

УДК 669.054.83

<http://doi.org/10.5281/zenodo.2258528>

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПРОКАЛКИ ПЫЛИ
ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА
СОВМЕСТНО С ОКСИДАМИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ**

©Грудинский П. И., SPIN-код: 1951-3432, ORCID: 0000-0002-7358-150X,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, GruPaul@yandex.ru

©Шурлова А. А., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, stasya_30.07@mail.ru

©Севостьянов М. А., SPIN-код: 3786-0419, канд. техн. наук,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, cmakp@mail.ru

©Дюбанов В. Г., SPIN-код: 9113-0555, канд. техн. наук,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия, dyuba@imet.ac.ru

**CHARACTERISTICS OF THE PROCESS OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST
ROASTING WITH CALCIUM AND MAGNESIUM OXIDES**

©Grudinsky P., SPIN-code: 1951-3432, ORCID: 0000-0002-7358-150X,
A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS,
Moscow, Russia, GruPaul@yandex.ru

©Shurlova A., A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS,
Moscow, Russia, stasya_30.07@mail.ru

©Sevostyanov M., SPIN-code: 3786-0419, Ph.D. in Technical Sciences
A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS,
Moscow, Russia, cmakp@mail.ru

©Dyubanov V., SPIN-code: 9113-0555, Ph.D. in Technical Sciences,
A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS,
Moscow, Russia, dyuba@imet.ac.ru

Аннотация. Пыль электросталеплавильного производства имеет в своем составе значительное содержание цинка, многократно превышающее его содержание в рудных материалах. Основной фазой цинка в пыли является трудноразлагаемый феррит $ZnFe_2O_4$. В работе исследован процесс прокалки пыли электросталеплавильного производства совместно с оксидами кальция и магния с целью перевода феррита в легкорастворимую оксидную форму и попутного удаления галогенов и свинца. Изучен элементный и фазовый состав пыли двух предприятий РФ. Выполнены термодинамические расчеты и лабораторные эксперименты в системах $ZnFe_2O_4-CaO$ и $ZnFe_2O_4-MgO$ на чистых компонентах при 900–1000 °С. Выполнено термодинамическое моделирование для пыли электросталеплавильного производства в присутствии оксидов кальция и магния. Установлено, что в образцах пыли разных предприятий количество ценных компонентов значительно различается, однако минералогический состав является похожим. Цинк содержится в пыли не только в ферритной форме, некоторое его количество присутствует также и в виде ZnO . Термодинамические расчеты и лабораторные эксперименты показали, что оксиды кальция и магния способствуют

переходу цинка из ферритной формы в оксидную. Реакция феррита цинка с оксидом кальция протекает более полно, чем реакция феррита цинка с оксидом магния. Степень превращения $ZnFe_2O_4$ в ZnO в экспериментах оказалась ниже расчетных значений, что связано с особенностями твердофазных реакций. Получено, что при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ оксид кальция может быть использован в ходе прокалки для перевода цинка в легкорастворимую форму, а применение оксида магния неэффективно.

Abstract. Electric arc furnace dust (EAFD) has a significant content of zinc exceeding considerably its content in ore materials. The main phase of zinc in the dust is hardly soluble ferrite $ZnFe_2O_4$. In this work, the process of EAFD roasting with calcium and magnesium oxides was investigated to transform ferrite to highly soluble oxide form and to remove halogens and lead. The elemental and phase composition of the dust of two Russian plants were studied. Thermodynamic calculations and laboratory experiments were carried out in $ZnFe_2O_4$ – CaO and $ZnFe_2O_4$ – MgO systems using pure components at 900 – $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Thermodynamic modelling were also carried out for EAFD in the presence of calcium and magnesium oxides. It has been found out that in the two different samples of dust from different plants quantities of valuable components varies considerably, but the mineralogical composition is similar. Zinc is detected in the dust samples not only in ferritic form; some of the zinc is also present in the form of ZnO . Thermodynamic calculations and laboratory experiments have shown that calcium and magnesium oxides promote the transition of zinc from ferrite to the oxide form. The reaction of zinc ferrite with calcium oxide proceeds more completely than the reaction of zinc ferrite with magnesium oxide. The conversion degrees of $ZnFe_2O_4$ into ZnO in the experiments is lower than the calculated values that are associated with the specificities of solid–phase reactions. It has been found that calcium oxide can be used during the dust roasting at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ to convert zinc into a highly soluble form. As opposed to this, the use of magnesium oxide is ineffective.

