

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТОК ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В настоящее время объемы использования пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей (ПГУ) крайне незначительны, при хранении они оказывают воздействие на окружающую среду, в то же время они представляют собой материал, имеющий ценный состав (оксиды железа, цветных металлов и др.) и перспективный для вторичного использования. Однако вторичное использование цинксодержащей ПГУ в черной металлургии приводит к накоплению цинка в футеровках доменных печей и частым неисправностям. Наибольшее применение в практике обесцинкования пылей и шламов получили пирометаллургические способы, сочетающие процессы твердофазного восстановления оксидов углеродосодержащими материалами с возгонкой металлического цинка, свинца и других летучих примесей и получением металлизированного железосодержащего губчатого продукта (вельц-процесс в цветной металлургии). Восстановление происходит, как правило, во вращающихся трубчатых печах при температурах 1100-1200°C. В процессе восстановления, наряду с образованием железа металлического, удаляется до 99 % цинка и свинца. Целью данной работы является экспериментальное исследование процессов восстановления ПГУ с получением цинкового концентрата и губчатого железа, определение оптимальных условий процесса, исследование физико-химических характеристик, гранулометрического и фазового состава исходных материалов и продуктов восстановления, установление оптимальных условий эффективной металлизации ПГУ.

Для изучения процесса восстановления были изготовлены брикетированные композиции, состоящие из ПГУ сталеплавильного цеха и углеродного восстановителя – угольного кокса ГОСТ 8935-2020 (УК). Для таблетирования угольный кокс и порошки ПГУ предварительно измельчали на лабораторной лопастной мельнице DJ-04 (Китай, Yontai Lingyu Powder Machinery Co.) и просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм. При изготовлении таблетированных образцов использовали порошки крупностью менее 100 мкм. Образцы 1, 2 были получены после смешивания ПГУ и уголь кокса при их

массовом соотношении 4 : 1, 2,5 :1 соответственно. Таблетирование смесей осуществляли в необогреваемых цилиндрических стальных пресс-формах внутренним диаметром 15 мм на гидравлическом прессе при давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 30 сек. Процесс восстановления проводили при термической обработки таблеток в токе газовой смеси (Ar/H₂-5%) в лабораторной трубчатой электропечи SNOL 0,4/1250 при температурах 1000 и 1100°C в течение 60 минут. Расход газовой смеси Ar/H₂ составлял около 1,5 см³/с. После выдержки в течение заданного времени восстановления печь отключали, кварцевую трубку выдвигали из печи на расстояние достаточное для того, чтобы лодочка с образцами находилась вне горячей зоны. Одну часть образцов охлаждали на воздухе, другую часть образцов охлаждали в течение 30 мин в токе газовой смеси Ar/H₂.

Степень металлизации (φ) рассчитывали по результатам определения содержания общего железа ($Fe_{общ.}$) и металлического ($Fe_{мет.}$), выполненного в соответствии с ГОСТ 32517.1-2013 и ГОСТ 26482-90, по формуле $\varphi = Fe_{мет.}/Fe_{общ.} \cdot 100\%$.

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) исходного образца ПГУ хорошо согласуются между собой и показывают содержание оксида цинка около 25 % масс (таблица 1). Следует отметить, что состав исходных образцов ПГУ зависит от исходного сырья, поступающего на переработку в электросталеплавильные печи, при этом содержание цинка может сильно варьироваться и, в пересчете на оксид, составлять от 10 до 45 % масс. По результатам рентгенофазового анализа в состав пыли ПГУ входят следующие фазы (в пределах погрешности рентгенофазового анализа) – франклинит (Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)₂O₄, Fe₃O₄, ZnO и Pb₂O₃, при этом, с учетом данных таблицы 1, ПГУ содержит оксиды SiO₂, Mn₂O₃, Cr₂O₃, CaO и др. Оксид цинка находится в основном в связанном состоянии в составе фазы (Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)₂O₄, что значительно затрудняет его извлечение.

После процесса восстановления получали образцы порошкообразного оксида цинка и таблетированные пористые образцы губчатого железа со степенью металлизации от 87 до 97,5 %. Степень металлизации железосодержащих образцов зависела от условий процесса восстановления и охлаждения образцов, при этом наибольшее значение степени металлизации 97,5 % установлено для образца 1, полученного при восстановлении в атмосфере Ar/H₂ при температуре 1100°C, при этом охлаждение образца проводилось также в атмосфере Ar/H₂.

Таблица 1. Состав образца ПГУ до восстановления (в пересчете на простые оксиды) и элементный состав – после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H₂

До восстановления			После восстановления		
Компонент, % масс.	Метод определения состава		Элемент, % масс.	Метод определения состава – РФСА	
	АЭС	РФСА		Образец 1	Образец 2
Fe ₂ O ₃	38,3	35,7	Fe	20,8	18,4
Al ₂ O ₃	0,9	0,74	Ca	15,0	13,5
Cr ₂ O ₃	0,44	0,37	Si	5,7	5,21
MnO	1,55	1,95	Mn	2,8	2,55
PbO	1,4	1,28	Al	1,6	1,51
ZnO	24,15	25,1	Mg	1,3	1,1
CaO	6,6	9,55	Cr	0,64	0,61
MgO	1,3	0,98	Na	0,42	0,47
NiO	0,025	0,027	Cu	0,18	0,19
SiO ₂	5,7	4,78	Zn	0,16	0,29
CuO ₂	0,15	0,21	Sn	0,06	0,06

