

不锈钢废物中贵金属的可持续回收

Kristina Beskow¹, Andreas Ruh², 付晓³ and Christoffer Lundström¹

1) Uvån Hagfors Teknologi AB, Djursholmsvägen 30, SE-18352 Täby, Sweden

2) Befesa Steel Services GmbH, Albert-Hahn-Str. 9, 47269 Duisburg, Germany

3) 德国百菲萨钢铁服务有限责任公司北京代表处, 北京建国门外大街 19 号国际大厦 18A, 100004

摘要

欧洲的不锈钢生产企业每生产 1 吨不锈钢, 会产生 20-30 千克的除尘灰。除尘灰产生于不锈钢冶炼以及加工的各个阶段, 其中含有铬、镍和钼等贵金属。这种除尘灰一般被认为是有害废物。若处理不当, 则会严重危害环境, 带来一系列潜在的问题, 诸如: 重金属渗透进入地下水, 污染土壤和空气等等。

应用专业技术回收处理不锈钢除尘灰能够最大限度地减少此类问题, 并且, 除尘灰中的贵金属能够作为炼钢原料被回收再利用, 显著降低对资源的消耗, 对减缓气候变化和确保可持续发展有深远意义。

西班牙百菲萨锌股份有限公司 (Befesa Zinc S.L.U., 西班牙 Abengoa 集团下属子公司) 的一个业务部门专业从事回收处理不锈钢生产加工过程中产生的含铬、镍和钼的除尘灰以及其他废物。其法国的百菲萨瓦勒拉工厂 (Befesa Valera S.A.S., Gravelines, France) 应用的是埋弧还原冶炼技术 (submerged arc reduction smelting), 瑞典的百菲萨斯堪达斯特工厂 (Befesa ScanDust AB, Landskrona, Sweden) 则采用等离子还原冶炼技术 (plasma reduction smelting)。不锈钢除尘灰、氧化皮和其他废物用密封的集装箱和大编织袋包装, 通过轮船、火车和卡车运输到工厂并储存。首先将废物进行预处理, 随后投入火法冶炼炉中作为炉料。废物中的金属化合物在冶炼过程中被碳还原为金属。在百菲萨的瑞典工厂百菲萨斯堪达斯特, 金属液通过 Granshot[®]造粒工艺形成合金颗粒。颗粒状的合金具有许多优良特性, 例如: 出色的预热特性以及在冶金过程中能快速熔化。给合金造粒能最大限度地回收金属成分, 并且和传统的金属块破碎方法相比, 能避免产生新的除尘灰。生产的合金颗粒可以运回给不锈钢生产企业直接使用, 或者在市场上交易。

关键词: 回收; 不锈钢除尘灰; 百菲萨; Granshot 金属造粒; 可持续发展

1 引言

不同不锈钢生产企业在不锈钢生产和加工过程中产生的废物的平均数量不同, 并且受许多因素影响, 例如: 原料、冶炼技术、精炼步骤以及终端产品。不锈钢生产过程中在不同工序产生的具体废物以及数量, 在表 1 中列出。

表 1. 不锈钢生产中不同工序产生的具体废物以及数量[1]

工序	废物数量		废物特性	
	[千克 / 吨钢]			
EAF	15 – 20		除尘灰/污泥	氧化物
AOD/VOD	5 – 10		除尘灰/污泥	氧化物
其他	铸造	1 – 2	粗污泥	氧化物
	轧制	1 – 2	细污泥	氧化物
	磨削	2 – 3	细污泥/细除尘灰	氧化物（部分）
	酸洗	<0,5	细污泥	氧化物/硫化物

平均说来，废物的总量大概是不锈钢粗钢产量的 2-4%。对应表 1 的分类，表 2 中罗列了各种废物（EAF 除尘灰、AOD/VOD 除尘灰/污泥、其他废物）的典型成分。

表 2. 废物的典型成分分析（wt-%）

	EAF 除尘灰		AOD/VOD-除尘灰/污泥		其他	
	min	max	min	max	min	max
Cr ₂ O ₃	16	23	12	20	7	21
NiO	1	10	1	4	2	10
MoO ₃	1	6	0,4	3	0,1	1
Fe ₂ O ₃	40	65	40	60	65	75
CaO	5	20	15	25	0,5	2
SiO ₂	5	8	1	3	1	2
MgO	0,3	8	1	3	0,1	1
ZnO	2	20	2	20		<0,4
PbO	0,2	1	0,2	1		<0,02
H ₂ O		<5		<35		<5

