

资源环境与节能

双碳背景下转炉钢渣还原提质技术的研究现状及展望

胡岩卓, 申振中, 韩少慧, 李晨晓, 姚 鑫*, 王书桓

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 钢铁行业作为高能耗、高碳排放领域, 其降碳路径对实现“双碳”目标至关重要。转炉钢渣富含 Fe、P、V 等有价值元素且携带高热值余热, 其高效利用是钢铁行业降本增效的关键。系统解析了转炉渣的产排特征与多相组成, 综述分选法、碳热还原、熔融还原等提铁技术, 熔融改质与湿法酸浸提磷工艺, 以及钒、锰等合金元素的高温还原与湿法提取路径, 同时探讨了高能级钢渣余热回收技术进展。研究表明: 现有技术虽已实现工业化应用, 但仍面临能量损耗高(余热利用率仅 30%)、元素提取效率低、环境二次污染等问题。提出, 未来应聚焦复合还原体系构建、有机/无机酸协同浸出、熔融改质-余热回收耦合等方向, 为钢铁工业节能减排提供了关键技术支撑。

关键词: 转炉钢渣; 还原提质; 余热回收; 节能减排; 资源化利用

中图分类号: TF093.X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)03-0081-11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.03.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research status and prospects of reduction and upgrading technology of converter steel slag under the Dual-Carbon background

HU Yanzhuo, SHEN Zhenzhong, HAN Shaohui, LI Chenxiao, YAO Xin*, WANG Shuhuan

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: As a high-energy consumption and high-carbon emission sector, the steel industry's carbon reduction pathway plays a crucial role in achieving the “Dual-Carbon” goals. The converter steel slag is rich in valuable elements like Fe, P and V, and carries high-calorific waste heat, and its efficient utilization is the key for reducing costs and increasing efficiency in steel industry. This paper systematically analyzes the production and discharge characteristics and multiphase composition of converter slag, comprehensively reviews iron extraction technologies including sorting methods, carbothermic reduction, and molten reduction, phosphorus recovery processes such as molten modification and wet acid leaching, as well as explores high-temperature reduction and hydrometallurgical extraction pathways of vanadium, manganese and other alloy elements. It also discusses technological advancements in high-grade slag waste heat recovery. Research shows that although the existing technologies have been industrialized, they still face problems such as high energy loss (merely 30% waste heat utilization rate), low elemental extraction efficiency, and secondary environmental pollution. The study proposes that in the future, the focus should be on the construction of composite reduction systems, the development of synergistic organic/inorganic acid leaching processes, and the coupling molten modification with waste heat recovery, which provides key technological support for energy conservation and emission reduction in the steel industry.

Key words: converter steel slag, reduction and upgrading, waste heat recovery, energy saving and emission reduction, resource utilization

收稿日期: 2024-12-30

基金项目: 河北省创新能力提升计划项目(23561001D); 河北省高等学校科学研究项目(BJK2024058); 华北理工大学青年人才托举计划项目(QNTJ202205)。

作者简介: 胡岩卓, 2004 年出生, 男, 河北石家庄人, 大学, 研究方向为钢渣提质, E-mail: 15383298523@163.com; * 通讯作者: 姚鑫, 1991 年出生, 男, 河北唐山人, 博士, 研究方向为冶金渣资源化利用、新能源开发利用, E-mail: yaoxin_0129@163.com。

0 引言

在全球“双碳”背景下,钢铁行业作为碳排放和能耗大户,面临巨大的减排压力^[1-2]。长流程钢铁生产是目前全球钢铁生产的主要工艺,包括焦化、烧结、高炉炼铁、转炉炼钢、连铸、轧钢等步骤。其中,转炉炼钢作为必备工序,在长流程产钢过程中扮演着关键角色。转炉钢渣是转炉吹炼氧气与生铁中的碳和其他杂质产生的固体副产物,富含 Fe、P、V 及其他合金元素。此外,转炉钢渣排出时温度高达 1 500 ℃ 左右,具备丰富的余热资源。这些有价值组分和热量若直接废弃不仅浪费宝贵资源,还增加了矿石开采的需求^[3]。通过提质作用,可以有效减少矿石开采需求并降低生产成本。因此转炉钢渣具有显著的回收利用价值。如何实现转炉钢渣的高效资源化利用,已成为钢铁企业和研究学者关注的热点问题^[4-5]。尽管目前国内在钢渣资源化利用方面做出了诸多尝试,但由于转炉钢渣化学成分复杂且波动较大,并且其产量与钢铁生产直接相关,如何从中提取和利用有价成分仍是亟待解决的难题。因此,提高转炉钢渣的资源化利用率、开发新型还原提质技术,已成为钢铁工业领域的重点研究方向^[6-7]。

然而,目前关于转炉钢渣还原提质的研究主要集中在 Fe 元素的回收与尾渣处理方面,而对于其他金属和有价组分的还原提取及其在不同还原条件下的行为研究尚显不足^[8]。笔者系统总结了当前各类还原提质方法的研究进展与应用前景,深入分析各类还原工艺的优缺点及其潜在的工业化应用可行性,

为提升转炉钢渣的资源化利用效率提供理论依据与技术参考。

1 转炉渣的生产状况和组成特征

1.1 转炉渣的生产状况

随着中国钢铁工业的迅速发展,2014~2023 年中国粗钢产量及钢渣产量如图 1 所示。自 2020 年起,中国粗钢产量已超过 10 亿 t, 占全球粗钢总产量的 50% 以上。钢渣的产生量通常占钢铁产量的 10%~20%^[9], 中国作为世界钢铁产能最大的国家,近些年来,钢渣年排放量超过 1 亿 t。

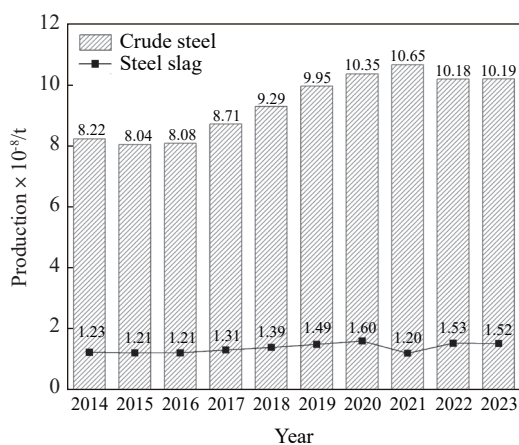


图 1 2014~2023 年中国粗钢和钢渣产量

Fig. 1 Output of steel and steel slag in China, 2014-2023

其中,转炉渣作为钢渣的重要组成部分,大约 70% 的钢渣由转炉工艺产生。转炉渣是铁水中的杂质(如 Si、P、S 等)与加入的石灰、氧化铁反应后形成的产物。造渣过程贯穿整个转炉炼钢生产的各个环节,具体炼钢流程如图 2 所示。

