

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №2 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-2>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/124TVN215.pdf>

DOI: 10.15862/124TVN215 (<http://dx.doi.org/10.15862/124TVN215>)

УДК 669-1

Попов Антон Алексеевич

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»»

Россия, Санкт-Петербург¹

Аспирант кафедры «Металлургии»

E-mail: Popov_A_91@yandex.ru

К вопросу проблемы утилизации цинксодержащей пыли сталеплавильных производств

¹ 199406, Санкт-Петербург, ул. Наличная, дом 28/16

Аннотация. В настоящее время существует проблема связанная со значительным увеличением техногенных месторождений пыли черной металлургии. Ежегодно предприятия черной металлургии отправляют в отвалы пыли с повышенным содержанием цинка, в количестве 5-10% от массы выпущенного товарного металла. Ежегодный суммарный мировой прирост цинксодержащей пыли оценивается в 10-15 млн. тонн. Содержание цинка в такой пыли колеблется в широком диапазоне: от 2 до 20%, так же существуют отдельные техногенные месторождения с содержанием по цинку около 30%. Среднее же содержание по цинку оценивается в 8-10%. Кроме того, в пыли содержится оксид железа (30-60%) и суммарно до 20% примесных оксидов (кремния, кальция и свинца).

Прямой возврат такой пыли в основное металлургическое производство приведет к разрушению технологического цикла. Современные методы не позволяют создать рентабельное производство по извлечению цинка и других ценных компонентов. Как следствие, большинство металлургических предприятий просто складывают эту пыль.

В статье рассмотрены существующие методы извлечения цинка из пыли черной металлургии. Представлены химический и минералогический анализы пробы пыли (отвалы ОАО «Северсталь»). Автором предложен метод аммиачно-хлоридного выщелачивания для селективного извлечения цинка из пыли черной металлургии.

Ключевые слова: вторичные ресурсы; переработка техногенных месторождений; цинксодержащие пыли; отходы черной металлургии; аммиачное выщелачивание цинка; феррит цинка; хлорид аммония.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Попов А.А. К вопросу проблемы утилизации цинксодержащей пыли сталеплавильных производств // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №2 (2015) <http://naukovedenie.ru/PDF/124TVN215.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/124TVN215

Ликвидация отвалов сегодня стала одной из самых насущных задач охраны окружающей среды. Ветер разносит пыль по округе, что вызывает заболевания легких и глаз. Смытая дождями и тальми водами пыль загрязняет почву и водоемы, растворимые компоненты проникают в грунтовые воды. Наибольшей сложностью мешающей переработке цинксодеждающей пыли является то, что прямой возврат такой пыли в доменное производство приведет к нарушению технологического цикла и быстрому разрушению оборудования, что, в свою очередь, означает необходимость очистки пыли от примесей с получением пригодного железосодержащего продукта.

Существующие методы переработки такой пыли в основном либо нерентабельны, либо малоэффективны. Можно выделить три группы технологий.

Первая группа – технологии не извлекающие цинк из пыли. К этим методам относятся: агломерация, с последующим возвратом в доменное производство [1,2] и стабилизация шлаком или цементом [3,4]. К плюсам обеих технологий можно отнести только низкую себестоимость. К минусам метода агломерации относится невозможность вывода цинка из процесса, что приводит к его накоплению в улавливаемой пыли, а то делает этот метод целесообразным только при очень низких концентрациях цинка. Минусы технологии стабилизации – это отсутствие извлечения ценных компонентов и неполное устранение возможности выщелачивания тяжелых металлов атмосферными осадками.

Вторая группа - технологии пирометаллургического извлечения. К этим технологиям относятся процессы вельцевания, и технологии: FASTMET, FASTMELT, Охусур, PRIMUS, PaulWurth и др. В основном эти технологии сводятся к высокотемпературному восстановлению оксидов цинка различными углеродсодержащими реагентами, с получением и последующим отгонкой паров цинка. Основной проблемой термических методов является высокий расход восстановителя и коррозия футеровки печей, уменьшение сечения газоходов [5]. Существуют также пирометаллургические методы основанные на получении и отгонке хлорида цинка [6]. Этот метод обеспечивает высокую степень разделения цинка и железа, но технологически более опасный и вредный из-за использования хлорида водорода в качестве реагента.

