

# УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ЦЕХОВ

## *RECYCLING METALLURGICAL METHODS EAF DUST*

*Камкина Л.В., Турищев В.В., Пройдак С.В., Зосимов Б.Ю.*

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск,  
металлургический факультет, кафедра теориметаллургических процессов

### *Abstract*

Efficient removal of zinc from the EAF dust is possible even at moderate temperatures of 1000°C÷1100°C, including when used as a carbonaceous reductant off-grade carbonaceous materials. Should provide an excess amount of carbon on carbonization to obtain the liquid product so as to reduce the temperature of the resulting melt.

### **Вступление**

Во всех металлургических процессах образуется значительное количество пыли, которую необходимо улавливать и утилизировать для извлечения содержащихся в ней металлов и предотвращения загрязнения окружающей среды. Однако высокое содержание цинка и свинца нарушает процессы пылеулавливания и собственно выплавки, что является основной проблемой при рециклинге пыли. Пыль предприятий чёрной металлургии большей частью состоит из оксидов железа и вполне может быть возвращена в производственный цикл. Однако, ввиду накопления в ней щелочей и тяжелых металлов (в основном цинка и свинца), использование прямого возврата пыли в агрегат ведет к ухудшению условий его работы. Содержащийся в пыли металлургических агрегатов цинк является весьма ценным элементом, широко используемым в современной промышленности. Содержание цинка в пыли ДСП может достигать 20% и даже более.

Сложность извлечения цинка и железа из пыли газоочистки состоит в том, что оба элемента входят в состав комплексного соединения – феррита цинка, с общей формулой  $ZnFe_2O_4$ , которое необходимо разложить термическими или химическими методами [1]. Повсеместный переход на производство оцинкованного листа для автомобилестроения и конструкционных материалов с защитой от коррозии покрытиями цинка, возвращающихся в переплав в виде скрапа, в ближайшем будущем еще больше обострит проблему утилизации сталеплавильной пыли.

## 1. Теоретическая оценка возможности переработки пыли ДСП

При выплавке стали в ДСП около 10÷20 кг/т шихты (при плохо организованном процессе – до 30 кг/т) удаляется из агрегата в виде дисперсных частичек и паров, которые конденсируются и накапливаются в виде пыли в фильтрах газоочистки. Ввиду того, что состав шихтовых материалов непостоянен и разнообразен, образующаяся пыль содержит в своем составе большое число различных химических элементов. Кроме того, формирование частичек пыли происходит при контакте твердых дисперсных частичек и высокотемпературных возгонов, что обуславливает ее сложный минералогический состав. Обычно, основными минералогическими компонентами пыли являются феррит цинка ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ), магнетит, цинкит ( $ZnO$ ) и известь, свинец обнаруживается в относительно малых количествах в виде оксида свинца ( $PbO$ ) [2].

Оксиды цинка и свинца в пыли менее стабильны, чем оксид железа, кроме того металлический цинк и свинец имеют более низкую температуру плавления по сравнению с металлическим железом и другими оксидами, содержащимися в пыли. Потому в пирометаллургических процессах общим подходом является селективное восстановление и разделение этих металлов от железа. Однако, поскольку пары цинка вновь окисляются, технически сложно сконденсировать цветные металлы в металлическом виде и поэтому обычно продуктом является сырой оксид цинка, который нужно рафинировать [3].

Расчет величины изменения свободной энергии Гиббса реакций разложения феррита цинка и его восстановления наиболее распространенными восстановителями (углерод, монооксид углерода, водород, метан) показал, что во всем рассмотренном температурном диапазоне изменение свободной энергии реакции разложения феррита цинка больше нуля, что свидетельствует о его высокой прочности. Следовательно, протекание термической деструкции феррита цинка без дополнительных воздействий невозможно. Эффективность восстановителей уменьшается в ряду – метан, твердый углерод, водород, монооксид углерода, причем использование водорода и  $CO$  эффективно только в высокотемпературных процессах.

Результаты расчета равновесного состава для системы, соответствующей среднему составу пыли показывают, что содержащегося в пыли углерода недостаточно для полного восстановления оксидов. Имеющегося углерода хватает на частичное восстановление оксида свинца и цинка. Однако, свинец начинает восстанавливаться уже при температуре  $650^\circ C$  до металлического состояния, а с повышением температуры более  $900^\circ C$  испаряется, переходя в газовую фазу. Частично восстанавливается и оксид цинка, однако заметное его количество образуется свыше  $1000^\circ C$  и сразу в газообразном виде. Из-за недостатка углерода железо и марганец восстанавливаются в незначительной степени, восстановления же  $MgO$ ,  $SiO_2$  и  $CaO$  не происходит вовсе. Термодинамически устойчивым является

феррит цинка  $ZnFe_2O_4$ , что осложняет процесс восстановления обоих элементов.

