

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕЙ ГАЗООЧИСТОК ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

С.В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук, **Н.И. УРБАНОВИЧ**, канд. техн. наук,
Е.В. РОЗЕНБЕРГ

Белорусский национальный технический университет

В работе представлен обзор технологий переработки пыли, содержащей соединения цинка. Проведен анализ характерных особенностей технологий в зависимости от получаемого продукта и конструктивных исполнений печей.

Ключевые слова: пылевидные отходы, переработка, пирометаллургические способы, соединения цинка, селективное извлечение.

TECHNOLOGIES FOR THE PROCESSING OF DUST FROM GAS CLEANERS OF ELECTRIC ARC FURNACES CONTAINING ZINC COMPOUNDS

S.V. KORNEEV, Ph. D in Technical Sciences, **N.I. URBANOVICH**,
Ph. D in Technical Sciences, **E.V. ROZENBERG**
Belarusian National Technical University

The paper presents an overview of technologies for processing dust containing zinc compounds. The analysis of the characteristic features of technologies depending on the product obtained and the design of the furnaces is carried out.

Keywords: dust waste, processing, pyrometallurgical methods, zinc compounds, selective recovery.

Введение. Плавка металлошихты в высокомоощных электродуговых печах характеризуется значительным пылеобразованием, связанным как с подачей сыпучих материалов в рабочее пространство, так и с интенсивным испарением и механическим выносом с отходящими газами элементов, содержащихся в металлошихте, включая и само железо. По данным работы [1] под воздействием дуг образуется 27 % пыли, при продувке ванны кислородом – 60 %, пыли от сыпучих материалов – 13 %.

При наличии в металлошихте оцинкованной стали пыль системы газоочистки содержит значительное количество оксида цинка и других более сложных соединений, содержащих цинк. Содержание соединений цинка в пыли электродуговых печей в пересчете на цинк составляет от 3 до 30 % в зависимости от особенностей производства и используемой шихты и имеет тенденцию к увеличению содержания цинка, так как доля оцинкованного лома постоянно увеличивается, что позволяет рассматривать такую пыль как один из видов ресурсов получения цинка. Основными составляющими пыли электроплавки являются соединения железа, образующиеся при испарении и окислении железа в зоне горения электрических дуг и в результате интенсивной продувки ванны кислородом, оксид кальция вследствие пылеобразования при подаче извести и диоксид кремния из загрязненной металлошихты и шлака при кипении ванны (и другие соединения пропорционально составу шлака), а также ряд их более сложных соединений.

Учитывая, что мелкодисперсная пыль представляет опасность для окружающей среды, актуальным является поиск путей ее полезного использования вместо обезвреживания и захоронения на полигонах. Эта проблема актуальна и для ОАО «Белорусский металлургический завод», на котором ежемесячно образуется около 2600 т пыли с высоким содержанием соединений цинка.

При утилизации и рециклинге пыли, как правило, рассматривают в качестве ресурса как соединения цинка, так и соединения железа. При этом практически все известные процессы предполагают их раздельное использование. Это приводит к необходимости их разделения в процессе переработки пыли.

Основные процессы выделения цинка известны достаточно давно, и в той или иной мере используются на практике, однако нестабильность состава электросталеплавильных пылей и разнообразие соединений элементов требуют поиска наиболее эффективных путей для обеспечения экономически обоснованных вариантов переработки.

В настоящее время для выделения цинка могут использоваться несколько направлений: обогащение при помощи гидроциклонов, использование гидрометаллургических и пирометаллургических способов.

Гидрометаллургические способы связаны с применением химических реагентов (в основном щелочей и кислот), пирометаллургические способы – с использованием высокотемпературных процессов.

Известны технологии получения концентратов оксида цинка из пылевидных материалов при помощи гидроциклонов (например, по способу компании «British Steel» и способу DeZn японской компании «Rasa Corp.»). Эти способы обладают преимуществами как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам, однако имеют наименьшую степень извлечения цинка из пыли.

Основной проблемой большинства технологий является необходимость переработки относительно небольших объемов пыли, образующихся на отдельном предприятии. С другой стороны, хорошо известно, что удельные капиталовложения увеличиваются при уменьшении производительности оборудования, а кроме того при уменьшении производительности повышаются удельные энергозатраты. Перевозка пыли из разных мест на перерабатывающий завод большой производительности экономически нецелесообразна, так как сопряжена с высокими транспортными и организационными расходами. В результате эффективные в одних странах технологии (особенно при высоких требованиях к охране окружающей среды и значительных объемах отходов) могут быть не окупаемыми в других странах.

