

УДК 669.054.8

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЫЛЕЙ И СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

М.А.ПАШКЕВИЧ, *д-р техн. наук, профессор, mpash@spti.ru*

Т.А.ЛЫТАЕВА, *аспирант, Lytaeva9@yandex.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

К наименее утилизируемой группе отходов горно-перерабатывающих предприятий относятся дисперсные отходы, уловленные в системах очистки аспирационных и технологических выбросов в виде пыли, которая является техногенным сырьем для получения цинка и ряда других металлов.

В статье рассмотрены различные способы утилизации пылевидных отходов сталеплавильного производства. Для утилизации предложен метод гидрометаллургического извлечения ценных компонентов из отходов с использованием автоклавных технологий. Приведены результаты экспериментов серно-кислого автоклавного выщелачивания.

Ключевые слова: пылевидные цинк-железосодержащие отходы, извлечение цинка, пиро- и гидрометаллургические способы переработки отходов, автоклавное выщелачивание.

Ежегодно на предприятиях горно-перерабатывающей промышленности образуется значительное количество тонкодисперсных отходов, которые являются источником загрязнения и нарушения компонентов окружающей природной среды. Известно, что при выплавке стали в дуговых сталеплавильных печах около 10-20 кг/т шихты выносятся из агрегата в виде дисперсных частичек и паров, которые конденсируются и накапливаются в виде пыли в системах очистки отходящих газов [4]. Так, по данным группы ООО «Магнезит», на территории Российской Федерации ежегодно образуется более 200 тыс.т пылевидных отходов [5]. При этом накопленные отходы представляют собой крупный сырьевой источник черных и цветных металлов, сопоставимый по содержанию полезных компонентов с природными месторождениями [3].

Однако несмотря на негативное воздействие отходов на окружающую среду до сих пор не разработаны технологические решения, позволяющие с высокой эффективностью и минимальным техногенным воздействием их утилизировать. В связи с этим решение вопросов повторного использования пылевидных отходов становится одной из актуальных проблем.

Одним из основных факторов пылеобразования при выплавке стали является продувка ванны кислородом, при которой в результате интенсивного окисления компонентов шихты (расплава) и местного перегрева металла до 2700-2800 °С происходит интенсивное испарение железа и ряда других металлов [9]. Пылеобразованию при этом способствует дробление капель жидкого металла в струе кислорода, а также разбрызгивание металла при выходе на поверхность. В зонах электрических дуг печей пыль образуется, в основном, при испарении и конденсации частиц [8].

Характер протекания процессов плавки оказывает существенное влияние на химический и минеральный составы пыли, свойства частиц пыли, их размер, форму. Формирование частичек пыли электросталеплавильного производства (ЭСП) происходит при контакте твердых дисперсных частиц и высокотемпературных возгонов, что обуславливает ее сложный минеральный состав [2].

Для определения качественного, количественного и минерального состава и крупности частиц пыли ЭСП был проведен анализ проб данного вида отхода.

По результатам рассева пробы на классы крупности (табл.1) можно сказать, что пыль ЭСП представлена тонкодисперсным материалом: 76 % всей пробы относится к классу крупности –20 мкм.

Таблица 1

Крупность частиц пыли ЭСП

Класс, мкм	Выход, г	Выход, %
+71	1,4	1,0
-71+45	5,3	3,7
-45+20	28,0	19,4
-20	110,0	76,0
Всего	144,7	100,0

Химический состав пыли ЭСП следующий:

Компонент	Fe (общ.)	Zn	Mn	SiO ₂	Sn	Cd	Sr	Cu	Ni	Cr	S	P	C
Содержание, %	38	24	2,2	5,4	0,05	0,4	0,02	0,2	0,03	0,2	1,2	0,1	5,32

Анализ минерального состава пыли ЭСП на оптическом микроскопе Zeiss, показал, что железо в пробе присутствует как в составе кислородсодержащих фаз, так и в виде металлических округлых и каплевидных выделений, цинк - в виде оксида и феррита. Сульфиды представлены пиритом, халькопиритом, сфалеритом, пирротинном, ковеллином. Их содержание в пробе около 0,4-0,6 %. Основные нерудные минералы – кварц, плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, карбонаты. Их содержание варьирует от 6 до 15 %.

Пыль ЭСП, главным образом, состоит из округлых, каплевидных и неправильной формы частиц магнетита и шпинелеподобных фаз разного состава (рис.1-4).