С учетом полученных данных выполнили расчет теплового и материального баланса процесса восстановления 90 кг пыли ЭДП углеродом. Расчет необходимого количества углерода произвели по стехиометрии на полное восстановление оксидов железа, марганца, свинца и цинка. Однако, в отсутствие дополнительного ввода тепловой баланс процесса положительный (процесс не идет). При вводе 100 Мкал тепла тепловой баланс процесса равен нулю и температура образующихся продуктов составит  $900^{\circ}C$ .

Для оценки затрат при использовании природного газа в качестве топлива выполнили расчет теплового и материального баланса процесса восстановления того же количества пыли аналогичного состава с добавкой стехиометрического количества угля на восстановление (как и в предыдущем случае). Расчет материального баланса показал, что при расходе метана 16,043 кг для нулевого баланса по кислороду необходимо дополнительно ввести 47,998 кг последнего. В этом случае процесс может быть организован без дополнительного ввода тепла и при нулевом тепловом балансе температура продуктов реакции составит  $1545^{\circ}C$ , что примерно соответствует данным по пламенным процессам.

Выполнили расчет теплового и материального баланса процесса восстановления углеродом 100 кг окалины состава, %: FeO – 45;  $Fe_2O_3$  – 45;  $SiO_2$  – 1,5; MnO – 0,8. Считали, что содержащееся в этом количестве окалины/шлама 10% воды будут испарены непосредственно в агрегате. Расчет дополнительного количества углерода произвели по стехиометрии на полное восстановление оксидов железа и марганца. Оно составило почти 17 кг. Однако, как и в предыдущих случаях, процесс требует дополнительного тепла. Для того, чтобы достичь температуры плавления железа ( $1538^{\circ}C$ ) необходимо дополнительно ввести 105 Мкал тепла. Как и следовало ожидать, количество восстанавливаемого железа выше, чем при переработке пыли ДСП, а затрачиваемое на его восстановление тепло меньше, даже с учетом испарения 10% содержащейся в окалине влаги.

Выполненные расчеты показывают, что в пирометаллургических процессах с различными восстановителями возможно восстановление оксидов с получением продуктов, пригодных для использования в собственном производстве (чугун) или для продажи (концентра цинка и шлак). Большинство агрегатов, предусматривающих получение чугуна в качестве продукта переработки пыли являются потенциально пригодными для переработки железосодержащих отходов – пыли и окалины.

Следует отметить, что совместная переработка окалины и пыли ДСП шихтованием в различных пропорциях не является рациональной, поскольку в этом случае происходит разубоживание концентрата цинка, собираемого в газоочистке перерабатывающего агрегата. Более

эффективным будет организация поочередной переработки пыли ДСП и окалины в различные временные периоды (например, ежемесячно).

## 2. Экспериментальное определение эффективных условий удаления цинка и свинца из пыли ЭДП

Для организации процесса утилизации дисперсных железосодержащих отходов необходимо их окомкование. Известно, что определяющее влияние на комкуемость дисперсных материалов оказывает размер частиц, соотношение тонких и зернистых фракций и гидрофильность материала. Рассеивом окалины и пыли ЭДП показано, что содержание мелких частиц (-0,1 мм) составляет 30÷40% и > 70%. соответственно.

Для оценки комкуемости шихт, составленных с применением наиболее сложного для окомкования вида железосодержащих отходов - окалины исследовали ее гидрофильные свойства в чистом виде и с добавками углеродистого восстановителя (коксовой мелочи, графита). Определяли скорость капиллярного всасывания воды ( $V_{вс}$ ) и максимальную капиллярную влагеёмкость (МКВ). Материалы предварительно просушивали до влажности, обеспечивающей их сыпучесть, измельчали и просеивали. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Показатели гидрофильных свойств исследуемых материалов

№	Материал	МКВ, %	Высота слоя, см									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			$V_{вс}, 10^{-3} \text{ м/с}$									
1	Окалина	25,5	1,2	0,65	0,32	0,17	0,07	0,03	0,02	0,02	0,01	–
2	Пыль ЭДП	29,4	2,5	2,01	1,25	0,5	0,47	0,37	0,25	0,15	0,11	0,1
3	Коксовая мелочь	5,2	0,3	0,25	0,04	0,01	0,01	Процесс прекратился				
4	Окалина +графит	16,5	0,8	0,11	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
5	Окалина +кокс	20,8	1,1	0,73	0,41	0,21	0,05	0,01	–	–	–	–

Все испытанные материалы и шихты способны всасывать и удерживать воду, за исключением графита, являющегося полностью гидрофобным. Невысока эта способность и у коксовой мелочи. Пыль электрофильтров и окалина обладают высокими значениями МКВ (для сравнения МКВ гематитовой руды и магнетитового концентрата составляют 7,9 и 14,3, соответственно). Естественно, что добавка углеродистого восстановителя уменьшает влагоемкость шихты.