Так как гидрометаллургические способы требуют дорогостоящего оборудования, применения кислот (щелочей) и других реагентов, а кроме того содержат отходы, имеющие степень опасности выше чем исходная пыль, то для местного применения наиболее целесообразно рассматривать пирометаллургические процессы в различных их модификациях.

Рассмотрим различные пирометаллургические технологии, которые опробованы как в пилотном, так и промышленном масштабе.

Использование трубчатых вращающихся печей. Наиболее распространен в настоящее время вельц-процесс, который относится к наиболее доступной технологии на ближайшие 25 лет [2]. Его особенности включают выдержку предварительно окомкованной шихты во вращающейся трубчатой печи при температуре 1200 °С, улавливание возгонов цинка после конденсации в системе газоочистки, низкую степень металлизации, степень извлечения цинка

98 % (в сыром оксиде цинка содержится 50–60 % Zn). К достоинствам относят низкое энергопотребление; оптимизированную технологию; простоту технологического процесса в одну ступень. Среди недостатков можно отметить следующие: низкое качество продукта («грязный» оксид цинка); большое количество вновь образующихся отходов (около 700–800 кг/т загруженной пыли); извлечение только одного ценного металла. Схема процесса представлена на рисунке 1.

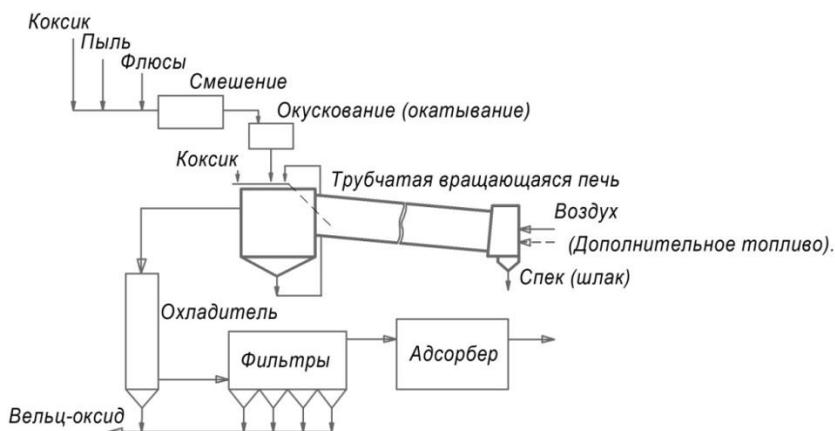


Рисунок 1 – Схема вельцевания пыли

Вельц-оксид дальше перерабатывают, как правило, используя гидрометаллургические методы.

Вельц-процесс, комбинированный с выщелачиванием по способу компаний «Horsehead» (США), «Glencore» (Италия) и «Акита» (Япония). Продуктом является металлический цинк. Достоинства процесса: независимость от первичных цинковых заводов; возможность извлечения свинца и серебра; удаление хлора и фтора до низкого уровня. К недостаткам относят высокие инвестиционные затраты, высокую себестоимость цинка, низкую степень восстановления железа.

Несмотря на общую для различных способов переработки схему вельцевания пыли с использованием вращающихся трубчатых пе-

чей, существует значительное количество технологий, различающихся по режиму работы и получаемому продукту.

Проведенные авторами [3] опыты показали, что в предлагаемом ими способе вельцевания добавка кальций- и магнийсодержащего материала к цинковому кеку должна обеспечивать соотношение $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 2\div 4$. При содержании в смеси оксида магния в количестве 20–50 % при стадии окатывания следует подавать углеродсодержащий материал крупностью менее 2 мм, а в качестве добавки к полученным гранулам при вельцевании использовать углеродсодержащий материал крупностью более 2 мм. Процесс вельцевания окатанного материала необходимо вести при температуре 1100 °С. Использование предлагаемого способа (по сравнению с известными способами вельцевания цинковых кеков) позволяет повысить производительность печи с 0,63 до 0,96 т/(м³·сут), снизить расход углеродсодержащего материала с 400 до 250 кг/т кека, использовать в качестве углеродсодержащего материала отходы угольной и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности [3].

