

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.022

钢渣的处理工艺及综合利用

胡绍洋,戴晓天,那贤昭

(钢铁研究总院 先进钢铁流程及材料国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 钢渣是炼钢过程中产生的副产物,钢渣的综合利用有利于节能减排。本文介绍钢渣的成分、组成和物理化学性质,对目前国内外钢渣处理方法进行阐述,并对不同处理方法的优缺点进行分析;论述钢渣的不同利用途径,对现行的钢渣综合利用技术进行总结和分析,进而对钢渣的综合利用提出建议和展望;在此基础上提出利用模式螺旋磁场对液态钢渣进行电磁分离的钢渣处理新技术。

关键词: 钢渣;处理工艺;综合利用;显热回收;电磁分离

中图分类号: TF76

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)02-0220-05

Treatment Process and Comprehensive Utilization of Steel Slag

HU Shaoyang, DAI Xiaotian, NA Xianzhao

(State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Steel slag is a by-product of steel production, it's more conducive to achieve the overall requirements of energy conservation and emissions reduction by improving the comprehensive utilization of steel slag. The composition, structure, and phy-chemical property of the steel slag were introduced. The current domestic steel slag treatment process was described in detail. The different utilization methods of steel slag was discussed in the paper, the existing steel slag comprehensive utilization technology was also summarized and analyzed. Finally put forward some suggestions and prospects to the comprehensive utilization of steel slag. On the basis of this, a new separation method of steel slag treatment by a modulated helical magnetic field to separate the liquid steel slag is proposed.

Key words: steel slag; treatment process; comprehensive utilization; sensible heat recovery; electromagnetic separation

随着我国经济的高速发展,制造业在产品类别、质量和效率上快速追赶着世界先进技术的步伐,制造水平得到长足进步。钢铁工业在为制造业提供着优质廉价钢铁材料的同时,也不断地完善和发展。

在钢铁生产过程中,钢渣产量巨大。2016年我国粗钢产量约为8.08亿t,其中钢渣产量约为0.82~1.20亿t,仅次于矿渣。近些年来,钢渣处理技术不断发展,一批规模化的钢渣深加工生产线建成并运行。但总的来说,钢渣处理技术并未取得实质性进展。大多数钢企对钢渣进行磁选,分选之后将渣钢和磁选粉再进行销售。剩余的尾渣除了少部分卖给水泥厂以外,大部分被堆弃,造成环境污染、土

地占用和资源浪费^[1]。作为一种载能资源,钢渣的再利用可以有效解决土地占用过多、原生资源消耗以及碳排放等问题,符合新兴产业节能环保战略的要求,是国家政策重点支持的行业。因此,为了发展钢企的循环经济,开发应用更先进的钢渣处理工艺、提高利用率是实现可持续发展的重要课题之一。

1 钢渣的主要成分

钢渣作为炼钢过程中的副产品,它是由金属原料中的杂质与助熔剂、炉衬形成的一种工业废弃物。钢渣的化学成分尤其是碱度决定了其矿物组成。一般的矿物相为硅酸三钙、硅酸二钙、钙镁橄榄石、钙镁蔷薇辉石、铁铝酸钙以及硅、镁、铁、锰、磷的氧化物形成的固熔体,还含有少量游离氧化钙以及金属铁、氟磷灰石等^[2]。由于炼钢炉型、钢种以及每炉钢冶炼阶段的不同使得钢中各种成分的含量也有着较大的差异。钢渣通常从冶炼方法、碱度和形态这三个方面进行分类。按炼钢所用炉型可将钢渣分为平炉钢渣、转炉钢渣和电炉钢渣。按钢渣的形态可分为水淬粒状钢渣、块状钢渣和粉状钢渣。由于化学成分及

收稿日期: 2018-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(51574091)资助

作者简介: 胡绍洋(1991-),河南信阳人,硕士生。研究方向: 钢渣的电磁分离、材料的电磁过程。电话: 17600459569,

E-mail: hsyang@aliyun.com

通讯作者: 那贤昭(1969-),女,辽宁丹东人,博士,教授。研究方向: 钢渣的电磁分离、材料的电磁过程。

电话: 13641048738, E-mail: xianzhao_na@sina.com

冷却条件不同造成钢渣外观形态、颜色差异很大。

钢渣的碱度可由下式表示:

$$M=\frac{\%CaO}{\%SiO_2+\%P_2O_5}$$

(1)