Проведена серия опытов по исследованию процесса восстановления пыли ЭДП. Экспериментальные исследования проведены на термогравиметрической установке с контролем потери массы исходной

навески исследуемого материала в токе аргона. Использовали закрытые алундовые тигли. Исследования кинетики удаления цинка при термической обработке провели на обоих видах пыли ЭДП ОАО ММЗ (свежая – 1 и после хранения – 2), химический состав (% мас.) которых представлен в таблице 2.

Исходный материал был магнитным, что, возможно, связано с наличием в составе магнитной закиси-окиси железа ( $Fe_3O_4$ ). При изотермической выдержке образцов при  $250^{\circ}C$  в течении 3-х часов количество удаленной влаги для пыли свежей и после хранения составляло 2,5% и 5,2%, соответственно. Медленный нагрев ( $20\div 300^{\circ}C$  в минуту) в интервале температур  $200\div 1100^{\circ}C$  в отсутствии углеродистого восстановителя привел к получению немагнитного спеченного продукта. Максимальная потеря веса отмечена при температуре  $700^{\circ}C$ , что, по видимому, связано с диссоциацией магнетита.

Таблица 2.

Состав свежей пыли и после вылеживания в отвалах

Образец	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	ZnO	PbO
1 – свежая пыль	6,4	5,7	9,5	1,9	26,6	5,75	25,7	3,3
2 – после хранения	6,0	9,7	10,5	1,62	29,5	4,3	29	5

Основная серия экспериментов по тепловой обработке пыли ДСП проведена в восстановительных условиях при использовании в качестве восстановителя антрацита (80% углерода). Опыты проводили в токе аргона (расход 7,5 л/час) в закрытом алундовом тигле. Температура изотермических выдержек составляла  $900^{\circ}C$ ,  $1000^{\circ}C$ ,  $1100^{\circ}C$ . Время выдержки 2,5 часа. Продукты восстановления после изотермических выдержек при высоких температурах оказались сильно спеченными, особенно при температуре  $1100^{\circ}C$ , и оставались магнитными. Химический анализ продуктов восстановления показал, что после высокотемпературной восстановительно-тепловой обработки пыли ДСП содержание цинка в продуктах восстановления снижается (таблица 3).

Таблица 3.

Содержание цинка в продуктах восстановления пыли ЭДП при различных температурах процесса

Вид материала	Содержание Zn в продуктах при обработке при температурах, °С			
	Исходный материал	900	1000	1100
1 – свежая пыль	11,6	11,2	1,87	1,13
2 – после хранения	14,3	14,1	1,53	1,15

Результаты восстановительно-тепловой обработки показывают, что при температурах порядка 1000°С÷1100°С железосодержащая пыль и шлак претерпевают изменения, что приводит к уменьшению содержания Zn в обработанном материале, переходу исходных пылеватых материалов в компактную, достаточно прочную массу.

Таким образом, проведенными экспериментами показано, что эффективное удаление цинка из пыли ДСП возможно уже при умеренных температурах 1000°С÷1100°С, в том числе при использовании в качестве углеродистого восстановителя некондиционных углеродистых материалов.

Для получения же жидкого продукта следует предусмотреть избыточное количество углерода на науглероживание с тем, чтобы понизить температуру получаемого расплава [4, 5].

#### Литература

1. Machado J.G.M. da Silva, Brehm F.A., C. A. M., et al.: Characterization study of electric arc furnace dust phases. *Materials Research*, 2006, v. 9, № 1.
2. Havlík T., Souza B.V., Bernardes A.M.: Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 2006, p. 311÷318.
3. Kashiwaya Y., Tsubone A., Ishii K., Sasamoto H.: Thermodynamic Analysis on the Dust Generation from EAF for the Recycling of Dust. *ISIJ International*, v. 44 (2004), № 10, p. 1774÷1779.
4. EAF Dust Recycling Services [http://www.horsehead.net/promar.php?Product=Prod\\_EAF](http://www.horsehead.net/promar.php?Product=Prod_EAF)
5. Nyirenda R.L.: The processing of steelmaking flue-dust: a review *Minerals Engineering*, 1991, v. 4, № 7÷11, p. 1003÷1025.