Основной проблемой при создании технологий переработки пыли является нестабильный состав пыли, при этом для получения конкретных продуктов зачастую требуется выдерживать изменения химического состава в узком диапазоне. Например, распространен способ переработки пылей электродуговых печей (ЭДП), включающий перед вельцеванием смешение пыли ЭДП с коксиком и флюсом. Полученный после вельцевания клинкер имеет следующий состав, %: Zn – 0,04; Fe₂O₃ – 48,5; SiO₂ – 11,7; CaO – 12,9; Al₂O₃ < 0,1 [4]. Недостатком указанного способа является то, что полученный клинкер является инертным материалом, не обладает вяжущими свойствами и поэтому не может быть использован для закладки горных выработок в строительной индустрии как альтернатива цементу. Поэтому авторами [4] предлагается на стадии смешения перед окатыванием к пылям ЭДП добавлять материал, содержащий оксид алюминия (8–12 % оксида алюминия к весу оксида кальция в пылях). В качестве последнего используют цинкалюминийсодержащую изгарь – отход от производства цинкалюминиевых сплавов. На вельцевание подается коксик в количестве 250 кг/т пыли и при необходимости флюс для обеспечения силикатного модуля шихты $(\text{CaO}/\text{SiO}_2) > 1$. Подача цинкалюминийсодержащей изгари позволяет перевести часть оксида кальция из пыли ЭДП в трехкальциевый

алюминат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), обладающий вяжущими свойствами и вызывающий затвердевание закладочной смеси (на горных выработках) на первоначальном этапе. При использовании в качестве добавки менее 8 % цинкалюминийсодержащей изгари не удастся получить в закладке требуемую прочность, т. к. остается в закладке свободный оксид кальция, что приводит к частичной потере вяжущих свойств.

При использовании в качестве добавки более 12 % цинкалюминийсодержащей изгари остается не связанный с оксидом кальция оксид алюминия, который с оксидом цинка, присутствующим в шихте, образует шпинель и снижает извлечение цинка в возгоны [4].

Более сложные варианты технологического процесса вельцевания необходимы при селективном извлечении цинка и свинца. Для этого могут использовать как одностадийные процессы с переводом цинка в клинкер (для последующей гидрометаллургической переработки) и возгонкой свинца, так и двухстадийные процессы с получением инертного клинкера и разделением цинка и свинца из вельцооксида во второй вельц-печи.

Высокая степень извлечения цинка 90–99 % достигается в процессах получения металлизированного продукта по технологиям, разработанным компаниями «Крупп и Лурги» (Германия), «Кавасаки сэйтэцу» и «Сумитомо киндзоку коге» (Япония) (например, Dust Reduction, SPM и др.), «Ниппон кокан» (Япония) (например, технология SL/RN). Все эти процессы предполагают восстановление оксидов железа из широкого спектра отходов углеродсодержащими восстановителями (лигнит, коксик, уголь, антрацит) при использовании вращающихся трубчатых печей. Общими недостатками данных процессов являются высокие капитальные и эксплуатационные затраты, значительные размеры трубчатой печи, сложность организации температурного контроля и управления тепловой и технологической работой печи, относительно низкий КПД процесса металлизации.

Так как показатели работы установок существенно зависят от состава шихты, приведем показатели работы вращающейся трубчатой печи для производства прямовосстановленного железа (DRI) при работе с железной рудой. Стандартная вращающаяся печь (размерами $\text{Ø} 4,8\times 80$ м) способна производить до 160 000 т DRI в год в зависимости от сырья. В версии SL/RN-Xtra этот показатель дости-

гает 200 000 т/год. Типичные показатели потребления ресурсов на тонну DRI, произведенного из кусковой руды или окатышей, составляют: железная руда – 1,46 т, уголь – 380–450 кг в зависимости от свойств угля; электроэнергия – 60–80 кВт·ч; вода – 1,5 м³ [5].

Основные направления исследований по повышению эффективности технологий с использованием вращающихся трубчатых печей связаны со снижением энергопотребления, уменьшением настылеобразования на внутренней поверхности печей, повышением степени извлечения цинка, селективным извлечением цинка и свинца, получением продуктов с большей стоимостью на рынке и др.

