



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-73-78>
УДК 658.567.1

Поступила 14.02.2023
Received 14.02.2023

ИССЛЕДОВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ АСПИРАЦИОННОЙ ПЫЛИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ДУГОВЫХ ПЕЧЕЙ

С. Л. РОВИН, Д. И. КУРАЧ, С. В. ГРИГОРЬЕВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: rovin@bntu.by

Дисперсные железосодержащие отходы составляют большую часть твердых технологических отходов машиностроительных и металлургических предприятий. Проблема их утилизации по-прежнему остается открытой, что приводит к значительным экономическим потерям и создает серьезную экологическую угрозу. Около 15–20% этих отходов составляют аспирационные пыли плавильных агрегатов. Содержание соединений различных металлов, и в первую очередь железа, в некоторых из них (например, в аспирационной пыли дуговых сталеплавильных печей) достигает 60–70% и более. Однако сегодня, несмотря на все усилия, используется не более 5–7% улавливаемой аспирационной пыли плавильных печей. Одной из наиболее существенных проблем ее утилизации является высокая дисперсность (размеры частиц пыли дуговых печей, как правило, не превышают 50 мкм), а также чрезвычайная неоднородность и нестабильность гранулометрического и химического состава. Поэтому в большинстве случаев попытки использования этих пылей в качестве технологического продукта (добавок в формовочные и экзотермические смеси или противопожарные краски, красящего пигмента при производстве стройматериалов, модифицирующих добавок при плавке литейных сплавов, добавок при производстве цементного клинкера и др.) заканчивались на уровне экспериментальных или опытно-промышленных партий и не имели существенного значения для решения проблемы в целом. Наиболее перспективным направлением утилизации аспирационных пылей представляется рециклинг содержащихся в них металлов. В данной статье представлены результаты исследований состава и характеристик аспирационной пыли дуговых сталеплавильных печей литейных цехов машиностроительных заводов, а также условий твердофазного восстановления и извлечения содержащегося в ней железа.

Ключевые слова. Дисперсные железосодержащие отходы, дуговые сталеплавильные печи, аспирационная пыль, рециклинг, защита окружающей среды.

Для цитирования. Ровин, С. Л. Исследование и утилизация аспирационной пыли сталеплавильных дуговых печей / С. Л. Ровин, Д. И. Курач, С. В. Григорьев // Литие и металлургия. 2023. № 1. С. 73–78. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-73-78>.

RESEARCH AND PROCESSING OF SHOT BLASTING DUST

S. L. ROVIN, D. I. KURACH, S. V. GRIGORIEV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: rovin@bntu.by

Dispersed iron-containing waste makes up the majority of solid technological waste of machine-building and metallurgical enterprises. The problem of their disposal remains open, which leads to significant economic losses and creates a serious environmental threat. About 15–20% of these wastes are assirative dusts of melting units. The content of compounds of various metals, and primarily iron, in some of them (for example, in the aspiration dust of arc steelmaking furnaces) reaches 60–70% or more. However, today, despite all efforts, no more than 5–7% of the captured aspiration dust of melting furnaces is used. One of the most significant problems of its disposal is the high dispersion (the size of the dust particles of arc furnaces, as a rule, does not exceed 50 microns) and the extreme heterogeneity and instability of the granulometric and chemical composition of the dust. Therefore, in most cases, attempts to use these dusts as a technological product: additives in molding and exothermic mixtures or non-stick paints, coloring pigment in the production of building materials, modifying additives in the melting of foundry alloys, additives in the production of cement clinker, etc., ended at the level of experimental or pilot batches and were not essential for solving problems in general. The most promising direction of utilization of aspiration dusts is the recycling of metals contained in them. This article presents the results of studies of the composition and characteristics of aspiration dust of arc steelmaking furnaces of foundries of machine-building plants, as well as the conditions of solid-phase reduction and extraction of iron contained in it.

Keywords. Dispersed iron-containing waste, arc steelmaking furnaces, aspiration dust, recycling, environmental protection.

