

申請日期	89.3.22
案 號	89105225
類 別	C2/B3/b

A4
C4

517090

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	冶金熔渣的後處理方法
	英 文	Method for the After-Treatment of Metallurgical Slag
二、發明 創作人	姓 名	(1)尚呂克 羅斯 (2)巴斯卡 伍爾
	國 籍	(1)法 國 (2)盧森堡
	住、居所	(1)法國 F-57100 堤壩維,平坡街 17 號 (2)盧森堡 L-8611 普拉登,採石場街 4 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	保羅伍斯股份有限公司
	國 籍	盧 森 堡
	住、居所 (事務所)	盧森堡 L-1122 (格蘭杜奇),得阿克路 32 號
	代 表 人 姓 名	(1)路易 舒密特 (2)阿洛斯 恩格爾

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

盧森堡 國(地區) 申請專利，申請日期：1999.12.01 案號：LU 90 481，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (i)

簡介

本發明是有關於一種冶金熔渣的後處理方法，該熔渣含有很難還原的金屬氧化物。

技藝現況

對於如何去商業地運用鼓風爐熔渣來做為一種原料已是長期知曉的，譬如，用於道路的建設、水泥的製造或者是肥料的生產。然而，到目前為止還沒有一種令人滿意的方法可以商業地運用由電鋼廠所產生的熔渣。一個特殊的原因是因為其含有相當量的雜質，特別是金屬氧化物。對於生產不鏽鋼之鋼鐵廠所產生的熔渣更是特別麻煩。這是因為熔渣含有相當量的氧化鉻，其特別容易瀝濾出以及具有毒性。結果，由不鏽鋼鋼廠所產生的熔渣就無法直接商業運用，此外，當其排放於熔渣傾倒堆上時會有污染的危險。

為了使得由電鋼廠所產生的熔渣可以商業地利用，已提出一種方法將熔渣進行一冶金後處理，其中包含在熔渣中的金屬氧化物在該熔融的熔渣中進行一還原反應。一旦該還原反應完成之後，當熔融狀態時藉由傾析方式將金屬部分與礦物部分分離。然後將熔融狀態時純化的礦物部分造粒，以做為鼓風爐熔渣的替代物。而金屬部分也可以有利地做商業運用。

在已知的熔渣冶金後處理方法中，該熔融狀態的熔渣倒入冶金爐之中(譬如電弧爐)，或許伴隨著其他含有豐富

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄣ)

金屬氧化物的製造上廢棄物質(塵埃、淤泥等等)。然後熔渣在加熱同時添加碳，以還原那些容易還原的金屬氧化物，特別是氧化鐵。對於那些包含很難還原的金屬氧化物的熔渣，例如由不鏽鋼廠所產生含有豐富氧化鉻、氧化錳、氧化鎢、氧化釩以及氧化鉬的熔渣，已有人提出藉由碳還原氧化鐵之後將熔渣進行第二還原步驟。在該第二步驟期間，比碳更具有還原能力的還原劑加入熔渣之中，同時將熔渣繼續加熱。然而，適用於第二還原步驟的強力還原劑，譬如以鐵矽(FeSi)形式存在的矽或者是以碳化鈣(CaC_2)形式存在的鈣，都比碳要來得貴，因此使得這種方法在預算以及效能的考量上會有疑問，更特別的是，如果這些很難還原的氧化物量很多的時候，這些還原劑的消耗會變得很明顯。

發明目的

本發明的一個目的是改善含有很難還原金屬氧化物之冶金熔渣的後處理方法之效能，其中熔融狀態的熔渣進行一還原處理以還原金屬氧化物，然後將還原反應所產生的金屬產物傾析出來。

發明綜述

根據本發明，這種問題可以藉由一種方法來解決，其中還原處理是在滲碳的金屬腫狀物(heel)上進行，其一般包含至少 2.5%的碳以及最好是超過 4%的碳。應該了解到的