Высокие концентрации железа, цинка, свинца свидетельствуют о том, что пыль является ценным продуктом и может быть подвергнута переработке.

Пыль, содержащую более 12 % Zn, экономически выгодно перерабатывать с целью извлечения цинка и сопутствующих ему компонентов с применением пиро- и гидрометаллургических методов. В черной металлургии, где цветные металлы являются побочным продуктом, как правило, используют пирометаллургические способы.

В пирометаллургических процессах переработки пыли ЭСП общим подходом является селективное восстановление и отделение цинка, свинца, кадмия от железа. Но так как пары цинка вновь окисляются, технически сложно сконденсировать цветные металлы в металлическом виде и поэтому продуктом большей части известных процессов переработки пыли ЭСП является оксид цинка, который в дальнейшем рафинируют на предприятиях по производству цинка.

Электропечной процесс переработки был разработан с использованием многоцелевой шлаковой печи (Elkem Multi-purpose Furnance), где шихта нагревается благодаря сопротивлению ее электрическому току. Этот способ применен на заводах «Ruoho» (Япония) и «Мопасо» (США) [7]. Процесс предусматривает получение агломерата, обжиг с хлоридами кальция, затем плавку штейна. При обжиге (1300 °С в присутствии хлорида кальция) перед спеканием из пыли удаляется свинец. Цинк удаляется в результате окисления его возгонов.

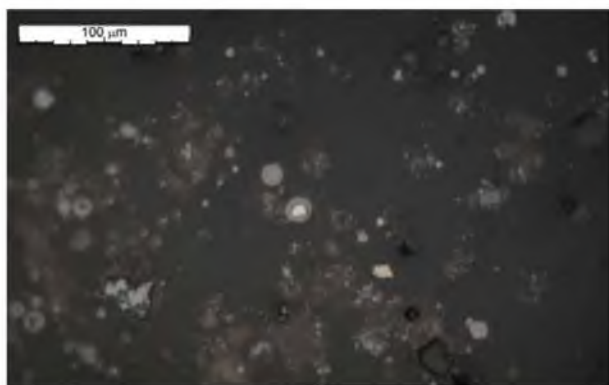


Рис.1. Изображение пыли ЭСПП (крупность частиц –20 мкм) в режиме поляризованного света, без анализатора

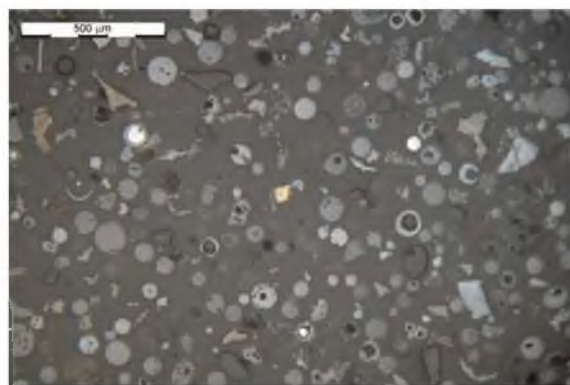


Рис.2. Изображение пыли ЭСПП (крупность частиц +71; –71+45 мкм) в режиме поляризованного света, без анализатора. Округлые белые частицы – металлическое железо; в центре – зерно халькопирита; остальное серое – оксиды железа, шпинели; черное – нерудные минералы