For citation. Rovin S. L., Kurach D. I., Grigoriev S. V. Research and processing of shot blasting dust. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 1, pp. 73–78. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-1-73-78>.

Введение

Дисперсные металлоотходы, и в первую очередь содержащие железо, составляют большую часть твердых технологических отходов машиностроительных и металлургических предприятий. По оценкам специалистов сегодня в мире утилизируется (главным образом путем рециклинга) около 60–70 % дисперсных металлических отходов (стружки, мелкого скрапа, металлической пыли, отходов дробы и т.п.) и не более 15 % отходов, в которых железо содержится в основном в виде оксидов и других соединений (окалины, шламов, аспирационной пыли, продуктов дробления и омагничивания шлака и т.п.). Такая ситуация приводит к большим экономическим потерям и создает серьезную экологическую угрозу [1, 2].

Значительную часть (около 15–20 %) оксидных и многокомпонентных железосодержащих отходов составляют аспирационные пыли плавильных агрегатов. Содержание соединений различных металлов, в первую очередь железа, в некоторых из них (например, в аспирационной пыли дуговых сталеплавильных печей) достигает 60–70 % и более, что сопоставимо и даже превышает содержание железа в железных рудах [3]. Однако сегодня используется не более 5–7 % улавливаемой аспирационной металлургической пыли. Одной из наиболее существенных проблем ее утилизации является высокая дисперсность (размеры частиц пыли дуговых печей, например, не превышают 50 мкм), а также чрезвычайная неоднородность и нестабильность гранулометрического и химического состава. Поэтому в большинстве случаев попытки использования этих пылей в качестве технологического продукта (добавок в формовочные и экзотермические смеси или противопопригарные покрытия, модификатора при плавке литейных сплавов, материалов для микролегирования сплавов и динамического легирования заготовок, добавок при производстве цементного клинкера, красящего пигмента при производстве стройматериалов и др.) ограничиваются экспериментальными или опытно-промышленными партиями и не позволяют решить проблему в целом [4–6].

Наиболее перспективным направлением утилизации аспирационных пылей представляется поиск возможностей их рециклинга – восстановления и возвращения в производство содержащихся в них металлов, по крайней мере основного металла сплава, при выплавке которого они образовались. Такой подход снимает ограничения, связанные с потреблением продукта переработки пыли, которые имеют место при ее использовании, например, в качестве модификатора. Определение возможностей и способов рециклинга аспирационной пыли требует исследования ее химического и гранулометрического состава, микроструктуры и пористости частиц, определения скорости их витания и насыпной плотности, а также исследования режимов и условий восстановления и извлечения содержащихся в ней металлов.

Лабораторные исследования аспирационной пыли дуговых печей

В качестве объекта исследования была выбрана аспирационная пыль дуговых печей, в которых производится традиционная и, пожалуй, наиболее часто применяемая в машиностроении углеродистая литейная сталь типа 35Л–45Л. Образцы пыли отбирали в аппаратах очистки систем аспирации дуговых печей сталелитейного цеха и литейного цеха № 3 ОАО «МТЗ».

Влажность определяли методом сушки до постоянной массы при температуре $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Потери при прокаливании находили по потере массы навески после ее нагрева и выдержки течение 30 мин при температуре 900°C в печи SNOL 6,7/1300. Разделение на магнитную и немагнитную части осуществляли с использованием постоянного магнита. Определение элементного состава проводили при помощи энергодисперсионного спектрометра INCA-350. Структуру и размеры отдельных частиц пыли изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU. Фазовый состав исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-3.

Средняя влажность аспирационной пыли, отобранной из бункеров сухой системы пылегазоочистки ЛЦ № 3, составила около 0,1 %, влажность пыли из шламоотстойников мокрой системы очистки сталелитейного цеха после удаления гравитационной влаги – около 10–12 %. Потери при прокаливании в обоих случаях находились в пределах 0,5–1,0 %. Насыпная масса сухой аспирационной пыли составляет 0,70–0,75 г/см³.