五、發明說明 (7)

是該滲碳金屬腫狀物可以形成還原媒介以及熱能的保持物，其促使金屬氧化物的還原，譬如氧化鉻的還原，其視為即使使用碳也很難還原。特別的是，根據本發明的方法，可以使得比碳還昂貴的還原劑有較低的消耗量。

該金屬腫狀物最好是滲碳的，此藉由一浸沒的噴槍將碳細末注入金屬中。如此一來可以避免任何可干擾還原以及傾析步驟的熔渣起泡現象。

該滲碳金屬腫狀物的量至少相當於要在該腫狀物上處理的熔渣的量。在該還原處理期間，溫度至少是 1450°C 。然後該金屬腫狀物形成一大的熱源，此保證還原反應可以在高溫下連續地進行，因此促使碳可以還原那些視為很難還原的金屬氧化物。

一個或者是數個電弧最好是用來提供額外熱量給予在該滲碳金屬腫狀物上的熔渣，腫狀物的大質量對電弧也有穩定的效果。為了增進該加熱的效能並且不會干擾該方法的進行，熔渣或許可在電弧的區域局部地起泡，譬如藉由將氧和碳對準注入電弧的區域中。

當熔渣中的溫度高於 1500°C 以上時，有利的是可以藉由電弧來防止過熱現象或者是可以顯著降低電能。然後開始金屬 / 熔渣之間介面的攪動，如此達成與滲碳金屬腫狀物相接觸的過度加熱熔渣中的金屬氧化物還原反應。該金屬 / 熔渣之間介面的擾動譬如可以吹入一中性氣體來通過它。

然後將還原後的金屬產物傾析出來，其是一種過程，

五、發明說明(次)

藉由溫和的攪動金屬 / 熔渣之間介面而可以有利地進行。

應該了解到的是可以添加含有豐富金屬氧化物的塵埃或者是淤泥到要處理的熔渣之中，其譬如是有豐富 Cr_2O_3 的熔渣。

根據本發明的方法一般如以下的步驟來進行：

a) 將要處理的熔融熔渣進給至一電弧爐中，其中有大的金屬腫狀物存在；

b) 藉由電弧將該熔渣以及金屬腫狀物過度加熱；

c) 在該過度加熱期間，藉由一含碳產物的注入將該金屬腫狀物滲碳；

d) 在該過度加熱之後，攪動金屬 / 熔渣之間介面，如此達成與滲碳金屬浴接觸的過度加熱熔渣中的金屬氧化物還原反應；

e) 傾析還原後的金屬產物；以及

f) 鑄造純化的熔渣。

實施例

本發明其他的特性以及特徵將會在本文以下描述方法所運用的範例中加以說明，其說明如下。

最好是用一浸沒式電弧爐(SAF)來進行該方法。該 SAF 是一種設計相當簡單的固定軸熔爐(fixed shaft furnace)，其中鑄造過程是藉由一經過栓塞洞來進行，此是經由使用栓塞裝置將其關閉以及使用一鑽孔裝置將其打開。也有可能使用一直接電弧爐，譬如類似於一般用來熔化廢鐵殘

五、發明說明 (5)

渣的電弧爐。

要處理的產品是一種由不鏽鋼鋼廠所產生的熔渣以及塵埃的混合物，大約具有以下的組成：6%的 Cr_2O_3 、8%的 $(\text{FeO}+\text{MnO})$ 、84%的 $(\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 。其具有 $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ 鹼度大約是 1.5(可以藉由添加石灰來調整之)。應該注意到的是：在本文的其他部份中，"熔渣"(slag)這個詞也可以用來代表要處理的"熔渣-灰塵"混合物。

