

УДК 628.477.6:669

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТОК СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ЦЕХОВ

С.В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук, **И.А. ТРУСОВА**, д-р техн. наук
Белорусский национальный технический университет

В работе представлен расчет энергетических параметров физико-химических процессов переработки пыли газоочисток сталеплавильных цехов, включая восстановление и испарение цинка, нагрев и восстановление железа, а также другие процессы. Определена суммарная энергия процесса для пыли модельного состава при различных вариантах ее переработки.

Ключевые слова: пылевидные отходы, переработка пыли, извлечение цинка, восстановление железа, энергопотребление.

ENERGY PARAMETERS OF PHYSICOCHEMICAL PROCESSES OF DUST PROCESSING FROM GAS PURIFIERS OF STEEL-MAKING SHOPS

S.V. KORNEEV, Ph. D in Technical Sciences, **I.A. TRUSOVA**,
Dr. of Engineering Sciences
Belarusian National Technical University

The paper presents the calculation of the energy parameters of the physico-chemical processes of processing dust from gas purifiers of steel-making shops, including the recovery and evaporation of zinc, heating and reduction of iron and other processes. The total energy of the process for dust of model composition is determined for various variants of its processing

Keywords: dust waste, dust processing, zinc recovery, iron reduction, energy consumption.

Введение. При выборе технологий переработки пыли газоочисток электросталеплавильных цехов исходными данными являются как состав пыли, так и вид и состав конечного продукта, на который будет ориентирована технология. При этом энергопотребление будет зависеть как от физико-химических параметров процесса, так и от коэффициентов полезного действия агрегатов, в которых данные процессы осуществляются.

Оценка составляющих энергетических параметров. Рассмотрим отдельные составляющие энергетических параметров процесса переработки пыли на примере вдувания пыли в электродуговую печь в зону «металл-шлак» совместно с восстановителем (углем). Например, для условий ОАО «Белорусский металлургический завод» для утилизации пыли достаточно было бы использовать 1 т пыли на плавку (на 100 т готовой стали). В качестве исходного состава принимаем пыль с содержанием ZnO 20 %, Fe_2O_3 40 %, остальное – оксиды кальция, магния, марганца, алюминия и кремния. Принимаем, что соединения цинка восстанавливаются до цинка и уносятся с газами в систему газоочистки, железо восстанавливается из оксида и переходит в готовую сталь, а остальные оксиды практически не восстанавливаются и переходят в шлак. Для восстановления железа и цинка из пыли вносится дополнительный углерод в виде каменного угля с содержанием углерода 75–92 % (для расчета выберем содержание углерода $C = 80$ %).

Запишем формулу химической реакции восстановления Zn из оксида:



при этом молярная масса оксида цинка составляет $M_{ZnO} = 65,38 + 15,999 = 81,38$ г/моль; масса оксида цинка $ZnO - m_{ZnO} = m_{пыли} \times ZnO (\%) = 1000 \cdot 0,2 = 200$ кг; масса восстановленного цинка $m_{Zn} = m_{ZnO} \cdot M_{Zn} / M_{ZnO} = 200 \cdot 65,38 / 81,38 = 160,6$ кг.

Формула химической реакции восстановления Fe из оксида имеет вид:



при этом молярная масса Fe_2O_3 составляет $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 55,845 + 3 \times 15,999 = 159,7$ г/моль; количество Fe_2O_3 : $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{пыли}} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) = 1000 \cdot 0,4 = 400$ кг.

