

А. А. Козаев¹, Э. Э. Хабибулин¹, Б. Б. Хайдаров¹ (✉), Д. С. Суворов¹,
Т. Б. Хайдаров², Д. В. Лысов³, к. т. н. Д. В. Кузнецов¹

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 666.762:662.8+691.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БРИКЕТОВ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Получены образцы брикетов на основе пыли электросталеплавильного производства с разными органическими и минеральными связующими материалами. Проведены исследования зависимости предела прочности при сжатии брикетов от вида связующих и их количества в образцах, испытания образцов на сбрасывание и истираемость, а также исследование химического состава образцов восстановленных брикетов. Предварительно исследованы фазовый, химический и гранулометрический составы электросталеплавильной пыли, определены значения оптимальной влажности, необходимой для создания брикетов с наивысшими механическими характеристиками.

Ключевые слова: электросталеплавильная пыль, брикетирование, органические связующие, минеральные вяжущие.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургия является одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности. При производстве чугуна и стали вырабатывается большое количество побочных продуктов, таких как пыли и шламы. Доля чёрной металлургии в загрязнении атмосферы от общих загрязнений промышленностью составляет порядка 20 %. Основной вклад в это загрязнение вносят пыли, которые выделяются в количестве около 10 т на 100 т продукции [1]. Также вклад вносит шлак, который образуется вместо пыли при мокрой газоочистке, выпадает в осадок и собирается в качестве побочного продукта [2].

Пыль является результатом процесса испарения веществ и последующей их конденсации. Она также образуется в результате кипения расплава и разрыва пузырей монооксида углерода [3]. Состав пыли и шлама напрямую связан с составом металлической шихты, кото-

рую загружают в печи. При этом температура в доменных и сталеплавильных печах может достигать 2000 °С, что приводит к испарению таких металлов, как Zn и Pb, которые затем накапливаются в газоочистительных системах. Таким образом, основными компонентами сталеплавильной пыли являются Zn и Fe, также в составе могут присутствовать Ca, Mn, Mg, Si, Cl и Cr [4–6]. Большой процент пыли и шлама не подвергается переработке, а поступает в хранилища и шлаконакопители, хотя пыль можно использовать как железосодержащее вторичное сырьё. Причинами, по которым пыль оставляют в хранилищах, служат нестабильность ее состава, дисперсность и высокое содержание Zn, который не следует использовать в шихте для доменной плавки [4].

Современной металлургии необходим поиск оптимального способа переработки пыли сталеплавильного производства и безопасный способ хранения существующих цинкосодержащих отходов. Большинство путей переработки или хранения пыли предполагают ее агломерацию. Основным и имеющим хороший потенциал развития способом агломерации пылевидных железосодержащих частиц является брикетирование посредством смачивания материала со связующим, экструдирования и последующей сушки, после которых пыль приобретает необходимые механические ха-



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

рактеристики для использования в шихте, становится более простой в обращении, транспортировке и хранении.

На предприятиях при брикетировании электросталеплавильной пыли часто используют дорогостоящие зарубежные связующие материалы, например Alcotac CB11 BASF (BASF). В данной работе проводили исследование механических характеристик брикетов из пыли на основе различных минеральных и органических связующих: BASF и относительно дешевых связующих отечественного производства (ЛСТ, ПВА, цемента, смеси на основе минеральных вяжущих).

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для получения брикетов использовали пыль электродуговых печей (пыль ЭДП) предприятия ПАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия), связующие материалы Alcotac CB11 BASF, ЛСТ, ПВА, цемент, а также смеси на основе минеральных вяжущих следующего состава: смесь 1 (20 мас. % цемент; 5 мас. % гипс; 75 мас. % шлак), смесь 2 (15 мас. % цемент; 10 мас. % гипс; 75 мас. % шлак). Химический состав пыли ЭДП, мас. %: Fe 34,9, O 28,9, Zn 17,5, C 5,5, Na 3,8, Mn 2,9, Ca 2,6, Cl 2,0, Si 1,4, K 1,2, Pb 1,2, Mg 0,9, S 0,5, Al 0,3, Cr 0,3, P 0,2.

В пыли содержится значительное количество металлов, таких как Fe и Zn, которые присутствуют в материале в соединениях с кислородом, а также значительное количество углерода — 5,5 %.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод стандартного уплотнения

Методом стандартного уплотнения по ГОСТ 22733-2016 [7] проводили определение оптимальной влажности смеси, используемой при брикетировании. Метод заключается в установлении зависимости плотности смеси от влажности при послойном (в три слоя) уплотнении образцов, при этом работа уплотнения постоянная и происходит постепенное последовательное увеличение показателей влажности материала. Для проведения испытаний используют прибор Союздорнии (устройство для механизированного или ручного уплотнения материала падающим с постоянной высоты грузом), и форму для образца железосодержащего материала.