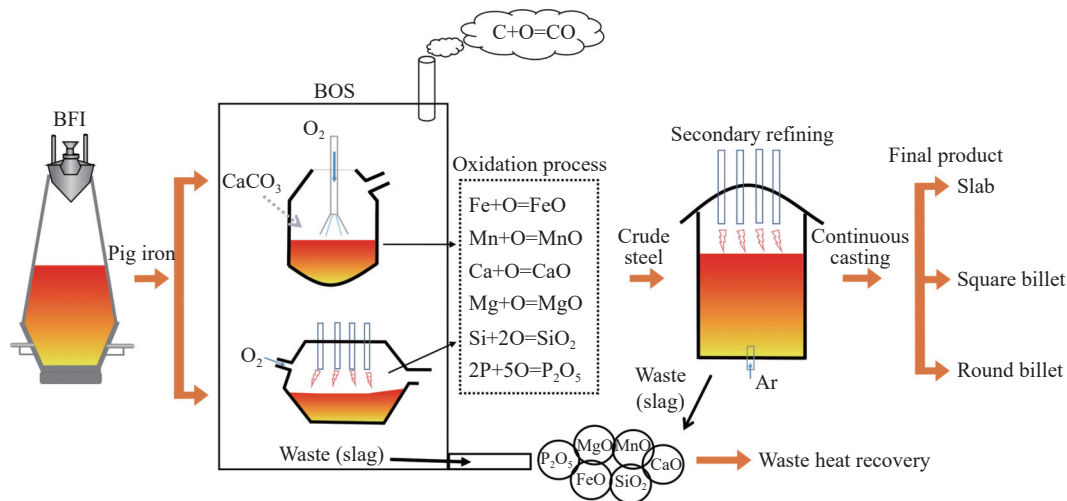


图 2 钢铁冶炼生产过程

Fig. 2 Steel smelting production process

1.2 转炉渣的组成特征

转炉钢渣通常质地坚硬, 呈粗糙的块状结构, 内部孔隙较多。并且转炉渣的组成复杂, 含有多种氧化物、金属和其他元素, 主要组成如表 1 所示。

表 2 展示了转炉钢渣还原提质技术的研究进展。可以看到当前的研究涵盖了冶炼、元素提取、余热

回收等多种技术路径。这些技术为提高转炉钢渣的质量、资源化利用提供了新的思路和方向。

表 1 转炉渣的组成
Table 1 Composition of converter slag %

CaO	FeO/Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Others
47.5	23.8	14.3	7.1	3.6	2.4	1.2	0.1

表 2 转炉渣还原提质研究进展
Table 2 Research progress on reduction and quality improvement of converter slag

Converter slag reduction and upgrading	Technology	Reference
Reduction and iron recovery from converter slag	Separation method	[10-13]
	Carbothermic reduction method	[14-20]
	Molten reduction method	[21-22]
Reduction and phosphorus recovery from converter slag	Molten conditioning method	[23-26]
	Hydrometallurgical acid leaching method	[27-30]
Reduction and vanadium recovery from converter slag	High-temperature reduction method	[31-33]
	Roasting and acid leaching method	[34-38]
Reduction and extraction of other alloy elements	Carbothermic reduction method	[39-40]
	Solvent extraction method	[41-42]
Waste heat recovery	Heat supply and power generation	[43-44]
	Multi-stage waste heat recovery	[45]
	Catalytic pyrolysis	[46]

2 还原提铁技术研究现状

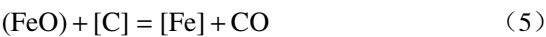
转炉钢渣作为钢铁生产的副产品, 其中铁资源相对丰富, 主要是以生铁和氧化铁形式存在, 是钢渣中回收利用最高的金属^[10]。目前, 钢渣铁回收技术已较成熟, 研究重点转向高效还原处理与资源化利用, 主要技术包括分选法、碳热还原和熔融还原。

2.1 分选法提铁

目前, 国内外先进的钢渣处理工艺主要围绕资源化利用、环保节能和高附加值开展, 常用方法包括热闷法、滚筒法和水淬法。这些方法通过冷却过程使钢渣自解粉化, 为后续的破碎和分选提供便利。分选技术方面, 重力分选利用密度差分离金属铁与废渣, 但存在产品质量不稳定和效率偏低的问题; 浮选法通过药剂反浮选去除硅酸盐矿物, 可提升铁回收率, 但工艺复杂、成本高且对环境有影响^[11]; 磁选法作为主流技术, 通过粒级减小显著提升铁回收率, 结合筛分分级可进一步优化精矿品质^[12-13], 这些方法各具优劣, 通常需要联合应用以实现更高的经济效益和资源利用率。筛分分级+磁选工艺试验流程如图 3 所示。

2.2 碳热还原法提铁

碳热还原法处理钢渣主要是利用碳还原剂(如焦炭、煤炭或生物质)与钢渣中的铁氧化物发生还原反应, 从而回收其中的铁。它们的主要还原反应如下:



钢渣中的 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等氧化铁通过逐步还原, 最终转化为 FeO, 而 FeO 再与碳反应, 最终还原为铁并释放 CO^[14-15]。石鑫越^[16]深入研究了钢渣中铁的碳热还原反应动力学。发现该还原反应符合一级反应动力学模型。反应速率受 CO 在产物层中的扩散传质所控制, 且反应速率常数随温度和保温时间的增加而提高。

碳热还原提铁的研究主要集中在反应温度、气氛条件、还原时间、碳源种类等对还原效率的影响, 旨在通过工艺参数优化提高金属铁的回收率和反应速率, 降低能耗。何赛团队^[17]使用碳粉在稀有气体氩气(Ar)气氛下还原钢渣中的 Fe₂O₃, 发现在稀有气体氛围下还原效果得到显著改善。ZHANG 等人^[18]利用 FactSage7.1 热力学软件模拟转炉渣碳热还原过程。研究表明, 在 1 450 ~ 1 500 ℃, 碱度 1.8 ~ 2.2, 焦渣比 10:90 ~ 15:85 的条件下, 有利于钢渣自粉碎并提高还原效果。张博康等人^[19]采用极差分析法研究还原工艺, 确定最优条件为焦渣比 10:90、温度 1 600 ℃、保温 50 min, 铁回收率可达 59.67%。结果表明, 对铁回收率影响大小因素依次为焦渣比、

还原温度、碱度和保温时长。YUNOS 等人^[20]研究了棕榈壳和椰子壳炭作为新型碳源在钢渣还原中的应用,如图4所示。试验发现棕榈炭和椰子炭具有多孔结构和较高挥发性,化学活性优于焦炭,但因固定碳含量较低,反应速率略低于焦炭。然而,这

两种生物炭能更快达到反应平衡,并在还原过程中释放 H_2 和更多 CO , 同时显著降低 CO_2 排放。作为可再生资源,生物炭有助于减少化石燃料依赖,推动碳中和和可持续转炉渣还原。

