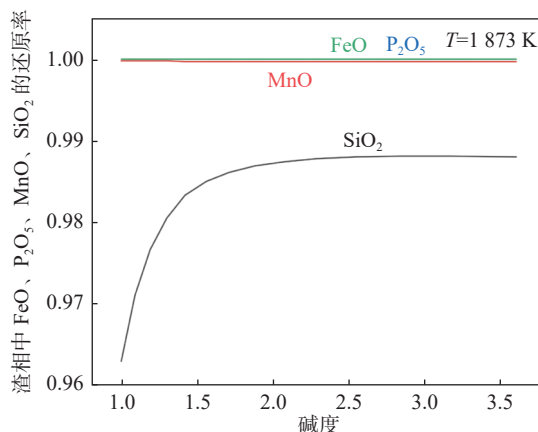


图2 转炉钢渣中氧化物的还原率随碱度的变化

Fig. 2 Reduction rate of oxide in converter steel slag changes with basicity

2.2 温度对铝热还原回收有价元素的影响

图3为碱度为1.42、1.56、3.18、3.60的转炉钢渣的粘度随温度的变化趋势。在温度为1623~2073 K范围内,转炉钢渣中有固相存在时,采用公式(1)近似计算液固混合物的粘度。

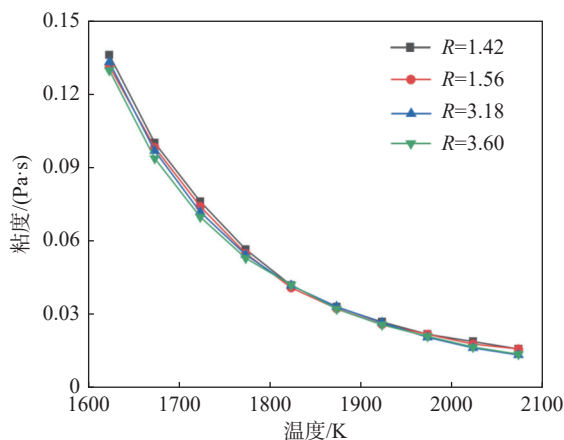


图3 转炉钢渣粘度随温度的变化

Fig. 3 The viscosity of converter steel slag changes with temperature

由图3可知,各碱度转炉钢渣的粘度随着温度的升高而降低。这是因为随着反应系统温度的升高,

反应系统中的液相的含量也随之增加,所以随着温度的升高,转炉钢渣的粘度减小。当温度为 1 873 K,碱度为 3.18 时,转炉钢渣的粘度为 0.033 Pa·s。

当 $w(\text{Al}/\text{Slag})=25\%$, 碱度分别为 1.42、1.56、3.18、3.6 时,钢渣中 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的还原率随温度的变化如图 4 所示。