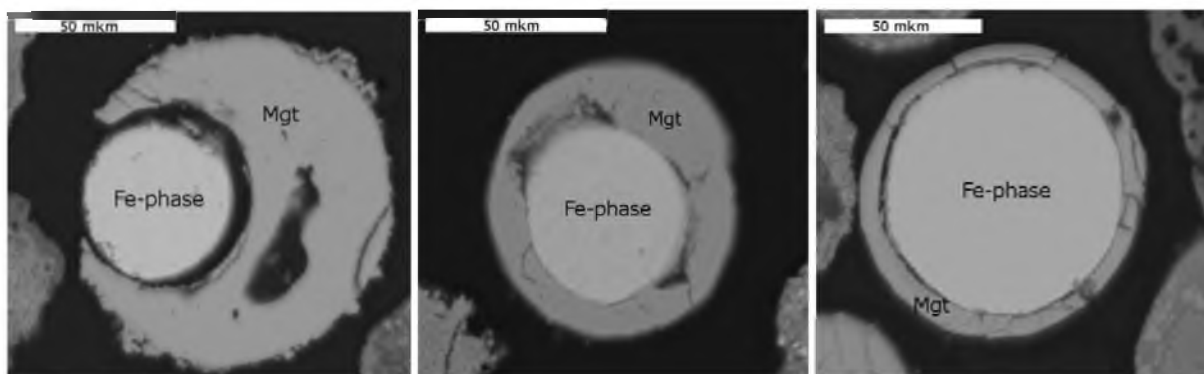


Рис.3. Изображение пыли ЭСПП в режиме отраженных электронов (металлическая фаза железа, вокруг – магнетит)

Продукты процесса – обогащенная свинцом пыль от обжига и спекания, оксид цинка (98 %) и сухой шлак. Несмотря на то, что в результате пирометаллургического извлечения цинка получается высокочистый оксид цинка, расходы на кокс (около 42 % от массы агломерата) для восстановления и затраты на электроэнергию неоправданно велики.

Процесс Enviroplas, разработанный компанией «Минтек» (Австралия), предусматривает использование плазменно-дуговой печи постоянного тока. Данный процесс был реализован на заводе «Mogale Alloys». Продукты процесса – металлический цинк (97 % извлечения из пыли ЭСПП), шлак с низким содержанием цинка (менее 1 %) [9]. При реализации способа оксиды свинца и цинка, содержащиеся в расплавленной ванне, восстанавливаются до металлического состояния при 1400-1500 °С и удаляются в газовую фазу. Оставшийся шлак и железосодержащий расплав выпускают из печи по мере необходимости. Цинк и свинец испаряются из печи и попадают в конденсатор с разбрызгиваемым свинцом. Отходящие газы из конденсатора проходят через камеру сгорания, и металлические оксиды собираются в фильтрах.

Несмотря на то, что цинк может быть конденсирован непосредственно из отходящих газов, а извлечение легирующих элементов (хром, никель и др.) в ферросплав достигает около 90 %, способ дорогостоящий, так как в аппаратное оформление включены сразу две плазменные печи.

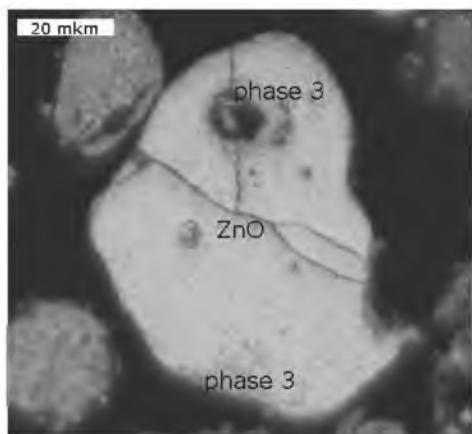


Рис.4. Изображение пыли ЭСПШ в режиме отраженных электронов; зерно состава ZnO с включением фазы 3 (феррита цинка)

В промышленном масштабе на заводе «Harzer Zinc GmbH» (Германия) был реализован процесс Contop, предложенный французской фирмой Сименс-ФАИ [4]. Суть процесса заключается в том, что пневматически подаваемые шихтовые материалы тангенциально вдуваются в вертикальный водоохлаждаемый плавильный реактор (циклон) одновременно с твердым топливом и кислородом. Расплавленный шлак стекает вниз к выходу из циклона, откуда выходит совместно с цинкосодержащим газом. Путем досжигания отходящих газов происходит их отделение от шлака. Цинк удаляется совместно с сжигаемыми газами и собирается в фильтре в виде «сырого» оксида.

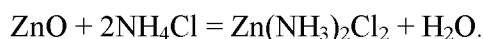
Несмотря на преимущества этого процесса: отсутствие необходимости окомковывания пыли, невысокие затраты на электроэнергию (до 200 МВт·ч) –

основной и немаловажный его недостаток состоит в том, что железо в производственный цикл не возвращается.

Причиной незначительного развития пирометаллургических процессов переработки пыли ЭСПШ является отсутствие высокопроизводительного, экономичного плавильного агрегата, способного безотходно перерабатывать этот продукт. В этой связи предлагается гидрометаллургическое направление переработки пылевидных цинк-железосодержащих отходов.

При выщелачивании происходит избирательное извлечение цветных металлов, прежде всего цинка, свинца, кадмия, меди, в раствор.