Использование кольцевых печей с вращающимся подом (RHF). Характеристики процесса в RHF по сравнению с процессом во вращающейся трубчатой печи следующие:

- более высокие температуры (>1300 °С);
- более высокая степень металлизации и удаления цинка (>95 %);
- образование мелких частиц ниже, поскольку агломерированное сырье (железо и уголь) не катится, а лежит неподвижно на вращающемся поде. Также меньше количество пылевых загрязнителей в возгонах цинка;
- тепло дымовых газов утилизируется для подогрева воздуха для горения с помощью теплообменника;
- количество диоксина в DRI ниже, потому что диоксин разрушается при высоких температурах.

Основная технологическая схема RHF представлена на рисунке 2.

Применение кольцевых печей является основой процессов Fastmet и Fastmelt, разработанными компаниями «KobeSteel» и «Midrex direct reduction corporation».

Процесс Fastmet представляет собой восстановление электросталеплавильных пылей во вращающихся кольцевых печах при температуре 1300–1350 °С, процесс Fastmelt – то же с плавлением восстановленного продукта в электропечи. Степень металлизации в процессе Fastmet составляет 75–94 %, степень извлечения цинка – 98–99 %. Достоинства процессов состоят в следующем: возможность рециклинга железа, высокая производительность процесса. К недостаткам следует отнести высокие капитальные и эксплуатационные затраты, высокое энергопотребление, окупаемость техно-

логий при переработке не менее 200 тыс. т пыли, нестабильный состав железа прямого восстановления.

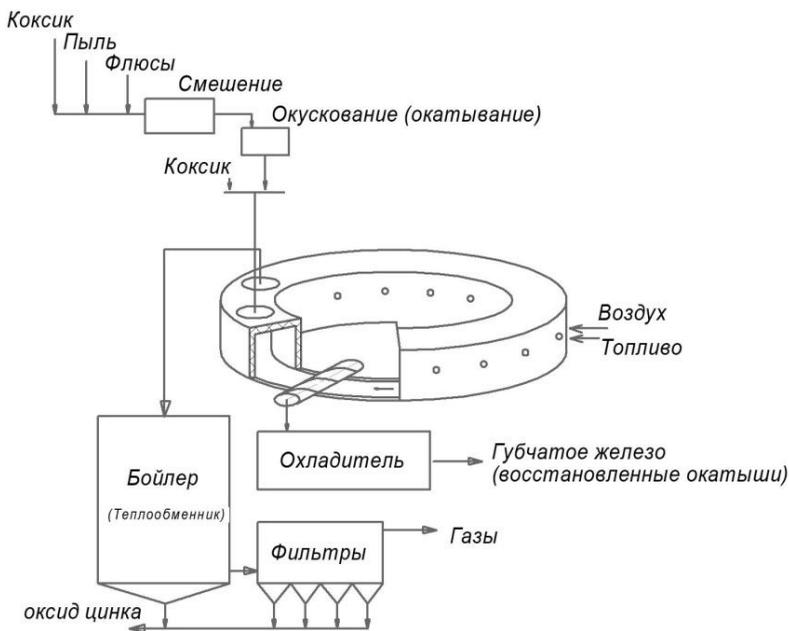


Рисунок 2 – Основная технологическая схема переработки пыли в кольцевой печи с вращающимся подом (RHF)

Процесс компании «ZincOx Resources» представляет собой брикетирование пылевидных железосодержащих отходов и угольной мелочи со связующим, прокалку в кольцевой печи с вращающимся подом при температуре >1250 °С, улавливание возгонов цинка в рукавных фильтрах после охлаждения и конденсации. Содержание $Fe_{мет}$ в продукте составляет 61 %, степень извлечения цинка – 90 % (оксид и соли цинка). Технология имеет высокую энергоэффективность благодаря непрерывному характеру процесса и дожиганию отходящих газов в печи. Среди недостатков можно отметить высокие капитальные затраты. В качестве примера отметим, что действующее предприятие в Южной Корее имеет производительность по переработке 400 тыс. т отходов в год.