式中, M 表示碱度, $\%CaO$ 表示钢渣主要成分中碱性氧化物的含量比, $\%SiO_2+\%P_2O_5$ 表示钢渣主要成分中酸性氧化物的含量比。按照碱度可将钢渣分为低、中、高碱度钢渣。 $M<1.8$ 称为低碱度钢渣, $M=1.8\sim2.5$ 称为中碱度钢渣, $M>2.5$ 称为高碱度。

一般钢渣的化学成分主要受钢铁的生产工艺及原料的影响。尽管具体成分有波动,但钢渣主要成分大体相同,见表 1^[3-5]。

表 1 钢渣的主要成分 $w(\%)$

Tab.1 The components of steel slag

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe
45~60	10~15	1~5	7~20	3~9	1~4	3~13	余量

2 钢渣处理技术的现状

目前国内外钢渣的一次处理工艺主要有热泼法、盘泼法、热闷法、水淬法、滚筒法和风淬法等,其中常用的主要有热泼法和热闷法^[6]。当前国内外由于炼钢设备、工艺、钢渣物化性能不同以及后期钢渣利用方式不同,钢渣的处理工艺在各大钢厂的应用情况也呈现多样化^[7],这些工艺都有着各自的优缺点。

2.1 热闷法

热闷法是中冶建研总院于 20 世纪 90 年代研制成功的一种钢渣处理技术,现已在首钢京唐、宝钢、鞍钢、重庆钢厂等多家钢铁企业推广应用,效果良好^[8]。其处理工艺过程是:将密封在热闷罐中的液态钢渣进行间歇式的洒水,急冷产生的物理力学作用和蒸汽对渣中游离氧化钙的水化作用使其破碎。其主要优点在于工艺比较简单,对高碱度钢渣有更好的处理效果,处理后的钢渣活性较高、稳定性较好;缺点是处理后钢渣粒度均匀性差、破碎加工量大、较长处理周期。

2.2 热泼法

热泼法是现在国内钢厂运用较多的一种钢渣处理技术。唐钢、武钢二炼钢等国内钢厂都已在广泛运用。其工艺流程是:在炉渣温度高于可淬温度时,向炉渣喷洒一定量的水,从而使渣形成应力产生碎裂,同时游离 CaO 的水化作用使渣进一步裂解^[9]。热泼法冷却时间短,处理量大,便于机械化生产;但是反应不封闭,粉尘大污染严重,而且钢渣稳定性差。

2.3 水淬法

水淬法是上世纪 70 年代日本新日铁公司开始采用的一种钢渣处理方法。其处理方法是液态渣在流动下降过程中被压力水切割破碎,高温熔渣遇水急冷收缩产生应力集中而破裂,并在水幕中粒化^[9]。这种方法现在济钢、齐齐哈尔车辆厂、美国伯利恒钢铁公司等钢铁企业推广使用。水淬法能更好的节省处理场地,设备投资小,对环境的污染程度较轻。不过这种方法易发生爆炸,钢渣粒度无法保证均匀性,只适合液态渣的处理。

2.4 盘泼法

盘泼法是上世纪七十年代后期国外研究成功的一种钢渣处理方法,它有着热泼法和水淬法的优点,现已在新日铁和宝钢得到推广应用。盘泼法的原理是将高温的钢渣倾倒在渣盘上进行水淬,使得钢渣冷凝过程中产生龟裂进而破碎。盘泼法优点在于可同时处理大量钢渣并快速冷却、作业产生粉尘少、产生的钢渣活性较高;不足之处是渣盘易发生变形、运行和投资费用大,工艺流程较复杂。