Ключевые слова: пыль электросталеплавильного производства, оксид кальция, оксид магния, прокалка.

Keywords: electric arc furnace dust, calcium oxide, magnesium oxide, roasting.

Введение

Пыль электросталеплавильного производства — ценный техногенный материал с высоким содержанием цинка, свинца и железа. Содержание цинка и свинца в такой пыли может быть более 30% и 4% соответственно [1], что многократно превышает их содержания в первородном сырье. Вопросы рециклинга цинксодержащих пылей черной металлургии постоянно находятся в центре внимания, как специалистов–практиков, так и исследователей в секторах цинковой промышленности и черной металлургии. Для цинковой промышленности цинксодержащие пыли являются дешевым сырьем. Для предприятий черной металлургии вовлечение их в рециклинг приводит к возвращению в передел испарившегося в ходе сталеплавильного процесса железа, а также способствует решению экологических проблем, связанных с накоплением отходов. Переработка такой пыли с целью извлечения цинка действующими на цинковых предприятиях промышленными гидрометаллургическими методами затруднена из-за нахождения в ней цинка в труднорастворимой ферритной форме. Высокое содержание в ней галогенов создает дополнительные трудности при дальнейшем электролизе цинксодержащих растворов. Поэтому для разложения феррита цинка и удаления галогенов из пыли на цинковых предприятиях используют пирометаллургическую технологию — вельц–процесс [2], представляющий собой переработку пыли во вращающейся трубчатой печи совместно с

углеродсодержащим восстановителем при 1200–1300 °С. В ходе вельц–процесса цинк, свинец, хлор и фтор переходят из шихты в возгоны. Для отделения свинца и галогенов от цинка в полученных возгонах используют дополнительную прокалку во вращающейся трубчатой печи.

В работах [3–5] предложен и опробован метод, позволяющий перевести феррит цинка в оксидную форму и удалить галогены в одну стадию прокалки при 900–1000 °С, в ходе которого в шихту присаживают материалы на основе оксида кальция. Уменьшение количества пирометаллургических стадий, температуры процесса и расхода восстановителя предопределяет экономическую эффективность процесса. В настоящей работе были рассмотрены процессы прокалки пыли не только вместе с оксидом кальция, но и вместе с оксидом магния, также способствующему разложению труднорастворимого феррита цинка [6].

Материал и методы исследования

Минералогический состав исходных чистых компонентов, а также пыли электросталеплавильного производства двух предприятий РФ (ОАО «НСММЗ» и АО «ОМК–сталь») был изучен рентгенофазовым методом на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с рентгеновским излучением Cu–K α . Распределение железа по фазам в пыли было исследовано методом мессбауэровской спектроскопии на приборе Ms-1104Em (Россия) в режиме постоянных ускорений с источником Co-57 в матрице Rh. Элементный состав проб пыли был изучен на рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios Advanced (Нидерланды). Содержание углерода было определено на приборе LECO CS-400 (США).

Термодинамическое моделирование поведения чистых компонентов, а также цинка, свинца, хлора и сопутствующих элементов в пыли ОАО «НСММЗ» в присутствии оксидов кальция и магния было проведено с помощью программного обеспечения HSC Chemistry 5 [7] в модуле расчета равновесных состояний. Расчет был выполнен на 100 кг пыли электросталеплавильного производства в задаваемой атмосфере воздуха (21% O₂ + 79% N₂) в интервале температур 25–1300 °С. Состав для моделирования был рассчитан на основе результатов химического и фазового анализа, компоненты малых содержаний не учитывали. Состав пыли ОАО «НСММЗ» для моделирования был принят следующим: 51,1% ZnFe₂O₄; 30% ZnO; 2,9% Fe₃O₄; 7,6% Ca₂SiO₄; 1,9% NaCl; 1,2% KCl; 2,5% C; 0,4% PbO; 2,4% Mn₂O₃.

Экспериментальные исследования взаимодействия чистых феррита цинка с оксидами кальция и магния были выполнены на лабораторной печи при температурах 900 °С и 1000 °С. В опытах были использованы реактивы CaO (чда) и MgO (чда). Чистый феррит цинка был получен по следующей методике: реактивы Fe₂O₃ (чда) и ZnO (чда) смешивали в соотношении 1:1, затем полученную смесь прокаливали в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 6 часов. Полученный образец размалывали и подвергали отмывке в смеси Лоу (водный раствор NH₄Cl+NH₄OH [8]), затем высушивали в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 2 часов. Все исходные компоненты для опытов были предварительно проверены рентгенофазовым методом анализа.

