

Т. Б. Хайдаров^{1,2}, А. А. Козаев¹, Э. Э. Хабибулин¹, Б. Б. Хайдаров¹ (✉),
Д. С. Суворов¹, Д. В. Лысов³, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹, Д. Т. Н. И. Н. Бурмистров²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

³ ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия

УДК 658.567.1:669.054.83

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОБЕСЦИНКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПУТЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Проведено исследование фазового, элементного и гранулометрического состава и изучена морфология образца пыли электросталеплавильного производства. Путем термогравиметрического анализа определена температура термообработки образца в восстановительной атмосфере, при которой происходит наибольшая потеря массы. Определен элементный и фазовый состав восстановленного образца, показано влияние температурного режима обработки на степень удаления цинка из образца.

Ключевые слова: пыль, электросталеплавильное производство, металлизация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время металлургическая промышленность занимает ведущее место по количеству выбросов вредных веществ в окружающую среду. За год величина загрязнений от черной металлургии достигает 20 % от общих загрязнений (10,3 млн т вредных веществ в год, около 400 тыс. т приходится на пылевые железосодержащие и цинкосодержащие отходы). Большинство отходов металлургических предприятий относятся к пятому классу опасности в связи с их негативным влиянием на окружающую среду и здоровье человека. На сегодняшний день пыли и шламы после газоочисток сталеплавильных цехов практически полностью идут в отвалы и шламонакопители. Проблема в переработке данного типа отходов связана с высоким содержанием в них Zn. Актуальным вопросом является разработка способа выделения Zn из состава шлама для возможности дальнейшего получения концентрата с высоким содержанием железа.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было проведено исследование пылей электросталеплавильного производства. Исследуемый материал представляет собой отход ПАО «Северсталь».

Для удаления Zn из состава пылей использовали лабораторную установку водородной металлзации, состоящую из систем осушки водорода и улавливания цинка, генератора водорода САМ-1 и трубчатой печи Carbolite KZS12-200-600 (рис. 1).

Изготовленные образцы пылевидного образца помещали в трубчатую печь, объем которой непрерывно продувается водородом в процессе нагрева и выдержки. Происходит металлзация образца, которая сопровождается возгонкой Zn, входящего в состав ZnO и $ZnFe_2O_4$. Под воздействием газа-восстановителя частички Zn попадают в систему улавливания и оседают на стенках реактора, после чего происходит их

✉
Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekozod1991@mail.ru

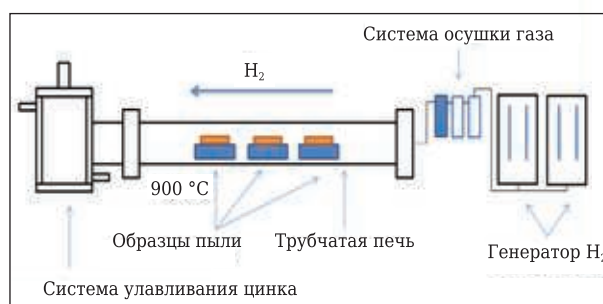


Рис. 1. Система водородной металлзации

дальнейшая конденсация и образование твердых частиц Zn/ZnO.

Гранулометрический состав образцов определяли с помощью метода лазерной дифракции на приборе FRITSCH analysette 22 NanoТес. Порошковый образец подвергали гомогенизации в водородной среде, которая осуществлялась при помощи ультразвукового гомогенизатора с мощностью 200 Вт. Затем полученную суспензию заливали в приемник до появления сообщения о достаточном количестве образца.

Качественный фазовый состав пыли определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Дифрей-401к, количественный — с помощью волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900 WS.

Перед началом работ по восстановлению образцов пыли провели термогравиметрический анализ (термоанализатор SDT Q600) с целью определения температуры, при которой происходит потеря массы образца.