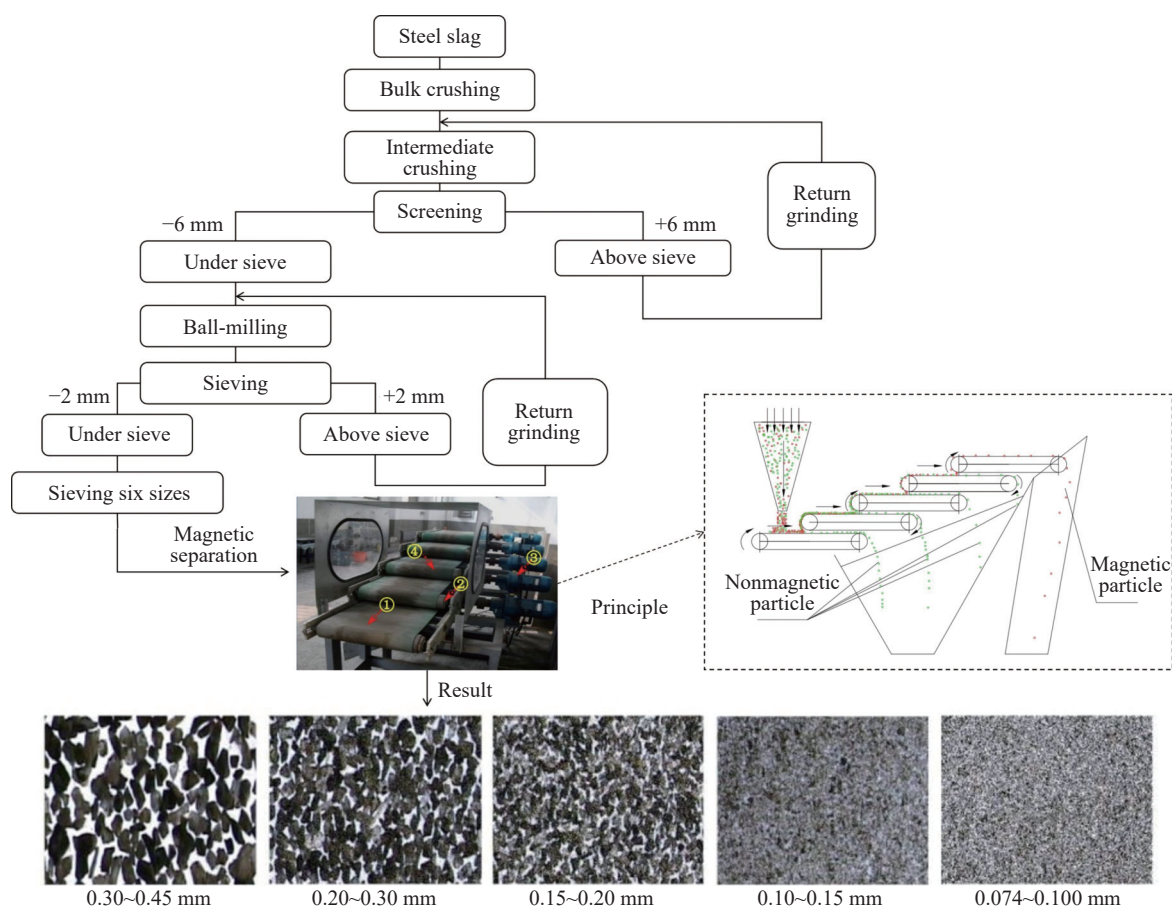


图3 筛分分级+磁选工艺试验流程^[13]

Fig. 3 Screening classification + magnetic separation process experimental flow^[13]

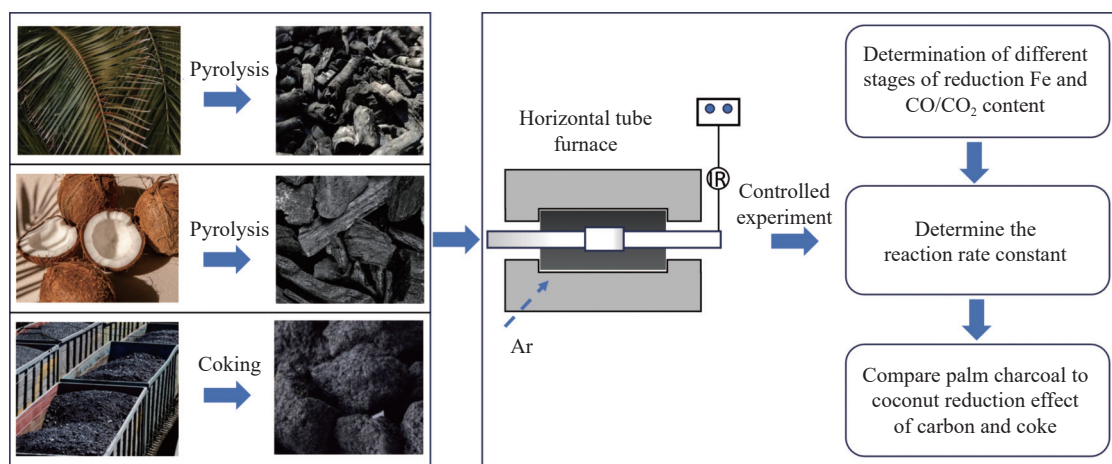


图4 焦炭、棕榈炭、椰子壳炭还原对比试验

Fig. 4 Comparative reduction experiment of coke, palm carbon and coconut shell carbon

2.3 熔融还原法提铁

熔融还原法主要是将钢渣加热至高温熔融状态, 利用还原剂(如碳、一氧化碳或氢气)与钢渣中的铁氧化物反应, 将其还原为金属铁。这一过程在高温下发生, 使铁氧化物充分熔融并加速反应, 还原生成的金属铁与熔渣分离, 从而实现金属的回收。

高凡^[14]研究了熔融还原法中温度、碱度及氧化铁含量对还原效果的影响, 发现该过程为一级反应, 还原率达 90%, 反应受 FeO_x 扩散速度控制, 并确定了最佳反应条件范围, 具体结果如表 3 所示。

表 3 最佳反应条件区间
Table 3 Optimal reaction condition interval

Factor	Initial $\text{FeO}_x/\%$	R	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Reaction time/min
Interval range	15 ~ 30	1.0 ~ 3.0	1 500 ~ 1 550	40 ~ 60