一批大約 15 噸的熔渣，其具有大約 1200°C 的溫度，進給至電弧爐中而在至少與要處理熔渣相同量的金屬腫狀物之上(該金屬腫狀物的質量會隨著在其上進行處理的次數增加而逐漸增加)。金屬腫狀物的溫度約 1450°C 。它大約有以下組成：2.5~3%的碳、0~30%的鉻(該金屬腫狀物的鉻含量會隨著在其上進行處理的次數增加而逐漸增加)，其餘主要是鐵。仍要指出的是該金屬腫狀物一般已經被約 20 公分深的熔渣起始層所覆蓋。事實上，在熔渣的鑄造期間，允許一層熔渣漂浮在該金屬腫狀物之上，以避免該金屬與熔渣一起鑄造。該批要處理的熔渣就倒在該熔渣殘留層之上。

在下一個步驟之中，要處理的熔渣以及熔渣漂浮於其上的金屬腫狀物藉著電弧來加熱。用來加熱的功率大約是 10 到 12 百萬瓦(MW)；所消耗掉的電能是每小時 600 到 800 千瓦(kWh)。該足夠質量的金屬腫狀物可以確保電弧優良的穩定性。

應該注意到的是，在 SAF 之中，熱能是藉由電流在熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (ㄌ)

融態熔渣中傳導所產生的。結果，正確來說就不會有電漿弧(或者是直接電弧)存在於電極以及金屬浴之間。爲了增加加熱操作的效能，使電極周圍的熔渣層起泡，如此產生一起泡熔渣局部層在電極的周圍，此處的熔渣密度會低於熔爐其他區域的熔渣至少 50%。如果該熔爐包含許多的電極，最好是將這些電極周圍的熔渣層都局部起泡。應該了解到的是，這種起泡熔渣局部層的形成會改變電能傳送過熔浴的方式。會有一種改變，至少是一部份的，就是從經由具阻抗熔渣之電流的傳導變成以氣態媒介形式存在的”電漿”弧，即使這種媒介也包含一定部分的熔融態熔渣。在這種方式之中，有可能改善電弧的特性，也就是電弧的電位以及電弧長度。浸沒在起泡熔渣中並且以電漿模式存在的電場，至少是在具阻抗狀況(在熔融狀態的熔渣中傳導)下的 2 到 4 倍。結果，SAF 的功率就會顯著增加。其他應該注意到的特性是大部分的熔渣還是以熔融狀態存在(也就是未起泡)，其對於在熔渣中熱的傳導以及在本文以下即將描述到的還原以及傾析反應的動力學都會有較好的效果。另要指出的是該圍繞在電極四周的起泡熔渣局部層是藉由氧及碳對準注入電弧區域而有利地形成。這種碳以及氧的反應會形成一氧化碳，可以使得熔渣起泡。

在加熱的同時，該金屬浴做滲碳，使得該金屬浴之碳含量由 2.5%上升至大約 6.5%。該滲碳處理最好是藉由一個或者是多個浸沒在該熔融態金屬的噴槍來進行，使得碳是以細末的形式或者是顆粒的形式由空氣作用注入該熔融

五、發明說明 (1)

態金屬之中。應該了解到的是使用浸沒噴槍將碳注入金屬浴之中，可以防止製造的熔渣產生太多的氣泡，太多的氣泡在本方法的後續過程會有不良的影響。

在此所描述的範例之中，細末形式的 600 到 800 公斤的碳是以大約每分鐘 20 公斤的速率注入，其對應於約 30 到 40 分鐘的滲碳操作。在這段時間裡面，藉由電弧來進行加熱，可以將熔渣的溫度由 1200℃ 增加到大約 1550 到 1600℃。仍要指出的是，在加熱 / 滲碳步驟的開始時，也可以將碳加入熔渣之中，如果小心確定在此步驟結束時沒有熔渣會繼續起泡的話。