2.5 滚筒法

国内外有多家钢厂采用了滚筒法炉渣处理技术。滚筒法技术的工艺过程是在高温液态钢渣从溜槽流淌下降时被高压空气击碎,喷至周围的钢挡板后落入下面的水池中。滚筒法的工艺优点在于其处理流程短,渣铁分离好,便于尾渣在建材行业的应用;缺点是钢渣粒度大,渣处理效率低,对渣的流动性要求较高(必须是液态稀渣)。

2.6 风淬法

作为一种较为成熟的工艺技术,风淬法在日本钢管公司福山厂、台湾中钢集团、重钢等钢厂得到广泛应用。风淬法是用高速气流对熔融和半熔融渣粒冲击、分割、粒化,并随高速气流飞行落入水中迅速冷却为固态渣粒^[10]。在这个过程中,压缩空气对高温液态钢渣产生较强的氧化作用,钢渣中的 FeO 相因氧化作用消失,使得含 FeO 的石灰不稳定相明显减少,而 C_2F 稳定相增加,这也是这种处理方式的独特之处。其优点在于安全高效,工艺简单投资少,钢渣粒度小且均匀,有利于渣钢分离;缺点是只能对液态渣进行处理。

综合来说,国内外的钢渣处理方法主要集中在不受钢渣流动限制的热闷工艺和工艺简单易于实验的热泼法。钢渣的预处理工艺对钢渣的深度利用有着最直接的影响。只有对钢渣处理工艺不断进行完善和改进才能更好地做到节能减排和资源再利用^[11]。现有的钢渣处理方法均有各自的局限性。为了

更好地使我国的钢渣处理回收利用水平达到规模化工业化,有必要开发推广新型钢渣处理技术。

3 国内钢渣的综合利用

钢渣的用途因成分而异,钢渣的合理利用和有效回收是现代钢铁工业技术进步的重要标志之一^[12]。现在的钢渣综合利用途径主要包括钢厂内循环和外循环。据相关资料介绍^[13-15],美国、德国、日本等国家的钢渣利用率都在95%以上,其中厂内循环在20%以上。我国钢渣综合利用率仅为10%左右,与发达国家有着明显差距。

3.1 钢厂内循环利用

(1)钢渣中回收分选废钢铁 钢渣中的废钢和渣铁一般经过破碎、磁选、筛分等分选技术可回收其中90%以上的废钢及部分磁极氧化物^[12]。因此这种方法也成为钢铁企业最基本的利用措施。对钢渣采用磁选工艺进行充分利用,一方面可以减小对环境的污染,另一方面可以更加充分的对资源进行有效利用。

(2)钢渣用作冶炼熔剂 作为冶炼熔剂,钢渣可用作烧结矿熔剂和炼铁熔剂等。钢渣中的氧化钙含量较高,因此一般可用作烧结的辅助配料,从而降低石灰石、萤石等熔剂的消耗,节约生产成本。与此同时,还回收了钢渣中的Fe、Ca、Mg、Mn等金属。美国、德国、日本把钢渣配入烧结和高炉再利用,利用率分别为56%、24%和19%^[16,17]。

3.2 钢厂外循环利用

(1)钢渣在农业上的应用 经高温煅烧后的钢渣溶解度有着很大的改变,使得钢渣中含有的P、Ca、Si等成分容易被植物吸收利用,因此可作为肥料^[18]。一般情况下钢渣均呈碱性,正是利用这一点钢渣常被用来改良酸性土壤。随着时间的推移,渣中的CaO可慢慢改良土壤的土质,进而改善农作物的生长环境。国外较早的将此方法应用于农业生产,欧美等发达国家的应用范围较广,如德国已达18%。经过处理后的钢渣也不会引起土壤中重金属离子的增加^[19]。

(2)钢渣在建筑领域的应用 钢渣可以用于生产钢渣水泥。钢渣中含有50%以上的 C_2S 和 C_3S ,具有一定的反应活性,它是生产水泥的良好原料。钢渣水泥有着更好的耐磨性、耐腐蚀和抗冻等特点。

钢渣可用于铺筑道路和回填。一定粒度经过分选后的尾料,可用作公路、铁路路基的修筑。钢渣和沥青之间较好的亲和性可使钢渣用于高质量柔性道路的修筑。因钢渣具有优良的抗冻解冻性,使得