Определение элементного состава пыли и исследование размеров и формы частиц проводили на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega 3, оснащенный энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения Oxford Instruments INCA x-act.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав пыли электросталеплавильного производства, мас. %: Fe 34,9, O 28,9, C 5,5, Zn 17,5, Ca 2,6, Cl 2,0, K 1,2, Na 3,8, Mg 0,9, Mn 2,9, Al 0,3, Cr 0,3, P 0,2, Pb 1,2, S 0,5, Si 1,4. Наличие Zn в образцах пыли объясняется использованием стального оцинкованного лома в процессе выплавки металла в качестве шихты.

Преимущественно образец состоит из фаз $ZnFe_2O_4$ и Fe_3O_4 . Фазовый состав образца пыли, мас. %: вюстит (FeO) 1,1, гематит (Fe_2O_3) 4,5, графит (C) 13,4, магнетит (Fe_3O_4) 28,2, оксид цинка (ZnO) 5,6, франклинит ($ZnFe_2O_4$) 42,5, хлорид калия (KCl) 2,0, хлорид натрия (NaCl) 2,8.

Дифрактограмма образца пыли, полученная методом рентгеновской дифракции, показана на рис. 2. Видно наличие рефлексов, соответствующих фазам $ZnFe_2O_4$, ZnO и C, рефлексы фаз $ZnFe_2O_4$ и Fe_3O_4 накладываются друг на друга.

Микроструктура образца пыли состоит из изолированных частиц сферической формы с размером от 0,1 до 5 мкм (рис. 3). Результаты электронной микроскопии подтверждают данные, полученные в ходе исследований методом лазерной дифракции. Образец состоит из частиц размером от 0,1 до 3 мкм (рис. 4).

Термогравиметрическая кривая образца показана на рис. 5. Отмечается потеря массы при 620–650 °С, что также видно на кривой изменения скорости потери массы. Данный скачок можно объяснить восстановлением оксидов же-