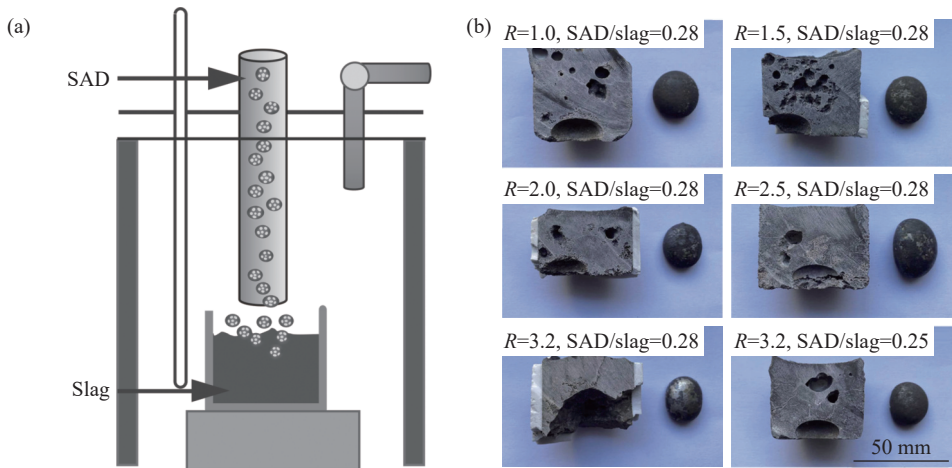
调节剂的合理配比和选择在熔融还原工艺中至关重要, 能够显著提高钢渣的还原效率和铁回收率, 改善还原产物的品质, 并有效控制生产成本。XU 等人^[21]提出了一种新型熔炼还原方法(图 5), 使用二次铝渣(SAD)作为还原剂, 从钢渣中生产低磷铁。通过 Al_2O_3 助熔和游离氧供应, 促使炉渣完全熔化并高度解聚, 实现 92.8% 的高铁回收率。同时, 高碱度抑制 P_2O_5 还原, 降低金属中 P 含量 50%。尽管铁回收率略有牺牲, 但该方法在生产高质量金属方

面表现出巨大潜力。GUO 等人^[22]将高岭土和碳粉作为还原剂与转炉炉渣混合, 在高温下还原铁。发现随着碱度降低, 熔化温度和铁回收效率均显著提高。

综上所述, 转炉钢渣提铁技术主要包括分选法(如浮选、重力、磁选)、碳热还原法、熔融还原法。分选法, 尤其是重力分选, 因分离效果不稳定且耗时较多, 应用有限; 浮选法因产生大量废水和废物, 环境负担较重, 应用较少。磁选法操作简便、成本低且环保, 但对预处理要求较高且回收率相对较低。还原法, 特别是碳热还原和熔融还原, 具备较好的金属回收效果, 前者通过优化工艺提升可持续性; 后者在高温条件下具有更高的效率, 研究重点是降低能耗、改善渣熔融性质和减少污染。

3 还原提磷技术研究现状

高磷转炉钢渣中的磷资源具有较高的利用价值, 主要以 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体形式存在于钢渣中。然而, 由于磷在该固溶体中的富集, 增加了其脱除和分离的难度。针对这一现象, 许多研究者深入探讨通过熔融改质和湿法酸浸等技术来回收和利用钢渣中的磷元素。这些研究为高效利用钢渣中的磷资源提供了重要的理论和实践依据。



(a) 熔融还原; (b) 分离的金属

图 5 铝渣还原试验^[21]
Fig. 5 Experimental process of aluminum slag reduction^[21]

3.1 熔融改质提磷

熔融改质回收钢渣磷资源是通过向熔融状态下的钢渣中加入改质剂, 调控磷的溶解行为和富集分

布, 以提高富磷相中的磷质量分数, 实现磷资源的高效回收(图 6)。周朝刚等^[23]通过热力学分析研究温度、碱度、 FeO 质量分数对低温脱磷的影响, 发现高温、低碱、低 FeO 有利于气化脱磷, 且较低的硅氧

四面体结构 $Q_n (n=1,2,3)$ 能降低渣的聚合度, 改善流动性, 有助于磷的分离与回收。李果轩^[24] 采用“选择性富集-结晶-分离”方法, 通过控制氧分压与添加 B_2O_3 , 在 $CaO-SiO_2-FeO-P_2O_5$ 体系中富集含磷相, 发现磷酸钙逐渐取代含磷固溶体, 成为炉渣中的唯一富磷相, P_2O_5 含量可达 34.1%。林路等^[25] 在对钢渣磷资源富集过程中, 采用区间降温保温方法对熔

融状态下的钢渣加入 TiO_2 进行改质处理。结果表明, 随着 TiO_2 的持续加入, 磷元素也在不断富集到非磁性渣中。WANG 等团队^[26] 研究在熔融铁水中添加 Al_2O_3 可降低冷却过程中尖晶石相的结晶活化能, 促进 $MgFe_2O_4$ 向 $MgFeAlO_4$ 相转变, 有利于形成含磷的固溶体, 且随着 Al_2O_3 添加量的增加, 渣中 P_2O_5 含量显著提升。

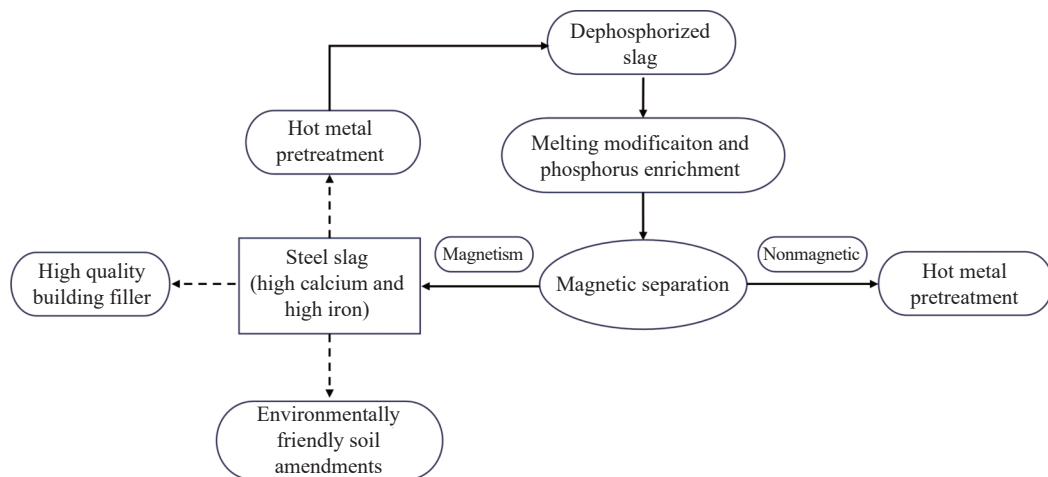


图 6 熔融改质流程

Fig. 6 Melt modification flow chart

3.2 湿法酸浸提磷

湿法酸浸提磷技术原理是使用酸溶液对钢渣进行处理, 有效溶解其组分并破坏固溶体结构, 从而实现有价磷元素的回收与利用。ZHOU 等人^[27] 研究发现, 在低碱度转炉渣中, 磷仅少量富集于 C_2S-C_3P 中, 导致浸出效果差; 而在高碱度转炉渣中, 磷的浸出效果得到提高。DU 等人^[28] 提出选择性浸出法分离转炉渣中的硅酸二钙相, 并用化学沉淀法提取磷酸盐, 如图 7 所示。发现转炉渣在 pH 为 3 的 HCl 溶液中, P 和 Si 的浸出率分别为 85.6% 和 68.0%。当 pH 值升至 8 时, 约有 98% 的磷酸盐沉淀。通过碱洗回收了含 28.4% P_2O_5 的磷酸盐, 可作为磷肥使用。