Третья группа - технологии гидрометаллургического извлечения с применением различных растворителей. Можно выделить кислотное и щелочное выщелачивание. Кислотные методы обеспечивают высокое извлечение цинка, но при этом получаемые растворы содержат значительное количество примесей, в особенности солей железа. Выделение цинка из растворов по данной технологии предполагается путем электролиза, что требует высокой степени очистки раствора и вызовет дополнительные затраты [7]. В основном в данном методе используют серную кислоту, так как она дешевле и обеспечивает большую степень извлечения цинка чем соляная и азотная [8].

Щелочные методы обладают высокой селективностью по цинку, но для процесса выщелачивания требуется высокая температура (более 100 °С) и концентрация щелочи порядка 6-8N. Существенным недостатком предлагаемого метода является невозможность его использования по отношению к сырью, содержащему упорные ферритные формы цинка [9]. Как результат, большинство предприятий, в настоящее время, просто складывают эту пыль, что приводит к экологическим проблемам. Первая экологическая проблема: отвалы пыли занимают большие площади. В России на отдельных предприятиях черной металлургии, объемы пыли в отвалах уже достигают 10-15 млн. тонн, при ежегодном приросте в 100-300 тыс. тонн (таблица 1).

Таблица 1

**Объем пыли и ее ежегодный прирост в отвалах некоторых российских предприятий
(составлено по [10])**

Предприятие	Объем пыли в отвалах, млн. т	Поступление, тыс. т/год	Содержание целевых компонентов, %	
			Zn	Fe
ОАО "Северсталь"	14	300	12-16	50-58
ОАО "НЛМК"	8,4	300	1,6-4,6	45-54
ОАО "УралСталь"	9,1	180	1,9-5,8	49-56

Из-за большой занимаемой площади и высокой дисперсности пыли возникает вторая экологическая проблема. Пыление отвалов, и, как следствие, загрязнение воздушного бассейна и окружающих территорий. Цинксодержащая пыль очень мелкая. Был выполнен минералогический анализ пробы цинксодержащей сталеплавильной пыли ОАО «Северсталь». На рисунке 1 представлены изображения проанализированной пробы без выделения фаз.

На рисунке 2 показаны: А – зерно состоящее из двух различных шпинелей которые являются основными фазами пыли, Б – зерно существенно цинкового состава с вкраплениями феррита цинка, В – зерно с вкраплениями ферритов, Г – зерно состоящее из шпинели и магнетита.

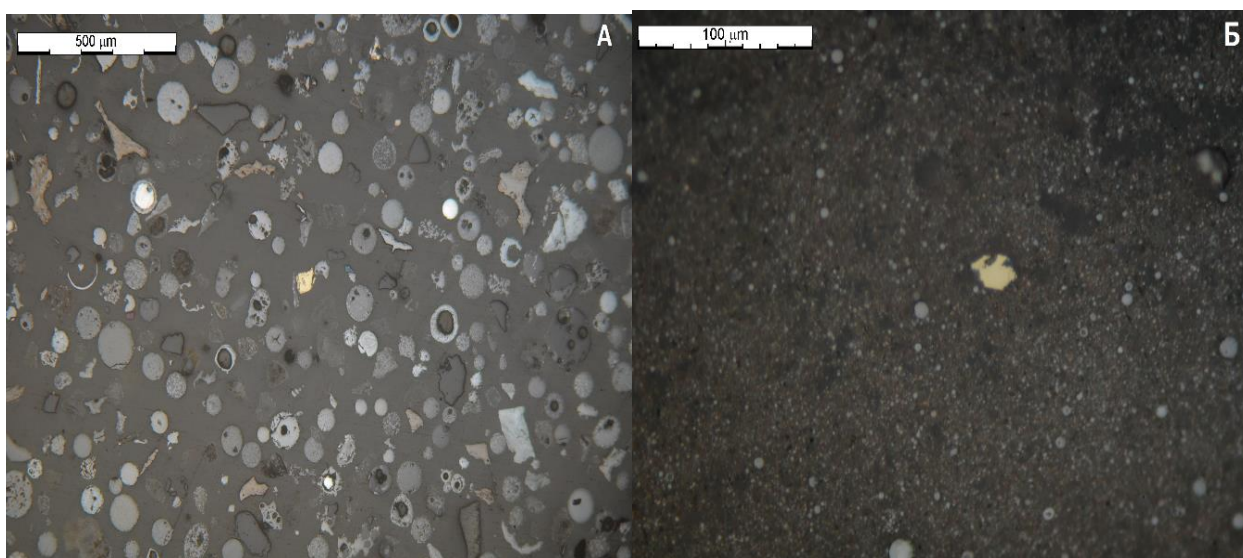


Рис. 1. Изображение в режиме поляризованного света, без анализатора. Округлые белые частицы - металлическое железо; серые – оксиды железа, шпинели; черное – нерудные минералы. Крупность + 45 мкм. (разработано автором)