Метод приготовления образцов. Брикетирование

После определения оптимальной влажности и плотности смеси стало возможным создание образцов брикетов из пыли ЭДП. Брикеты изготавливали в специальной форме методом одноосного прессования на гидравлическом прессе



Рис. 1. Внешний вид (а) и схема формы для изготовления брикетов (б): 1 — выпрессовыватель; 2 — матрица; 3 — верхний плунжер; 4 — нижний плунжер

при давлении 5 т и выдерживали 5 мин. Форма для прессования брикетов состоит из двух (верхнего и нижнего) плунжеров, матрицы с внутренним диаметром 30 мм и выпрессовывателя (рис. 1).

Для получения одного брикета допустимого размера использовали 90 г сухой смеси. Перед брикетированием сухую смесь смешивали с водой с расчетом на оптимальное значение влажности и перемешивали в течение 5–10 мин. Из полученной смеси отбирали 10 г для контроля влажности на анализаторе влажности AND ML-50.

Остальную смесь загружали в матрицу, предварительно смазанную машинным маслом. Загрузку проводили небольшими дозами, примерно в 5 заходов, уплотняя ее специальным плунжером для удаления воздуха и предотвращения образования воздушных пор в брикете. Далее смесь брикетировали методом одноосного сжатия с помощью гидравлического прессы СОРОКИН при давлении на верхний плунжер в 5 т и выдержке около 5 мин.

Для выпрессовки форму переворачивали и ставили на верхний плунжер, накрывали выпрессовывателем и прикладывали незначительную нагрузку до полного выхода брикета (рис. 2).



Рис. 2. Внешний вид брикетов

Методика проведения исследований

Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора Fritsch Analysette-22 NanoТес. Прибор имеет довольно широкий диапазон измерений размера частиц от 0,01 до 2000 мкм, что позволяет проводить достаточно эффективный анализ. Для проведения исследования смесь объемом 1 см³ предварительно диспергировали в 150 мл воды с использованием ультразвукового гомогенизатора мощностью 200 Вт. Эта процедура необходима для получения наиболее равномерной суспензии, что способствует получению достоверных результатов исследований.

Исследование качественного фазового состава пыли проводили методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Дифрей 401. Для определения количественного фазового и элементного составов использовали данные, полученные при применении рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900. Исследования микроструктуры материалов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с термоэмиссионным вольфрамовым катодом VEGA3 TESCAN, также установка оснащена приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments, с помощью которой исследовался химический состав пыли ЭДП. Испытания на определение предела прочности при сжатии проводили не менее чем через 48 ч после брикетирования на гидравлическом прессе ПГМ-М400.

Определение потери массы брикетов при сбрасывании (ударная прочность) является важным параметром, определяющим прочность брикетов при перегрузке на различных участках промышленной линии). Испытание проводили согласно ГОСТ 25471–82 [8]. Навеску брикетов массой 2 кг сбрасывали с высоты 2 м в металлическую чашу с ровным дном, установленную на полу помещения. После первого сбрасывания содержимое металлической чаши вынимали и проводили повторное сбрасывание. Далее извлекали части брикетов значительно больше 10 мм, а оставшуюся часть просеивали на сите с размером ячейки 5 мм. Массу, прошедшую через сито, взвешивали, она и являлась результатом испытаний.

Для проведения технологических операций по перегрузке готовых брикетов требуется обеспечение требуемых свойств истираемости. При недостаточном показателе истираемости при перегрузке возможно образование большого количества пылевидных частиц, что в дальнейшем может приводить к возникновению проблем при переработке брикетов. Согласно требованиям, после проведения испытания выход частиц размером менее 5 мм должен быть менее 15 %. Испытания на истираемость проводили согласно ГОСТ 26136–84 [9]. Для проведения исследования навеску брикетов 2 кг помещали во вращающийся барабан диаметром 50 см с внутренним ребром для обеспечения перемешивания. После чего барабан вращали в течение 2 мин с частотой 30 об/мин. Далее материал извлекали и просеивали через сито с размером ячейки 5 мм, прошедший материал взвешивали и вычисляли выход частиц.