其更适合寒冷地区开放道路的使用。

钢渣可用于生产钢渣砖和砌块。钢渣中的水硬性矿物在激发剂和水化介质的作用下进行反应,可生成系列氢氧化钙、水化硅酸钙、水化铝酸钙等新的硬化体^[20]。武钢利用水淬钢渣研制的钢渣砖所建的三层楼房已使用25年之久,证明钢渣砖质量可靠、性能稳定、强度高^[21]。

(3)钢渣在环境工程方面的应用 钢渣经破碎后有着较大的表面积和较强的碱性性质。近年来,将钢渣用在废水处理方面,结果表明钢渣有着很强的吸附作用和化学沉淀作用。郑礼胜等人^[22]在钢渣处理含铬废水的研究中发现,钢渣对废水中的铬去除率达99%。钢渣对含P废水中P的去除率达到90.6%^[6]。钢渣还可以用于去除含汞、砷及含其他贵金属的废水。张顺雨等人^[23]对钢渣用于烧结烟气脱硫方面进行了动力学研究与分析。

(4)钢渣的其他用途 钢渣的特性决定其在其他领域也有着很大的利用价值。如利用钢渣粉做流态砂硬化剂、生产铸造砂、水泥膨胀剂以及微晶玻璃材料等^[24-26]。

综上所述,目前国内钢渣主要用作钢渣低附加值利用范畴。而在环境工程以及农业等方面也都处在研发阶段,未能大规模的应用在生活生产当中。

4 国外钢渣的综合利用

4.1 日本钢渣综合利用情况

日本钢铁工业对钢渣的综合利用主要集中在回收废钢和剩余尾渣用于水泥、道路、混凝土骨料以及土建材料等方面^[27]。除此之外,日本还开发了利用钢渣修复海域环境等新工艺,此法已在日本近海得到推广。日本对钢渣显热回收技术有着较早的研究,日本JFE钢铁公司在制成钢渣制品的过程中进行回收钢渣显热的技术开发工作。

4.2 德国钢渣综合利用情况

德国钢渣主要为转炉钢渣和电炉钢渣,利用率较高。主要是用作建筑材料,可替代部分矿质材料,也用作农肥等^[28]。

4.3 美国钢渣综合利用情况

美国的钢渣综合利用率相对较高,其中主要用作路基工程、回填工程以及沥青混凝土集料三方面。同时也有少部分用作钢厂内部循环利用,生产水泥和改善土壤的肥料。

4.4 其他国家利用情况

英国开发了干式成粒法钢渣处理工艺,制成的干式颗粒常用作水泥补充剂或填料。加拿大钢渣多

用来进行简单地堆积回填。南非地区由于其土壤呈酸性的特点,使得部分钢渣用作土壤改良剂,剩余的则进行填埋堆存。

从以上国内外钢渣应用情况可看出,各国钢渣的资源利用主要集中在建筑方面,如水泥、混凝土和堆填等。发达国家在钢渣利用方面起步较早,有着更多更深的研究,利用效果相对显著。但在发展中国家大部分还是以堆存回填等为主,利用情况不容乐观。

5 液态钢渣的电磁分离技术介绍

目前国内外对钢渣的回收方法采用的主要是通过钢渣处理,后续建设磁选生产线,进行多级分离,提取钢渣中的钢、粒铁、磁选粉,返回炼钢工序。整个流程复杂、建设投资高,钢渣热资源全部浪费,分离回收效率有待提高。而针对这一问题,钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室那贤昭教授提出了在高温下对液体钢渣进行电磁分离的处理工艺,充分利用熔渣、金属的物性参数差异,将两相体系置于自行开发的模式螺旋磁场当中;通过合理控制技术参数,达到渣、钢分离的目的;充分利用出钢时熔渣及金属的温度,合理利用资源。目前电磁场用在液态钢渣中的金属分离在国内外未见报道。