Эксперименты проводили следующим образом. В разогретую до заданной температуры муфельную печь были помещены предварительно подготовленные смеси ZnFe₂O₄ и CaO (MgO) в определенных соотношениях. Через каждые 10–15 мин из печи отбирали по одному образцу. Отмывку цинка в растворимой форме ZnO из прокаленных образцов осуществляли с помощью смеси Лоу по методике [9]. Полученный цинксодержащий раствор анализировали методом комплексонометрического титрования в присутствии индикатора эриохрома черного Т [10].

Результаты и обсуждение

Химический состав двух образцов пыли разных предприятий РФ представлен в Таблице 1, а дифрактограммы — на Рисунке 1.

Таблица 1.
 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА
 ДВУХ ПРЕДПРИЯТИЙ РФ, %

Предприятие	Zn	Fe	Pb	Al	Si	Ca	Mg	Na	K	Mn	Cr	Cu	Cl	F	C	P	S
ОАО «НСММЗ»	29,7	24,46	0,3	0,26	1,19	4,65	0,7	0,85	1,2	1,49	0,15	0,13	0,89	0,02	2,00	0,07	0,79
АО «ОМК–сталь»	14,6	25,4	1,38	0,62	1,85	11,9	2,06	1,61	1,7	2,00	0,31	0,20	3,69	0,45	1,63	0,11	0,66

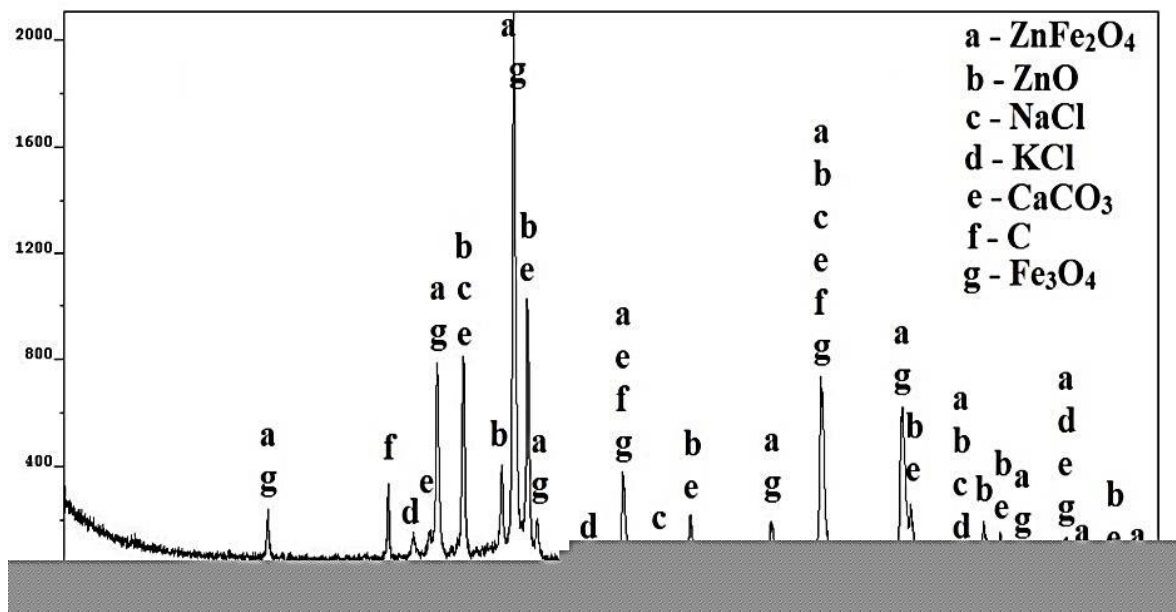


Рисунок 1. Дифрактограмма образца пыли ОАО «НСММЗ».