一旦熔渣的溫度高於 1550℃ 以及金屬浴中碳的濃度是約 6.5% 時，這種局部的起泡反應就要停止，電弧就要關閉以及在金屬浴中的滲碳操作也要停止。下一個步驟就是還原處理，其中在過度加熱熔渣中可還原的氧化物與溶於金屬浴中的碳反應。該反應因此需要劇烈的金屬-熔渣互換，其是藉由攪動金屬-熔渣介面來達成。該攪動的過程是藉由一已知的方法，其將一中性氣體(氮或氬)起泡吹入該金屬之中，其經由爐床中多孔磚或者是浸沒的噴槍來注入，或者是兩者的組合。應該了解到的是高度滲碳的熔融金屬以及過度加熱的熔融態熔渣之間的反應，不僅可以還原那些容易還原的金屬氧化物，譬如氧化鐵或者是氧化錳，也可以去還原那些很難還原的金屬氧化物，譬如氧化鉻。在該還原步驟期間攪動氣體的流動速率大約是每分鐘 100 到 200 公升，大約維持 15 分鐘。應該要注意的是，在還原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

步驟結束時，一少量的強力還原劑或許可以加入熔渣之中。在此所描述的例子中，譬如 15 公斤的 FeSi 可以加入熔渣之中。

在金屬-熔渣介面間劇烈的攪動過程步驟之後，後續是一個 10 到 15 分鐘溫和攪動的步驟，其中攪動氣體的流動速率大約是每分鐘 50 公升。該溫和攪動可以幫助在熔渣中藉由金屬氧化物的還原所獲得的金屬產物的傾析，其流入金屬腫狀物中。

純化的熔渣之後在溫度 1500°C 時經過熔爐的栓塞洞而鑄造。如同以上所描述，在此步驟期間，一大約 20 公分厚的熔渣層留在金屬腫狀物之上，以避免金屬以及熔渣一起鑄造。在熔渣的 8 至 10 次鑄造之後，要取出金屬的鑄造物，以便在熔爐中空出一些空間。

純化的熔渣包含少於 0.5% 的 Cr_2O_3 以及少於 0.3% 的 FeO，也就是本方法可以自熔渣中萃取出超過 90% 的鉻以及超過 97% 的鐵。大約 700 公斤的碳以及 15 公斤的 FeSi(在還原反應結束所加入)消耗掉，還有約 5500 kWh 的電能。在一傳統的方法之中，大約 500 公斤的碳以及 500 公斤的 FeSi 將消耗掉來獲得相同的產出。鑒於 FeSi 的價格是以細末形式的碳價格的大約 5 倍，因此可以清楚的了解到本方法具有相當的經濟優勢。

仍要提出的是，在本文以上所描述到方法中，金屬-熔渣介面之間的攪動反應是在達到最終所需的溫度以及碳含量(也就是大約 1550°C 以及大約 6.5% 的碳)之後才開始進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

。然而，金屬-熔渣介面之間的攪動反應也可以是在達到最終所需值之前就開始進行(譬如，在熔渣的溫度到達大約 1450°C 以及在金屬腫狀物中大約 3 到 4% 的碳含量)。在這個例子之中，譬如當溫度到達 1500°C 時可以有利地減少加熱的功率，而且只要保持剛好足夠的功率來維持這種情形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

冶金熔渣的後處理方法

提出一種方法，用來後處理包含很難還原的金屬氧化物的冶金熔渣。該熔融態熔渣進行一還原處理，以還原包含的金屬氧化物，之後傾析出還原的金屬產物。該還原處理是在一高度滲碳金屬之腫狀物上進行，其促使那些很難以碳還原的金屬氧化物的還原反應。

英文發明摘要(發明之名稱：Method for the After-Treatment of Metallurgical Slag)

A method is presented for the after-treatment of metallurgical slag containing metallic oxides that are difficult to reduce. The molten slag is subjected to a reducing treatment in order to reduce the metallic oxides contained in it and then to decant the reduced metallic products. The reducing treatment takes place on a heavily carburised metallic heel, which promotes the reduction of metallic oxides that are reduced only with difficulty by carbon.