Тогда масса железа (Fe), вносимого в сталь с пылью:

$$M_{\text{Fe}} = 400 \cdot 111,69 / 159,7 = 279,75 \text{ кг.}$$

Количество углерода, которое понадобится на восстановление цинка:

$$M_{\text{C}} = 200 \cdot \frac{12}{81,38} = 29,5 \text{ кг.}$$

Учитывая молярную массу углерода ($M_{\text{C}} = 12$ г/моль), определим количество углерода, которое понадобится на восстановление железа:

$$M_{\text{C}} = 400 \cdot \frac{12 \cdot 3}{159,7} = 90,2 \text{ кг.}$$

Тогда количество углерода на восстановление железа и цинка составит:

$$90,2 + 29,5 = 119,7 \text{ кг.}$$

В каменном угле содержание углерода принято $\text{C} = 80 \%$, остальное 20% (влажностью и летучими соединениями пренебрегаем) будет составлять зола, которая перейдет в шлак.

Тогда количество угля, которое требуется для восстановления железа и цинка:

$$\frac{119,7}{0,8} = 149,6 \text{ кг.}$$

Таким образом, принимаем количество каменного угля, требуемое для восстановления железа и цинка на уровне 150 кг.

Поскольку часть углерода будет окисляться кислородом печной атмосферы, на основании различных литературных данных принимаем, что на тонну пыли необходимо подавать не менее 175 кг каменного угля.

Тогда количество углерода каменного угля составляет: $175 \cdot 0,8 = 140$ кг; количество дополнительного углерода угля – $25 \cdot 0,8 = 20$ кг; количество золы – $175 \cdot 0,2 = 35$ кг.

Затраты энергии на восстановление железа и цинка из пыли.

Учитывая стандартные энтальпии образования этих соединений из литературы, например [1], определим тепловые эффекты химических реакций.

Тепловой эффект химической реакции (1):

$$\begin{aligned}\Delta H &= (0 + (-110,5)) - (-350,5 + 0) = + 240 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H &= \frac{\Delta H}{M_{\text{ZnO}}} = \frac{240}{81,38} = 2,9491 \text{ кДж/кг} = 2,9491 \text{ МДж/кг} = \\ &= 0,8192 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}.\end{aligned}$$

Тепловой эффект химической реакции (2):

$$\begin{aligned}\Delta H &= (2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110,5)) - (-822,2 + 3 \cdot 0) = 490,7 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H &= \frac{\Delta H}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{490,7}{159,7} = 3,07264 \text{ кДж/г} = 3,07264 \text{ МДж/кг} = \\ &= 0,85351 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}.\end{aligned}$$

Принимая теплоемкость цинка при температуре 1500 °С (теплоемкость равна 480 Дж/(кг·К)), получаем его теплосодержание $160,6 \cdot 480 \cdot 1500 = 155,632 \text{ МДж} = 43,23 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

При рабочей температуре печи цинк испаряется, потребляя энергию, и в дальнейшем улавливается в системе пыли- и газоочистки.

Учитывая теплоту испарения цинка 114,8 кДж/моль, определим тепловой эффект химической реакции испарения цинка:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{\Delta H}{M_{\text{ZnO}}} = \frac{114,8}{65,38} = 1,7559 \text{ кДж/г} = 1,7559 \text{ МДж/кг} = \\ &= 0,48775 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}.\end{aligned}$$

Теплосодержание шлака, образованного из пыли при температуре 1600 °С:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 0,276 \cdot 1600 + 0,569 \cdot 10^{-3} \cdot 1600^2 = 1898,24 \text{ МДж/т} = \\ &= 0,5273 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}.\end{aligned}$$

Плавление восстановленного и науглероженного железа (стали) и его перегрев до температуры 1600 °С дополнительно потребляет

$$\Delta H_{\text{Feж}} = m_{\text{Fe}}[c_{\text{тв}}t_{\text{пл}} + \Lambda + c_{\text{ж}}(t_{\text{к}} - t_{\text{пл}})] =$$

$$280 \cdot [750 \cdot 1500 + 275000 + 800 \cdot (1600 - 1500)] = 414,4 \text{ МДж}$$

или 115,11 кВт·ч.