SHIGERU 等人^[29] 比较了相同浓度的 HNO_3 、HCl 和 H_2SO_4 对钢渣的溶解情况。结果显示, 磷元素在 1 mol/L HCl 溶液中的溶解速率最快, 但随着时间增长溶解不稳定。而 1 mol/L HNO_3 溶液中磷元素的溶出率保持稳定, 显示出较好的浸出效果。柠檬酸作为有机酸, 能够降低无机酸对环境影响, 并提高溶解效果。IWAMA 等人^[30] 发现, 在柠檬酸渗滤液中, 磷的最高溶解率为 0.61。柠檬酸抑制了磷

的沉淀, 促进磷的溶解。

通过对以上两种不同的回收提磷技术分析发现, 虽然有机酸溶解回收磷资源的效果良好, 但浸出成本控制和浸出废液处理对其应用发展造成了限制。熔融改制回收转炉渣中磷资源, 不仅能高效分离磷, 还简化了传统的处理流程, 具有重要的实际应用价值。

4 还原提钒及其他合金金属元素技术研究现状

在钢渣中, 除了大量的铁资源外, 还富含钒、锰、铬等重要的合金元素。钒主要以 $CaO \cdot V_2O_5$ 和钒氧化物形式存在于钢渣中, 提取过程因其富集而变得复杂。高温还原和碱性焙烧-湿法提钒等技术已在高钒钢渣和钒钛磁铁矿渣中取得了较好效果。而锰的回收主要依赖碳热还原法, 铬多数采用湿法浸出进行回收。这些研究为钢渣中合金元素的高效回收提供宝贵思路。

4.1 高温还原提钒

碳热还原法通过高温还原含钒钢渣, 使钒还原并富集于铁液中, 从而获得高钒生铁, 其原理如图 8

所示。随后结合转炉提取钒和钒渣处理技术,可实现钒资源的高效提取与综合回收^[31]。攀枝花钢铁的含钒钢渣(含钒 1.6%~4%)经处理可生产钒含量

3%~10%的高钒生铁^[32]。相比普通含钒铁液,处理后铁液中钒含量提高 20~30 倍,品位平均可达 46%,为优质钒原料。

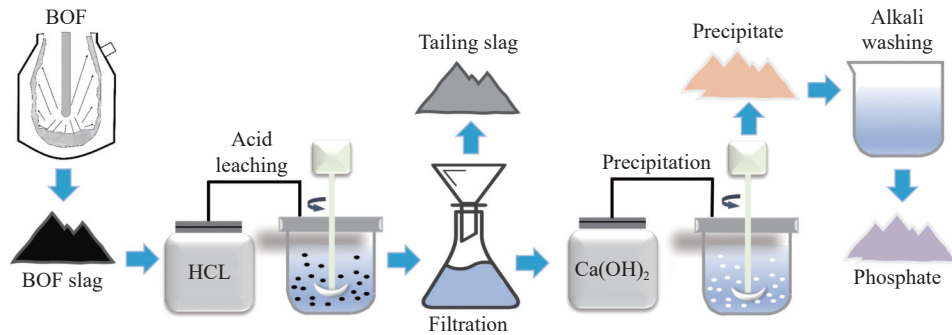


图7 选择性浸出法回收磷

Fig. 7 Recovery of phosphorus by selective leaching

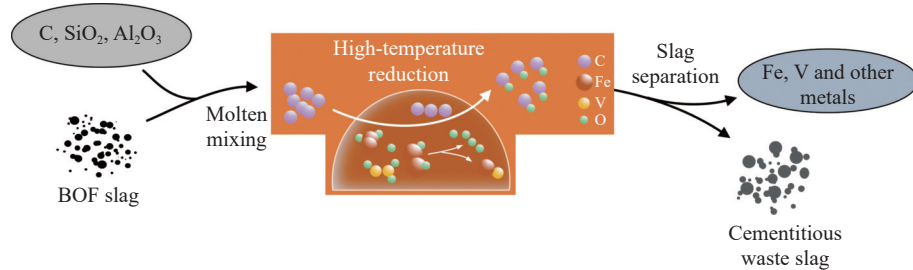


图8 高温还原和重构原理示意

Fig. 8 Schematic diagram of principle of high-temperature reduction and reconstruction

吴恩辉等人^[33]通过热力学分析发现,钒氧化物的碳热还原顺序为 $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow VC \rightarrow [V]$ 。在 50 kVA 电弧炉中对提钒尾渣含碳球团进行熔融还原的研究表明,增加配碳量可提高钒的渣铁分配比,但会降低其回收率;而提高碱度则会降低分配比,同时显著提升回收率。优化工艺条件为配碳量 12%~14%、碱度 1.0~1.1,在此条件下,钒的回收率可超过 90%。

4.2 碱性焙烧-湿法提钒

李昆^[34]将钒渣加热至熔融态后加入 CaO 并通入氧气,将钒氧化为四价或五价,并与 CaO 反应生成钒酸钙。随后酸浸提取钒,在钙钒比 0.5~0.9、浸出温度 90℃、反应时间 120 min、固液比 1:5、硫酸浓度 20% 的条件下,主要生成 CaV_2O_5 ,钒浸出率可达 88% 以上。宋文臣^[35]针对现有钒渣焙烧工艺中高温物理热浪费的问题,提出了“熔融钒渣直接氧化钠化提钒”新工艺。研究表明,该工艺可充分利用钒渣热量,保持熔融状态,且动力学性能优于传统工艺。在供氧充足、 Na_2CO_3 添加量为 20%~30% 的条件下,钒渣氧化率约达 90%,钒浸出率超过 82%,验证了新工艺的可行性与优势。总结上述

两种方法,得出碱性焙烧-湿法提钒工艺流程如图 9 所示。

ATTAH 等人^[36]利用氧载体辅助燃烧 (OCAC) 法从转炉渣中回收钒,采用连续流浸出和微波辅助浸出两种方法(图 10)。试验结果表明,OCAC 渣中的钒浸出率可达 22.1%,而微波辅助浸出在 4 mol/L 硫酸条件下,浸出效率为 49.1%。XIANG 等^[37]研究了机械活化、焙烧温度、浸出温度对浸出 V 效率的影响,发现机械活化将最佳烘烤温度从 1 173 K 降低到 1 073 K,浸出效率提高至 90.9%。在后续研究中^[38],使用煤基还原和盐酸浸出法逐步回收铁和钛。回收的铁为高铬钒铁,钛可用于二氧化钛颜料,回收率为 85%~90%。

4.3 还原提取其他合金元素

SHIN 等人^[39]通过调控石墨混合比、温度和坩埚类型,研究了转炉渣的还原反应。试验表明,在 MgO 坩埚、高碱度和 1873 K 的条件下,MnO 的还原速度显著提高,且炉渣形成碳饱和金属利于金属与炉渣分离。WU 等人^[40]开发了一种通过碳热工艺从转炉钢渣中选择性回收 Fe、Mn、Cr 和 P 的新方法。将炉渣与焦炭混合加热至 1 400℃,并保温