从表 2 中可以看出，废物中含有一些贵金属成分，但它们同时也是危险元素。随意堆放这些废物会造成重金属渗入地下水从而破坏生态平衡。同时也会污染土地和空气。因而，不锈钢生产中产生的各种废物已经成为整个业界关注的重要问题。

回收处理废物不仅可以减少环境问题，还能回收再利用废物中的贵金属。随着环境保护压力的日益加大，国际不锈钢废物回收市场持续增长。

西班牙百菲萨锌股份有限公司（Befesa Zinc S.L.U.）的一个业务部门专业从事回收处理不锈钢生产加工过程中产生的含铬、镍和钼的除尘灰以及其他废物。具体的回收处理过程将在下文中阐述。

2 回收处理不锈钢生产过程中产生的废物

考虑到除尘灰、污泥等不锈钢生产过程中所产生废物的数量，其中贵金属的含量以及它们和环境的相关性，这些废物被认为是很重要的生产不锈钢的原料之一。

阿苯哥集团（Abengoa S.A.）/百菲萨锌股份有限公司在环境设施建设、环境保护和能源领域应用创新解决方案，致力于减缓气候变化，确保可持续发展。为全面回收处理含有镍、铬和钼的除尘灰以及其他不锈钢生产中产生的废物，百菲萨锌股份有限公司在欧洲运营两座专业处理废物的工厂。其中，位于法国格拉沃利纳的百菲萨瓦勒拉工厂使用矿热炉/埋弧炉来还原处理废物，工艺流程如图 1 所示。

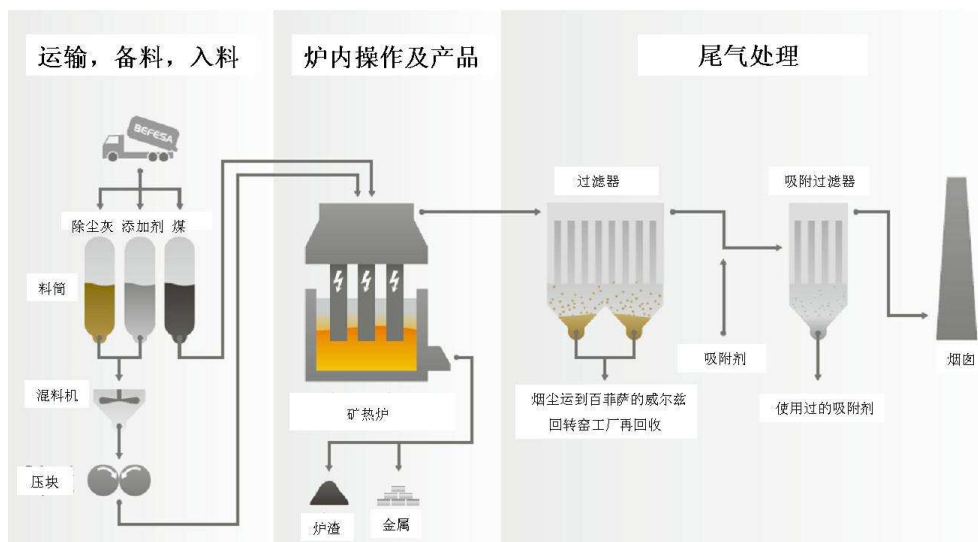


图 1 百菲萨瓦勒拉工厂工艺流程

同时，位于瑞典兰斯克鲁纳的百菲萨斯堪达斯特工厂则使用等离子还原冶炼技术来回收处理不锈钢废物。百菲萨这两座工厂的年均处理废物能力是 18 万吨。下文将重点介绍百菲萨斯堪达斯特工厂的工艺技术。