六、申請專利範圍

入該熔渣，此乃限制於在該過度加熱的起始時。

10. 如申請專利範圍第 8 項的方法，其特徵在於：

當溫度達到高於 1500°C 以上時，該過度加熱則停止或者是其功率實質地減少；以及

然後金屬 / 熔渣介面的攪動就開始，如此達成在與該滲碳金屬腫狀物接觸的過度加熱熔渣中該金屬氧化物的還原反應。

11. 如申請專利範圍第 10 項的方法，其特徵在於該金屬 / 熔渣介面的攪動包含起泡吹入一中性氣體。

12. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其特徵在於該還原金屬產物的傾析藉由金屬 / 熔渣介面溫和的攪動來進行。

13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項的方法，其特徵在於含有豐富金屬氧化物的塵埃或者是淤泥添加至要處理的熔渣中。

14. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項的方法，其特徵在於要處理的熔渣是含有豐富氧化鉻的熔渣。

15. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項的方法，其特徵在於下列的步驟：

a) 將要處理的熔融熔渣進給至一電弧爐中，其中有金屬腫狀物存在；

b) 藉由至少一電弧將該熔渣以及金屬腫狀物過度加熱；

c) 提供將至少一發泡劑對準注入至少一電弧區域中以便於在此區域中提供熔渣之局部化的起泡。

六、申請專利範圍

d)在該過度加熱期間，藉由一含碳產物的注入將該金屬腫狀物滲碳；

e)在該過度加熱之後，攪動金屬 / 熔渣之間介面，如此達成與滲碳金屬浴接觸的過度加熱熔渣中的金屬氧化物還原反應；

f)傾析還原後的金屬產物；以及

g)鑄造純化的熔渣。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵在於該局部起泡是藉由將氧和碳對準注入該電弧區域中來達成。

17. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵在於將碳注入該熔渣，此乃限制於在以電弧做過度加熱的起始時。

18. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵在於：

當溫度達到高於 1500°C 以上時，以電弧做過度加熱則停止或者是其功率實質地減少；以及

然後金屬 / 熔渣介面的攪動就開始，如此達成在與該滲碳金屬腫狀物接觸的過度加熱熔渣中該金屬氧化物的還原反應。

19. 如申請專利範圍第 18 項的方法，其特徵在於該金屬 / 熔渣介面的攪動包含起泡吹入一中性氣體。

20. 如申請專利範圍第 19 項的方法，其特徵在於該還原金屬產物的傾析藉由金屬 / 熔渣介面溫和的攪動來進行。

六、申請專利範圍

1. 一種用於包含很難還原的金屬氧化物之冶金熔渣的後處理方法，其中該熔融態熔渣於一滲碳金屬腫狀物上進行一還原處理以還原該金屬氧化物，以及由還原處理所產生的金屬產物傾析出來，其特徵在於在一滲碳的金屬腫狀物上以至少一電弧的方式對熔渣過度加熱；以及將至少一發泡劑對準注入至少一個電弧區域中以便於在此區域中提供熔渣之局部化的起泡。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於金屬腫狀物的滲碳是藉著使用浸沒噴槍將碳細末注入金屬之中。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於該滲碳金屬腫狀物含有超過 2.5%的碳。

4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其特徵在於該滲碳金屬腫狀物含有超過 4%的碳。

5. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其特徵在於金屬腫狀物的滲碳是藉著使用浸沒噴槍將碳細末注入金屬之中。

6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於該滲碳金屬腫狀物的質量至少等於要在該腫狀物上處理之熔渣的質量。

7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於在還原處理期間該滲碳金屬腫狀物的溫度是至少 1450℃。

8. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於該局部起泡是藉由將氧和碳對準注入該至少一個電弧區域中來達成。

9. 如申請專利範圍第 8 項的方法，其特徵在於將碳注