Использование печей кипящего слоя. К таким технологиям относят «Primus Process», разработана компанией «Paul Wurth» (Люксембург). Технология представляет собой двухступенчатый процесс. Доменные и конвертерные шламы, замасленная прокатная окалина, пыль электросталеплавильного производства, восстановитель (уголь) загружаются в многоподовую печь, где происходит предварительное восстановление при температуре 1100 °С. Железо прямого восстановления переплавляется в электродуговой печи в литейный чугун. Кроме того, получают концентрат оксида цинка с содержанием цинка более 60 %. Достоинствами являются широкий спектр перерабатываемых металлургических отходов, получение высококачественного конечного продукта в виде литейного чугуна и концентрата оксида цинка, исключение стадии брикетирования. К недостаткам можно отнести высокие капитальные затраты, высокое потребление энергоресурсов. В качестве примера отметим, что установка производительностью 85 тыс. т отходов в год эксплуатируется в Люксембурге, установка мощностью 120 тыс. т/год – на Тайване.

Следует также отметить технологию, разработанную компанией «Тиссен-Шталь» (Германия). Особенности технологии включают выдержку окомкованной пыли доменного и сталеплавильного цехов в кипящем слое при температуре 1000 °С в восстановительной атмосфере (степень металлизации до 97 %), отделение продуктов возгонки от пыли в циклонах, улавливание возгонов после охлаждения и конденсации в рукавных фильтрах (извлечение цинка 80 %). Преимущества технологии заключаются в исключении стадии окускования пылевидных отходов, эффективном тепло- и массообмене. К недостаткам следует отнести невысокую степень использования газа-восстановителя, повышенный расход тепла, нарушение стабильности кипящего слоя вследствие слипания частиц при степени металлизации свыше 25–30 %.

Использование шахтных печей. Применительно к шахтным печам разработана технология Охусир, компании «Kuttner» (Германия). Технология включает брикетирование смеси мелкодисперсных пылей и шламов и восстановителя (кокс) на цементной связке, загрузку брикетов в шахтную печь, восстановление металлов при температуре 1000 °С, непрерывный процесс плавления брикетов в шахтной печи (вагранке) при температуре 1500 °С. Конечным про-

дуктом является чугун. Улавливание возгонов цинка происходит в системе газоочистки (содержание цинка – более 30 %). Среди недостатков следует отметить высокое потребление топлива и необходимость в дальнейшей переработке соединений цинка.

Использование электрических плавильных агрегатов. Наиболее простой идеей является утилизация пыли электродуговых печей в месте ее образования путем дувания (или подачи в окускованном виде) непосредственно в печь. Данный способ был опробован в промышленных масштабах, однако до настоящего времени широкого распространения не получил в связи с низкой экономичностью, невозможностью переработать большие объемы складированной на полигонах пыли по причине ухудшения технико-экономических показателей плавки и некоторыми техническими трудностями подачи материала в печь.

Известны также способы утилизации пыли в печах электродугового переплава как отдельного процесса (например, JP Steel Plantech и KATEC R&D Corporation разработали процесс и в 2010 году вывели на стадию коммерческой эксплуатации установку на Тайване производительностью 36000 т/год с энергопотреблением 1600 кВт·ч/т пыли и расходом восстановителя 0,16 т/т пыли), однако информация о технико-экономических показателях аналогичных процессов в литературе практически не освещается.

Широко представлена информация о процессе PIZO (Pig Iron Zinc Oxide), компании «Heritage» (США). Он является непрерывным одностадийным процессом с плавлением восстановленного продукта в индукционной печи. Содержание цинка в сыром оксиде составляет 65–70 % [1]. К недостаткам относят высокое энергопотребление, низкий выход и низкое качество получаемого оксида цинка и железной фазы, относительно низкую производительность, взаимодействие возгоняемого цинка с огнеупорной футеровкой. Типовой состав шлака: 30 % CaO; 27 % SiO₂; 20 % MgO; 7 % MnO; 6 % Al₂O₃; 4 % Fe₂O₃; 2 % Na; типовой состав сырого оксида цинка: 67 % Zn; 3,0 % K; 2,5 % Cl; 1,5 % Fe; 1,0 % Pb; 1,0 % Na; 0,5 % S; 0,2 % F; 0,02 % Cd; типовой состав чугуна: 94–95 % Fe; 3 % C; 0,8 % Mn; 0,5 % Cr; 0,25 % Cu; 0,1 % S; 0,1 % P [6].