1 小时, 碳热还原过程依次在约 700 °C(Fe)、755 °C(P)、1 240 °C(Cr)和 1 410 °C(Mn)发生。研究发现, 在 pH 值为 4.5 ~ 5.0 范围内 Mn 回收率最高, 而 Cr 的回收率在 pH 值 2.5 ~ 5.0 范围内基本稳定。通过调整沉淀系统的 pH 值可控制 Mn 的回收率以满足不同产品需求。RASHID^[41] 使用萃取 (LLE) 方法从钢渣中提取锰 (Mn)。在 25 °C、2 mol/L 硝酸、90 min、S/L 比 1/100、搅拌速度 700 r/min 条件下,

从炉渣中浸出 83.5% 的 Mn; 使用 50% OPPA-煤油溶液, 在 12 min、900 r/min 搅拌下, 从硝酸溶液中提取 94.7% 的锰。KIM 等^[42] 提出了一种从炼钢炉渣回收锰的创新方法, 其原理如图 11 所示, 先硫化炉渣分离 P 和 Mn, 再氧化毛面提高 Mn/Fe 比。Fe 和 Mn 在硫和渣之间的分布比随渣碱度的增加而增加, 可以通过还原富 Mn 氧化物相来生产高纯度 Fe-Mn 合金。

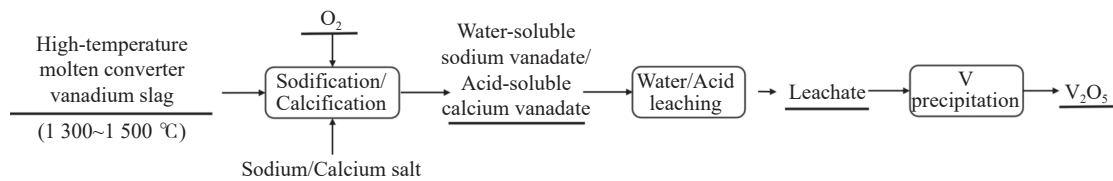


图 9 碱性焙烧-湿法提钒的工艺流程

Fig. 9 The process flow of alkaline roasting-hydrometallurgical vanadium extraction

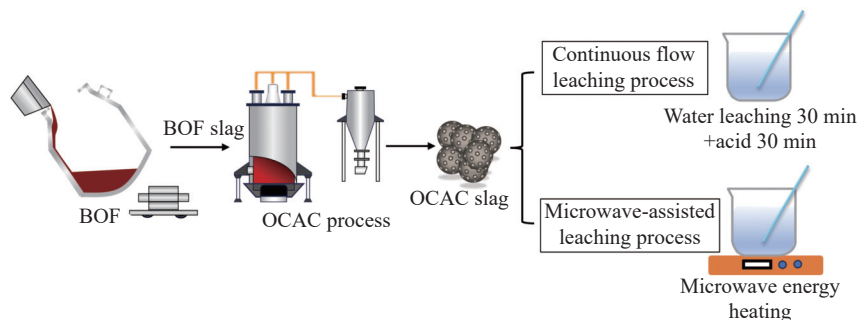


图 10 OCAC 法回收钒试验流程

Fig. 10 Experimental flow of vanadium recovery by OCAC method

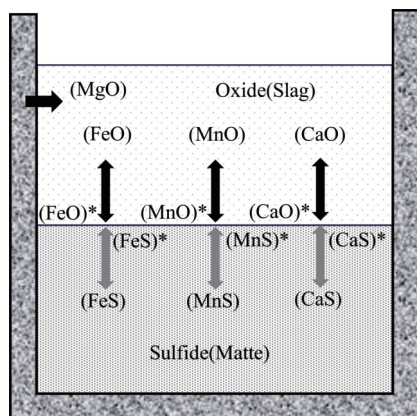


图 11 硫化炉渣生产锰铁合金原理^[42]

Fig. 11 Schematic diagram of manganese ferroalloy production from sulfurized furnace slag^[42]

综上所述, 近年来转炉钢渣还原提钒及其他合金元素的技术研究持续取得进展。分析发现, 熔融钒渣的钠化和钙化提钒工艺虽能利用热能, 但钠化工艺耗钠多且钒浸出率低, 钙化工艺需耐高温设备且易黏结。机械活化钙化焙烧工艺虽有优势, 但钒

转化率仍需要改进。锰、铬等合金元素的回收则展现出较大潜力, 但尚需在工艺优化和经济可行性方面取得进一步突破。

5 转炉渣热量提质回收

除了有价元素的提取, 转炉渣的余热还原回收也是转炉渣还原提质过程中的重要组成部分。转炉钢渣在排放时具有较高的温度, 通常在 1 400 ~ 1 600 °C, 其中蕴含的余热非常可观。钢渣温度从 1 673 K 降至 673 K, 每吨熔渣释放出 1.2×10^9 J 的显热, 相当于 40 kg 标准煤燃烧释放的热量。因此, 回收转炉钢渣的热能有助于减少钢铁企业的能耗, 前景十分广阔。

目前, 国内外钢铁企业多采用传统的热闷法、滚筒法、风淬法、水淬法等, 虽然利用了热态钢渣中的部分余热, 但其利用效率仅在 30% 左右, 500 ~ 1 500 °C 的高能级热量未能得到有效利用^[43]。因此, 探索高能级钢渣余热回收技术对于钢铁行业节能减

排意义重大。赵旭章等人^[44]在八钢公司开发了多种钢渣热能改质技术,包括利用红热钢渣烘烤冷固球团、新修铁水包以及潮湿合金和渣辅料等,实践结果表明,钢渣热能梯级利用取得了良好效果。CHEN等^[45]提出通过三级热交换回收高温熔融钢渣的余热:第一阶段使用高速空气将钢渣离心为液滴并回收热量;第二阶段用冷却水冷却固态钢渣至

中温;第三阶段采用 CO_2 逆流换热,生成常温固态钢渣。最终回收的高温空气、水蒸气和 CO_2 可转化,为热能和电能,理论热回收率达到83.98%,实现了高效的热能和电能转化。LI团队^[46]将含油污泥的催化热化学转化与钢渣高温还原结合(图12),实现在高温下回收余热能量和铁资源。

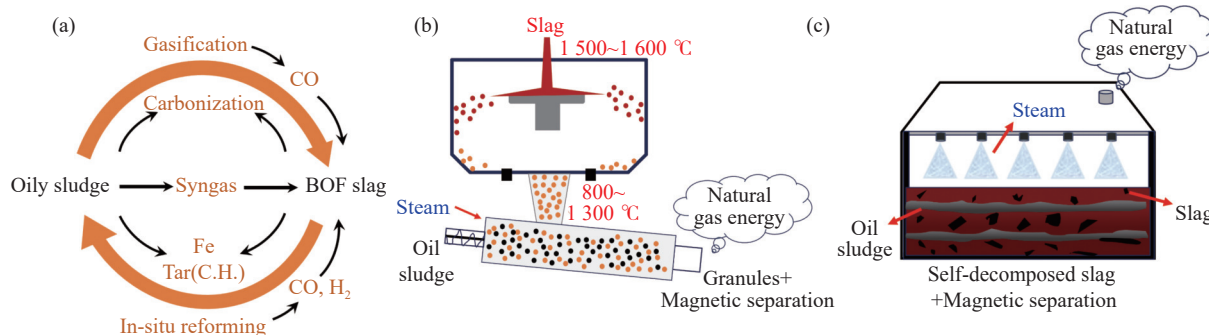


图12 油污催化原理+设备示意^[46]
Fig. 12 Oil pollution catalysis principle + equipment diagram^[46]