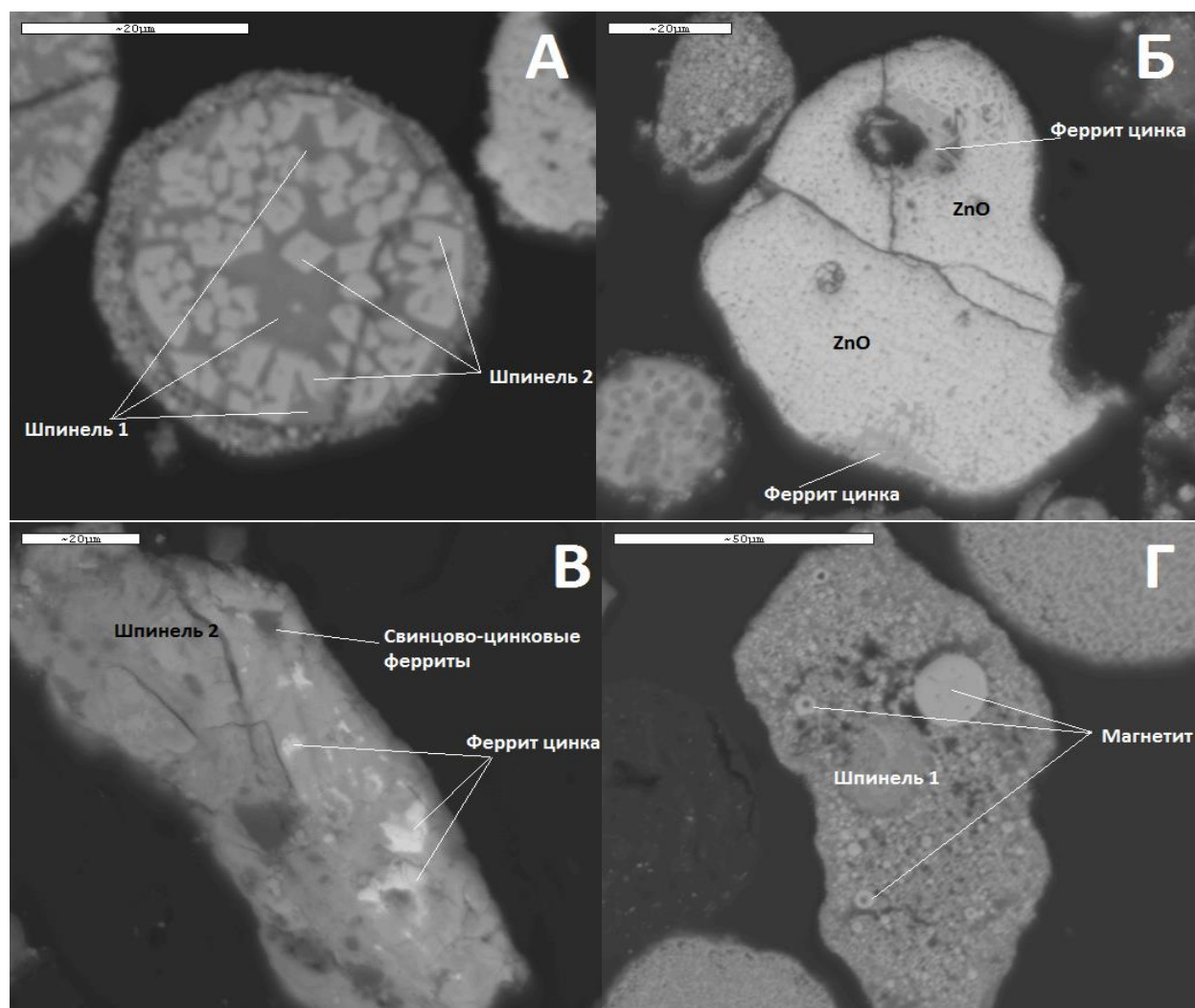


Рис. 2. Основные фазы пробы. Изображение в режиме отраженных электронов. Крупность + 45 мкм. (разработано автором)

Результаты анализа, приведенные в таблице 2, показывают, что порядка 95% пыли имеет крупность менее 45 мкм, а порядка 76% пыли имеет еще меньшую крупность – менее 20 мкм. Изучение минерального состава пробы осуществлялось с применением оптического микроскопа «Zeiss».