Анализ гранулометрического состава показал, что большую часть аспирационной пыли электродуговой плавки стали составляют средне- и мелкодисперсные частицы размером не более 10 мкм (рис. 1), количество частиц размерами более 50 мкм не превышает 5 %, а количество частиц размерами менее 10 мкм – около 60 %: > 50 мкм – 4,8 %; 30–50 мкм – 12,2; 10–30 мкм – 21,5; 5–10 мкм – 23,9; < 5 мкм – 37,6 %.

Структура частиц пыли отличается высокой пористостью, форма частиц неоднородна, наряду со сферическими частицами значительное количество составляют частицы неправильной формы, угловатые, вытянутые, пластинчатые и т.д. Скорость витания большей части пылевидных частиц не превышает 0,1 м/с.

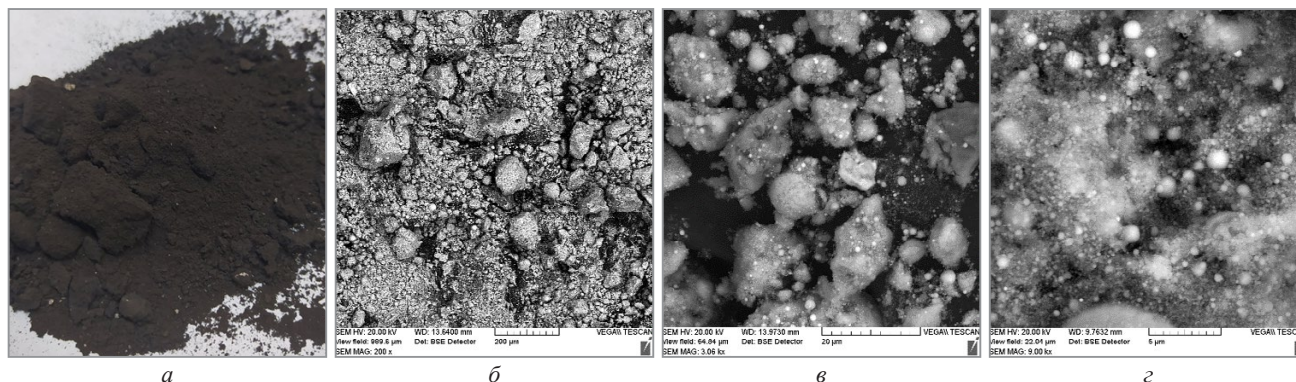


Рис. 1. Аспириционная пыль электродуговых сталеплавильных печей: *a* – $\times 1$; *b* – $\times 200$; *v* – $\times 3000$; *z* – $\times 9000$

Высокая дисперсность, низкая насыпная плотность и скорость витания пылевидных частиц затрудняют транспортировку и переработку пыли традиционными способами, с другой стороны, развитая реакционная поверхность и высокая пористость должны обеспечивать высокую скорость теплообменных и диффузионных процессов, протекающих на поверхности раздела, что подтвердили исследования твердофазного восстановления аспириционной пыли.

Усредненный элементный состав аспириционной пыли, отобранной в процессе электродуговой плавки углеродистой стали, приведен в табл. 1. В исследованных образцах содержание железа общего ($Fe_{\text{общ}}$) доходило до 56–58%, а среднее содержание в объединенной пробе составило 50,6%.

Таблица 1. Элементный состав аспириционной пыли сталеплавильных электродуговых печей

Наименование материала	Содержание элементов*, мас. %												
	$Fe_{\text{общ}}$	C	Mn	Cr	Ni	Cu	Ca	Si	Al	Zn	P	S	Проч.
Аспириционная пыль	50,6	1,28	1,04	0,42	0,10	0,10	1,98	1,27	1,66	2,72	0,12	0,52	≤ 3

*Без учета кислорода.

Как показали исследования фазового состава, основными компонентами пыли являются оксиды железа (в первую очередь гематит и магнетит), присутствуют также более сложные соединения железа (фаялиты, ферриты и др.), сажа, диоксид кремния (SiO_2), глинозем (Al_2O_3), силикаты, алюмосиликаты и другие соединения, включающие в себя элементы, входящие в состав используемой металлошихты, флюсов и ферросплавов (табл. 2).