Как следует из приведенных данных, содержание цинка в пыли ОАО «НСММЗ» вдвое больше, а содержание галогенов в несколько раз меньше, чем в пыли АО «ОМК–сталь». Основные фазы обоих образцов пыли оказались идентичными: франклинит $ZnFe_2O_4$, цинкит ZnO , магнетит Fe_3O_4 , сильвин KCl , галит $NaCl$. Мессбауэровский анализ показал, что в образце пыли АО «НСММЗ» около 80% железа находится в ферритной форме, около 10% — в виде магнетита, остальное — в виде других соединений. В пыли АО «ОМК–сталь» распределение железа по фазам оказалось несколько иным: около 50% железа находится в ферритной форме, около 40% — в форме магнетита, остальное количество железа входит в состав других соединений.

Результаты термодинамического анализа реакций взаимодействия в системах $ZnFe_2O_4$ – CaO и $ZnFe_2O_4$ – MgO представлены на Рисунках 2 и 3.

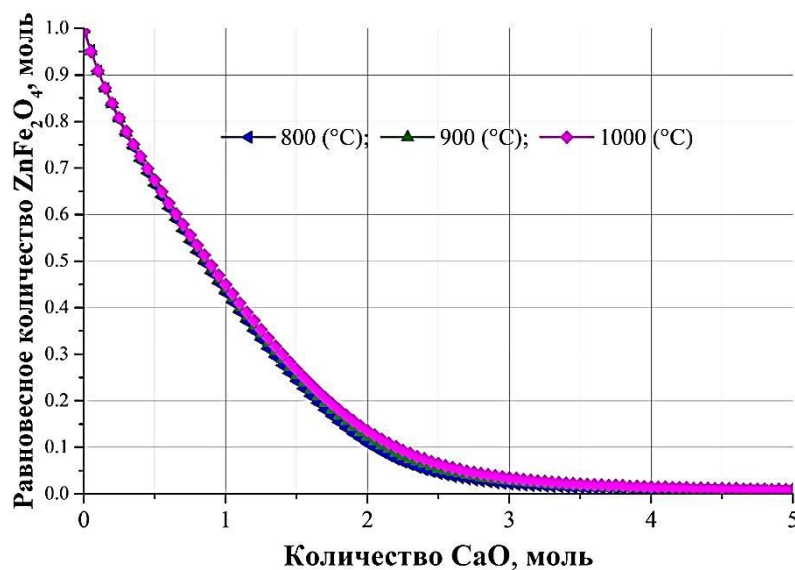


Рисунок 2. Зависимость равновесного количества феррита цинка в системе $ZnFe_2O_4$ -CaO в интервале температур 800–1000 °С.

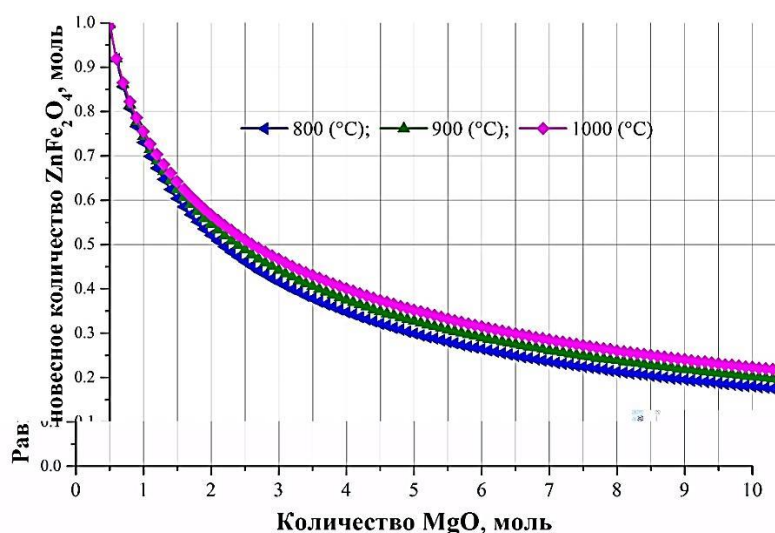


Рисунок 3. Зависимость равновесного количества феррита цинка в системе $ZnFe_2O_4$ -MgO в интервале температур 800–1000 °С.

Как следует из графиков, температура не оказывает значительного влияния на взаимодействие в системах. Для разложения 95% феррита цинка необходимо к 1 молю $ZnFe_2O_4$ необходимо добавить 3 моля CaO. Добавление десятикратного мольного избытка оксида магния по отношению к ферриту цинка способствует разложению лишь 80% феррита. Кинетические кривые взаимодействия феррита цинка и оксидов кальция и магния были получены для мольных соотношений $ZnFe_2O_4:CaO = 1:3$ и $1:4,5$ представлены на Рисунке 4.