Для образцов 1 и 2 после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H₂ содержание цинка по результатам EDX-спектроскопии составило соответственно 0,14 и 0,18 % масс., а по результатам рентгенофлуоресцентной спектроскопии – 0,16 и 0,29 % масс. (таблица 1), что удовлетворяет условию использования такого материала в доменном процессе – содержание цинка не должно превышать 0,3–0,5 % масс. [1]. После процесса восстановления в образцах 1 и 2 свинец в пределах погрешности элементного рентгенофлуоресцентного анализа не обнаружен (таблица 1), что, вероятно, связано с его возгонкой и выносом из высокотемпературной реакционной зоны. После завершения процесса восстановления при температуре 1100°C был получен оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 % масс. и примесью оксида меди, содержание которого составило 1,6 % масс. (в соответствии с результатами EDX-спектроскопии), при этом, как видно из рисунка 1, ZnO характеризуется достаточно однородной микроструктурой. Рентгеновская дифрактограмма (рис. 1 в) оксида цинка, полученного после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H₂, показывает, что все рефлексии соответствуют ZnO.

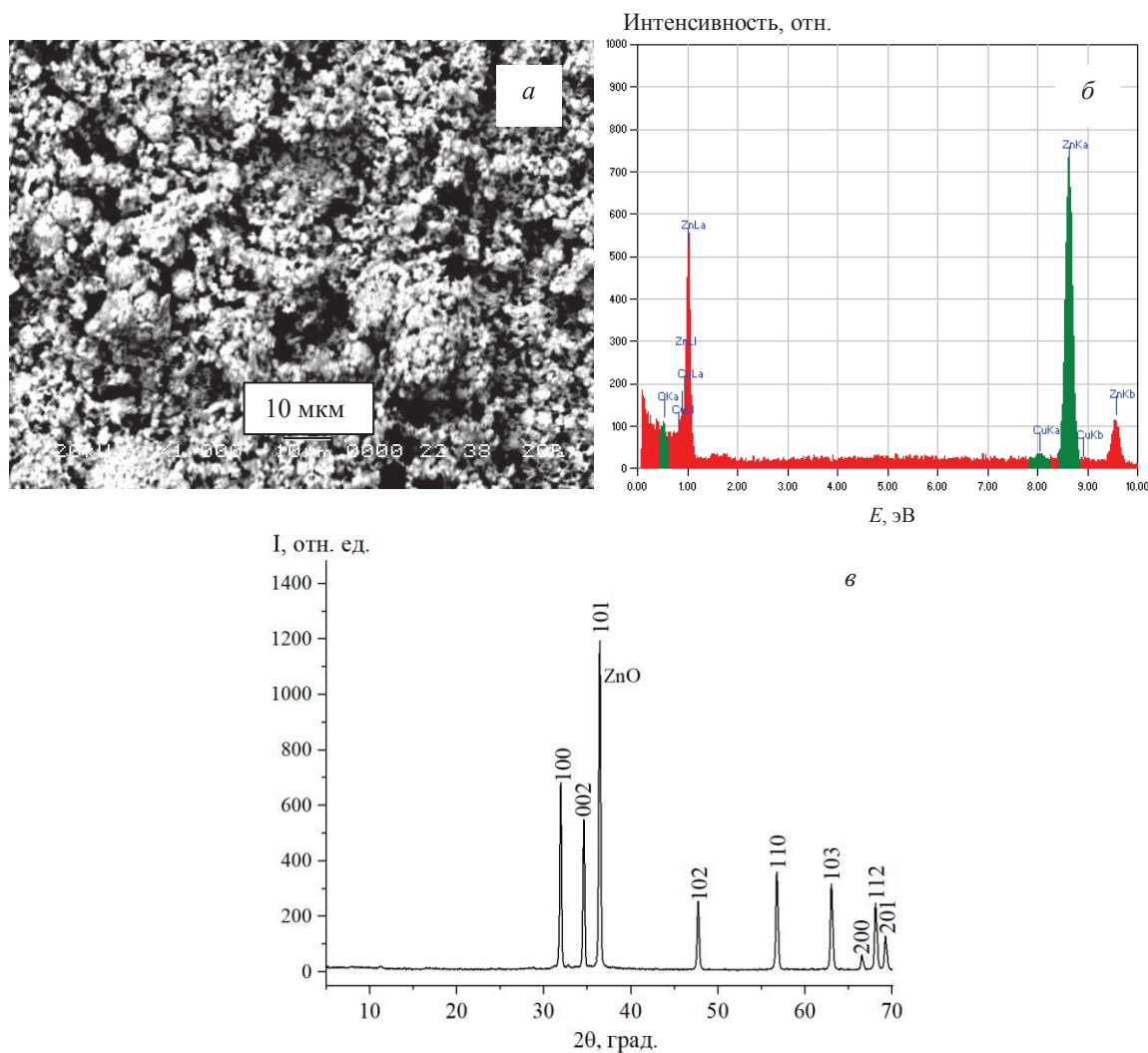


Рис. 1 – Электронная микрофотография (*a*), результаты EDX-спектроскопии (*б*) и рентгеновская дифрактограмма (*в*) оксида цинка, полученного после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H₂

Таким образом, определены оптимальные условия процесса восстановления ПГУ, что позволило разработать лабораторный метод одноэтапной высокотемпературной обработки в восстановительной среде с получением таких продуктов как губчатое железо с высокой степенью металлизации (до 97,5 %) и оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 % масс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Летимин В.Н. Оценка пирометаллургических способов обесцинковывания пыли и шламов сталеплавильных цехов / В.Н. Летимин, Т.М. Насыров, И.В. Макарова // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1 (13). – С. 67–70.