Таблица 2. Фазовый состав образцов пыли сталеплавильных электродуговых печей

Фаза	Концентрация, %
Магнетит (Fe_3O_4)	36,80
Гематит (Fe_2O_3)	31,64
Вюстит (FeO)	6,17
Алюмосиликат магния (AlH_6MgO_3Si)	3,24
Оксид кальция (CaO)	3,06
Кварц (SiO_2)	2,45
Магнезиоферрит ($MgFe_2O_4$)	2,8
Глинозем (Al_2O_3)	2,58
C (сажистый углерод)	1,3
Оксид марганца (MnO)	1,54
Цинка оксид (ZnO)	3,4
Хромит ($FeCr_2O_4$)	1,04
Пирит (FeS_2)	1,05
Прочие соединения суммарно, не более	3,0

Аспириционная пыль сталеплавильных электродуговых печей практически не поддается магнитной сепарации (не удается разделить пробу на магнитную и немагнитную части, магнитные свойства практически однородны по всему объему аспириционной пыли), что является следствием высокой дисперсности частиц и значительного количества оксидов железа, равномерно распределенных по объему материала.

Исследование процессов восстановления железа из аспирационной пыли дуговых печей

Для уточнения возможности и оптимальных режимов твердофазного восстановления железа из соединений, входящих в состав аспирационной пыли, были проведены лабораторные исследования с использованием в качестве твердого восстановителя аморфного (скрытокристаллического) графита. Температура процесса – от 800 до 1200 °С с шагом в 100°, продолжительность – от 5 до 60 минут. При проведении испытаний контролировали убыль массы образца, а по окончании процесса определяли степень его металлизации. Восстановление проводили в алундовых тиглях в муфельной печи типа SNOL 6,7/1300 с регулируемой температурой. Состав навески (образца): аспирационная пыль – 30 г, графит – 15 г. Перед восстановлением пыль высушивали до постоянной массы. Для снижения контакта с атмосферой печи тигли накрывали керамической или асбестовой пластинкой. Скорость нагрева навески (подъема температуры в печи) составляла около 30 °С/мин. Контроль процесса восстановления проводили по потере массы, которая, в свою очередь, связана с потерей кислорода. Параллельно с восстанавливаемыми образцами пыли для определения и учета потерь углерода на газификацию устанавливали тигель с контрольной навеской графита. Полученные результаты испытаний (средние по трем параллельным измерениям) представлены в табл. 3 и на рис. 2, 3.

Таблица 3. Восстановление образцов шлака скрытокристаллическим графитом

Температура испытаний, °С	Потеря массы навески, г			Потеря массы (газификация) графита, г	Степень восстановления железа (металлизации), %
	через 20 мин	40 мин	60 мин		
800	1,75	2,50	2,79	1,125	26,2
900	2,60	3,28	3,35	1,244	33,1
1000	2,86	3,39	3,94	1,311	41,5
1100	4,72	6,48	6,87	1,431	70,0
1200	7,84	7,78	7,86	1,616	82,6

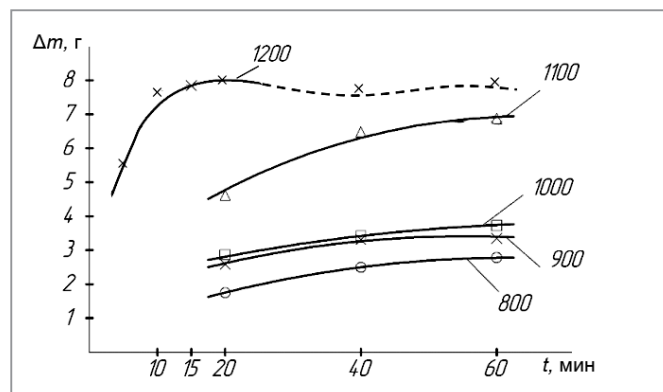


Рис. 2. Изменение массы образца аспирационной пыли (Δm , г) в зависимости от температуры и продолжительности процесса восстановления (t , мин)