Как видно из приведенных данных, переход цинка из $ZnFe_2O_4$ в ZnO в экспериментах оказался ниже расчетных. Вероятно, это связано с тем, что в процессе взаимодействия образуется слой продуктов реакции, способствующий нарушению контакта реагентов, что приводит к неполному протеканию реакции.

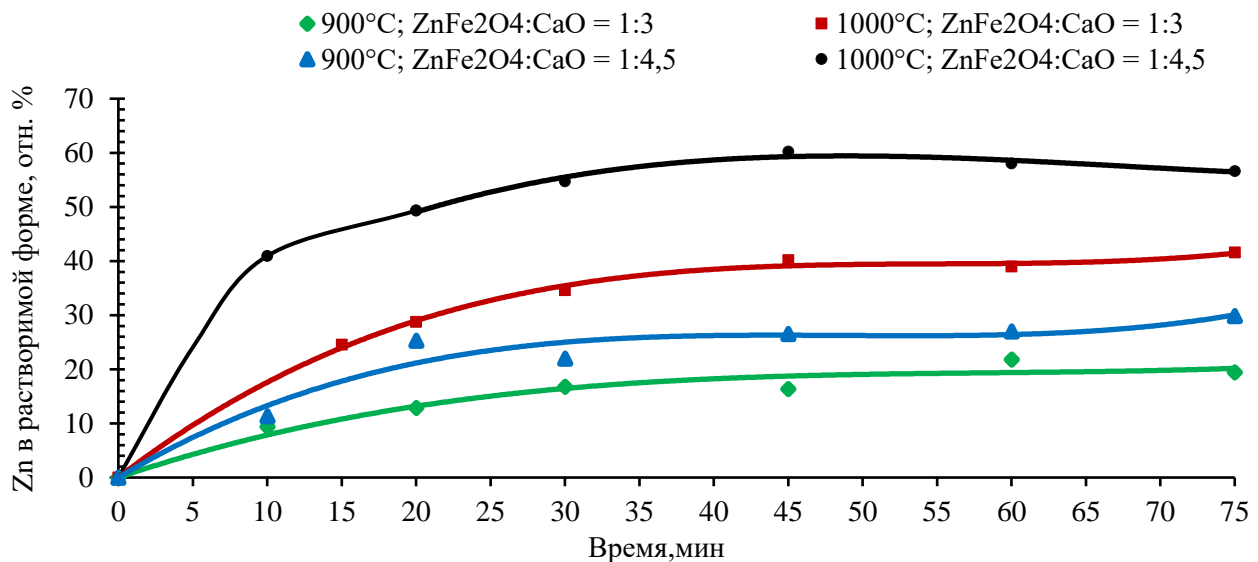


Рисунок 4. Зависимость количества цинка в растворимой форме ZnO в прокаленных пробах системы ZnFe₂O₄-CaO от времени выдержки при разных температурах и соотношениях.

В опытах для системы ZnFe₂O₄-MgO в растворимую форму перешло не более 4,3% при соотношениях ZnFe₂O₄:MgO = 1:5 и 1:8 в интервале температур 900–1000 °C, при этом не наблюдается зависимости от времени выдержки. Это свидетельствует о значительно худших кинетических условиях взаимодействия феррита цинка и оксида магния.

Проверка экспериментальных данных, полученных на чистых материалах, была выполнена с помощью термодинамического моделирования для пыли ОАО «НСММЗ». На Рисунках 5 и 6 представлены результаты расчета влияния оксидов кальция и магния на разложение феррита цинка в пыли.