6 钢渣处理技术现存的问题及展望

6.1 现存问题

钢渣处理技术的不断开发使得钢渣得到广泛应用。相对而言,我国钢渣的利用率不高,现有钢渣加工处理技术存在着下列问题:

- (1)渣中金属的回收利用率有待提高。
- (2)钢渣加工工艺复杂、设备投资大。
- (3)闷渣法投资成本高、易爆炸。

现有的钢渣回收利用技术的研发也有着一定的局限性:

(1)钢渣资源化综合利用主要集中于钢渣水泥和钢渣微粉制备等新技术的研发^[30]。

(2)钢渣显热回收技术尚处于起步阶段,如何在显热阶段对钢渣中的渣铁进行最大化回收等技术还未得到突破。

(3)利用钢渣固化 CO₂ 从而实现工业化还有着大量工作要做。

6.2 展望

随着技术的不断发展和进步,钢渣处理工艺也有着更快的发展,钢渣也将有着更广阔的应用前

景。而钢渣的显热回收以及钢渣固化 CO₂ 将是未来钢渣综合利用的发展趋势。针对钢渣中渣铁和废钢的回收率低的问题,有必要研究新的分离方法,克服现有分选流程工序复杂、环境污染、分选效率低的问题,改变现有提取金属的方法,提出和采用绿色环保低成本的渣钢分离技术。

参考文献:

- [1] 王静. 钢铁企业固体废物产生与综合利用 [J]. 环境保护与循环经济, 2012(3): 40-41.
- [2] 赵刚. 不同种类钢渣的处理工艺的选择 [J]. 山西冶金, 2016, 39(3): 57-58.
- [3] Tsakiridis, P E, Papadimitriou, G D, Tsivilis, S, et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008. 152(2): 805-811.
- [4] Wang Q, Yan P, Wang Q, et al. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Construction & Building Materials, 2010. 24(7): 1134-1140.
- [5] Wu X, Hong Z, Hou X, et al. Study on steel slag and fly ash composite Portland cement[J]. Cement & Concrete Research, 1999. 29(7): 1103-1106.
- [6] 张朝晖, 廖杰龙, 巨建涛, 等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术[J]. 钢铁研究学报, 2013. 25(7): 1-4.
- [7] 叶平, 陈广言, 刘玉兰, 等. 钢渣综合利用途径及处理工艺的选择[J]. 安徽冶金, 2006(3): 42-46.
- [8] 王贤慧, 朱立江. 全国炼钢-连铸生产学术会议论文集[C]. 河北: 中国金属学会, 2010: 516-519.
- [9] 张良. 钢渣综合利用途径及处理工艺的选择[J]. 中国水运月刊, 2013. 13(6): 127-128.
- [10] 叶平, 刘玉兰, 陈广言, 等. 首届宝钢冶金废弃资源综合利用技术论坛论文集[C]. 安徽: 2006: 65-69.
- [11] 唐自全. 钢渣的处理工艺 [J]. 华东科技: 学术版, 2014(4): 461-461.
- [12] 赵俊学, 李小明, 唐雯璐, 等. 钢渣综合利用技术及进展分析[J]. 鞍钢技术, 2013(3): 1-6.
- [13] 赵俊学, 李小明, 施瑞盟, 等. 全国炼钢学术会议论文集[C]. 长沙: 2014(s9): 44-50.
- [14] 张作顺, 徐利华, 余广伟, 等. 钢渣在水泥和混凝土中资源化利用的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(s2): 432-435.
- [15] 卿年春. 钢渣应用于沥青路面的研究现状与展望 [J]. 城市建设理论研究: 电子版, 2015(22): 4319-4319.
- [16] 秦萍. 钢渣治理与利用技术的进展[J]. 沿海环境, 2003(1): 42-43.
- [17] 王琳, 孙本良, 李成威. 钢渣处理与综合利用 [J]. 冶金能源, 2007, 26(4): 54-57.
- [18] 李捷. 浅谈钢渣的综合利用与资源化[J]. 山西冶金, 2005. 28(3): 32-34.
- [19] 吴志宏, 邹宗树, 王承智. 转炉钢渣在农业生产中的再利用[J]. 矿产综合利用, 2005(6): 25-28.
- [20] 韩孝永. 浅谈钢渣的综合利用 [J]. 再生资源与循环经济, 2007(6): 39-42.
- [21] 程绪想, 杨全兵. 钢渣的综合利用[J]. 粉煤灰综合利用, 2010(5): 45-49.