Переработка цинк-железосодержащих пылей методами гидрометаллургии реализована на некоторых заводах Италии и США [7]. Пыль подвергают выщелачиванию в растворе хлорида аммония. Для цинка реакция имеет вид



Другие металлы (свинец, кадмий, медь) реагируют с хлоридом аммония аналогично. Степень экстракции цинка составляет 60-80 %. Твердый остаток, состоящий в основном из оксидов железа и ферритов цинка, высушивают, окомковывают с углем и вводят в шихту дуговой печи, при плавке в которой ферриты цинка диссоциируют, цинк испаряется и удаляется вместе с технологическими газами в систему газоочистки, где цинксодержащая пыль улавливается.

Известна технология, включающая в себя выщелачивание цинка, свинца, меди, кадмия раствором уксусной кислоты с образованием соответствующих растворимых комплексов металлов и последующее сульфидное осаждение тяжелых металлов сероводородом [6].

Однако эти способы малоэффективны применительно к цинк-железосодержащим продуктам с высоким (до 95 %) содержанием цинка в виде ферритов.

Автоклавное выщелачивание является наиболее интенсивным вариантом вскрытия разнообразных видов минерального сырья и полупродуктов производства. Это достигается за счет использования повышенных температур (400-560 К) и давления реакционного газа (0,2-1,5 МПа). Поскольку процесс осуществляется в герметичной аппаратуре, это и наиболее экологически выдержанный вариант извлечения цинка, обеспечивающий эффективное использование теплоносителя и высокие показатели извлечения на выходе [1].

По фазовому и химическому составу рассматриваемой пыли ЭСПШ аналогичны огарки, получаемые при обжиге Zn-Pb-промпродуктов. Известна технология, согласно которой

промпродукт, содержащий 17-18 % Zn, 10 % Pb, 2,5 % Cu, 20-25 % Fe, 32 % S, подвергали окислительному обжигу, удаляя до 94 % S. Полученный огарок выщелачивали при 430 К раствором, содержащим 220-250 г/л H₂SO₄. Через 2 ч в раствор извлекали 96-99 % Zn и Cd [1].

Данная технология была взята за образец при проведении экспериментов. В частности, были проведены исследования по серно-кислному выщелачиванию в автоклавных условиях. Было установлено, что в оптимальном режиме (Ж : Т = 3 : 1, концентрация серной кислоты $C = 250$ г/л, температура $t = 180$ °С, время выдержки 2 ч) степень извлечения цинка в раствор достигала 97,6 % [3].

В табл.2 представлены условия и результаты опытов автоклавного серно-кислого выщелачивания пыли ЭСПП.

Таблица 2

Параметры и показатели автоклавного серно-кислого выщелачивания пыли ЭСПП

Номер опыта	Условия выщелачивания			Извлечение в раствор, %		Состав раствора, г/л	
	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{г/л}$	Время, ч	Zn	Fe	Zn	Fe
1	160	220	2	62,62	8,98	51,49	13,12
2	160	250	2	91,67	16,60	75,38	24,25
3	180	220	2	73,20	10,28	60,19	15,02
4	180	250	2	97,64	20,78	80,29	30,36

Эффективность процесса выщелачивания оценивалась по общей убыли массы навески и содержанию контролируемых компонентов в растворе и твердом остатке. Химический анализ растворов проводился методом атомно-абсорбционной спектрометрии, вещественный состав твердых образцов – методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Таким образом, в ходе проведения работ по автоклавному выщелачиванию цинк-железосодержащих пылей показана возможность их переработки гидрометаллургическим способом.