Таблица 2

**Основные фазы пробы пыли и их содержание в разных классах крупности
 (разработано автором)**

Класс, мкм	Выход, %	Содержание, %						
		Шпинель 1	Шпинель 2	Ферриты цинка	Свинцово-цинковые ферриты	Магнетит	Металлическое железо	Неметаллические включения
+45	4,6	43	31	4	2	13	0,4	6
-45+20	19,4	40	26	11	1	11	0,6	10
-20	76,0	38	30	10	1	10	0,5	10
Всего	100,0	39	29	10	1	10	0,5	10

После выделения основных фаз пыли, был выполнен их химический анализ (таблица 4) и химический анализ всей пробы пыли (таблица 3).

Химический состав всей пробы и ее отдельных минеральных фаз определяли на растровом электронном микроскопе CamScan S4 с энерго-дисперсным спектрометром и системой микроанализа ISIS Oxford Instruments. Минимально определяемая концентрация определения элементов составляла 0,15-0,2% масс.

Полученные данные показывают, что проба состоит, главным образом, из округлых, каплевидных и неправильной формы частиц магнетита и шпинелеподобных фаз разного состава, железо и цинк в пробе присутствуют в виде оксидов, ферритов и соединений с общей формулой: $(ZnO)_x(FeO)_y$. Кроме того железо встречается в виде металлизированных включений.

Таблица 3
Химический состав пробы пыли ОАО «Северсталь» (разработано автором)

Массовая доля компонента, %							
Fe	Zn	O	Mg	Si	Ca	Pb	Прочее
32,1	16,1	20,15	1,15	2,01	10,98	2,66	14,85

Таблица 4
Химический состав основных фаз пробы пыли (разработано автором)

Фаза	Содержание химических элементов, % масс.							
	Fe	Zn	O	Mg	Si	Ca	Pb	Прочее
Металлическое железо	99,58	0	0	0	0	0	0	0,42
Шпинель 1	25,58	10,28	26,65	2,86	4,04	27,6	0	2,99
Шпинель 2	50,83	15,82	22,9	1,22	2,08	2,4	1,15	3,6
Ферриты цинка	40,67	30,43	22,63	0,1	1,4	1,7	0,4	2,67
Свинцово-цинковые ферриты	43,04	21,46	20,29	0,06	0,81	1	7,41	5,93
Магнетит	74,6	0,31	22,98	0	0	0	0	2,11

Результаты анализа показывают опасно-высокие содержания цинка и свинца в пыли. Атмосферные осадки могут выщелачивать оксиды этих металлов и переводить металлы в почву, загрязняя ее. С учетом подвижности цинка, физико-химические процессы протекающие в подземных водах оказывают большое влияние на уровень их загрязнения этим элементом [9]. В сочетании с проблемой пыления и загрязнения окружающих территорий это может вызвать проблему связанную с обширным загрязнение почв и прилегающих водоемов. Это наиболее важная проблема. В местах открытого складирования пыли и на окружающих территориях, земля даже полностью очищенная от такой пыли может быть небезопасна и непригодна к сельскохозяйственному использованию из-за превышающего ПДК содержания тяжелых металлов.

Для решения этих проблем, авторами, были проведены исследования, результатом которых, является создание метода и технологии по селективному извлечению цинка из отвальных цинксодержащих пылей черной металлургии, с получением железосодержащих и цинксодержащих продуктов, пригодных к дальнейшей переработке. В рамках работы по разработке технологии утилизации цинксодержащей пыли были выполнены исследования выщелачиванию пробы пыли ОАО «Северсталь» раствором хлорида аммония (таблица 5). Результаты экспериментов показали, что, при оптимальных параметрах возможно практически полное (97%) и селективное (в раствор переходит менее 1% примесей) извлечение цинка в раствор. Полученные результаты показывают, что разработанный метод

оказался значительно эффективнее, чем щелочное выщелачивание, которое из-за сложного минерального состава пыли и присутствия упорных ферритов цинка показало селективное, но низкое извлечение по цинку (менее 30%). Кислотное же выщелачивание показало, что при достижении полного перехода цинка в раствор, извлечение железа составляет более 80%, что показывает не эффективность данного метода.