转炉钢渣余热回收面临诸多挑战,包括随着温度降低黏度升高、冷却过程中相变导致热量释放不稳定、较低的热导率以及水淬工艺中高温蒸汽对换热设备的损害。此外,转炉渣的间歇性排放和复杂的物理化学性质也增加了余热回收的难度,未来有望得到进一步发展。

6 结论与展望

转炉钢渣富含可还原金属氧化物,具有较强还原潜力。分选法应用广泛但回收率低:重力分选不稳定,浮选污染大,磁选回收非磁性铁效果差,需结合还原工艺。碳热还原温度低,操作简便,适合小规模回收;熔融还原效率高、适合工业化应用,但需高温和调质剂。湿法酸浸回收磷资源中,有机酸溶出率高,但成本和废液处理限制其应用;熔融改质法环保性优但回收率低,需进一步优化。转炉钒渣的提钒工艺面临能耗高和污染等问题,亟需优化。其他合金元素因低含量和分散性,仍需改进工艺提升回

收效率。余热回收技术虽应用有限,但进展显著,为钢渣高效利用提供新方向。针对以上转炉钢渣还原提质过程中存在的问题,对转炉钢渣的高效循环利用提出如下展望:

1)氧化铁还原提质:结合多种分选与还原方法,优化工艺提升铁资源回收率,开发环保碳源降低碳热还原环境影响,加强熔融还原研究,通过高效改质剂提升高温还原效率与分离率。

2)磷资源回收:混合有机酸与无机酸降低湿法酸浸成本,通过碱性中和减少废液污染。优化熔融改质工艺,在高温条件下提升反应效率和磷富集效果。

3)钒及合金元素回收:转炉钒渣提钒工艺需整合多种技术,实现高效提钒,并解决酸浸渣回收问题。其他合金元素需要进一步优化工艺,提升经济性。

4)余热回收:结合还原提取与余热回收,转炉渣排放的余热不仅限于发电,未来可以广泛应用于多种能源回收和资源利用领域。

参考文献

- [1] YIN R Y. Essence and common law of a process-oriented manufacturing process[J]. Iron & Steel, 2023, 58(2): 1-7. (殷瑞钰. 流程型制造流程的本质与共性规律[J]. 钢铁, 2023, 58(2): 1-7.)
- [2] HORII K, TSUTSUMI N, KATO T, et al. Overview of iron/steel slag application and development of new utilization technologies[J]. Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 2015, 109(109): 5.
- [3] CUI X Y, NA X Z. Technologies and prospects for resource utilization of steel slag[J]. China Metallurgy, 2024, 34(10): 16-25.

- (崔心宇, 那贤昭. 钢渣资源化技术及展望[J]. 中国冶金, 2024, 34(10): 16-25.)
- [4] ZHANG X, CHEN J, JIANG J, *et al.* The potential utilization of slag generated from iron and steelmaking industries: A review[J]. *Environ Geochem Health*, 2020, 42: 1321.
- [5] SHANGGUAN F Q, LIU Z D, YIN R Y. Study on implementation path of “carbon peak” and “carbon neutrality” in steel industry in China[J]. *China Metallurgy*, 2021, 31(9): 15-20.
(上官方钦, 刘正东, 殷瑞钰. 钢铁行业“碳达峰”“碳中和”实施路径研究[J]. 中国冶金, 2021, 31(9): 15-20.)
- [6] ZHAO J H, YAN P Y, WANG D M. Research on mineral characteristics of converter steel slag and its comprehensive utilization of internal and external recycle[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156: 50.
- [7] YANG G, LI D J, LI B Y, *et al.* Development of key unit technology with high scrap ratio in converter steelmaking[C]// Chinese Society of Metals. Proceedings of the 14th China Iron and Steel Annual Conference-4. Steelmaking and continuous casting. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Ansteel Iron & Steel Research Institutes; 2023: 5.
(杨光, 李德军, 李博洋, 等. 转炉高废钢比冶炼的关键单元技术进展[C]//中国金属学会. 第十四届中国钢铁年会论文集—4. 炼钢与连铸. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室; 鞍钢集团钢铁研究院; 2023: 5.)
- [8] HAO Y D, WANG H G, WU L, *et al.* Summary and prospect of steel slag treatment technology at the “double carbon” goal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 45(6): 67-73.
(郝以党, 王会刚, 吴龙, 等. 双碳目标下钢渣处理技术综述及展望[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 67-73.)
- [9] TONG S, LI C X, WANG S H, *et al.* Evaluation of dephosphorization and energy saving and emission reduction of molten iron by converter gasification dephosphorization slag[J]. *Steelmaking*, 2023, 39(4): 88-92.
(佟帅, 李晨晓, 王书桓, 等. 转炉气化脱磷渣用于铁水脱磷及节能减排评估研究[J]. 炼钢, 2023, 39(4): 88-92.)
- [10] CHANG S Q. Collaborative modification and resource blastfurnace slag and utilization of converter slag[D]. Inner Mongolia: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2023.
(常仕琦. 高炉渣与转炉渣协同改质及资源化利用[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2023.)
- [11] WANG L, BU X Z, CHEN W, *et al.* Experimental research on magnetic separation and recovery of converter steel slag[J]. *Mining Research and Development*, 2022, 42(11): 48-53.
(王亮, 卜显忠, 陈伟, 等. 转炉钢渣磁选回收试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42(11): 48-53.)
- [12] ZHAO J, HU W, NI W, *et al.* The effect of removing hard-to-grind minerals from steel slag on efficient grinding and hydration activity[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(3): 1315-1328.
- [13] SHI L C, WANG N S, CHENG G. Dry magnetic separation technology for the recovery of iron minerals in fine-grained steel slag[J]. *Engineering Review*, 2020: 7-16.
- [14] GAO F. Changes of RO phase and kinetics of iron oxide at high temperature in the process of steel slag reduction reconstruction[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
(高凡. 钢渣还原重构过程中 RO 相变化及铁氧化物高温还原动力学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.)
- [15] LI Y. Basic research on smelting reduction and recovery of Fe and P from steel slag in converter[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
(李勇. 转炉钢渣熔融还原同时回收 Fe、P 的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.)
- [16] SHI X Y. Research on kinetics of converter slag carbothermic reduction process under microwave field[D]. Tangshan: Hebei United University, 2013.
(石鑫越. 微波碳热还原转炉渣脱磷动力学研究[D]. 唐山: 河北联合大学, 2013.)
- [17] HE S, LIN L, LIU Y Q, *et al.* Recovery of valuable elements from molten modified phosphorous steel slag by carbothermic reduction[J]. *Iron & Steel*, 2022, 57(6): 167.
(何赛, 林路, 刘亚琴, 等. 熔融改质含磷钢渣碳热还原回收有价元素试验[J]. 钢铁, 2022, 57(6): 167.)
- [18] ZHANG B, LUO G, HAO S, *et al.* Thermodynamic simulation and computational study of the carbothermal reduction of converter steel slag[J]. *JOM*, 2024: 1-9.
- [19] ZHANG B K, LUO G P, HAO S, *et al.* Optimization of steel slag carbothermal reduction process conditions[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2024, 36(6): 794-805.
(张博康, 罗果萍, 郝帅, 等. 钢渣碳热还原工艺条件优化研究[J]. 钢铁研究学报, 2024, 36(6): 794-805.)
- [20] YUNOS N F M, NAJMI N H, MUNUSAMY S R R, *et al.* Effect of high temperature on reduction-controlling reaction rate of agricultural waste chars and coke with steelmaking slag[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138: 175-183.
- [21] XU L, LI X, LIU Y, *et al.* Recovery of low phosphorus iron from steel slag using secondary aluminum dross as the reductant[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110973.
- [22] GUO H, YIN S, YU Q, *et al.* Iron recovery and active residue production from Basic Oxygen Furnace(BOF)slag for supplementary cementitious materials[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 129: 209.
- [23] ZHOU C G, CHEN Q G, AI L Q, *et al.* Dephosphorization behavior by low temperature gasification of converter slag[J]. *Iron & Steel*, 2022, 57(11): 64-76.
(周朝刚, 陈庆功, 艾立群, 等. 转炉熔渣低温气化脱磷行为[J]. 钢铁, 2022, 57(11): 64-76.)
- [24] LI G X. Study on selective enrichment and separation of iron and phosphorus elements in phosphorus-containing converter