Также важной частью было исследование процессов восстановления и удаления Zn, которые проводили с применением трубчатой печи (рис. 3). Для исследования равные навески брикетов из пыли с различными связующими помещали в реактор трубчатой печи электросопротивления, после чего проводили нагрев системы с продуванием реактора газом-восстановителем и выдержкой при максимальной температуре в течение 6 ч. Нагрев проводили со скоростью 15 °С/мин до 870 °С, после чего скорость нагрева меняли до 5 °С/мин, нагревали до 900 °С и выдерживали в печи при этой температуре чуть более 6 ч. Затем

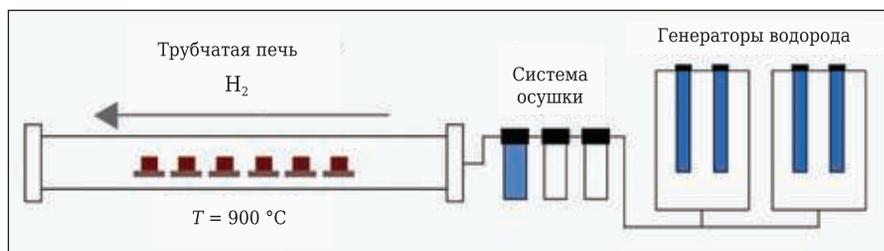


Рис. 3. Устройство для проведения восстановления

осуществляли контроль массы конечного материала, а также исследование элементного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокое содержание цинка в химическом составе исходной пыли ЭДП — это следствие того, что металлический лом часто подвержен оцинковке, хлор попадает в лом из автомобильной краски. В данной пыли несвойственное высокое содержание углерода, который вероятно появился при разрушении графитовых стержней и из лома.

По результатам фазового анализа пыли ЭДП найдены четыре основные фазы: феррит цинка $ZnFe_2O_4$, магнетит Fe_3O_4 , оксид цинка ZnO и графит C , также присутствуют фазы оксидов железа Fe_2O_3 и FeO , $NaCl$, KCl . Полученный количественный фазовый состав пыли, %: $ZnFe_2O_4$ 42,5, Fe_3O_4 28,2, C 13,4, ZnO 5,6, Fe_2O_3 4,5, $NaCl$ 2,8, KCl 2,0, FeO 1,1.

Анализ гранулометрического состава пыли (рис. 4) показал, что она является полидисперсной и имеет максимумы в 0,3 и 2 мкм. Средний диаметр частиц составил 1,1 мкм.

Образец состоит из изолированных частиц различной формы, в том числе и сферической (рис. 5). Размер частиц находится в диапазоне от 0,1 до 4 мкм, что коррелирует с результатами гранулометрического анализа согласно гистограмме (см. рис. 4).

Для брикетирования влажность материала, и получаемые при ней плотность и прочность являются важными параметрами. Проведены исследования пыли ЭДП в смеси со связующими в различных соотношениях для установления оптимального интервала влажности (табл. 1).

Предел прочности при сжатии брикетов, при использовании органического связующего

BASF немного выше, чем при использовании ЛСТ и ПВА. Значения предела прочности при сжатии брикетов с ЛСТ и ПВА в количестве 3 % сравнимы с прочностью брикетов с 1 % BASF (рис. 6). При этом следует учитывать, что связующие имеют разную стоимость и использование ЛСТ дешевле, чем связующего BASF.

Согласно требованиям, после сбрасывания доля частиц размером более 5 мкм должна составлять не менее 85 %. Установлено, что связующее BASF позволяет получить потери массы 3,4 %, при использовании альтернативных связующих наилучший результат, который составляет 6,5 %, достигается при применении ЛСТ