Таблица 5

**Извлечение железа и цинка при различных параметрах выщелачивания
(разработано автором)**

	t, мин	T, °C	Концентрация растворителя (раствора хлорида аммония), моль/л	Перешло в раствор, %		Непрореагировавшая пыль, %
				Zn	Fe	
1	120	20	3,28	42,01	2,31	74,2
2	120	40	3,28	60,66	2,04	73,3
3	120	60	3,28	76,36	1,79	69,2
4	120	80	3,28	85,85	0,83	73,5
5	90	80	3,28	84,29	0,65	75,9
6	60	80	3,28	74,41	1,84	74,3
7	30	80	3,28	52,27	0,27	76,8
8	120	80	1,64	56,30	0,84	76,7
9	120	80	4,93	97,47	0,96	72,5

Выделение цинка из маточных растворов может быть осуществлено с помощью традиционных методов, например, аммиачным осаждением цинка в форме гидроокиси, что позволит утилизировать выделяющийся в процессе выщелачивания аммиак и регенерировать раствор хлорида аммония, обеспечивавшая снижение себестоимости продукции и повышение экологической безопасности производства.

Заключение

Предлагаемая технология позволяет перерабатывать цинксодержащую пыль, при этом, данный метод обладает важными экологическими и экономическими преимуществами, по сравнению с существующими технологиями:

- 1) Осуществляется комплексная переработка материала с получением пригодного к доменному производству железосодержащего продукта и гидроокиси цинка с незначительным содержанием примесей.
- 2) Возможность переработки цинксодержащей пыли черной металлургии с очень широким диапазоном концентраций.
- 3) Все производимые продукты обладают низкой себестоимостью производства, так как возможна регенерация растворителя.
- 4) Технологии соответствует простая, но эффективная технологическая схема, обеспечивающая высокую производительность, при небольшом количестве оборудования.

Эти особенности технологии позволяют рассматривать ее как перспективную для реализации на предприятиях черной металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валавин В.С., Юсфин Ю.С., Подгородецкий Г.С. Поведение цинка в агломерационном процессе // Сталь. 1988. №4. С. 12 – 17.
2. Курунов И.Ф., Греков В.В., Яриков И.С. Производство и проплавка в доменной печи агломерата из железозинкосодержащих шламов. // Черная металлургия. 2003. №9. С. 33 – 37.
3. Гудим Ю.А., Голубев А.А., Овчинников С.Г., Зинуров И.Ю. Современные способы безотходной утилизации шлаков // Сталь. 2009, №7. с. 93-95.
4. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В.С. Горшков, А.Е. Александров, С.И. Иващенко, В.С. Горшкова. М.: Стройиздат, 1985. 272 с.
5. Стовпченко А.П., Пройдак Ю.С., Камкина Л.В. Современное состояние проблемы переработки пыли дуговой сталеплавильной печи. // III Международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов". Харьков, 2009. - с. 61-63.
6. Камил В., Ян С., Яна В. Отгонка цинка из сталеплавильной пыли // Операции химических технологий 2010. №21. с. 739-744.
7. Оустадакис П., Тсакиридис П.Е., Катслапи А., Агатзини-Леонардоу С. Гидрометаллургический процесс извлечения цинка из пыли электродуговой печи (ПЭДП), Часть 1: Характеристика и выщелачивание разбавленной серной кислотой // Журнал опасных материалов. 2010. №179. С. 5-8.
8. Йан В., Стефан Я., Мичал Л. Извлечение цинка из отходов производства железа и стали традиционным выщелачиванием и с применением микроволнового излучения // Аста Монтанистиса Словаца. 2011. №16. С. 185-191.
9. Анна С., Яри А., Олоф Ф. Щелочное выщелачивание цинка из пыли электродуговых печей по производству нержавеющей стали // Физико-химические проблемы переработки минерального сырья. 2014. №51. С. 293-302.
10. Коваленко А.М. О шламах газоочисток доменного и сталеплавильного производств // Восточно-Европейский журнал передовых технологий 2013. №56. С. 4 – 8.