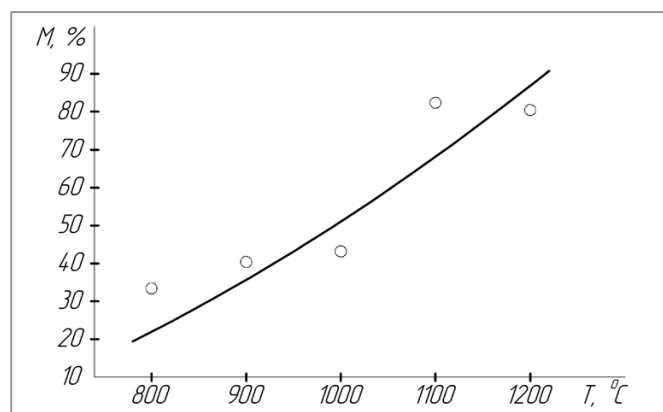


Рис. 3. Зависимость степени металлизации аспирационной пыли от температуры

При температурах, меньших 1000°C , процессы восстановления аспирационной пыли развиваются достаточно медленно (рис. 2). Через 1 ч степень металлизации (отношение восстановленного железа ($\text{Fe}_{\text{мет}}$) к железу общему ($\text{Fe}_{\text{общ}}$)) при $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ достигает $\sim 26\text{--}33\%$ (рис. 3). При температурах выше 1000°C процессы восстановления резко ускоряются. Помимо оксидов железа при такой температуре, начинается активное восстановление оксида цинка (ZnO), а образующийся при этом металлический цинк сразу же испаряется (температура испарения цинка равна 906°C) [7]. Восстановление других составляющих пыли оксидов и прочих соединений протекает гораздо труднее, требует больших температур, повышенного давления или создания вакуума, присутствия катализаторов и т.п. Однако при температурах выше 1200°C частички пыли начинают оплавляться и спекаться, резко замедляя процесс твердофазного восстановления.

Таким образом, оптимальным температурным диапазоном восстановления железа из соединений (в первую очередь, из оксидов), содержащихся в аспирационной пыли сталеплавильных дуговых печей, является $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. При этом благодаря высокой дисперсности, пористости и развитой реакционной поверхности частиц твердофазное восстановление оксидов железа в аспирационной пыли протекает гораздо быстрее, чем в проржавленной стружке или железной окалине. При температуре 1200°C степень восстановления железа в аспирационной пыли уже через 10–15 мин составляла 81–83 %, при аналогичных условиях металлизация прокатной окалины не превышала 25–32 %, а соответствующая степень восстановления достигалась только через 40 мин после начала процесса [8]. Более того, исследования показали, что увеличение времени восстановления аспирационной пыли при таких режимах не приводит к дальнейшему увеличению степени металлизации, что, по-видимому, объясняется спеканием частиц и значительно большей стойкостью остальных составляющих пыли.

Выводы

Выбросы плавильных агрегатов, в том числе пыли, образующиеся в процессах плавки металлов, оказывают значительное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. В то же время эти пыли содержат множество ценных компонентов, в первую очередь металлов, входящих в составы литейных сплавов. Однако в настоящее время утилизируется не более 5–7 % пыли, улавливаемой пылегазоочистными установками при выплавке черных металлов.

Попытки использования пыли в исходном состоянии в качестве технологического продукта до сих пор не имели большого значения для решения проблемы в целом. Одна из наиболее существенных причин – высокая дисперсность, чрезвычайная неоднородность и нестабильность ее гранулометрического и химического состава. Наиболее перспективным направлением утилизации аспирационных пылей плавильных агрегатов является рециклинг содержащихся в них металлов.