- [22] 郑礼胜,王士龙,刘辉.用钢渣处理含铬废水[J].材料保护,1999. 32(5): 54-54.
- [23] 张顺雨,贵永亮,袁宏涛,等.钢渣用于烧结烟气脱硫的动力学分析[J].铸造技术,2017(3): 662-665.
- [24] 郭秀键.钢渣处理及资源化综合利用工艺 [J].有色冶金设计与研究,2012. 33(6): 17-19.
- [25] 黄勇刚,狄焕芬,祝春水.钢渣综合利用的途径[J].工业安全与环保,2005,31(1): 44-46.
- [26] 殷琪,杨军,陈昌峰,等.钢渣微晶玻璃材料的制备与性能表征 [J].铸造技术,2017(1): 54-59.
- [27] 张春雷.国内外钢渣再利用技术发展动态及对鞍钢开发钢渣产品的探讨[J].鞍钢技术,2003(4): 5-9.
- [28] 赵青林,周明凯,魏茂.德国冶金渣及其综合利用情况[J].硅酸盐通报,2006,25(6): 165-171.
- [29] 王少宁,龙跃,张玉柱,等.钢渣处理方法的比较分析及综合利用[J].炼钢,2010,26(2):75-78.

(上接第 219 页)

内都可见尺寸约为 200 nm 的细小第二相颗粒。

(3)3 种不同状态的 Mg-Zn-Zr 合金的腐蚀速率从大至小依次为: 铸态 Mg-Zn-Zr 合金>正挤压 Mg-Zn-Zr 合金>往复挤压 Mg-Zn-Zr 合金。

参考文献:

- [1] 尉锦云,张治民,胡杨. ZK60 镁合金的动态力学行为研究[J]. 热加工工艺,2015,44(9): 115-117.
- [2] 吴毅,陈跃峰. 体育器材用镁合金的抗腐蚀性能研究[J]. 铸造技术,2015,36(12): 2852-2854.
- [3] 李鑫,江静华,赵永好. 组织超细化对 ZK60 镁合金腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2015,36(11): 1030-1037.
- [4] 林金保,任伟杰,王心怡. 挤压态 ZK60 镁合金室温拉-压不对称性研究[J]. 金属学报,2016,52(3): 264-270.
- [5] 杨亚琴,张治民,李保成. 热挤压态 ZK60 镁合金动态力学行为研究[J]. 热加工工艺,2015,44(11): 41-42.
- [6] 王景璐. 镁合金运动器材的耐腐蚀性能研究 [J]. 铸造技术,2015,36(7): 1685-1688.
- [7] M. K. Lei, P. Li, H. G. Yang. Wear and corrosion resistance of Al ion implanted AZ31 magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 5182-5185.



福建省榕霞石英砂有限责任公司 漳浦县榕霞矿业开发有限公司

公司简介 Company

我们公司创办于1976年,是国内较早从事石英砂系列产品生产、销售一体化经营的综合性企业。公司拥有丰富的优质石英砂矿产资源,矿区面积1000多亩,年开采量可达40万吨。公司生产的石英砂产品具有SiO₂含量高,含泥量低、角形系数小等特点,是高品位的天然石英砂。

“榕霞”天然石英砂系列产品现广泛应用于国内铸造行业、机械制造行业、全国各水处理行业及玻璃制造、钢铁冶金行业等,质量达到国际先进水平。公司已通过ISO9001、ISO14001管理体系认证,先进的生产工艺及完善的品质保障体系确保了产品质量的长期稳定,专业的销售团队为客户提供优质完善的售后服务。



产品主要理化性能

SiO ₂ > 98%	角形系数 < 1.3
灼烧减量 < 0.5%	含泥量 < 0.3%
含水量(干砂) < 0.2%	耐温 > 1700℃