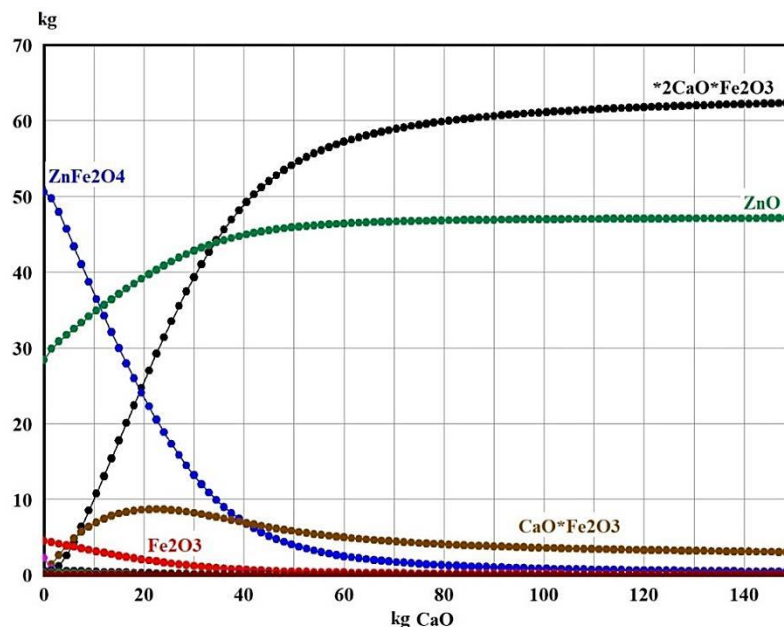


Рисунок 5. Влияние добавления оксида кальция к пыли на равновесные количества соединений цинка и железа в пыли при 1000 °C.

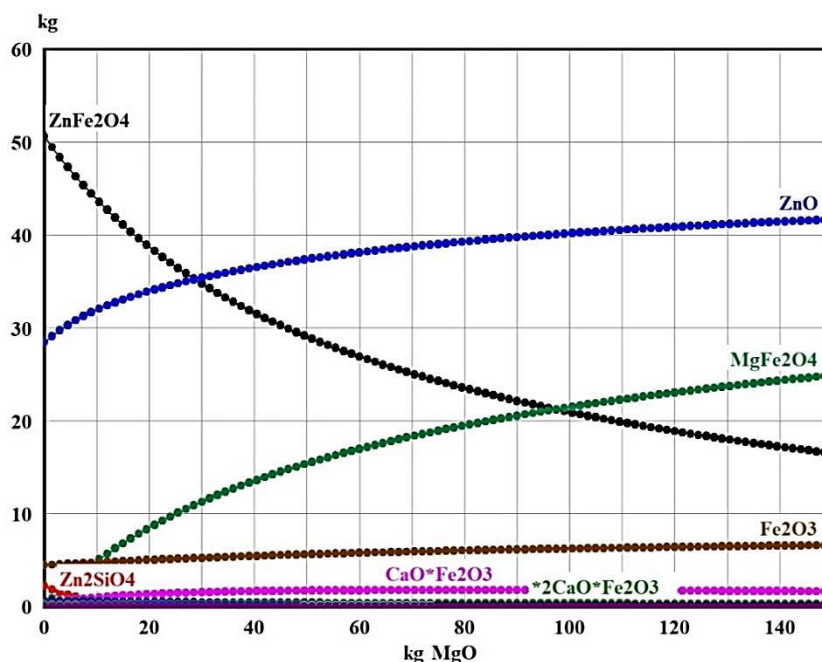


Рисунок 6. Влияние добавления оксида магния к пыли на равновесные количества соединений цинка и железа при 1000 °С.

Расчеты при 1000 °С показали, что для перевода более 98% цинка из ферритной в оксидную форму необходимо добавить не менее 95 кг СаО к 100 кг пыли. Добавление 100 кг MgO к 100 кг пыли приводит к переводу 67% цинка из ферритной в оксидную форму. При дальнейшем увеличении количества MgO в системе количество ZnO растет незначительно. Таким образом, как видно из приведенных данных, прокалка пыли совместно с способствует переходу $ZnFe_2O_4$ в ZnO по общим реакциям:



Кроме того, установлено, что удаление свинца и хлора возможно при температурах выше 800 °С, при этом присадка материалов на основе СаО и MgO не оказывает влияния на их переход в возгоны. Также было получено, что повышение температуры выше 1000–1050 °С будет способствовать потерям цинка в газовую фазу.

Заключение

Проведенные исследования показали, что прокалка пыли электросталеплавильного производства в интервале температур 900–1050 °С будет способствовать переходу цинка из ферритной формы в оксидную, а также удалению свинца и хлора в возгоны. Материалы на основе оксида кальция способствуют превращению $ZnFe_2O_4$ в ZnO лучше, чем оксиды магния. Использование оксида магния для перевода цинка в растворимую форму нецелесообразно из-за его низкой эффективности

Финансирование: Статья подготовлена по результатам работы, выполненной по программе Президиума РАН №39 (проект №АААА-А18-118031490124-4).