Плазменные технологии переработки цинксодержащей сталеплавильной пыли. К ним относятся следующие технологии:

– технология ScanDust (Швеция). Она включает перемешивание электросталеплавильной пыли с коксом и водой, инжектирование в нижнюю часть плазменного генератора, улавливание возгонов в газовом фильтре. Степень металлизации при этом достаточно высокая. Оксид цинка улавливают и восстанавливают в других процессах;

– процесс ArcFume (Норвегия). Включает смешивание пыли с восстановителем (кокс, уголь, угольная пыль), подачу в плазменную печь с восстановительной газовой атмосферой, улавливание частиц цинка в рукавном фильтре. Степень металлизации низкая, железо восстанавливается до FeO, который образует шлак. Достоинствами являются гибкость к изменениям параметров процесса, возможность исключения стадии окускования пыли. К недостаткам относят высокие энергозатраты, жесткие требования к качеству сырья по химсоставу и крупности;

– технологии, разработанные компаниями «Tetronics» (Великобритания), и «Минтек» (США). Предусматривается следующая последовательность: загрузка пылевидных отходов в плазменнодуговые печи с центральным вращающимся наклонным плазмотроном (катодом) и ванной (анодом), при этом плазмообразующим газом является аргон или азот; восстановление при температуре 1500–1550 °С с разложением органических и неорганических соединений. Конечными продуктами являются чугун и сырой оксид цинка. Достоинствами являются исключение стадии окускования пылевидных отходов, минимальное воздействие на окружающую среду, простота управления и обслуживания, относительно низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы, универсальность технологии, возможность переработки широкого спектра отходов. Среди недостатков следует отметить высокие энергозатраты. Плазменные установки компании Tetronics функционируют в Японии, Великобритании, Италии, Германии и Корее [2].

Заключение. Представленные в литературе сведения о технологиях не дают однозначного ответа об их эффективности применительно к переработке пыли конкретного химического состава. Даже широко применяемые в настоящее время вельц-процессы и др. имеют существенные различия в зависимости от получаемого конечного продукта и исходного состава пыли. Поэтому актуальными являются как задачи повышения эффективности разработанных

технологий, так и сравнительного анализа экономической эффективности различных технологий для выбора наиболее оптимальной для конкретных условий.

Список литературы

1. Алпатова, А.А. Исследование процессов пылеобразования при дуговом нагреве металла и свойств пыли с целью ее утилизации: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.07 / А.А. Алпатова: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – Москва, 2016. – 158 с.

2. Волынкина, Е.П. Вторичные ресурсы, образующиеся в металлургической промышленности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://eipc.center/wp-content/uploads/2020/08/encycl/p_three/chpt_18.pdf. – Дата доступа: 15.08.2021.

3. Способ вельцевания цинковых кеков: Патент РФ RU2496895C1 / Козлов П.А. [и др.]; заявитель ОАО «Челябинский цинковый завод». – Заявлен 22.03.2012 // Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». – 2013. – № 30.

4. Способ переработки пылей электродуговых печей: Патент РФ RU2732817C1 / Козлов П.А. [и др.]; заявитель Технический университет «Уральская горно-металлургическая компания». – Заявлен 23.12.2019 // Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». – 2020. – № 27

5. SL/RN process [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mogroup.com/portfolio/sl-rn-process>. – Дата доступа: 19.08.2021.

6. Bratina, J.E. PIZO furnace demonstration operation for processing of EAF Dust / J.E. Bratina, K.M. Lenti [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://nanopdf.com/download/aisi-paper-may-2007_pdf. – Дата доступа: 19.08.2021.

References

1. Alpatova, A.A. *Issledovanie processov pyleobrazovaniya pri dugovom nagreve metalla i svoystv pyli s cel'yu eyo utilizacii* [Investigation of the processes of dust formation during arc heating of metal and the properties of dust for the purpose of its utilization]: dis....kand. tekhn.

nauk: 05.16.07 / A.A. Alpatova: National Research Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys». – Moscow, 2016. – 158 p.

2. https://eipc.center/wp-content/uploads/2020/08/encycl/p_three/chpt_18.pdf.

3. *Sposob vel'cevaniya cinkovyh kekov* [Zinc cake Waelz method] / Kozlov P.A. [et al.]. Patent RF RU2496895C1, No. 30/2013.

4. *Sposob pererabotki pylej elektrodugovyh pechej* [Method for processing dust from electric arc furnaces] / Kozlov P.A. [et al.]. Patent RF RU2732817C1, No. 27/2020.

5. <https://www.mogroup.com/portfolio/slrn-process>.

6. https://nanopdf.com/download/aisi-paper-may-2007_pdf.

Поступила 25.10.2021

Received 25.10.2021