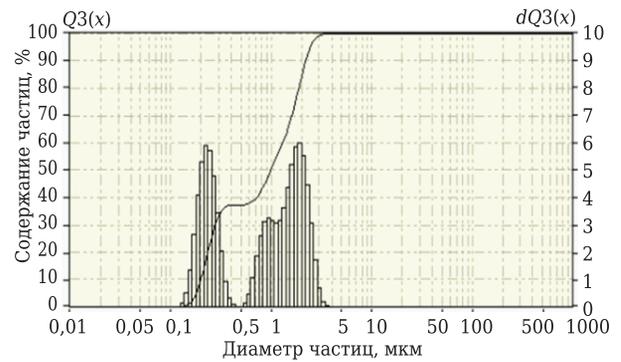


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц пыли ЭДП по размеру

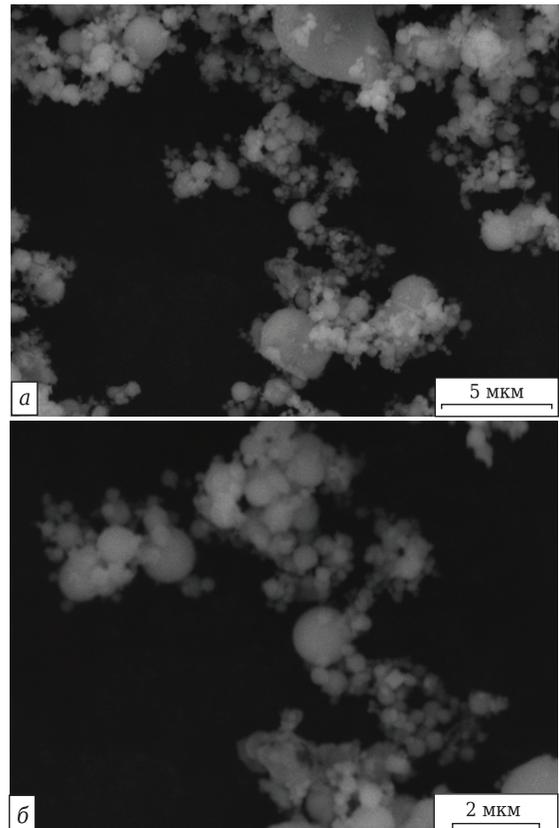


Рис. 5. Микрофотографии пыли ЭДП

Таблица 1. Значения оптимальной влажности для различных связующих

Связующее	Количество, %	Оптимальная влажность, %
ЛСТ	1	13
	2	13
	3	12
	4	12
BASF	1	12
	2	12
	3	12
	4	11
ПВА	1	12
	2	11
	3	11
	4	10
Смесь 1	10	9
	15	8
Смесь 2	10	10
	15	9
Цемент	10	11
	15	10

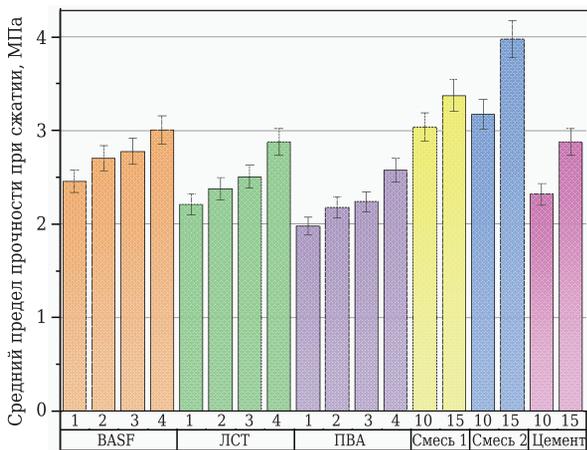


Рис. 6. Сравнительные диаграммы влияния различных связующих и их количества, %, на прочность брикетов

табл. 2). Наибольшая потеря массы отмечается у образцов с добавлением ЛСТ и ПВА и составляет почти 41 %. Образцы с добавлением минеральных вяжущих имеют меньшие показатели, что связано с составом.

По результатам химического анализа восстановленных брикетов (табл. 3) установлена возможность полного удаления Zn, Cl и щелочных металлов из брикетов на основе различных связующих путем нагрева до 900 °С в восстановительной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование цинкодержательной пыли. Установлено, что рассматриваемый материал состоит из частиц различной формы, в большинстве случаев сферической,

Таблица 2. Результаты исследования потери массы брикетов

Потери массы, %	Образец со связующим					
	1 % BASF	3 % ЛСТ	3 % ПВА	15 % смеси 1	15 % смеси 2	15 % цемента
При сбрасывании	3,4	6,5	13,9	–	–	–
При истирании	4,1	2,6	4,7	–	–	–
При восстановлении	39,9	40,7	40,7	34,7	34,6	36,3

Таблица 3. Элементный состав восстановленных образцов, %, с разными связующими

Элемент	Образец со связующим					
	1 % BASF	3 % ЛСТ	3 % ПВА	15 % смеси 1	15 % смеси 2	15 % цемента
Fe	54,4	60,0	57,4	50,6	38,3	55,7
O	16,3	14,1	15,4	17,7	25,4	9,5
Ca	11,5	9,1	9,5	12,9	17,6	6,5
Mn	8,1	6,8	7,1	5,6	1,4	3,5
C	1,1	2,5	2,6	2,2	3,9	12,4
Si	3,4	2,6	3,1	4,4	5,8	0,5
Mg	2,8	2,8	3,0	3,7	4,6	1,0
Al	0,6	0,5	0,8	1,0	1,8	8,6
S	0,8	0,6	0,5	1,1	0	0
Zn	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0
K	0	0	0,1	0	0	0
Na	0	0	0	0	0	0
Cr	0,5	0,5	0,3	0,6	0,5	0
P	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0

(табл. 2). Использование пылей ЭДП с ПВА не позволяет получать брикеты с хорошей стойкостью к сбрасыванию.