Так как цинк в пыли находится как в виде оксида (70–85 %), так и в составе франклинита ZnFe_2O_4 ($\Delta H_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = -1181,98$ кДж/моль [2]), то энергопотребление на восстановление цинка будет несколько выше.

Принимая во внимание закон Гесса (тепловой эффект физико-химических процессов, протекающих при заданных условиях, не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы при условии, что давление или объем в течение всего процесса остается неизменным) и учитывая реакцию $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, получаем тепловой эффект разложения феррита цинка $\Delta H = (-350,5) + (-822,2) - (-1181,98) = 9,28$ кДж/моль

По данным Туркдогана Е.Т. [3] тепловой эффект реакции разложения феррита цинка составляет 2300 кал/моль, что согласуется с полученным выше значением. Тогда при молярной массе ZnFe_2O_4 , равной 241,08 г/моль, получаем $\Delta H = 9,28 / 241,08 = 0,0385$ кДж/г или 0,0385 МДж/кг или 0,0111 кВт·ч/кг.

Принимая, что 30 % цинка находится в составе франклинита (или 177 кг ZnFe_2O_4), энергопотребление на разложение франклинита составит $0,0111 \cdot 177 = 1,95$ кВт·ч, что пренебрежимо мало по отношению к другим составляющим энергопотребления.

Энергия, требуемая для восстановления железа, цинка, нагрева и испарения цинка и получения шлака из пыли:

$$\Delta H_{\Sigma} = 0,85351 \cdot 400 + (0,8192 \cdot 200 + \frac{0,48775}{1,245} \cdot 200) + 115,11 +$$

$$+ 43,23 + 0,5273 \cdot 435 + 1,95 = 973,26; K = \frac{65,38 + 16}{65,38} = 1,245.$$

Энергия, необходимая для восстановления железа и плавления шлака, полученного из пыли с предварительно удаленным цинком:

$$\Delta H_{\Sigma} = 0,85351 \cdot 400 + 0,5273 \cdot 423 = 564,45 \text{ кВт}\cdot\text{ч}.$$

Энергия, требуемая для восстановления железа, цинка, нагрева и испарения цинка и получения шлака из пыли и ее связующего, добавляемого при брикетировании (за основу связующего для брикетов выбран цемент в соотношении 1/10):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\Sigma} = & 0,85351 \cdot 400 + (0,8192 \cdot 200 + \frac{0,48775}{1,245} \cdot 200) + 115,11 + \\ & + 43,23 + 0,5273 \cdot 535 + 1,95 = 1026 \text{ кВт}\cdot\text{ч}. \end{aligned}$$

Таким образом, отдельные составляющие процесса имеют следующие доли от общего энергопотребления:

- восстановление железа: $341,4 / 1026 = 0,333$ или 33,3 % (восстановление и плавление железа $456,51 / 1026 = 0,445$ или 44,5 %);
- удаление цинка: $287,38 / 1026 = 0,28$ или 28 %;
- образование жидкого шлака при температуре 1600 °C: $282,1 / 1026 = 0,275$ или 27,5 %.

В связи с этим для выбранного состава пыли энергопотребление только на физико-химические процессы без учета КПД установок составляет более 1 МВт·ч на тонну пыли.

В зависимости от способа использования пыли энергопотребление в месте переработки пыли может выглядеть следующим образом:

1. При утилизации пыли в электродуговых печах с получением жидкого металла, жидкого шлака и оксида цинка (со вторичной пылью) затраты энергии максимальные. При этом оксид цинка после возгонки цинка смешивается с пылью, удаляемой из печи и его концентрация в пыли увеличивается, однако для экономически обоснованного последующего извлечения цинка из такой пыли на цинковых заводах с учетом транспортировки и очистки от всех загрязнителей (конечная концентрация должна быть более 40–50 %) необходимо обеспечить несколько циклов вдувания для получения приемлемых концентраций оксида цинка (энергия на восстановление оксида цинка и его испарение затрачивается

при этом каждый раз, что существенно увеличивает энергопотребление на тонну готового продукта).