2.1 瑞典百菲萨斯堪达斯特工厂的工艺流程

在瑞典的工厂，我们使用等离子炉来还原处理废物。图 2 为此工艺的流程。

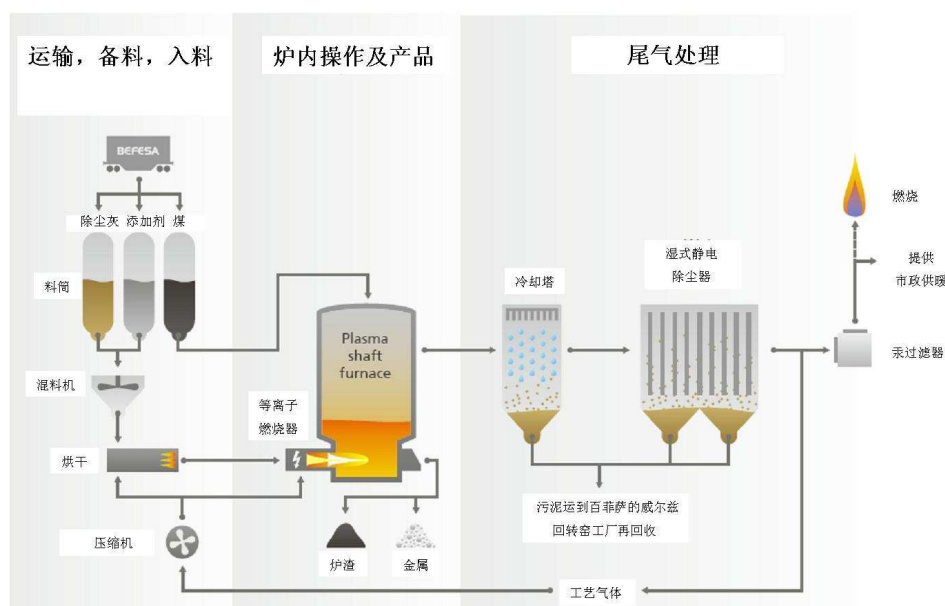


图 2 百菲萨斯堪达斯特工厂工艺流程

2.1.1 废物运输和备料

将含有铬、镍和钼的不锈钢除尘灰，氧化皮以及其他废物用封闭的集装箱或者大编织袋包装，通过火车、轮船和卡车运输到回收工厂，等待处理。废物中的杂物或者较粗的颗粒通过机械筛选被分离出来。在剩余的废物中添加适当分量的造渣剂和水，并混合均匀。混合物接下来通过回转烘干机，去除其中的自由水。随后，准备好的原料由气密气动系统输送到炉内。

2.1.2 火法冶炼过程和产品

废物中的金属化合物在等离子炉中被还原成金属，如图 2 所示。此等离子炉高约 12 米，直径 2.5 米。三个等离子发生器呈 120° 对称排列在炉体周围，总功率为 21 MW，足够在炉体下部提供还原反应所需的 1,500°C 高温。细颗粒的废物通过等离子发生器注入炉内。焦炭被用作还原剂从炉顶投入炉内。1 吨不锈钢废物大概能还原出 0.5 吨金属。

废物中在高温下易挥发的金属和化合物，主要为锌，和尾气一起离开等离子炉。含有灼热一氧化碳气体的尾气将通过一个三段式文丘里洗涤器系统进行清洗，随后还要通过湿式静电除尘器。用于清洗尾气的污水将在独立的污水处理厂进行处理。清洗尾气并且过滤后剩下的含锌污泥，将运到百菲萨其他的处理工厂进一步处理，回收其中的锌。清洗后的尾气将在工厂内部循环利用，供给等离子发生器作为等离子气体和烘干废物的燃料。剩余的热能将提供给兰斯克鲁纳地区作为市政供暖，占整个地区市政供暖的 15%。

还原处理后得到的高温金属液主要成分为铁、铬、镍和钼，集中在等离子炉底部。废物中的非金属成分和造渣剂一起形成熔渣浮在金属液顶部。每 2 到 3 个小时出炉一次，金属和熔渣通过熔渣分离器被分离开来。金属液通过 Granshot® 造粒系统直接形成金属颗粒。分离开的熔渣冷却后进行分筛，挑出其中可能遗留的金属。分筛后的炉渣可以用来筑路或填埋。

2.2 Granshot® 金属造粒工艺

Granshot® 金属造粒工艺是一种使金属在水中快速凝固的技术。造粒原理基于高温金属液体和冷水之间的热交换。图 3 是 Granshot 金属造粒系统的示意图。