Показано, что при испытании на истираемость все исследуемые образцы соответствуют требованиям (не более 15 % потери массы). При этом истираемость образцов с добавлением связующего BASF составляет 4 %, а с добавлением ЛСТ 2,5 %, из чего следует, что по данному критерию использование ЛСТ более выгодно (см. табл. 2).

Проведено исследование влияния различных типов связующих, использованных при получении брикетов, на процесс восстановления. Восстановление проводили при 900 °С в течение 6 ч, оценивали массу образца и рассчитывали потерю массы, что является косвенным параметром при оценке удаления Zn, Cl, Na и K (см.

размер которых колеблется от 0,1 до 4 мкм, фазовый состав включает преимущественно ZnFe₂O₄, Fe₃O₄, ZnO и графит.

Методом стандартного уплотнения определена оптимальная влажность, равная 10–13 % для органических и 8–11 % для минеральных связующих, при которой достигается максимальная плотность при брикетировании цинкодержательной пыли.

Получены и исследованы образцы с различными органическими и минеральными связующими, выявлены отечественные аналоги связующих материалов, при использовании которых возможно получение брикетов из пыли с оптимальными для хранения, транспортировки и переработки механическими характеристиками, определены зависимости механических

характеристик брикетов от типа и количества связующего.

Характеристики при применении таких связующих, как ЛСТ и ПВА, в количестве 3 % сопоставимы с характеристиками при использовании 1 % BASF. Минеральные связующие показали наибольший предел прочности при сжатии брикетов.

Проведено восстановление брикетов с различными связующими при температуре 900 °С в

токе водорода. Установлена возможность полного удаления Zn, Cl и щелочных металлов из брикетов на основе различных связующих в данных условиях. Полученный результат может быть использован для разработки эффективной технологии переработки цинксодержащих пылей сталеплавильного производства, включающей получение горячебрикетированного железа и цинкового концентрата.

Библиографический список

1. **Большина, Е. П.** Экология металлургического производства : курс лекций / Е. П. Большина. — Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС». — 2012.
2. **Гельманова, З. С.** Особенности образования и использования вторичных ресурсов в металлургическом производстве / З. С. Гельманова, Д. М. Жаксыбаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2016. — № 7-5. — С. 749–753.
3. **Доронин, И. Е.** Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли / И. Е. Доронин, А. Г. Свяжсин // Металлург. — 2010. — № 10. — С. 48–53.
4. **Omran, M.** Utilization of blast furnace sludge for the removal of zinc from steelmaking dusts using microwave heating / M. Omran, T. Fabritius // Separation and Purification Technology. — 2019. — Т. 210. — С. 867–884.
5. **Liu, X. L.** Recovery of iron and zinc from blast furnace dust using iron-bath reduction / X. L. Liu, Z. J. Liu, J. L. Zhang [et al.] // High Temperature Materials and Processes. — 2019. — Т. 38, № 1. — Р. 767–772.
6. **Доброхотов, В. Б.** Комплексная утилизация пылевидных отходов металлургического производства / В. Б. Доброхотов, М. А. Абрамов, Е. Г. Степанов // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П. А. Соловьева. — 2020. — № 4. — С. 96–101.
7. **ГОСТ 22733–2016.** Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности. — М. : Издательство стандартов, 2019.
8. **ГОСТ 25471–82.** Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание. — М. : ИПК Издательство стандартов, 2004.
9. **ГОСТ 26136–84.** Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для физических испытаний. — М. : Издательство стандартов, 1984. ■

Получено 14.10.21

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**С
И
М
Т
Е
С**

15th
International
Ceramics
Congress
June 20-24/2022

Celebrating
50^{YEARS}

9th
Forum
on
New Materials
June 25-29/2022

**15-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС
ПО КЕРАМИКЕ**
20–24 июня 2022 г.

**9-й ФОРУМ
ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ**
25–29 июня 2022 г.

г. Монтекатини-Терме, Италия

<http://2022.cimtec-congress.org/>

Montecatini Terme, Italy
June 20-29, 2022

PISA FIRENZE SIENA