- slag[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.
(李果轩. 含磷转炉渣中铁、磷元素选择性富集与分离研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.)
- [25] LIN L, BAO Y P, WANG M, *et al.* Influence of titania modification on phosphorus enrichment in P-bearing steelmaking slag[J]. Chinese Journal of Engineering, 2014, 36(8): 1013.
(林路, 包燕平, 王敏, 等. 二氧化钛改质对含磷转炉渣中磷富集行为的影响[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(8): 1013.)
- [26] WANG Z, SUN Y, SRIDHAR S, *et al.* Effect of Al_2O_3 on the viscosity and structure of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46: 537-541.
- [27] ZHOU C, LI J, CHEN Q, *et al.* Leaching behavior and microstructure of phosphorus in converter slag[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2024: 1-15.
- [28] DU C, ZHANG Y, YU W. A method for high value-added utilization of BOF slag: Towards slag recycling and phosphorus recovery[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 190: 586-597.
- [29] SHIGERU S, IOKA D, HAYASHI T, *et al.* Recovery of phosphate from unused resources[J]. Phosphorus Research Bulletin, 2011, 25: 18.
- [30] IWAMA T, INOUE R, NAKASE K, *et al.* Separation of phosphorus from phosphorus-concentrated steelmaking slag[J]. ISIJ International, 2024, 64(5): 785-794.
- [31] DING M. Utilization of vanadium extraction from vanadium-bearing steel slag[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021, 631(1): 012056.
- [32] LIU W, FANG Y B, KE J J. Overview of comprehensive utilization research on chemical metallurgy from Panzhihua mineral resources by Chinese Academy of Sciences[J]. Journal of Engineering Studies, 2021, 13(4): 381-391.
(刘伟, 方一兵, 柯家骏. 中国科学院对攀枝花钒钛磁铁矿综合利用之化工冶金研究回顾[J]. 工程研究-跨学科视野中的工程, 2021, 13(4): 381-391.)
- [33] WU E H, ZHU R, YANG S L, *et al.* Experimental and thermodynamic study on reduction of carbon-containing pellet of vanadium tailings smelted by electric arc furnace[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(5): 40-46.
(吴恩辉, 朱荣, 杨绍利, 等. 提钒尾渣含碳球团电弧炉熔融还原热力学分析与试验[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(5): 40-46.)
- [34] LI K, SONG W C, ZHENG Q, *et al.* Vanadium extraction by acid leaching after calcification of molten vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(5): 15-18, 22.
(李昆, 宋文臣, 郑权, 等. 熔融态钒渣氧化钙化后酸浸研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(5): 15-18, 22.)
- [35] SONG W C, LI H. A new process for vanadium extraction from molten vanadium slag by direct oxidation and sodium activating method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(6): 1-5.
(宋文臣, 李宏. 熔融钒渣直接氧化钠化提钒新工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(6): 1-5.)
- [36] ATTAH M, HILDOR F, YILMAZ D, *et al.* Vanadium recovery from steel converter slag utilised as an oxygen carrier in oxygen carrier aided combustion (OCAC)[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 293: 126159.
- [37] XIANG J, HUANG Q, LÜ X, *et al.* Effect of mechanical activation treatment on the recovery of vanadium from converter slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48: 2759-2767.
- [38] XIANG J, HUANG Q, LÜ X, *et al.* Multistage utilization process for the gradient-recovery of V, Fe, and Ti from vanadium-bearing converter slag[J]. Journal of hazardous materials, 2017, 336: 1-7.
- [39] SHIN D J, GAO X, UEDA S, *et al.* Separation of phosphorus and manganese from steelmaking slag by selective reduction[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50: 1248-1259.
- [40] WU Z J, JIANG B F, LIU W M, *et al.* Selective recovery of valuable components from converter steel slag for preparing multidoped FePO_4 [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(24): 13778-13788.
- [41] RASHID W T. Extraction of manganese element from electric arc furnace steel slag (EAFS) by liquid-liquid extraction (LLE) method[J]. Journal of Engineering, 2022, 28(6).
- [42] KIM S J, SUZUKI J, GAO X, *et al.* A kinetic model to simulate the reaction between slag and matte for the production of ferromanganese alloy from steelmaking slag[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 2: 141-151.
- [43] GUO X, YAN Y. Research on waste heat recovery and recycling of hot steel slag[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2024(08): 36-39.
(郭新, 闫隼. 热态钢渣余热回收与循环利用研究[J]. 资源节约与环保, 2024(08): 36-39.)
- [44] ZHAO X Z, YU H M. The theory analysis and practice of heat recovery utilization in converter steel-slag treatment process[J]. Xinjiang Iron and Steel, 2015(4): 42-44.
(赵旭章, 俞海明. 转炉钢渣热能回收利用的理论分析和实践[J]. 新疆钢铁, 2015(4): 42-44.)
- [45] CHEN W, WANG M, LIU L, *et al.* Three-stage method energy-mass coupling high-efficiency utilization process of high-temperature molten steel slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(5): 3004-3015.
- [46] LI P, ZHANG X, WANG J, *et al.* Process characteristics of catalytic thermochemical conversion of oily sludge with addition of steel slag towards energy and iron recovery[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103911.