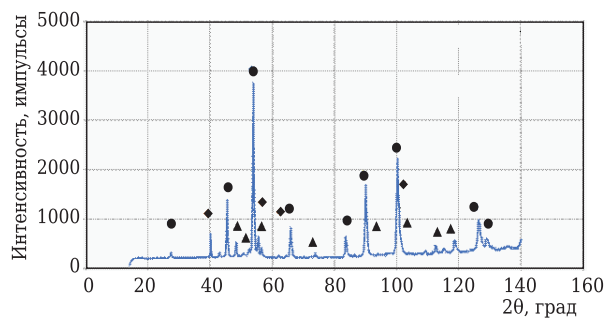


Рис. 2. Дифрактограмма образца пыли: ● — $ZnFe_2O_4/Fe_3O_4$; ◆ — C; ▲ — ZnO

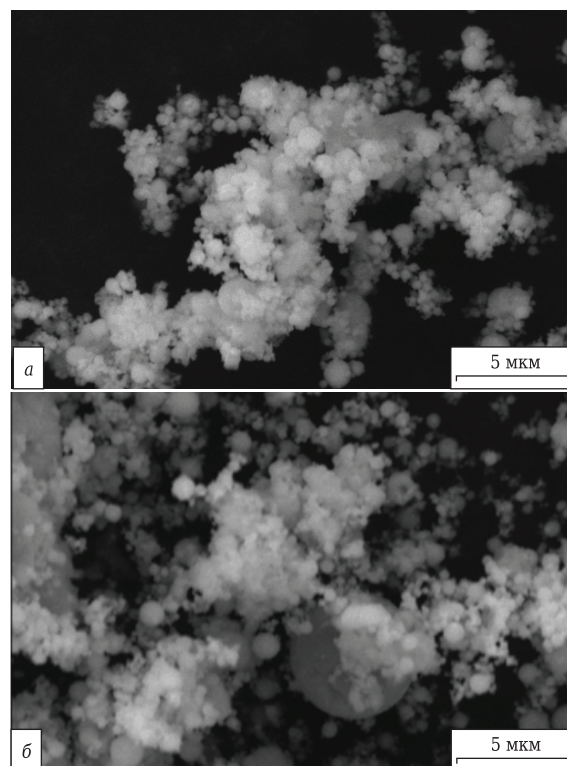


Рис. 3. Микроструктура образца пыли при разном увеличении

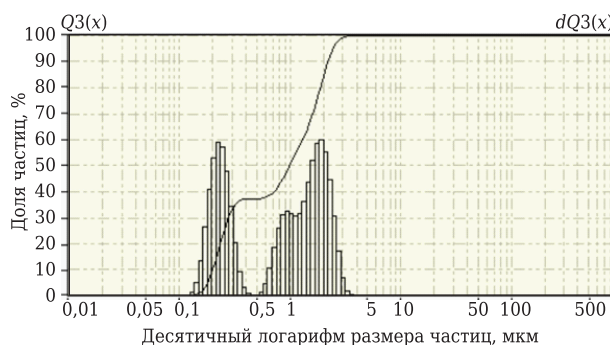


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц шлама по размерам

леза, которые находятся в структуре образцов. Имеется еще один выраженный максимум потери массы при 800 °С.

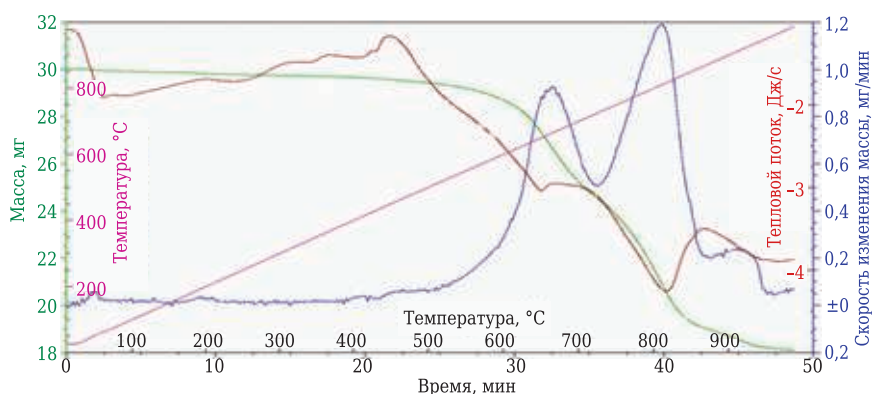


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая образца шлама

С целью определения потери массы образца проведено 5 модельных экспериментов при 700, 800, 900 и 1000 °С. При понижении температуры восстановления уменьшается потеря массы образца (табл. 1). Существенной разницы в потере массы при 900 и 1000 °С не наблюдается, поэтому дальнейшие эксперименты проводили при 900 °С.

Образец пыли электросталеплавильного производства помещали в систему водородной металлизации. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин до 860 °С, далее — 5 °С/мин до 900 °С с выдержкой 4 ч, масса навески 10 г. После проведения эксперимента исследовали элементный состав восстановленного образца и налета на реакторе. Содержание Fe в образце

увеличилось от 34,87 до 56,5 % (табл. 2). Zn и Cl в восстановленной пыли электросталеплавильного производства не наблюдаются.

В восстановленном образце цинкосодержащие фазы отсутствуют (рис. 6). Также наблюдается изменение интенсивности максимумов, соответствующих фазам Fe и C. В табл. 5 представлен фазовый количественный анализ. Количественный фазовый состав образца пыли, мас. %: вюстит (FeO) 6, железо (Fe) 79, графит (C) 15.

Восстановленный образец пыли также состоит из отдельных частиц сферической формы размером от 0,1 до 5 мкм (рис. 7). В процессе восстановления из-за спекания возможно образование перешейков между частицами.

Проведено исследование фазового и элементного состава данного налета, образовавшегося на стенках реактора в процессе восстановления образцов пыли (рис. 8, табл. 3). Основным компонентом налета является Zn. Точную массу налета определить невозможно, так как с потоком газа-восстановителя часть материала уносилась в систему улавливания. С повышением температуры восстановления массовая доля Zn в налете на реакторе уменьшается, так как происходит повышение доли Cl, а также попадание материала в систему улавливания.