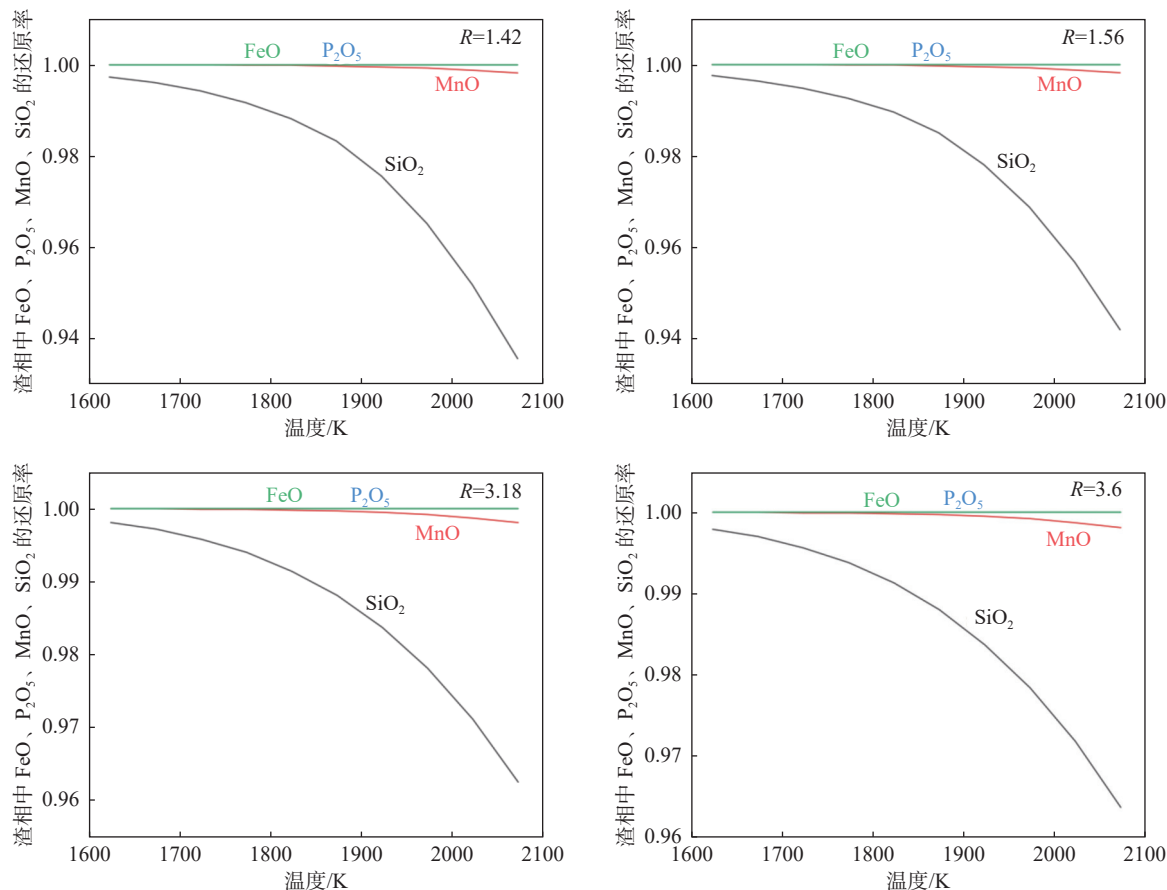


图 4 不同碱度转炉钢渣中氧化物的还原率随温度的变化

Fig. 4 Reduction rate of oxides in converter steel slag varies with temperature

由图 4 可知,不同碱度的转炉钢渣中各氧化物的还原率变化趋势均相同,温度为 1 623 ~ 2 073 K 时,温度对转炉钢渣中 FeO 、 P_2O_5 的还原率影响不大,均接近于 1; MnO 的还原率随着温度的升高缓慢降低,综合考虑温度对转炉钢渣粘度的影响和还原率及改质成本的影响,以 1 873 K 为最佳还原温度展开讨论。当温度为 1 873 K,碱度为 3.18 时,转炉钢渣中 MnO 的还原率为 99.97%;转炉钢渣中 SiO_2 的还原率随着温度的升高而降低,当温度为 1 873 K,碱度为 3.18 时,转炉钢渣中 SiO_2 的还原率为 98.81%。

2.3 还原剂(Al)对铝热还原回收有价元素的影响

图 5 为碱度为 3.18,温度为 1 873 K 时,随着还原剂(Al)加入量 $w(\text{Al}/\text{Slag})$ 的不断加,钢渣中各氧化物(Fe_2O_3 、 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 SiO_2)含量的变化。

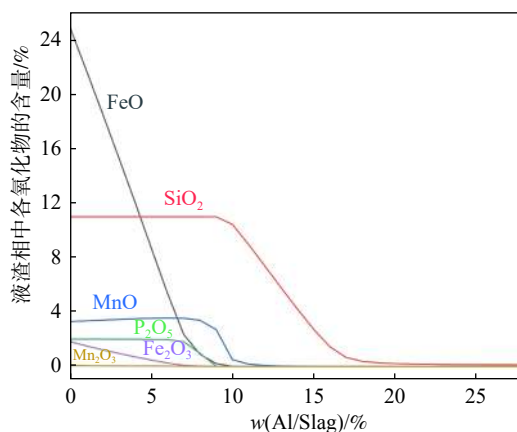


图 5 液渣相中各氧化物的含量随还原剂(Al)加入量的变化
Fig. 5 The content of each oxide in liquid slag phase changes with the addition of reducing agent(Al)

由图 5 可知,碱度为 3.18 的转炉钢渣在温度为 1873 K 情况下,当 $w(\text{Al}/\text{Slag}) \leq 7\%$ 时,随着还原剂(Al)加入量的增加,液渣相中 FeO 的含量快速减