百菲萨斯堪达斯特工厂的 Granshot 金属造粒工艺的设计造粒速率是 1.5 吨金属每分钟，该工艺的具体参数总结在表 3 中。

表 3 百菲萨斯堪达斯特 Granshot 金属造粒工艺参数

设计产能	~ 144 吨/天
造粒速率	1.5 吨/分钟
炉容量	12 吨
水冷能力	4 MW

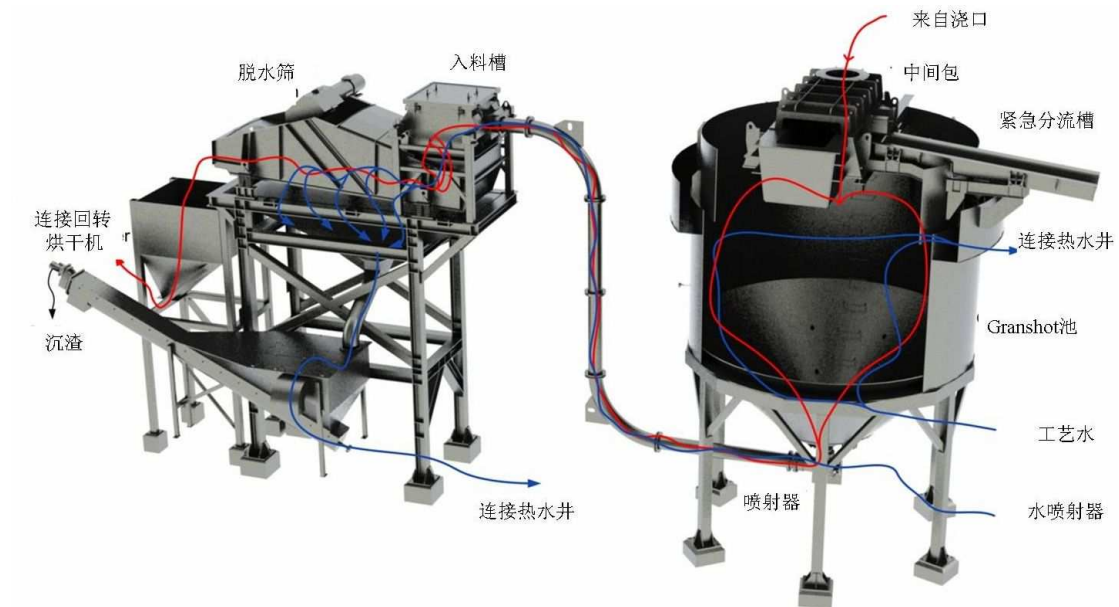


图 3 Granshot®金属造粒工艺示意图

金属液顺着引流槽直接从等离子炉流到一个预热好的中间包里，如图 4a 所示。然后金属液从中间包直接浇到一个放置在水池正中的耐火材料块上，这样，金属液均匀的溅射成粒状并落入水面。金属在入水前就会部分凝固，在沉入水池的过程中通过与对流的冷水交换热量进一步冷却。

凝固的金属粒（温度小于 100℃）从水池底部通过一个空气和水流混合的喷射器被输送到脱水筛。图 4b 给出典型的金属粒照片。脱水后所有金属粒通过回转烘干机进一步干燥。干燥的金属颗粒被输送到料仓里存放，随后装入集装箱，以待运回不锈钢厂重新投入生产或者在市场上销售。



图 4a 金属液流出等离子炉



图 4b 凝固的金属颗粒

3 粒状合金生铁 (API) 产品

最终的合金生铁产品的成分由进入等离子炉的废物原料的成分所决定。表 4 给出了产品的典型成分范围。

表 4 合金生铁的典型成分 (wt-%)

Wt-%	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C
	55 – 65	15 – 20	3 – 10	0.5 – 3	0.2 – 0.5	4 – 6

合金生铁造粒工艺能得到很高的金属产量，确保最大限度地回收金属，和传统破碎工艺相比，避免了新的粉尘产生。合金生铁颗粒的大小轻微的受金属成分、金属液温度以及造粒速率影响。大部分金属颗粒的大小在 5-25 mm 之间。

合金生铁颗粒呈变形的球状，如图 4b 所示。其大小和形状非常易于批量处理。这样的材料也易于通过输送带传送，其自由流动性便于用筒仓储存以及后续的处理工艺。颗粒材料较大的表面积使其具有良好的预热性能，并且能快速熔化/熔解。

4 总结

通过应用专业技术来回收处理不锈钢生产各个阶段所产生的废物，其中含有的贵金属成分能被还原出来，并且作为原料重新投入不锈钢生产。不锈钢废物的回收处理能显著减少对自然资源的消耗，减缓气候变化，保证可持续发展。

百菲萨斯堪达斯特工厂从开始生产到现在，超过 100 万吨的不锈钢废物在等离子炉中被回收处理，大约 50 万吨贵金属从废物中被还原。合金造粒工艺的使用，大大提高了金属的回收率。合金颗粒作为此工厂特有的产品，被重新运回给不锈钢生产企业作为炼钢原料或者在市场上交易。

5 参考文献

[1] U. Meurer and S. Buntenbach. Recycling Processes for Residues of the Steel Industry - Treatment of Stainless Steel Production Residues and Alloy Recycling, EMC Conference, 2001: 3-4