Таблица 1. Зависимость потери массы образца от температуры восстановления

Образец	Температура, °С	Потеря массы, мас. %
1	1000	52,2
2	900	50,1
3	800	37,5
4	700	29,1
5	600	25,1

Таблица 2. Элементный состав восстановленного образца и порошка в системе улавливания

Элемент	Массовая доля, %	
	до восстановления	после восстановления
Fe	34,9	56,5
O	28,9	23,5
C	5,5	7,4
Zn	17,5	Не обнаружено
Ca	2,6	6,2
Cl	2,0	Не обнаружено
K	1,2	-
Na	3,8	-
Mg	0,9	1,2
Mn	2,9	3,8
Al	0,3	-
Cr	0,3	-
P	0,2	-
Pb	1,2	-
S	0,5	-
Si	1,4	1,8

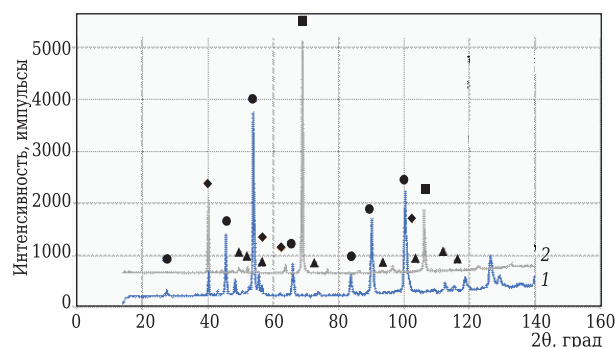


Рис. 6. Дифрактограмма образца пыли до (1) и после восстановления (2): ● — $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$; ■ — Fe; ◆ — C; ▲ — ZnO