少(本节中的速度是相对于还原剂的加入量而言,表示还原剂的加入量对某一反应的影响程度), Fe_2O_3 的含量缓慢减少, P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的含量几乎不变,并且有极少量的 Mn_2O_3 被还原,这是因为未加入还原剂(Al)时,有少量 FeO 和 MnO 被氧化成 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 ;当 $7\% < w(\text{Al}/\text{Slag}) \leq 8\%$ 时,液渣相中 FeO 的减少速度变慢, P_2O_5 含量开始减少,并且 $w(\text{Al}/\text{Slag})=7\%$ 时,液渣相中 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 的含量几乎为0, MnO 、 SiO_2 的含量不变;当 $8\% < w(\text{Al}/\text{Slag}) \leq 9\%$ 时,液渣相中 FeO 的减少速度再次变慢,同时 MnO 开始减少,并且 $w(\text{Al}/\text{Slag})=9\%$ 时,液渣相中 P_2O_5 的含量几乎为0, SiO_2 的含量不变;当 $9\% < w(\text{Al}/\text{Slag}) \leq 17\%$ 时,液渣相中的 FeO 减少速度变得很慢, SiO_2 的含量开始逐渐减少, $w(\text{Al}/\text{Slag})=10\%$ 时,液渣相中 FeO 的含量几乎为0; $w(\text{Al}/\text{Slag})=12\%$ 时,液渣相中 MnO 的含量几乎为0; $w(\text{Al}/\text{Slag}) > 18\%$ 时,液渣相中 SiO_2 的含量减少到一个极小值,且趋于稳定。

图6为碱度3.18,温度1873 K时,转炉钢渣中 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的还原率随碱度变化的情况。由图6可知,随着还原剂加入量 $w(\text{Al}/\text{Slag})$ 的不断增加,转炉钢渣中 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的还原率也逐渐升高,当 $w(\text{Al}/\text{Slag}) > 20\%$ 时,转炉钢渣中 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的还原率均已达到最高且趋于稳定,转炉钢渣中 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的还原率分别高达100%、100%、99.97%、98.12%,当 $w(\text{Al}/\text{Slag}) > 20\%$ 时,理论上可以将转炉钢渣中的 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 等氧化物进行铝热还原回收。

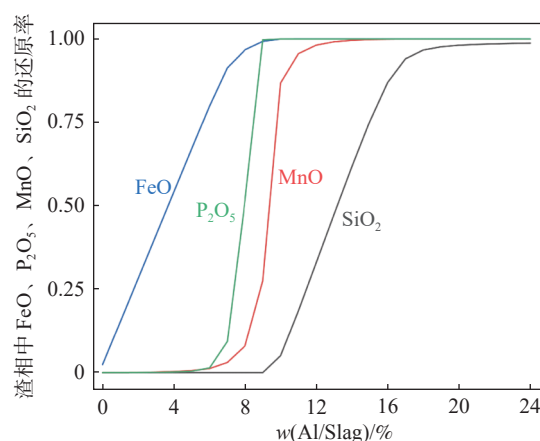


图6 转炉钢渣中氧化物的还原率随还原剂(Al)加入量的变化
Fig. 6 The reduction rate of oxides in steel slag varies with the amount of reducing agent (Al)

3 结论

1) 碱度对转炉钢渣中有价元素还原回收影响较小,综合考虑转炉钢渣的粘度和还原率与还原后有价元素的高效分离,将转炉钢渣改质,控制碱度在1.5左右时有利于有价元素的回收和分离。

2) 转炉钢渣的碱度和温度对铝热还原 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 的还原率和收得率影响不大, SiO_2 的还原率和收得率随着转炉钢渣的碱度的升高先快速增大,然后趋于稳定,随着温度的升高而减小。

3) 当转炉钢渣碱度为3.18,温度为1873 K, $w(\text{Al}/\text{Slag})=20\%$ 时,转炉钢渣中有价元素的铝热还原回收效果相对最好,转炉钢渣中的 FeO 、 P_2O_5 、 MnO 、 SiO_2 的还原率高达100%、100%、99.97%、98.12%。

参考文献

- [1] Yüksel I. A review of steel slag usage in construction industry for sustainable development[J]. Environ. Dev. Sustain., 2017, (2): 1-19.
- [2] Feng J J, Sun J W. A comparison of the 10-year properties of converter steel slag activated by high temperature and an alkaline activator[J]. Constr. Build. Mater., 2020, 234: 116948.
- [3] Lu Huihui. Experimental research on recovery of iron from BOF slag[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010.
(鲁慧慧. 转炉钢渣回收铁试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.)
- [4] Cui Yuyuan. Fundamental research on recovery of valuable components and resource[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
(崔玉元. 钢渣中有价组元回收及资源化利用的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)
- [5] Wang Deyong, Li Yong, Liu Jian, et al. A new design of Fe and P simultaneous recovery from steel slag[J]. China Metallurgy, 2011, 21(8): 50-54.
(王德永, 李勇, 刘建, 等. 钢渣中同时回收铁和磷的资源化利用新思路[J]. 中国冶金, 2011, 21(8): 50-54.)