

**КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ШЛАМА ГАЗООЧИСТОК  
ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Одной из актуальных природоохранных проблем на металлургических заводах Беларуси и России является вовлечение в хозяйственный оборот пыли газоочистных сооружений, которые в настоящее время преимущественно накапливаются на шламонакопителях и отвалах. Объем ее образования достаточно велик и составляет 5–25 кг/т стали. В настоящее время объемы использования данных отходов крайне незначительны, а при хранении они оказывают воздействие на окружающую среду, при этом они представляют собой перспективный материал для вторичного использования благодаря высокому содержанию в них железа и цинка [1, 2]. Однако именно высокое содержание цинка в составе пыли затрудняет ее дальнейшее использование. Вторичное использование цинксодержащих материалов в доменном переделе приводит к накоплению цинка в футеровках доменной печи и ее разрушению [3]. Поэтому одной из основных стадий их переработки является обесцинковывание, которое можно проводить пиро- (в основном в черной металлургии), гидрометаллургическими (в основном в цветной металлургии) методами, гравитационными и другими методами [4].

Целью данной работы является оценка эффективности использования кислотного выщелачивания пыли газоочисток электросталеплавильных производств (ПГУ) с целью разделения смеси сложного состава на цинковый концентрат и железосодержащий материал.

В качестве основного образца для исследования применяли образец ПГУ, химический состав которого приведен в таблице 1. Химический состав исходного образца определен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 7000 Thermo Scientific (США). В тоже время следует отметить, что оксид цинка может присутствовать в составе ферритов, силикатов, сульфидов и др., что значительно затрудняет его выделение данным способом.

Таблица 1. Состав исходного образца ПГУ в пересчете на простые оксиды, % масс.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	PbO	ZnO	CaO	MgO	NiO	SiO <sub>2</sub>	CuO
38,3	0,9	0,44	1,55	1,4	24,15	6,6	1,3	0,025	5,7	0,15

Выщелачивание проводили кислотами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и HCl с концентрацией 20% масс., взятыми в трехкратном избытке. Растворение исходного образцов пыли проводили при температурах от 20 до 80 °С около 7 часов. Далее раствор фильтровали, осадок сушили при температуре 100°С до постоянной массы, а фильтрат направляли на стадию термогидролиза. Термогидролизное разложение фильтрата проводили распылительным методом. Растворы солей фильтровали через бумажный обеззоленный фильтр (ТУ 6-09-1678-95). С помощью насоса DLX-MA/MB и полуконусной туманообразующей форсунки арт. AAZ-A0100-303SS раствор подавали в кварцевую трубу, находящуюся в горячей зоне печи SNOL 0.3/1250. Температура процесса распылительного термогидролиза составляла 600°С. После завершения процесса образующиеся оксидные материалы в основном находились на выходе из печи, а также частично в горячей зоне. Процесс распылительного термогидролиза проводили при небольшом вакууме (давление в камере составляло около 98 кПа) с последующим улавливанием образующихся газообразных продуктов реакции в склянке Дрекслея и барботажной камере.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Дрон-3 (Cu-Kα-излучение). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Match и базы данной международной картотеки Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Как видно из таблицы 2, в результате азотнокислого выщелачивания оксиды железа преимущественно остаются в осадке, а цинк переходит в раствор, при этом наиболее эффективное разделение достигается при обработке HNO<sub>3</sub> с концентрацией 20% масс. при температурах 20–60°С. После термогидролиза фильтрата получали порошкообразный продукт, содержащий 66–76 % масс. оксида цинка и другие фазы. Стоит отметить, что данный продукт соответствует требованиями нормативного документа ТУ 1721-007-00201402-2006, ГОСТ Р 54922-2012 «Концентраты цинковые. Технические условия», в соответствии с которым содержание цинка должно превышать 45 % масс., и является востребованным материалом для металлургических компаний, специализирующихся на производстве цинка.