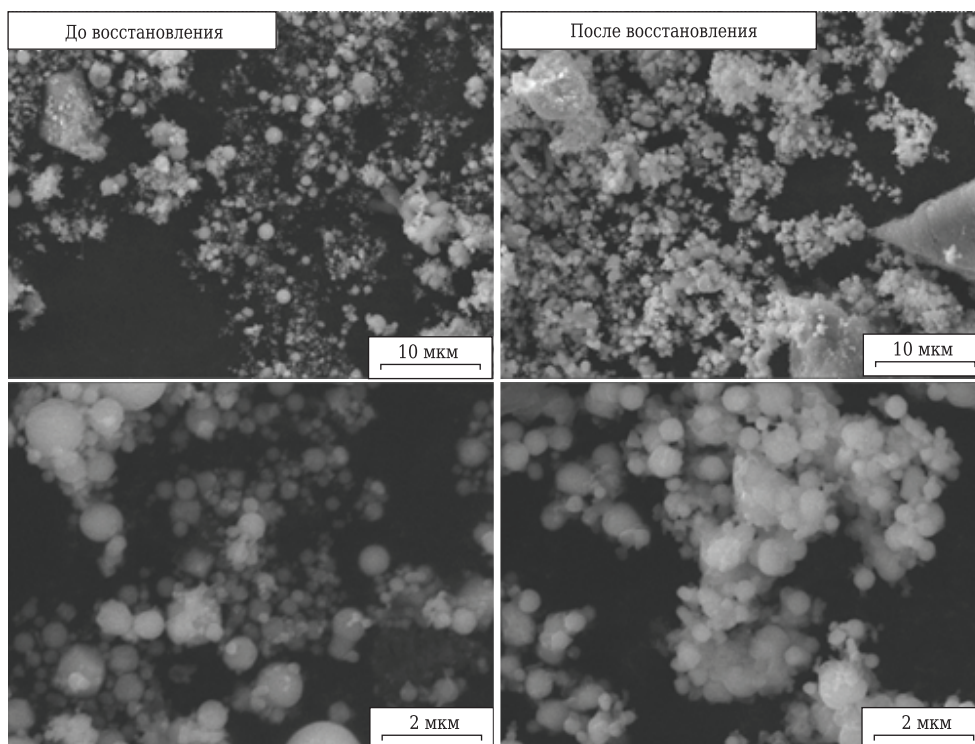


Рис. 7. Микрофотографии образца пыли при разном увеличении

Таблица 3. Элементный состав налета на реакторе

Элемент	Содержание элемента, мас. %, при температуре металлизации	
	800 °C	900 °C
Zn	61,0	33,2
C	22,4	23,8
O	10,0	16,1
Cl	2,9	15,5
K	1,8	4,9
Na	–	4,6



Рис. 8. Налет на стенках реактора

В результате восстановления в системе улавливания образовался порошок, преимущественно состоящий из Zn и C (табл. 4, рис. 9). На дифрактограмме было обнаружено наличие рефлексов, соответствующих фазам Zn, ZnO и KCl.

Таблица 4. Элементный состав порошка в системе улавливания

Элемент	Содержание элемента, мас. %, при температуре металлизации	
	800 °C	900 °C
C	64,5	24,4
O	15,5	12,8
Zn	15,6	51,4
Na	2,0	3,7
Pb	5,3	13,7
Cl	0,4	0,7
S	0,4	1,9

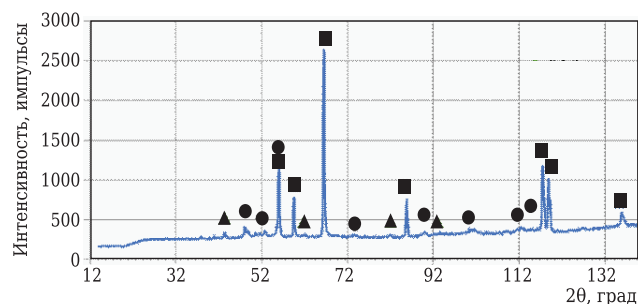


Рис. 9. Дифрактограмма порошка в системе улавливания: ■ — Zn; ▲ — KCl; ● — ZnO

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование пыли электросталеплавильного производства с содержанием Zn 17,5 мас. %. Цинкосодержащая пыль состоит из сферических частиц, размер

которых варьируется от 0,1 до 5 мкм. Установлено, что в ходе проведения процесса водородной металлизации общее содержание Zn уменьшается от 17,5 до 0 %.

Работа выполнена при поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям (договор № 16140ГУ/2020 от 24.12.2020 г.).

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТГУ имени Г. Р. Державина.