Рецензент: Бажин Владимир Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры «Автоматизации технологических процессов и производств», декан факультета «Переработки минерального сырья», ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»».

Popov Anton Alekseevich

National university of mineral resources “Mining”

Russia, Saint Petersburg

E-mail: Popov_A_91@yandex.ru

To the question about the problem of the zinc bearing steelmaking dust utilization

Abstract. Today, there is one problem associated with a significant enlargement of man-made steelmaking dust deposits. Steel plants send 5-10% of produced metal as a dust with a high concentration of zinc to dumps every year. In the whole world growth of the zinc-containing dust deposits is evaluate as 10-15 million tons per year. Zinc content in this dust varies in a wide range from 2 to 20%, and it can be even around 30% in some technogenic deposits. The average value of the zinc content is 8-10%. Furthermore, dust also contain iron oxide (30-60%) and up to 20% of impurity oxides (silicon, calcium and lead). The direct return of this dust into steelmaking cycle will lead it to the crash. Modern methods do not allow to make cost-effective manufacture for the extraction of zinc and other valuable components. That is why most of the metallurgical plants are simply warehoused this dust.

Different metallurgical methods of zinc extraction from the zinc bearing steelmaking dust were described. Chemical and mineralogical analyzes of the dust sample were represented (dust deposits of company «Severstal»). Author offers the method of ammonium chloride leaching for selective recovery of zinc from the zinc bearing steelmaking dust.

Keywords: recyclable resources; recycling of technogenic deposits; zinc-containing dust; wastes of ferrous metallurgy; ammonia leaching of zinc; zinc ferrite; ammonium chloride.

REFERENCES

1. Valavin B.S., Yusfin Yu.S., Podgorodetskiy G.S. Povedenie tsinka v aglomeratsionnom protsesse // *Stal'*. 1988. №4. С. 12 – 17.
2. Kurunov I.F., Grekov V.V., Yarikov I.S. Proizvodstvo i proplavka v domennoy pechi aglomerata iz zhelezotsinkosoderzhashchikh shlamov. // *Chernaya metallurgiya*. 2003. №9. С. 33 – 37.
3. Gudim Yu.A., Golubev A.A., Ovchinnikov S.G., Zinurov I.Yu. Sovremennye sposoby bezotkhodnoy utilizatsii shlakov // *Stal'*. 2009, №7. s. 93-95.
4. Kompleksnaya pererabotka i ispol'zovanie metallurgicheskikh shlakov v stroitel'stve / B.C. Gorshkov, A.E. Aleksandrov, S.I. Ivashchenko, V.S. Gorshkova. M.: Stroyizdat, 1985. 272 s.
5. Stovpchenko A.P., Proydak Yu.S., Kamkina L.V. Sovremennoe sostoyanie problemy pererabotki pyli dugovoy staleplavil'noy pechi. // III Mezhdunarodnaya konferentsiya "Sotrudnichestvo dlya resheniya problemy otkhodov". Khar'kov, 2009. - s. 61-63.
6. Kamil V., Yan S., Yana V. Otgonka tsinka iz staleplavil'noy pyli // *Operatsii khimicheskikh tekhnologiy* 2010. №21. s. 739-744.
7. Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katslapi A., Agatzini-Leonardou S. Gidrometallurgicheskiy protsess izvlecheniya tsinka iz pyli elektrodugovoy pechi (PEDP), Chast' 1: Kharakteristika i vyshchelachivanie razbavlennoy sernoy kislotoy // *Zhurnal opasnykh materialov*. 2010. №179. S. 5-8.
8. Yan V., Stefan Ya., Michal L. Izvlechenie tsinka iz otkhodov proizvodstva zheleza i stali traditsionnym vyshchelachivaniem i s primeneniem mikrovolnovogo izlucheniya // *Acta Montanistica Slovaca*. 2011. №16. S. 185-191.
9. Anna S., Yari A., Olof F. Shchelochnoe vyshchelachivanie tsinka iz pyli elektrodugovykh pechey po proizvodstvu nerzhaveyushchey stali // *Fiziko-khimicheskie problemy pererabotki mineral'nogo syr'ya*. 2014. №51. S. 293-302.
10. Kovalenko A.M. O shlamakh gazoochistok domennogo i staleplavil'nogo proizvodstv // *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy* 2013. №56. S. 4 – 8.