Количество пыли, выделяемое в результате плавки, например, на ОАО «Белорусский металлургический завод», составляет около 1,25 % от массы получаемой готовой стали, тогда на одну плавку 100 т стали образуется 1250 кг пыли, в которой содержится 250 кг оксида цинка. Таким образом, для получения необходимой концентрации оксида цинка при начальной концентрации оксида цинка 20 % достаточно использовать 2–3 цикла вдувания. Если начальная концентрация оксида цинка в пыли меньше, то и циклов требуется больше.

2. При утилизации пыли с получением металла, шлака и возгонкой цинка (например, технологии PIZO или переплав в установках ЭШП) энергопотребление сопоставимо с переплавом в ЭДП, однако вторичное пылеобразование незначительно и, следовательно, можно более эффективно осуществлять отбор оксида цинка (нет необходимости в многократной подаче пыли в печь для ее обогащения оксидом цинка).

3. Двухстадийная утилизация пыли в печах вращающегося типа (кольцевые и барабанные) с удалением цинка на первой стадии и восстановлением губчатого железа на второй (в дальнейшем возможна магнитная сепарация или переплав). Так как спек не расплавляют, энергопотребление ниже, чем по предыдущим вариантам, однако возникают технические трудности с дальнейшим использованием губчатого железа (даже с учетом возможностей брикетирования), так как его содержание в остатке низкое, а вторичная окисляемость и пирофорность наиболее высоки по причине мелкодисперсного исходного состава.

4. Наиболее низкое энергопотребление обеспечивается в одностадийных процессах возгонки цинка после его восстановления в печах вращающегося типа без дальнейшего восстановления железа из оксидов. Спек в этом случае возможно использовать в цементной промышленности, в строительстве и других областях. При конечной температуре спека в пределах 1000 °С и его теплоемкости при этой температуре на уровне 1,1 кДж/(кг·К) энергопотребление физико-химических процессов на тонну загружаемой пыли выбранного выше состава составит: $242,2 + 21,4 + 800 \cdot 1,1 \cdot 1000 / 1000 / 3,6 = 508$ кВт·ч.

Заключение. Общее энергопотребление конкретных технологий будет определяться видом топлива, обеспечивающего дополнительный подвод теплоты (количеством удаляемых продуктов сгорания и их температурой), возможностями снижения потерь теплоты через ограждающие конструкции и временем нахождения в агрегатах (т. е. скоростью процессов) и требует отдельного рассмотрения. Например, потери теплоты вращающейся печью барабанного (трубчатого) типа возможно снизить только за счет использования качественной внутренней футеровки, так как металлический корпус печи имеет длину десятки метров и должен охлаждаться с внешней стороны для обеспечения высоких прочностных характеристик, а теплоизоляция снаружи барабана неизбежно увеличивает его температуру. Напротив, в печи кольцевого типа с вращающимся подом возможности теплоизоляции стенок значительно лучше. Поэтому снижение тепловых потерь для различных технологий будет ограничиваться разной величиной, которая к тому же определяется капитальными затратами на оборудование (в том числе количеством используемого огнеупорного и теплоизоляционного материала).

Список литературы

1. **Термические** константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965–1981. – Вып. I–X.
2. **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. – М: МИСИС, 2016. – 158 с.
3. **Туркдоган, Е.Т.** Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

References

1. *Termicheskie konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances] / Pod red. V.P. Glushko. – Moscow: VINITI Publ., 1965–1981. Vyp. I–X.
2. **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; Moscow Institute of Steel and Alloys. – Moscow, 2016. – 158 p.

3. Turkgogan, E.T. *Fizicheskaya himiya vysokotemperaturnyh processov* [Physical chemistry of high-temperature processes] / E.T. Turkgogan. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1985. – 344 p.

Поступила 18.10.2021

Received 18.10.2021