Библиографический список

1. Валавин, В. С. Поведение цинка в агломерационном процессе / В. С. Валавин, Ю. С. Юсфин, Г. С. Подгородецкий // *Сталь*. — 1988. — № 4. — С. 12–17.
2. Курунов, И. Ф. Производство и проплавка в доменной печи агломерата из железозинкосодержащих шламов / И. Ф. Курунов, В. В. Греков, И. С. Яриков // *Черная металлургия*. — 2003. — № 9. — С. 33–37.
3. Гудим, Ю. А. Современные способы безотходной утилизации шлаков / Ю. А. Гудим, А. А. Голубев, С. Г. Овчинников, И. Ю. Зинуров // *Сталь*. — 2009. — № 7. — С. 93–95.
4. Камил, В. Отгонка цинка из сталеплавильной пыли / В. Камил, С. Ян, В. Яна // *Операции химических технологий*. — 2010. — № 21. — С. 739–744.
5. Стовпченко, А. П. Современное состояние проблемы переработки пыли дуговой сталеплавильной печи / А. П. Стовпченко, Ю. С. Пройдак, Л. В. Камкина // III международная конференция «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, 2009. — С. 61–63.
6. Попов, А. А. К вопросу проблемы утилизации цинк-содержащей пыли сталеплавильных производств / А. А. Попов // *Вестник евразийской науки*. — 2015. — Т. 7, № 2.
7. Якорнов, С. А. Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью / С. А. Якорнов, А. М. Паньшин, П. И. Грудинский [и др.] // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 2017. — № 5. — С. 28–33. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33>.
8. Свяжгин, А. Г. Механизм образования пыли при производстве стали / А. Г. Свяжгин // *Сталь*. — 1999. — № 12. — С. 78–81.
9. Доронин, И. Е. Свойства и механизм образования пыли в сталеплавильном производстве / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжгин // *Металлург*. — 2011. — № 12. — С. 37–43.
10. Пашкевич, М. А. Свойства электросталеплавильных пылей и способы их переработки / М. А. Пашкевич, Т. А. Лытаева // *Записки Горного института*. — 2014. — Т. 210.
11. Анна, С. Щелочное выщелачивание цинка из пыли электродуговых печей по производству нержавеющей стали / С. Анна, А. Яри, Ф. Олоф // *Физико-химические проблемы переработки минерального сырья*. — 2014. — № 51. — С. 293–302.
12. Коваленко, А. М. О шламах газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А. М. Коваленко // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. — 2013. — № 56. — С. 4–8.
13. Machado da Silva, J. Characterization study of electric arc furnace dust phases / J. Machado da Silva, F. A. Brehm // *Materials Research*. — 2006. — № 9 (1). — P. 25–36.
14. Havl'ik, T. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust / T. Havl'ik, B. V. Souza, A. M. Bernardes // *Journal of Hazardous Materials*. — 2006. — № 135. — P. 311–318.
15. Maccagni, M. G. INDUTECR/EZINEXR integrate process on secondary zinc-bearing materials / M. G. Maccagni // *J. Sustain. Metall.* — 2016. — Vol. 2. — P. 133–140.
16. Sammut, M. L. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / M. L. Sammut, J. Rose, E. Fiani // *Chemosphere*. — 2008. — Vol. 70. — P. 1945–1951.
17. Nyirenda, R. L. The processing of steelmaking flue-dust: a review / R. L. Nyirenda // *Minerals Engineering*. — 1991. — № 4. — P. 1003–1025.
18. Jalkanen, H. Recycling of steelmaking dust — the RADUST concept / H. Jalkanen, H. Oghbasilasie, K. Raipala // *Journal of Mining and Metallurgy*. — 2005. — № 41. — P. 1–16.
19. Оустадакус, П. Гидрометаллургический процесс извлечения цинка из пыли электродуговой печи (ПЭДП). Часть 1. Характеристика и выщелачивание разбавленной серной кислотой / П. Оустадакус, П. Е. Тсакридис, А. Катслани, С. Агатазини-Леонардоу // *Журнал опасных материалов*. — 2010. — № 179. — С. 5–8.
20. Amer, S. The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LENTI process by solvent extraction with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid / S. Amer, J. M. Figueiredo, A. Luis // *Hydrometallurgy*. — 1995. — Vol. 37, № 3. — P. 323–337.
21. Bratina, J. E. PIZO furnace demonstration operation for processing of EAF Dust / J. E. Bratina, K. M. Lenti // URL: <http://pizotech.com/AISI%20May%2007.doc> (дата обращения: 03.04.2020).
22. Воскобойников, В. Г. Общая металлургия / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002.
23. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия / И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — 623 с.
24. Наумов, Г. Б. Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
25. Toulouevski, Y. N. Innovation in electric arc furnaces / Y. N. Toulouevski, I. Y. Zinurov. — Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. — P. 141–191.
26. Зубченко, А. С. Марочник сталей и сплавов / А. С. Зубченко. — М.: Машиностроение, 2003. — 784 с. ■

Получено 10.11.2021

© Т. Б. Хайдаров, А. А. Козаев, Э. Э. Хабибулин, Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов, Д. В. Лысов, Д. В. Кузнецов, И. Н. Бурмистров, 2021 г.