Исследования показали, что благодаря высокой пористости и развитой реакционной поверхности твердофазное восстановление железа из аспирационной пыли протекает в 2,5–3,0 раза быстрее, чем из окалины. Это открывает хорошие перспективы решения задачи рециклинга железа из аспирационных пылей, образующихся в процессе плавки черных металлов. Однако при этом важнейшим условием является разработка таких агрегатов и технологии, которые позволили бы осуществлять процесс восстановления, сохраняя исходное преимущество аспирационной пыли – ее активную развитую реакционную поверхность, т. е. минуя стадию окомкования и брикетирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юсфин, Ю. С. Промышленность и окружающая среда / Ю. С. Юсфин, Л. И. Леонтьев, П. И. Черноусов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. 469 с.
2. Юдашкин, М. Я. Пылеулавливание и очистка газов в черной металлургии / М. Я. Юдашкин. М.: Металлургия, 1984. 320 с.
3. Ровин, С. Л. Рециклинг металлоотходов в ротационных печах / С. Л. Ровин. Минск: БНТУ, 2015. 382 с.
4. Рожков, А. И. Поиск способов утилизации пыли дуговых сталеплавильных печей на Белорусском металлургическом заводе / А. И. Рожков, Е. В. Ермакова // Литье и металлургия. 2015. № 4. С. 93–97.
5. Рудницкий, Ф. И. Повышение прочности серого чугуна путем введения в расплав дисперсных добавок / Ф. И. Рудницкий, С. А. Куликов, В. А. Шумигой // Литье и металлургия. 2018. № 3. С. 43–49.
6. Симонян, Л. М. Утилизация пыли сталеплавильных печей с продувкой расплава / Л. М. Симонян, Н. М. Говорова, Е. А. Булаш // Экология и промышленность России. 2011. № 10. С. 4–7.
7. Кляйн, С. Э. Извлечение цинка из рудного сырья / С. Э. Кляйн, П. А. Козлов, С. С. Набойченко. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 492 с.
8. Ровин, С. Л. Применение ротационных наклоняющихся печей для прямого получения железа из окалины и шламов / С. Л. Ровин, Л. Е. Ровин // Металлургия: Респ. межвед. сб. науч. тр. В 2-х ч. Минск: БНТУ, 2020. Вып. 41. Ч. 1. С. 41–61.

REFERENCES

1. **Yusfin Yu. S., Leont'ev L.I., Chernousov P.I.** *Promyshlennost' i okruzhayushhaya sreda* [Industry and environment]. Moscow, IKCz "Akademkniga" Publ., 2002. 469 p.
2. **Yudashkin M. Ya.** *Py'leulavlivanie i oshistka gazov v chernoj metallurgii* [Dust extraction and gas purification in ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 320 p.
3. **Rovin S.L.** *Recikling metallootxodov v rotacionnyh pechah* [Recycling of metal waste in rotary kilns]. Minsk, BNTU Publ., 2015. 382 p.
4. **Rozhkov A. I., Ermakova E. V.** Poisk sposobov utilizacii pyli dugovyh staleplavilnyh pechej na Belorusskom metallurgicheskom zavode [Finding ways of recycling dust of arc steel furnaces at the Belarusian metallurgic plant]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 4, pp. 93–97.
5. **Rudniczkij F. I., Kulikov S.A., Shumigaj V.A.** Povy'shenie prochnosti serogo chuguna putem vvedeniya v rasplav dispersny`x dobavok [Increasing the strength of gray cast iron by introducing dispersed additives into the melt]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2018, no. 3, pp. 43–49.
6. **Simonyan L.M., Govorova N.M., Bulash E.A.** Utilizaciya pyli staleplavilnyh pechej s produvkoj rasplava [Disposal of dust from steelmaking furnaces with melt purging]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*, 2011, no. 10, pp. 4–7.
7. **Klyajn S.E., Kozlov P.A., Nabojchenko S.S.** *Izvlechenie cinka iz rudnogo syrja* [Extraction of zinc from ore raw materials]. Ekaterinburg, UGTU-UI Publ., 2009, 492 p.
8. **Rovin S.L., Rovin L.E.** Primenenie rotacionnyh naklonyayushhihsya pechej dlya pryamogo polucheniya zheleza iz okaliny i shlamov [Application of rotary tilting furnaces for direct production of iron from scale and sludge]. *Metallurgiya = Metallurgy*, Minsk, BNTU Publ., 2020, vyp. 41, pp. 41–61.