Список литературы:

1. Stefanova A., Aromaа J. Alkaline leaching of iron and steelmaking dust. Helsinki: Aalto University, 2012. 72 p.
2. Kozlov P. A. The Waelz Process // Ore and metals publishing house. Moscow, 2003. P. 160.
3. Miki T., Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Nagasaka T. Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution // Journal of hazardous materials. 2016. V. 302. P. 90-96.
4. Chairaksa-Fujimoto R., Inoue Y., Umeda N., Itoh S., Nagasaka T. New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. 2015. V. 22. №8. P. 788-797.
5. Yakornov S. A., Panshin A. M., Grudinsky P. I., Dyubanov V. G., Leontiev L. I., Kozlov P. A., Ivakin D. A. Thermodynamic Analysis of Zinc Ferrite Decomposition in Electric Arc Furnace Dust by Lime // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2017. V. 58. №6. P. 28-33.
6. Peltekov A.B., Boyanov B.S. Study of solid state interactions in the systems $ZnFe_2O_4$ -CaO, $ZnFe_2O_4$ -MgO and zinc cake with CaO and MgO // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2013. V. 49. №3B. P. 339-346.
7. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002. 448 p.
8. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М: Химия, 1975. 280 с.
9. А. с. 1399668 СССР. Способ фазового анализа соединений цинка в продуктах металлургического производства / Осокина Г. Н., Вяткина Л.С. (СССР). 33955698/23-26; заявлено 23.09.85; опубл. 30.05.88, Бюл. 20. 3 с.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М: Химия, 1970. 360 с.

References:

1. Stefanova, A., & Aromaа, J. (2012). Alkaline leaching of iron and steelmaking dust. Aalto University. 72.
2. Kozlov, P. A. (2003). The Waelz Process. Ore and metals publishing house, Moscow, Russia, 160.
3. Miki, T., Chairaksa-Fujimoto, R., Maruyama, K., & Nagasaka, T. (2016). Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution. *Journal of hazardous materials*, 302, 90-96. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.020
4. Chairaksa-Fujimoto, R., Inoue, Y., Umeda, N., Itoh, S., & Nagasaka, T. (2015). New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22(8), 788-797. doi: 10.1007/s12613-015-1135-6
5. Yakornov, S. A., Pan'shin, A. M., Grudinsky, P. I., Dyubanov, V. G., Leont'ev, L. I., Kozlov, P. A., & Ivakin, D. A. (2017). Thermodynamic Analysis of Zinc Ferrite Decomposition in Electric Arc Furnace Dust by Lime. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 58(6), 586-590. doi: 10.3103/S1067821217060165
6. Peltekov, A. B., & Boyanov, B. S. (2013). Study of solid state interactions in the systems $ZnFe_2O_4$ -CaO, $ZnFe_2O_4$ -MgO and zinc cake with CaO and MgO. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 49(3), 339-346. doi: 10.2298/JMMB130624037P
7. Roine, A. (2002). Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY. 448.

8. Filippova, N. A. (1975) Fazovyy analiz rud i produktov ikh pererabotki. Moscow, Khimiya, 280. (in Russian)

9. Osokina, G. N., & Vyatkina, L. S. Authorship certificate 1399668 USSR. Sposob fazovogo analiza soedineniy tsinka v produktakh metallurgicheskogo proizvodstva (USSR). 33955698/23-26; claimed 23.09.85; published 30.05.88, Bull. 20. 3. (in Russian)

10. Schwarzenbach, G., & Flaschka, H. (1970) Kompleksonometricheskoe titrovaniye. Moscow, Khimiya, 360. (in Russian)

*Работа поступила
в редакцию 23.11.2018 г.*

*Принята к публикации
26.11.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Грудинский П. И., Шурлова А. А., Севостьянов М. А., Дюбанов В. Г. Особенности процесса прокали пылей электросталеплавильного производства совместно с оксидами кальция и магния // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №12. С. 309-317. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/12-21> (дата обращения 15.12.2018).

Cite as (APA):

Grudinsky, P., Shurlova, A., Sevostyanov, M., & Dyubanov, V. (2018). Characteristics of the process of electric arc furnace dust roasting with calcium and magnesium oxides. *Bulletin of Science and Practice*, 4(12), 309-317. (in Russian).