Таблица 2. Качественный и количественный состав осадков, полученных после кислотного выщелачивания, и продуктов термогидролиза (в пределах погрешности РФА)

Кислота	T, °C	Осадок после сушки		Продукт термогидролиза	
		Фаза	Содержание, % масс.	Фаза	Содержание, % масс.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	CaSO <sub>4</sub>	86	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	57
		CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3	ZnSO <sub>4</sub>	28
		ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
		SiO <sub>2</sub>	3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2
		(Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> )(Fe <sub>1,8</sub> Zn <sub>1,2</sub> )O	1		
HNO <sub>3</sub>	20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	43	Ca <sub>2</sub> Mn <sub>0,34</sub> Fe <sub>1,66</sub> O <sub>5</sub>	10
		Pb <sub>0,25</sub> MnO <sub>1,99</sub>	18	PbO	4
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	5
		CaMnO <sub>2,8</sub>	14	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CaO) <sub>2</sub>	5	(FeO) <sub>0,198</sub> (MnO) <sub>0,802</sub>	2
		(FeO) <sub>0,331</sub> (MnO) <sub>0,669</sub>	5	Mg <sub>6</sub> MnO <sub>8</sub>	2
			ZnO	74	
	40	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	Mn <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,25</sub> S	3
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	5
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CaO) <sub>2</sub>	5	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	7
		MnO <sub>2</sub>	7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7
		CaMn <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	11	(FeO) <sub>0,099</sub> (MnO) <sub>0,901</sub>	2
PbFe <sub>4</sub> O <sub>7</sub>		15	ZnO	76	
60	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	62	ZnO	66	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	Zn <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	4	
	Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	11	Mn <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,25</sub> S	9	
	Ca <sub>2</sub> MgFe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	6	
			Ca <sub>3</sub> Fe <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	7	
			Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	
		(MgO) <sub>0,77</sub> (FeO) <sub>0,23</sub>	2		
80	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	51	ZnO	89	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	6	
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	
	SiO <sub>2</sub>	9			
	(Mn <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,63</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1			
HCl	20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
		MnO <sub>2</sub>	2	CaPbO <sub>3</sub>	6
		Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	15	Pb <sub>2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	9
		(Mg,Mn) <sub>0,33</sub> Pb <sub>2</sub> Fe <sub>10,67</sub> O <sub>18,33</sub>	6	PbO <sub>2</sub>	12
				Ca <sub>3</sub> ZnMnO <sub>6</sub>	3
			ZnO	5	
	40	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
		MnO <sub>2</sub>	2	PbO	9
Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>		20	Pb <sub>2-x</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	17	
(Mg,Mn) <sub>0,33</sub> Pb <sub>2</sub> Fe <sub>10,67</sub> O <sub>18,33</sub>	6	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5		
Zn <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	1	ZnO	14		

Продолжение таблицы 2

Кислота	T, °C	Фаза	Содержание, % масс.	Фаза	Содержание, % масс.
HCl	60	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	MgAl <sub>26</sub> O <sub>40</sub>	6
		Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	21	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	18
		(Mg,Mn) <sub>0,33</sub> Pb <sub>2</sub> Fe <sub>10,67</sub> O <sub>18,33</sub>	6	PbO <sub>2</sub>	4
		ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	ZnO	1
			Zn <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	19	
	80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4
		SiO <sub>2</sub>	21	ZnO	26
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5	CaSO <sub>4</sub>	31	
			KCl	3	

Проведены исследования процессов разделения железо- и цинксодержащих отходов металлургических электросталеплавильных производств с помощью способа кислотного выщелачивания и последующего термогидролиза фильтрата. Установлено, что после азотнокислого выщелачивания преимущественно оксиды железа остаются в осадке, а цинк переходит в раствор. Наиболее эффективное разделение достигается при обработке HNO<sub>3</sub> с концентрацией 20% масс. при температурах 20–60°C. Однако стоит отметить, что данный способ обесцинковывания характеризуется рядом недостатков – дороговизна применяемого оборудования, образование токсичных отходов, требующих дорогостоящих систем очистки и др. [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust / X. Lin [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – No. 149. – P. 1079–1100.
2. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust– A review / J. Wang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – No. 298. – P. 126788-1–126788-23.
3. Попов А.А. К вопросу проблемы утилизации и цинксодержащей пыли сталеплавильных производств [Электронный ресурс] // Интернет-журнал «Науковедение». 2015. Т. 7. № 2. – URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/124TVN215.pdf> (дата обращения 26.08.2021).
4. Доронин И.Е., Свяжин А.Г. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли // Металлург. – 2010. – № 10. – С. 48–53.
5. Пыль и шлам газоочисток металлургических заводов и анализ путей их утилизации / В.Н. Летимин [и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – № 1 – Т. 16. – С. 82–85.