Дальнейшие исследования будут посвящены созданию технологии комплексной переработки пылевидных цинк-железосодержащих отходов горно-перерабатывающих предприятий с получением товарной продукции в виде цинкового и железосодержащего полупродукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кляйн С.Э. Извлечение цинка из рудного сырья / С.Э.Кляйн, П.А.Козлов, С.С.Набойченко / Уральский технический ун-т. Екатеринбург, 2009. 492 с.
2. Лытаева Т.А. Утилизация пыли от систем аспирации и газоочистки сталеплавильного производства / Т.А.Лытаева, М.А.Пашкевич // Научный вестник Московского государственного горного университета. 2013. № 7 (40). С.46-50.
3. Лытаева Т.А. Утилизация пылевидных цинк-железосодержащих отходов горно-перерабатывающих предприятий / Т.А.Лытаева, М.А.Пашкевич // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. № 4. С.330-333.
4. Процессы утилизации пыли сталеплавильного производства. Ч.2. Промышленные процессы переработки пыли в агрегатах средней мощности / А.П.Ствоченко, Л.В.Камкина, Ю.С.Пройдак и др. // Электromеталлургия. 2010. № 2. С.37-45.
5. Ярошенко Ю.Г. Использование вторичных ресурсов черной металлургии: проблемы и решения // Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. Днепропетровск, 2011. Вып.3 (18). С.164-176.
6. Havi'ik T., Souza B.V., Bernardes A.M. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust // Journal of Hazardous Materials., 2006. N 135. P.311-318.
7. Jalkanen H., Oghbasilasie H., Raipala K. Recycling of steelmaking dust – the RADUST concept // Journal of Mining and Metallurgy. 2005. N 41. P.1-16.
8. Machado da Silva J., Brehm F.A. Caracterization study of electric arc furnace dust phases // Materials Reserch. 2006. N 9 (1). P.25-36.
9. Nyirenda R.L. The processing of steelmaking flue-dust: a rewiew // Minerals Engineering. 1991. N 4. P.1003-1025.

REFERENCES

1. Klein S.E., Kozlov P.A., Naboychenko A.S. Izvlechenie tsinka iz rudnogo syria (*Extraction of zinc from ore raw material*). Uralskiy gosudarstvennyi tehniicheskiy universitet. Ekaterinburg, 2009, p.492.
2. Lytaeva T.A., Pashkevich M.A. Utilizatsia pyli ot system aspiratsii i gazoostistki staleplavilnogo proizvodstva (*Utilization of the dust from aspiration systems and gas cleaning steelmaking*). Nauchnyi vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta. 2013. N 7 (40), p.46-50.
3. Lytaeva T.A., Pashkevich M.A. Utilizatsia pylevidnyh tsink-zhelezosoderzhashih othodov gorno-pererabatyvayushih predpriyatii (*Utilization of powdered zinc-iron-containing wastes of mining and processing enterprises*). Gornyi informatsionno-analiticheskiy bulletin. 2014. N 4, p.330-333.
4. Stovchenko A.P., Kamkina L.V., Proydak Y.S. Protsessy utilizatsii pyli staleplavilnogo proizvodstva. Chast 2. Promyshlennyye protsessy pererabotki pyli v agregatah srednei moshnosti (*Recycling processes of steel making dust. Part 2. Industrial processing recycling of the dust in units of average power*). Electrometallurgiya. 2010. N 2, p.37-45.
5. Yaroshenko Y.G. Ispolzovanie vtorichnyh resursov chernoj metallurgii: problem i resheniya (*The use of secondary resources of the ferrous metallurgy: problems and solutions*). Metallurgicheskaya teplotekhnika 2011. N 3 (18), p.164-176.
6. Havl'ik T., Souza B.V., Bernardes A.M. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. Journal of Hazardous Materials., 2006. N 135, p.311-318.
7. Jalkanen H., Oghbasilasie H., Raipala K. Recycling of steelmaking dust – the RADUST concept. Journal of Mining and Metallurgy. 2005. N 41, p.1-16.
8. Machado da Silva J., Brehm F.A. Characterization study of electric arc furnace dust phases. Materials Research. 2006. N 9 (1), p.25-36.
9. Nyirenda R.L. The processing of steelmaking flue-dust: a review. Minerals Engineering. 1991. N 4, p.1003-1025.

PROPERTIES OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST AND METHODS OF UTILIZING IT

M.A.PASHKEVICH, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, mpash@spmi.ru*

T.A.LYTAEVA, *Postgraduate student, Lytaeva9@yandex.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

The least utilized recyclable wastes from mining and processing enterprises are dispersed wastes, which are in the form of dust captured by systems of gas purification. This dust is a technogenic raw material for the production of zinc and other metals.

Various ways of utilizing the steelmaking dust are presented. For utilization of the steelmaking dust, a hydrometallurgical method with the use of autoclave technologies is proposed. The results of experiments in sulfate autoclave leaching are described.

Key words: dispersed zinc-iron-containing waste, the extraction of zinc, pyrometallurgical and hydrometallurgical methods of waste processing, autoclave leaching.